

01149 13

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
POSGRADO EN INGENIERÍA**



**DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE
SULFURO DE TALIO Y LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS
TERNARIOS $TiSbS_2$, $BiTiS_2$, $CuTiS_2$, PARA LA APLICACIÓN
EN ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS**

T E S I S

PRESENTADA POR:

ING. IND. ELEC. MARIA VERÓNICA ESTRELLA SUÁREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
(ÁREA ENERGÍA)

DIRECTOR DE TESIS: DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN
PANKAJAKSHY

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA
TEMIXCO MORELOS, FEBRERO DEL 2002.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi adora hija:

Angy

A mi amado esposo:

Arturo

A mis padres:

Ángela y Francisco

A mis hermanos:

Sergio, Rosa, Alberto e Ismael

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy** y a la **Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma**, por su ayuda incondicional en todo momento, paciencia y sus invaluable enseñanzas.

También quiero agradecer a los miembros del jurado de tesis: **Dr. Armando Ortiz** y **Dr. Aarón Sánchez**, y **Dr. Victor Manuel García** por sus sugerencias e interés en la tesis.

Un agradecimiento muy especial para algunos de los miembros del Centro de Investigación en Energía- UNAM: **Mtro Incera**, **Dr. Wilfrido Rivera**, **Ing. Oscar Gómez-Daza**, **Dr. R. Suárez**, **M. en C. José Campos**, **Dr. Antonio Jiménez**, **Dr. Arturo Fernández**, **Lic. Ana María Ramírez**, **Mtra Leticia Baños**, **Sra. Erendira de Gante**.

También agradezco a todos mis amigos: **Airel**, **Laura**, **Yola**, **Yamilet**, **Luis**, **Rogelio**, **Felipe**, **Wenceslao**, **Adrián**, **Gerardo**, **Magaly**, **Ana lilia**, **Moreira**, **Pantoja**, **Antonio Herrera**, **Guillermo**, **Jorge**, **Eva**, y todos aquellos que estuvieron conmigo

Deseo expresar también mi gratitud al Centro de Investigación en Energía: y en particular al Departamento de Materiales Solares por las facilidades otorgadas para hacer uso de sus instalaciones.

Finalmente agradezco el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo de parte de DGAPA (proyectos IN-105700 y IN-106300) y de CONACyT (proyecto 34638-E).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

El propósito del presente trabajo ha sido encontrar nuevos materiales semiconductores que se puedan emplear como capas absorbedoras en película delgada del tipo heterounión en celdas solares. Optamos por la técnica de Depósito por Baño Químico por su compatibilidad de producción de películas delgadas de semiconductores en áreas grandes, con uniformidad y reproducibilidad, con el control de los elementos e involucrando una inversión baja de capital para su producción. Se realiza la optimización del baño químico, así como las condiciones de depósito de las películas delgadas de sulfuro de talio, Tl_2S , que presenta una brecha de energía de 1.12 eV y conductividad tipo-p de $10^{-7} \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Se reporta la formación de $CuTlS_2$ mediante el horneado a $280^\circ C$ de capas de $CuS + Tl_2S$; de $TlSbS_2$ por el horneado a $300^\circ C$ de capas de $Sb_2S_3 + Tl_2S$; de $BiTlS_2$ mediante el horneado a $300^\circ C$ ó $350^\circ C$ de capas de $Bi_2S_3 + Tl_2S$; y de $Tl(Bi_{0.4}Sb_{0.6})S_2$ mediante el horneado de $Bi_2S_3 + Sb_2S_3 + Tl_2S$.

Las brechas de energía óptica de los materiales son: $CuTlS_2$ (1.0 a 1.3 eV directa prohibida), $TlSbS_2$ (1.75 eV indirecta; 1.85 eV directa prohibida), $BiTlS_2$ (0.5 eV), y $TlBi_{0.4}Sb_{0.6}S_2$ (0.92 eV indirecta y 1.1 eV directa prohibida). La conductividad eléctrica de estos materiales son: $CuTlS_2$, $10^{-6} - 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$, $TlSbS_2$, $10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$, $BiTlS_2$, $2.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} cm^{-1}$, y $TlBi_{0.4}Sb_{0.6}S_2$, $10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

Se presenta un análisis de la factibilidad del uso de los materiales desarrollados en estructuras de celdas solares. Se concluye que varios de los materiales desarrollados ofrecen perspectivas para dicha aplicación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PREFACIO

Desde sus inicios la humanidad siempre ha requerido de energía para adecuar su medio ambiente y satisfacer sus necesidades. En la actualidad la demanda de energéticos per capita es muy alta, y esta tomando niveles de crecimiento inesperados y alarmantes, y tiende a actuar en contra del desarrollo sostenido de las comunidades y/o países.

En especial la electricidad es un energético indispensable en cada una de nuestras actividades, y para su generación existen dos alternativas: las convencionales como gas, petróleo, coque, diesel, etc. que son no renovables y las no convencionales por ejemplo: eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, biomasa, etc., que son renovables. Impulsado por la crisis de energéticos de los 70's y el inevitable agotamiento de los hidrocarburos, así como el impacto ecológico que se generan por la utilización de los mismos, se busca encontrar otras formas de generar energías sustentables que sean renovables. Está última es el motivo de nuestro estudio de la energía solar, la cual ofrece grandes posibilidades de para obtener energía de una forma limpia, segura y eficiente en un futuro cercano desde el punto de vista ecológico, económico y tecnológico.

Las tecnologías solares a su vez se dividen en fototérmica y fotovoltaica, en las cuales solo se necesita una inversión inicial relativamente barata. Su período de vida es grande, de 15 a 20 años y los costos son amortizables a corto y mediano plazo. Con base en una planeación estratégica de las necesidades, la selección de materiales y un buen diseño de instalación, se podrán resolver algunos de los problemas energéticos. Este acercamiento a la solución de problemas energéticos posee grandes ventajas, tales como: generar energía eléctrica libre de contaminación hacia el ambiente, tiene un mantenimiento mínimo pues no posee partes móviles que le generen un desgaste, en el caso fotovoltaico, es de fácil transporte y ensamblaje, además de que abre la posibilidad de escalamiento de acuerdo a la demanda del consumidor. Puede ser compatible e integrable con otras fuentes de potencia en sistemas híbridos, eólico-solar, geotérmico-solar, etc.

El reto hoy en día es generar nuevos materiales semiconductores, que involucren técnicas sencillas en su proceso de elaboración, así como precursores abundantes, no tóxicos, y de bajo precio para aplicaciones en gran escala, y satisfacer la demanda del mercado. Una esperanza en esta área son los materiales semiconductores en película

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

delgada, que involucran cantidades pequeñas de materia prima y pueden obtenerse por varias técnicas.

El objetivo principal del presente trabajo es preparar materiales semiconductores con perspectiva de aplicarse en celdas solares, y que además se produzcan por una técnica sencilla y económica, como la técnica del Depósito por Baño Químico. Como se menciona en el título, se propone estudiar “Películas Delgadas de Sulfuro de Talio y la Formación de Compuestos Ternarios TlSbS_2 , BiTlS_2 , CuTlS_2 , para la Aplicación en Estructuras Fotovoltáicas.”

El trabajo presentado en esta tesis se divide en cuatro capítulos y conclusiones generales. En el Capítulo I se explica de manera general el fenómeno del efecto fotovoltaico, la celda solar, y la descripción e historia de la toxicidad involucrada en los materiales utilizados en el presente trabajo por la técnica de Depósito por Baño Químico. Así también, se presenta la perspectiva para producir nuevos materiales semiconductores, y los objetivos del presente trabajo.

El capítulo II se dedica directamente al Depósito por Baño Químico y tratamiento térmico pos-depósito de las películas delgadas de sulfuro de talio. Se definen sus condiciones de depósito y la posibilidad de generar diferentes composiciones químicas en la película, así como sus características estructurales, ópticas y eléctricas.

En el Capítulo III se hace referencia al Depósito por Baño Químico de las capas individuales del sulfuro de talio, Bi_2S_3 , CuS y Sb_2S_3 ; y también se establece la formación de las capas de los materiales formados mediante el horneado de capas múltiples de $\text{Tl}_2\text{S} + \text{CuS}$, $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$, y $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$. Así como la caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los compuestos ternarios CuTlS_2 , TlSbS_2 , BiTlS_2 y el cuaternario $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$.

En el Capítulo IV se realiza un análisis del uso de los materiales obtenidos, en consideración de sus características ópticas y eléctricas, su factibilidad de aplicación en celdas solares y su relación con la eficiencia de conversión.

En las Conclusiones Generales se detalla el cumplimiento del propósito del proyecto, así como el análisis general de los resultados y las propuestas de trabajos futuros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN	iii
PREFACIO	iv
INDICE	vi
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE TRABAJO	1
1.1.Introducción	1
1.1.1. Efecto fotovoltaico, dispositivos fotovoltaicos tipo heterounión y multiunión	3
1.1.2. Fenómenos básicos de la celda solar	6
1.2 Películas delgadas	12
1.2.1. Técnicas químicas y físico-químicas para producir películas delgadas semiconductoras	12
1.2.2. Trabajos publicados de películas delgadas producidas por la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ)	13
1.2.3. Aspectos generales del Depósito por Baño químico (DBQ)	15
1.3 Aspectos de toxicidad del Depósito por Baño Químico y los materiales utilizados	19
1.3.1 Toxicidad de los materiales utilizados en el presente trabajo	19
1.3.2 Depósito por Baño Químico del sulfuro de talio y perspectivas para generar nuevos materiales	20
1.4. Objetivos de trabajo	22
CAPÍTULO II. DEPOSITO POR BAÑO QUIMICO Y TRATAMIENTO POST-DEPOSITO DE PELICULAS DELGADAS DE SULFURO DE TALIO	23
2.1. Introducción	23
2.2. Depósito de las películas de sulfuro de talio	24
2.2.1. Compuestos utilizados en el depósito de sulfuro de talio	24
2.2.2. Tratamientos térmicos pos-depósito de las películas de sulfuro de talio	26
2.3. Caracterización	27

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2.3.1. Espesor de las películas	27
2.3.2. Estructura cristalina por difracción de rayos-X (XRD)	27
2.3.3. Propiedades ópticas	28
2.3.4. Propiedades eléctricas	32
2.4. Resultados y discusión	34
2.4.1. Crecimiento de las películas	34
2.4.2. Estructura cristalina	38
2.4.3. Propiedades ópticas	51
2.4.4. Propiedades eléctricas	52
2.4.5. Análisis y discusión de los resultados del capítulo II	57
2.5 Conclusiones del capítulo II.	58

**CAPÍTULO III. DEPÓSITO POR BAÑO QUIMICO Y TRATAMIENTO POST-
DEPÓSITO DE PELICULAS MULTICAPAS DESULFURO DE TALIO CON
SULUROS DE COBRE, BISMUTO Y ANTIMONIO** **59**

3.1. Introducción	59
3.2 Depósito químico de capas individuales	60
3.2.1. Película de sulfuro de talio	60
3.2.2. Película de delgada de Sb_2S_3	61
3.2.3. Película de delgada de Bi_2S_3	61
3.2.4. Película de delgadas de CuS	62
3.3. Depósito de multicapas para la formación de compuestos ternarios	63
3.3.1. Depósito de $Tl_2S + CuS$ y formación de compuestos ternarios Cu-Tl-S	63
3.3.2. Depósito de $Sb_2S_3 + Tl_2S$ y formación de compuestos ternarios Tl-Sb-S	64
3.3.3. Depósito de $Bi_2S_3 + Tl_2S$ y formación de compuestos ternarios Tl-Bi-S	65
3.4 Resultados y discusión	66
3.4.1 Crecimiento de las películas delgadas	66
3.4.2. Estructura	68
3.4.3. Propiedades ópticas	86
3.4.4. Propiedades eléctricas	97

3.5. Conclusiones del capítulo III	104
CAPÍTULO IV. ANALISIS DE LA FACTIBILIDAD DEL USO DE MATERIALES EN ESTRUCTURAS DE CELDAS SOLARES	105
4.1. Características ópticas de los materiales absorbedores y su relación con las eficiencias de conversión	105
4.2. Propiedades eléctricas de los materiales desarrollados y la factibilidad de aplicación en celdas solares	110
4.3. Características eléctricas de la película de $\text{Ti}(\text{Sb}/\text{Bi})\text{S}_2$	113
4.4. Conclusiones del capítulo IV	114
CONCLUSIONES GENERALES	115
Trabajo futuro	118
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	119
ANEXOS	124

CAPITULO I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DE TRABAJO

1.1 Introducción

La energía solar puede ser convertida directamente en energía: calorífica, química, electroquímica, biomasa, eléctrica, etc; un dispositivo que convierte directamente los fotones de la energía solar en potencia eléctrica, es llamado celda solar y es la unidad mínima de conversión en los módulos fotovoltaicos.

En la actualidad se dispone comercialmente de tres tipos celdas solares: 1) las fabricadas utilizando silicio cristalino y policristalino, 2) las preparadas con silicio amorfo hidrogenado, 3) las elaboradas con películas delgadas policristalinas (1-100 micras); en algunos casos las celdas solares operan con sistemas para la concentración de la radiación solar [1]. En los años 1976 los módulos de celdas fotovoltaicas tenían un costo promedio de US\$ 20 00 por watt de electricidad generado hacia la mitad del día con una irradiación solar sobre el nivel de mar de 1000 W/m^2 (Watt-pico, W_p) [1]. En los últimos años este costo ha bajado hasta US\$ 4 00 por W_p [2], según las políticas de venta y manejo de ciertos fabricantes. Aun así, el costo de la instalación fotovoltaica resulta no competitivo con la electricidad suministrada por las redes nacionales. Ahí surge la necesidad de desarrollar tecnologías fotovoltaicas de celdas solares en película delgada, con la perspectiva de abatir el costo de fabricación de las celdas solares a través del uso de menos de una centésima de la cantidad de material semiconductor de las celdas convencionales. Las películas delgadas semiconductoras tienen la ventaja de que estas pueden depositarse sobre sustratos de diferentes características mecánicas con estabilidades térmicas y químicas.

Algunos de los materiales semiconductores estudiados a la fecha para las celdas solares en películas delgadas policristalinas son: diselenuro de cobre indio (CuInSe_2) y el telurio de cadmio (CdTe). Las eficiencias reportadas en celdas solares utilizando estos materiales son $>17\%$ para el Cu(In,Ga)Se_2 , y del 15% para el CdTe [3]. Los problemas actuales de estas celdas son: la utilización de materiales precursores costosos (indio, galio), y/o de alta toxicidad (CdTe); y la falta de reproducibilidad de las características de las celdas solares en áreas grandes y en consecuencia el alto porcentaje de rechazo de los módulos dadas las normas de control de calidad. Además las técnicas de producción vigente utilizan equipos costosos que incrementan el precio final de los módulos. En la Tabla 1.1 se muestra la historia del desarrollo de las celdas solares y la tendencia actual en

la investigación y desarrollo de las celdas solares hacia tecnologías que involucran películas delgadas semiconductoras. En este capítulo se presentan los criterios de selección de los materiales semiconductores y la técnica de elaboración seleccionada, así como la perspectiva y objetivos particulares del presente trabajo.

Tabla 1.1 Eventos históricos que impulsaron el desarrollo de las celdas solares [5]

Año	Evento
1817	Descubrimiento de celda de Se (Berzeleuis)
1839	Descubrimiento del efecto fotovoltaico en una celda electrolitica (Becquerel)
1873	Descubrimiento de la fotoconductividad del Se (Willoughby Smith)
1876	Descubrimiento del efecto fotovoltaico de Se en estado sólido (Adams and Day)
1883	Primera celda fotovoltaica Se (Fritty)
1884	Estudio del deposito químico del PbS (Emerson-Reynolds) [6]
1904	Descubrimiento de la fotosensibilidad del CuO(I) (Hallwachs)
1914	El efecto fotovoltaico es asociado con la existencia de una capa barrera (Goldman and Brodsky)
1915	Crecimiento de lingotes de Si por la técnica Czochralsky
1918	Rectificadores de Cu-Cu ₂ O (Grondahl)
1928	Cu-Cu ₂ O utilizado en celdas fotovoltaicas (Grondahl & Geiger)
1929	Teoría de bandas en los sólidos (Strutt/Brillouin et al/Kroning & Penney)
1930	Teoría de las celdas, circuitos equivalentes (Schottky)
1931	Teoría de la difusión electrónica (Dember)
1931	Caracterización de las celdas (Se, Cu-C ₂ O, PbS) para aplicaciones fotométricas (Lange)
1939	Teoría de las barreras metal-semiconductor (Mott-Schottky)
1941	Descubrimiento de la unión del Se con TIS teniéndose una eficiencia del 1% (Nix&Treptow)
1941	Se desarrolla la tecnología del Si con crecimientos de la homouniones p-n, por el método de impurificación por difusión, con eficiencias del 6% (Ohl)
1946	Depósito pirolítico de películas delgadas Si fotoconductor (Teal et al.)
1949	Teoría de la unión p-n (Shockley)
1953	Teoría de la difusión de la unión p-n (Fuller)
1954	Celda solar de Si (Pearson, Fuller & Chapin)
1955	Celda solar de CdS (Reynolds)
1955	Teoría de la celda solar (Pfamm & Roosbroeck/Prince)
1957	Pruebas de la teoría de la unión p-n (Sah, Noyce & Shockley)
1958	Teoría de las eficiencias de la celda solar y la brecha de energía (bandgap), (Loferski, Rappaport, Wysocki)
1959	Teoría de la respuesta espectral y análisis de los mecanismos de pérdidas (Wolf)
1960	Efectos de la resistencia serie, líneas del enrejado (Wolf &Rauschebach)
1960	Resistencia de la radiación en homouniones n-p de Si (Mandelkorn & Kesperis)
1961	Contactos de Ti-Ag (BTL)
1966	Recosido de celdas de Si conteniendo Li (Wysocki)
1967	Modelo de Cu ₂ S-CdS en la celda solar (Shiozawa)
1969	Descubrimiento del Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), con eficiencias del 4-6% [2]
1970	Aplicaciones terrestres del silicio monocristalino (m-Si), con las combinaciones de materiales III-V, Y Cu ₂ S/CdS.
1975	Selección de CdTe, CuInSe ₂ (CIS), Cu ₂ S como materiales prometedores para celdas solares (Proceedings 11
1980	Conferencia de especialistas fotovoltaicos IEEE)[7][8]
1982	CdS/CuInSe ₂ como celdas de película delgada policristalina, con 5.7 % de eficiencia (Mickelsen et al) [9]
1988	Celdas CIS de película delgada con eficiencias del 10% (Mickelsen) [10]
1996	Aplicaciones de CdS/Cu ₂ S en celdas de a-Si:H [2]
1997	Celdas Cu(In,Ga)Se ₂ con eficiencias 14-16% (Zwigort et al.[11] y Contreras et. al [12], [13])
1998	Celda de CuInSe ₂ + CdS/ZnO como material ventana, con eficiencias del 10% (Scheer) [14] CuInSe ₂ como material absorbedor en celdas solares con alta eficiencia [15]-[16]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.1 Efecto fotovoltaico, dispositivos fotovoltaicos tipo heterounión y multiunión

El efecto fotovoltaico consiste en la conversión directa de energía luminosa de los fotones en voltajes de corriente directa (cd), desarrollándose directamente en energía eléctrica. Este fenómeno se lleva a cabo en una unidad mínima de conversión llamada celda solar, y forma la base de la tecnología fotovoltaica (PV), o comúnmente llamada tecnología solar fotovoltaica (SPV), cuando la fuente de los fotones es la radiación solar. El efecto puede presentarse en: líquidos o sólidos, en especial en los sólidos semiconductores. En los sólidos semiconductores se observan eficiencias aceptables de conversión de energía hasta de un 30% y tienen amplia aplicación en la conversión de la energía solar a energía eléctrica.

En el proceso fotovoltaico los fotones de la radiación solar incidentes son absorbidos por el semiconductor que genera portadores de carga eléctrica en exceso de su concentración en equilibrio, electrones o huecos, llamados comúnmente portadores de carga fotogenerados. Estos portadores viajan bajo un gradiente de concentración hacia un campo eléctrico interno construido por la unión de un semiconductor con diferente conductividad en un mismo semiconductor (homounión), en dos diferentes semiconductores (heterounión); u otro tipo de uniones con diferentes materiales (metal semiconductor, metal-aislante-semiconductor, metal-aislante-metal, etc.) [4]. La separación de las cargas de electrones y huecos fotogenerados proporciona una diferencia de potencial. En la Tabla 1.2 se muestran los aspectos importantes de los diferentes tipos de celdas solares.

Para que el efecto fotovoltaico se presente en la celda, tiene que cumplir las siguientes etapas: 1) la fotogeneración de los portadores de carga (electrones y huecos) en exceso, tomando como base la concentración en equilibrio térmico; 2) la difusión de estos portadores hacia el extremo del semiconductor, a través de un campo eléctrico interno (potencial de barrera), que origina que se separen las cargas por un tiempo suficientemente grande y finalmente, 3) son colectadas por las terminales al exterior. Las características óptimas del semiconductor para su integración en la estructura de la celda solar se indica en la Tabla 1.3.

Tabla 1.2. Principio de funcionamiento y características de las principales celdas solares [17]

Celda solar	Principio de funcionamiento	Características
Homounión (n-p)	Electrones en el lado n que se difunden al lado p forman una red de cargas positivas en el lado p, estableciendo una diferencia de potencial, que separa a los portadores fotogenerados y que puedan colectarse en el enrejado de los contactos óhmicos.	Es de estructura sencilla, formada por el mismo semiconductor, pero con conductividades tipo n y p. Tiene la limitante de que solo se absorberán los fotones con energía mayor o igual que su brecha de energía (E_g), dejando fuera a los fotones con energías menores que su E_g .
Estructura heteroface (p+/p/n)	El principio de funcionamiento es similar a la de la homounión, con la diferencia de que tiene adicionada una capa ventana, que reduce las pérdidas por recombinación en la superficie.	Esta formada por el mismo semiconductor de conductividades tipo p y n, más un semiconductor tipo ventana, que tiene brecha de energía grande (por ejemplo: el CdS con 2.42 eV).
Heterounión	La absorción de los fotones será en el intervalo de energías menores al E_g del material ventana, pero mayores a la del material absorbedor. Los portadores se generan en la región de agotamiento, dentro de la unión, y después serán separados, para que finalmente sean colectados al exterior.	Está formada por la unión de dos semiconductores con diferentes conductividades y brechas de energía. El de mayor brecha de energía actúa como ventana y el de menor E_g actúa como absorbedor ($E_g = 1.5$ eV). Los criterios de selección de materiales para el desarrollo de las celdas heterounión están en Tabla 1.3.
Metal-semiconductor (MS ó Schottky)	La unión de un semiconductor con algunos de los metales, crean una barrera de potencial, y una región de agotamiento con el semiconductor. La luz de longitud de onda corta que entra en el semiconductor, es absorbida principalmente en la región de agotamiento, creando pares electrón-hueco igual que en una unión p-n. Los portadores deben difundirse hacia el borde de la región de agotamiento, para que se separen y puedan ser colectados.	Esta formado por la unión de un metal semitransparente con un semiconductor. Las ventajas de esta celda es que requieren tecnologías de baja temperatura. Tienen aceptabilidad para aplicarse como celdas solares policristalinas de capa delgada, alta resistencia a la radiación, debido al campo eléctrico grande, cerca de la superficie. Alta corriente de salida, y buena respuesta espectral. La eficiencia de conversión es baja debido a la pérdida de la radiación en la capa del metal [17].
MIS (metal-aislante-s/c)	Es una unión inducida, en donde la capa compensada es asociada con una de las capas de agotamiento en una homounión contenida en la superficie de una capa aislante delgada; en la superficie del s/c. Y puedan ser usados ambas para separar los portadores fotogenerados, finalmente sean colectados los portadores en las líneas del enrejado lateral.	Esta compuesta por: un metal-aislante delgado, del orden de 10-30 Å, y un semiconductor (s/c). Al incorporar el aislante, se puede incrementar el V_{oc} y una fuerte reducción del J_{sc} . La capa de aislante actúa como un dieléctrico pasivo. El flujo de los portadores puede llegar a ser limitada por el tunelaje que atraviesa la capa aislante, reduciendo la corriente al aplicar un voltaje directo. Las cargas atrapadas dentro del aislante o la interface del aislante semiconductor activa influye para incrementar o disminuir la barrera de potencial, dependiendo de la polaridad de la carga.
MOS (metal-oxido-s/c)	Su principio de funcionamiento es muy similar al de la estructura MIS, solo que el aislante es una fina capa de oxido que actúa como un dieléctrico.	Con capas de óxidos óptimosse incrementa V_{oc} hasta en un 50 % [17].
SIS (s/c- aislante-s/c)	El principio de funcionamiento es muy similar a la de MIS, consiste en que los portadores minoritarios de tunelaje que atraviesan al aislante son muy pequeños. La capa del aislante menor a 10 Å puede tener una mejor intervención. En este caso tendremos una barrera tipo Schottky, con la banda de forma distorsionada, para una carga fija en el aislante y/o en la interface.	Es la combinación de dos semiconductores divididos por un aislante, el cual no debe ser mayor a 30 Å. La diferencia esencial entre una MIS y una SIS, es que la SIS no tiene una densidad de estados grande para ser involucrados en el efecto de tunelaje [17].

Tabla 1. 3 Características optimas que deben satisfacerse en un semiconductor para ser candidato para usarse en una celda solar [17].

Propiedad	Criterio
Brecha de energía del material absorbedor (Eg menor)	Brecha de energía cercano a 1.4 eV para maximizar la absorción de la radiación solar; y a su vez minimizar la corriente de diodo que limita V_{oc} . Absorción directa, de modo que los portadores sean generados cerca de la unión. Longitud de difusión de los portadores minoritarios grande.
Brecha de energía del material ventana (Eg mayor)	Tan grande como sea posible, manteniendo baja la resistencia serie.
Tipo de conductividad	El material absorbedor preferiblemente tipo-p, por la mayor longitud de difusión de los electrones.
Electroafinidades	Los materiales deben ser escogidos de manera que no haya barrera de potencial en la unión para los portadores fotoexcitados.
Voltaje de difusión	Tan grande como sea posible, pues el máximo V_{oc} es proporcional al voltaje de difusión.
Desacoplamiento de red	Tan pequeño como sea posible para minimizar la densidad de estados en la interfase y las pérdidas por recombinación a través de tales estados.
Métodos de depósito	Los métodos de deposito deben ser convenientes para la formación y control de las capas delgadas.
Contactos eléctricos	Debe ser posible formar contactos eléctricos de baja resistencia en ambos materiales (tipo-p y tipo-n).
Abundancia de materiales	El suministro de material debe ser suficiente para permitir la producción de celdas de área grande.
Costo de materiales	El costo de los materiales deben ser baratos para tener una energía competitiva con los sistemas alternativos
Toxicidad de materiales	Los materiales deben ser no-tóxicos o debe ser posible el control de la toxicidad
Estabilidad y tiempo de vida de la celda	La celda debe tener un tiempo de operación suficiente, de forma que pague los costos económicos y energéticos requeridos para producirla.

1.1.2. Fenómenos básicos de la celda solar

Los fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de tipo homounión se muestran en la Fig. 1.1 la cual describe los procesos electrónicos que tienen lugar en las cinco partes principales en que se divide la celda para su estudio: 1) el contacto metálico con el semiconductor tipo-p, 2) la región del semiconductor tipo-p donde se generan los portadores de carga en exceso (electrón/hueco) por la absorción de los fotones, y donde además los portadores minoritarios (electrones) son transportados por difusión y parcialmente perdidos por recombinación, 3) la región de la unión, con sus respectivas áreas de agotamiento, donde los portadores son separados por el campo electrostático de la unión, 4) la región tipo n, la cual contribuye con la resistencia en serie, 5) el semiconductor tipo-n con el contacto metálico además de la superficie frontal, en donde se dan las mayores pérdidas por recombinación.

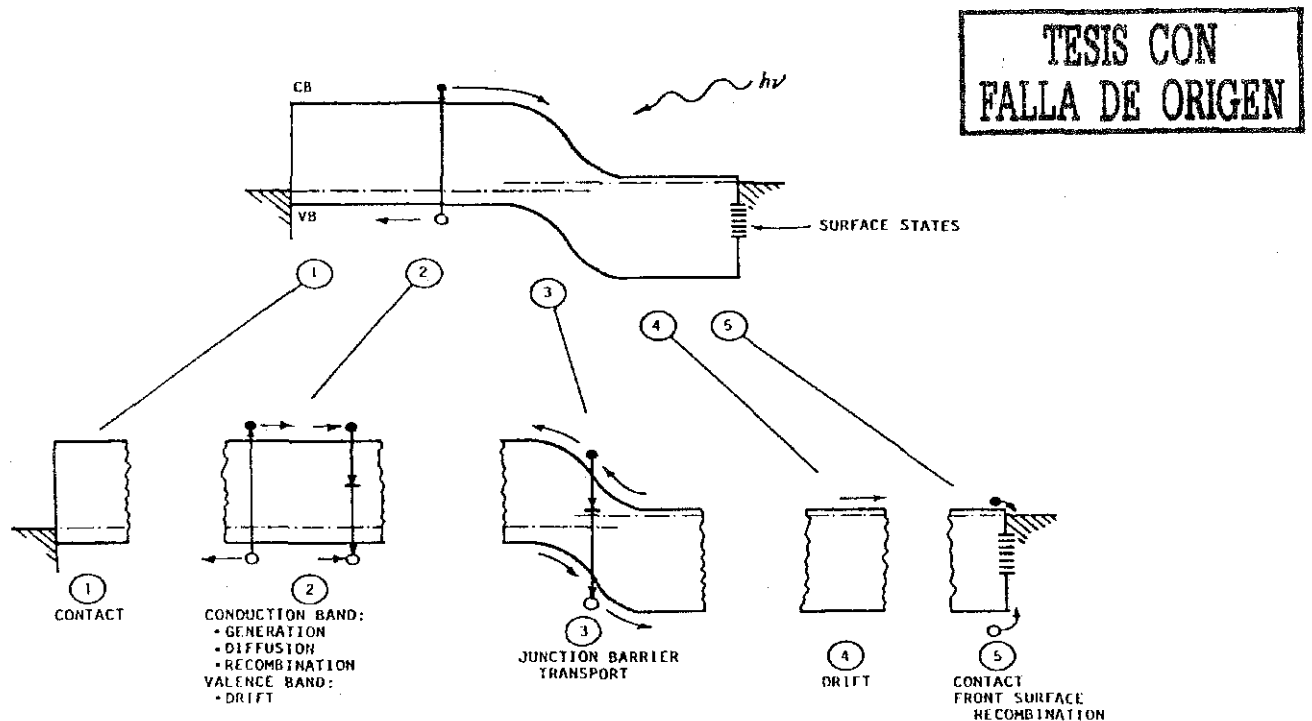


Fig. 1.1 Los fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n [17]

La parte más fundamental de una celda es la región (2) del semiconductor tipo-p, en donde se obtiene la generación de los portadores minoritarios, cuya concentración será determinada por el flujo de la radiación y la constante de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ del

semiconductor. El proceso de difusión es controlado por la movilidad de los electrones fotogenerados en esta región. Las pérdidas por recombinación pueden ser medidas en términos de un tiempo de vida (τ) que se presenta en el interior del material; así como la recombinación superficial de los portadores generados cerca de las superficies libres del dispositivo (τ_s).

La celda solar en condiciones de obscuridad y bajo un voltaje externo aplicado (V) tiene un comportamiento rectificador como lo muestra la Fig. 1.2. Para su estudio teórico en obscuridad, se analiza a la celda solar, bajo las condiciones que establece la ecuación del diodo:

$$I = I_0 \{ \exp[q(V - IR_s) / Ak_B T] - 1 \} \quad (1.1)$$

En la ecuación (1.1), I_0 es la corriente inversa de saturación que está determinada por los procesos específicos que ocurren en la unión, V es el voltaje, I es la corriente, R_s es la resistencia serie, k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, y A es la constante de idealidad. Cabe mencionar que los estados localizados cerca de las interfaces semiconductor-semiconductor y semiconductor-metal pueden actuar como centros de recombinación adicionales. Bajo iluminación, la celda se comporta como se muestra en la Fig.1.2, se puede expresar el comportamiento bajo la siguiente ecuación:

$$I = I_0 \{ \exp[q(V - IR_s) / Ak_B T] - 1 \} - I_L \quad (1.2)$$

en donde I_L es la corriente fotogenerada. Para la celda ideal I_0 y A no son en función de la iluminación, y cualquier resistencia en paralelo con la unión es efectivamente infinita.

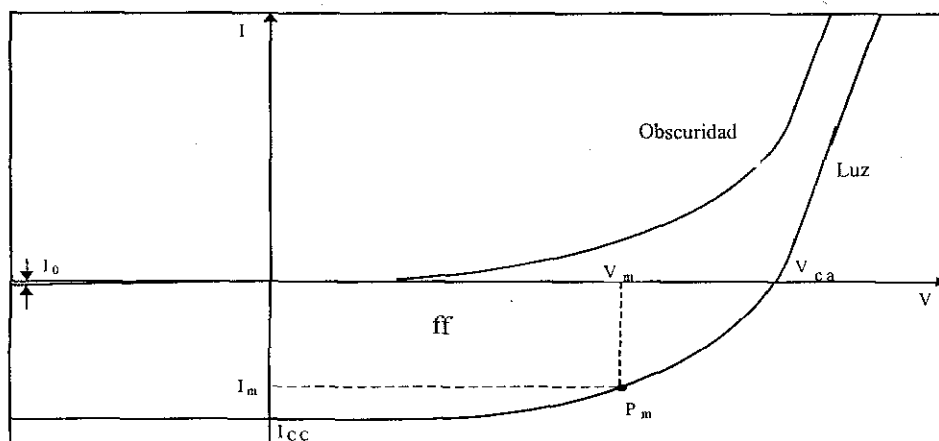


Figura 1.2. Curva característica corriente-voltaje de una celda solar en iluminación y oscuridad [17].

Se ha determinado que si se incrementa la brecha de energía del material absorbedor, I_0 decrece y consigo aumenta el voltaje de salida en la celda, pero disminuye la corriente fotogenerada, pues es menor la radiación solar que es absorbida. Entonces tenemos que manejar óptimamente estos dos efectos. Para obtener un máximo de eficiencia de conversión de energía solar, lo apropiado es considerar que la brecha de energía del absorbedor sea alrededor de 1.1 eV-1.5 eV [ref 18,p I-11].

Los parámetros fotovoltaicos más importantes que se determinan, para mostrar el comportamiento de una celda solar en oscuridad e iluminación, son representados en la Fig 1.2, donde se definen los parámetros de la corriente en corto circuito (I_{cc}), el voltaje en circuito abierto (V_{ca}), la potencia máxima de salida (P_{max}). La resistencia serie (R_s), la resistencia paralelo (R_p), y el factor de calidad, que comúnmente se llama de llenado (fill-factor, ff), son otros parámetros importantes.

La I_{cc} se define como la corriente que fluye a través del dispositivo bajo condiciones de iluminación cuando el $V_{ca} = 0$. El V_{ca} se define como el voltaje que entrega el dispositivo en condiciones de iluminación cuando la $I_{cc} = 0$. La potencia máxima de salida (P_m), es el producto de la corriente máxima (I_m) y el voltaje máximo (V_m),

$$P_m = (I_m * V_m) \quad (1.3)$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En el caso ideal la resistencia en serie deben ser mínimas, es decir $R_s \rightarrow 0$ y la resistencia en paralelo deben a ser máximas que se consideran $R_p \rightarrow \infty$. Entonces la corriente fotogenerada (I_f) será igual a la de corto circuito (I_{cc}), y significa que la corriente que fluye a través de la celda es proporcional al número de fotones incidentes. Pero en la práctica en la celda existen resistencias en serie originadas, en el semiconductor tipo p (R_{cp}), en las regiones de barrera en el tipo-n (R_{bn}) y tipo-p (R_{bp}), y en el semiconductor tipo-n (R_{cn}). Así la resistencia serie total de la celda está determinada por [15]:

$$R_s = R_{cp} + R_{bn} + R_{bp} + R_{cn} \quad (1.4)$$

El factor de llenado (ff), es obtenido de la curva experimental I-V que se muestra en la Fig.2, que relaciona la potencia máxima de salida respecto al producto de la I_{cc} con el V_{ca} :

$$ff = \frac{P_m}{I_{cc} V_{ca}} \quad (1.5)$$

La eficiencia de conversión de una celda esta en función del porcentaje de energía que entrega respecto a la que recibe, es decir la relación de la potencia máxima generada, respecto a la potencia luminosa solar incidente (I_s):

$$\eta(\%) = \frac{P_m}{I_s} \times 100 \quad (1.6)$$

Las eficiencias de celdas comerciales preparadas por diferentes técnicas, se presentan en la Tabla 1.4; donde se observa la diferencia entre los valores de eficiencia de las mejores celdas solares individuales en los laboratorios (L), de prototipos de módulos (P) y módulos comerciales en venta (C). Para el año 1998, las celdas solares de silicio cristalino y policristalino ocuparon el volumen de la venta del 92% y del silicio amorfo el 8% restante. Las celdas solares de película policristalina de telurio de cadmio y diselenuro de cobre indio no aparecen a la venta [2]. Sin embargo existen grandes esfuerzos para mejorar esta situación, como lo muestra la Tabla 1.5

Tabla 1.4 Progreso de las nuevas eficiencias (%) de las celdas de laboratorio (L), módulos prototipos (P) y módulos comerciales (C) [2].

Celdas	Año 1991			Año 1995			Año 1998			Año 2000		
	C	P	L	C	P	L	C	P	L	C	P	L
C-Si	13	17	32.1	15	21.6	24	15	22	25	16	22	25
Películas de Si				8	10	12	10	12	14	12	14	16
a-Si mono/triple	4	6	9	6	8	10	7.8	9	12	9	10	13
CIS		9	13	7-9	10.2	17.1	11.8	13	18.8	12	14	20
CdTe		6	12.5	6	8.4	15.8	9.2	10	15	10	12	18

C-Si (silicio cristalino), a-Si mono/triple (silicio amorfo hidrogenado en unión simple y triple), CIS (diselenuro de cobre y indio), y CdTe (teluro de cadmio).

Tabla 1.5 Empresas de módulos hechos en área grande Fuente: NREL, USA [2]

Compañía	Dispositivo	Tamaño (cm ²)	Eficiencia(%)	Potencia(W)	Fecha
United Solar	a-Si triple unión	9376	7.6 (estable)	70.8	Septiembre 1997
First Solar	CdTe/CdS	6728	9.1	61.3	Junio 1996
Solarex	a-Si unión doble	7417	7.6 (estable)	56	Septiembre 1996
Siemens Solar Industries	Aleaciones CdS/CIS	3651	12.1	44.3	Marzo de 1999
BP Solar	CdS/CdTe	4550	8.4	38.2	
United Solar	a-Si triple	4519	7.9 (estable)	37.5	Junio de 1997
Golden Photon	CdS/CdTe	3366	9.2	31	Abril 97
ECD	a-Si triple	3906	7.8 (estable)	30.6	

Las perspectivas que presentan las tecnologías de celdas solares en su totalidad en la opinión de Chopra [2] en el año 2000 se presentan en la Tabla 1.6. En donde se puede observar la necesidad de investigar materiales y tecnologías para las celdas solares.

Tabla 1.6. Análisis comparativo de varias celdas solares (Fuente: National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA) [2]

Celda	Celdas nuevas con η (%) aproximada	η (%) del modulo	Tiempo de vida	Tecnología de Producción	Producción (1998)	Costo (\$/W)	Comentarios
Capa activa Espesor (μm)			Estabilidad	Avance			
C-Si (SC/Poly) (300)	≈ 24	12-15	> 20 años/ Excelente	Crecimiento del cristal/ Tecnología madura	$\approx 125\text{MW}$	4	Limitaciones de costo
C-Si (hoja ó película) (20-50)	≈ 12	≈ 10 (piloto)	Grande/ Buena	PVD ,CVD/ En vía de desarrollo	≈ 1 MW (planeado)	< 4	Prometedor y viable, necesita más desarrollo
a-Si:H (1)	12	7-8 (triple)	Variable/ Arriba de 5 años	GD Tecnología madura	≈ 10 MW	4	Grande rango comercial, viabilidad cuestionable, inestabilidad.
CdTe (1)	≈ 15.8	9 (piloto)	Grande/ En estudio	PVD,ECD/ En vía de desarrollo	≈ 1 MW	>4	Proceso de simple producción, se tienen problemas con dispositivo y procesos
Cu-In-Ga-Se (1)	≈ 18.8	12 (piloto)	Algunos años/ Bueno	PVD,ECD/ En vía de desarrollo	≈ 20 MW	>4	Proceso de producción complejo, viabilidad cuestionable
GaAs (1-5)	≈ 25	≈ 12 (piloto)	Algunos años Bueno	MOCVD MBE,LPE/ Madura	≈ 10 kW	>10	Costoso, bueno para aplicaciones espaciales

PVD: Deposito por vapor fisico (Physical Vapor Deposition)

CVD: Deposito por vapor químico (Chemical Vapor Deposition)

GD: Descarga gaseosa (Glow Dischase)

ECD: Deposito electroquímico (Electrochemical- Deposition)

MOCVD: Deposito por vapor químico de metales organicos (Metals Organics Chemical Vapor Deposition)

MBE: Epitaxial por haz molecular (Molecular Beam Epitaxy)

LPE: Epitaxial en fase liquida (Liqued Phase Epitaxy)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1.2 Películas delgadas

1.2.1 Técnicas químicas y físico-químicas para producir películas delgadas semiconductoras

El reto para abrir a gran escala el mercado de las tecnologías fotovoltaicas es el de hacerlas rentables, en cuanto a costo y eficiencia, que redituaria en un alto beneficio para los consumidores finales. El concepto básico en las tecnologías de celdas solares en películas delgadas es la reducción en el costo de los módulos a través de la reducción en la cantidad de material semiconductor utilizado. Es importante considerar tecnologías de producción de películas delgadas a bajo costo con alta reproducibilidad, en sus características, en áreas grandes. Para lograr dichos fines las técnicas químicas y físico químicas ocupan un lugar importante en este aspecto. En esta sección se presentarán las perspectivas de estas técnicas, en particular de la técnica de Depósito por Baño Químico, para las tecnologías de producción de celdas solares policristalinas. En general los materiales que forman las celdas solares en la película delgada son materiales que poseen comúnmente transiciones electrónicas directas y en consecuencia tienen altos coeficientes de absorción del orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} . Esto implica que un espesor de 0.5 a 2 μm , es capaz de absorber efectivamente la radiación solar incidente para la conversión fotovoltaica. En la **Tabla A.1**, Apéndice A, se muestra un resumen de las características que tienen ciertas tecnologías de depósito para la elaboración de materiales en película delgada. La importancia que tienen estas técnicas es que son tecnologías relativamente sencillas, es decir son de fácil manejo, y sobre todo de bajo costo. Ejemplos son: el depósito por vapor físico (PVD), el depósito por vapor químico (CVD), depósito electroquímico, y el Depósito por Baño Químico (CBD), siendo el último la técnica utilizada en el presente estudio.

1.2.2 Trabajos publicados de películas delgadas producidas por la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ)

La técnica de Depósito por Baño Químico es muy accesible para producir películas delgadas en área grande para aplicaciones relacionadas con la energía solar. El DBQ consiste en depositar películas calcogenuros de metal sobre sustratos inmersos en soluciones diluidas de iones de metal y una fuente de iones de hidroxilo, selenuro o sulfuro. Los reportes de las primeras películas hechas por esta técnica datan de 1884 (PbS [6]). Los principios fundamentales en los que se basa esta técnica y los trabajos iniciales sobre la aplicación en películas delgadas están dados por Bode [19-20], Kitaev [21-22] y Chopra et. al. [23-24]. Un resumen fundamental de los avances de esta técnica se encuentran en un artículo de revisión publicado en 1982 [25] y los progresos subsecuentes se encuentran recopilados en otro artículo de revisión en 1991 [26], el cual enumera más de 35 compuestos preparados por esta técnica. Además, en el 2000 se publicó la más reciente revisión [27], en donde se pueden encontrar toda la información pertinente a la técnica y materiales. También se observa que el número de posibles materiales aumentaran, debido a la factibilidad de producir nuevos materiales por el horneado de películas multicapas involucrando la difusión interfacial de átomos/iones metálicos. Por ejemplo al depositar y hornear PbS-CuS y ZnS- CuS, se producen películas compuestas de conductividad tipo-p y son estables hasta temperaturas de 300°C [28].

Las primeras aplicaciones de películas delgadas semiconductoras depositadas por esta técnica fueron de: PbS y PbSe, como fotodetectores [20]. En 1960 fueron desarrolladas las películas de CdS. Sin embargo la aplicación como fotodetector de CdS fue de capas preparadas por el método de serigrafía y sinterizado [29]. En los años 70's e inicio de los 80's, la motivación para trabajos sobre el Depósito por Baño Químico de películas delgadas semiconductoras que tienen perspectiva de tener aplicación en el área de la energía solar. Los primeros estudios de las películas fueron como recubrimientos absorbedores [30]. Después, la aplicación de SnS - CuS en colectores solares evacuados vidrio-vidrio fueron propuestos [31]. En 1989 se reporta la aplicación de películas delgadas semiconductoras

químicamente depositadas como recubrimientos controladores de la radiación solar [32], incluyendo un reporte de evaluación teórica de estos recubrimientos [33].

Ha sido de gran interés la aplicación de películas delgadas obtenidas por Depósito por Baño Químico en el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas, principalmente en el caso de las películas de CdS y CdSe [25, 34, 35].

En 1990 la película delgada de CdS preparadas por DBQ, fue usada en la estructura fotovoltaica Mo-CuInSe₂-CdS-ZnO, reportandose una eficiencia de conversión aproximada del 11% [36]. En las mejores celdas de este tipo la eficiencia ha llegado por arriba del 17% [37]. La película de CdS de espesor de 0.05 μm , continua teniendo un papel muy importante. Esto se debe a que las películas delgadas de CdS en la celda solar deben ser delgadas [38]. La técnica de depósito químico es un buen candidato para producir las películas delgadas de 0.05 μm en área grande a bajo costo para celdas solares [39].

Se han elaborado celdas solares tipo Shottky, utilizando películas n-CdSe o n-Sb₂S₃ modificadas con WO₃ como materiales absorbedores. En la estructura compuesta por ITO-(n)CdSe(5 μm)-Pt/Ni/Au(130Å), reportaron una eficiencia de conversión de 5.5% [40, 39, 41]. También se ha reportado la aplicación de películas delgadas de Sb₂S₃ químicamente depositadas, en celdas solares del tipo heterounión sobre obleas de p-Si, p-Ge, y p-InP [40, 42, 43].

En 1991 se reportó el depósito químico fotoacelerado de PbS [44], y la aplicación de este efecto en la producción de imágenes en las películas delgadas de PbS [45], y de Bi₂S₃ [46], siendo evidente la fotoaceleración en el depósito de las películas.

Las posibles aplicaciones en el área de energía solar han mantenido el interés en el estudio e investigación y producción de las películas delgadas semiconductoras depositadas por DBQ. La técnica consiste en depositar películas en áreas grandes y de formas diferentes. A la fecha en el Departamento de Materiales Solares del CIE se han desarrollado películas delgadas de CdS, CdSe, ZnSe, PbS, SnS, Bi₂S₃, Sb₂S₃, CuS, CuSe, y algunas bicapas como CuS-Sb₂S₃, generando compuestos ternarios del tipo CuSbS₂. Los materiales depositados secuencialmente en película delgada, pueden formar heteroestructuras que sean candidatas para emplearse en celdas solares.

En la sección siguiente, se describirán algunas consideraciones de la técnica de Depósito por Baño Químico, en particular de los compuestos de sulfuro de talio y sus perspectivas para formar compuestos ternarios con elementos de Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , y CuS .

1.2.3 Aspectos generales del Depósito por Baño Químico (DBQ)

El depósito químico básicamente consiste en un proceso de precipitación química controlada. Para explicar y entender esta técnica es necesario aclarar algunos términos de uso técnico. El producto iónico (PI) es el producto de las concentraciones molares de los iones en la solución y el producto de solubilidad (PS) es el producto de la concentración de los iones en una solución saturada del compuesto poco soluble. Para el compuesto A_xB_y el equilibrio de la disolución se da por::



En una solución saturada de la sal poco soluble:

$$\text{PS} = \text{PI} = [\text{A}^{c+}]^x [\text{B}^{a-}]^y \quad (1.8)$$

Aquí, $[x\text{A}^{c+}]$ es la concentración de los iones metálicos ($c+$ la carga del catión), $[y\text{B}^{a-}]$ es la concentración de los iones sulfuro, selenuro o hidróxido (donde $a-$ es la carga del anión), x y y son el número de iones de los reactivos.

El producto iónico tiende al equilibrio y dicha constante es conocida como producto de solubilidad (PS) a una temperatura constante. Si no se satisface este equilibrio pueden ocurrir dos cosas: 1) si el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad, entonces ocurre una precipitación del compuesto A_xB_y , 2) si el producto iónico es menor que el producto de solubilidad, la fase sólida se disolverá hasta que alcance un equilibrio. En conclusión, si no existe un equilibrio, el compuesto disuelto se precipitara o el sólido se disolverá, hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la ecuación para la constante de solubilidad:

$$\text{PI} = \text{PS} \quad (1.9)$$

Para la formación de la película delgada en el sustrato, es necesario tener una condensación ion-ion controlada, evitando la precipitación espontánea de los reactivos. Esto puede lograrse si se introduce en el baño, antes de depositar los iones de sulfuro, selenuro o hidróxido, un agente complejante (ligante) fuerte, induciendo la formación de un complejo de metal estable. Así se suministrara controladamente los cationes libres en el baño químico de acuerdo a la reacción en equilibrio del tipo:



donde M^{z+} representa al ion metálico, L representa al ligante o complejante, y $[M(L)]^{z+}$, representa al complejo soluble; y $z+$ es la carga del catión metálico.

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

$$K_i = \frac{[M^{z+}] * [L]^n}{[M(L)_n^{z+}]}, \quad (1.11)$$

donde K_i es la contante de inestabilidad del complejo. En el Depósito por Baño Químico se debe tener cuidado al seleccionar el agente ligante apropiado para el control de la concentración de los iones metálicos en el baño. Esta comprobado que la concentración y temperatura del agente ligante tienen una influencia muy importante en la formación de la película delgada.

El mecanismo de formación de películas delgadas fue discutido por Kitaev [47] y Chopra [30]. En el caso de las películas delgadas de los calcogenuros de metal, la condensación de los iones del baño sobre el sustrato da origen a la formación de la película delgada cuando existe un proceso de nucleación.

Para que se inicie la primera etapa del depósito, se deben tener una disponibilidad de centros de nucleación sobre el sustrato. Estos centros son normalmente formados mediante la adsorción de especies de hidróxido metálico sobre la superficie. El grupo hidróxido será substituido por iones de S^{2-} ó Se^{2-} , y así formar una primera película de calcogenuro de metal. Esta capa actuará como una superficie catalítica para el depósito subsecuente de la película delgada [18].

En ocasiones no es posible que se forme la primera película de inducción con el material que se está trabajando. En estos casos será necesario sensibilizar el sustrato con una capa delgada de un material que se adhiera a la superficie, y provea centros de posible nucleación o una superficie catalítica para la condensación de iones que formaran la película de material deseado. Para el depósito del sulfuro de talio que se presentará en el Capítulo II, se tuvo que sensibilizar al sustrato de vidrio con una capa delgada de ZnS (menos de $0.50 \mu\text{m}$). Con un sustrato sensibilizado es posible evitar las etapas de inducción y nucleación.

Las fases esenciales del depósito químico para la formación de películas delgadas son tres: 1) *incubación*- en donde se establecen los equilibrios químicos dentro del baño, seguido del periodo de nucleación- etapa durante la cual la superficie del sustrato es cubierta con una fina capa de núcleos adsorbidos, compuestos generalmente de hidróxidos de metal. Los iones del ligante son substituidos gradualmente por intercambio con los iones del calcogeno correspondiente, iniciando la fase 2) *crecimiento de la película*- durante la cual estará creciendo la película hasta que $PI < PS$ y se alcance la fase final. 3) *Fase terminal*- el espesor de la película no crece más, debido a que alguna de las fuentes principales de iones calcogeno o metálico, se han agotado; definiéndose el espesor final o terminal de las películas[48].

En resumen se pueden enumerar las características principales para el crecimiento óptimo de las películas delgadas policristalinas, por la técnica de Depósito por Baño Químico [ref 1, pag.32,33]:

1. La razón de depósito y 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 por la razón entre PI y PS. Porque entre mayores sean las cantidades de centros de nucleación, menor será el periodo de incubación.
2. La cinética de crecimiento de las películas se determina fuertemente a por el grado de reactividad de las sales y de los compuestos que suministran la fuente de iones, que darán lugar a la formación de los calcogenuro de metal.
3. La tasa de crecimiento así como el espesor terminal aumentan con el incremento de la concentración de los iones calcogeno, existiendo un limite después del cual el espesor

terminal empieza a disminuir debido a que se acelera la precipitación del calcogenuro de metal en forma de polvo.

4. Se tiene que seleccionar el tipo de sustrato de acuerdo a las necesidades. Se han observado experimentalmente razones de depósito mayores, y espesores terminales en sustratos cristalinos y policristalinos (metales) respecto a los de estructura amorfa (vidrio). Los sustratos ideales son los policristalinos cuya estructura y parámetros de red coinciden más con los del compuesto de calcogenuro de metal que se está depositando.
5. El control de la temperatura del baño es importante porque al incrementar la temperatura de la solución, se acelera la disociación de los complejos del calcogenuro de metal. Al aumentar la concentración de cationes y como su energía cinética aumenta, da lugar a un incremento de la razón de depósito de la película delgada. Experimentalmente se ha observado que la tasa de depósito se acelera con el aumento de la temperatura, hasta un punto límite llamado supersaturación. Si se rebasa este límite, el proceso de precipitación del calcogenuro de metal se dará en forma de polvo sin depositarse sobre el sustrato. En cuyo caso el espesor terminal tampoco aumentara, si no que tendera a disminuir, entonces el grado de supersaturación a una temperatura determinada puede ser controlado.
6. Es importante resaltar que la técnica de Depósito por Baño Químico sirve como un proceso de depuración de materiales, pues no requiere de materiales de pureza alta; para formar películas de una pureza mayor que la de la materia prima. El proceso de depuración consiste en que para que las impurezas sean incorporadas a la reactividad del baño, su producto iónico debe ser mayor al producto de solubilidad del reactivo principal; y muy pocas impurezas satisfacen esta condición. Por tanto se desechan por un proceso de decantamiento al finalizar el baño. Si se requiere impurificar el baño intencionalmente, se tiene que cuidar que esta impureza cumpla con la condición antes mencionada.
7. El tamaño de grano depende de la composición del baño químico, de la temperatura de depósito y del sustrato. El tamaño de grano de las películas delgadas depositadas por esta técnica es pequeño, pero se puede incrementar por procesos de recocido posdepósito.

1.3 Aspectos de toxicidad del Depósito por Baño Químico y los materiales utilizados

1.3.1 Toxicidad de los materiales utilizados en el presente trabajo

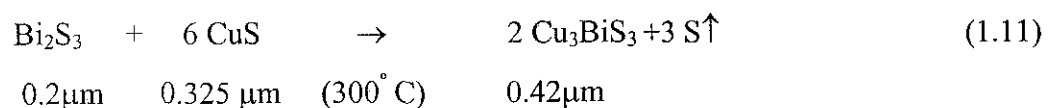
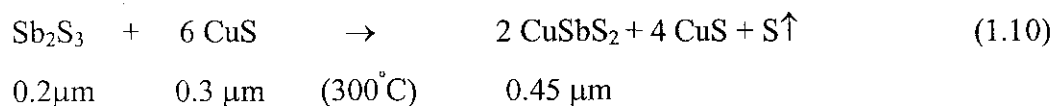
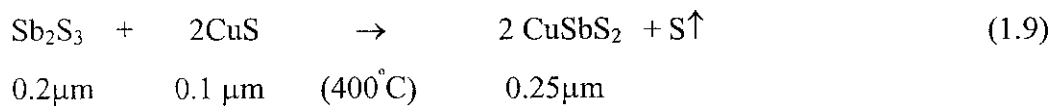
Los accidentes más comunes que ocurren en un laboratorio es a causa de: fuego, venenos, vidrios rotos, o explosiones. En el caso de la técnica de depósito químico, las soluciones normalmente son acuosas y las temperaturas de trabajo para las reacciones están entre 10°C – 90°C. La toxicidad del baño químico no ha sido completamente estudiada, pero como en todas las actividades en que se involucren materiales tóxicos, se deben tener medidas mínimas de seguridad, como: emplear el equipo de trabajo (batas de algodón, lentes, guantes, cubre bocas, zapatos seguros, etc.) [49] y trabajar en una área limpia y ventilada. En especial en un laboratorio químico, se deberá contar con una clasificación de reactivos, de tal forma que puedan prevenirse accidentes por incompatibilidad química, y además deben considerarse las consecuencias de su manejo y almacenaje por periodos prolongados para prevenir efectos nocivos acumulados en la salud.

El presente trabajo, se usarán compuestos formados por los elementos: Tl, Sb, Bi, Cd, Cu, S. En la **Tabla A.2**, Apéndice A, se presenta un bosquejo de las características principales de estos elementos y compuestos relacionados, así como la toxicidad del talio, y sus compuestos. En general en todos los casos la absorción vía sistema respiratorio es más grave, que por contacto o por sistema digestivo. En la técnica de depósito químico se manejan los reactivos en soluciones y no involucra vapores excepto en la etapa de tratamiento térmico pos-depósito. Con base en esto se considera que la técnica de depósito químico de los compuestos involucrados utilizando soluciones diluidas, es relativamente segura.

1.3.2 Depósito por Baño Químico del sulfuro de talio y perspectivas para generar nuevos materiales

Se puede reconocer que el sulfuro de talio tiene buenas propiedades como material fotoconductor y fotovoltaico. En 1941 se ha reportado, su aplicación en una celda solar de unión Se-Tl₂S, teniéndose una eficiencia del 1% [5], pero su uso se ha restringido debido a su alta toxicidad. Lo atractivo que tiene este material es que ha una pureza comercial del 99% y un costo equivalente a una veintava parte del costo del indio; puede servir para producir películas delgadas semiconductoras del tipo CuTl(S/Se)₂, o Cu(In/Tl)Se₂, como material absorbedor, como alternativa en las tecnologías solares de CuIn(S_x/Se_{1-x})₂ ($E_{g,dir}=1.04 \text{ eV} - 1.53 \text{ eV}$, $x=1$) ó Cu(Ga_xIn_{1-x})Se₂ ($E_{g,dir}=1.04 \text{ eV} - 1.75 \text{ eV}$, $x = 1$), por la técnica de Depósito por Baño Químico. La estrategia es utilizar el talio para remplazar al galio y el indio en la tecnología solar. La viabilidad del uso del Tl en lugar del indio se basa en su abundancia en la tierra, la cual es de: 0.6 p.p.m. de talio, comparado con el 0.049 p.p.m., de indio [50].

En trabajos anteriores, en el DMS-CIE (Departamento de Materiales Solares-Centro de Investigación en Energía), se han generado materiales tales como: Cu₃BiS₃ [51], Cu₃SbS₄ [52], y CuSbS₂ [53], a través del Depósito por Baño Químico, mediante el horneado de películas multicapa de Bi₂S₃-CuS y Sb₂S₃-CuS. Ahí se han propuesto las reacciones en estado sólido que permiten la formación de estos compuestos:



También se ha establecido que la película delgada de CuS, al hornearse a 300°C y a 400°C, se convierte en Cu_{1.8}S (degenita), y en Cu_{1.96}S (chalcocita) respectivamente al perder azufre [54]. Con base en estos antecedentes, se considera que la película delgada Tl₂S en multicapa con CuS, puede resultar en:



El compuesto TlCuS₂ se forma por el horneado de cantidades estequiométricas del polvo de los elementos, y posee la estructura calcopirita ($a = 5.58 \text{ \AA}$ y $c = 11.16 \text{ \AA}$) [61].

La brecha de energía reportada para este compuesto es de 1.39 eV, comparada con 1.53 eV que posee el CuInS₂ [55].

Se considera que, debido al valor del radio iónico muy parecido al del Cu⁺ (0.96 Å), el Tl³⁺ (0.95 Å) [56], puede substituir los sitios del Cu⁺ en la formación de compuestos del tipo: Cu_x(Tl/Sb)_y(S)_z, Cu_x(Tl/Bi)_yS_z, etc.

Por otra parte, se ha reportado la elaboración por DBQ de películas delgadas de selenuro de cobre. Se ha obtenido la estructura de la berzelianita Cu_{2-x}Se con $x = 0.15$ [1], cuando se usa selenosulfato de sodio como fuente de iones de selenuro, mientras que se obtiene la klockmannita CuSe, cuando se utiliza N,N-dimetilselenourea como fuente de iones de selenio, en donde se modifican las estructuras, y composiciones [57]. Esta técnica también ofrece la posibilidad de obtener compuestos del tipo Cu_x(Tl/Sb/Bi)_y(S/Se)_z, cuando se hornean.

En todos los compuestos que se formarán por el procedimiento antes mencionado, la presencia del Tl³⁺, Sb³⁺, Sb⁵⁺, Bi³⁺, etc., inhibe el movimiento de los iones de Cu⁺, reduciendo en estabilidad química de los compuestos generados que tendrán la aplicación como absorbedor en la celda solar. De esta manera, se encontrarán nuevos materiales para la tecnología de celdas solares policristalinas en películas delgadas, sin las limitaciones de inestabilidad química.

El Tl también puede formar compuestos del tipo: TlSe (tetragonal, $E_{g,dir} = 0.75 \text{ eV}$), TlS (tetragonal, $E_{g,ind} = 1.37 \text{ eV}$), Tl₂S (tetragonal, color azul-oscuro), Tl₂S₃ (amorfo,

negro), CuTlS_2 (chalcopyrite, $E_{g,\text{dir}}=1.39$ eV, aproximadamente), TlBiS_2 (rhombohedral, $E_{g,\text{dir}}=0.40$ eV), TlSbS_2 (desordenada NaCl, $E_{g,\text{thermal}}=1.42$ eV), etc.[55]. Estos son compuestos poco estudiados por la técnica de Depósito por Baño Químico, y ofrecen posibilidades de encontrar características interesantes para la aplicación en celdas solares.

Respecto a la factibilidad de producción en áreas grandes, en el CIE-UNAM, ha mostrado la producción en áreas de substratos del orden de m^2 , de películas delgadas para varios semiconductores: ZnS, PbS, CuS, Cu_2Se , etc.

Por esto, la tecnología de películas delgadas absorbedoras para estructuras fotovoltaicas que resulte del presente trabajo cumplirá con los requisitos de producción a gran escala, para tecnologías fotovoltaicas accesibles. De los antecedentes antes mencionados podemos definir los siguientes objetivos principales para el presente trabajo:

1.4 Objetivos del trabajo

1. Obtener por la técnica de Depósito por Baño Químico las películas delgadas de Tl_xS , CuS, Bi_2S_3 , y Sb_2S_3 , de espesores y composición controlados;
2. Determinar un proceso de horneado de las películas multicapas con CuS, Bi_2S_3 , Sb_2S_3 para formar películas delgadas con composiciones del tipo $(\text{Cu/Tl})_x(\text{Bi/Sb})_y\text{S}_z$;
3. Estudiar las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas, y
4. Estudiar la factibilidad del uso de las películas obtenidas como absorbedores en estructuras fotovoltaicas.

CAPITULO II DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO Y TRATAMIENTOS POST- DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE TALIO

2.1 Introducción

El talio y sus compuestos son usados como catalizador, en aleaciones de metales, en el vidrio de lentes ópticos, en termómetros de temperaturas bajas, pigmentación, como depilador en clínicas de belleza; y principalmente como control de plagas de insectos, y ratas. Como semiconductor el talio se utilizó en el año de 1941, en la celda solar compuesta por sulfuro de talio, obteniéndose una eficiencia del 1% [5]. En este capítulo se presentan los resultados del depósito de películas delgadas de sulfuro de talio, por la técnica de Depósito por Baño Químico, y su tratamiento térmico pos-depósito, para la aplicación como película delgada semiconductor del tipo $Tl_x(Cu, Sb, Bi)_yS_z$ en estructuras fotovoltaicas. En el capítulo I secciones 1.2.2 y 1.3, se presentó la importancia de porque la técnica de Depósito por Baño Químico, tiende a ser muy adecuada para depositar películas delgadas policristalinas de materiales diversos, en substratos de diferentes tamaños y formas.

El reto es encontrar materiales que se puedan depositar por esta técnica con reproducibilidad a gran escala. Se considera que el depósito químico es la técnica más adecuada para depositar películas delgadas de sulfuro de talio, dado que, se utilizan las sales a baja concentración, en soluciones a temperaturas de 20°C-70°C, y controladas en el baño químico.

Para establecer las condiciones de depósito del sulfuro de talio se utilizarán tres variables principales: duración de depósito, concentración del baño y temperatura de depósito. Se calcularán los correspondientes rendimientos del depósito. Después se someterán las muestras a un tratamiento térmico pos-depósito a diferentes temperaturas 200°C, 250°C, y 300°C; durante una hora, con una presión de 300 mTorr en una atmósfera de nitrógeno.

Las películas se caracterizarán: estructuralmente, eléctricamente, ópticamente; y se medirán sus espesores. El objetivo principal del trabajo presentado en este capítulo es determinar las características esenciales del sulfuro de talio depositado por la técnica de Depósito por Baño Químico.

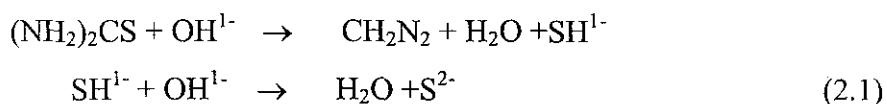
2.2 Depósito de las películas de sulfuro de talio

El depósito de las películas policristalinas de sulfuro de talio, se hicieron sobre substratos de vidrio (75 mm x 25 mm x 1 mm), sensibilizados con una delgada capa de ZnS, con espesor de 0.20 μm – 0.40 μm aproximadamente [58], antes de depositarse en el baño de sulfuro de talio. Las variables controladas en Baño Químico fueron la duración, temperatura y la concentración de los reactivos.

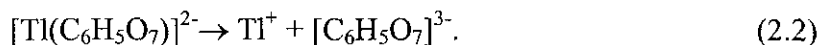
2.2.1 Compuestos utilizados en el depósito de sulfuro de talio

a) Aspectos generales: El talio es un elemento del grupo III A, de la tabla periódica, con una configuración electrónica $6s^2 6p^1$. En compuestos inorgánicos tiene dos estados de oxidación: Tl^{3+} , Tl^{1+} , siendo este último, más estable, en soluciones acuosas, con un pH ligeramente neutro. El talio tiende a formar compuestos estables con ligandos donadores con compuestos que contengan azufre [59]. Para el depósito del sulfuro de talio en el laboratorio, se utilizaron varios compuestos que intervinieron en su proceso:

Se planteó la reacción para la aportación de los iones libres de S^{2-} por la disociación de tiourea:



Los iones de Tl^+ serán proporcionados como producto de la disociación del complejo de citrato de talio:



Se espera la formación de Tl_2S por la reacción:



Sin embargo, en un baño químico, dependiendo de las condiciones hay cierta probabilidad de que las reacciones generen Tl^{3+} , a partir de iones de Tl^+ : $\text{Tl}^+ \rightarrow \text{Tl}^{3+} + 2e^-$. De esta manera existe la posibilidad para la formación de sulfuros dobles de $\text{Tl}^{\text{I}}[\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_2]$ con la composición química TlS , y de $\text{Tl}^{\text{I}}_3[\text{Tl}^{\text{III}}\text{S}_3]$ con la composición química de Tl_4S_3 . En la

literatura se han reportado diversos sulfuros de talio como son: Tl_2S , Tl_4S_3 , TlS , TlS_2 , Tl_2S_5 , Tl_2S_3 , Tl_2S_9 [60-61]. Es posible que los compuestos con composición TlS_2 sean un polisulfuro de $Tl_2S.S_3$, semejante al caso de $Tl_2S_9 = Tl_2S.S_8$.

Debido a esta complejidad, se necesita establecer la composición química de las películas delgadas de sulfuro de talio, preparadas a partir de diferentes baños y condiciones, así como los cambios que estas películas presenten en función de los tratamientos térmicos. Estos estudios tienen como objetivo elegir los baños que generen las películas más adecuadas para la aplicación en el desarrollo de materiales fotovoltaicos.

El procedimiento general de cómo se llevó a cabo la preparación de reactivos y los baños químicos de sulfuro de talio se describe en el **Apéndice B.1**

El depósito de las películas de sulfuro de talio se realizó utilizando los siguientes reactivos:

Nitrato de talio ($TlNO_3$)	0.2 M
Citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)	1 M
Hidróxido de sodio (NaOH)	1 M
Tiourea ($(NH_2)_2CS$)	1 M
Agua Destilada	

En el presente trabajo tomando la anterior fórmula, se variaron las concentraciones de los reactivos como se presentan en la tabla 2.2, para constituir los diferentes baños. En todos los casos se aforó a un volumen final de 100 ml con agua desionizada.

Tabla 2.1. Composición de los baños utilizados en el depósito químico de las películas delgadas de sulfuro de talio, los números indican el volumen (ml).

Formulas Reactivos	A	B	C	D	E	F	O
TlNO ₃ 0.2 M	2.5	5	5	5	5	10	2.5
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O 1M	4	4	4	4	4	8	1
NaOH 1M	2.5	5	5	5	5	10	2.5
Agua	87	82	78	84	85	68	93
(NH ₂) ₂ CS 1M	4	4	8	2	1	4	1

2.2.2 Tratamientos térmicos pos-depósito de las películas de sulfuro de talio

Los tratamientos térmicos posdepósito de las películas delgadas de sulfuro de talio, depositadas en el Baño-O a 35°C, se realizaron a 135°C, 250°C, 300°C y 350°C. Las películas obtenidas, de este mismo baño, depositado a 50°C y el Baño-B depositado a 35°C y 50°C, solo fueron horneadas a 250°C y 300°C. Se llevaron a cabo dichos tratamientos térmicos en un horno de vacío *High Vacuum Equipment T-M Vacuum Products Inc. Riverton, New Jersey*, a 300 mTorr, bajo una atmósfera de nitrógeno durante una hora, en cada caso.

2.3 Caracterización

La caracterización de las películas delgadas de sulfuro de talio, consistió en la medición del espesor, de la estructura cristalina, y de las propiedades ópticas y eléctricas.

2.3.1 Espesor de las películas

La medición del espesor de las películas se realizó con un perfilómetro marca Tencor Instruments Alpha Step 100. El espesor mínimo que puede medirse es de ± 20 nm con una incertidumbre $\pm 5\%$ [58]. El procedimiento para la medición se explica en el **Apendice B.2.**

2.3.2 Estructura cristalina por difracción de rayos-X (XRD)

Partiendo de la idea, que un cristal esta formado por una distribución regular de átomos, en 1913 W. L. Bragg propone que los átomos en un cristal pueden ser considerados como grupos definidos de familias de planos paralelos. Las condiciones que debe cumplir la radiación dispersada por los átomos de un cristal, para que haya interferencia constructiva, están representadas en la Fig. 2.1. Se representa en la figura un haz de rayos-X de longitud de onda λ , que incide sobre un cristal, bajo un ángulo θ , conteniendo una familia de planos de Bragg con un espacio igual a d . El haz llega al átomo A en el primer plano y en el átomo B en el siguiente. En cada uno de ellos se dispersa parte de la radiación en todas direcciones del espacio. La interferencia tendrá lugar solamente entre aquellos rayos que sean paralelos, y cuyo camino óptico, difiera en: λ , 2λ , 3λ , etc. La diferencia del recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero.

Los únicos rayos dispersados por A y B en los que se cumple, son marcados en la Fig. 2.1 por los números romanos I y II . La primera condición para I y II , es que el ángulo común de dispersión, sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original (esta condición es idéntica a la de reflexión óptica; el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión). Por este motivo la dispersión de rayos-X a partir de los planos atómicos en un cristal es

conocida comúnmente, aunque de modo incorrecto, como reflexión de Bragg. La segunda condición es que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

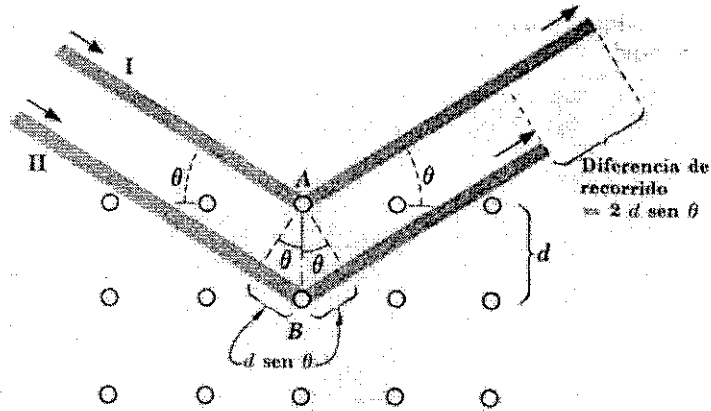


Fig. 2.1 Dibujo representativo de la reflexión de Bragg [74]

La caracterización estructural de las películas delgadas se llevó a cabo en un equipo Rigaku, con radiación Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Se detalla el procedimiento de medición en el Apendice B.4.

2.3.3 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las películas delgadas semiconductoras, son la consecuencia de los fenómenos de absorción, reflexión, transmisión, interferencia, dispersión, etc. En este trabajo principalmente se utilizan los valores de transmitancia (T%), y reflectancia especular (R%), observada en las muestras en función de la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética incidente, para evaluar el coeficiente de absorción óptica (α). La relación entre $\alpha_{\lambda} (\text{cm}^{-1})$ y hc/λ (donde h es la constante de Planck = $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$, y c la velocidad = $2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$), ayuda a valorar a las películas semiconductoras ópticamente, para su posible aplicación en celdas solares.

La transmitancia óptica se puede definir como la razón de la intensidad de radiación que traspasa al material (I_T), a la radiación incidente (I_I) [18], según la ecuación

$$T = \frac{I_T}{I_I} \quad (2.6)$$

Si consideramos las reflexiones en ambas superficies del material, y se toma como base, que la radiación incidente es igual a 1, la anterior ecuación queda:

$$\frac{1}{T} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-R^2) e^{-2\alpha d}} \quad (2.7)$$

En la ecuación 2.7 se observa, que la intensidad transmitida esta afectada por: la reflectancia superficial y por la perdida exponencial $e^{-\alpha d}$. Cuando $R = 0$, la intensidad transmitida no será reducida por pérdidas por reflexión, y resulta la ley de Bugar-Lambert

$$I_T = I_I e^{-\alpha d} \quad (2.8)$$

Así el coeficiente de absorción es: la tasa de pérdida de energía de cambio en la intensidad por unidad de intensidad incidente y unidad de longitud de penetración, debido únicamente a la absorción en el semiconductor [63]:

Midiendo los datos de transmitancia y reflectancia de la muestra, podemos calcular la transmitancia corregida para incluir las perdidas por reflexión mediante la siguiente ecuación:

$$T_{CORR} (\%) = \frac{T\%}{100 - R\%} * 100. \quad (2.9)$$

Dado lo anterior, podemos determinar el coeficiente de absorción óptico $\alpha(\lambda)$, el cual esta en función de la longitud de onda de la radiación incidente con base en la ecuación

$$\alpha_\lambda = \ln \frac{1}{d} * \frac{100}{T_{CORR} \%}. \quad (2.10)$$

Analizando esta relación espectral, se puede determinar el tipo de transiciones que tienen lugar en el material (directas e indirectas), así como su brecha de energía (E_g), obteniéndose de esta forma la característica óptica del material.

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a la configuración de las brechas de energías, y se dividen en dos grupos fundamentales:

i) Semiconductores de brecha de energía directa: Es el tipo de semiconductor en donde la energía mínima de la banda de conducción como lo muestra la Fig. 2.2 c), caracterizado por el vector k_{min} , y la energía máxima de la banda de valencia, determinado por el vector k_{max} , están dispuestas por una línea vertical, por ejemplo el GaAs y InSb.

ii) Semiconductores de brecha de energía indirecta: Es el tipo de semiconductor, en donde la energía mínima de la banda de conducción, caracterizado por el vector k_{min} , y la energía máxima, de la banda de valencia, determinado por el vector k_{max} , como lo muestra la Fig. 2.2 a) y 2.2 b), están dispuestas por una línea no vertical, es decir están en puntos distintos de la zona de Brillouin (en donde $k_{min} \neq k_{max}$); por ejemplo: Si y Ge. Para este tipo de transiciones por absorción de fotones se necesita involucrar a los fonones [62].

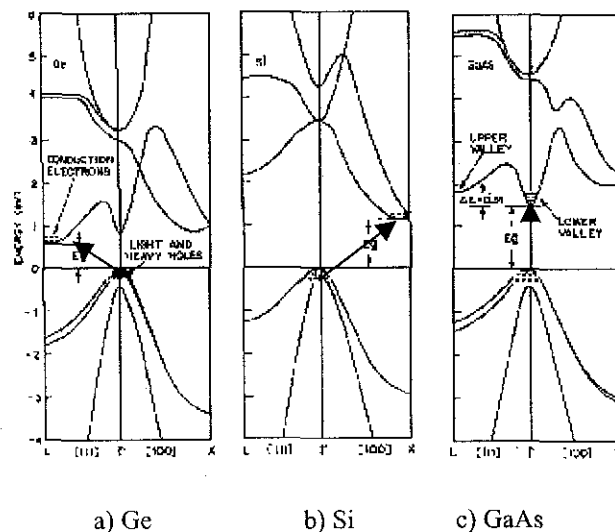


Fig.2.2 Transiciones indirectas.(Ge y Si) y directas (AsGa).[62]

Para el análisis de las transiciones directas (α_d), se utilizara la gráfica que involucra el coeficiente de absorción (α) elevado al cuadrado (α_d^2 , ubicado en el eje y), contra energía ($h\nu$, ubicado en el eje x), la cual se presentara como una línea de tendencia recta. Si prolongamos esta línea recta, hasta interceptar al eje de energía ($h\nu$), dará en forma directa el valor de la brecha de energía directa ($E_{g_{dir}}$). Es importante resaltar que las transiciones directas son procesos de primer orden e involucran solamente la absorción de fotones. Las transiciones directas tienen valores grandes de coeficientes de absorción $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [62].

Las transiciones indirectas son influenciadas por los fonones, los que son absorbidos o emitidos. El coeficiente de absorción para las transiciones indirectas (α_i) se obtendrá calculando la raíz cuadrada del coeficiente de absorción (α), [ref 63, pp 268,269]. Y de forma similar que en el caso anterior, la gráfica $(\alpha_i \text{ hc}/\lambda)^{1/2}$ contra $h\nu$ arrojará dos segmentos de línea recta, los cuales extrapolados al eje de energía o $h\nu$, interceptarán en los valores para la brecha de energía indirecta. El promedio de los valores de intersección a las dos líneas, será la brecha indirecta ($E_{g_{ind}}$).

En el caso de los semiconductores donde las transiciones son directas, pero involucran transiciones electrónicas de orbitales s en la banda de valencia a orbitales d en la banda de conducción, se clasifica esto como transiciones directas-prohibidas [ref 63, pp 268]. En este caso, la relación es lineal entre $(\alpha h\nu)^{2/3}$ y $(h\nu - E_{g_{dp}})$, de tal manera que la gráfica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ arroja los valores $E_{g_{dp}}$ al interceptarse en el eje $h\nu$ para $(\alpha h\nu)^{2/3} = 0$. Se reporta que este tipo de transiciones son comunes en semiconductores formados por elementos que involucrando orbitales s, p, d, f , etc. en las bandas de valencia y conducción, se espera este comportamiento en los compuestos ternarios formados por Tl-Sb-S, Tl-Bi-S, Tl-Cu-S y el cuaternario Tl-Bi-Sb-S discutidos en el capítulo III.

Las mediciones de las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia se hicieron en el intervalo espectral de 250 nm a 2500 nm en un espectrofotómetro *UV-3101 PC UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER* marca *SHIMADZU*. En la medición de la transmitancia (T%), se tomó como referencia al aire, y para la reflectancia especular (R%), se empleo un aditamento especial: *SPECULAR REFLECTANCE*

ATTACHEMENT P/N 206-14046 (ángulo de incidencia 5°). Se usa como referencia un espejo estándar de aluminio P/N 200-34449. El procedimiento de medición esta descrito en el **Apéndice B. 5**.

2.3.4 Propiedades eléctricas

En el presente trabajo las propiedades eléctricas se midieron con base en la prueba de fotorrespuesta; en donde se planea conocer la conductividad, que presente la película en obscuridad, bajo iluminación y su variación en el tiempo.

El proceso inicial del efecto de fotorrespuesta interna comienza con la absorción de un fotón con energía suficiente para excitar un electrón a la banda de conducción (transiciones 1, 2 de la fig. 2.3), o a niveles energéticos dentro de la brecha de energía (E_g), (transición 3). La transición 1 da lugar a la formación del par electrón-hueco, las transiciones 2 y 3 forman portadores solo de un signo e involucran niveles localizados en la brecha de energía. Estos provienen de las imperfecciones estructurales e impurezas presentes según los procesos o son agregados intencionalmente. [63].

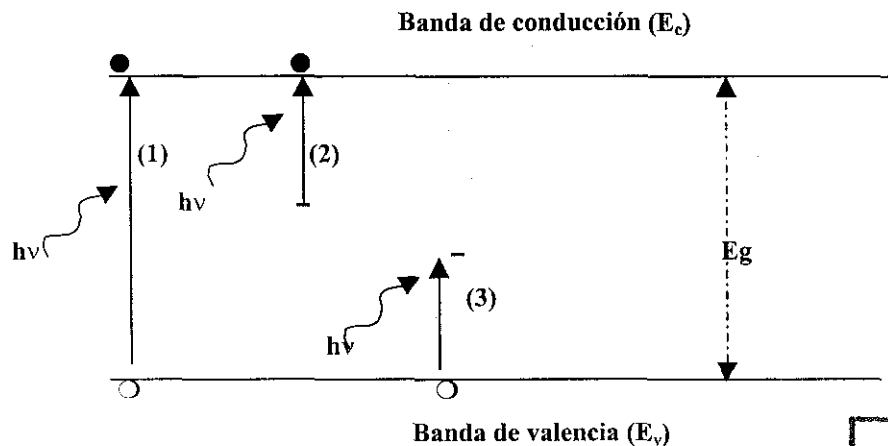


Fig.2.3 Esquema de transiciones ópticas posibles de un electrón. [63]

En la técnica de caracterización se aplicó un voltaje constante, utilizando una fuente de voltaje programable Kiethley 230 a dos electrodos de plata de pintados en la muestra, de 5 mm de largo por 5 mm de separación. La corriente eléctrica se mide con un electrometro digital Keithley 619. La fuente de voltaje y el electrometro utilizan interfaces IEEE-488.

Mediante la interface el voltaje aplicado puede ser programado desde la computadora (PC 286 IBM), en un rango de -100 V a 100 V; y la máxima corriente que puede manejar es de 10^{-2} A. Se hacen las mediciones de corriente en oscuridad (20 s) e iluminación (20 s), y otra vez en oscuridad (20 s), en un tiempo total de 60 segundos. Se estudia la fotocorriente proveniente de la generación de portadores en exceso en el período de iluminación y su decaimiento bajo oscuridad. Esto permite conocer el grado de sensibilidad (s) con base en la ecuación 2.11, que tiene el semiconductor a la luz. Además ayuda a determinar la cinética de generación y recombinación de portadores de carga del material en función de las condiciones de depósito y con tratamientos post-depósito.

$$s = \frac{I_{luz} - I_{obs}}{I_{obs}} \quad (2.11)$$

El procedimiento de la caracterización eléctrica de las películas delgadas se detalla en el **Apéndice B.6**.

2.4 Resultados y discusión

2.4.1 Crecimiento de las películas

El resumen de los resultados de baños prueba, que se utilizaron para obtener las películas delgadas del sulfuro de talio. Con sus respectivos crecimientos terminales, las características cualitativas y el rendimiento de cada uno de ellas se registran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Resumen de las características principales de las películas de sulfuro de talio, obtenidas de los baños de prueba.

FORMULA	COMPUESTO FORMADO *	CONDICIONES DE DEPOSITO Temperatura (° C), Duración de 24 h.	ESPESOR (µm)	*RENDIMIENTO (%)	OBSERVACIONES
A	Tl _x S _y	25	0.09	34	Películas uniformes color rojo por transmisión, con precipitado en el baño
B	Tl ₂ S	25	0.165	31.5	Película uniforme rojo intenso, con un poco de precipitado.
B	Tl ₂ S	35	0.353	67.5	Película uniforme, color rojo intenso opaca con precipitado escaso
B	Tl ₂ S	50	0.957	100	Película uniforme, color rojo, con casi nula precipitación
C	Tl _x S _y	25	0.07	13.4	Película uniforme, delgada, rojo- naranja, con un poco de precipitado.
D	Tl _x S _y	25	0.085	16.3	Película uniforme, roja cobriza, opaca, poca precipitación
E	Tl _x S _y	25	0.112	21.4	Película uniforme, roja cobriza, ligeramente reflectora
F	Tl _x S _y	25	1.1	100	Película uniforme, oscura, nulo precipitado.
O	Tl ₄ S ₃	25	0.2	75	Película uniforme, rojiza, poco precipitado
O	Tl ₄ S ₃	35	0.25	95	Película uniforme roja, poco precipitado, ligeramente oscura.
O	Tl ₄ S ₃	50°	0.27	100	Película uniforme, apariencia roja, nulo precipitado, ligeramente oscura.

Nota: El rendimiento calculado es aproximado, porque se considera una misma densidad (8.46 gr/cm³) para todas los casos. * Es indicado por el patrón de XRD

Las películas más importantes, por sus características en la aplicación con las multicapas son los obtenidos de los baños O y B. Las curvas de crecimiento de estos baños se muestran en la Fig. 2.4. Las películas de los Baños O y B, fueron las que presentaron mejor calidad de depósito, apariencia, que las otras películas. Estas películas fueron preparadas, a 25°C, 35 y 50°C.

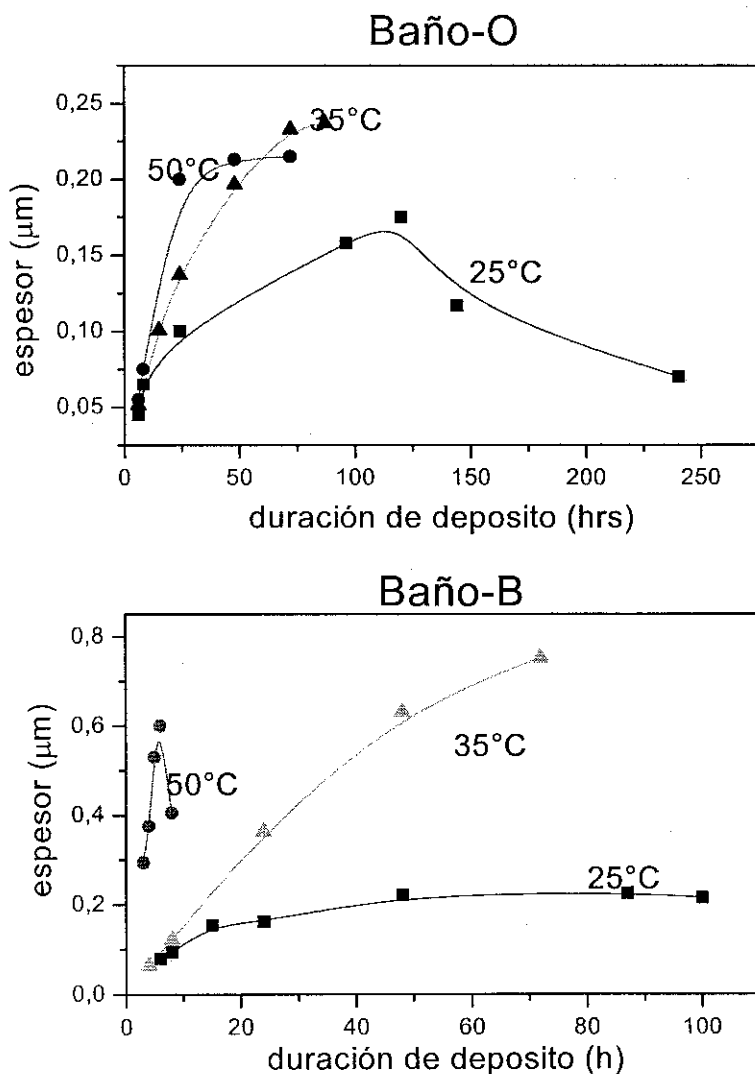


Fig. 2.4 Curvas de espesor de las películas delgadas contra duración del depósito, correspondientes a los baños: O y B a: 25°C, 35°C, y 50°C.

Como se muestra en la Fig. 2.4, el mayor crecimiento en menos tiempo de depósito, es el de las películas del Baño-B en depósito sencillo durante 6 h a 50°C, con un espesor de 0.6 μm . Esta película presenta el inconveniente de que es muy rugosa y al depositarse en otro baño, se disuelve muy fácilmente. Las películas que fueron buenas candidatas por sus características cualitativas, y que no se diluyeron en el baño subsecuente, fueron las depositadas en los baños O y B.

El depósito de la película de sulfuro de talio se realizó por depósito sencillo, doble y triple. Todas las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, sensibilizados por una capa delgada de ZnS (0.02 μm -0.04 μm) [58].

Las películas depositadas a 25°C en ambos baños crecieron muy lentamente, por lo cual, no fueron ampliamente investigadas, pero se investigaron en el depósito secuencial y de doble y triple depósito en los casos de los baños O y B depositados a 35°C y 50°C. Los resultados se presentan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Resumen de los espesores de las películas depositadas en los Baños O y B a 35°C y 50°C, sin hornear en depósitos: sencillo (24 h), doble (48 h), y triple (72 h).

Baño	Espesor (μm) a 35°C			Espesor (μm) a 50°C		
	(24 h)	(48 h)	(72 h)	(24 h)	(48 h)	(72 h)
O	0.13	0.23	0.35	0.25	0.45	0.63
B	0.27	0.55	0.75	0.60 (6 h)		

Las películas delgadas depositadas en el Baño-O, a 35°C, sin hornear en un depósito sencillo, tienen un espesor de 0.13 μm a 24 h, por doble depósito las películas crecen a un espesor de 0.23 μm a 48 h (24 h + 24 h), y con triple depósito se logra un espesor de 0.35 μm en 72 h (24 h + 24 h + 24 h). Se observó que las películas conservan las características estructurales de las películas obtenidas por depósito sencillo. La película es uniforme y tiene una superficie especularmente reflectiva. Se pueden hacer depósitos sucesivos en baños nuevos hasta alcanzar el espesor deseado sin problemas de desprendimiento.

Las películas delgadas del Baño-O depositadas a 50°C, se obtuvieron películas con espesores de 0.22 μm en un depósito sencillo de 24 h, son relativamente rugosas, opacas y presentan polvo en la superficie.

Se puede resumir el crecimiento de las películas de sulfuro de talio depositadas por los baños O y B en lo siguiente:

Las películas depositadas en el Baño-O a 50°C tienen un 59 % de crecimiento mayor respecto al mismo baño a 35°C, en el intervalo de 24 h.

Las películas del Baño-B depositadas a 50°C durante 6 h tienen una tasa de crecimiento mayor en un 45 %, comparado con las depositadas a 35°C en 24 h.

La razón de crecimiento de las películas del Baño-B, respecto a las películas del Baño-O es del 48 % más en un mismo intervalo de tiempo 24 h. Esto se espera debido al doble del volumen del reactivo de los iones de talio contenidos en el Baño-B, respecto al Baño-O.

El mejor baño en relación al volumen de reactivo utilizado, desde el punto de vista de los iones Tl^+ (2.5 ml, 0.2 M), respecto al espesor obtenido (0.22 μm), es el Baño-O depositado a 50°C en 24 h.

2.4.2. Estructura Cristalina

En las Fig. 2.5 y 2.6 se observa la cristalinidad de los patrones de difracción de rayos-X (XRD), de las películas delgadas depositadas en el Baño-O, a temperatura 35°C. Tal como es preparada o sin hornear, la película presenta una cristalinidad no definida (Fig. 2.5). Al hornear la película a 135°C y 200°C, los patrones de XRD, muestran picos pertenecientes a Tl_4S_3 (JCPDS 43-1067). No descartamos la posibilidad de que algún otro compuesto este simultáneamente presente en la película, dado que no hay correspondencia al 100 % del patrón al estándar Tl_4S_3 . Al hornearse a temperaturas superiores a los 280°C y menores a 350°C, los patrones de XRD muestran picos bien definidos, correspondientes al mineral carlinite (JCPDS 29-1344), con composición Tl_2S .

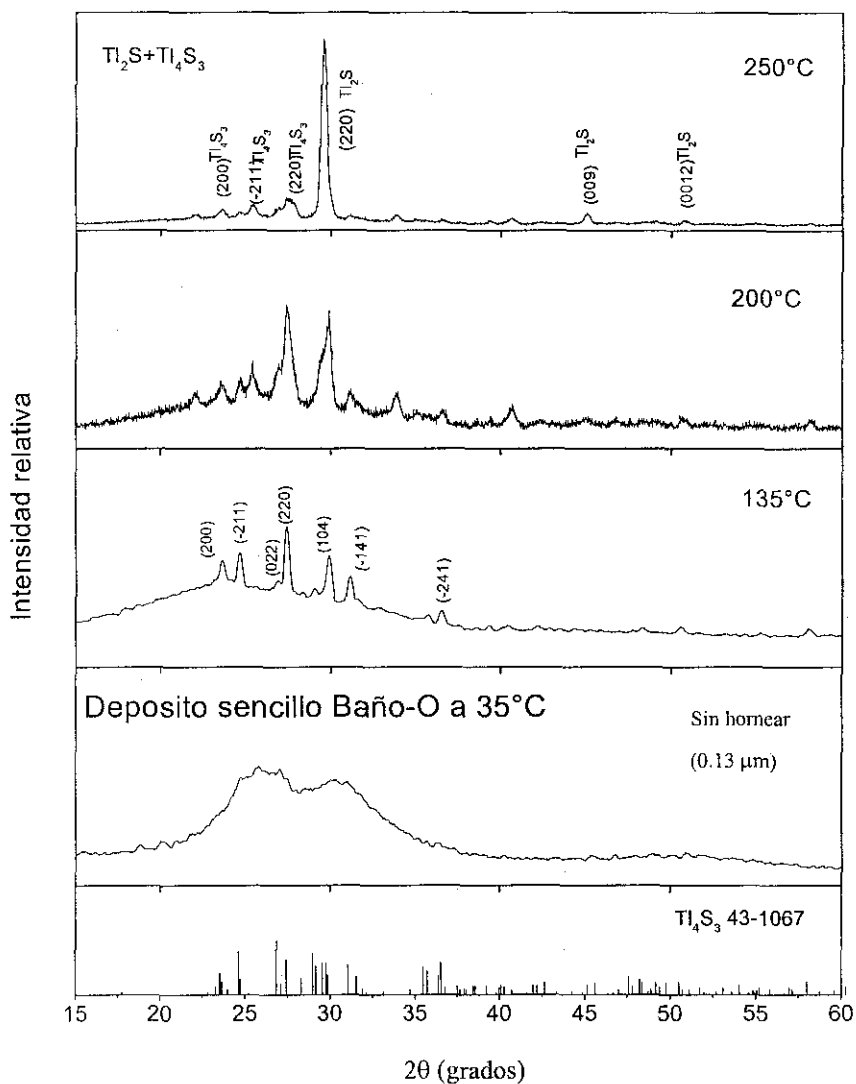


Fig. 2.5 Patrones de XRD de las películas depositadas en el Baño-O sin hornear y horneadas a: $135^\circ C$, $200^\circ C$, $250^\circ C$.

Como se muestra en las Fig. 2.5 y Fig. 2.6, es claro que ocurre la conversión de las películas de Ti_4S_3 a Ti_2S , y esto involucra la pérdida de azufre. Se confirmó esta pérdida a través de la determinación de la razón de picos de azufre en los espectros de fluorescencia de rayos-X (XRF) de la película sin hornear y horneadas a $300^\circ C$. La razón es del 0.7

(experimental), que se aproxima a 0.67 (2/3), la pérdida que se esperaba en la conversión del Tl_4S_3 a Tl_2S . La película horneada a 300°C en un espacio cerrado por una cubierta de vidrio y en una atmósfera de nitrógeno a presión de 300 mTorr muestra una inhibición en la pérdida de azufre. La película retiene parcialmente la fase Tl_4S_3 además de la de Tl_2S , como se observa en la Fig. 2.6.

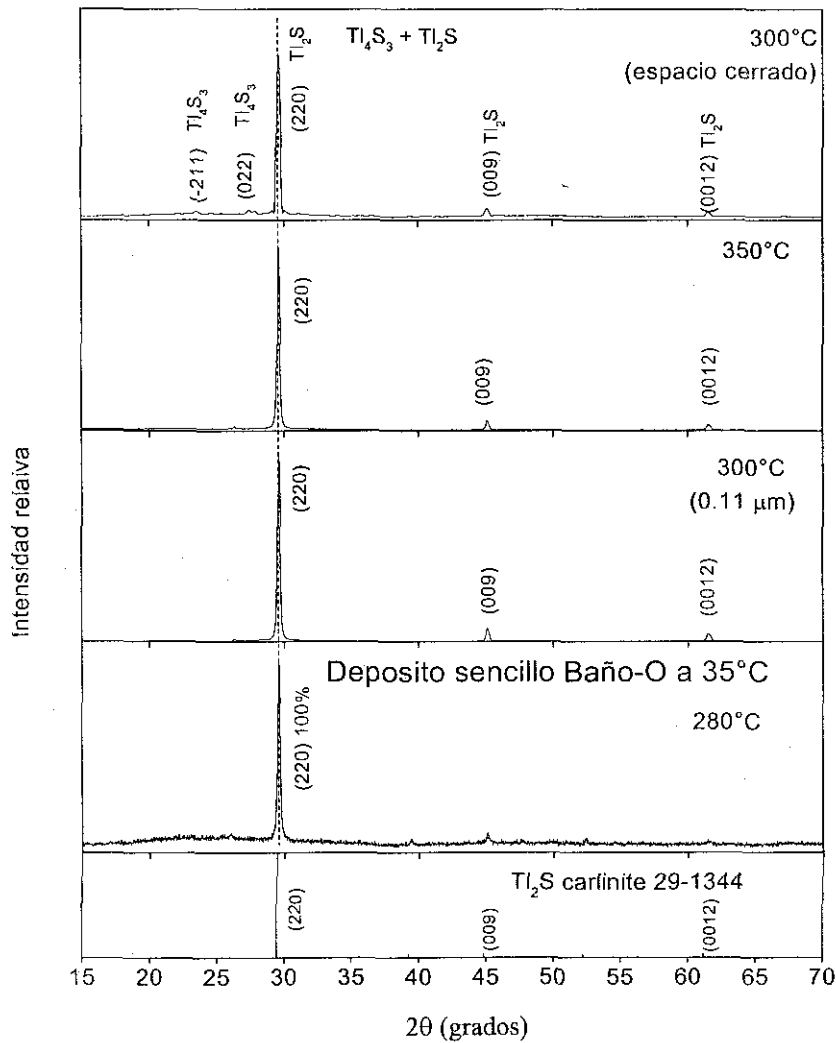


Fig. 2.6 Patrones de XRD de las películas depositadas en el Baño-O, horneadas a 280°C , 300°C , 350°C , y a 300°C en un horno especial a espacio cerrado. En todas las muestras está presente la estructura Tl_2S .

Las películas obtenidas del doble y triple depósito, del Baño-O se comportan de manera casi similar que las del primer depósito, excepto que en el triple depósito se observa que la conversión del Tl_4S_3 al Tl_2S no es total, quedando trazas de la fase Tl_4S_3 , debido al espesor mayor. Se observan estos aspectos en los respectivos patrones de XRD de las películas a las condiciones de horneado presentadas en las Fig. 2.7 y Fig. 2.8.

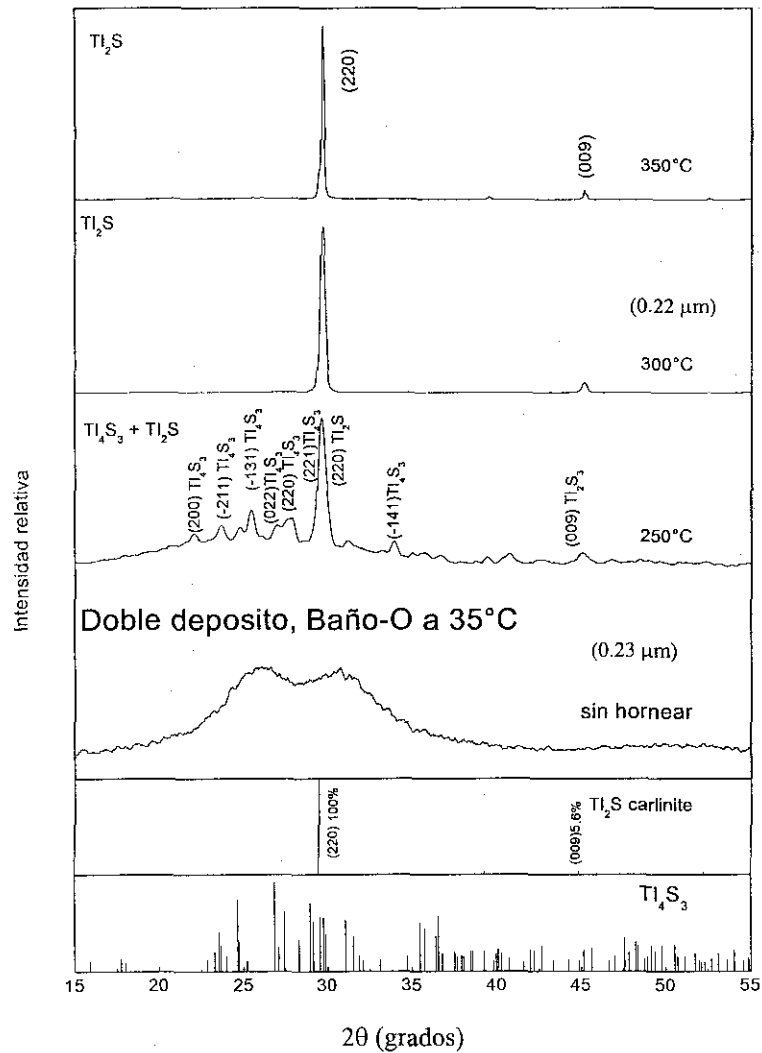


Fig. 2.7. Patrones XRD de las películas delgadas del doble depósito del Baño-O a 35°C, sin hornear y horneadas a: 250°C, 300°C y 350°C presentan las estructuras Tl_4S_3 y Tl_2S similares al depósito sencillo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

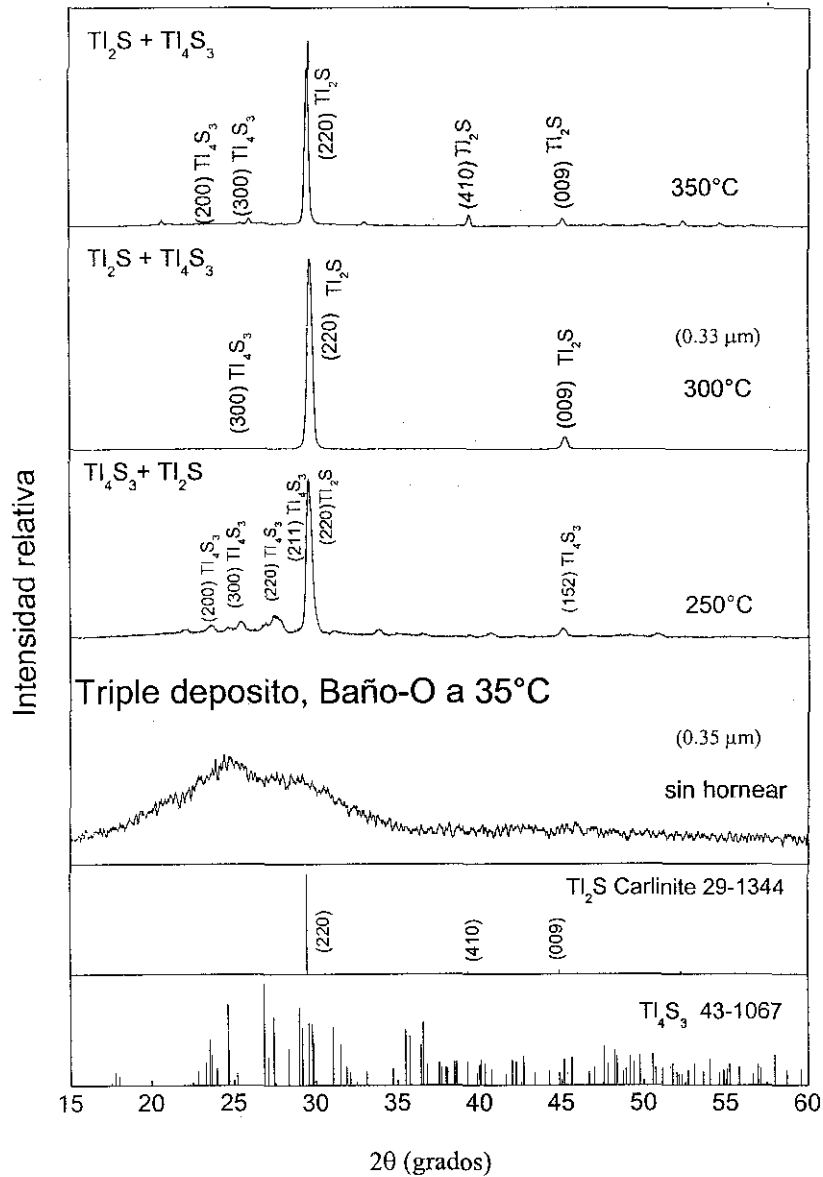


Fig. 2.8. Patrones XRD de las películas delgadas del triple depósito del Baño-O a 35°C, sin hornear y hornear a 250°C, 300°C y 350°C presentando las estructuras de Ti_4S_3 y Ti_2S .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las películas obtenidas del Baño-O a temperaturas de 50°C en un depósito sencillo de 24 h tienen una mejor cristalinidad sin hornear en comparación con las depositadas a 35°C, como lo representa la Fig. 2.9. El patrón muestra la presencia de la estructura Tl_4S_3 ; el pico debido a la reflexión de Bragg de los planos (022), a $2\theta = 27.3^\circ$ es claramente identificable. Al hornearse a 250°C en atmósfera de nitrógeno (300 mTorr), se observa la conversión parcial hacia la estructura Tl_2S , con la aparición del pico correspondiente (220) a $2\theta = 29.45^\circ$ de Tl_2S -Carlinite (JCPDS-29-1344). En los patrones de rayos-X se observa que las películas se convierten totalmente a Tl_2S al hornearse a 300°C, con los picos correspondientes al mineral carlinite (Tl_2S), en intensidades y posiciones.

Como se observa en la Fig. 2.9, las películas del doble (0.23 y triple depósito) obtenidas del Baño-O a 50°C, conservan casi las mismas características que el depósito sencillo. Al hornearse a las mismas temperaturas; las películas gruesas obtenidas en el triple depósito conservan la fase Tl_4S_3 , aún a 300°C.

En películas gruesas la conversión no es completa, excepto con una duración prolongada de mínimo 2 h.

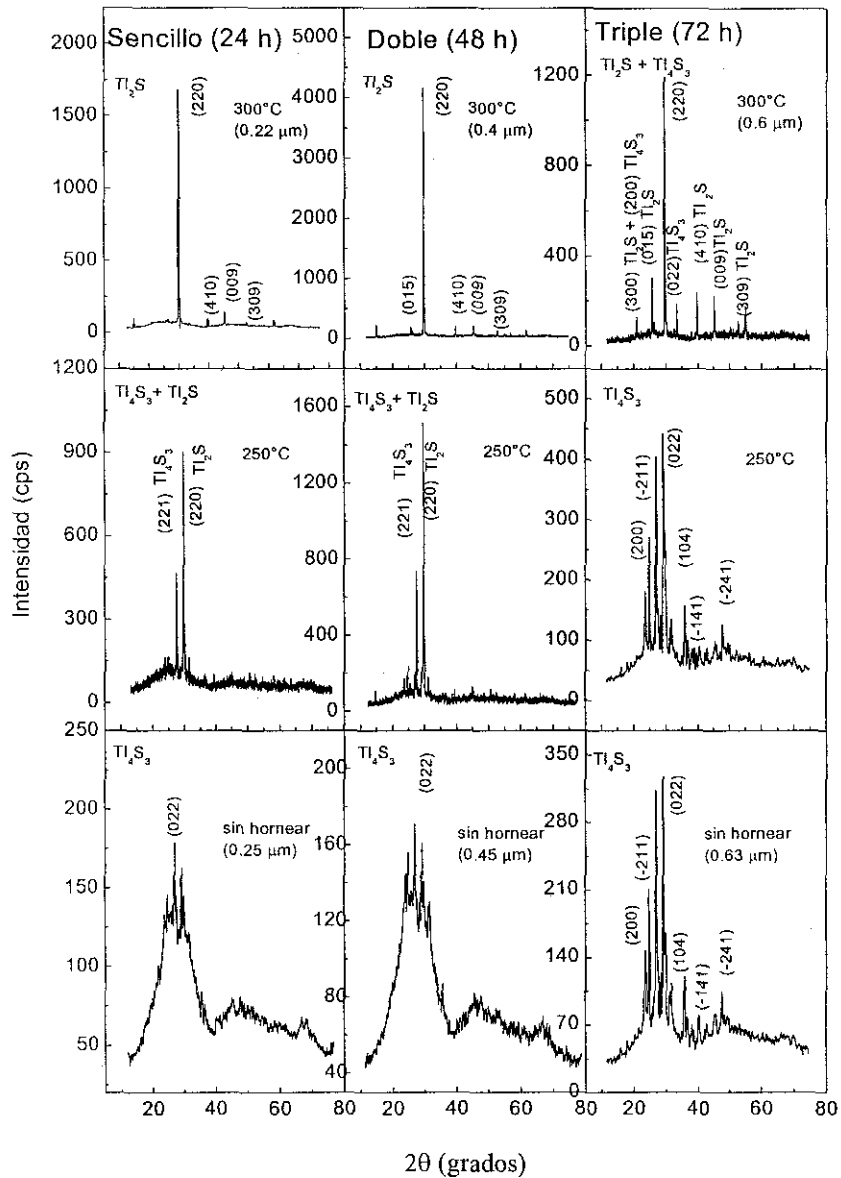


Fig. 2.9 Patrones XRD de las películas depositadas en el Baño-O a $50^\circ C$. Los espesores de la película obtenidos en el depósito sencillo a 24 h es de $0.22 \mu m$, por doble depósito (24 h + 24 h), es de $0.4 \mu m$, y del triple depósito (3 x 24 h) es de $0.6 \mu m$. En todos los casos los espesores fueron medidos después de haberse hornado a $300^\circ C$, por 1 h.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se observa que al aumentar el espesor, aumenta la intensidad de los picos, como se observa en el caso del doble depósito, pero no, en el triple depósito, a causa de que la película no cambio totalmente a la estructura Tl_2S .

Como se observa en los patrones de XRD de la Fig. 2.10, la formación de las películas delgadas depositadas a $35^{\circ}C$ en el Baño-B, con un depósito sencillo de 24 h es del tipo Tl_2S . Estas películas presentan una cristalinidad mucho mayor que las del Baño-O depositadas a $35^{\circ}C$ (Fig. 2.5). Horneadas a $250^{\circ}C$, la cristalinidad se mejora y la intensidad de los picos aumenta. Sin embargo a $300^{\circ}C$ la película comienza a sublimarse, y se observa que al medir los espesores sin hornear ($27 \mu m$) y horneada a $300^{\circ}C$ ($25 \mu m$) tienen espesores distintos, indicando la perdida del material. La intensidad de los picos disminuye, pero sigue conservando la estructura correspondiente del mineral carlinite (Tl_2S).

Las películas delgadas del Baño-B a $35^{\circ}C$ en doble y triple depósito conservan la misma fase cristalina del depósito sencillo, con la diferencia de que van teniendo un aumento en la intensidad de los picos, al hornearse a $250^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$, porque el espesor aumento de $0.50 \mu m$ a $0.68 \mu m$.

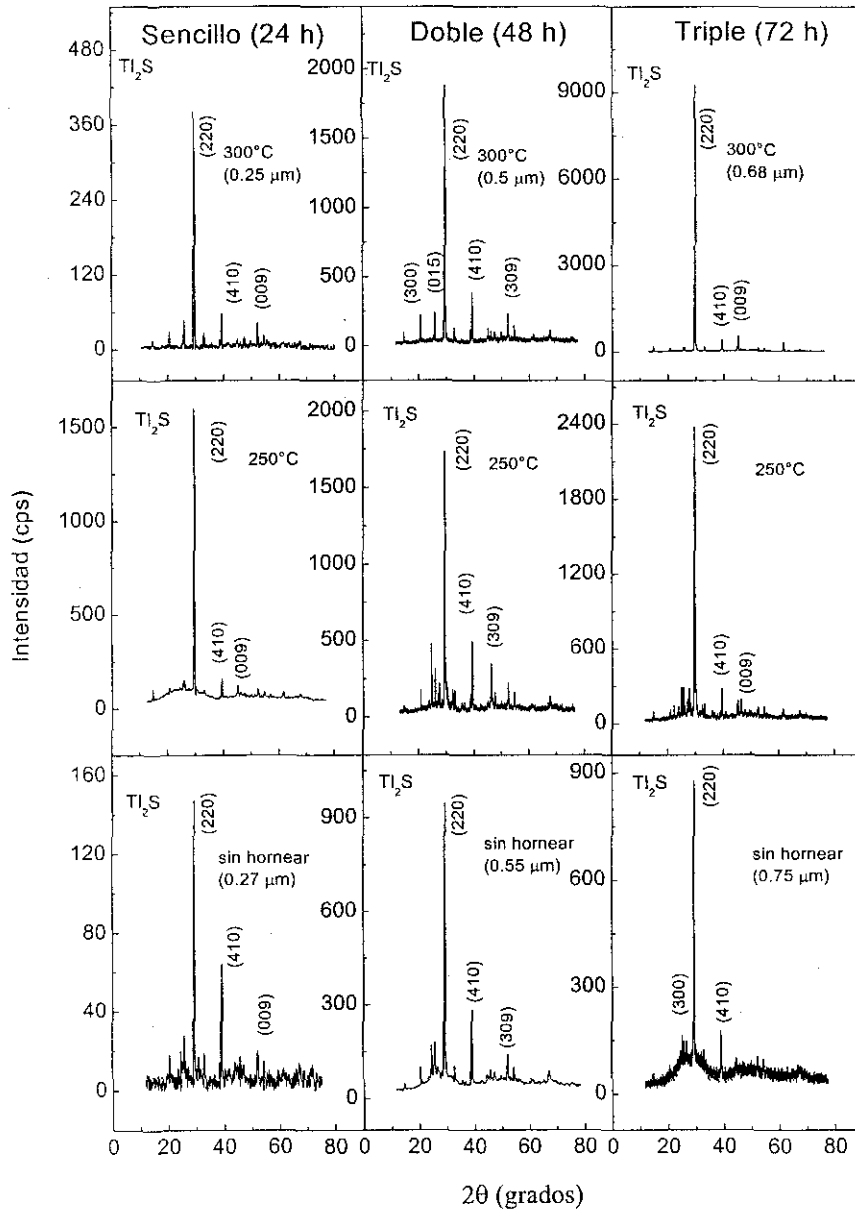


Fig.2.10. Patrones de XRD de las películas delgadas depositadas en el Baño-B a 35°C en un depósito sencillo de 24 h con espesor de 0.27 μm ; doble depósito a 48 h (2x24 h) con espesor de 0.55 μm , y triple depósito de 72 h (3 x 24 h) con espesor de 0.75 μm .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se observa en los patrones de XRD de las películas delgadas del Baño-B a 50°C, una cristalinidad mayor, que las depositadas en el mismo baño a 35°C. Al hornear a 250°C la cristalinidad mejora, pero igual que en las que se depositaron a 35°C, hay una pérdida de material a 300°C, que resulta en una disminución en la intensidad de los picos. Tal como es depositado y hornearadas, las películas poseen la composición Ti_2S .

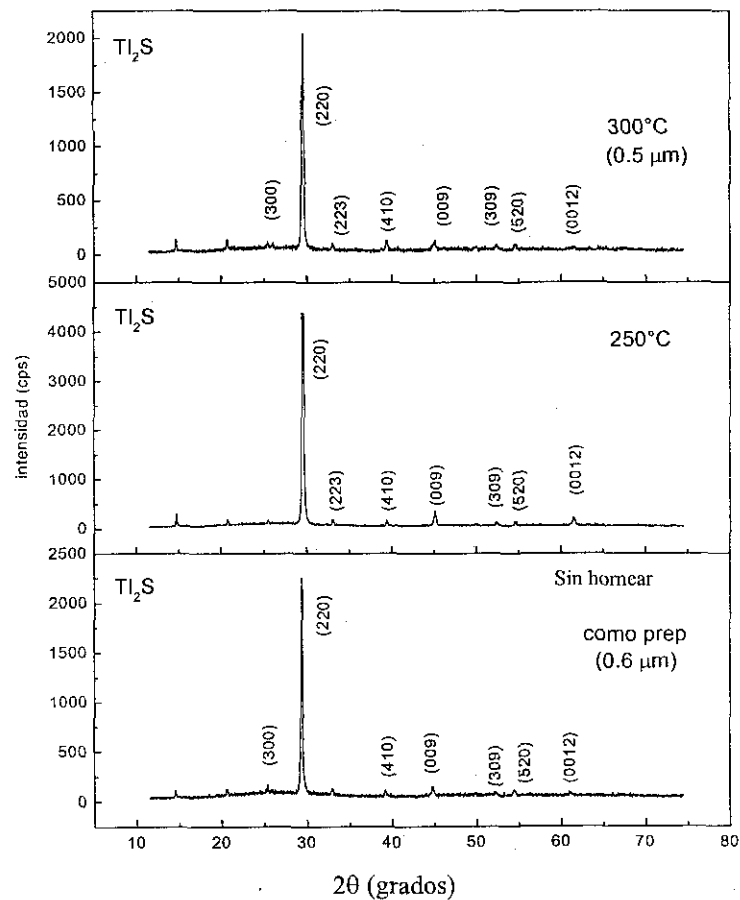


Fig. 2.11. Patrones XRD de las películas depositadas en el Baño-B a 50°C, en un depósito sencillo de 6 h.

A través de los picos de XRD, se puede tener un cálculo aproximado del tamaño de grano (D) de la fase cristalina, según la ecuación de Scherrer. Se realizó el cálculo únicamente para el pico de mayor intensidad, en todos los casos. Estos resultados se resumen en la Tabla 2.6.

El diámetro del grano cristalino (D) es:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.12)$$

En donde $\lambda = 0.15406$ nm, es la longitud de onda de rayos-x, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho del pico, a la mitad de la intensidad máxima del mismo, medida en radianes.

En la Tabla 2.6, se hace un resumen de las características más importantes de los patrones de XRD antes descritos, tales como: la estructura cristalina, constantes de red y tamaño de grano correspondientes, de las películas depositadas en los Baños O y B; sin hornear y horneadas a 250°C y 300°C. Se presentan los resultados sobre las películas delgadas obtenidas por depósito sencillo (1er, 24 h), doble depósito (2do, 24 h +24 h), y triple depósito (3er, 3 x 24 h).

Como se observa en la Tabla 2.6, los tamaños de grano del compuesto Tl_2S de las películas depositadas en el Baño-O presentan un incremento al aumentar la temperatura de horneado con excepción del triple depósito a 50°C, horneado a 300°C, debido a que la película no ha cambiado totalmente a la fase Tl_2S , y el tamaño de grano es igual que el de las películas horneada a 250°C. En el caso de las películas delgadas del Baño-B, depositadas 35°C y 50°C, en depósito sencillo y horneadas a 300°C, se observa que el tamaño de grano disminuye de 44 nm a 31 nm, a causa de la que las películas son más rugosas que las del Baño-O, y tiende a favorecer la sublimación de las mismas a 300°C, disminuyendo el espesor.

Tabla 2.6. Resumen de las características según patrones de XRD de las películas, depositadas en los Baños O y B: tal como preparadas, horneadas a 250°C y 300°C, de las películas obtenidas por depósito sencillo (24 h), doble (48 h), y triple (72 h).

Baño	Estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de grano D (nm); películas depositadas a 35°C.			Estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de grano D (nm); películas depositadas a 50°C.				
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h		
O	Prep.	Estructura no definida	Estructura no definida	Estructura no definida	Prep.	Tl ₄ S ₃ * D: 26	Tl ₄ S ₃ D: 21.3.	Tl ₄ S ₃ D: 22
	250°C	Tl ₄ S ₃ D:41	Tl ₄ S ₃ D:18	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S. D:51	250°C	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S. D: 39	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S. D: 37	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S D:32
	300°C	Tl ₂ S** D: 39	Tl ₂ S D: 54	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S. D: 61	300°C	Tl ₂ S D: 56	Tl ₂ S D:58.6	Tl ₄ S ₃ + Tl ₂ S. D: 32
B	Prep.	Tl ₂ S D: 18	Tl ₂ S D:37	Tl ₂ S D:39	Prep.	Tl ₂ S D: 43		
	250°C	Tl ₂ S D:44	Tl ₂ S D:36	Tl ₂ S D:27	250°C	Tl ₂ S D:40		
	300°C	Tl ₂ S D: 31	Tl ₂ S D:43	Tl ₂ S D:53	300°C	Tl ₂ S D: 32		

*Tl₄S₃ JCPDS 43-1067; Monoclinica: a = 0.77 nm, b = 1.3 nm, c = 0.79 nm.

**Tl₂S JCPDS 29-1344; Rhombohedral: a = 1.21 nm, c = 1.81 nm.

Resumen de los resultados de la caracterización estructural

Las películas de sulfuro de talio depositadas en el Baño-O a 35°C, sin hornear presentan poca cristalinidad. Horneadas a 135°C, tienen una cristalinidad de acuerdo a los XRD es tipo Tl_4S_3 . A 300°C las películas cambian totalmente a Tl_2S , y esta conversión es acompañada por la pérdida de azufre, confirmado por XRF.

Las películas de sulfuro de talio depositadas en el Baño-O a 50°C sin hornear presentan un patrón de XRD del tipo Tl_4S_3 . Horneadas a 250°C, los patrones de XRD indican la composición $Tl_4S_3 + Tl_2S$. A 300°C las películas obtenidas en el depósito sencillo y doble depósito, cambian totalmente a Tl_2S . En las del triple depósito, retienen parcialmente la fase Tl_4S_3 asociado a la falta de pérdida de azufre en la película por su mayor espesor.

Las películas de sulfuro de talio depositadas en el Baño-B a 35°C, sin hornear presentan un patrón de XRD definido, del Tl_2S . Horneadas a 250°C aumentan su cristalinidad. Así las películas sin hornear y horneadas conservan la estructura Tl_2S .

Las películas de sulfuro de talio depositadas en el Baño-B a 50°C sin hornear presentan un patrón de XRD bien definido del tipo Tl_2S , y su cristalinidad es mayor comparadas con las películas del mismo baño depositadas a 35°C. Horneadas a 250°C y 300°C las películas aumentan en su cristalinidad.

2.4.3 Propiedades ópticas

En esta sección se presentan solo las características de transmitancia óptica y reflectancia especular de las películas delgadas de sulfuro de talio, del Baño-O a 50°C, dado que fue la película que más se adecuó a los conceptos de análisis definidos anteriormente en la sección 2.3.3.

Se realizaron mediciones de transmitancia y reflectancia de las películas horneadas a 300°C (estructura Tl_2S) del Baño-O a 50°C con un espesor de 0.22 μm , en depósito sencillo de 24 h. Los resultados se dan en la Fig. 2.12,. La transmitancia fue corregida para compensar la reflectancia.

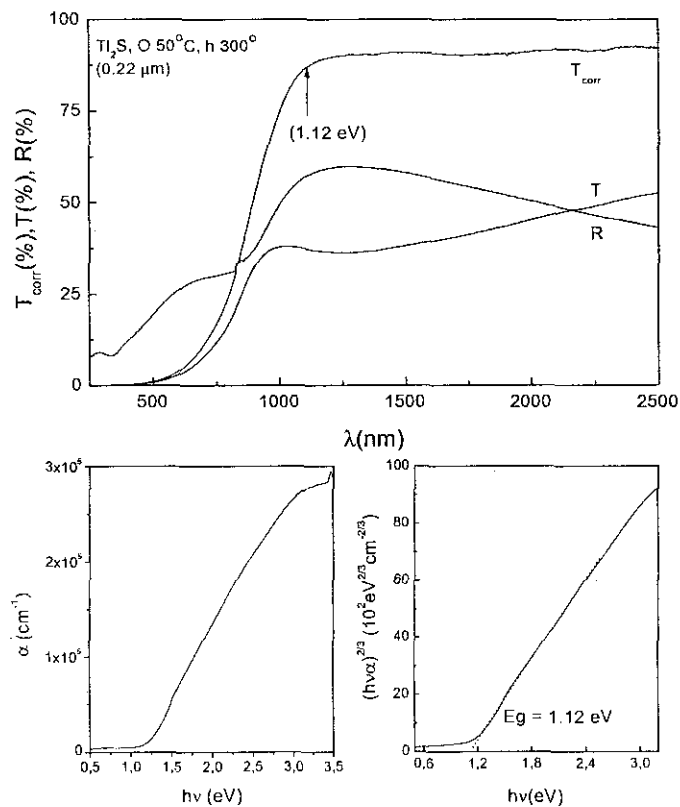


Fig. 2.12 Características ópticas de las películas del depósito sencillo, del Baño-O, depositadas a 50°C y horneadas a 300°C.

En la gráfica α^2 contra $h\nu$ de la Fig. 2.12 puede apreciar la posibilidad de que la brecha sea de 1.12 eV, debido a las transiciones directas prohibidas. La correspondencia de este valor de energía a la longitud de onda en la cual comienza la absorción óptica, así mismo el valor de $\alpha \propto 10^5 \text{ cm}^{-1}$ apoyan esta suposición.

Dado al limite de tiempo que concierne al presente trabajo, la película delgada de Tl_2S no se analizó más a fondo en las características ópticas, porque el objetivo principal de la presente tesis se centra en la preparación de los compuestos ternarios y no solo del Tl_2S .

2.4.4 Propiedades eléctricas

Con los resultados de la corriente en obscuridad obtenidos de la medición de fotorrespuesta, se calculó la resistividad del material, y con el inverso de la misma, se obtuvo la conductividad eléctrica de las diferentes películas delgadas de sulfuro de talio sujeto a diferentes temperaturas de horneado.

Para determinar el tipo de conductividad de las películas, se utilizó la prueba de la punta caliente. Una punta caliente que toca a un semiconductor tipo-n, adquiere un potencial positivo respecto a un contacto a temperatura ambiente colocado sobre el mismo material. En este caso se utilizó una secadora de aire caliente para elevar la temperatura alrededor de 50°C , de la punta positiva del multímetro, al colocar de punta sobre la superficie de la muestra, se indicó un potencial negativo para la punta. Con esto se confirmó, que el tipo de conductividad de las películas delgadas de sulfuro de talio (Tl_2S) son de tipo-p, en todos los casos de las películas horneadas a 300°C , y con una resistividad menor a $6 \text{ M}\Omega$.

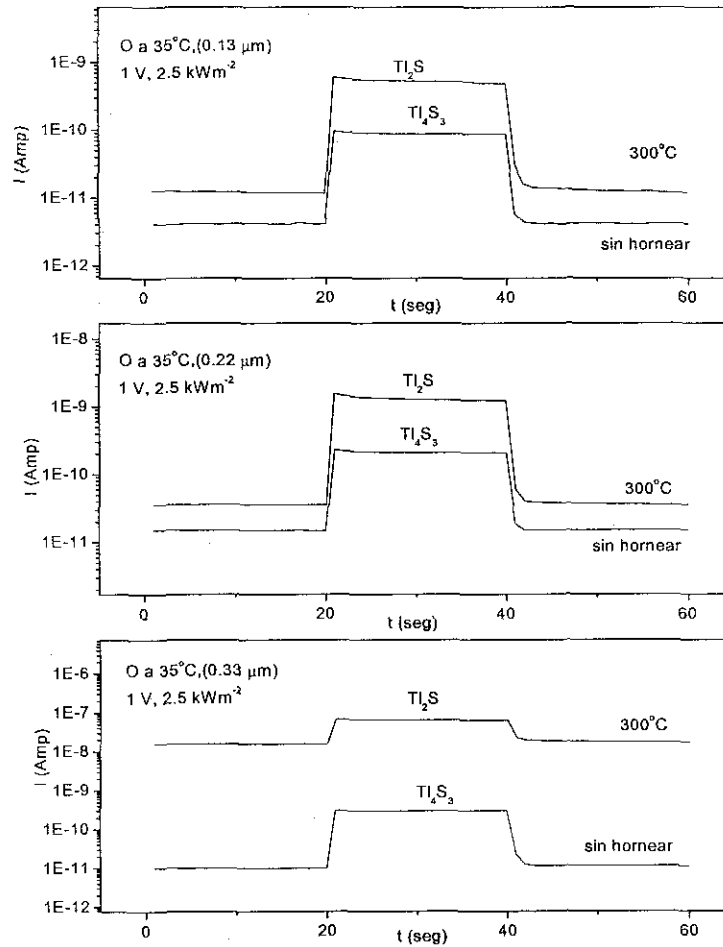


Fig. 2.19. Fotorrespuesta de las películas del sencillo, doble y triple depósito, Baño-O, a 35°C, sin hornear y medida después de haberse horneado a 300°C.

Los resultados de las mediciones de fotorrespuesta de las películas de sulfuro de talio del Baño-O a 50°C, en un depósito sencillo, doble y triple, se muestra en la Fig. 2.20. Se

puede observar que la corriente en las películas horneadas aumenta de acuerdo al aumento del espesor, como en el caso anterior, por el cambio de cristalidad.

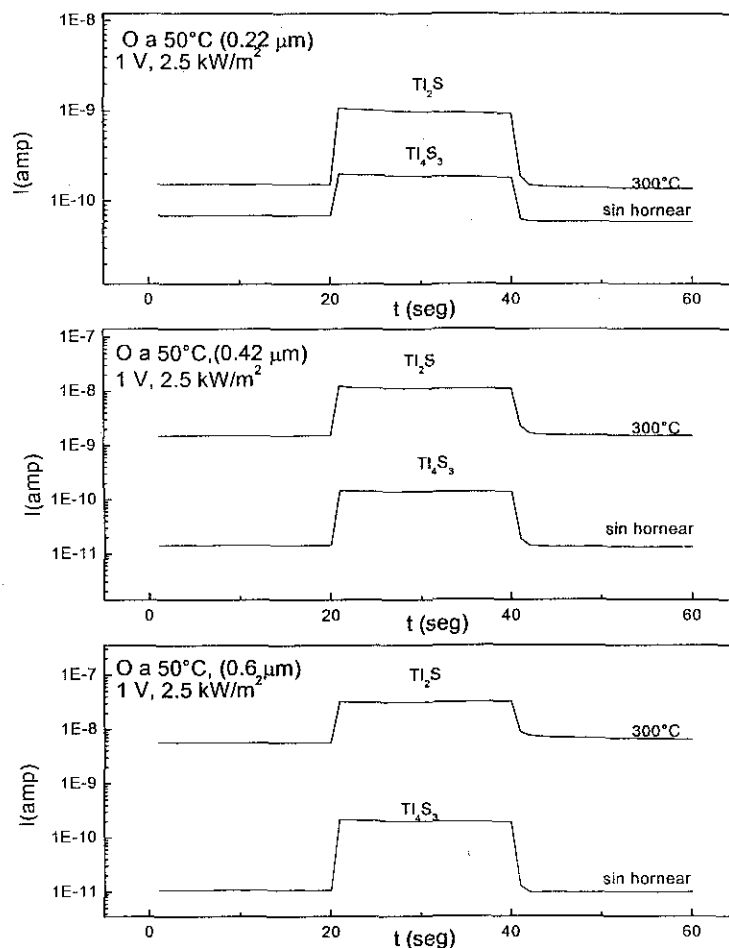


Fig. 2.20. Fotorrespuesta de las películas del sencillo, doble y triple depósito, Baño-O, a 50°C. Como preparadas y después de haberse horneado a 300°C.

Los resultados de las mediciones de fotorrespuesta de las películas de sulfuro de talio del Baño-B a 35°C, en un depósito sencillo, doble y triple, se muestra en la Fig. 2.21. y la de las películas delgadas depositadas a 6 h en el Baño-B a 50°C en la Fig. 2.22.

En las figuras se observa que al hornearlas, la corriente aumenta por varios ordenes de magnitud, pues como se observa en los patrones de rayos-X, al hornearse, la cristinidad de la película aumenta y por tanto aumenta la conductividad. Cabe mencionar que en este

tipo de películas al hornearse a 300°C hubo una disminución del espesor, esta pérdida fue del 10 – 20% del espesor original de la película. Como resultado, la corriente observada en la película de 0.75 μm de espesor original es menor que en la de 0.55 μm .

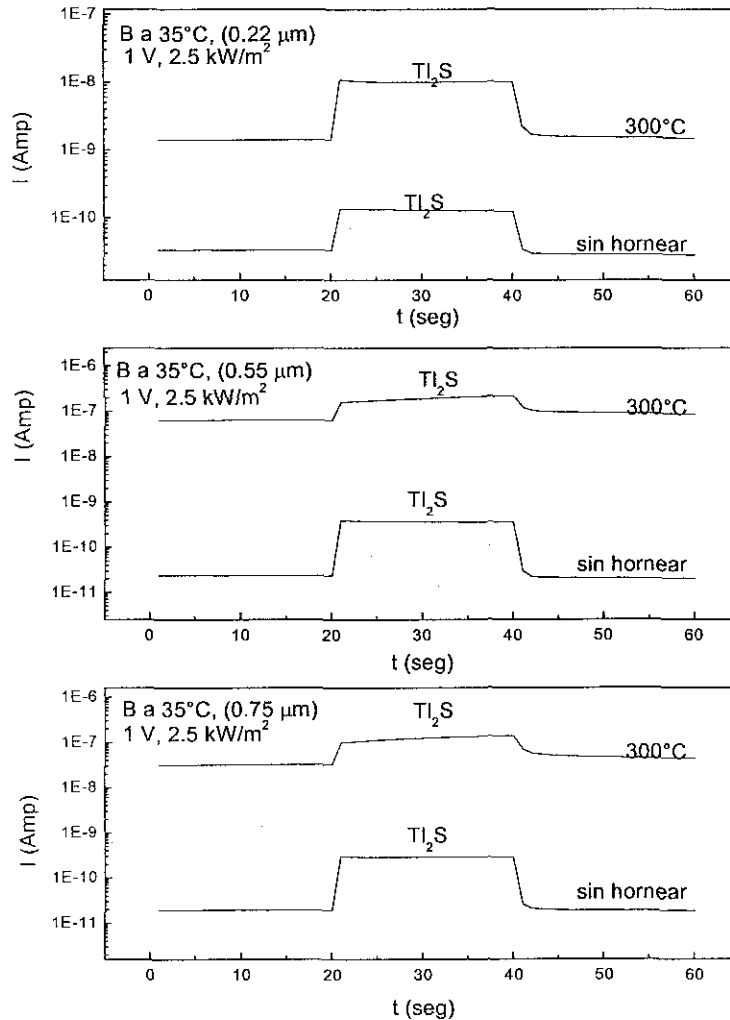


Fig. 2.21. Fotorrespuesta de las películas del sencillo, doble y triple depósito, Baño-B, a 35°C. Sin hornear y después de haberse hornado a 300°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

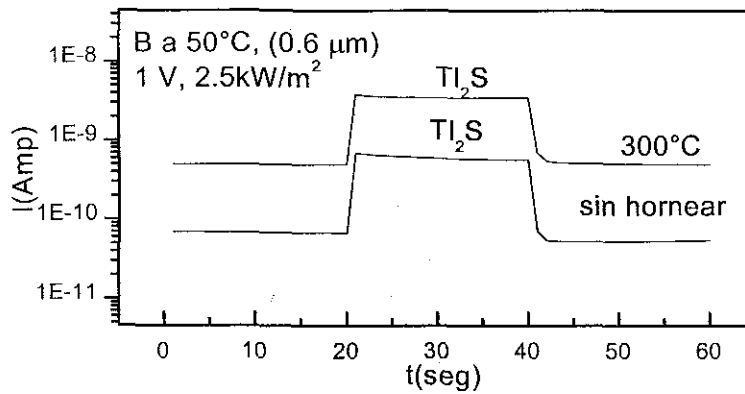


Fig. 2.22. Fotorrespuesta de las películas del deposito sencillo (6 h); Baño-B, a 50°C. Sin hornear y después de haberse horneado a 300°C.

La conductividad de las películas delgadas de sulfuro de talio, depositadas en los baños -O y B, a temperaturas de 35°C y 50°C se resume en la tabla 2.7. En esta tabla se puede observar como varia la conductividad de las películas en un intervalo de 10^{-7} a 10^{-5} $(\Omega\text{cm})^{-1}$ sin hornear, y de 10^{-6} a 10^{-3} $(\Omega\text{cm})^{-1}$ después de haberse horneado a 300°C. El aumento de la conductividad con el espesor, está asociado al aumento de la cristalinidad y transformación del material Tl_4S_3 al Tl_2S . Este aspecto es reconocido ampliamente en películas delgadas semiconductoras.

Tabla 2.7 Conductividad de las películas delgadas de sulfuro de talio, depositadas en los baños O y B, a temperaturas de 35°C y 50°C

Conductividad Eléctrica Baño	Películas depositadas a 35°C, con conductividad eléctrica $(\Omega\text{cm})^{-1}$, tipo-p.			Películas depositadas a 50°C, con conductividad eléctrica $(\Omega\text{cm})^{-1}$, tipo-p.				
	24 h	48 h	72 h.	24 h	48 h	72 h.		
O	Prep.	6.6×10^{-7}	2.2×10^{-6}	1.0×10^{-5}	Prep.	5.2×10^{-6}	5.3×10^{-7}	1.3×10^{-6}
	300°C	1.6×10^{-6}	1.8×10^{-5}	9.3×10^{-5}	300°C	1.1×10^{-5}	5.7×10^{-5}	1.4×10^{-4}
B	Prep.	2.0×10^{-6}	6.4×10^{-7}	3.9×10^{-7}	Prep.	1.7×10^{-6}		
	300°C	9.8×10^{-5}	1.8×10^{-3}	6.5×10^{-4}	300°C	1.5×10^{-5}		

2.4.5 Análisis y discusión de los resultados del capítulo II

Como se puede observar en la gráfica de la Fig. 2.4, el crecimiento de las películas delgadas de sulfuro de talio de los baños O y B seleccionados para este estudio se comportaron de acuerdo a los criterios de la técnica de Depósito por Baño químico. A medida que aumento la temperatura, disminuyo el tiempo de depósito; y al aumentar la concentración de las fuentes de iones de Tl^+ y S^{2-} , se aumento el espesor de la película. Se observó que el crecimiento de las películas del Baño-O a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$ fue uniforme y limpio (casi como un espejo); se obtuvieron espesores desde $0.13 \mu m$ (24 h, $35^{\circ}C$) hasta $0.63 \mu m$ (72 h, $50^{\circ}C$). En las películas delgadas del Baño-B a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$ se aumentó la concentración de las fuentes Tl^+ y S^{2-} , y a causa de esto se acelero el depósito de las películas delgadas pero fueron más rugosas, respecto a las del Baño-O. Se obtuvieron espesores de las películas desde $0.27 \mu m$ (24 h, $35^{\circ}C$) hasta $0.75 \mu m$ (72 h, $35^{\circ}C$). Las películas del Baño-B a $50^{\circ}C$ se alcanzo un espesor de $0.6 \mu m$ en 6 h.

Como se detalla en la Tabla 2.6 las características de los patrones de rayos-X de las películas de sulfuro de talio pueden tener dos fases cristalinas: Tl_4S_3 y Tl_2S , dependiendo del tipo de baño, espesor de la película y temperatura de horneado. En las películas del Baño-O depositado a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$, se observó que tal como preparadas las películas no tenían una cristalinidad definida, pero al hornearse a $135^{\circ}C$, se define la fase Tl_4S_3 y a medida que se aumenta la temperatura de horneado a $300^{\circ}C$ cambia a la fase Tl_2S . En espesores mayores a $0.45 \mu m$, el horneado a $300^{\circ}C$ la conversión no fue total a Tl_2S y el tamaño de grano no aumento. En las películas delgadas de sulfuro de talio depositadas en el Baño-B a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$ se depositan directamente en la fase Tl_2S , y al hornear la película mejora la cristalinidad, pero se sublima parte de la película, afectando con esto también el tamaño de grano.

Las propiedades ópticas que se observaron en las películas del Baño-O a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$, tienen una brecha directa prohibida de 1.12 eV. A causa de que el modelo que describimos en 2.3.3, no se aplicó a las películas del Baño-B, por su naturaleza rugosa no fue posible analizarlas.

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas de sulfuro de talio depositadas en los baños O y B a $35^{\circ}C$ y $50^{\circ}C$, son resumidas en la Tabla 2.7. Ahí se puede apreciar que

la variación de la conductividad en los baños varia alrededor de un orden de magnitud al hornearse, y al aumentar el espesor de la película puede variar hasta dos ordenes de magnitud. Por ejemplo en las películas obtenidas en el Baño-O a 35°C y 50°C varia de $6.6 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (35°C, 24 h, 0.13 μm ,) a $1.4 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ (50°C, 72 h, 0.6 μm , Tl_2S). Así se comprueba la relación que existe entre el aumento del espesor, cristalinidad y tamaño de grano de las películas de sulfuro de talio, con el aumento de la conductividad.

2.5. Conclusiones del capítulo II

En este capítulo se desarrolla por la técnica de Depósito Químico, las condiciones de depósito y tratamientos pos-depósito para la formación de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de talio en forma de Tl_4S_3 y Tl_2S confirmadas por XRD y XRF.

Se estableció un proceso de horneado a 300°C, con una presión de 300 mTorr, en una atmósfera de nitrógeno, para convertir las películas delgadas de Tl_4S_3 a Tl_2S , así como para mejorar la cristalinidad de las películas.

Las películas de sulfuro de talio (Tl_2S) obtenidas de esta forma tienen una brecha directa prohibida de energía de 1.12 eV y una conductividad tipo-p de 10^{-7} a $10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dependiendo del espesor y condiciones de preparación.

CAPITULO III. DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO Y TRATAMIENTO POST- DEPÓSITO DE PELÍCULAS MULTICAPAS DE SULFURO DE TALIO CON SULFUROS DE COBRE, BISMUTO Y ANTIMONIO

3.1 Introducción

Los compuestos ternarios que contienen talio tienen propiedades eléctricas y ópticas, que continúan siendo atractivas para aplicarse en la tecnología fotovoltaica: TlAsS_2 (Brecha de energía $E_g = 1.3 \text{ eV}$), TlSbS_2 (1.6 eV), TlBiS_2 (0.4 eV), CdTlS_2 (1.56 eV), CuTlS_2 (1.39 eV), TlGaS_2 , TlInS_2 (1.14 eV), etc. y sus correspondientes selenuros y telururos [55]. Se considera que es posible producir este tipo de películas mediante el horneado de una película delgada de sulfuro de talio y una película delgada de un sulfuro de metal compatible. Como ejemplo se tiene la formación de películas delgadas de CuSbS_2 [64] y Cu_3BiS_3 [51] formadas a partir de películas binarias a través de un tratamiento térmico posdepósito, que favorece la difusión e intercambio de los elementos, formando los compuestos ternarios. El objetivo principal del trabajo presentado en este capítulo es producir por medio de la técnica de depósito químico las películas delgadas binarias de Tl_2S , CuS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , y que combinadas entre sí, con un tratamiento térmico posdepósito, formen películas delgadas semiconductoras del tipo CuTlS_2 , TlBiS_2 , TlSbS_2 . En algunos casos no se observan la formación de compuestos ternarios de manera definitiva. En otros, la película resultante está constituida por diferentes materiales. Se presentan las características ópticas y eléctricas de algunas muestras representativas con el propósito de analizar la factibilidad de sus usos en la estructura de celdas solares a desarrollarse en futuros trabajos.

3.2 Depósito químico de capas individuales

3.2.1. Película de sulfuro de talio

El sulfuro de talio, ha sido preparado desde 1941 en forma de Tl_2S [5]. En 1969, Mary Juliana, reporta el depósito de películas delgadas de $TlSe$, con el nitrato de selenosulfato de sodio en presencia de hidróxido de sodio e "hidracine"[65]. En 1983 A. Mondal y P. Pramanik reportan el depósito de películas delgadas de TlS depositadas por depósito químico, preparadas en un solución de nitrato de talio, amoniaco y tiourea [66]. En el presente caso utilizamos como fuente de iones de Tl^{1+} la sal de nitrato de talio, citrato de sodio como acomplejante y tiourea como fuente de iones S^{2-} .

Experimentación:

Los baños seleccionados para formar las películas de sulfuros de talio, para los depósitos sucesivos en combinación con los compuestos binarios Sb_2S_3 , CuS , Bi_2S_3 , fueron las del Baño-B a temperatura ambiente y Baño-O a $35^\circ C$. En la Tabla 3.1 se muestra la composición de los baños.

Tabla 3.1. Composición química de los baños seleccionados para preparar las películas de sulfuro de talio.

Reactivo	Baño-O, Volumen (ml)	Baño-B, Volumen (ml)
Nitrato de talio ($TlNO_3$) 0.2 M	2.5	5
Citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) 1 M	1	4
Hidróxido de sodio (NaOH) 1 M	2.5	5
Tiourea ($(NH_2)_2CS$) 1 M	1	4
Agua	93	82

3.2.2 Película delgada de Sb_2S_3

En un inicio el depósito químico de Sb_2S_3 fue reportado por Mondal y Mandal [67]. Recientemente Grozdanov [68] reportó el uso de tiosulfato de sodio como un ligante fuerte que contiene azufre y forma complejos metálicos solubles; la hidrólisis genera sulfuros de metales; y se depositaron películas delgadas de varios materiales incluyendo el de Sb_2S_3 .

En el presente trabajo se depositarán películas de sulfuro de antimonio sobre substratos de vidrio sustituyendo el ácido acético por acetona, modificando la formulación de Grozdanov [68].

Este baño fue optimizado por Peña [69], el cual tomamos para hacer el depósito de las películas delgadas de Sb_2S_3 . Posteriormente se depositara una película de Tl_2S , con el propósito de obtener el ternario de Sb, Tl, y S.

Experimentación.

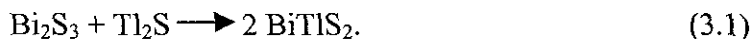
El depósito de Sb_2S_3 en este trabajo se realizó sobre substratos de vidrio sensibilizados con una delgada capa de ZnS (0.05 μm). Se prepararon 100 ml de la solución agregando lo siguiente: 650 mg de tricloruro de antimonio ($SbCl_3$), 2.5 ml de acetona, 25 ml de tiosulfato de sodio 1M (a 10°C), y 72.5 ml de agua destilada (a 10°C). El tiempo de depósito fue por dos horas a una temperatura constante de 10°C. El espesor de la película fue de aproximadamente 0.20 μm .

3.2.3 Película delgada de Bi_2S_3

La preparación de películas de sulfuro de bismuto por la técnica de depósito químico se reporta en 1980 [70]. La aplicación de estas películas en celdas solares fotoelectroquímicas se describe en la referencia [71], reportando al sulfuro de bismuto como un material semiconductor prometedor, pues tiene una brecha de energía de 1.4 eV, atractiva para aplicaciones fotovoltaicas.

En 1990 Nair y Nair, analizan la fotoconductividad de las películas delgadas de sulfuro de bismuto obtenidas por la técnica de depósito químico [72]. A partir de ahí en el transcurso de los últimos 10 años, en el CIE-UNAM se han desarrollado investigaciones que involucran a este compuesto.

En el presente estudio se combinaron las películas delgadas de Bi_2S_3 con Tl_2S , con la intención de formar películas delgadas de BiTlS_2 a través de la reacción:



Experimentación

El depósito de Bi_2S_3 se realizó sobre sustratos de vidrio sensibilizados con una capa delgada de ZnS ($0.05 \mu\text{m}$), dado que se ha observado que la película delgada de ZnS mejora la adhesión de Bi_2S_3 . Se prepararon 100 ml de la solución mediante la adición de: 10 ml de nitrato de bismuto de 0.5 M preparado en trietanolamina, 8 ml de trietanolamina (TEA) al 50%, 4 ml teocetamida (TA) 1M, y 78 ml de agua desionizada. El depósito fue por cuatro horas a una temperatura constante de 35°C . Resultando un espesor de $0.20 \mu\text{m}$

3.2.4 Película delgada de CuS

Las películas delgadas de Cu_xS para aplicaciones fotovoltaicas fueron descritas por Stanley [73], Savelli y Bougnot [74] Rothwart et al [75] Farenbruch y Bube [76] Chopra y Das [3].

En el presente capítulo, el interés se centra en el depósito químico de las películas delgadas de Cu_xS combinadas con el Tl_2S , para la formación de compuestos ternarios tipo- p de $\text{Cu}_x\text{Tl}_y\text{S}_z$ y que tengan perspectivas de aplicación en celdas solares.

Experimentación:

Las películas delgadas de CuS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio sensibilizados con una capa delgada de ZnS ($0.05 \mu\text{m}$). 100 ml de solución estuvieron compuestos de: 10 ml de cloruro de cobre (CuCl_2) 0.5 M, 8 ml de TEA al 50 %, 10 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M, 8 ml de amoníaco al 30% o a 15 molar, y 6 ml de tiourea 1 M y el resto agua destilada. El tiempo de los depósitos fueron de 1 h, 2 h, 2.5 h, 3.5 h y 4 h a una temperatura constante de 30°C .

3.3 Depósito de multicapas para la formación de compuestos ternarios

3.3.1 Depósito de Tl_2S + CuS y formación de compuestos ternarios $Cu-Tl-S$

La formación y algunas propiedades de varios compuestos ternarios que pudieran generarse a partir del sistema $Cu-Tl-S$ se reportaron en las referencias [78-81].

Los compuestos formados por el sistema Cu_2S-Tl_2S publicados en 1978 por Abishov, Babanly y Kuliev indican la presencia de la estructura $CuTlS$, formada a $416^\circ C$, el Cu_3TlS_2 a $420^\circ C$ y Cu_9TlS_5 a $433^\circ C$. Estos compuestos son reportados y explicados ampliamente, con su respectivo diagrama de fases reportado en 1986 por M.B. Babanly, Li Tai Un, y A. A. Kuliev, en donde indican la formación de las fases en equilibrio en el sistema $Cu-Tl-S$ y determinan la formación termodinámica de las fases intermedias. Para dichos estudios se utilizaron Tl_2S , TlS , Cu_2S , CuS , $CuTlS$ y $CuTlS_2$; sintetizados por fusión interna de elementos con una pureza superior al 99.999%, en una cámara de cuarzo, con una presión de 10^{-2} Pa. Posteriormente se hornearon durante 150 h, por ejemplo: el TlS a $197^\circ C$, el CuS a $477^\circ C$ y el $CuTlS$ a $327^\circ C$ [82].

En el presente trabajo se plantea generar mediante el depósito químico de películas delgadas de CuS y de Tl_2S , sometidas a un tratamiento térmico posdepósito, formen el compuesto ternario $CuTlS_2$, que tenga perspectivas de aplicación como material absorbedor en celdas solares.

Experimentación

Las películas multicapas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio sensibilizados con una capa delgada de ZnS ($0.05 \mu m$). Se depósito primero la película delgada de CuS durante cuatro horas a $30^\circ C$. El baño utilizado es el descrito anteriormente en 3.2.4. Después se depositaron las películas delgadas de Tl_2S , con el Baño-B descrito en 3.2.1 a $28^\circ C$, durante 1 h, 2 h, 2.5 h y 3.5 h.

Tratamiento térmico posdepósito

El tratamiento térmico que se aplicó después del depósito de la multicapa consistió en hornear las películas a temperaturas de $200^\circ C$, $250^\circ C$ y $280^\circ C$ por una hora en una atmósfera de nitrógeno, a 300 mTorr.

3.3.2 Depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$ y formación de compuestos ternarios Tl-Sb-S

Dado que en el presente trabajo se planea formar el compuesto ternario Tl-Sb-S, a partir del depósito sucesivo de películas delgadas de Sb_2S_3 y de Tl_2S por la técnica de depósito por baño químico, sobre sustratos de vidrio. Con tratamientos térmicos posdepósito a 300°C y a 350°C , se espera inducir la reacción en estado sólido para la formación del compuesto.

Experimentación

Sobre los sustratos de vidrio fue depositada una capa delgada de ZnS ($0.05 \mu\text{m}$), después se depositó la película delgada de Sb_2S_3 durante cuatro horas a 10°C ; el baño utilizado es el descrito anteriormente en 3.2.4. Después se depositaron las películas delgadas de Tl_2S con el Baño-B descrito en 3.2.1, a 28°C durante 15 h. Cabe mencionar que se hizo el depósito a 28°C porque se observó que al aumentar la temperatura de depósito, aumentaba la rugosidad de la película. En el Baño-O, se disolvió la película delgada de Sb_2S_3 porque el depósito de Tl_4S_3 es lento y mientras tanto el complejante (citrato de sodio) interactúa con la película de Sb_2S_3 y la desprende del sustrato.

Tratamiento térmico posdepósito

El tratamiento térmico que se aplicó, consistió en hornear las películas a 250°C , 300°C , 350°C , y 400°C , por una hora en atmósfera de nitrógeno, a la presión de 300 mTorr.

3.3.3 Depósito de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$ y formación de compuestos **Tl-Bi-S**

En el presente trabajo se investiga la formación del ternario TlBiS_2 a través del depósito sucesivo de películas delgada de Bi_2S_3 y Tl_2S por la técnica de depósito por baño químico, con un tratamiento térmico posdepósito.

Experimentación

Las películas multicapas fueron depositadas en substratos de vidrio sensibilizados con una capa delgada de ZnS ($0.05 \mu\text{m}$). Se depósito primero la película delgada de Bi_2S_3 por cuatro horas a 35°C . El baño utilizado es el antes descrito en 3.2.3. Después se depositaron las películas delgadas de sulfuro de talio. Los baños utilizados para el depósito de las películas fueron Baño-B (28°C) y Baño-O (35°C), descritos en 3.2.1.

Tratamiento térmico posdepósito

Después del depósito de las películas $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ (Baño-B) o $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Tl}_4\text{S}_3$ (Baño-O), se hornearon las muestras a 250°C , 300°C y 400°C , durante una hora en una atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr.

3.4 Resultados y Discusión

3.4.1 Crecimiento de las películas delgadas

- i) **Películas delgadas de CuS y sulfuro de talio:** Las películas de CuS fueron depositadas a 35°C por 1 h, 2 h, 2.5 h, 3.5 h. La película de Tl₂S se depositó en el Baño-B a 28°C por cuatro horas. Con base en los resultados presentados en el capítulo II, se espera que el depósito de estas películas sea de Tl₂S. No se observa disolución, ni desprendimiento de la película de CuS en las condiciones mencionadas. Sin embargo debe subrayarse la necesidad de utilizar la película de ZnS depositada sobre el vidrio, antes de la de CuS, pues sin ella la película de CuS se desprende del substrato a las 2.5 h. Los espesores de la película multicapa ZnS-CuS-Tl_xS fueron medidos por un perfilometro "alpha step 100" y los valores obtenidos son presentados en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Espesores medidos de la multicapa ZnS-CuS-Tl_xS, en función del depósito de la película de CuS.

Duración del depósito de la capa de CuS (h)	Espesor de ZnS-CuS-Tl _x S (μm)
1	0.17
2	0.25
2.5	0,28
3.5	0.32

- ii) **Películas delgadas de Sb_2S_3 y Tl_xS :** Aunque la película delgada de Sb_2S_3 se puede depositar directamente en el vidrio sin el riesgo de desprendimiento, se conservó la misma metodología de depositar una película delgada de ZnS sobre los substratos de vidrio. Con el depósito de Sb_2S_3 por 4 h y el depósito de sulfuro de talio en el Baño-B por 24 h a $28^\circ C$, el espesor resultante es de $0.3 \mu m$.

- iii) **Películas delgadas de Bi_2S_3 y Tl_xS :** En este caso también la presencia de la capa delgada de ZnS sobre el substrato de vidrio es vital para asegurar el crecimiento de la película delgada de Bi_2S_3 durante 4 h a $35^\circ C$, con el subsecuente depósito de la película delgada de sulfuro de talio (Tl_xS) por 24 h a $28^\circ C$ en el Baño-B. El espesor de la película multicapa es de $0.2 \mu m$.

3.4.2 Estructura cristalina

En la Tabla 3.3 se presentan las características de los diferentes materiales que se depositaron en el presente trabajo, así como de los materiales que se esperan generar por la reacción en estado sólido durante el proceso de horneado. Los espesores ideales para la reacción estequiométrica entre los compuestos binarios, y los espesores de la película de compuestos ternarios, pueden evaluarse utilizando la densidad de masa (g/cm^3), y peso de la fórmula (g/mol), presentado en la tabla 3.3.

Tabla 3.3.- Propiedades estructurales de los materiales generados a partir de las películas de sulfuro de talio con perspectivas de aplicación en celdas solares.

Material	Masa Fórmula g/mol	Densidad de masa (g/cm^3), punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Referencia PDF	Estructura del cristal/mineral *	Condiciones de preparación
Tl_4S_3	913.66	7.80*	43-1067 24-1307	Monoclínica $a = 7.72 \text{ \AA}$, $b = 12.98 \text{ \AA}$, $c = 7.96 \text{ \AA}$ $\beta = 103.5^{\circ}$	De un baño químico compuesto por un complejo de citrato-talio y tiourea a 35°C y 50°C , de 6 h-48 h.
Tl_2S	440.8	8.09 1449 $^{\circ}\text{C}$	29-1344	Rombohedral $a = 12.12 \text{ \AA}$, $c = 18.18 \text{ \AA}$ carlinita	De un baño químico compuesto por un complejo de citrato-talio y tiourea a 35°C y 50°C , de 2 h-48 h, horneado a 300°C .
TlSbS_2	390.24	6.32* 480 $^{\circ}\text{C}$	37-1342	Triclinica $a = 6.12 \text{ \AA}$, $b = 6.29 \text{ \AA}$, $c = 11.84 \text{ \AA}$ 101.34° , 98.39° , 103.21° .	Horneado de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$ a 300°C por 1 h.
TlBiS_2	477.47	7.38* 740 $^{\circ}\text{C}$	19-0177	Rombohedral $a = 8.22 \text{ \AA}$, $c = 10.96 \text{ \AA}$	Horneado de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$ a 300°C por 1 h.
CuTlS_2	332.04	6.07*	17-0916	Tetragonal $a = 5.58 \text{ \AA}$, $c = 11.16 \text{ \AA}$	Horneado de las películas de $\text{CuS} + \text{Tl}_x\text{S}$ a 300°C por 1 h.
$\text{Tl}_4\text{Bi}_2\text{S}_5$	1395-74	7.71	33-0218	Ortorrombica $a = 16.76 \text{ \AA}$, $b = 17.40 \text{ \AA}$, $c = 4.09 \text{ \AA}$	Compuesto que integra la película formada del horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$, a 300°C por 1 h.
TlSb_3S_5	729.92	5.27* 390 $^{\circ}\text{C}$	46-1102	Monoclínica $a = 7.23 \text{ \AA}$, $b = 15.53 \text{ \AA}$, $c = 8.95 \text{ \AA}$, $\beta = 113.54^{\circ}$.	Compuesto que integra la película formada del horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$, a 300°C por 1 h.

*se obtuvieron de ref [55]

La evaluación de los espesores ideales para la reacción estequiométrica se realiza con base en el espesor de una de las películas delgadas, participantes, obteniendo el valor del mol del material por unidad de área, se calculan los espesores que corresponden de las otras películas participantes para mantener la ecuación estequiométrica de la relación. En la tabla 3.4 se muestran estas relaciones respecto a los diferentes compuestos que se esperan formar mediante el horneado de los compuestos binarios.

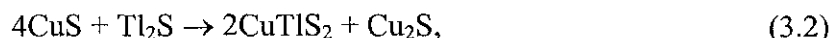
Tabla 3.4. Relación entre espesores en reacciones estequiométricas en estado sólido para la formación de compuestos ternarios Tl-M-S

Material a formar	Brecha de Energía (eV)	Reacción
TlCuS ₂	1.3	4CuS + Tl ₂ S → 2CuTlS ₂ + Cu ₂ S 0.20 μm 0.13 μm 0.27 μm 0.13 μm
TlSbS ₂	1.8	Sb ₂ S ₃ + Tl ₂ S → 2TlSbS ₂ 0.20 μm 0.13 μm 0.30 μm
TlBiS ₂	0.5	Bi ₂ S ₃ + Tl ₂ S → 2TlBiS ₂ 0.20 μm 0.16 μm 0.37 μm
Tl ₄ Bi ₂ S ₅ + TlSb ₃ S ₅	1.1	Tl ₄ Bi ₂ S ₅ + TlSb ₃ S ₅ → Tl(Bi _{0.4} Sb _{0.6})S ₂

La discusión sobre la formación de los compuestos ternarios, con base en los patrones de XRD obtenidos, se presenta a continuación.

i) Compuestos formados por el horneado de las películas delgadas de CuS-Tl_xS

El propósito principal con el horneado de las películas de CuS y Tl_xS fue la formación de la película delgada de CuTlS₂. Dado que en los resultados presentados en el capítulo II, se encontró que a temperaturas superiores a 200°C, las películas delgadas de sulfuro de talio tienden a formar la estructura de Tl₂S. Además, en trabajos anteriores se ha reportado la conversión de las películas delgadas de CuS a Cu_{1.86}S, etc; a temperaturas mayores a 250°C, se esperan las siguientes reacciones en estado sólido



Sin embargo, en los patrones de rayos-X de la Fig. 3.1 para las películas delgadas horneadas a 200°C, así como en la Fig. 3.2 (horneadas a 250°C), se observó que no resultó así, pues los patrones indican picos que pueden identificarse con la presencia de compuestos Tl₄S₃, Tl₂S, TlCu₇S₄ (PDF-401149), Cu_{1.96}S (PDF-290578), junto con los que se identificaron como CuTlS₂ (PDF-170916). En el caso de la película compuesta por 3.5 h CuS + 4 h de Tl_xS, horneada a 250°C presentada en la Fig. 3.2, se observa la formación de un compuesto de buena cristalinidad y probablemente de una sola fase.

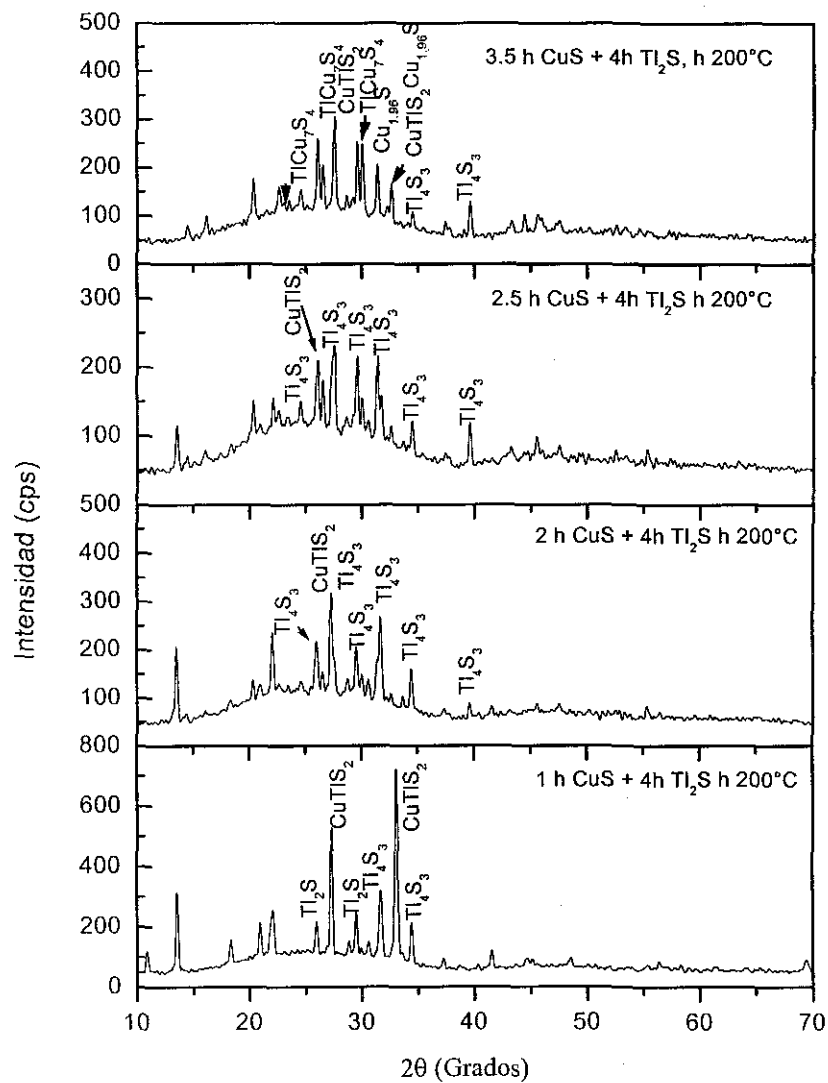


Fig. 3.1 Patrones de rayos-X para las películas delgadas CuS y Ti_xS homeadas a $200^\circ C$ con diferentes tiempos de depósito de CuS (1 h, 2 h, 2.5 h, 3.5 h).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

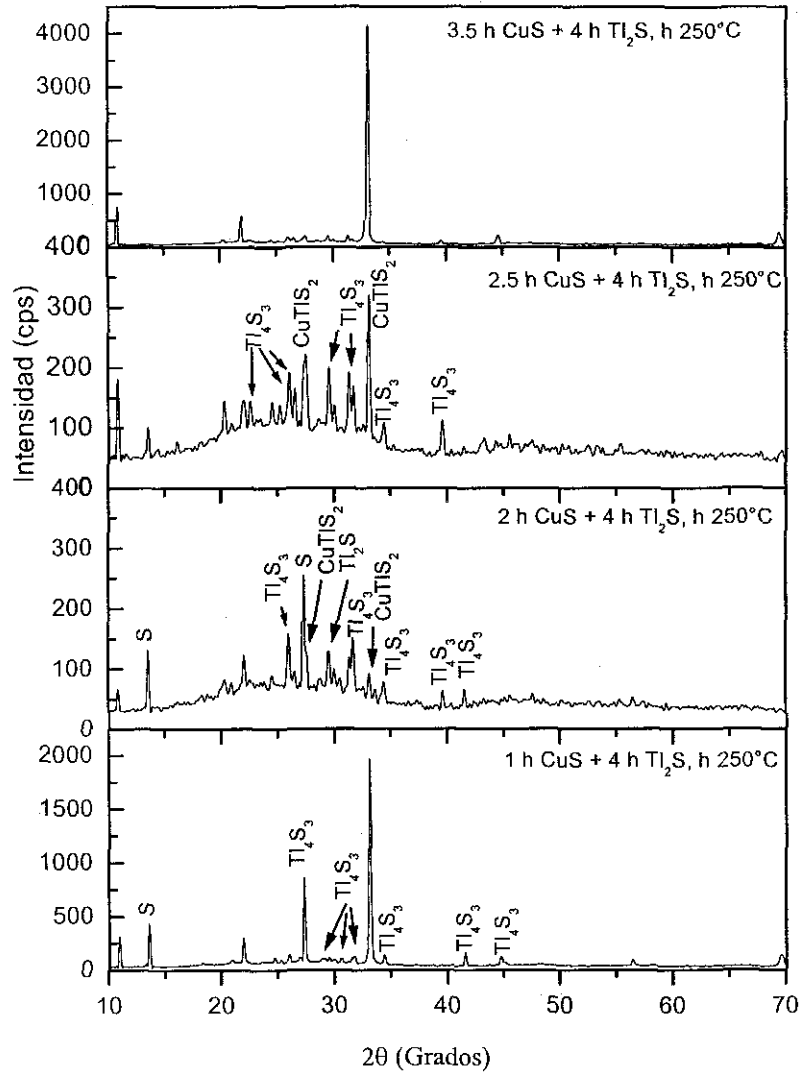


Fig. 3.2 Patrones de rayos-X para las películas delgadas CuS y Ti_2S_3 horneadas a $250^\circ C$ con diferentes tiempos de depósito de CuS (1 h, 2 h, 2.5 h, 3 h).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig. 3.3 y 3.4 se presenta la comparación de los patrones de XRD de las películas de 1 h CuS + 4 h Tl_xS con un espesor conjunto de 0.17 μm y 3.5 h CuS + 4 h Tl_xS con un espesor final de 0.32 μm, horneadas hasta 280°C. En ambos casos se observa que a 280°C, se obtienen patrones bien definidos y semejantes. El pico pronunciado que ocurre a $2\theta = 33^\circ$ en la Fig. 3.3 y 3.4 corresponde a la posición de la reflexión de los planos (201), reportado para CuTlS₂ (PDF 17-0916) a $2\theta = 32.90^\circ$ con una intensidad del 50%. El patrón PDF 17-0916 tiene el pico de mayor intensidad (100), de los planos (112) a $2\theta = 27.68$, Fig. 3.5. Sin embargo esta no se observa en los patrones de las películas horneadas a 280°C de las Figuras 3.3 y 3.4.

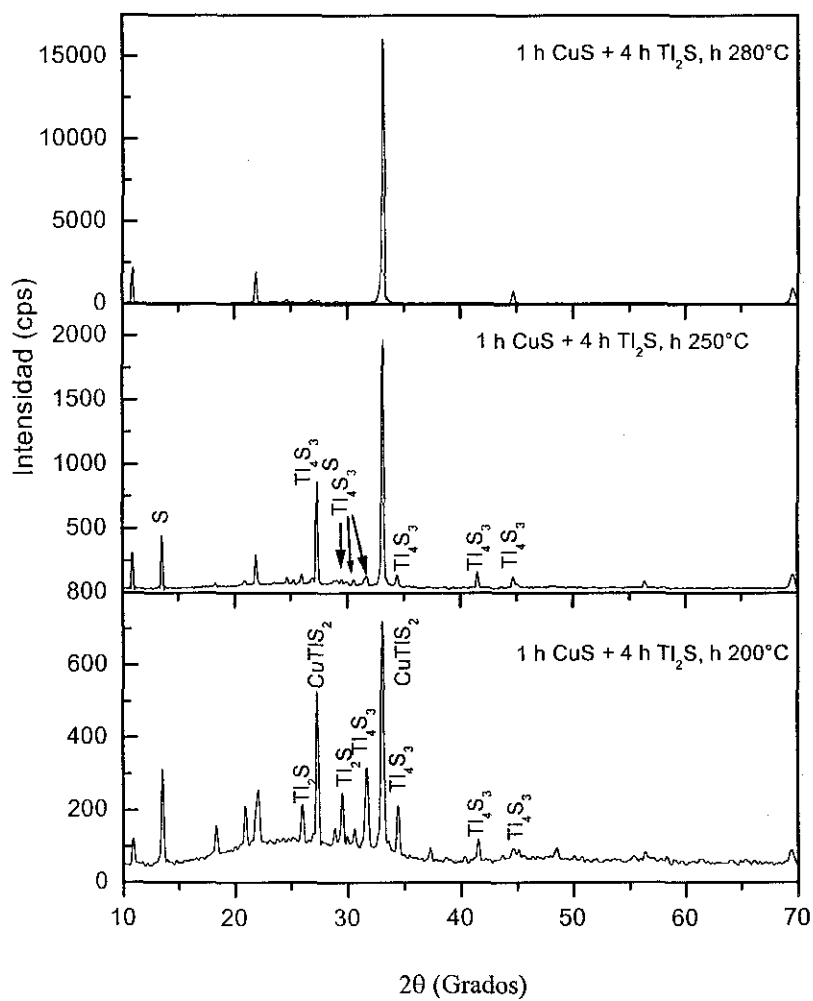


Fig. 3.3 Patrones de rayos-X para las películas delgadas 1 h CuS + 4h Ti₂S₃, horneadas a 200°C, 250°C, 280°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

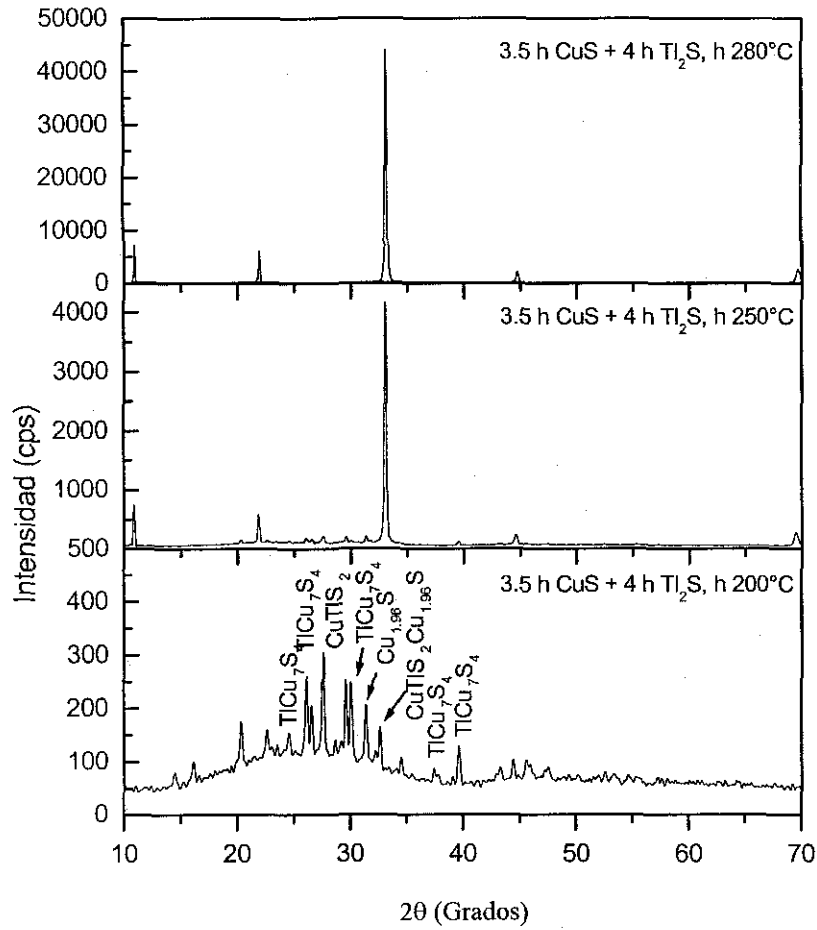


Fig. 3.4 Patrones de rayos-X para las películas delgadas $3.5 \text{ h CuS} + 4 \text{ h Ti}_2\text{S}$, horneadas a 200°C , 250°C , 280°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Fig 3.5 se muestra que irrespectivamente de la similitud de los patrones, las películas horneadas poseen materiales diferentes. La creación de un material único de CuTlS_2 , es más probable en la película delgada de 3.5 h CuS + 4 h Tl_xS horneada a 280°C , que en la película de 1 h CuS + 4 h Tl_xS horneada también a 280°C . En la parte inferior del patrón de rayos-X de la película de 1 h CuS + 4 h Tl_xS , se observan picos que son ajenos al patrón de CuTlS_2 .

Se reporta en la tarjeta del PDF 17-0916, que la confiabilidad del patrón es limitada, dado que varios picos observados en el patrón no fueron asignados a los planos cristalográficos correspondientes. Por ejemplo, los picos en el plano de $2\theta = 10.847^\circ$ con intensidad del 6%, así como el pico a $2\theta = 44.309^\circ$ con intensidad del 4%, no son asignados. Ambos picos están presentes en los patrones observados de las figuras 3.3, 3.4, y 3.5.

Reconociendo esta limitación y considerando que es posible la omisión de los picos antes mencionados, y debido a la pronunciación de los picos, así como la orientación preferencial de los planos en estas películas delgadas, se concluye que es posible que se forme el compuesto de CuTlS_2 mediante el horneado de películas delgadas de CuS – Tl_xS a 280°C .

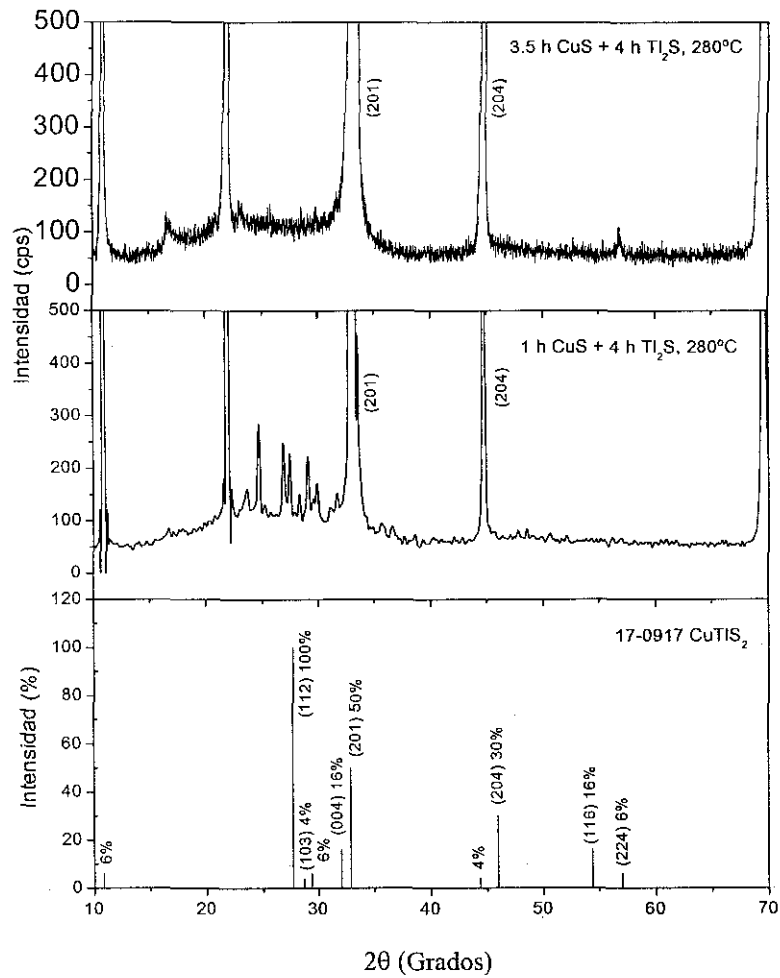


Fig. 3.5 Patrones de XRD donde se muestra el detalle de las películas de 1 h CuS + 4h Ti₂S y 3.5 h CuS + 4h Ti₂S, horneadas a 280°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ii) Compuestos formados por el horneado de las películas delgadas Sb_2S_3 y Tl_2S

La formación de la película delgada de $TlSbS_2$, a partir del horneado de las películas multicapa de $Sb_2S_3 + Tl_2S$, se considera como un compuesto formado a partir de la reacción:



En la Fig. 3.6 se muestra el patrón de difracción de rayos-X del estándar, así como de la multicapa sin hornear y horneada a $300^\circ C$. Se observa que sin hornear, el Sb_2S_3 no presenta picos en el XRD por su naturaleza amorfa [16]. El pico a $2\theta = 29.5^\circ$, ayuda a establecer que la película de sulfuro de talio depositada es de Tl_2S . Esta película horneada a $300^\circ C$, presenta la formación del compuesto ternario $TlSbS_2$.

El pico compuesto que se observa entre $2\theta = 23^\circ$ a 25° , está constituido por los cuatro picos resultantes de la reflexión de los planos (1-12), (102), (1-1-2) y (11-2) de la estructura triclinica. Cabe mencionar que cualquier residuo de Sb_2S_3 , no reaccionado en la formación del compuesto ternario, también pudiera contribuir con la reflexión en el intervalo de 2θ , donde se presentan los picos principales, dado que los picos más intensos de difracción del Sb_2S_3 se presentan a $2\theta = 24.8^\circ$ (PDF # 43-1393). Así mismo, no se descarta la contribución del Tl_2S o Sb_2S_3 no reaccionados, al pico que se observa a $2\theta = 29.981$.

Considerando la anterior incertidumbre y en caso que no sea cierta, la Fig. 3.6 muestra que la formación es definitiva del compuesto ternario de $TlSbS_2$ mediante el horneado de la multicapa compuesta por $Tl_2S + Sb_2S_3$ a $300^\circ C$.

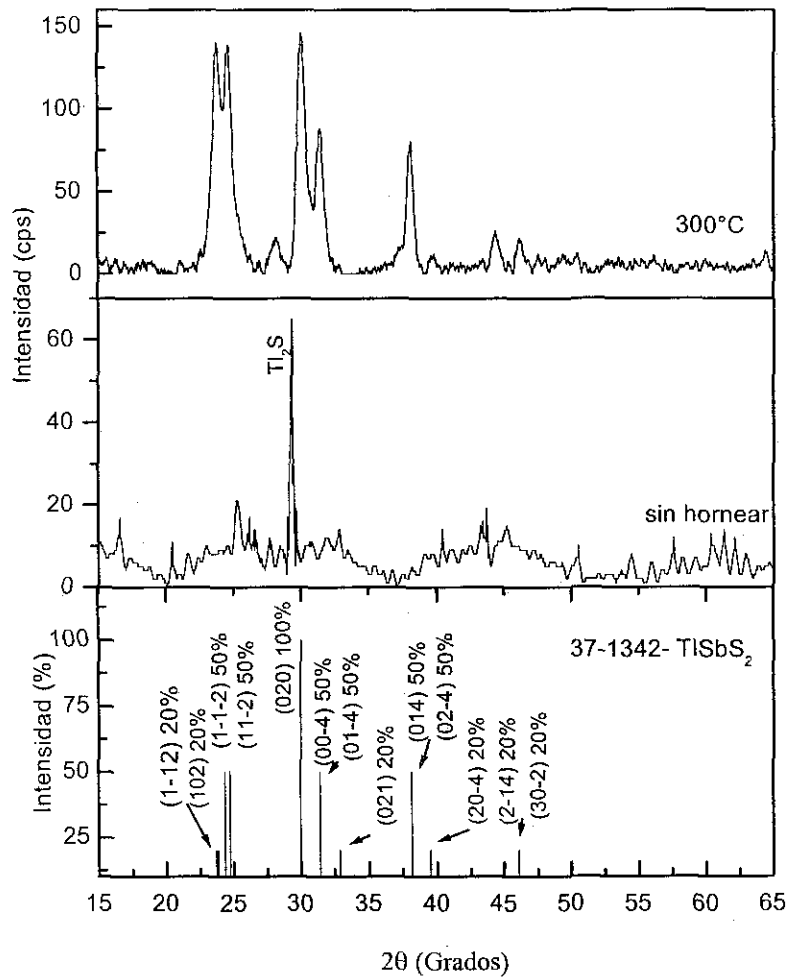


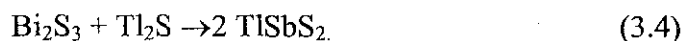
Fig. 3.6 Patrones de rayos-X del compuesto ternario de TlSbS_2 , formado mediante el horneado de la multicapa compuesta por $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$ a 300°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

iii) **Compuesto ternario formado por el horneado de películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_x\text{S}$**

Como en el caso de la formación de TlSbS_2 , la formación del compuesto ternario TlBiS_2 , es a través del horneado de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_x\text{S}$, se espera a través de la reacción en estado sólido de:



Sin embargo, existen también otros compuestos tales como $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_5$ (PDF # 33-0218) que presentan un sistema ortorrómbico y se puede generar a través de este método. En la Fig. 3.7 se muestra el patrón estándar de TlBiS_2 (PDF # 19-0177) y los patrones obtenidos de las muestras de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ sin hornear y horneadas. La película sin hornear no presenta picos, esto es de esperarse por que se ha reportado anteriormente que la película delgada de Bi_2S_3 obtenida por depósito químico es amorfa. En el capítulo II se ha presentado que la cristalinidad de las películas de sulfuro de talio depositadas por baño químico a temperatura de 35°C o menos, también poseen muy baja cristalinidad.

Al hornear estas películas a 300°C , las películas multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ muestran patrones bien definidos. Los patrones son muy semejantes en intensidades, así como en las posiciones 2θ al patrón estándar de TlBiS_2 . Con base en este resultado, se reporta que la formación del compuesto ternario TlBiS_2 , mediante el horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ a 300°C es definitiva. Cabe mencionar que al modificarse la duración del depósito de las capas individuales, se cambia el patrón de difracción, que incluye la fase de Bi_2S_3 o de Tl_2S no reaccionada.

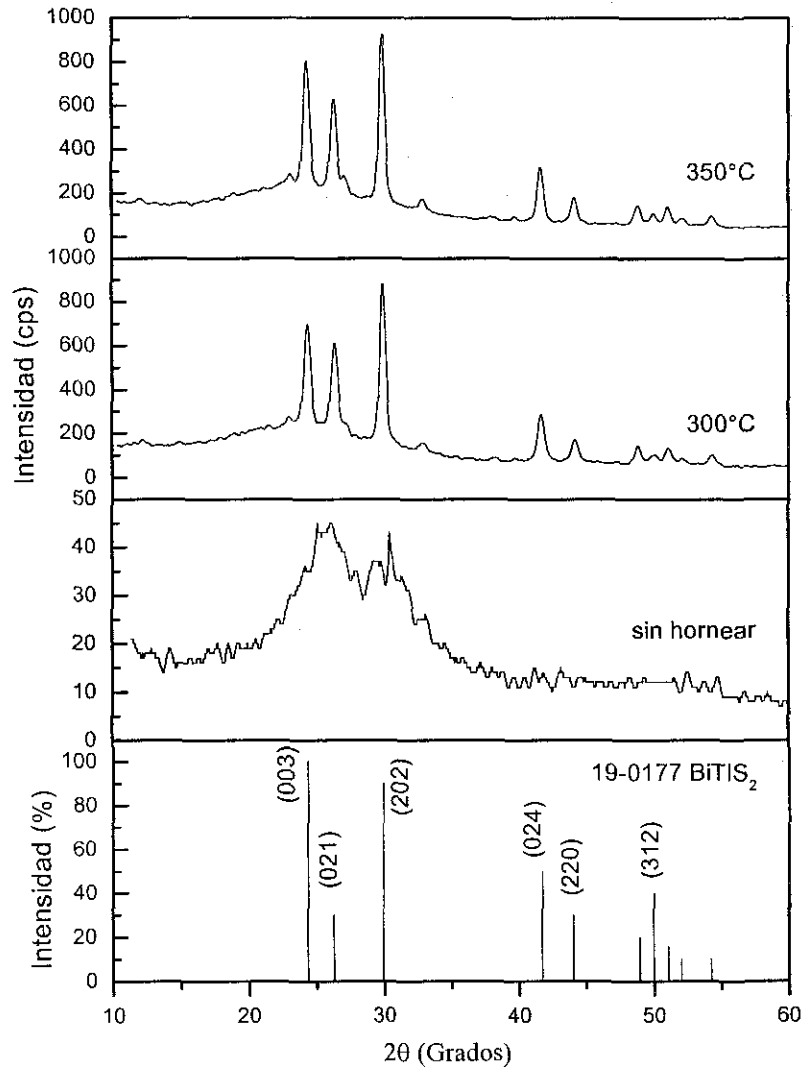


Fig. 3.7 Patrones de rayos-X del compuesto ternario de BiTlS_2 mediante el horneado de la multicapa compuesta por $\text{Tl}_2\text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ a 300°C y 350°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

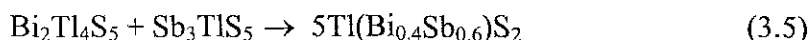
iv) **Compuesto cuaternario formado por el horneado de películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$**

Dado que la brecha de energía reportada para TlSbS_2 es de 1.7 eV (directa) y para el BiTlS_2 es de 0.4 eV, surgió el interés para generar el compuesto cuaternario de $\text{Tl}(\text{Bi/Sb})\text{S}_2$ a partir del horneado de la multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$. El propósito ha sido generar un material con composición intermedia y que tenga una brecha de energía en el intervalo de 0.4 eV – 1.7 eV.

Se depositó la película delgada de Bi_2S_3 a 35°C durante 4 h sobre substratos de vidrio con capa de ZnS (0.04 μm), sobre esta película se depositó una película delgada de Sb_2S_3 a 10°C durante 2 h 30 min. Subsecuentemente se depositó la película delgada de Tl_2S del Baño-B, durante 4 h a 28°C. La película delgada fue horneada a 280°C por una hora en atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr.

En la Fig. 3.8 se muestra el patrón de difracción de rayos-X obtenido de la película multicapa sin hornear y horneada a 200°C, 250°C y 280°C. En el patrón de las películas sin hornear, se observa el pico pronunciado del Tl_2S ubicado en $2\theta = 29.45^\circ$, mismo que desaparece al hornearse la película a 280°C.

En la Fig. 3.9 se presenta que el patrón final puede ser originado a partir de los compuestos ternarios $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_5$ (ortorrómbico, PDF # 33-0218) y de Sb_3TlS_5 (PDF # 46-1102). Es claro que desde el punto de vista de la composición la película delgada compuesta puede ser descrita por $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$:



En la Fig. 3.10 se presenta una ampliación detallada de la composición de los picos principales observados en el patrón, en el intervalo $2\theta = 25^\circ$ a 35° .

De esta manera, se estableció la posible formación del compuesto cuaternario de $(\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_5)_{0.5}(\text{Sb}_3\text{TlS}_5)_{0.5}$ que puede expresar su composición como $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$, y se esperan propiedades intermedias al de TlSbS_2 y BiTlS_2 .

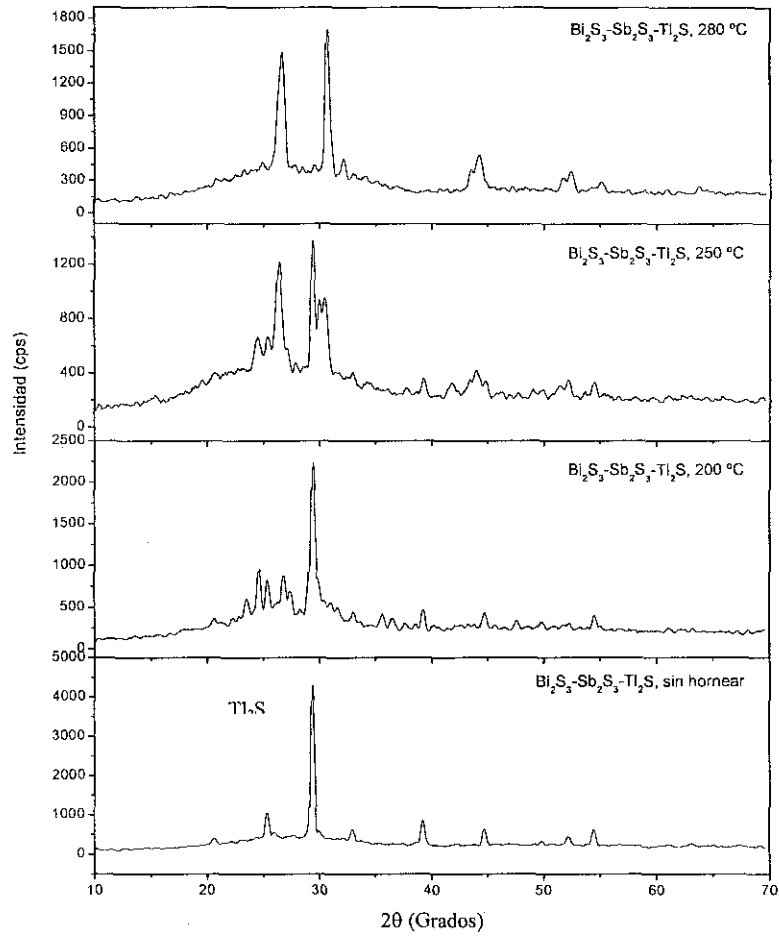


Fig 3.8 Patrón de difracción de rayos-X obtenido de la película multicapa $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_5 + \text{Sb}_3\text{TlS}_5$ sin hornear y hornada a 200°C, 250°C y 280°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

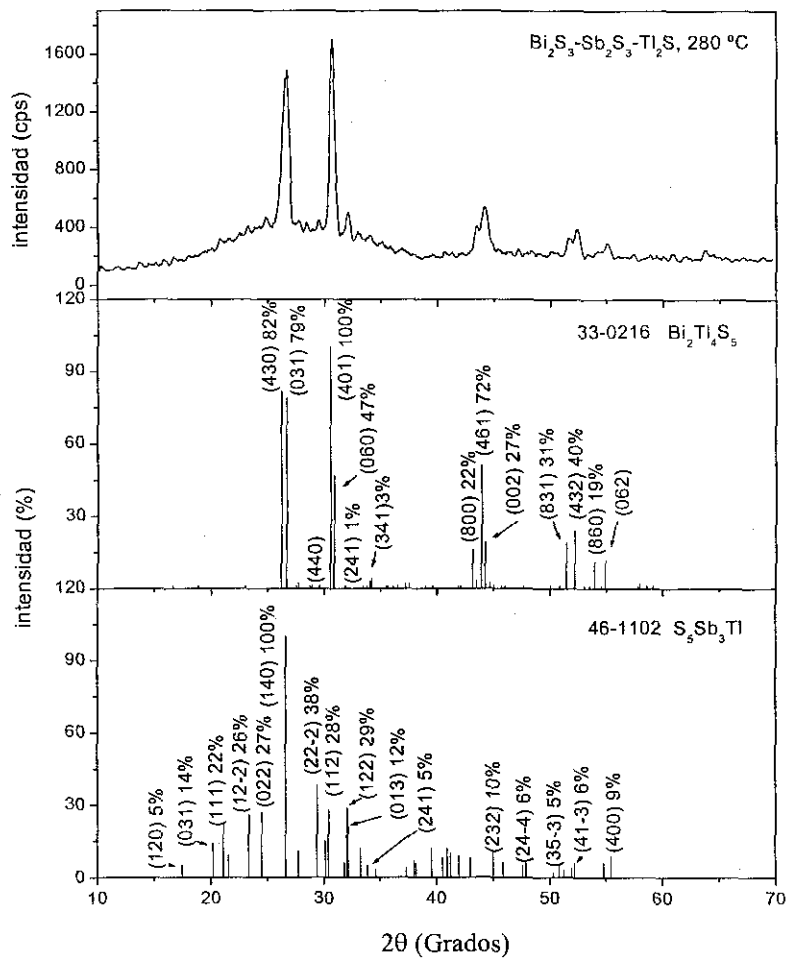


Fig. 3.9 Paton de rayos-X de la película final originada a partir, de los compuestos ternarios Bi₂Tl₄S₅ (ortorrómbico, PDF # 33-0218) y de Sb₃TlS₅ (PDF # 46-1102), horneados a 280°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

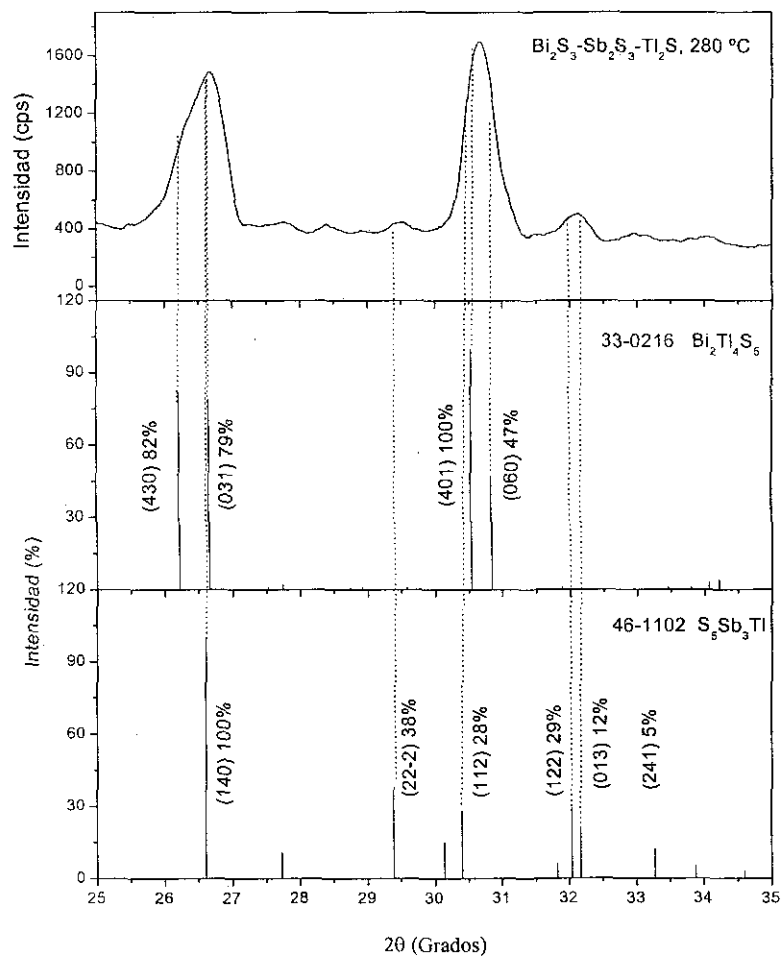


Fig. 3.10. Patrón de rayos-X, donde se realiza una ampliación detallada de la composición de los picos principales observados los patrones de $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_6$ (PDF 33-0218) y de Sb_3TlS_5 (PDF 46-1102), en el intervalo $2\theta = 25^\circ$ a 35° .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4.3 Propiedades ópticas

En esta sección se presentan las características de transmitancia óptica y reflectancia especular de varias películas delgadas de los compuestos ternarios formados. En la evaluación de las características, se utilizará el concepto de la transmitancia corregida,

$$T_{corr}(\%) = \frac{100T(\%)}{T(\%) - R(\%)} \quad (2.9)$$

para compensar la pérdida de la radiación incidente sobre la película por reflexión en la interfase aire-película. Supongamos que la amplitud de la reflexión en la interfase película substrato, será menor comparada con la anterior. El coeficiente de absorción óptica que determina la intensidad de la radiación transmitida a través de la película absorbadora de espesor "d", y esta dada por

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T_{corr}(\%)} \quad (2.10)$$

El coeficiente de absorción óptica presenta una variación respecto a la longitud de onda de la radiación (λ), o con la energía de los fotones $h\nu = hc/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz y h es la constante de Plank.

Con base en las consideraciones presentadas anteriormente en complemento con lo presentado en el capítulo II sección 2.4.3. se realizarán los siguientes análisis de las propiedades ópticas de las multicapas, para llegar a concluir sobre el tipo de transiciones y las brechas de energía ópticas de los compuestos finales.

i) Compuesto ternario de CuTlS₂ y capas de composición mixta

En las figuras 3.11- 3.14 se presentan las características ópticas de las películas formadas mediante el horneado a 250°C de las multicapas de CuS-Tl₂S. Los patrones de difracción de rayos-X de estas películas se encuentran en las Fig. 3.2, donde se ve que solo en el caso de las películas con 1 h de CuS y 3.5 de CuS, con el Tl₂S, la película resultante es dominada por el material CuTlS₂. Se reconoce que existe un grado de incertidumbre sobre la composición química por falta de archivos PDF de compuestos formados en el sistema Cu-Tl-S.

Se ha reportado que la brecha de energía de CuTlS₂ es de 1.39 eV [55]. Este valor corresponde al inicio de la absorción óptica a longitudes de onda de 892 nm. En la Fig. 3.11 se observa que la curva de T_{corr} , que la caída brusca de transmitancia ocurre alrededor de este valor. Los coeficientes de absorción óptica son de 10^{-4}cm^{-1} - 10^{-5}cm^{-1} en la región de absorción, que son típicas de la brecha de energía directa. La extrapolación de la curva α al eje $h\nu$ da un valor aproximado de 1.4 eV donde $\alpha = 0$, y la extrapolación de la curva $(h\nu\alpha)^{2/3}$, se indica un valor de 1.3 eV (940 nm) para la brecha de energía. Debido a la interferencia óptica que existe en la región de absorción óptica, la curva de $(h\nu\alpha)^{2/3}$ contra $h\nu$ no es exactamente lineal. Cabe mencionar que el material generado en este caso no es de una sola fase y por eso el valor de 1.3 eV para la brecha de energía caracterizada por transiciones directas prohibidas corresponde al material absorbedor dominante del compuesto. Por la naturaleza de la curva de α contra $h\nu$, es obvio que la curva de α^2 contra $h\nu$ será superlineal y las de $(h\nu\alpha)^{1/2}$ contra $h\nu$ será sublineal, descartando así la presencia de transiciones directas permitidas o de transiciones indirectas. En los casos de las películas con un mayor contenido de CuS dado en las figuras 3.12, 3.13, 3.14; se observa que la brecha de energía es alrededor de 1.0 eV con transiciones directas "prohibidas", como el caso más aceptable. En la Fig. 3.14 donde se indica la concordancia del valor de 1.0 eV, obtenido de la gráfica $(h\nu\alpha)^{2/3}$ contra $h\nu$ y la longitud de onda a la cual comienza la absorción óptica según la curva de T_{corr} .

Como conclusión la brecha de energía de la película delgada con una fase única, obtenida mediante el horneado a 250°C de la multicapa CuS-Tl₂S, con posible composición CuTlS₂, es de aproximadamente 1.0 eV, involucrando transiciones ópticas del tipo directa "prohibida"

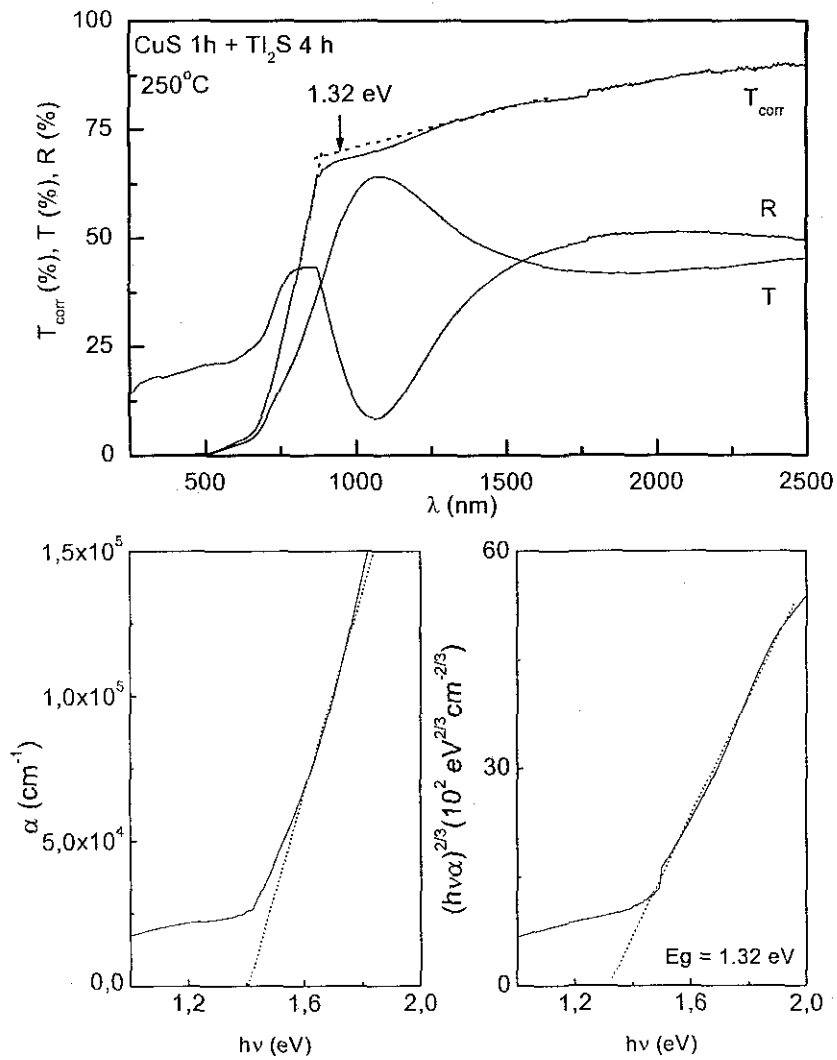


Fig. 3.11 Características ópticas de las películas delgadas de 1 h CuS + 4 h Tl₂S, horneadas a 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

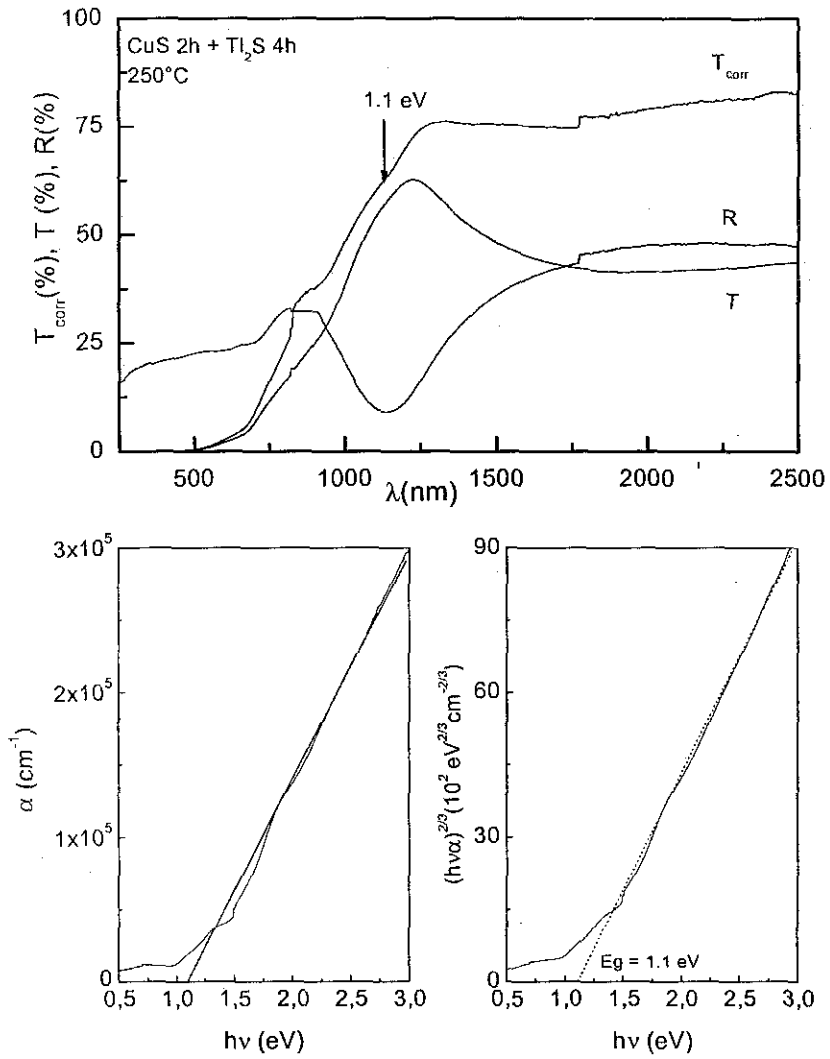


Fig. 3.12 Características ópticas de las películas delgadas de 2 h CuS + 4 h Ti₂S, homeadas a 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

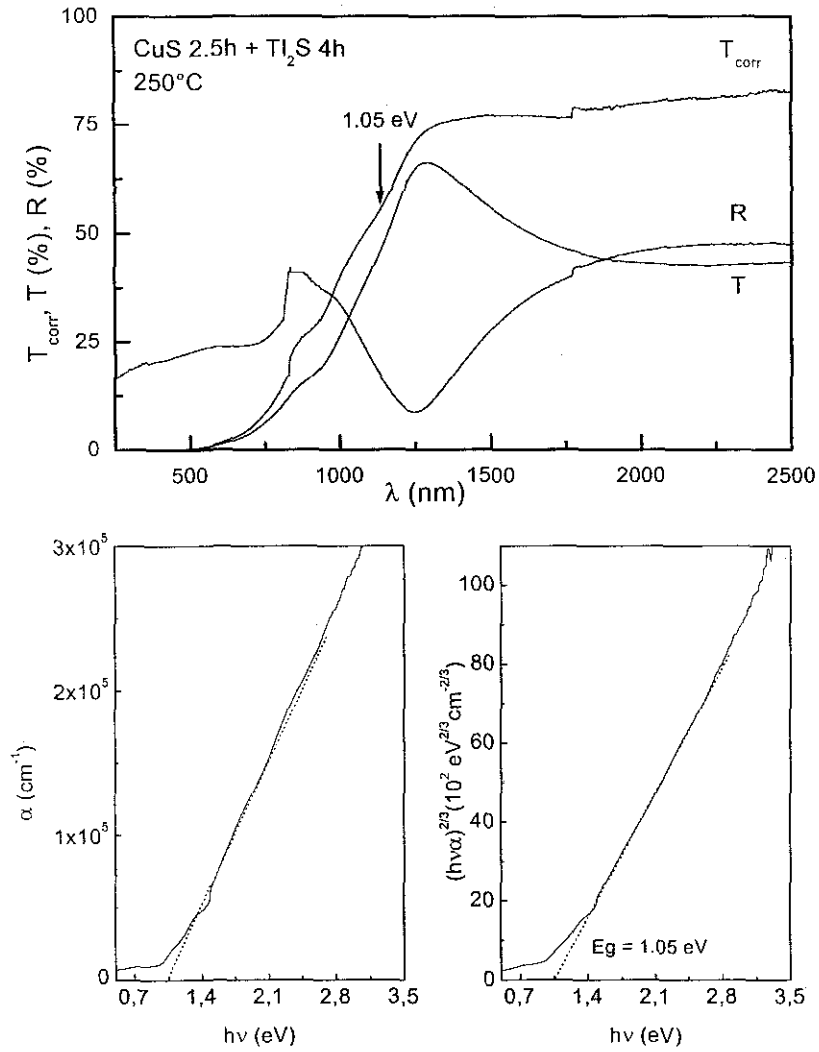


Fig. 3.13 Características ópticas de las películas delgadas de 2.5 h CuS + 4 h Tl₂S, horneadas a 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

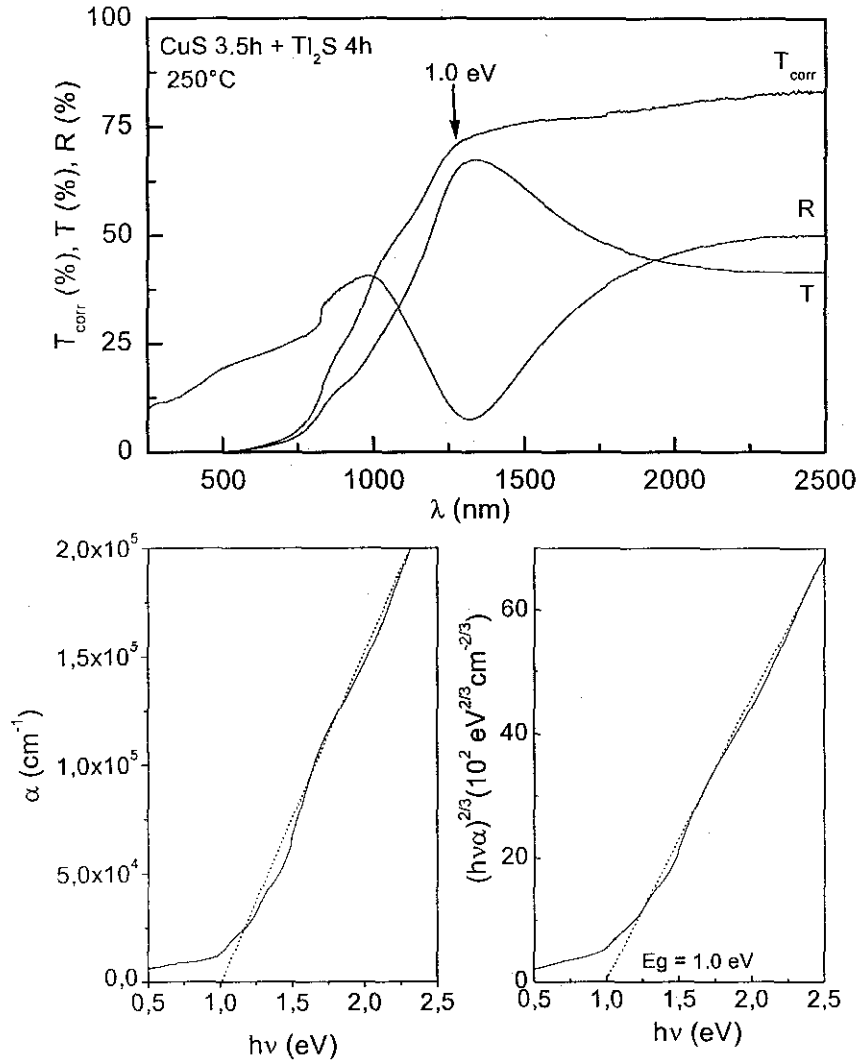


Fig. 3.14 Características ópticas de las películas delgadas de 3.5 h CuS + 4 h Ti₂S, horneadas a 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ii) Compuesto ternario formado mediante el horneado de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ti}_2\text{S}$

En la Fig. 3.6 se observa que una película multicapa de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ti}_2\text{S}$ se convierte casi completamente a una película delgada de TiSbS_2 . Según los datos reportados sobre este material, una brecha óptica directa de 1.69 eV e indirecta de 1.54 eV a 27°C [55]. En la Fig. 3.15 se muestra las características ópticas de las películas de TiSbS_2 formadas en este trabajo. El material posee un alto coeficiente de absorción de aproximadamente 10^5 cm^{-1} , característica común en las transiciones óptica directas. La forma de la curva de α contra $h\nu$, implica que α^2 contra $h\nu$ será sublineal.

Se encontró que las curvas $(h\nu\alpha)^{2/3}$ así como las de $(h\nu\alpha)^{1/2}$ contra $h\nu$, presentan comportamientos lineales. Se indica una brecha de energía de 1.85 eV (transición directa prohibida) y 1.75 eV (indirecta) respectivamente para los dos casos. Estos valores están colocados en la curva de T_{corr} y se demuestra que la absorción óptica comienza en esta región de energía fotónica.

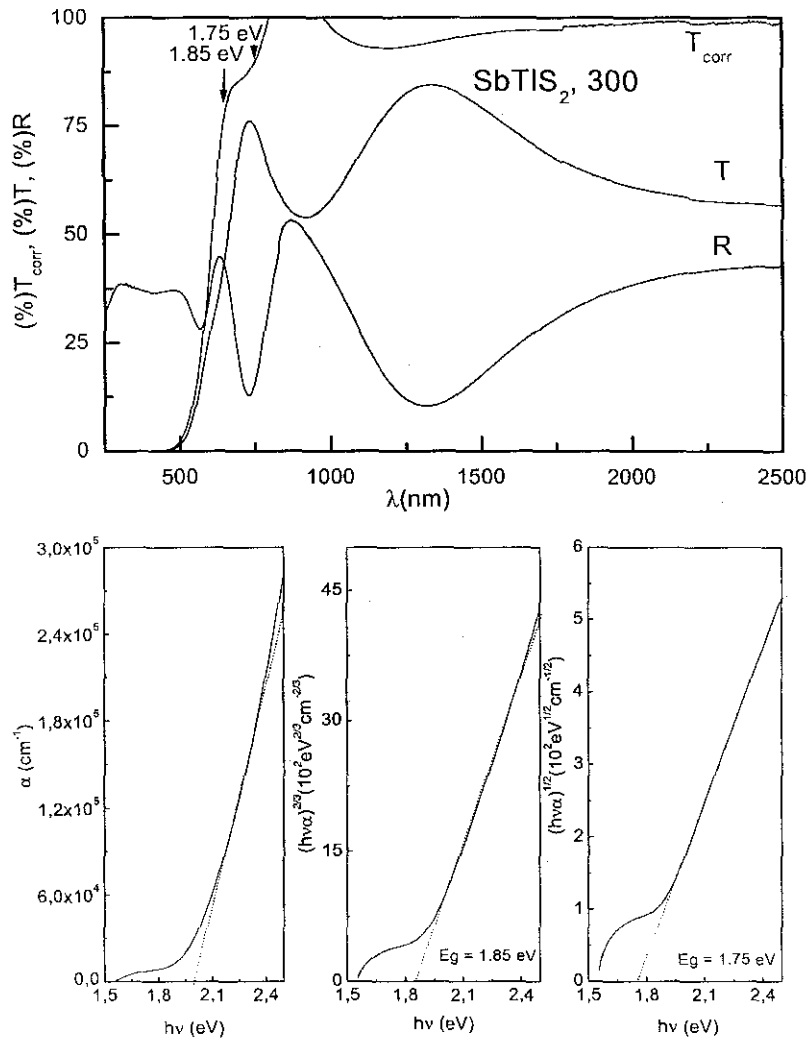


Fig. 3.15 Características ópticas de las películas delgadas de SbTIS₂, formadas mediante el horneado de la multicapa Sb₂S₃-Tl₂S a 300°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

iii) Película delgada de BiTlS₂

Se presentó en la Fig. 3.7 la formación de la película delgada de BiTlS₂, mediante el horneado de las capas de Bi₂S₃-Tl_xS. La brecha de energía citada para este compuesto es de 0.4 eV [55]. En la Fig. 3.16 se presentan las curvas de T%, R% y T_{corr} % de este material. La curva de α contra $h\nu$ sugiere que la relación de $\alpha^{1/2}$ contra $h\nu$, será superlineal. La transición óptica puede asignarse a una brecha indirecta de 0.55 eV e incluye una energía de fonones de 0.15 eV. Es bien conocido que la brecha de energía esta en función de los tamaños de grano cristalino y en casos donde existe una distribución del tamaño de grano, la brecha puede no estar bien definida. En la curva de T_{corr} %, la longitud de onda correspondiente a 0.55 eV aparentemente no indica el inicio de la absorción óptica.

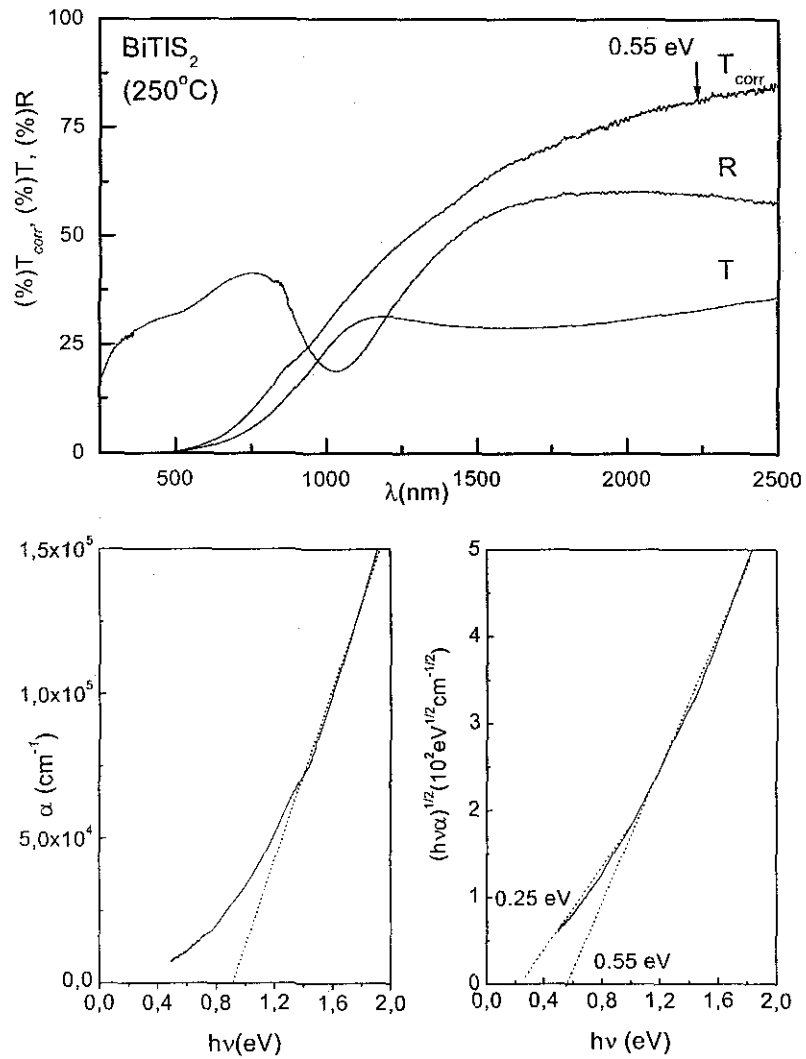


Fig. 3.16 Características ópticas de las películas delgadas de BiTIS₂, formadas mediante el horneado de la multicapa Bi₂S₃-Tl_xS a 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

iv) Compuesto $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$

En las figuras 3.8 y 3.9 se establece la formación de un compuesto, mezcla de $\text{Bi}_2\text{Tl}_4\text{S}_5$ y Sb_3TlS_5 cuando se hornean las películas delgadas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ a 300°C . La composición química de este material, se da como $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$. En la Fig. 3.17, se muestra la característica óptica de esta película en donde se demuestra el corrimiento de las brechas de energía de los compuestos de BiTlS_2 de 0.4 eV y TlSbS_2 de 1.7 eV a una brecha intermedia de alrededor de 1 eV.

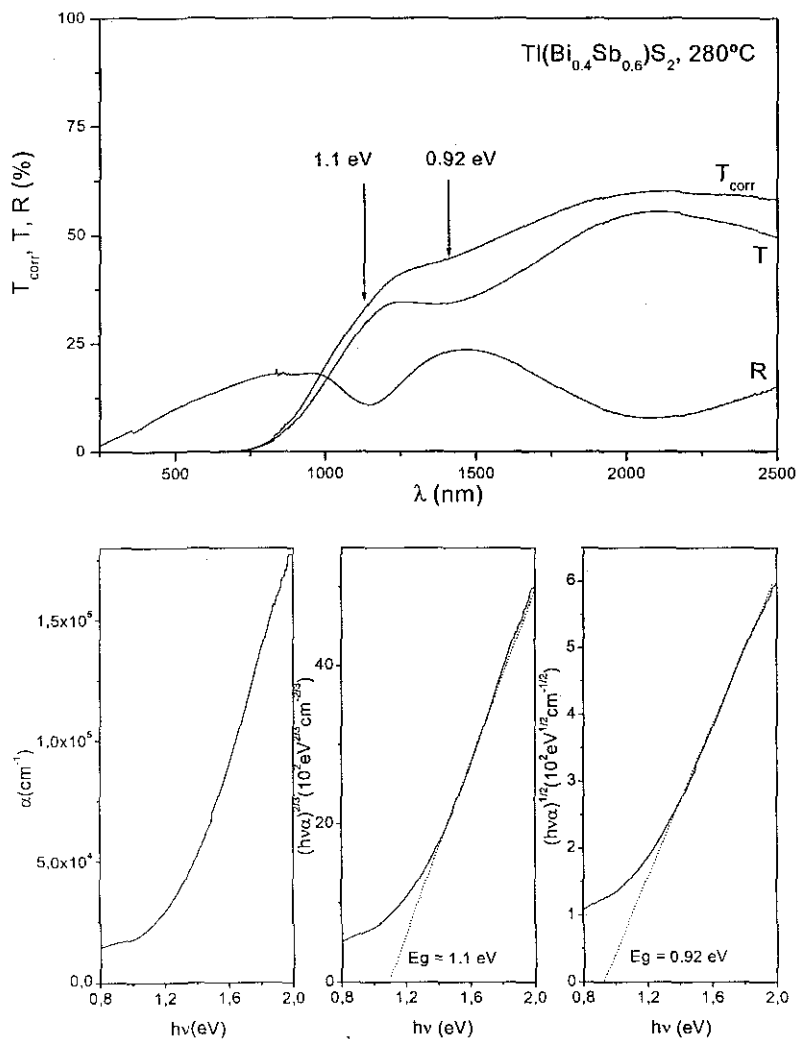


Fig. 3.17 Características ópticas de las películas delgadas de $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$, formadas mediante el horneado de la multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ a 300°C .

3.4.4 Propiedades eléctricas

Cuando un semiconductor se ilumina por una radiación que causa excitación de electrones a la banda de conducción, se generan portadores de carga fotogenerada. En la presencia de un campo eléctrico se registra un aumento de corriente, llamada fotocorriente. La conductividad eléctrica del material bajo iluminación es llamada comúnmente fotorrespuesta. La fotorrespuesta es el resultado acumulativo de la modificación en la movilidad (μ) y el aumento en la concentración de portadores de carga.

Cuando la tasa de generación de portadores de carga G ($\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$), y el tiempo de vida libre de los portadores de carga fotogenerados es τ , la concentración de portadores de carga en exceso en el estado estacionario, bajo iluminación uniforme del semiconductor es $G\tau$ (m^{-3}). Considerando lo anterior, la fotorrespuesta será determinada por

$$\sigma_f = (G\tau)e\mu,$$

donde e es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C).

Es obvio que irrespectivamente de la absorción óptica, la fotorrespuesta puede ser insignificante cuando el valor de τ es muy pequeño, por ejemplo si el valor es 10^{-10} s, en lugar de 10^{-3} - 10^{-6} s, valores comunes en los semiconductores monocristalinos.

La presencia de fotorrespuesta tampoco se ve incrementada cuando la conductividad en la obscuridad es alta debido a la impurificación, y por la desviación de la estequiometría, etc.

En las figuras 3.18-3.22, se muestran las respuestas de fotocorriente observadas en las películas multicapas, horneadas a diferentes temperaturas. En todos los casos se utilizó 1 V entre dos electrodos de plata de 5 mm de largo y 5 mm de separación, impresos sobre la película. En las excepciones, se indica el valor del voltaje junto a las gráficas. La iluminación ha sido durante el intervalo de 20 s en iluminación y 40 s en obscuridad, alternadamente.

En las figuras 3.18 y 3.19 se observa la fotorrespuesta en todas las muestras formadas mediante el horneado de CuS-Tl₂S a diferentes temperaturas, excepto la muestra de 3.5 h CuS + 4 h Tl₂S horneada a 280°C.

En las figuras 3.3 y 3.4 se estableció que en los casos de las muestras 1 h CuS h + 4 h Tl₂S y 3.5 h CuS + 4 h Tl₂S, horneadas a 280°C, se observa la formación de un compuesto único que al margen de las incertidumbres antes mencionadas, se identifica como el compuesto CuTlS₂. Se observa en la Fig. 3.18 que la resistencia de cuadro en oscuridad de la muestra con el menor contenido de CuS es de $2 \times 10^7 \Omega$ y de $10^4 \Omega$ en el de mayor concentración. La conductividad observada es de tipo-p, confirmada por la técnica de la "punta caliente", en la cual se observó que la punta caliente generó un voltaje negativo.

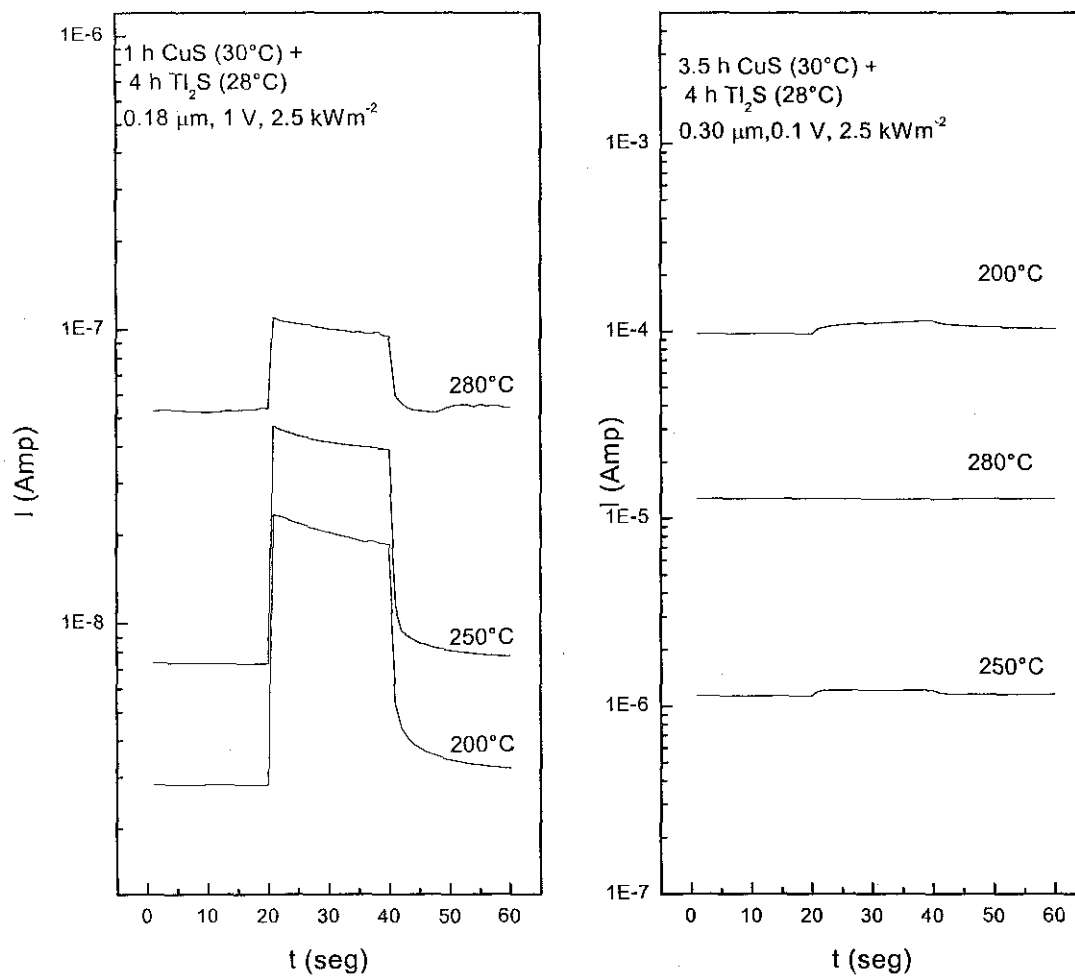


Fig. 3.18 Fotorrespuesta de las películas de 1 h CuS h + 4 h Ti₂S y 3.5 h CuS h + 4 h Ti₂S, horneadas a 200°C, 250°C y 280°C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

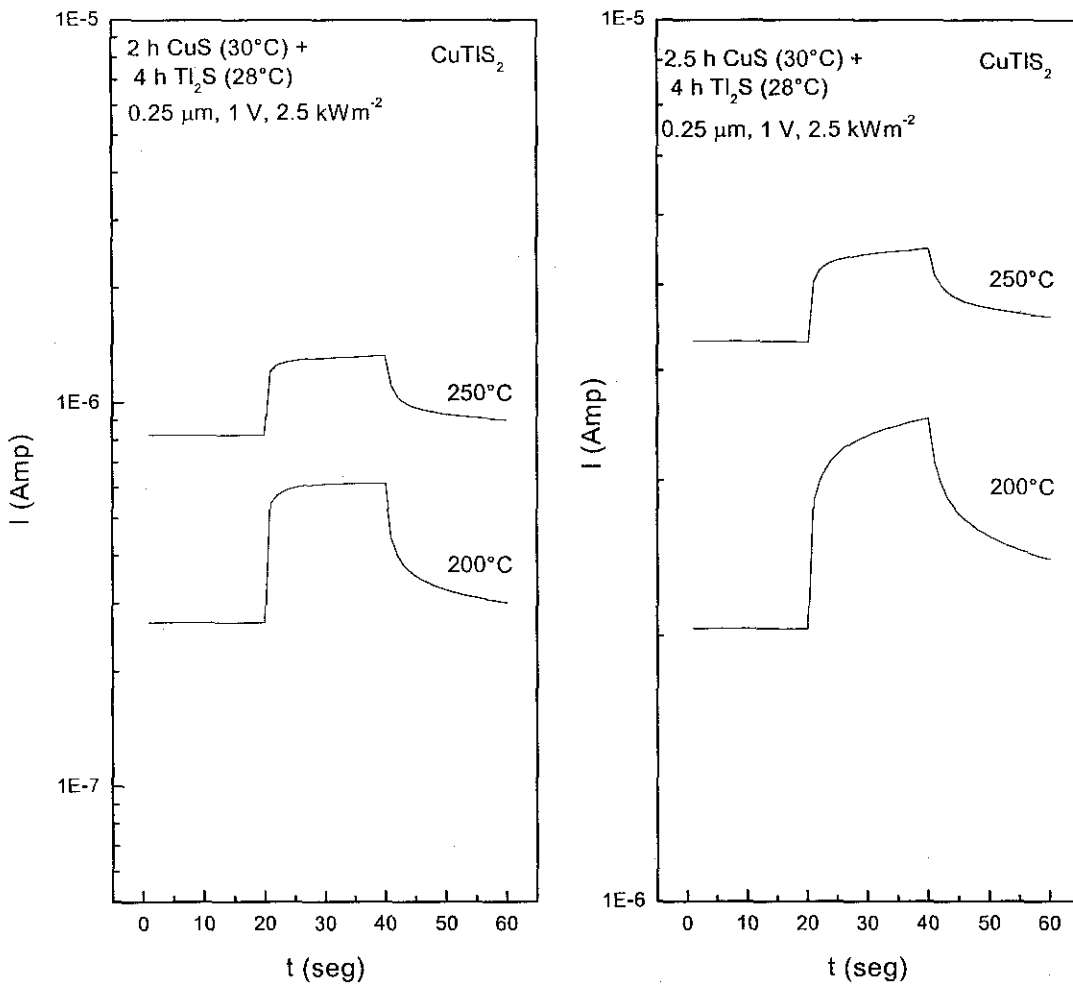


Fig. 3.19 Fotorrespuesta de las películas de 2 h CuS h + 4 h Ti_2S y 2.5 h CuS h + 4 h Ti_2S , horneadas a 200°C y 250°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La resistencia que se observa para el TlSbS_2 es presentada en la Fig. 3.20, y es del orden de $10^{12} \Omega$. Para los espesores de $0.2 \mu\text{m}$ de las películas, la resistividad es de $2 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ y la conductividad es del orden de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Debido a la alta resistencia de esta película no se pudo determinar el tipo de conductividad. El material presenta un aumento de conductividad por tres ordenes de magnitud cuando se ilumina. Se propone este material como material intrínseco.

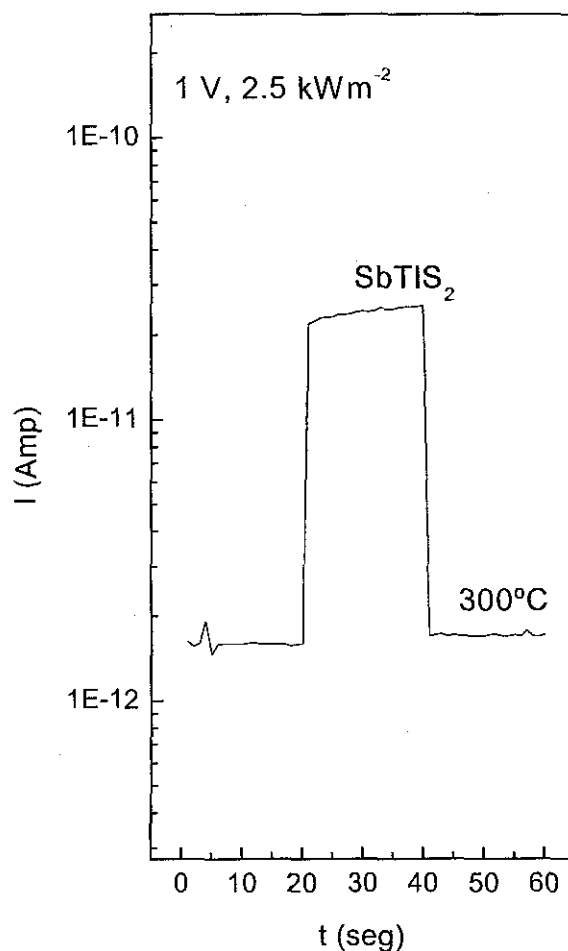


Fig.3.20 Fotorrespuesta de las películas delgadas de SbTlS_2 , formadas mediante el horneado de la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ a 300°C .

En la fig. 3.21 se muestra el compuesto ternario BiTiS_2 formado a través del horneado de $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Ti}_2\text{S}$, este material es fotoconductor. La resistencia de cuadro en obscuridad es de $2 \times 10^9 \Omega$. La conductividad en obscuridad de la muestra es de $2.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y bajo iluminación es mayor por un orden.

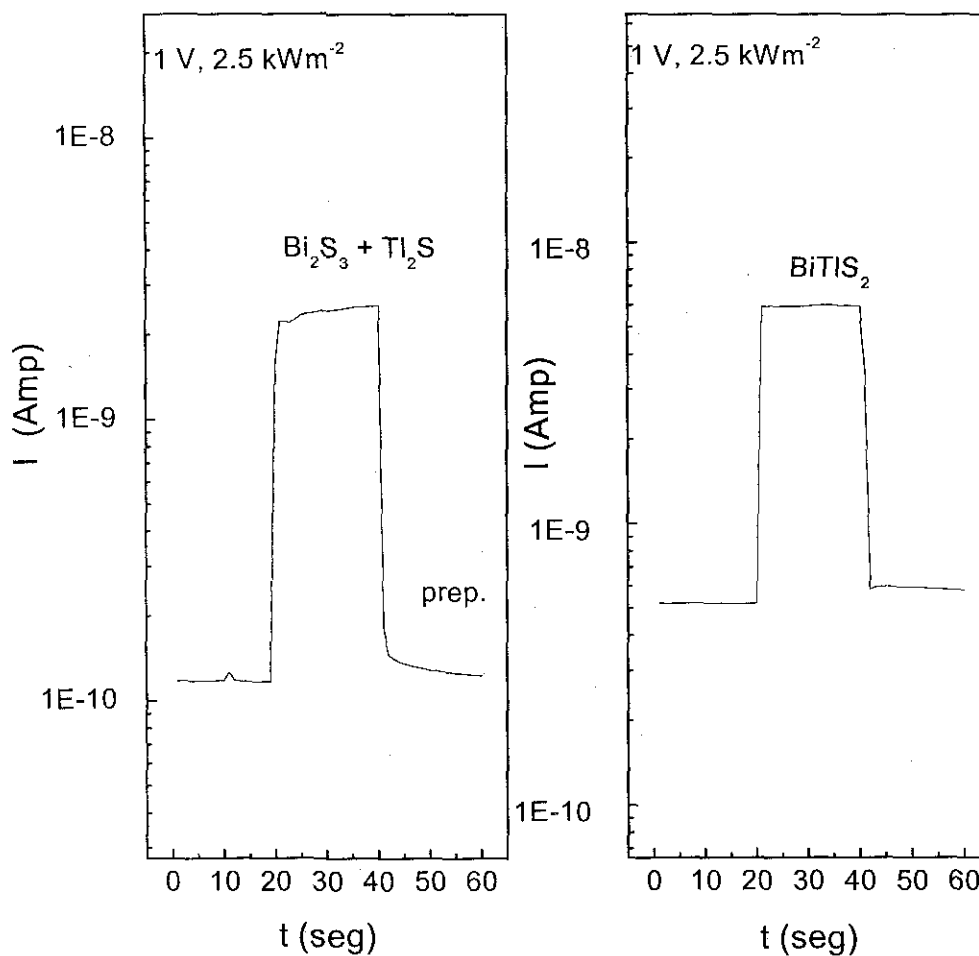


Fig. 3.21 Fotorrespuesta de las películas delgadas de BiTiS_2 , formadas mediante el horneado de la multicapa $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Ti}_2\text{S}$ a 250°C .

Como se esperaba, la característica de la película formada por la composición $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6}\text{S})_2$ es intermedia al de TlSbS_2 y BiTlS_2 . En la Fig. 3.22 se observa la corriente en oscuridad es de 8×10^{-12} A, con una resistencia de cuadro de $10^{11} \Omega$. El material es fotoconductorivo, y por la conductividad que presenta, se clasifica como un material intrínseco.

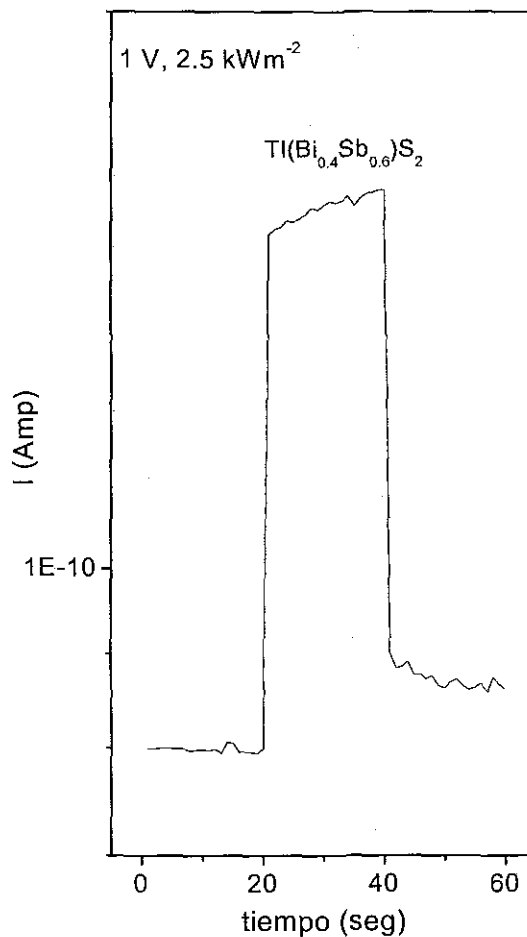


Fig. 3.22 Fotorrespuesta de las películas delgadas de $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$, formadas mediante el horneado de la multicapa de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Tl}_2\text{S}$ a 300°C .

3.5 Conclusiones del capítulo III

En este capítulo se establecieron las condiciones de formación de cuatro compuestos a través del horneado a 250°C a 350°C de las películas multicapas formadas por depósito químico de $\text{CuS} + \text{Tl}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Tl}_2\text{S}$.

En todos los casos el depósito se realizó en sustratos de vidrio sobre el cual se depositó una película delgada de ZnS de espesor menor a 0.04 μm . Esta es vital para asegurar la adhesión de las películas depositadas subsecuentemente, así como la estabilidad durante los procesos de horneado.

Los compuestos formados fueron analizados por XRD, donde se confirmó la formación de:

- i) CuTlS_2 a 280°C, con una brecha de energía entre 1.0 eV a 1.3 eV.
- ii) TlSbS_2 a 300°C, con brecha de energía entre 1.75 eV y 1.85 eV.
- iii) BiTlS_2 a 300°C, con brecha de energía entre 0.22 eV y 0.55 eV.
- iv) $\text{Tl}(\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{0.6})\text{S}_2$, con brecha de energía entre 0.92 y 1.1 eV.

La conductividad de la película de CuTlS_2 es tipo-p y se encuentra entre $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, perfilándose como un buen absorbedor. En los otros casos se considera que varios de los materiales pueden adecuarse como materiales absorbedores en celdas solares, dado que las brechas de energía se encuentran en el intervalo útil para dicho propósito. Se presentará en el capítulo IV un análisis de las perspectivas de estos materiales en estructuras fotovoltaicas.

CAPITULO IV. ANÁLISIS DE LA FACTIBILIDAD DEL USO DE MATERIALES EN ESTRUCTURAS DE CELDAS SOLARES

En este capítulo se presenta un análisis general de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales desarrollados en este trabajo para su aplicación en estructuras de celdas solares. Las propiedades de los materiales de Tl_4S_3 , T_2S , $CuTlS_2$ y sus fases mixtas; $TlSbS_2$, $BiTlS_2$ y $Tl(Bi_{0.4}Sb_{0.6})S_2$ desarrolladas en este proyecto fueron presentados en los capítulos II-III. Estos materiales se proponen como absorbedores, dado que la brecha de energía de los mismos esta ubicada entre 0.5 eV y 1.85 eV.

La aplicación de estos materiales en la estructura de celdas solares será como un componente en heterouniones, junto con un material ventana con brechas de energía de 2.5 eV. En este capítulo se consideraran las características que deben cumplir los materiales absorbedores, para alcanzar eficiencias de conversión de energía solar deseables y las características que ofrecen los materiales desarrollados

4.1 Características ópticas de materiales absorbedores y su relación con las eficiencias de conversión.

Es reconocido que la eficiencia de conversión (η) de una celda solar heterounión es el producto del factor espectral de eficiencia (η_s) que depende de la absorción en la capa absorbidora, de la eficiencia del factor de voltaje (η_v) que depende de los parámetros de transporte de los materiales de la heterounión, y el factor de curva (η_c) definido por las resistencias internas de la estructura [Ref 3, p 97- 110]:

$$\eta = \eta_s \eta_v \eta_c \quad (4.1)$$

Se considera que la principal característica que debe cumplir un material absorbedor en la heterounión, es la absorción óptica de la radiación incidente. Esta es limitada por la brecha de energía y el coeficiente de absorción adecuado. En la Tabla 4.1 se resumen los valores de brecha de energía, y de los coeficientes de absorción a la longitud de onda de 650 nm. Se elige este valor de longitud de onda porque es el valor promedio entre 500 nm y 850 nm, región en la cual, el número de fotones incidentes de la radiación solar (sea de 1, 1.5, o 2 masa aire) son máximos, como se muestra en la Fig. 4.1. Los datos para esta figura fueron adoptados de los valores encontrados en la referencia [Ref. 3, p 508]. En la

Tabla 4.1 también se presentan los espesores de las películas delgadas desarrolladas en este trabajo y el espesor $3/\alpha$, donde α es el coeficiente de absorción a 650 nm. El espesor $3/\alpha$ es el que será necesario para asegurar la absorción del 95 % de la radiación incidente.

La intensidad de la radiación (I_t) transmitida, sin considerar las pérdidas por reflexión:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-3} = 0.05,$$

o la intensidad de la radiación absorbida (I_a) es:

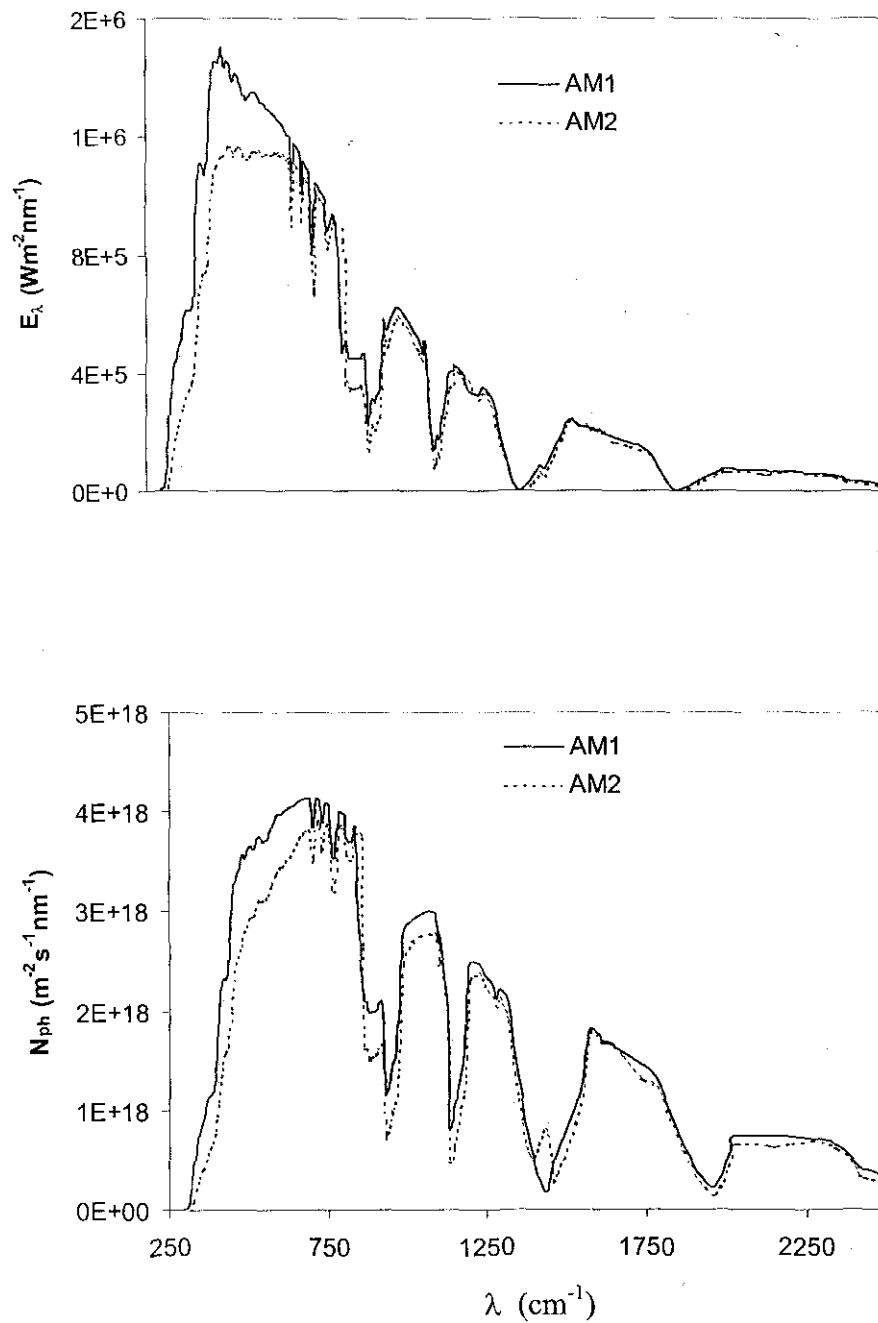
$$I_a = I_0 - I_t = 0.95 = 95\%$$

En la Tabla 4.1 se muestra que excepto en el caso de las películas de TlSbS_2 , los espesores de las películas reportadas, son adecuados para lograr la absorción casi al 95% de la radiación solar. La absorción óptica es causante directa de la generación de portadores de carga que se separan bajo el campo eléctrico generado a través de la unión. En la Fig. 4.2 se ubica el factor espectral de la eficiencia para los materiales desarrollados, según sus brechas de energía.

Tabla 4.1 Propiedades ópticas de los materiales desarrollados en relación con el uso como absorbedores en celdas solares.

Material	Espesor de la película desarrollada (μm)	Brecha de energía (eV)	Coefficiente de absorción a 650 nm (cm^{-1})	Espesor $3/\alpha$ (μm)	Ref. de la figura
Tl_4S_3	No es estable a 300°C				
Tl_2S	0.22	1.12	1.0×10^5	0.30	2.14
CuTlS_2	0.17	1.3	2.0×10^5	0.15	3.11
CuTlS_2	0.32	1.0	1.4×10^5	0.215	3.14
TlSbS_2	0.30	1.8	2.5×10^5	1.200	3.15
BiTlS_2	0.20	0.5	1.4×10^5	0.215	3.16
Tl(Bi/Sb)S_2	0.50	1.1	1.6×10^5	0.190	3.17

Como se puede apreciar en la gráfica de la Fig. 4.2, que fue evaluada por Nuñez-Rodriguez [ref-18, p II-34], se considera la eficiencia espectral de la heterounión formada por el CdS y un semiconductor absorbedor. Se observa que con excepción del BiTlS_2 ($E_g = 0.5$ eV) y TlSbS_2 ($E_g = 1.8$ eV), la eficiencia espectral de los materiales desarrollados: Tl_2S , CuTlS_2 y Tl(Bi/Sb)S_2 , se ubican en la máxima del 60%.



4.1 Curvas características de AM1, AM2 utilizando los datos obtenidos por Chopra y Das [Ref 3, p 508] de la irradiancia espectral (E_λ) y número de fonones (N_{ph}) contra longitud de onda (λ).

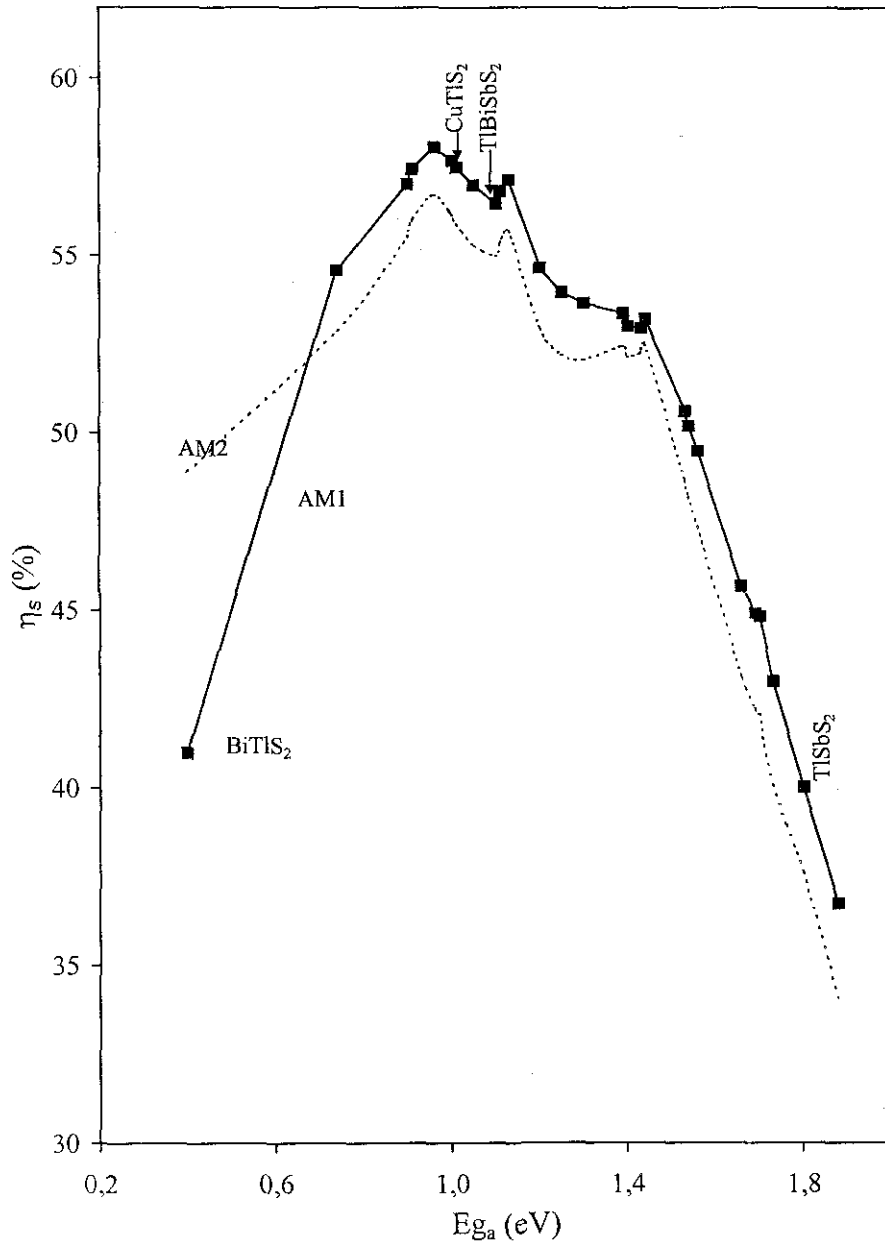


Fig. 4.2 Curva del factor espectral de la eficiencia de conversión (η_s) de absorbedores contra la brecha de energía en celdas solares heterounión, evaluado por Airel [Ref. 18, p II-34] y la ubicación de los materiales desarrollados en esta tesis.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Propiedades eléctricas de los materiales desarrollados y la factibilidad de aplicación en celdas solares

i) Límite de longitud de la zona de deserción

En el caso de una heterounión $p-n^+$, es conocido que la longitud de la zona de deserción será inversamente proporcional a la concentración de huecos (carga positiva o ausencia de electrones), en la región-p (N_A):

$$W = \sqrt{2(V_{bi} - 2k_B T / q) \epsilon_s / q N_A} \quad (4.2)$$

Donde, $V_{bi} \approx 0.5 - 1$ V, $2 k_{BT} / q = 0.05$ V, $\epsilon_s \approx 10^{-10}$ Fm⁻¹, $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C.

Dado que para el coeficiente de absorción de 1×10^5 cm⁻¹, la zona de deserción debe ser de 0.3 μ m para un 95% de absorción, la conductividad, y a su vez la concentración de portadores de carga debe ser adecuado para proporcionar esta longitud. En la Fig 4.3 se muestra la relación entre la longitud de la zona de deserción contra la concentración de una unión (homounión o heterounión) $p-n^+$ para el caso típico de parámetros definidos en la ecuación (4.2) y considerando un caso típico donde,

$$(V_{bi} - 2k_B T / q) = 0.75 V$$

En la Fig. 4.3 se observa que la concentración de huecos (o de los electrones si se tiene el caso de la unión p^+-n), debe ser del orden de $10^{21} - 10^{22}$ m⁻³, para asegurar que la longitud de la zona de deserción es de 300-500 nm. Si se supone que la movilidad de los portadores de carga en materiales policristalinos sea típicamente de 10^{-3} m²V⁻¹s⁻¹, valor menor por dos ordenes magnitud comparado con los materiales monocristalinos de aproximadamente 0.1 m²V⁻¹s⁻¹ [Ref. 62, p 848-849], se puede calcular la conductividad eléctrica del material p en la estructura $p-n^+$.

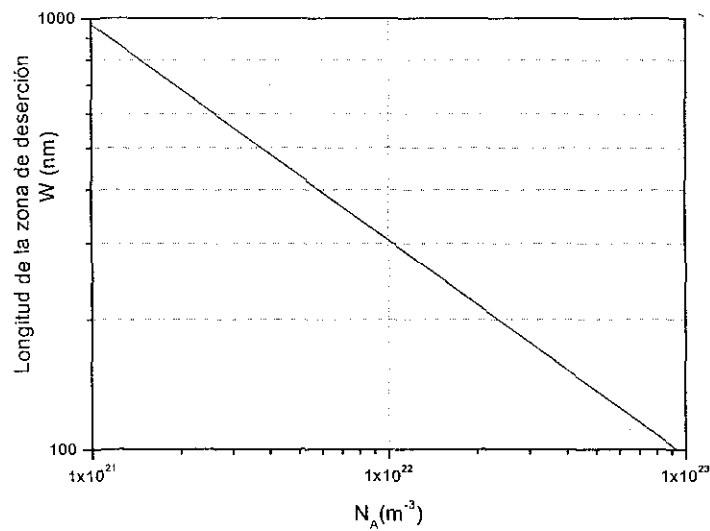


Fig. 4.3 Longitud de difusión contra la concentración de huecos en la región p de la unión p-n⁺, para un caso típico de un semiconductor [Ref. 62, p 78].

La conductividad de la película policristalina adecuada para garantizar la longitud de la zona de deserción de 0.3 μm – 0.5 μm , para asegurar el 95 % de la absorción y se calcula con base en:

$$\begin{aligned}\sigma &= p_p \mu_p q & (4.3) \\ &= (10^{21} \text{ m}^{-3})(10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.6 \times 10^{-19} \text{ C}) \\ &= 0.1 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ ó } 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

En la discusión anterior, también es implícito que el campo eléctrico generado a través de la unión p⁺-n ó n⁺-p (hetero o homo), es típicamente

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{V}{L} = \frac{0.75V}{3 \times 10^{-7} \text{ m}} \\ &= 2.5 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1} \text{ ó } 2.5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}.\end{aligned}$$

Este valor es de un orden de magnitud menor que los valores típicos del campo de rompimiento dieléctrico, $3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$. En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de las conductividades, y comentario sobre su funcionamiento en la estructura de una celda.

Tabla 4.2 Resumen de las conductividades, y comentario sobre su funcionamiento en la estructura de una celda.

Material	Conductividad $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Comentario	Ref. de las figuras
Tl_4S_3	10^{-7} (p)	No es estable.	
Tl_2S	10^{-6} (p)	Estable.	2.20
CuTlS_2	10^{-4} (p)	280°C, adecuado como absorbedor.	3.18
CuTlS_2	10^{-2} (p)	280°C, adecuado como absorbedor.	3.19
CuTlS_2	10^{-1} (p)	280°C, adecuado como absorbedor	3.19
CuTlS_2	4 (p)	280°C, adecuado como absorbedor.	3.18
TlSbS_2	10^{-7} (intrínseca)	Resistiva, debe adecuarse como absorbedor.	3.20
BiTlS_2	10^{-4}	Adecuada en conductividad, pero no adecuada la brecha de energía.	3.21
Tl(Bi/Sb)S_2	10^{-4}	Adecuada en conductividad y brecha de energía.	3.22

4.3 Características eléctricas de la película $\text{Tl}(\text{Sb}/\text{Bi})\text{S}_2$

En el análisis de las características ópticas y eléctricas presentadas en la tabla 4.1, Fig. 4.2 y Tabla 4.2, se observa que la película de $\text{Tl}(\text{Sb}/\text{Bi})\text{S}_2$, cumple con las características de un material absorbedor. En la Fig. 4.4 se muestra la respuesta de fotocorriente de la película de $\text{Tl}(\text{Sb}/\text{Bi})\text{S}_2$ sometida a diferentes voltajes, con electrodos de pintura de plata. Se observa que el comportamiento es aproximadamente ohmico, porque la corriente aumenta por dos ordenes cuando el voltaje cambia por dos ordenes de 1 V a 100 V.

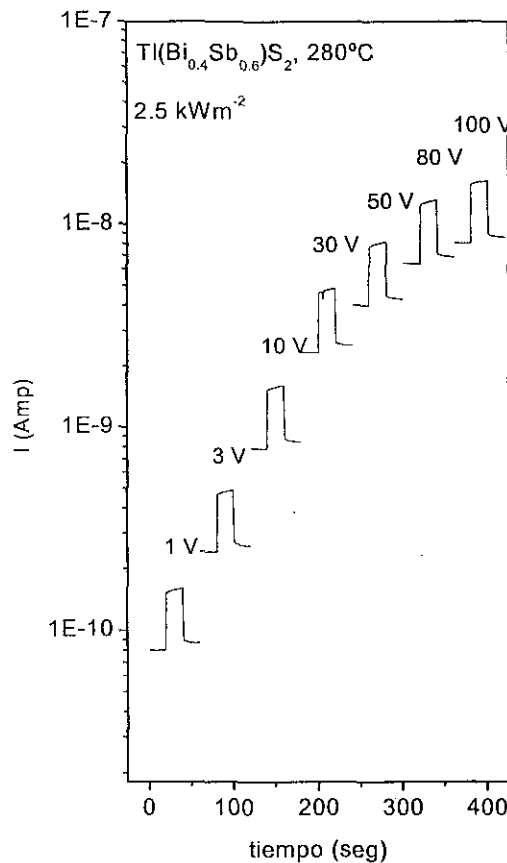


Fig. 4.4. Fotocorriente de la película de $\text{Tl}(\text{Sb}/\text{Bi})\text{S}_2$ sometida a diferentes voltajes horneada a 280°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.4 Conclusiones del capítulo IV

El análisis de las características ópticas, eléctricas en conjunto con la estabilidad química y térmicas presentadas en este capítulo, indican que algunas películas que fueron desarrolladas de CuTlS_2 (por ejemplo, 1 h CuS + 4 h Tl_2S , horneadas a 280°C), $\text{Tl}(\text{Bi/Sb})\text{S}_2$ (4 h Bi_2S_3 + 2.5 h Sb_2S_3 + 24 h Tl_2S), y TlSbS_2 (2.5 h Sb_2S_3 + 24 h Tl_2S), poseen características para aplicaciones en celdas solares.

Dado que es la primera vez que estos materiales se generaron por la técnica de depósito químico y se han encontrado pocos resultados reportados sobre estos materiales por cualquier método de preparación, se necesita hacer más trabajo detallado, para establecer el uso de estos materiales en dicha aplicación en trabajos futuros.

En las Conclusiones Generales se analizará de manera crítica los resultados obtenidos en este proyecto de tesis.

CONCLUSIONES GENERALES

En este proyecto se ha planteado la metodología para elaborar películas delgadas del sistema Tl-S (Tl_4S_3 , Tl_2S), depositadas por la técnica de Depósito por Baño Químico y la elaboración de compuestos ternarios del tipo Tl-(Cu,Bi,Sb)-S producidas mediante tratamientos térmicos de bicapas de películas delgadas depositadas químicamente,

Las películas delgadas de Tl_2S y Tl_4S_3 fueron obtenidas usando precursores de nitrato de talio y tiourea, además de hidróxido de sodio como el ajustador del pH y citrato de sodio como agente acomplejante.

Las películas de Tl_2S se obtuvieron usando una concentración de iones de talio de 1×10^{-5} moles en 100 ml, mientras que y las películas de Tl_4S_3 se obtuvieron usando 5×10^{-4} moles en 100 ml.

Las propiedades físicas del Tl_2S sin tratamientos térmicos posdepósito tienen un espesor máximo de $0.75 \mu m$ (72 h, a $35^\circ C$). Todas las muestras presentan una morfología rugosa y porosa. La conductividad eléctrica es del orden de $3.9 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$. Las películas de Tl_2S tratadas térmicamente a una temperatura de $300^\circ C$ en atmósfera de nitrógeno con una presión de 300 mtorr, sus características se explican a continuación:

- a) No hay cambio en la composición del material, existe un mejoramiento en la estructura cristalina propiciándose un incremento en el tamaño de grano de 39 nm hasta 50 nm; sin embargo no existe un mejoramiento en la rugosidad superficial del material.
- b) Existe una pérdida de material del 15% evaluada por la medición de espesores.
- c) La conductividad eléctrica medida es de tipo-p de $9.3 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$. Ligeramente mayor de las películas sin tratamiento térmico. El aumento observado en la conductividad esta asociado al aumento en el tamaño del grano cristalino.

Las propiedades físicas de las películas delgadas de Tl_4S_3 sin tratamiento térmico posdepósito tienen un espesor máximo de $0.63 \mu m$ (72 h, a $50^\circ C$), con una conductividad eléctrica de $1.3 \times 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$. Las películas horneadas a $300^\circ C$ en atmósfera de nitrógeno con una presión de 300 mtorr, presentan las siguientes características:

- a) El compuesto Tl_4S_3 se transforma al compuesto Tl_2S , existiendo una pérdida en el material del 5%
- b) El compuesto Tl_2S generado desde el Tl_4S_3 posee las siguientes características:
 - i) El tamaño de grano cristalino es de 60 nm,
 - ii) La conductividad eléctrica es tipo p con un valor del orden de $1.4 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$,
 - iii) Presenta transiciones ópticas directas prohibidas con un valor para la brecha de 1.12 eV.
- c) El compuesto Tl_2S obtenido por la descomposición térmica de Tl_4S_3 , presenta mejores características físicas que aquellas obtenidas por directamente por el baño químico aun con su subsecuente tratamiento térmico

Se demostró la factibilidad de depositar películas de sulfuro de talio, en la fase Tl_2S tal como preparadas, sobre películas delgadas de CuS , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 y $Bi_2S_3-Sb_2S_3$; elaboradas previamente sobre sustratos de vidrio sensibilizados con una capa delgada de ZnS . El tratamiento térmico de las bicapas de $CuS-Tl_2S$, $Sb_2S_3-Tl_2S$, $Bi_2S_3-Tl_2S$ y $Bi_2S_3-Sb_2S_3-Tl_2S$, mediante el horneado a temperaturas de 280°C a 300°C permitió la formación de compuestos ternarios del tipo: $CuTlS_2$, $TlSbS_2$, $BiTlS_2$ y $Tl(Sb/Bi)S_2$.

El compuesto de $TlSbS_2$ tiene una morfología uniforme y limpia, con un espesor $0.30 \mu\text{m}$. Posee una conductividad eléctrica calculada de $1 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Tiene una brecha directa prohibida de 1.8 eV,

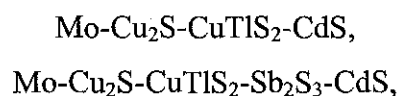
El compuesto de $BiTlS_2$, tiene un espesor de $0.20 \mu\text{m}$, con una conductividad eléctrica tipo-p de $2.5 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Tiene una brecha de energía indirecta de 0.5 eV.

El compuesto de $TlBi_{0.4}Sb_{0.6}S_2$ posee un espesor de $0.50 \mu\text{m}$, con una conductividad eléctrica tipo-p del orden de $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Presenta una brecha de energía directa prohibida de 1.1 eV.

El compuesto de $CuTlS_2$ de espesor $0.32 \mu\text{m}$, y una conductividad eléctrica tipo-p de $1 \times 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Tiene una brecha directa prohibida de 1.0 eV.

La técnica de Depósito por Baño Químico empleada para la formación de los compuestos ternarios a partir de las bicapas binarias, propuestas en el presente trabajo, permite afirmar que se tiene una metodología de elaboración de compuestos con brechas ópticas controlables, pudiendo producir compuestos absorbedores ($E_g < 1.0$ e V.), para aplicaciones en detectores de infrarrojo ($E_g < 0.5$ eV), hasta materiales tipo ventana ($E_g > 1.7$ e V.)

Con base en las características optoelectronicas observadas en dichos compuestos, se puede inferir que son aceptables para una aplicación en estructuras fotovoltaicas. Así, se elaboraron estructuras del tipo:



mediante la técnica de Depósito por Baño Químico. Los resultados preliminares del comportamiento eléctrico a través de la unión es del tipo no ohmico, y mostrando que tiene un comportamiento rectificador muy pequeño con un fotovoltaje de 200 mV. Aunque el resultado no es bueno, lo expuesto aquí, abre la oportunidad de explorar la factibilidad de usar dichos materiales en celdas solares.

De manera global se considera que a través del proyecto se contribuyó a generar un conocimiento general sobre el Depósito por Baño Químico y comportamiento de las películas semiconductoras del sistema Tl-S, así como de materiales formados de los elementos Tl-Cu-Sb-Bi-S. El conocimiento reportado sobre estas películas en el presente trabajo es una contribución original. Se considera que los objetivos y metas del trabajo propuesto fueron cumplidas.

Trabajo futuro

El presente trabajo permite establecer una línea de investigación sobre una nueva clase de materiales semiconductores basados en TI-(Cu,Sb,Bi)-S₂.

Se requiere un trabajo más amplio para establecer condiciones de razón de espesores, temperatura y duración de horneado, bajo los cuales se logra la conversión a una fase única especialmente para el CuTIS₂, en donde existe todavía una incertidumbre en la composición del material desarrollado.

Un problema importante que se debe resolver es el desprendimiento de la capa de Molibdeno en el baño de CuS, y el de la capa CdS sobre el compuesto ternario, por lo que se deberá de investigar la formación de nuevos baños químicos usando otro tipo de complejante.

Se considera también que los materiales desarrollados pueden encontrar aplicaciones distintas a las celdas solares, como en el caso del TlBiS₂, que se puede aplicar en detectores de calor.

REFERENCIAS

1. **V. M. García**, Tesis de Doctorado, Fac. de Ciencias (Ciencia de Materiales), UNAM, (1998) 2.
2. **K. L. Chopra**, Photovoltaics Technology in the XXI Century, IREDA NEWS MILLENIUM ISSUE (Ministry of Non-Conventional Energy Sources Gov. of India, New Delhi), (2000) 57-70.
3. **K. L. Chopra, S. R. Das**, Thin Films Solar Cells, Plenum Press, New York (1983)
4. **K. Zweibel, A.M. Barrett**, Polycrystalline Thin-Films Photovoltaics, Wiley (1997) 437.
5. **M. Wolf**, Proc. 25th Solar Cells, Power Sources Symp., May 23-25, 1972 pp. 120-124 y reimpresso en: Solar Cells, editor, C. E. Backus, IEEE, New York, (1976) 38,42.
6. **Emerson-Reynolds**, The synthesis of galena, J. Chem. Soc., **45** (1884) 162.
7. **S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper**. Appl. Phys. Lett., **25** (1974) 434-435.
8. **J. L. Shay, S. Wagner and H. M. Kasper**, Appl. Phys. Lett., **27** (1975) 89-90.
9. **R. A. Mickelsen and W. S. Chen**, Appl. Phys. Lett., **36** (1980) 371-373.
10. **R. A. Mickelsen and W. S. Chen**, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1982) 781.
11. **S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger and H. W. Schock**, Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42** (1996) 219-229.
12. **M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Ramanathan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang and R. Noufi**, Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42** (1996) 231-246.
13. **A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen and A. M. Hermann**, Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42** (1996) 247-260.
14. **R. Scheer, I. Luck, H. Sehnert and H. J. Lewerenz**, Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42** (1996) 261-270.
15. **N. G. Dhere and K. W. Lynn**, Solar Energy Materials and Solar Cells, **41/42** (1996) 271-279.

16. **W. K. Schubert, D. L. King, T. D. Hund and J. M. Gee**, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. **41/42** (1996) 137-158.
17. **A.L. Farhenbruch, R. H. Bube**. Fundamentals of Solar Cells Academic Press. New York (1983).
18. **A. Nuñez-Rodríguez** Tesis de maestria, UACPyP CCH-UNAM (1998).
19. **D. E. Bode** Proc. Natl .Elec .Conf,**19** (1963) 630, citado en [18].
20. **D. E. Bode** Physics of Thin Films, Academic Press, New York **3** (1996) 275.
21. **G. A. Kitaev, A. A. Uristakaga and S. G. Mokrushin**, Soviet J. Phys. Chem., **39** (1965) 1101.
22. **G. A. Kitaev and T. P. Solova**, Soviet J. Phys. Chem., **15** (1970) 167.
23. **N. C. Sharma. D. K. Sehgal and K .L. Chopra**, Thin Solid Films, **60** (1979) 55.
24. **I. Kaur, D. K. Pandya and K. L. Chopra** , J. Electrochem. Soc, **127** (1980) 943.
25. **K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya and A. P. Thakoor**, Physics of thin Films, Ed. by G.Hass, M.H. Francombe and J.L. Vossen Academic, New York, **12** (1982) 201.
26. **C .D. Lokhande**, Mater. Chem. Phys, **127** (1991) 1-15.
27. **R. S. Mane, C.D. Lokhande**, Materials Chemistry and Physics, **65** (2000) 1-31.
28. **L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers**, J. Electrochem. Soc, **141** (1997).
29. **A. G. Stanley**, Cadmium Sulfide Solar Cells, in Applied Solid State Sciences, Ed. R. Wolf, Academic Press, New York, **5** (1975) 251.
30. **G. B. Reddy, V. Dutta, D. K. Pandya, K. L Chopra**, Solar Energy Material, **15** (1987) 383, **15** (1987) 153.
31. **C. Estrada Gasca, G. Alvarez Garcia, R. E. Cabanillas and P. K. Nair**, Renewable Energy, **2** (1992) 477 ,J. Phys. D.Appl. Phys., **25** (1992) 1142.
32. **P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. M. Fernandez and M. Ocampo**, J. Phys. D. Appl. Phys., **22** (1989) 829.
33. **C. Estrada Gasca, G. Alvarez Garcia, and P. K. Nair**, J. Phys. D. Appl. Phys., **26** (1993) 1304.
34. **R. A. Boudreau and R. D. Raun**, J. Electrochem Soc., **130** (1983) 513.
35. **M. E. Rincón, M. Sanchez, A. Olea, I. Ayala and P. K. Nair**, Solar energy Mater. and Solar Cells, **52** (1998) 399-411.
36. **B. Basol and V. Kapur**, IEEE Trans. Electrón Dev., **37** (1990) 418.

37. **T. R. Tuttle, M. A. Contreras, J. S Ward, A. L Tennant, K. R Ramanathan, J. Keane and R. Noufi**, Proc SPIE, 2531, Ed. C.M. Lampert, et al, SPIE, Bellingham (1995) 194.
38. **A. Rothwarf**, Proc SPIE 16th IEEE Photovoltaics Specialists Conf., San Diego ,CA, IEEE, New York (1982) 791.
39. **B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani, and C. Leidholm**, Annual Report, Photovoltaic Subcontract Program FY, Ed. K. A. Summers, Golden NREL, (1991) 50
40. **O. Savadogo**, Internacional Materials Research Cong. Symposium on Solar Energy Mater and solar cells 52 (1996)
41. **O. Savadogo and K. C. Mandal**, Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 12.
42. **O. Savadogo and K. C. Mandal**, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 2871-2877.
43. **O. Savadogo and K. C. Mandal**, J. Phys. D. Appl. Phys. 27 (1994) 1070.
44. **P. K. Nair, V. M. García, A. B. Hernández and M. T. S. Nair**, J. Phys. D. Appl. Phys, 24 (1991) 1466.
45. **P. K. Nair, O. Gomezdaza, and M. T. S. Nair**, Adv. Mater. Opt. Electron, (1992) 1391.
46. **P. K. Nair, M. T. S. Nair, O. Gomezdaza, and R. A. Zingaro**, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1085.
47. **G. A Kitaev and T.S. Terekhova**, Russ. J. Physics Chem., 15 (1970) 25 citado en [18].
48. **P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A Castillo, I. T Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H.Hu, R. Suárez, M. E. Rincón**, Sol. Energy Mater. Sol Cells 52 (1998) 313.
49. **R.A. Day, Jr. and Al. Underwood**, Química Analítica Cuantitativa, 5^a Ed.(1989) 724, 725.
50. CRC Hanbook Of Chemistry and Physics 71stedition, CRC Press, Boca Raton (1990-1991).
51. **P. K. Nair, I. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers, y R. A. Zingaro**, J. Material Research 12 (1997) 651-656.
52. **M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García y P. K. Nair**, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 2113-2120.
53. **Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O. Gomezdaza, M. T. S. Nair, y P. K. Nair**, 11th International Conference on Thin Films, 19th Congress of the Mexican Vacuum and Surface Science Society, August-September 1999, Cancun, Superficies y Vacío, 9 (1999) 100-103.

54. **M. T. S. Nair, Laura Guerrero y P. K. Nair**, *Semicond. Sci. Technol.* **13** (1998) 1164-1169.
55. **O. Madelung (ed)**, *Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds, Data in Science and Technology*, Editor-in-Chief R. Poerschke, Springer-Verlag Berlin (1992) 57,149.
56. **G. M. Barrow**, *Physical Chemistry*, (Third Edition) McGraw-Hill – Kogakusha (Tokyo, 1973) 386.
57. **V. M. García, P. K. Nair, M. T. S. Nair**, *J. Crystal Growth* **203** (1999)113-124.
58. **O. L. Arenas**, Tesis de maestria, UAEM-(1999).
59. **S. Galvan-Arzate, A. Santamaria**, *Thallium toxicity*, *Toxicology Letters*, **99** (1998) 1-13.
60. **H. Hahn and W. Klingler**, *Anorg. Allgem. Chem.*, **260** (1949) 110.
61. **M. Hansen and K. Anderko**, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd, ed. McGraw-Hill (1958).
62. **S. M. Sze**, *Physics of Semiconductor Device*, 2^a ed. Wiley. New York (1981) 743.
63. **K.V. Shalimova**, *Física de Semiconductores*, Impreso en la URSS (1975) 299.
64. **Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P.K. Nair**, *J. Crystal Growth* **223** (201) 399.
65. **M. J. Mangalam, K. Nagaraja Rao, N. Rangarajan, M. I. A. Siddiqi, C. V. Suryanarayana**, *Appl. Phys.* **8** (1969) 1258.
66. **A. Mondal and P. Pramanik**, *Thin Solid Films* **110** (1983) 65.
67. **H. Carstajen** Über Thallium und seine Verbindungen. *J. Prak Chem.* **102** (1867) 65-89.
68. **J. Grozdanov**, *Semicond. Sci. Technol.*, **9** (1994) 1234-1241.
69. **Y. Peña**, Tesis de licenciatura del Instituto Tecnológico de Zacatepec (1998).
70. **P. Pramanik and R. N. Bhattacharya**, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 2087.
71. **R. N. Bhattacharya and P. Pramanik**, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 332.
72. **M. T. S. Nair and P. K. Nair**, *Semicond.. Sci. Techcol.* **5** (1990) 1225-1230.
73. **A. G. Stanley**, *Applied Solid State Sciencies* vol.5 ed R Wolfe (New York: Academic) (1975) 251.
74. **M. Savelli and J. Bougnot**, *Solar Energy Conversión*, *Topics in Applied Physics* vol. 31 ed. B O Sheraphin (Berlin: Spinger) p 213.

75. **A. Rothwart, J. D. Meakin and A. M. Barnett**, Polycrystalne and Amorphus Thin Films and Device ed L L Kazmerski (New York: Academic) (1980) 229.
76. **A. L. Farenbruch R. H. Bube**, Fundamentals of Solar Cells- (New York: Academic) (1983) 417.
77. **A Jimenez**, Notas del curso del impartido en la materia de Física de Superficie de los semiconductores, CIE, UNAM. (2000).
78. **H. Hahn, G. Frank, W. Klingler, A. Meyer, and D. Störger**, Z. Anorg.und allgem.chem. **271(1)** (1953) 153.
79. **L.I. Berger and V. D. Procukhan**, "Troinye Amazodobnye Popuprovodniki" (Ternary Diamond-like Semiconductors), Nauka, Moscow, 1970.
80. **M. B. Babanly, V. T. Abishov, and A. A. Kuliev**, Izv. Vys. Ucheb. Zaved., Khim. I Khim. Tekhnol., **24(8)** (1981) 931.
81. **D. P. Spitzer**, J. Phys. Chem, Sol., **31(1)** (1970) 19.
82. **M. B. Babanly, Li Tai Un, y A. A. Kuliev**, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **31 7** (1986) 1056-1061.
83. **D. S. Campells**, Handbook of Thin Films Technology, Mc GrawHill (Book Company) (1970).
84. **N. I. Sax**, Dangerous Proprieties of Industrial Materials, 6^a Edition, Ed Van Nostrad (1984)
85. **S. Moeschlin**, Clin. Toxicol. **17** (1980) 133-146.
86. **H. Aoyama, M. Yoshida, Y. Yamamura**, Toxicology **53** (1988) 11-18.
87. **Emerson-Reynolds**, The syntesis of galena, J. Chem. Soc., **45** (1884) 162.
88. **E. Marmo, M.G. Matera, R. Acampora**, Curr. Ther. Res. **42** (1987) 823-838.
89. **A. Ando, I. Ando, M. Katayama**, Eur. J. Nucl. Med. **14** (1988) 352-357.
90. **J. Emsley**, The Elements, Second Editi6n (1991)
91. **A. Arias-Carbajal, V. M. García, O Gomezdaza, J. Campos. M.T. S. Nair and P. K. Nair**, Semicond. Sci Technol. **15** (2000) 1022-1029.

APENDICE A . ASPECTOS GENERALES

Tabla A.1. Descripción de algunas técnicas que emplean métodos químicos para la deposición de películas de materiales empleados en procesos de conversión en la energía solar.

Técnica	Descripción
Galvanoplastia	Inmersión de un cátodo y un ánodo dentro de una solución electrolítica adecuada. La partícula metálica se deposita sobre el cátodo por la acción de la movilidad iónica y atracción del ion metálico hacia este, al hacer circular una corriente eléctrica a través del circuito [11], ejemplo: cobre metálico.
Anodización	Crecimiento de películas de óxidos metálicos sobre un ánodo dentro de una celda[11] ejemplo: Al_2O_3 , CuO .
Electroforesis	Depósito de películas de iones que pasan a través de una membrana por la acción de un campo eléctrico [11].
Rocío Piroclítico	Rocío de una solución, comúnmente acuosa, conteniendo sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto deseado, sobre el sustrato caliente [62]. Cuando llegan al sustrato caliente, sufren una descomposición pirolítica (endotérmica), formando monocristales o grupos de cristales del producto deseado, ejemplo: ZnS , ZnO , SnS , CdS .
Depósito químico	Depósito de películas por reacción de iones en solución cuando los requerimientos del principio, en donde el producto de solubilidad son satisfechos. En una reacción de ion por ion controlada mediante la adición de agentes acomplejantes [11]. Ejemplo: CdS , Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 .
Depósito en fase vapor químico	Depósito mediante una reacción química ocurriendo en fase gaseosa sobre la superficie el sustrato. Normalmente el sustrato está mas caliente que sus alrededores, para activar la reacción. Otras formas de activarlas son: descargas incandescentes o radiación ultravioleta [11]. Ejemplo: silicio-amorfo, SnS .
Depósito electroles	Depósito de películas metálicas directamente sin la intervención de electrodos de potencial, por reducción química del compuesto adecuado en soluciones. Se conocen cuatro tipos de reacciones: no-catalítica, catalíticas, catalíticas con activadores, y catalíticas sin activadores y sensibilizadores [11]. Ejemplo: Ag , Ni , Au , Pd , CuO de varios metales.
Sol-Gel	Inmersión del sustrato dentro de una solución conteniendo el precursor adecuado del óxido deseado. El sustrato se retira de la solución a velocidad constante. Después de un proceso de horneado, se obtiene finalmente el recubrimiento del óxido metálico [83]. Ejemplo: ZnO , CdO .

Tabla A.2. Características generales y toxicidad de Tl, Sb, Bi, Cd, S, Cu.

Elemento	Características principales	Toxicidad
Tl	<p>Tl es un metal suave, gris-plateado. Es vulnerable a los ácidos en especial al HNO_3.</p> <p>El talio esta clasificado en el grupo III A; presenta dos estados de oxidación Tl^{3+} y Tl^+. Se tiende a formar complejos estables como Tl^+, con ligandos donadores que contengan azufre [59]. El talio inorgánico es más estable como Tl^+ en solución acuosa y con un pH neutro, mientras que en compuestos orgánicos, solo es estable en la forma Tl^{3+}[6]. Por su alta toxicidad, las sales de talio han sido utilizadas como veneno para ratas. Debido a esto, su uso se ha restringido. Hoy día el talio es usado como catalizador en la formación de ciertas aleaciones, lentes ópticos, para termómetros de bajas temperaturas, y para propósitos clínicos de depilación, tratamientos de cáncer, etc, [88].</p> <p>La abundancia del Tl en la superficie terrestre esta en el orden de 0.6 p.p.m.</p> <p>Agua de mar tiene 1.4×10^{-5} p.p.m. de talio</p> <p>Las fuentes principales de talio son: porciones dispersas en potasio, obtenido como desecho en refinamientos de hierro, cadmio y zinc.</p> <p>Producción en el mundo es de: 30 toneladas</p>	<p>Es peligroso y altamente tóxico. La dosis fatal en humanos es del orden de 500 mg, en una persona promedio de 70 kg [84].</p> <p>Tl^+ es particularmente tóxico, en compuestos formados con sulfatos (Tl_2SO_4), con acetatos (CH_3COOTl), y carbonatos (Tl_2CO_3). El sulfuro (Tl_2S), y el yoduro (TlI), son poco solubles y por tanto mucho menos tóxicos [85].</p> <p>El mecanismo de toxicidad del talio en el cuerpo humano es referido a la sustitución del K^+/Na^+. Se tiene una alta afinidad con los grupos sulfídricos de proteínas, y otras biomoléculas [86]. El Tl^+ y K^+ tienen similar radio iónico. El talio es estable con el potasio, y puede ayudar a la acumulación intracelular en las glándulas mamarias [87]. Hoy en día se esta utilizando el talio como trazas radiactivas en operaciones del corazón, detección de tumores, aprovechando su similitud con el potasio [89].</p>

	Reservas no son confirmadas [90].	
Antimonio (Sb)	<p>Se clasifica como metaloide; brillante - plateado, duro, estable en el aire, y es resistente a ácidos y álcalis débiles. Se utiliza para endurecer otros metales.</p> <p>Su abundancia en la superficie terrestre es del orden 0.2 p.p.m., y en el agua de mar de 0.3×10^{-3} p.p.m.</p> <p>Fuentes principales: mineral stibnite(Sb_2S_3), y ulimanite (NiSbS). Producción en el mundo es alrededor de 53000 toneladas anuales.</p> <p>Reservas de 2.5×10^6 toneladas [90].</p>	<p>En apariencia no es dañino, pero de forma inhalada, es altamente tóxico. 100 mg inhalados por un humano promedio de 70 kg, es suficiente, para su intoxicación.</p> <p>No se han reportado dosis letales [84].</p> <p>La sintomatología, puede ser desde: erupciones en la piel, inflamación en las membranas mucosas, problemas gastrointestinales, acompañados de diarrea y vómito, pérdida de sueño, irritabilidad, etc.</p> <p>Acompañados de $HClO_3$, pueden formar una mezcla explosiva.</p> <p>Como $SbCl_3$, es muy corrosivo, y altamente tóxico.</p> <p>El Sb_2S_3 tiene una toxicidad de $580 \mu g/m^3$ [84].</p>
Bismuto (Bi)	<p>Como metal es: brillante, plateado lustroso, con tintes rosas, estable en oxígeno y agua; se disuelve en ácido nítrico concentrado, básicamente óxidos. Usado comúnmente en aleaciones.</p> <p>Hoy día se esta usando en la farmacéutica, electrónica, como catalizador, en cosméticos y pigmentación.</p> <p>Su abundancia en la superficie terrestre es de: 0.048 p.p.m., en el agua de mar esta presente en 4×10^{-3} p.p.m. Sus fuentes principales son el generado como subproducto de manufactura del hierro, y cobre.</p> <p>Como mineral se encuentra en</p>	<p>No se han reportado casos fatales, pero en forma de sal puede causar daños en la piel, y en grandes dosis puede ser fatal. Es considerado como el menos tóxico de todas los metales pesados.</p> <p>Normalmente su intoxicación ocurre en medicamentos. La muerte en animales es a causa de nefritis, ocurriendo en varias horas y hasta 24 días. Su ingestión intensa puede ocasionar úlceras estomacales, bulimia, y diarrea. Todo compuesto que contenga Bi no tienen la misma toxicidad.</p> <p>Para el nitrato de bismuto [$Bi(NO_3)_3$] el limite de toxicidad es</p>

	<p>las bismite (α-Bi_2O_3), bismutinita (Bi_2S_3), entre otros. La producción mundial es alrededor de 3000 toneladas anuales; las reservas no han sido confirmadas [90].</p>	de 2500 mg por kg. [84]
Cadmio (Cd)	<p>El cadmio aparece como metal plateado, se opaca en aire, y es soluble en ácidos, pero no en álcalis. Se usa en baterías recargables, aleaciones y pigmentaciones.</p> <p>Abundancia: en la superficie terrestre de 0.11 p.p.m., y en agua de mar es aproximadamente de 38×10^{-6} p.p.m.</p> <p>Fuentes principales de depósitos son: mineral greenockite (CdS). Producción anual es de 1400 toneladas [90].</p>	<p>Es altamente tóxico y cancerígeno. Dosis de intoxicación es de 3-330 mg, y la dosis letal 1.5-9 g. Comúnmente en una persona de 70 kg, es suficiente con 50 mg.</p> <p>Los compuestos de Cd son altamente tóxicos. Casos de envenenamiento son comúnmente por comida contaminada, provocando vomito, diarrea, náusea, salivación y dolor abdominal. Al inhalar el CdS provoca edema pulmonar. Los síntomas son muy similares a la bronconeumonía, la orina es frecuentemente oscura [84].</p>
Cobre (Cu)	<p>Metal rojizo, maleable y dúctil, con alta conductividad eléctrica y térmica. Es resistente al aire y al agua pero en el ambiente tiende a tener un color verde de carbonatos.</p> <p>Históricamente es muy importante, en las aleaciones con bronce. Normalmente utilizado en cables para conducir electricidad, en monedas, para aleaciones, entre otros.</p> <p>Abundancia en la superficie terrestre es 50 p.p.m. En el agua de mar existe en un promedio de 12×10^{-5} p.p.m. Las fuentes principales son: el mineral calcopirita (CuFeS_2), chalcocita (Cu_2S), y cuprita (Cu_2O). La producción en el mundo es mayor</p>	<p>La ingestión de grandes cantidades de Cu en un humano, puede causarle: vomito, gastritis, anemia, cirrosis, convulsiones, endurecimiento del páncreas, diabetes, colapso y muerte.</p> <p>Su toxicidad inhalada, es de cantidades mayores a los 250 mg.</p> <p>Dosis letal: no ha sido registrada, pero a una persona promedio de 70 kg, es suficiente con 72 mg para que se intoxique [84].</p>

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

	de 7×10^6 toneladas, y las reservas 310×10^6 toneladas [90].	
Azufre (S)	<p>De algunos la ortorómbica S_8, es la mas estable. No se afecta por el aire o agua, pero si al calentamiento. Es atacado por ácidos oxidantes.</p> <p>La abundancia en la superficie de la tierra, es aproximadamente 260 p.p.m. En el agua de mar 870 p.p.m. Sus fuentes y minerales principales son: azufre natural, sulfuros de metales, por ejemplo piritita (FeS_2). La producción en el mundo es de 54×10^6 toneladas anuales; con reservas de 2.5×10^9 toneladas [90].</p>	Generalmente se considera como no tóxico. Para que una persona promedio de 70 kg se intoxique, necesita una dosis de 140 g [84].

APENDICE B DETALLE EXPERIMENTAL

B.1 Procedimientos del depósito de las películas delgadas de sulfuro de talio

- i) **Preparación de las soluciones de los reactivos** (consultar Tabla B.1)
- ii) **Preparación de los substratos:** Este incluye un examen cualitativo de los substratos, porque se busca tener una superficie lo más limpia posible, desde el origen, siendo esto un factor muy importante para la obtención de películas delgadas de calidad. El lavado previo a los substratos (marca Corning de dimensiones 75 mm x 25 mm x 1 mm), es cuidadoso, con guantes de látex y pinzas de acero inoxidable. Deben ser lavados con agua jabonosa y una gasa. Debe quitarse el exceso de jabón con agua corriente y una gasa; finalmente enjuagados con agua destilada. Se debe observar que el agua corra libremente sin dejar huellas o gotas, pues esto nos indica la existencia de grasa. Al secarse, se debe cuidar que no queden polvos, y finalmente se dejan en un carrusel. No se recomienda dejar los substratos por periodos prolongados al medio ambiente.
- iii) **Composición del baño:** Se miden los volúmenes de los reactivos del baño, de acuerdo a la fórmula. Se usan probetas, y se vacían en un vaso de precipitados de 100 ml. Se conserva el orden de agregación de las diferentes soluciones de la fórmula, y su cantidad lo más exacta posible. Deben agitarse bien, y aforar al volumen predeterminado con agua destilada para obtener un baño homogéneo.
- iv) **Introducción de los substratos:** Se manipulan los substratos con pinzas de acero inoxidable. Con una tapa ranurada de acrílico en un vaso de precipitados de 100 ml, pueden colocarse hasta ocho substratos, en forma vertical, con una separación entre ellos de 4 mm.
- v) **Control de la temperatura del baño:** Se prepara el baño, hasta que el horno este a la temperatura deseada, o se utiliza el baño de agua-propilene glycol de circulación, marca "Polyscience Digital Temperature Controller", con un control de temperatura de -20°C a 120°C , con una incertidumbre de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. En este caso se trabajo con temperaturas de 10°C a 80°C . Los vasos de precipitado de 50 ml, 100 ml, 250 ml, según el caso, con los substratos colocados, se introducen en el baño de circulación, a la temperatura deseada, sujetado en un portavasos diseñado para tal propósito. Se monitorea el crecimiento de las películas a los intervalos de tiempos establecidos. De esta forma se caracteriza

la evolución de las películas en el baño. Se debe cuidar que la temperatura sea constante.

- vi) **Retiro del sustrato del baño:** Se saca la película del baño en los tiempos establecidos, se enjuaga con agua corriente, y si hay polvo adherido, se quita con un algodón mojado. Se enjuaga la película de nuevo con agua destilada, y se seca con aire frío.
- vii) **Almacenamiento de las muestras:** Después de sacar las muestras, se clasifican, se colocan en bolsas de papel o plástico y/o se guardan en una caja portamuestras. Si se van a hornear, se dejan temporalmente en un carrusel. Es importante que si no se les va dar un tratamiento posdepósito, se coloquen dentro del desecador, para inhibir cambios en sus características físicas y químicas.

d) Reproducibilidad: Para lograr la reproducibilidad del depósito de las películas delgadas, se requiere de un monitoreo constante, y observaciones registradas de la evolución del crecimiento de las películas. En particular se ha observado que en el depósito de las películas delgadas de sulfuro de talio, el envejecimiento de las soluciones, cambios en las cantidades de los reactivos, temperatura y duración del depósito, no solo afectan a el espesor de la película, si no también a la estructura y a la composición química de la misma, de forma significativa.

Tabla B.1. Preparación de reactivos empleados en la obtención de las películas de sulfuro de talio.

Reactivo	Características	Preparación
<p>Nitrato de talio ($TlNO_3$) Peso molecular: 266.38 g/mol. Fabricante : Aldrich.</p>	<p>Concentración: 0.2 M</p>	<p>Se pesan 5.328 g de la sal en una balanza analítica. Se usa un vaso de precipitado limpio de 100 ml, y espátula limpia. Protegidos con guantes y cubre bocas, se transfiere la sal, tratando de no tener excesos para no desechar el reactivo sobrante de la espátula. Se disuelve la sal con agua destilada, se transfiere a un matraz de 100 ml y se afora.</p>
<p>Citrato de sodio ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) Peso molecular: 294.10 g/mol Fabricante: J.T.BAKER</p>	<p>Concentración: 1M</p>	<p>El proceso de preparación es similar al anterior.</p>
<p>Hidróxido de sodio (NaOH) Peso molecular: 40.0 g/mol bajo en carbonatos) Fabricante: J.T.BAKER</p>	<p>Concentración: 1M</p>	<p>El procedimiento es similar al anterior. Se debe tener precaución en la dilución, por que se genera una reacción exotérmica (libera calor).</p>
<p>Tiourea ($(NH_2)_2CS$) Peso molecular: 76.12 . g/mol Fabricante: J.T.BAKER</p>	<p>Concentración: 1M</p>	<p>El procedimiento es similar al anterior. Se recomienda usar el agua a 30°C para una disolución más rápida.</p>

B.2 Procedimiento para el calculo del rendimiento en el depósito químico

Con los datos obtenidos de la caracterización de las películas depositadas en los baños de la tabla 2.1, se calcularon los rendimientos respectivos baños. El rendimiento del baño en el depósito químico se define como la razón de la cantidad de iones de metal (en moles por unidad de área), que están presentes en la película delgada en su espesor máximo, a la cantidad de iones de metal que fue invertido en el baño, por unidad de área del sustrato [91]. El rendimiento fue calculado bajo el siguiente procedimiento:

- i) Se determina experimentalmente el espesor máximo (d), de las películas.
- ii) Se calcula la cantidad de iones de talio contenido en el baño que está en contacto con el sustrato, por unidad de área del mismo (n_s).
- iii) Se calcula la cantidad de iones de talio, contenido en la película (n_p) por unidad del área del sustrato, para este cálculo se considera la densidad de la película medida por rayos-X.
- iv) El rendimiento es la razón de n_p/n_s ; también se expresa en porcentaje:

$$Y(\%) = 100 \frac{n_p}{n_s} \quad (2.4)$$

Ejemplo: En el Baño-B depositado a 35°C, las películas tienen un espesor terminal de 2.7×10^{-5} cm, y se supone una densidad de 8.39 gr/cm^3 , reportada para Ti_2S en JCPDS 29-1344. El baño contiene un volumen de reactivo de 5 ml a 0.2 M de Ti^+ , en un volumen de 100 ml.

La separación entre sustratos es de 0.4 cm. La película está depositada en un área de 13.75 cm^2 (2.5 cm ancho, por 5.5 cm de largo).

La n_s se calculará con base en el volumen (V) de la solución contenida entre los dos sustratos.

$$V = A \times s$$

$$V = 13.755 \text{ cm}^2 \times 0.4 \text{ cm} = 5.5 \text{ cm}^3 = 5.5 \text{ ml} = 0.0055 \text{ l}$$

La molaridad de la solución se dará con base en la fórmula:

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

5 ml (volumen del reactivo) x 0.2 (molaridad del reactivo) = 100 ml x M

$$M = 1/100 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$$

Donde M = molaridad, y V = volumen. Conociendo la molaridad, podemos calcular la concentración (n),

$$M = \frac{n}{V} \text{ entonces } n = M \times V$$

Y la cantidad de iones de Tl^+ en la solución contenida en el espacio entre dos substratos.

$$n_s = M \times V$$

$$n_s = (1 \times 10^{-2}) \times (5.5 \times 10^{-3})$$

$$n_s = 5.5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Para el n_p de Tl_2S , es necesario considerar:

Peso molecular (PM) $\text{Tl}_2\text{S} = 440.76 \text{ g/mol}$

Área de la película depositada (A), 13.72 cm^2 por 2 = 27.5 cm^2 .

El espesor terminal (d) = $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}$.

Una densidad de masa de 8.39 gr/cm^3 , suponiendo que es la misma, que en el material

del bulto de Tl_2S .

El número de moles de Tl_2S (n), en la película es:

$$n = \frac{m}{PM}$$

$$y \quad m = \rho * V$$

$$y \quad V = A * d$$

$$n_p = \frac{\rho * A * d}{PM}$$

$$n_p = (8.39 \text{ g/cm}^3) \times (27.5 \text{ cm}^2) \times (2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}) / 440.76 \text{ g/mol}$$

$$n_p = 1.4133 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

La fórmula de Tl_2S , nos indica que por cada mol de S^{2-} necesitamos dos de Tl^+ ; entonces los iones totales de Tl^+ en la película son:

$$n_p = 1.4133 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 2$$

$$n_p = 2.8267 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Los iones Tl^+ en la película delgada de Tl_2S con espesor $2.5 \times 10^{-5} \text{ cm}$ y en una área de 27.5 cm^2 tiene $2.8267 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

El rendimiento del depósito químico del Baño-B, en las condiciones de depósito establecido es:

$$Y\% = \frac{n_p}{n_s}$$

$$Y\% = \frac{2.8167 \times 10^{-5}}{5.5 \times 10^{-5}} \times 100$$

$$Y\% = 51.39 \%$$

En la sección 2.5 se dará una tabla comparativa, generada a partir del análisis de resultados, que fueron obtenidos en el depósito de los baños de prueba; de acuerdo a las fórmulas de la tabla 2.2.

B 3 Medición del espesor de las películas delgadas

La medición se realizó con un perfilómetro marca Tencor Instruments Alpha Step 100. Este contiene una aguja con punta de radio de 0.7-2 μm , la cual ejerce una presión sobre la superficie. Las irregularidades de la superficie de la película generan un escalón, que se traduce en una señal eléctrica, que se amplifica y se imprime sobre un papel previamente calibrado, o se gráfica en la pantalla del monitor del cual consta este equipo. El espesor mínimo que puede medirse es de ± 20 nm con una precisión $\pm 5\%$ [58]. La medición se realiza mediante el siguiente procedimiento:

i) Preparación del equipo:

El perfilómetro Alpha Step 100, se enciende dos horas antes de su utilización para que se estabilice.

ii) Preparación de la muestra

La muestra se tiene que rayar firmemente, para desprender una pequeña parte de la película sin rayar el vidrio. Para obtener una región adecuada que permita medir con la aguja del perfilómetro, se elige para rayar la parte de la película más homogénea, y libre de polvos. En este caso se rayó firmemente con un portaobjetos, de tal forma, que desprendiera la película, sin rayar el vidrio.

iii) Medición:

Se inicia con la medición del patrón (patrón inicial P_i) del perfilómetro. Después, se acomoda la muestra, tratando de encontrar una área del rayado la más uniforme y limpia y que además llegue la aguja al vidrio. Dentro de la gráfica generada por la corriente de la aguja se selecciona el rango de valores del área de vidrio y película, dentro de la gráfica, que presenta la pantalla del equipo. La medición se anota en el papel o graba en un disco. Se hacen tres mediciones, en diferentes posiciones de la película. Se promedia el valor, se vuelve a medir el patrón (patrón final P_f), y se calcula la diferencia del error medido, contra el patrón standard (P_s) de 9560 Å.

Ejemplo: Tenemos una muestra cuyas condiciones fueron la siguientes:

$$P_i = 0.6504 \mu\text{m}$$

$$P_f = 0.6734 \mu\text{m}$$

$$P_s = 0.956 \mu\text{m}$$

$$\text{Valor promedio del espesor de la muestra} = 0.250 \mu\text{m}$$

Patrón medio (P_m)

$$\begin{aligned} P_m &= \frac{P_f + P_i}{2} \\ &= (0.6734 + 0.6504)/2 \\ &= 0.6619 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Desviación del patrón (δP_m)

$$\begin{aligned} \delta P_m &= P_f - P_m \\ &= 0.6734 - 0.6619 \\ &= 0.0115 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Desviación del error por medición (δE)

$$\begin{aligned} \delta E &= \delta P_m \times P_s \div P_m \\ &= (0.0115 \times 0.956)/0.6619 \\ &= \pm 0.0166 \mu\text{m}. \end{aligned}$$

Desviación de error para el valor final de la medición por muestra será de $0.250 \mu\text{m} \pm 0.166 \mu\text{m}$.

B.4 Procedimiento de la caracterización estructural

La caracterización estructural de las películas delgadas de sulfuro de talio se llevó a cabo en un equipo Rigaku, con radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). El equipo se compone de un colimado de rayos-X que inciden sobre la muestra a un ángulo θ . Cualquier rayo que llegue al detector obedece a la primera condición de Bragg. Cuando se varia θ , el detector recogerá los picos de intensidad, correspondientes a las ordenes predichas por la ecuación: $2d \sin \theta = n\lambda$. Si el espacio d entre los planos adyacentes de Bragg en el cristal es conocido, la longitud de onda λ de los rayos-X puede ser calculada y viceversa [72]. Los picos de intensidad que va generando la muestra se registra y se genera un patrón de difracción de rayos-X en la pantalla del monitor. Posteriormente es impreso, y puede ser comparado con los patrones estándar que están en el archivo general. En este banco de datos podemos seleccionar el material o materiales adecuados que nos ayuden a definir el compuesto de la película delgada.

La determinación de las películas por rayos-X se lleva a cabo en dos etapas:

i) Preparación del equipo y colocación de la muestra: Este proceso se inicia al activar los controles de seguridad del equipo (la pastilla del tablero general, encender la refrigeración del agua, y los tres interruptores principales del equipo), la computadora e impresora. En la computadora se pide la carpeta principal Rigaku, se activa el control principal y se determinan las condiciones de medición: modo película delgada (muestras con espesor menor a $0.500 \mu\text{m}$), y modo estándar o de polvos (mediciones por arriba de $0.500 \mu\text{m}$), así como el archivo en donde se van a guardar.

Elegidas las condiciones de medición, se coloca la muestra, cuidando de no dañar la película con las pestañas sujetadoras del portamuestra. Se activa la medición, y cuando se termina de medir, se imprime el patrón, y se guardan los datos.

ii) Identificación del compuesto: Se utiliza la base de datos incluido en la paquetería del equipo. Se selecciona el archivo del patrón a analizar, se abren las cartas de los posibles compuestos hasta que se seleccione el compuesto y/o compuestos de que esta formada la película delgada. Se imprime, y si se requiere, también se imprime la carta cristalográfica del patrón estándar.

B 5 Procedimiento de medición de T% y R%

Las mediciones de las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia se hicieron en un espectrofotómetro *UV-3101 PC UV-VIS-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER* marca *SHIMADZU*. En la medición de la transmitancia (T%), se tomó como referencia al aire, y para la reflectancia especular (R%), se empleó un aditamento especial: *SPECULAR REFLECTANCE ATTACHEMENT P/N 206-14046* (con espejo aluminizado). Se usa como referencia un espejo P/N 200-34449, colocando la muestra a 5° del plano normal. El espectrofotómetro está integrado por dos lámparas: una de deuterio y la otra de tungsteno, las cuales operan a diferentes longitudes de onda. La primera operará en λ menores a 360 nm, la segunda se enciende en el intervalo de 360-3100 nm. El haz de luz es dispersado en la cámara por un monocromador, e incide en la referencia y en la muestra. Los detectores del espectrofotómetro son dos y un fotomultiplicador que trabaja a longitudes de onda menores de 895 nm y una celda fotoconductor que trabaja de 750-3100 nm. Antes de iniciar todas las mediciones ópticas especulares se corre la línea base, y se comprueba la estabilidad del equipo. El espectrofotómetro está conectado a una PC LANIX 486; en donde se definen las condiciones de trabajo. En este caso las condiciones de medición son en un intervalo de 250 nm a 2500 nm, a una velocidad media (7.5 nm/s). La medición de las muestras se hizo en tres pasos:

i) Preparación del equipo: En este paso se enciende el equipo, y se instalan los accesorios (de reflectancia o transmitancia). Para medir reflectancia se deja estabilizar el equipo al menos una hora. Se enciende la computadora y se definen parámetros, se abren los archivos de gravado, se abre la opción requerida (R% ó T%); y se corre la línea base.

ii) Preparación de las muestras: Normalmente el substrato sacado del baño tiene dos caras con película, se elige la mejor; y la otra se retira con algodón humedecido con HCl, se limpia con un algodón humedecido en agua y se seca con aire frío. La muestra debe ser suficientemente grande para que se pueda medir con los accesorios del equipo (el tamaño de los orificios de los portamuestras es alrededor de 0.5-1.2 cm)

iv) Mediciones: Primero se corre una línea base con la referencia, después, se introduce la muestra, cuidando que el haz de luz incida directamente sobre la película. Se guardan los datos con el nombre seleccionado en los archivos correspondientes. Se retira la película, y se introduce la otra, si no hubiese; se apaga el equipo. Se desmontan los accesorios y se guardan en sus cajas especiales, dando por terminada la medición.

B.6. Procedimiento para la caracterización eléctrica

i) **Preparación de la muestra:** En cada muestra se selecciona el área a medir. Se le pintan dos electrodos de pintura de plata de 5 mm ancho x 5 mm de largo a 5 mm de separación. Se deja secar por un intervalo suficiente de tiempo (8 a 24 h).

ii) **Medición:** La muestra se coloca en una cámara de medición metálica, la cual consta de: dos electrodos conectados a un conector coaxial, y otro triaxial, que sirven para hacer la conexión eléctrica entre los aparatos de medición, y la muestra. El contacto eléctrico es por dos electrodos a presión. Se cierra la cámara con una tapa que tiene un orificio de 5 cm de diámetro a través del cual se puede iluminar la muestra con una lámpara de 300 W. Un tubo de aluminio colocado entre el orificio y la lámpara, asegura que la luz entre a la cámara solo cuando ilumina la lámpara. El voltaje que se aplica normalmente a los electrodos es de 1 V. Hay un periodo de estabilidad del equipo para comenzar a medir. El tiempo de la medición de 60 s fue distribuido en 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación, y 20 s en oscuridad. Para observar el decaimiento de los portadores en exceso. La lámpara de 300 W de luz ultravioleta provee una intensidad aproximada de 2.5 kWm^{-2} , sobre la muestra. Se realiza la medición por software desarrollado en el CIE, el monitor gráfica la curva de fotorrespuesta, se le asigna un nombre y se guarda en el archivo correspondiente.

iii) **Tabulación de resultados:** Se toman los archivos guardados y se procesan en el programa "Origin" para hacer la gráfica y comparar los resultados.