



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERA**

FACULTAD DE INGENIERIA

***PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS
DE COMPUESTOS V-VI POR DEPÓSITO QUÍMICO
PARA APLICACIONES EN CELDAS SOLARES.***

T E S I S

**QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA
ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES**

P R E S E N T A:

YOLANDA PEÑA MÉNDEZ

Directora De Tesis: Dra. Santhamma Nair Mailepallil T.

Temixco, Mor.,

Marzo del 2006





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.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la **Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma** y al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy**, por su gran apoyo, paciencia y enseñanzas recibidas durante el desarrollo de mi proyecto de investigación. Así mismo, agradezco también la revisión de esta tesis a los demás miembros del jurado: **Dr. Mariano López De Haro, Dr. Pankaj Sharma, Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Víctor Manuel García Saldívar y Dra. María Elena Nicho.**

Agradezco al **M. en C. José Campos Álvarez** por sus enseñanzas y el apoyo en la caracterización optoelectrónica. Agradezco al **Técnico Académico Oscar Gómez-Daza** por todo su apoyo y colaboración con lo relacionado a los equipos y materiales requeridos en el proceso de depósito y caracterización de películas delgadas.

Deseo externar mi agradecimiento a la **M. en C. María Luisa Ramón García** por las mediciones de Difracción de Rayos X en el CIE.

Muy especialmente a mi gran amigo **Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez** por haberme convencido para estudiar el doctorado, y por el apoyo brindado con las mediciones de XRD (CIMAV-Chihuahua) y AFM (UAEM).

Mi eterna gratitud por todo su apoyo en las buenas y en las malas a mis amigas: **Guadalupe Delgado, Manuela Calixto R., Sarah Messina, Verónica Estrella, Ana Lilia Ocampo, Ana María Ramírez y Yamilet Rodríguez.** También agradezco a mis amigas: **Norma Salgado y Eulalia Valle de Paz,** por darme ánimos de seguir adelante. A los compañeros y amigos: **David Avellaneda, Felipe Avilés, Ovidio, José Ortega, César Rosas y Rogelio Mejía y Airel Núñez.**

También quiero agradecer a mi entrañable amiga **Lourdes Araujo Carranza** por todo su apoyo en los trámites requeridos en el posgrado. Agradezco también al Coordinador del Programa de Posgrado **Dr. Wilfrido Rivera,** por todo el apoyo brindado en los trámites requeridos del doctorado.

También deseo agradecer la colaboración de la **M. en C. Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales** de la UNAM, por las mediciones de XRF. Así mismo, agradezco también a la **M. en C. Patricia Altuzar** por las mediciones de XRF en el CIE; a la **Dra. Hilda Esparza** y al **M. en C. Armando Reyes** del CIMAV S.C. por las mediciones de

AFM y rayos X, respectivamente; y a la **M. en C. Maricruz Reséndiz** del **CIICAP-FCQI-UAEM** por las mediciones de AFM.

Mis agradecimientos también para los que laboran en la Biblioteca por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el CIE: **Lic. Angélica Ma. Rosas G., Patricia García, Bertha Cuevas P. y Carlos Ramírez V.** Al **Ing. Alfredo Quiroz** y **M. en C. Carmen Huerta** por apoyarme en todo lo relacionado a cómputo.

Agradezco al **Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México** por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones para desarrollar mi proyecto de investigación, y muy en particular al **Departamento de Materiales Solares**. Agradezco también el apoyo económico recibido para la realización de este trabajo por parte del **CONACyT** mediante la beca crédito y el proyecto **40515-F**; el apoyo económico recibido por parte de la **DGEP-UNAM** y del **PAPIIT-UNAM** mediante los proyectos número **IX117904** e **IN105700**.

Esta tesis está dedicada con amor a mis padres
Salomón Peña Vázquez
Ricarda Méndez Aguirre

ÍNDICE

RESUMEN

PREFACIO

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

I.1 Compuestos V_2VI_3	1
I.1.1 Películas delgadas de sulfuro de arsénico (As_2S_3)	3
I.1.2 Películas delgadas de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)	4
I.1.3 Películas delgadas de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3)	6
I.1.4 Películas delgadas de selenuro de antimonio (Sb_2Se_3)	7
I.1.5 Películas delgadas de selenuro de bismuto (Bi_2Se_3)	9
I.2 Compuestos V_2VI_3 como materiales fotovoltaicos	10
I.3 Celdas Fotoelectroquímicas	11
I.4 Celdas solares	12
I.4.1 Heterouniones	15
Heterouniones en Celdas Solares	17
Celdas solares de barrera Schottky y heterouniones utilizando calcogenuros del grupo V	19
I.5.3 Estructuras de barrera Schottky y heterouniones	18
I.5 Celdas Solares de películas policristalinas-Estado del arte	19
I.5.1 $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)	20
I.5.2 Heterouniones de $CdS/CdTe$	21
I.6 Otras celdas solares	23
I.7 Depósito Químico de películas delgadas	24
I.7.1 Principios y mecanismos	25
a) Producto de solubilidad	25
b) Complejos de metales y fuentes de calcogenuro	26
c) Nucleación, adhesión y crecimiento de la película	26
I.9 Objetivos y alcances del presente trabajo	29

CAPÍTULO II. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFUROS DE As, Bi y Sb

II.1 Introducción	31
II.2 Detalles experimentales	32
a) Materiales utilizados	32
b) Substratos	32
i) Tratamientos de substratos	32
ii) Arreglo de los substratos	33
II.2.2 Depósito químico de películas delgadas de As_2S_3	33
II.2.3 Depósito químico de películas delgadas de Bi_2S_3	34
II.2.4 Depósito químico de películas delgadas de Sb_2S_3	36
II.2.5 Espesor	37
II.2.6 Tratamiento térmico	37
II.3 Caracterización	38
II.4 Películas delgadas de sulfuro de arsénico	38
II.4.1 Crecimiento de As_2S_3	38
II.4.2 Caracterización estructural	39
II.4.3 Caracterización óptica	43
II.4.4 Caracterización eléctrica	48
II.4.5 Conclusiones	49
II.5 Películas delgadas de sulfuro de bismuto	49
II.5.1 Crecimiento de Bi_2S_3	49
II.5.2 Caracterización estructural	52
II.5.3 Caracterización óptica	55
II.5.4 Caracterización eléctrica	60
II.5.5 Conclusiones	63
II.6 Películas delgadas de Sulfuro de Antimonio	64
II.6.1 Crecimiento de Sb_2S_3	64
II.6.2 Caracterización estructural	64
II.6.3 Caracterización óptica	67
II.6.4 Caracterización eléctrica	72
II.6.5 Conclusiones	75

II.7 Conclusiones de sulfuros de arsénico, bismuto y antimonio	76
CAPÍTULO III. PELÍCULAS DELGADAS DE SELENUROS DE V₂-VI₃	
III.1 Introducción	77
III.2 Detalles Experimentales	78
III.2.1 Materiales utilizados	78
a) Substratos	78
(i) Tratamiento de substratos	78
(ii) Arreglo de substratos	78
b) Preparación de selenosulfato (Na ₂ SeSO ₃)	79
c) Preparación de la N,N-Dimetilselenourea	79
III.2.2 Depósito químico de películas delgadas de Sb ₂ Se ₃	80
III.2.3 Depósito químico de películas delgadas de Bi ₂ Se ₃	81
III.2.4 Espesor	83
III.2.5 Tratamiento térmico	83
III.2.6 Caracterización	84
III.3 Películas delgadas de selenuro de antimonio	84
III.3.1 Crecimiento de las películas de Sb ₂ Se ₃	84
III.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)	85
III.3.3 Morfología de las películas	90
III.3.4 Caracterización óptica	92
III.3.5 Caracterización eléctrica	96
III.3.6 Conclusiones	99
III.4 Películas delgadas de selenuro de bismuto	99
III.4.1 Crecimiento de las películas de Bi ₂ Se ₃	99
III.4.2 Caracterización estructural	99
III.4.3 Caracterización óptica	101
III.4.4 Caracterización eléctrica	104
III.4.5 Conclusiones	105
III.5 Conclusiones de selenuros de antimonio y bismuto	106

CAPITULO IV MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

IV.1 Introducción	107
IV.2 Películas delgadas de As_2S_3/As_2O_3 -In	109
IV.2.1 Depósito de las películas delgadas	109
IV.2.2 Horneado de las películas en aire y N_2	110
IV.2.3 Caracterización	110
IV.2.4 Resultados y Discusión	111
a) Caracterización estructural	111
b) Caracterización óptica	115
c) Caracterización eléctrica	118
IV.2.5 Conclusiones	121
IV.3 Formación de estructuras fotovoltaicas involucrando películas delgadas de Sb_2S_3 y Bi_2S_3	122
IV.3.1 A.	122
IV.3.2 B.	124
IV.3.3 Resultados y Discusión	125
a) Estructura fotovoltaica A	125
b) Estructura fotovoltaica B	127
IV.4 Conclusiones	128
CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS	130
REFERENCIAS	133

Resumen

Los compuestos binarios y soluciones sólidas con la fórmula general V_2VI_3 ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S, Se, Te}$) poseen estructuras cristalinas estables en el intervalo de temperatura de 25 a 250 °C. Estos materiales son semiconductores con características ópticas y eléctricas adecuadas para su aplicación en dispositivos termoeléctricos y fotovoltaicos. Se han reportado en el 2004 los resultados preliminares en dispositivos fotovoltaicos desarrollados en el *Centro de Investigación en Energía* de la UNAM (CIE-UNAM) utilizando películas delgadas de los compuestos V_2VI_3 y de I-V-VI derivadas de éstas. La presente tesis doctoral, **“Películas delgadas semiconductoras de compuestos V-VI por depósito químico para aplicaciones en celdas solares”**, es producto de la investigación realizada en esta misma línea, y posee una gran relevancia en el contexto nacional, puesto que México es un productor líder (entre el 10 y el 20% de la producción mundial) de los elementos As, Sb y Bi.

En el presente trabajo se utilizó la técnica de depósito químico para la obtención de los compuestos V_2VI_3 ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S, Se}$). La brecha de energía óptica de estos materiales varía entre 1.0 y 2.4 eV. Esta tesis provee los aspectos fundamentales sobre los compuestos V_2VI_3 , los datos actualizados sobre las celdas solares en películas delgadas, las especificaciones de materiales y las técnicas de depósito requeridas para tecnologías exitosas sobre los cuales se basan los objetivos del presente trabajo. En el depósito químico en solución acuosa de los compuestos V_2VI_3 ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S}$), es importante evitar la hidrólisis de As(III), Sb(III), y Bi(III). En el presente trabajo, se utilizó etilén glicol o HCl para este fin. Sin embargo, en el depósito de películas delgadas del compuesto As_2S_3 , fue inevitable la formación de As_2O_3 . En los casos de la formación de las películas delgadas de Sb_2S_3 y Bi_2S_3 , se utilizó el complejo con etilén glicol, dando un rendimiento de depósito hasta de 20 a 30% y espesores hasta de 250 nm. Se emplearon tratamientos post-depósito para convertir las películas amorfas a materiales cristalinos. Las brechas de energía calculadas son: 2.4 eV para el compuesto As_2S_3 , 1.8 eV para el Sb_2S_3 y 1.6 eV para el Bi_2S_3 . Todos los materiales obtenidos son semiconductores fotosensibles.

En el depósito químico de Sb_2Se_3 y Bi_2Se_3 se utilizó selenosulfato de sodio y N,N-dimetilselenourea, respectivamente, como fuentes de iones selenuro. Se estableció que, a través del horneado en presencia de selenio, es posible convertir el componente Sb_2O_3 a Sb_2Se_3 en las películas depositadas de los baños que consisten de complejos de Sb(III) y fuente de Se^{2-} ,

produciendo la película policristalina de Sb_2Se_3 . La última tiene la estructura cristalina ortorrómbica, brecha de energía indirecta de 1.1 eV, y alta fotosensibilidad. En el caso de Bi_2Se_3 , las películas horneadas adquieren alta conductividad tipo-n con un valor de $\sim 150 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Al hornear a 250°C las multicapas $\text{As}_2\text{S}_3\text{-In}$, formadas por el depósito de una película delgada de In por evaporación sobre las de As_2S_3 , se produce el InAs con brecha de energía de 0.6 eV y conductividad eléctrica de $0.05 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Para ilustrar la aplicación en estructuras fotovoltaicas de las películas de los calcogenuros de grupo V, la tesis también presenta las características preliminares de estructuras: vidrio/ SnO_2 : F/ $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z\text{-Ag}$; y acero inoxidable/ $\text{CuSSe}/\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}:\text{In}/\text{In}$, con un voltaje de circuito abierto mayor a 250 mV; pero con poca eficiencia. Se concluye en base al análisis de los resultados presentados que se cumplieron los objetivos planteados en el proyecto de investigación para esta tesis doctoral, y se sugieren trabajos futuros para lograr aún un mayor éxito científico y tecnológico.

Abstract

Binary compounds and solid solutions of general formula V_2VI_3 ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S, Se, Te}$) usually possess stable crystalline structure in the temperature range 25 to 250°C. They are semiconductors with optical and electrical properties suitable for application in thermoelectric and photovoltaic devices. In 2004 preliminary results on thin film photovoltaic devices using V_2VI_3 as well as I-V-VI compounds derived from them were reported from the *Centro de Investigación en Energía* (CIE-UNAM). The doctoral thesis presented here is the result of a broad-based work planned and developed during the same period of time to form a sound experimental backing for chemically deposited thin films of V_2-VI_3 compounds. The theme of this thesis project would have national relevance because Mexico is a leading producer of As, Sb and Bi.

In the present work, thin films of the V_2VI_3 compounds ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S, Se}$) were prepared by chemical deposition. The optical band gap of these semiconductor materials is in the 1.0-2.4 eV range. The thesis contains a collection of information on V_2VI_3 compounds; status of thin film solar cells with respect to technical challenges still facing this area to achieve a commercial breakthrough; thus bringing into perspectives the objectives of the present work. In chemical deposition of thin films of V_2VI_3 compounds ($V = \text{As, Sb, Bi}$; $VI = \text{S}$) from aqueous solutions, it is important to prevent the hydrolysis of As, Sb and Bi salts. Here ethylene glycol or HCl were used toward this. Nevertheless, in the chemical deposition of As_2S_3 thin films, the formation of As_2O_3 in the film was unavoidable. In the case of Sb_2S_3 and Bi_2S_3 thin films, the use of ethylene glycol led to a thin film yield of 20-30%. In most cases, heat treatment in air or under nitrogen atmosphere helped to convert the *as-deposited* materials into crystalline form. Optical band gap calculated for these materials are: As_2S_3 , 2.4 eV; Sb_2S_3 , 1.8 eV; and Bi_2S_3 , 1.6 eV. All these materials are photoconductors.

In the chemical deposition of Sb_2Se_3 and Bi_2Se_3 , selenosulfate or N,N-dimethylselenourea, respectively, were used as selenide-ion source. Through heating in Se-vapor at 300°C, it is possible to convert the Sb_2O_3 component in the thin film, formed along with Sb_2Se_3 , to selenide. The Sb_2Se_3 thin film formed this way is orthorhombic, with optical band gap, 1.1 eV. When heated to 250-300°C, Bi_2Se_3 thin films assume n-type conductivity of up to $150 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Heating of As_2S_3 -In layers in air or nitrogen at 250°C , leads to the formation of InAs. Optical band gap of 0.6 eV and electrical conductivity, $0.05 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ have been observed for the material formed this way. Formation of the following photovoltaic structures are also illustrated: glass/ SnO_2 :F/ $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$ -Ag and stainless steel/ $\text{CuSSe}/\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdS}/\text{In}/\text{In}$ with open circuit voltage of > 250 mV. Suggestions for future work include detailed study on the formation of I-V-VI and III-V compounds using the V_2VI_3 thin films developed here as precursors and the incorporation of such materials into photovoltaic structures to improve upon the characteristics obtained. Broadly speaking, the results presented here attest to the fulfillment of the objectives of this doctoral project work.

Prefacio

Los elementos arsénico (As), antimonio (Sb) y bismuto (Bi) del Grupo V, y azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te) del Grupo VI de la Tabla Periódica, forman compuestos binarios y soluciones sólidas de composición general V_2VI_3 , con estructuras cristalinas estables en el intervalo de temperatura de 25 a 250°C. Estos materiales son semiconductores con características ópticas y eléctricas adecuadas para aplicaciones en la conversión directa de energía – termoeléctrica y fotovoltaica. El uso de algunos de los materiales como fotoconductores y para grabación óptica aprovechando la transformación amorfa-cristalina bajo un haz láser, también es de interés tecnológico.

En la generación y enfriamiento termoeléctrico, en particular el compuesto Bi_2Te_3 , y en general las soluciones sólidas $(Bi/Sb)_2(Se/Te)_3$, son materiales utilizados con éxito en dispositivos comerciales desde hace varias décadas. Con respecto a la aplicación fotovoltaica, los primeros intentos en la investigación han sido en celdas foto-electroquímicas en los años 70's y 80's. El desarrollo de materiales V_2VI_3 en películas delgadas por la técnica de Depósito Químico, enfocado a su aplicación en celdas solares, empezó en los 90's en el Centro de Investigación en Energía (CIE) de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los primeros resultados sobre celdas fotovoltaicas que consisten de películas delgadas de los compuestos V_2VI_3 y derivados de I-V-VI se reportaron del CIE a partir de 2004. La presente tesis doctoral, **“Películas delgadas semiconductoras de compuestos V-VI por depósito químico para aplicaciones en celdas solares”** es un esfuerzo concurrente en este contexto.

El proyecto también fue inspirado por el hecho de que México es un productor líder de los elementos As, Sb y Bi – entre 10 y 20% de la producción mundial en varios años. La información disponible en www.inegi.gob.mx para los años 1990-2004 indica que para el año 1997 la producción en México en miles de toneladas métricas de estos elementos ha sido: 3.0 (As), 1.9 (Sb) y 1.6 (Bi) junto con 2.7 (plata) y 338.9 (cobre). Uno de los principales minerales de bismuto es el Bi_2Se_3 (paraguanajuatita – de Guanajuato). La brecha de energía de los compuestos V_2VI_3 (V=As, Sb, Bi; VI=S, Se, Te) varía entre 2.4 eV para As_2S_3 a 0.18 para Bi_2Te_3 . Desde 1998 se ha reportado, del CIE, la posibilidad de formación de los compuestos I-V-VI (I = Cu, Ag), con conductividad tipo-p. Éste ofrece materiales absorbedores semejantes a I-III-VI (I = Cu, Ag; III = In, Ga; VI = S, Se), los cuales han sido exitosos en celdas solares

mostrando una eficiencia de conversión de la radiación solar de 19.6% (dato de 2005). La técnica de depósito químico permite la obtención de películas sobre grandes áreas de substrato tal como lo requiere la tecnología de celdas solares. Esta técnica de depósito fue la utilizada en este proyecto.

El **Capítulo I** provee los aspectos fundamentales sobre los compuestos V_2VI_3 , datos actualizados sobre las celdas solares en películas delgadas y especificaciones sobre materiales, y las técnicas de depósito requeridas para una tecnología exitosa. Se presenta la revisión de literatura sobre el depósito químico de estos compuestos y se plantea bajo estas perspectivas los objetivos del presente trabajo.

En el **Capítulo II** de la tesis describe los retos que afronta en el depósito químico en solución acuosa de los compuestos V_2VI_3 ($V = As, Sb, Bi$; $VI = S$) debido a la hidrólisis de las sales de los elementos As, Sb y Bi. Se utiliza etilén glicol o HCl para evitar esto. En el depósito de películas delgadas de los compuestos As_2S_3 , ha sido inevitable la formación de As_2O_3 ; pero en el caso de Sb_2S_3 y Bi_2S_3 utilizando como complejo etilén glicol se obtuvieron películas delgadas de espesores de hasta 250 nm con un rendimiento de depósito de hasta 20-30%. Se presentan las estructuras cristalinas de los materiales, y las características ópticas y eléctricas que establecen éstos como materiales semiconductores fotosensibles.

El **Capítulo III** presenta el depósito químico de Sb_2Se_3 y Bi_2Se_3 utilizando selenosulfato de sodio y N,N-dimetilselenourea, respectivamente, como fuentes de iones selenuro. Otra vez aquí se encuentra que la presencia de la fase óxido en la película es inevitable en el caso de Sb_2Se_3 . Sin embargo se establece que es posible, a través del horneado en presencia de vapor de selenio, la conversión completa de la película a Sb_2Se_3 cristalina con brecha de energía indirecta de 1.1 eV y alta fotosensibilidad. En el caso de Bi_2Se_3 , las películas horneadas adquieren una alta conductividad tipo-n mayor a $150 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

En el **Capítulo IV** se presentan las perspectivas de aplicación de las películas desarrolladas. La formación de InAs a través del horneado de las capas de As_2S_3 -In en aire o nitrógeno a 250 °C, es semejantes al que se ha reportado anteriormente en el caso de InSb, al hornear capas de Sb_2S_3 -In. De esta manera, se establece nueva una metodología para la formación de compuestos III-V a través de tratamientos post-depósito de capas V_2VI_3 -III. Finalmente, en este capítulo se presenta la metodología de preparación y características preliminares sobre dos estructuras fotovoltaicas distintas desarrolladas sobre vidrio-conductor transparente y acero inoxidable.

En las **Conclusiones y Trabajo Futuro** se establece que a través de los resultados y sus análisis presentados se cumplieron los objetivos planteados para la presente tesis doctoral y se sugieren algunos trabajos que pueden realizarse para lograr aún un mayor éxito científico y tecnológico.

CAPITULO I ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta un bosquejo de las características ópticas, eléctricas y estructurales de los semiconductores de compuestos V-VI reportadas en trabajos anteriores, y analizando su relevancia en el contexto de celdas solares. Se describen los diferentes tipos de celdas solares referente a conceptos y estado del arte para valorar el uso de los compuestos V-VI en estas estructuras. Los aspectos básicos y conocimientos actualizados sobre el depósito químico de películas delgadas semiconductoras pondrán en perspectiva las ventajas sobre esta técnica para desarrollar las películas para tecnología fotovoltaica que involucra grandes áreas de colección y conversión de la radiación solar. El capítulo finaliza con el planteamiento de los Objetivos y Alcances del presente proyecto de Tesis doctoral.

I.1 Compuestos V_2VI_3

Los compuestos de los elementos As, Sb y Bi del grupo V formados con S, Se y Te del grupo VI, de la Tabla Periódica, con fórmula química V_2VI_3 son materiales semiconductores que tienen una amplia gama de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, fotoelectroquímicos, termoeléctricos, interruptores eléctricos, etc. La mayoría de estos compuestos existen en la naturaleza en forma de minerales con estructuras cristalinas que se resumen en la Tabla I.1 [1] para los materiales que se enfocan en este trabajo. El As_2S_3

(orpimento) tiene forma sólida que es monoclinica. Los compuestos Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 , Bi_2S_3 y Bi_2Se_3 (altas presiones) adoptan la estructura ortorrómbica.

La brecha de energía (E_g) en semiconductores V_2VI_3 disminuye en la serie. Es decir, en los compuestos con el mismo calcógeno, la brecha de energía E_g varía en el orden: arsénico > antimonio > bismuto (E_g para sulfuros, 2.4 – 1.3 eV) y la brecha de energía de los compuestos de un elemento dado del grupo V cambia como: sulfuro > selenuro > telurio (E_g de 1.7 a 0.3 para calcogenuros de antimonio) según se muestra en la Tabla 1.1 [2]. Algunos de estos compuestos presentan valores de E_g adecuados que sugieren su uso en aplicaciones fotovoltaicas. El tipo de conductividad eléctrica se puede seleccionar controlando la estequiometría en el proceso de elaboración. Para el telurio de bismuto, un exceso de bismuto da conductividad tipo-p, tal vez porque algunos átomos de bismuto ocupan sitios de telurio [1]. Similarmente exceso de telurio resulta en propiedades tipo-n [1]. También se pueden variar las brechas de energía reemplazando un calcógeno por otro para dar sustancias de composición tales como $Bi_2Te_{3-x}X_x$ ($X=S, Se$).

Tabla I.1 Propiedades estructurales y ópticas de compuestos V_2VI_3 [2, 3]

Material	Producción en México del total en el mundo de fuentes de metal	Mineral	Estructura	Parámetros de red (Å)	Brecha de energía (E_g) (eV)
As_2S_3	As_2O_3 16 %	orpimento	monoclinica	a: 11.475 b: 9.577 c: 4.256 β : 90.41°	2.6
Sb_2S_3	Sb y sus derivados 3.4 %	estibnita	ortorrómbica	a: 11.299 b: 11.310 c: 3.8389	1.88
Bi_2S_3	Bi y sus derivados 15.4%	bismutinina	ortorrómbica	a: 11.150 b: 11.300 c: 3.981	1.3
Sb_2Se_3		selenuro de antimonio	ortorrómbica	a: 11.62 b: 11.77 c: 3.962	1.11
Bi_2Se_3		paraguanajuatita	trigonal	a: 4.138 c: 2.64	0.16

El sulfuro de arsénico se ha estudiado por sus cambios ópticos y estructurales foto-inducidos, lo cual tiene aplicaciones en imágenes ópticas, hologramas y dispositivos de almacenamiento de información electro-óptico y memorias ópticas. Los calcogenuros de antimonio y bismuto son reconocidos por sus aplicaciones en dispositivos ópticos, optoelectrónicos y termoeléctricos [3-6]. Hay varios trabajos de investigación realizados en los compuestos como Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 por sus aplicaciones en enfriamiento termoeléctrico siendo el Bi_2Te_3 el mejor material termoeléctrico a temperatura ambiente [3]. Se reportan sobre la estructura, composición, propiedades mecánicas y eléctricas de estos materiales [7-9] y el efecto de la gravedad durante el proceso de cristalización del material sobre las propiedades eléctricas [10] que a su vez, afectan las características termoeléctricas [11]. Por otra parte, debido al potencial de aplicación del sulfuro de antimonio como material designado para cámaras de televisión y dispositivos de microondas [12-14]. También ha sido demostrado el uso en celdas solares y celdas fotoelectroquímicas del sulfuro y selenuro de antimonio en forma de película delgada, con brecha de energía de 1.7 eV y 1.1 eV, respectivamente [15-18].

Los métodos para obtener películas delgadas de estos calcogenuros incluyen evaporación térmica, *molecular jet*, rocío pirolítico, depósito químico y electrodeposición [19-26]. Dependiendo del proceso de elaboración, las películas formadas pueden presentar cambios en su microestructura, composición, propiedades eléctricas y ópticas. A continuación se presentan los métodos de preparación reportados y la caracterización óptica, eléctrica y estructural de los materiales investigados en éste trabajo.

1.1.1 Películas delgadas de sulfuro de arsénico (As_2S_3)

Las películas delgadas de As_2S_3 han sido preparadas por evaporación al vacío [27, 28], vapor físico [29], *spin coating* [30], electrodeposición [31] y depósito químico [32, 33]. Usando depósito químico, Sartale *et al* [34] reportaron la obtención de películas delgadas de As_2S_3 con un espesor de hasta 3 μm sobre sustratos de vidrio y obleas de silicio. Ellos usaron HCl concentrado para disolver el As_2O_3 , y el EDTA (Ácido Acético Tetra Etilén Diamina) como acomplexante para formar complejos solubles de As(III) en un baño con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a temperatura de 80°C. El análisis de rayos X indicó que las muestras depositadas sobre vidrio fueron amorfas, pero fueron cristalinas en silicio, aunque lograron depositar As_2O_3 [34]. El uso de tioacetamida en lugar de tiosulfato para proveer sulfuro en baños de pH 2 a 6°C generó

películas de menor espesor que las anteriores (185 a 520 nm) en el intervalo de 4 a 20 h de depósito [32]. Dichas películas de As_2S_3 presentaron muy poca cristalinidad, con tamaños de grano calculados de 11 a 38 nm (4-20 h), brecha de energía directa de 2.2 – 2.58 eV (520 a 185 nm) y conductividad tipo-n con resistividades eléctricas en el intervalo de 0.512 a $3.46 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ [32].

En el caso del método de evaporación reportado por Dikova *et al* [28], las películas de As_2S_3 alcanzaron espesores de 100 nm con microestructura amorfa y cristalina. Además, estudiaron el cambio fotoinducido en la superficie morfológica y las propiedades ópticas [28]. Por otra parte, White *et al* [29] también prepararon películas por el mismo método depositando el As_2S_3 de forma cristalina con un espesor de 0.15 μm y determinaron su índice de refracción a longitudes de onda de 0.2 a 0.4 μm . Al someter las películas a un tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a una temperatura de 423 K durante 7.5 h, obtuvieron un compuesto adicional, el As_2S_2 coexistiendo con As_2S_3 [29].

Usando como material fuente polvo de As_2S_3 diluido en amina y amida, y por medio del método de *spin coating* [30], se han preparado capas de As_2S_3 con espesores desde 0.8 hasta 4.5 μm , con un índice de refracción de 2.227 a 633 nm y brecha de energía de 2.27 eV. Yesugade *et al* [31] obtuvieron películas delgadas de As_2S_3 por el método de electrodeposición utilizando un electrodo de calomel saturado como referencia. Éstas fueron tratadas térmicamente a 175 °C. El coeficiente de absorción calculado fue del orden de 10^7cm^{-1} a 528 nm de la región del visible con una brecha de energía de 2.35 eV [31].

1.1.2 Películas delgadas de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)

Se han utilizado varios métodos para depositar películas delgadas de Bi_2S_3 , entre los cuales cabe mencionar electrodeposición [35], rocío pirolítico [36] y depósito químico [23, 37-40]. Usando el depósito químico, Mane *et al* [41] depositaron películas delgadas de sulfuro de bismuto sobre sustratos de vidrio con recubrimientos conductivos de óxido de estaño impurificado con flúor (FTO). Partiendo de baños químicos de pH 5, constituidos por una solución de complejo de Bi(III) con EDTA y tioacetamida, mantenidos a temperaturas en el intervalo de 0-80°C y dependiendo de la duración del depósito de 5-30 h, prepararon películas delgadas con espesores de 7-34 nm y resistividad eléctrica del orden de $10^6 \Omega\text{-cm}$ [41]. En un trabajo subsecuente, Ahire *et al* [42] substituyeron el ligando con trietanolamina en lugar de

EDTA y utilizando soluciones diluidas en el baño químico, obtuvieron películas delgadas con un espesor de 0.14 μm . Después de hornearse en aire a 200°C durante 1-2 h, las películas mostraron estructura ortorrómbica con parámetros de red $a= 10.752$, $b= 11.35$ y $c= 4.374$ Å, distintos a los valores de la Tabla I.1. El tamaño de grano promedio fue de 27 nm, resistividad eléctrica del orden de 10^4 $\Omega\text{-cm}$ y con una brecha de energía de 1.78 eV, valor más grande que el reportado en la literatura (1.47eV), lo cual lo atribuyeron a las impurezas del material [42]. En trabajos anteriores, el mismo grupo ha reportado que, usando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como fuente de sulfuro en el baño, el material producido tiene las siguientes características: espesores de 52.7 a 220 nm, brecha de energía directa de 2.22 a 1.6 eV y resistividad eléctrica de 2.8×10^4 y 2.0 $\Omega\text{-cm}$ [40].

El material también ha sido obtenido por electrodeposición, a temperatura ambiente, usando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con EDTA como complejo. Sometiendo a un tratamiento térmico a 250°C en N_2 , el material presenta un coeficiente de absorción $\alpha= 10^4$ cm^{-1} a 785 nm en la región del visible e infrarrojo, con una brecha de energía directa de 1.58 eV [31].

Investigaciones realizadas sobre semiconductores en película delgada obtenidos por el método de depósito químico durante la década pasada por Nair *et al* [23, 43] han mostrado que las películas delgadas de sulfuro de bismuto son fotoconductoras con valores arriba de 1 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ bajo 1200W m^{-2} . La conductividad aumenta tanto en oscuridad como bajo iluminación con el horneado de las películas a 200°C debido al mejoramiento en la cristalinidad de las películas [23]. La estructura cristalina de las películas horneadas es ortorrómbica, similar a la del mineral bismutinita (JCPDS 17-320) [44], pero con orientación preferencial de cristalitas. Las propiedades optoelectrónicas de las películas se afectan horneando a temperaturas más altas, 300°C, debido a la presencia de oxígeno quimisorbido en ellas [44].

El efecto del depósito químico fotoacelerado, en el cual se observa un crecimiento acelerado en la región iluminada de una película delgada, sugiere aplicación en fotografía con películas delgadas [38]. Así mismo, se han obtenido películas delgadas de sulfuro de bismuto [23, 45] evaporando a bajas temperaturas el precipitado obtenido en el baño químico. Dichas películas delgadas poseen una amplia gama de brechas de energía directa desde 1.0 eV a 2.0 eV, dependiendo de la temperatura del sustrato.

En otras investigaciones [37], se utilizaron pre-tratamientos de los sustratos en soluciones de organosilano en pH 8.5 para evitar el desprendimiento de las películas delgadas de Bi_2S_3

observado en mayores tiempos de depósito. Las películas alcanzaron espesores de 0.3 μm y al hornearse a 200°C en nitrógeno mostraron una conductividad eléctrica (σ) de 0.3 ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹.

1.1.3 Películas delgadas de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3)

Entre los métodos reportados para la obtención de las películas delgadas de sulfuro de antimonio, la evaporación térmica al vacío es de los primeros. Las referencias [46-50] son algunos de los trabajos que describen las propiedades fotoeléctricas, mecanismos de conducción, transportes de portadores de carga y el efecto de varios tipos de contacto por diferentes metales en películas delgadas de sulfuro de antimonio depositadas por el método de evaporación. Se encontraron que los metales con funciones de trabajo pequeñas tales como In, Ga y Bi hacen contacto óhmico y la función de trabajo de Sb_2S_3 está en el intervalo de 4.7-4.9 eV [46]. Tigau *et al* [49] han reportado que las películas de Sb_2S_3 depositadas a temperatura del sustrato de 300 K son amorfas, mientras las depositadas a 498 K son policristalinas con estructura ortorrómbica. Al hornearse en aire a 400 K, se observa un mejoramiento en la cristalinidad del compuesto, sin embargo se forma también óxido de antimonio. Al calcular la energía de activación mediante el comportamiento de $\ln \sigma$ vs $1/T$, el cual es reversible, se encontró que ésta disminuye de 1.88 eV a 1.52 eV cuando la temperatura del sustrato aumenta de 300 K a 498 K. La brecha de energía, que corresponde a transiciones indirectas, también disminuye con la temperatura de sustrato, siendo de 1.8 eV para 300K y 1.5 eV para 498K.

Los métodos químicos reportados para el depósito del compuesto Sb_2S_3 en película delgada son las técnicas del baño químico y rocío pirolítico utilizando diferentes soluciones que contienen iones Sb(III) y fuentes de S^{2-} de compuestos orgánicos o inorgánicos. Las primeras investigaciones de elaboración del compuesto por baño químico, realizadas por Mandal y Mondal [51], se analiza el uso de soluciones de tartrato antimonio y potasio, trietanolamina, hidróxido de amonio y tioacetamida y tratamientos térmicos post-depósitos para obtener películas delgadas policristalinas con brecha de energía de 1.7 eV con resistividad de $2.5 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$. La medición del efecto Hall en estas películas mostró que los portadores de carga mayoritarios fueron predominantemente electrones con movilidad de $13.9 \text{ cm}^2 (\text{V-s})^{-1}$ y concentración de $1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, lo que le da al material un carácter de semiconductor tipo-n. Después, Savadogo y Mandal [52] mostraron que, al adicionar una pequeña cantidad de ácido silicotúngstico en el baño de partida, se genera un material con mayor fotoconductividad, con el

mismo tipo de conductividad (películas tipo-n) y la incorporación de WO_3 en las películas. Deshmukh *et al* [53] utilizaron un baño que consiste en tiourea y soluciones metanólicas de Sb^{3+} con razón estequiométrica 2:3 y obtuvieron películas delgadas de Sb_2S_3 con conductividad tipo-n, brecha de energía directa de 1.2 a 1.8 eV y energía de activación de 0.8 eV. En años subsecuentes el grupo de Lokhande modificó el baño químico con tioacetamida como fuente de S^{2-} , utilizando ácido tartárico como ligando en baños a diferentes pH, ácido y alcalino, para obtener películas con varios espesores y brechas de energía de 1.57 a 1.86 eV y resistividad de $10^7 \Omega\text{-cm}$ [5-57].

El uso de tiosulfato como ligando que contiene azufre para formar películas de sulfuros de metales fue demostrado por Grozdanov en 1994 [58]. En el caso de sulfuro de antimonio el SbCl_3 fue disuelto en ácido acético. Subsecuentemente en este laboratorio del Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM se ha substituido el ácido acético por acetona para disolver el cloruro de antimonio [59]. Los estudios por difracción de rayos X demostraron que las películas son amorfas. Al hornearse en una atmósfera de N_2 a 300°C , se convierten en cristalinas con estructura ortorrómbica que corresponde al mineral estibnita. Las películas son fotoconductoras y poseen brecha de energía directa de 1.78 eV [59].

Killedar *et al* [60] utilizaron el método de rocío pirolítico de soluciones con tiourea como fuente de azufre a temperatura de sustratos de 250°C para obtener películas delgadas de Sb_2S_3 con características policristalinas y de conductividad tipo-n. Encontraron una brecha de energía directa de 1.8 eV, energía de activación de 0.865 eV y valores de resistividad eléctrica de $10^7\text{-}10^8 \Omega\text{-cm}$ en las películas. En un trabajo anterior del mismo grupo utilizaron tioacetamida y ácido oxálico en la solución de rocío para depositar el material obteniendo una película delgada con brecha de energía indirecta de 1.55 eV [61]. En estudios recientes se ha mostrado que dependiendo de la concentración del ácido tartárico como agente acomplejante en la solución usado para rociar, la brecha de energía en las películas varía de 1.92 a 2.13 eV y la resistividad se encuentra entre $10^6\text{-}10^7 \Omega\text{-cm}$ [62].

1.1.4 Películas delgadas de selenuro de antimonio (Sb_2Se_3)

El selenuro de antimonio con brecha de energía de 1.0 – 1.13 eV [2, 63] es considerado apropiado para aplicaciones como componente absorbedor en celdas solares en película delgada policristalina y su uso en celdas fotoelectroquímicas [64]. Los métodos reportados para obtener

dichas películas incluyen evaporación al vacío [65], rocío pirolítico [22], electrodeposición [66] y además el método por baño químico [63, 67]. En general, las películas de compuestos V_2VI_3 obtenidas por depósito químico son amorfas y muestran altas resistividades ($\sim 10^8 \Omega\text{-cm}$) y brechas de energía ópticas que son más grandes comparadas con las reportadas para el material [63, 68].

Utilizando el método de electrodeposición, Fernández *et al* [25] usaron tartrato de antimonio potasio y H_2SeO_3 (ácido selenoso), como fuentes de antimonio y selenio, respectivamente, para obtener películas delgadas de selenuro de antimonio. Disolvieron el H_2SeO_3 en ácido cítrico, y el depósito lo realizaron a 24°C . Patrones de difracción de rayos X indicaron una estructura amorfa en las películas obtenidas. Después de un tratamiento térmico en N_2 post-depósito, el material se transformó en cristal mostrando picos de XRD correspondientes al selenuro de antimonio (JCPDS 15-861); la resistencia de cuadro fue de $5 \text{ k}\Omega$ y la brecha de energía directa de 2 eV , valor mayor al reportado debido a las fronteras de grano y la discontinuidad en las películas obtenidas por esta técnica. Subsecuentemente, Torane y Bhosale [69] utilizaron una solución de $SbCl_3$ y SeO_2 , disueltos en ácido acético y dimetilsulfóxido (DMSO), respectivamente, y un sistema de tres electrodos: grafito pulido, calomel, y acero inoxidable u óxido de estaño dopado con flúor, para depositar las películas delgadas. Los análisis de SEM y XRD mostraron que las películas obtenidas, después de un tratamiento térmico post-depósito en N_2 , son cristalinas con tamaño del cristal de 20.4 nm . La brecha de energía indirecta fue de 1.195 eV .

El depósito químico, reportado por Pramanik *et al* [67], utilizando soluciones de antimonitartrato de potasio, trietanolamina, hidróxido de amonio y selenosulfato de sodio, a temperatura del baño de 30°C , produce películas delgadas amorfas de Sb_2Se_3 con brecha de energía de 1.88 eV y resistividad eléctrica del orden de $10^7 \Omega\text{-cm}$. Dos décadas más tarde investigadores del mismo grupo [70], usando el mismo método, depositaron películas delgadas de Sb_2Se_3 nanocristalinas desde un baño que consistió en tartrato de antimonio potasio, trietanolamina, hidracina y selenosulfato de sodio a temperatura del depósito de 6°C . Según los autores, el material producido tiene una superficie amorfa o de pobre cristalinidad con base al análisis de los datos de SEM y difracción de rayos X.

El método de rocío pirolítico también ha sido utilizado para obtener películas delgadas de Sb_2Se_3 como lo han reportado Rajpure *et al* en las referencias [22, 71]. Se utilizan soluciones

que contienen Sb(III) acomplejado con tartrato y SeO_2 o selenourea, $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$, para rociar sobre sustratos calientes desde 275°C hasta 300°C , dependiendo de la fuente de selenio. La estructura cristalina en las películas producida con ambas fuentes de Se es ortorrómbica, pero se reporta que requiere un tratamiento térmico a 325°C para convertir de amorfa a cristalina en el primer caso. Mediciones termoeléctricas dieron como resultado que el material es tipo-p, las características eléctricas proporcionaron resistividades en el orden de $10^5 - 10^7 \Omega\text{-cm}$, energía de activación en el intervalo de temperatura de 350 a 450 K de 0.63 - 0.77 eV, y las características ópticas permitieron definir una brecha de energía de 1.28 – 1.26 eV.

El método de evaporación ha sido reportado por El- Shair [65] para preparar películas de Sb_2Se_3 con espesores desde 102 a 764 nm al evaporar Sb y Se. Con tratamiento térmico las películas se convierten a cristalinas, mostrando brecha de energía indirecta de 1.225 eV. Kaito *et al* [72] utilizaron el mismo método para depositar películas delgadas de varios compuestos del sistema de Sb-Se en el intervalo de $\text{Sb}_{60}\text{Se}_{40}$ a $\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80}$, las cuales fueron subsecuentemente cristalizadas por irradiación de haz de electrones de 10 A/cm^2 *in situ* durante las mediciones en un equipo de microscopio electrónico, para estudiar la cristalización de películas amorfas. Se observó la cristalización de varios compuestos de dos fases de Sb- Sb_2Se_3 y Se- Sb_2Se_3 y que la cristalización de Sb con orientación (0001) es necesaria para formar cristales esféricos de Sb_2Se_3 .

1.1.5 Películas delgadas de selenuro de bismuto (Bi_2Se_3)

Entre los métodos de preparación para obtener películas de selenuro de bismuto se incluyen el método de depósito químico [68, 73-75], SILAR (Successive Ion Layer Deposition and Reaction) [76, 77], evaporación [78, 79] y electrodeposito [80].

García *et al* [68 y 73] muestran que la composición de las películas obtenidas utilizando baños químicos que contienen complejos de nitrato de bismuto con trietanolamina varía dependiendo de la temperatura del baño y la fuente de selenio utilizado. Las películas obtenidas con el N,N dimetilselenourea requieren un tratamiento térmico a 200°C para mejorar la cristalinidad. Después del horneado, las películas obtenidas de los baños de temperatura de 22 a 40°C muestran estructura hexagonal, similar a la del mineral paraguajuatita (JCPDS 33-0214) y con brecha de energía que corresponden a transiciones directas de 1.08 eV y sugieren utilizar el Bi_2Se_3 como componente en estructuras fotovoltaicas. El efecto de confinamiento cuántico es muy pronunciado en las muestras en las que predominan tamaños de grano del

orden de nanopartículas. Las películas obtenidas con baños a temperaturas mayores a 40°C muestran la presencia del Bi₂Se₃ y además del Bi₂O₃ [68]. Así mismo, las películas obtenidas con selenosulfato de sodio están constituidas también de Bi₂Se₃ y Bi₂O₃. La conductividad reportada es tipo-n y con resistividad eléctrica de 10 (Ω-cm)⁻¹.

Utilizando baños que contienen nitrato de bismuto, citrato de sodio, amonio_(ac.) y selenosulfato de sodio a 60°C, Biljana *et al* [81] han reportado que en las películas obtenidas sobre sustratos de vidrio y poliéster, el material presenta una brecha de energía de 2.3 eV y energía de activación de 0.2 - 1.1 eV; mientras que la resistencia de cuadro fue de 4 kΩ. Recientemente, también se han preparado películas de Bi₂Se₃ nanocristalinas (8 nm) por depósito químico en un baño de pH = 12 [74]. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y poliéster en un baño de nitrato de bismuto, iones de citrato (C₆H₅O₉³⁻) y selenosulfato de sodio como precursor de selenio. La brecha de energía directa calculada fue de 0.35 eV y la resistencia de cuadro fue de 13 kΩ.

Sankapal *et al* [76] utilizaron el método SILAR en la preparación de películas delgadas de Bi₂Se₃, al reaccionar complejos de Bi(III) con selenosulfato de sodio a 27°C, alcanzando espesores de 1.2 μm. El análisis de difracción de rayos X indicó la formación de Bi₂Se₃ con tamaño de grano de 57 nm después del tratamiento térmico a 200°C en aire. Para éste material, la brecha de energía fue de 0.38 eV y la resistividad eléctrica de 1.99x10⁵ Ω-cm.

A través del método de electrodeposito se puede preparar este material en película delgada en medio ácido como lo reportaron Torane *et al* [80]. Las películas obtenidas fueron analizadas por medio de estudios de SEM, y observaron poros en la morfología de la superficie y la formación de granos finos después del tratamiento térmico en N₂ a 200°C. Calcularon la brecha de energía encontrando transiciones directas con un valor para la brecha de energía de 0.55 eV, mayor al reportado (0.35 eV) para monocristales debido a las condiciones del método de preparación.

I.2 Compuestos V₂VI₃ como materiales fotovoltaicos

Las brechas de energía en algunos materiales V₂VI₃ (Sb₂Se₃, 1.1 eV; Bi₂Se₃ 1.3 eV) caen en el intervalo adecuado para su uso como componentes absorbedores en celdas solares policristalinas que pueden proporcionar una eficiencia teórica mayor al 25% de acuerdo al análisis de Prince y Lofersky [82]. Debido al alto coeficiente de absorción ($\alpha > 10^5$ cm⁻¹ en la

región visible), el Sb_2S_3 es un material semiconductor que promete aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y en celdas solares. La eficiencia de estos dispositivos está fuertemente determinada por las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas [49].

Las películas delgadas de sulfuros y selenuros de antimonio con brecha de energía de 1.7 eV y 1.1 eV, respectivamente, fueron incorporadas a celdas solares fotoelectroquímicas, heterouniones y barrera Schottky [83-86].

I.3 Celdas Fotoelectroquímicas

La celda fotoelectroquímica es una unión semiconductor-líquido, en la cual el semiconductor contiene una zona de carga espacial hacia la superficie, con un campo eléctrico grande que permite separar los pares electrón-hueco fotogenerados y convertirlos en una fotocorriente. Así, un electrodo semiconductor se puede emplear para aprovechar la energía de la radiación. Los electrones fotogenerados se extraen por la conexión entre los dos electrodos. Para cerrar el circuito se requieren especies disueltas en la fase líquida que se reducen y oxidan con electrones o huecos fotogenerados; los dos estados de ocupación de una especie en el electrolito constituyen un par redox. Los electrones son transferidos a través de la superficie del electrodo y reaccionan con las especies redox. La secuencia de estas últimas depende del tipo de dispositivo, ya que las celdas fotoelectroquímicas pueden convertir la luz solar en electricidad, energía química (fundamentalmente en forma de hidrógeno) o alguna combinación de ambas.

Bhattacharya *et al* [85, 87] reportaron celdas fotoelectroquímicas, basadas en películas delgadas de Bi_2S_3 y Sb_2Se_3 como fotoelectrodos, preparadas por depósito químico. Se depositó por el método electroquímico una capa de cromo sobre substratos de acero inoxidable para hacer contacto con las películas, aplicaron 1 A/cm^2 entre el cátodo y el substrato. Reportaron una corriente de corto circuito (J_{SC}) de 0.34 mA/cm^2 , voltaje a circuito abierto (V_{OC}) de 390 mV, un Factor de llenado (FF) de 0.549 y una eficiencia de conversión (η) de 0.121% para la celda de Bi_2S_3 . Para la otra celda de Sb_2Se_3 , los valores fueron los siguientes: $J_{SC} = 0.45 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 370 \text{ mV}$, $FF = 0.52$ y $\eta = 0.06\%$. Roy *et al* [64] realizaron celdas fotoelectroquímicas basadas en películas preparadas mediante electrodeposición. La celda fue constituida usando una película delgada de electrodo semiconductor de Sb_2Se_3 y platino como fotoelectrodo y solución acuosa de I_2 0.01 M y KI 1 M como electrolito. Los parámetros

reportados de la celda fotoelectroquímica fueron $J_{SC} = 0.50 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 420 \text{ mV}$, $FF = 0.46$ y $\eta = 0.13\%$. Subsecuentemente, Rajpure *et al* [88] reportaron una celda fotoelectroquímica usando como fotoánodo películas delgadas de n-Sb₂S₃ preparadas por rocío pirolítico. Utilizaron grafito como electrodo y como referencia un electrodo de calomel. Reportaron los siguientes resultados, $J_{SC} = 0.92 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 240 \text{ mV}$, $FF = 0.57$ y $\eta = 0.25\%$. Recientemente, Mane *et al* [89] investigaron una celda electroquímica de un sistema que consistió de película de Sb₂S₃ utilizada como electrodo. Esta película fue depositada por el método de depósito químico sobre SnO₂ impurificado con flúor. La configuración de la celda ha sido: n- Sb₂S₃/0.1 M (NaOH-KI-I₂)/C. Se reportaron valores de factor de idealidad de 2.16, $FF = 0.37$ y $\eta = 0.041 \%$. Desmukh *et al* [53] han investigado propiedades fotoelectroquímicas de las películas delgadas de Sb₂S₃ con estructura n-Sb₂S₃/ferroceno-DMSO/C. Mostraron $J_{SC} = 0.14 \text{ mA/cm}^2$ y el $V_{OC} = 155 \text{ mV}$ y con muy baja eficiencia de conversión.

I.4 Celdas Solares

Una forma importante para convertir la radiación solar a electricidad es por el efecto fotovoltaico, observado por primera vez por Becquerel [90]. Esto generalmente es definido como la aparición de un voltaje eléctrico entre dos electrodos adjuntos a un sistema sólido o líquido. Prácticamente todos los dispositivos incorporan uniones p-n en un semiconductor a través de un extremo a otro, en el cual el voltaje es desarrollado. Estos dispositivos también son conocidos como celdas solares. El material semiconductor absorberá una gran parte de la radiación del espectro solar en una región más cercana a la superficie, dependiendo de las propiedades del material absorbedor. Cuando la radiación llega al material absorbedor, los pares electrón-hueco son generados y su recombinación es evitada para que éstos puedan alcanzar la unión donde serán separados por un campo eléctrico interno. El proceso dentro de la celda se puede describir como sigue:

- Los fotones con una energía igual o mayor que la brecha de energía son absorbidos en el material semiconductor al alcanzar el interior de la celda generando pares de electrón-hueco que pueden funcionar como cargas de corriente.
- El campo eléctrico o diferencia de potencial, producido por la unión p-n es responsable de la separación de las cargas antes de la recombinación. El resultado es una diferencia de potencial y la corriente en el circuito externo incluyendo la carga.

La presencia de una diferencia de potencial que atraviesa las terminales del dispositivo produce, como en algún dispositivo basado en uniones p-n, el fenómeno de inyección y recombinación de pares electrón-hueco.

En la Figura I.1 se muestra el circuito equivalente de una celda solar [91]. Bajo tales condiciones de operación la celda funciona como un generador de energía.

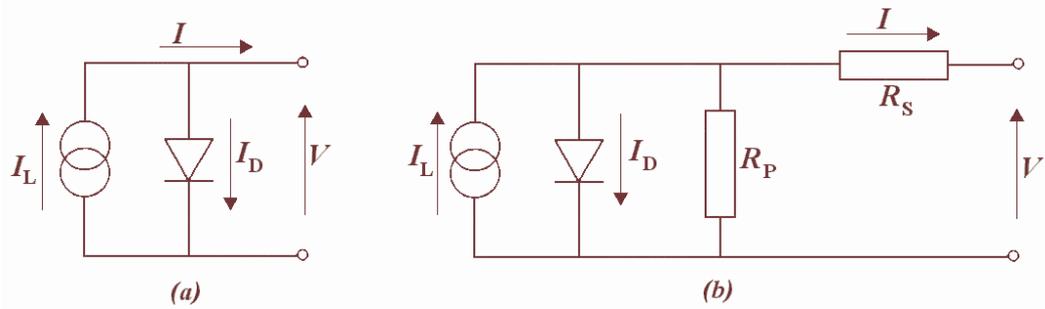


Figura I.1 Circuito equivalente de una Celda Solar

Aquí, R_s representa la resistencia en serie, la cual debería ser idealmente cercana a cero, R_p es la resistencia en paralelo y debe aproximarse a infinito para un caso ideal, I es la corriente que genera la celda través del circuito, I_D es la corriente del Diodo, I_L es la corriente bajo iluminación y V el voltaje generado por la celda.

Para calcular los parámetros importantes de una celda solar se considera el caso donde el diodo se emplea en el modo de circuito abierto y la resistencia en paralelo sea lo mayor posible; esto da la siguiente ecuación:

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{V_t}\right) - 1 \right] \quad (\text{I.1})$$

donde I_L , I_0 , R_s y R_p son la corriente generada, la corriente de saturación en polarización inversa, la resistencia en serie y la resistencia en paralelo de la celda, respectivamente y $V_t = mk_B T/e$ ($m = 1$, V_t (300 K) ~ 25 mV, k_B es la constante de Boltzman). La ecuación (I.1) representa adecuadamente el funcionamiento intrínseco de la celda. El voltaje a circuito abierto se obtiene con la siguiente expresión,

$$V_{oc} = \frac{mk_B T}{e} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_0}\right) \quad (\text{I.2})$$

La potencia máxima es entregada para valores de voltaje y corriente máximos de I_M y V_M como se muestra en la Figura I.2. La eficiencia de conversión de una celda solar se define como el coeficiente de la potencia eléctrica de salida entre la potencia óptica de entrada. Cuando la celda solar está en funcionamiento bajo condiciones de potencia máxima, la eficiencia de conversión es

$$\eta_{conv} = \frac{P_M}{P_{in}} \times 100 = \frac{I_M V_M}{P_{in}} \times 100 \quad (\text{I.3})$$

Otro parámetro útil en la definición de los parámetros de la celda solar es el factor de llenado FF , definido como,

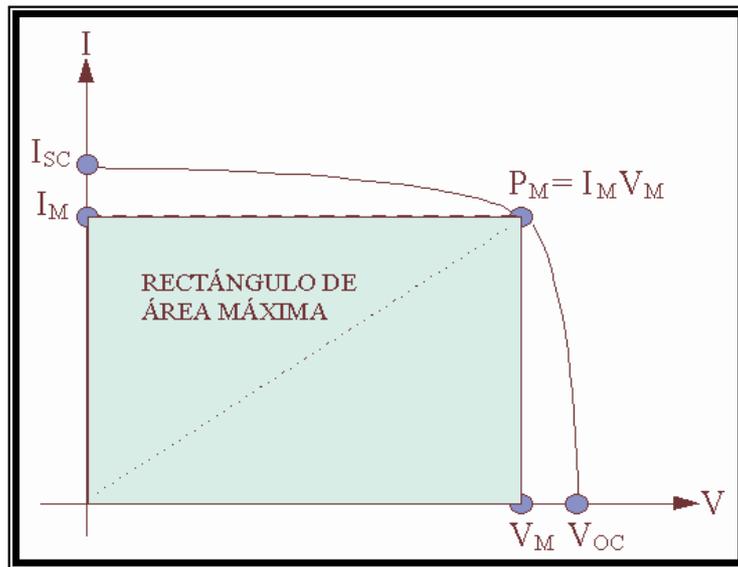


Figura I.2 Relaciones entre corriente voltaje por una celda solar. El voltaje de circuito abierto es V_{OC} y la corriente de corto-circuito es I_{SC} . La potencia máxima liberada es el punto mostrado es $P_M = I_M V_M$

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}} \quad (\text{I.4})$$

En la mayoría de las celdas solares el factor de llenado es de ~ 0.7 . I_{SC} es la corriente de corto circuito, y J_{SC} es la densidad de corriente normalmente representado en mA/cm^2 .

1.4.1 Heterouniones

Una unión formada entre dos semiconductores que tienen diferente brecha de energía es denominada heterounión. Una heterounión anisotipo es donde el tipo de conductividad es diferente en los dos semiconductores. Algunos de los requisitos para formar heterouniones de buena calidad son: a) la constante de red de los dos materiales debe ser casi igual, b) las afinidades electrónicas deben ser compatibles, y c) los coeficientes de la expansión térmica deben ser cercanos. La desigualdad de constantes de red y los coeficientes de expansión térmica conducen a dislocaciones interfaciales de la heterounión, dando lugar a estados de interfase que actúan como centros de trampa. Diferencias en la afinidad electrónica entre los dos materiales pueden resultar en discontinuidades en la energía, formando un corte en una o en ambas brechas de energía en una heterounión abrupta.

El modelo de la banda de energía de una heterounión abrupta ideal sin trampas de interfases fue propuesto por Anderson basado en el trabajo reportado por Shockley. En la Figura 1.3a se muestra el diagrama de banda de energía de semiconductores de dos partes aisladas y de una heterounión.

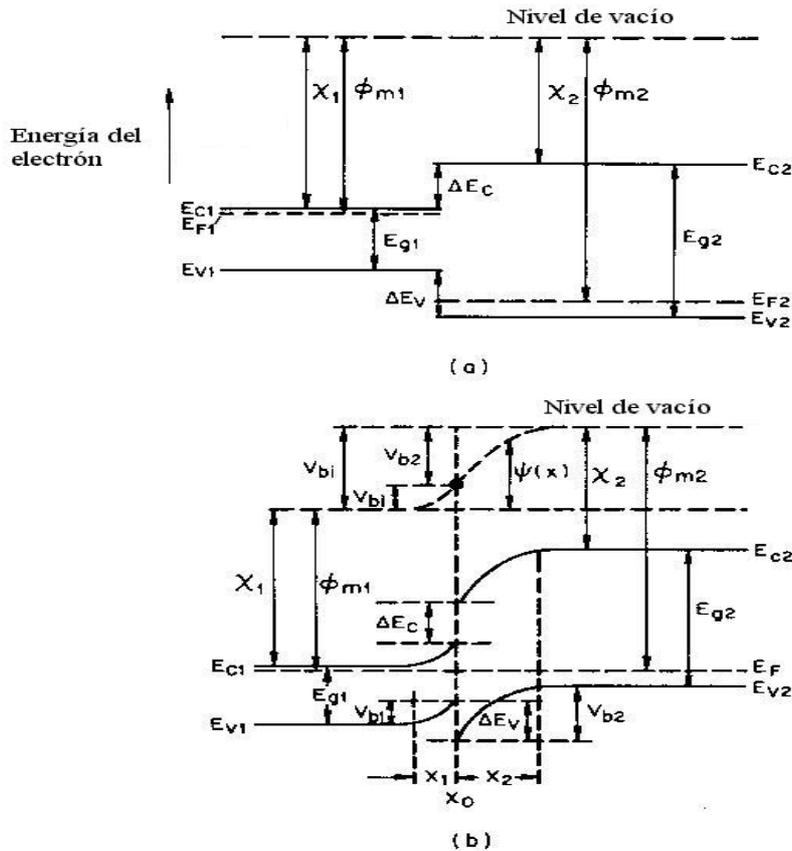


Figura I.3 (a) Diagrama de banda de energía para dos semiconductores aislados, (b) Diagrama de energía de una heterounión anisotipo en equilibrio térmico [92]

Los semiconductores involucrados en la heterounión tienen diferentes brechas de energía (E_g), permitividades (ϵ), funciones de trabajo (ϕ_m), y diferentes afinidades electrónicas (χ). La función de trabajo y la afinidad electrónica se definen como la energía requerida para mover un electrón del nivel de Fermi E_F y de la parte inferior de la banda de conducción E_c , respectivamente, a una posición sólo fuera del material (nivel de vacío). La diferencia de energía de la brecha en la banda de conducción en los dos semiconductores está representada por ΔE_c y en la brecha de la banda de valencia por ΔE_v . Cuando una unión se forma entre estos semiconductores, la brecha de energía en equilibrio está mostrada en la Figura I.3b para una heterounión n-p. De aquí el nivel de Fermi debe coincidir en ambos lados en equilibrio y el nivel del vacío es paralelo en todas partes de las brechas de la banda, la discontinuidad en las brechas de la banda de conducción ΔE_c y de la banda de valencia (ΔE_v) no cambian con la impurificación en estos casos donde E_g y χ no son funciones de impurezas. El total del

potencial V_{bi} es igual a la suma del voltaje parcial ($V_{b1} + V_{b2}$), donde V_{b1} y V_{b2} son el potencial electrostático soportado en equilibrio por los semiconductores 1 y 2, respectivamente.

Heterouniones en Celdas Solares

Un diagrama de banda de heterounión típica n-p en equilibrio térmico está representado en la Figura I.4. La radiación con menor energía que E_{g1} pero más grande que E_{g2} pasará a través del primer semiconductor, el cual actúa como una ventana, y será absorbida por el segundo semiconductor. Las cargas creadas serán colectadas en la zona de agotamiento, así como dentro de la longitud de difusión de la unión.

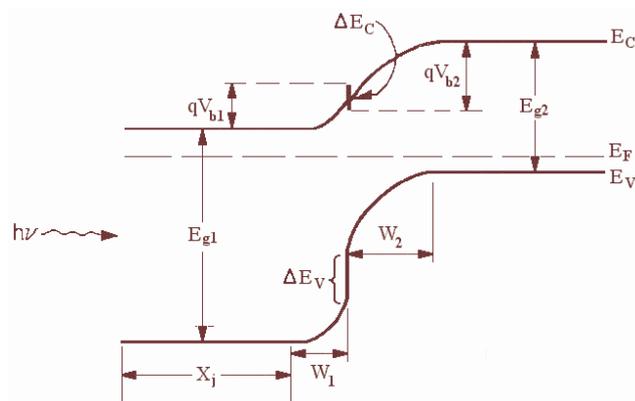


Figura I.4 Diagrama de banda de energía de una heterounión n-p en equilibrio térmico [92]

Las películas delgadas utilizadas en celdas solares de heterounión son de gran interés, tomando en cuenta que aun existen algunos problemas fundamentales como optimización de parámetros de depósito, falta de estabilidad, degradación del contacto, etc.

1.4.2 Celdas Solares de barrera Schottky (Contacto Metal-Semiconductor)

Con la aplicación de un potencial, el cuál hace que el metal sea positivo con respecto al semiconductor (tipo-n), la barrera de potencial que evita el flujo de electrones del semiconductor hacia el metal disminuye, y los electrones fluyen rápidamente hacia el metal. (Hay una caída de potencial muy pequeña en el metal.) Cuando el metal se hace negativo con respecto al semiconductor, la altura de la barrera la cual tienen que brincar los electrones para pasar hacia el metal crece, y este flujo es cortado substancialmente, permitiendo solamente un

flujo pequeño de electrones del metal hacia el semiconductor. Esto puede ser expresado cuantitativamente de la siguiente manera. Sea $-J_s$ el flujo de corriente del metal hacia el semiconductor; esto es independiente del voltaje aplicado y depende únicamente de la altura del tope de la barrera por encima del nivel de Fermi. Si asumimos que la mayor parte de la caída de voltaje V_o ocurre en la región de carga espacial (Figura I.5) la altura efectiva de la barrera será $e(\phi_s - V_o)$, y podremos expresar la densidad de corriente electrónica $-J_e$ del semiconductor hacia el metal de la forma [93],

$$-J_e = A \exp[-e(\phi_s - V_o) / KT]. \quad (I.5)$$

Cuando $V_o = 0$ se tiene que $J_e = J_s$, así que,

$$-J_s = A \exp(-e\phi_s / KT) \quad (I.6)$$

donde $A = 110 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ [92].

Por lo tanto, la densidad de corriente total J estará dada por la siguiente ecuación

$$J = -J_s - J_e = J_s [\exp(V_o / KT) - 1], \quad (I.7)$$

la cuál tiene la misma forma de la ecuación de la unión p-n.

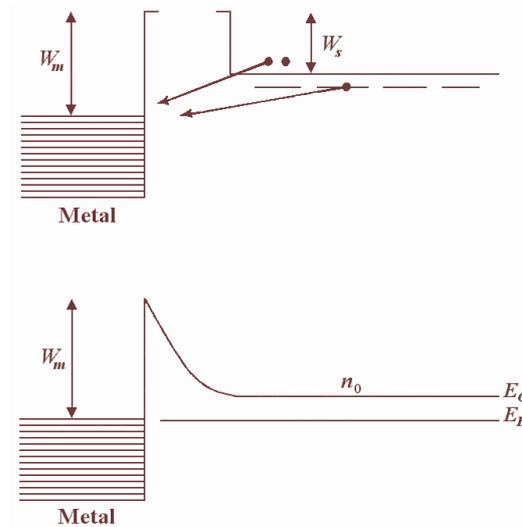


Figura I.5 Contacto metal-semiconductor [93]

I.4.3 Estructuras de barrera Schottky y heterouniones utilizando calcogenuros del grupo V

Savadogo y Mandal [83, 84] elaboraron celdas solares de barrera Schottky y heterouniones basadas en películas delgadas de Sb_2S_3 preparadas por baño químico de $\text{Pt-Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{n-Sb}_2\text{S}_3/\text{p-Ge}$ con eficiencias de conversión de 5.5 % y 7.3% respectivamente. Mostraron que $V_{OC} = 630$ mV, $J_{SC} = 11.3$ mA/cm² y $FF = 0.63$ para $\text{Pt-Sb}_2\text{S}_3$ y $V_{OC} = 690$ V, $J_{SC} = 8.72$ mA/cm² y $FF = 0.62$ en la celda de $\text{n-Sb}_2\text{S}_3/\text{p-Ge}$. Las investigaciones realizadas en el uso de las películas delgadas de V_2VI_3 se obtienen en diferentes estructuras como $\text{SnO}_2:\text{F}(\text{n})\text{CdS}:\text{In}(\text{i})\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{p})\text{CuSbS}_2\text{-Ag}$ con valores de corriente de corto circuito de 0.2 mA/cm² y voltaje de circuito abierto de 345 mV [94]. Durante trabajos recientes [95], en este Centro de Investigación se han desarrollado estructuras fotovoltaicas incorporando varias de las películas delgadas absorbedoras como CuSbS_2 . Se encontró que las estructuras fotovoltaicas que integran (i) $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{p})\text{CuSbS}_2$ depositadas por depósito químico en la capa absorbidora presentan $V_{OC} = 360$ mV y $J_{SC} = 5.34 \times 10^{-6}$ mA/cm², $P_{max} = 5.26 \times 10^{-6}$ W, $FF = 0.274$ y $\eta \sim 0.1\%$.

I.5 Celdas Solares de películas policristalinas-Estado del arte

La gran parte de las investigaciones en celdas solares de películas delgadas policristalinas se enfocan en CuInSe_2 (CIS) y sus aleaciones con $\text{Cu}(\text{In-Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) y CdTe como absorbedores. Esto es debido a la combinación de brechas de energía en la región de

1.04-1.65 eV y coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} para la mayor parte del espectro solar. En un artículo reciente, Birkmire y Eser [96] han presentado un resumen del estado actual y potencial futuro de las celdas solares de estos materiales, analizando los conocimientos actuales en los aspectos de características de estos materiales, operación del dispositivo, y procesos de los sistemas fotovoltaicos. A continuación, se presenta una breve descripción de los avances en celdas solares de estos materiales.

1.5.1 Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)

Las investigaciones en celdas solares de películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ han resultado con eficiencia de conversión de más del 19% [97-99] en dispositivos de área 0.5 cm^2 . La capa absorbidora fue depositada en un proceso de evaporación involucrando tres etapas de depósito de $(\text{InGa})_2\text{Se}_3$ y su reacción con Cu y Se, seguida por evaporación de In y Ga en presencia de Se, controlando la composición con la temperatura del sustrato. La capa ventana de CdS fue depositada por el método de baño químico. Las características de la celda son: $V_{OC} = 703 \text{ mV}$, $J_{SC} = 34.08 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.79$ y $\eta = 19\%$. Esta eficiencia de conversión es menor comparada con las celdas de silicio, en el cual reportan una eficiencia máxima de $\sim 24\%$. Jürgen *et al* [100], en base al análisis de propiedades físicas de CIGS, tales como tiempo de vida de los portadores, movilidad, y variaciones en potencial electrostático, etc., concluyeron que la no homogeneidad electrónica en las películas delgadas debe ser reducida para mejorar el voltaje de circuito abierto, el factor de llenado y la eficiencia de estas celdas solares [100]. Sin embargo, esto debe ser imposible debido a la naturaleza policristalina de este material.

El proceso involucrado en el desarrollo de la celda arriba mencionada implica un control de temperatura exacto para asegurar el flujo de los componentes hacia el sustrato para obtener reproducibilidad estequiométrica. Para evitar el costoso proceso de evaporación, Kapur *et al* [101] han desarrollado celdas solares con capas absorbidoras formadas por selenización de mezclas de tintes de nanopartículas de óxidos de Cu, In, Ga solubles en agua, produciendo una celda solar de 13.6% de eficiencia con $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS). Por otro lado, también se han obtenido celdas solares de 6.7 % de eficiencia de CIGS, mediante un proceso simple de una pasta de Cu, In y su subsecuente selenización [102]. Así mismo, se ha utilizado el método de *espurreo* para depositar uno o varios elementos de la capa absorbidora en el desarrollo de las celdas solares, por ejemplo celdas con la estructura: $\text{Mo}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{Al-Ni}$

reportadas en [103, 104]. En el caso de la celda reportada en [103], utilizaron un proceso de dos pasos involucrando el depósito por espurreo de los metales (Cu, In, Ga) seguido por su selenización por la difusión de Se efectuado a través del horneado en presencia de selenio bajo atmósfera de nitrógeno. Fueron reportadas eficiencias del 8%, $V_{OC} = 431$ mV, $J_{SC} = 47.73$ mA/cm² y $FF = 0.52$. En el caso de la referencia [104] la selenización de aleaciones de Cu/Ga/In, obtenida por *espurreo magnético de corriente directa*, fue realizado con vapor de Se en espacio cercano. La celda formada con la capa absorbadora resultante mostró una eficiencia de 9.4%, $V_{OC} = 562$ mV, $J_{SC} = 29.05$ mA/cm² y $FF = 0.62$.

También, se ha estudiado el aumento del contenido de Ga en CIGS, lo cual aumenta la brecha de energía, para incrementar el V_{OC} en las celdas. Sin embargo, el aumento de V_{OC} es proporcional a la brecha de energía solamente hasta valores de 1.3 eV [105]. Recientemente, Kniese *et al* [106] han preparado celdas solares de CuGaSe₂ por co-evaporación, analizando la presencia de cobre en pequeñas cantidades y en exceso. Para completar la estructura de la celda se utilizaron capas de CdS depositado por baño químico y ZnO por el método de espurreo. En la heteroestructura formada con poco cobre obtuvo una eficiencia del 6%, $V_{OC} = 870$ mV, $J_{SC} = 14.3$ mA/cm² y $FF = 0.48$. En el caso de cobre en exceso obtuvieron eficiencias de 7.2%, $V_{OC} = 912$ mV, $J_{SC} = 12$ mA/cm² y $FF = 0.66$. En general, los absorbadores con brecha de energía grandes como CuGaSe₂ (E_g , 1.7 eV) no alcanzan las eficiencias de conversión altas como el material CIGS con brechas de energía de 1.2 eV [106]. Los estudios teóricos reportados en [105] sugieren que en celdas solares de calcopiritas el CdS no es el mejor material ventana por la amplia brecha de energía.

1.5.2 Heterouniones de CdS/CdTe

Con la brecha de energía de ~1.5 eV, el uso de CdTe como absorbador puede dar eficiencias de conversión de hasta 30% en celdas solares [82, 107]. Esfuerzos continuos en investigaciones y desarrollo de celdas solares se ha alcanzado con alta eficiencia de conversión de 16.5% del CdTe en NREL, la máxima conversión reportada hasta ahora en celdas solares de CdTe [108]. La celda consistió en películas de estanato de zinc, Zn₂SnO₄ (ZTO) como capa intermedia produciendo la estructura CTO/ZTO/CdS/CdTe, en la cual CTO (estanato de cadmio, Cd₂SnO₄) es una capa conductiva de óxido transparente. Se ha utilizado el método de espurreo en radio frecuencia para depositar películas de CTO y ZTO, por sublimación en

espacio cercano para CdTe y el método de baño químico para CdS en la estructura. Para una área de la celda de 1.032 cm^2 , se reporta $V_{OC} = 845 \text{ mV}$, $J_{SC} = 25.88 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.755$.

En los últimos años, se ha tenido poco avance en la investigación con respecto al mejoramiento de la eficiencia en las celdas solares en película delgada policristalina de CdS/CdTe. Los métodos comúnmente usados para obtener películas de CdTe en celdas solares son depósito por vapor físico, sublimación en espacio cercano, serigrafía-sinterizado, y rocío pirolítico [96]. En 1999, Romeo *et al* [109] desarrollaron ITO-SnO₂/CdS/CdTe depositando ITO-SnO₂/CdS por el método de espurreo magnético en radio frecuencia y CdTe por sublimación en espacio cercano. Para celdas en área normalizada de 1 cm^2 se reportaron $V_{OC} = 858 \text{ mV}$; $J_{SC} = 23 \text{ mA/cm}^2$; y $FF = 0.74$ con eficiencia de conversión de 14.6% bajo la radiación solar AM1.5. Aramoto *et al* [110] utilizaron el método de depósito por sublimación en espacio cercano a presión atmosférica como un método para depositar películas de CdTe en áreas grandes en el desarrollo de celdas de SnO₂:F/CdS/CdTe. En las estructuras con espesores de 500 nm de SnO₂, 100 nm de CdS y de 3 a 7 μm de CdTe, obtuvieron $J_{SC} = 1.75 \text{ A}$, $V_{OC} = 51800 \text{ V}$, $FF = 0.645$, $P_{max} = 58.5 \text{ W}$ y $\eta = 11 \%$, en módulos de estas celdas.

Similarmente, se han investigado celdas de CdS/CdTe agregando cloro usando CdCl₂ durante el tratamiento térmico con el propósito de mejorar las características fotovoltaicas en la estructura [111-114]. Compaan *et al* [111] depositaron CdS/CdTe por la técnica de espurreo magnético para desarrollar la estructura que consiste en 1 mm de aluminosilicato/1.5 μm ZnO:Al/0.13 μm CdS/2.3 μm CdTe/3 nm Cu/20 nm Au. Las películas depositadas de CdS y CdTe fueron tratadas térmicamente en presencia de CdCl₂ a 387°C, 30 min. Reportaron $J_{SC} = 23.6 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 814 \text{ mV}$, $FF = 0.73$ y $\eta = 14\%$ para esta celda. Otra configuración de celda reportada en la misma publicación es la fabricación de la estructura Mo/ZnTe:N/CdTe/CdS/ITO. Los resultados obtenidos en esta celda son $J_{SC} = 21.79 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 770 \text{ mV}$, $FF = 0.42$ y $\eta = 7.06 \%$. Potlog *et al* [112] depositaron ambas capas de CdS y CdTe por el método de sublimación en espacio cercano para formar una celda solar de heterounión CdS/CdTe. Durante la etapa de crecimiento a 580°C, las capas de CdTe fueron impurificadas con As durante el proceso de crecimiento. Después del depósito de CdTe hicieron tratamiento con CdCl₂ a diferentes temperaturas en aire durante 25 a 30 min. Uno de los mejores resultados reportado son eficiencias de 6.9%, $J_{SC} = 17.5 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 820 \text{ mV}$, $FF = 0.48$. Mendoza *et al* [113] reportaron celdas de CdS/CdTe depositando 0.150 μm de CdS

por baño químico y CdTe 3.5 μm por la técnica CSVT (*Close Space Vapor Transport*). El CdTe fue horneado con CdCl_2 en aire a 400°C durante 30 min. Se reportaron $J_{SC} = 24 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 740 \text{ mV}$, $FF = 0.7$ y $\eta = 12.3 \%$ para la celda. Recientemente, Caraman *et al* [114] reportaron celdas solares de CdS/CdTe por depósito consecutivo de películas delgadas de CdS y CdTe utilizando la técnica de sublimación en espacio cercano. Los espesores de CdS y CdTe variaron en el intervalo de 0.4 - 0.8 μm y 4 - 8 μm , respectivamente. Las eficiencias de estructuras de CdS/CdTe sin cloro son muy bajas, $J_{SC} \sim 50\text{-}200 \mu\text{A/cm}^2$ y $V_{OC} \sim 150\text{-}350 \text{ mV}$ y cambiaron con el tratamiento térmico en presencia de CdCl_2 en aire a 400°C a valores de $J_{SC} = 24 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{OC} = 700 \text{ mV}$ y $FF = 0.4$.

Como se ve en el resumen de búsqueda de avances en celdas solares de películas delgadas policristalinas, el enfoque en las investigaciones fue más hacia el aumento de eficiencias de conversión. Las investigaciones en propiedades de materiales al respecto del comportamiento de los dispositivos son recientes y pocos, por ejemplo, las que reportan en los artículos [100, 115, 116].

I.6 Otras celdas solares

A pesar de las altas eficiencias obtenidas en los dispositivos de película delgada usando CIGS y CdTe a nivel laboratorio, aún está pendiente resolver el problema de los contactos eléctricos en las celdas de CdTe, así como reducir los costos de los procesos de fabricación, con los cuales se obtenga uniformidad y un alto rendimiento para las celdas de CIGS que permita el uso de estos materiales a gran escala. Otros de los temas pendientes son la toxicidad en las celdas de CdTe y la poca disponibilidad de In para la elaboración de las celdas de CIGS.

Se han reportado celdas solares novedosas tomando en cuenta estas limitaciones. La investigación en calcopiritas con poco o sin contenido de indio para reducir costos, ha resultado en celdas solares novedosas, que han sido reportadas en las referencias [117, 118]. En [117] y trabajos relacionados (ref., 8 en [117]), Katagiri reportó eficiencias de conversión hasta de 5.45% en celdas solares de $\text{ZnO:Al/CdS/Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$. La película absorbadora $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, tiene la brecha de energía de 1.5 eV y coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} . Anterior a este trabajo, se reportó el uso de SnS como capa absorbadora con conductividad tipo p en una estructura de ITO-nCdS-pSnS-Ag, en donde se observaron $V_{OC} = 120 \text{ mV}$ y $J_{SC} = 7 \text{ mA/cm}^2$ [119].

La mayor parte de estas técnicas requieren equipo de vacío de alto costo y blancos de alta pureza para la producción de películas delgadas. El método químico de películas delgadas de calcogenuros de metal ha sido investigado en el CIE-UNAM durante las dos décadas pasadas con la idea de implementarlo como una tecnología viable para celdas solares en película delgada policristalina. De las investigaciones realizadas han resultado, además de las presentadas en la sección I.4.3, en diferentes estructuras fotovoltaicas: $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS-CuS-Ag}$ [120], con V_{OC} hasta de 390 mV y $\text{SnO}_2\text{/CdS/Sb}_2\text{S}_3\text{/AgSbSe}_2$ [121] con V_{OC} de 530 mV. El análisis de rayos X de todas estas estructuras, obtenidos con ángulos de incidencia de 0.2° , 0.5° y 1.5° , estableció que las capas están estratificadas. Estos avances e investigaciones reportadas por otros grupos sobre estructuras del tipo barrera Schottky, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ni/Pt}$, y de heterounión n- Sb_2S_3 / p-Ge mencionadas en la sección I.4.3 muestran buenas perspectivas para el depósito químico como una técnica adecuada para el desarrollo de celdas solares para aplicaciones terrestres.

I.7 Depósito Químico de películas delgadas

En casi todas las estructuras fotovoltaicas y celdas solares reportadas durante las dos últimas décadas, la capa de CdS es depositada por el método de baño químico. Éste, que también es conocido como crecimiento en solución, precipitación controlada o simplemente depósito químico. Recientemente ha surgido como un método para depositar películas delgadas de calcogenuros de metal. El proceso de depósito y los baños químicos utilizados para obtener películas delgadas de varios de los compuestos I-VI, II-VI, V-VI, III-VI, etc., se han ilustrado en artículos recientes por Mane *et al* [63] y Nair *et al* [23] y en el libro, “*Chemical solution deposition of semiconductor films*”, por Hodes [122]. La técnica consiste en el depósito de películas delgadas sólidas sobre sustratos inmersos en (o en contacto con) soluciones a través de una reacción que ocurre en la solución. La reacción toma lugar entre los compuestos disueltos generalmente en solución acuosa a temperaturas cercanas de $10\text{-}80^\circ\text{C}$.

Es una técnica que puede ser utilizada para depositar cualquier compuesto que satisfaga los siguientes requerimientos básicos [122]:

- El compuesto debe ser preparado por simple precipitación. Esto generalmente se refiere a la formación de un compuesto estequiométrico por reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución usada.

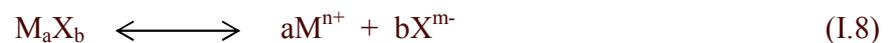
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- Si la reacción procede vía el anión libre, y este anión es generado relativamente lento para prevenir una rápida precipitación. Si la reacción es del tipo descomposición-compleja, entonces la descomposición del metal complejo debe ocurrir relativamente de forma lenta. Por supuesto hay otros factores que necesitan tomarse en cuenta, particularmente si el compuesto forma o no una película adherente sobre el sustrato.

1.7.1 Principios y mecanismos

a) Producto de solubilidad

Un concepto central necesario para entender el mecanismo de depósito químico es el producto de solubilidad (K_{ps}). Este da la solubilidad de sales poco solubles (esto incluye sales normalmente clasificadas como “insolubles”).

En soluciones saturadas de sales de poca solubilidad, M_aX_b , existe un equilibrio entre los iones disueltos y el sólido, seguido por,



A temperaturas constantes en dichas soluciones, el producto de las concentraciones molares de los iones disueltos es constante. A esta constante se le llama producto de solubilidad K_{ps} :

$$K_{ps} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \quad (I.9)$$

Por ejemplo, el Bi_2S_3 tiene un valor de $K_{ps} = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3 \approx 10^{-100} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$. El valor numérico muy pequeño es debido en parte, relativamente al gran número de átomos en la molécula de Bi_2S_3 de los átomos involucrados en el equilibrio. Cuando el producto de las concentraciones iónicas excede el valor de K_{ps} , ocurre la precipitación del sólido. En el libro [122], Hodes ha resumido una lista de valores aproximados de K_{ps} para algunos de los semiconductores que se obtienen en película delgada por depósito químico. Los valores reportados para los compuestos V_2VI_3 varían entre 10^{-22} para As_2S_3 hasta $10^{-130} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$ para el selenuro de bismuto, Bi_2Se_3 .

b) Complejos de metales y fuentes de calcogenuro

Algunas reacciones en depósito químico se llevan a cabo en soluciones alcalinas. Un agente acomplejante (llamado ligando) agregado evitará la precipitación de hidróxidos de metal. El acomplejante también reduce la concentración de los iones de metal libre, el cual ayuda a prevenir la precipitación rápida del producto deseado. Los ligandos como CN^- , NH_3 , Cl^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$, EDTA, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$, SCN^- son algunos de los utilizados en el depósito químico de calcogenuros de metales [122]. Similarmente los precursores del azufre generalmente usados son: tiourea, tioacetamida, tiosulfato de sodio y sulfuro de sodio, y de selenio son selenosulfato de sodio y selenoureas con y sin sustituciones de hidrógenos con grupos metil para disminuir la oxidación.

c) Nucleación adhesión y crecimiento de la película

La nucleación ocurre de forma homogénea en partículas libres en la solución por el proceso de ión por ión. La presencia de una superficie introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación. Por esta razón depósitos que proceden vía proceso ión por ión tienden a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies. La superficie puede ser considerada un catalizador para la nucleación. Una vez que la nucleación ha iniciado sobre un sustrato, generalmente es más fácil el crecimiento de la película. Los cristales continuarán creciendo hasta bloquearse por algún proceso, que puede ser por el impedimento estérico de los cristales cercanos o por la adsorción de sustancias superficialmente activas de la solución [122].

Debido a las diferentes formas que pueden existir en los procesos de depósito químico, la cinética puede variar de un depósito a otro [122]. Respecto al tiempo tomado para un depósito, algunos de ellos pueden ser completados en unos pocos minutos o menos, mientras que otros pueden seguir por varios días y aún estar muy lejos de la terminación.

Se ha reportado un modelo matemático, para simular curvas de crecimiento en el depósito de películas delgadas a partir de curvas de crecimiento obtenidas experimentalmente, en función de la concentración de los metales, temperatura y duración del depósito [123]. En el modelo proponen una reacción de primer orden en donde la tasa a la cual la concentración de los iones de metal que se disocian se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (\text{I.10})$$

donde k es la constante de velocidad de reacción y está dada por:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.11})$$

donde A es la constante de Arrhenius (depende del número de choques efectivos de las especies para la reacción), E_a es la energía de activación en J/mol, R es la constante universal de los gases (8.31 J/mol K) y T es la temperatura absoluta.

La concentración de los iones de metal que no ha reaccionado ($C(t)$) se obtiene integrando la ecuación (I.10), quedando como:

$$C(t) = C_i \exp(-kt) \quad (\text{I.12})$$

donde C_i es la concentración inicial de iones de metal. Consecuentemente, la concentración de los iones metálicos que reaccionan es:

$$C_r(t) = C_i [1 - \exp(-kt)] \quad (\text{I.13})$$

La $C_r(t)$ también se puede expresar como la suma de las concentraciones de los iones en la película C_f y en el precipitado C_p , es decir:

$$C_r(t) = C_f(t) + C_p(t) \quad (\text{I.14})$$

o

$$C_f(t) = C_i [1 - \exp(-kt)] - C_p(t) \quad (\text{I.15})$$

La expresión final de la concentración de iones de metal depositados en forma de película está dada por:

$$C_f(t) = C_i [1 - \exp(-\alpha s)] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right) \right] \times (1 - \gamma) [1 - \exp\{-k(t - t_i)\}] \quad (\text{I.16})$$

donde C_i es la concentración inicial de los iones de metal, el primer término toma en cuenta el factor geométrico, α es una constante que depende de la configuración de los substratos y s es la relación entre el área de superficie de los substratos y el volumen de la solución. El segundo y tercer término se relacionan con el período de inducción para la formación de la capa catalítica y t_i es el período de inducción para la formación del precipitado en el baño, expresado como sigue:

$$t_c = t_i \frac{\varepsilon}{C_i T^{1/2}} \quad (\text{I.17})$$

donde ε es una constante que tiende a infinito cuando la naturaleza del substrato junto con el baño utilizado no permite la formación de la capa catalítica, por el contrario si el substrato tiene una superficie catalítica, $\varepsilon \rightarrow 0$

$$t_c = \frac{\delta}{C_i T^{1/2}} \quad (\text{I.18})$$

donde δ es una constante que depende de las especies complejas, si el complejo del metal es muy estable, $\delta \rightarrow \infty$, lo cual provoca que no haya precipitación.

En el último término interviene el factor γ , el cual representa la fracción de la cantidad de iones de metal formados como precipitado dado por:

$$\gamma = \gamma_o C_i^\beta T^{1/2}, \quad (\text{I.19})$$

donde β y γ_o son constantes que dependen de la composición del baño.

En este trabajo reportan que para obtener espesores terminales mayores a $0.5 \mu\text{m}$ en un solo depósito, es necesario combinar una concentración inicial relativamente alta de los iones de metal con una temperatura de depósito relativamente baja (con valores de concentración comúnmente usados que están entre $0.01 - 0.1 \text{ mol/dm}^3$ y de temperatura en el intervalo de 10 a 80°C). Si el objetivo es el depósito de una película delgada ($\sim 0.05 \mu\text{m}$), se necesita una solución muy diluida y una temperatura de depósito relativamente alta, lo que garantizará un alto rendimiento en el baño químico de más del 50%. El uso de substratos arreglados con poca separación entre ellos en el baño químico resultando capas delgadas de soluciones entre ellos, también sirve para aumentar el rendimiento de películas delgadas [124]. En este modelo se propone una región de capa activa de las soluciones muy cerca a los substratos, las reacciones sobre las cuales resultan en la condensación de ión-por-ión y el crecimiento de la película.

I.8 Objetivos y alcances del presente trabajo

En la tecnología de celdas solares de película delgada es común emplear uniones entre dos o más semiconductores diferentes con distintas características ópticas y eléctricas: la capa del material con brecha de energía (E_g) mayor a 2.5 eV llamada ventana permite el paso de la radiación solar hacia otra capa llamada absorbedor con valores de brecha de energía entre $1 \text{ eV} < E_g < 1.6 \text{ eV}$. La revisión de literatura sobre los compuestos V-VI y el depósito químico de películas delgadas muestra, la necesidad de desarrollar un trabajo sistemático sobre la elaboración y caracterización de las películas semiconductoras de este grupo, con fines de utilizar estos materiales en estructuras fotovoltaicas. Es importante subrayar que en el depósito químico las sales de los metales y las fuentes de S^{2-} , Se^{2-} , OH^- , etc., utilizadas para la formación de las películas delgadas también generan precipitado en el baño. En la mayoría de los casos la formación de precipitado es el proceso dominante utilizando más del 90% de la materia prima que constituye el baño. Esta razón se debe invertir. En trabajos recientes, se han propuesto técnicas y consideraciones que se debe utilizar para aumentar el rendimiento de las películas delgadas en el depósito químico [123, 124].

Actualmente se siguen investigando ampliamente otros tipos de materiales de generación fotovoltaica, debido a que hasta ahora la conversión fotovoltaica de radiación solar se ha realizado comercialmente sobre silicio amorfo o cristalino. Pero a causa de su alto costo de fabricación, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro

total de energía. Aprovechando el desarrollo y extensión de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como materiales semiconductores en película delgada, aparecen propuestas muy prometedoras para la conversión de energía solar en electricidad, basadas en nuevos materiales por métodos químicos. Con ellos podrían hacerse dispositivos de conversión para proporcionar energía solar más barata a gran escala, ya que emplean materiales que abundan en la naturaleza y los procesos de obtención son bastante más simples. Aunque hasta ahora no se han alcanzado eficiencias suficientes para competir en el mercado actual, se trata de campos de investigación relativamente recientes pero en rápido progreso con abundantes opciones de futuro.

El presente trabajo de tesis está enfocado en:

- i)* El depósito químico de películas delgadas de sulfuros y selenuros del grupo V (As, Sb y Bi) utilizando baños químicos y pre-tratamientos de sustratos para obtener películas con mejores espesores;
- ii)* Investigación de las características estructurales, ópticas y eléctricas de los compuestos de películas delgadas y la modificación de dichas propiedades con tratamientos térmicos;
- iii)* Investigación de la formación de compuestos III-V, para aplicaciones fotovoltaicas;
y
- iv)* Estudio de la factibilidad del uso de los materiales para el desarrollo de celdas solares.

CAPITULO II. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFUROS DE As, Sb y Bi

II.1 Introducción

En el presente estudio, se investigaron películas delgadas de sulfuros de As, Sb y Bi obtenidas por depósito químico a partir de baños que contienen complejos solubles de estos elementos con trietanolamina y etilenglicol. Las fuentes de iones sulfuro fueron provistas por tiosulfato o tioacetamida. En algunos de estos casos, se necesitaron pre-tratamientos de los substratos antes de introducirlos en los baños químicos para el depósito de las películas. Este capítulo trata los detalles del depósito de las películas incluyendo los procesos de horneado post-depósito y los resultados de la caracterización por difracción de rayos X (XRD – *X-Ray Diffraction*), espectroscopía UV-VIS y mediciones de las propiedades eléctricas de las películas.

II.2. Detalles experimentales

II.2.1 Materiales utilizados

a) Materiales químicos

Los materiales químicos utilizados en la preparación de As_2S_3 , Bi_2S_3 y Sb_2S_3 fueron los siguientes: As_2O_3 (trióxido de arsénico, > 99.5 %) y CH_3CSNH_2 (tioacetamida, 99.0 %) de Reactivos Spectrum, $Na_2S_2O_3$ (tiosulfato de sodio, 99.3 %), CH_3CH_2OH (alcohol etílico, 99.8 %), HCl (ácido clorhídrico, 36.5%), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (nitrato de bismuto pentahidratado, 100 %), $(HOCH_2CH_2)_3N$ (trietanolamina, TEA, 99.9 %) y $HOCH_2CH_2OH$ (etilenglicol, 99.95 %) de Reactivos Baker, $C_{12}H_{21}NO_3Si$ (N[3-trimetoxisilil]-propil]anilina) y $SbCl_3$ (Cloruro de antimonio(III), 99 %) de Reactivos Aldrich, $NH_3(ac.)$ (30%) y $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (sulfato de zinc, 100%) de Reactivos Fermont y NH_4Cl (cloruro de amonio, 99.9%) de Reactivo Monterrey.

b) Substratos

Los substratos utilizados para depositar películas delgadas de sulfuro de arsénico, bismuto y antimonio fueron porta objetos de vidrio con dimensiones en cm de 2.5 x 7.5 x 0.1, de marca Corning. Éstos fueron lavados con detergente, abundante agua y después enjuagados con agua destilada.

(i) Tratamientos de substratos

En el presente trabajo se utilizaron dos diferentes tipos de tratamientos de los substratos con la finalidad de lograr adherencia.

En solución de organosilano: Se utilizaron substratos limpios que fueron tratados con una solución de organosilano siguiendo el procedimiento reportado en [37]. Dicha solución fue preparada con 90 ml de metanol y 10 ml de agua y agitando hasta tener una solución homogénea. Se adicionaron 2 ml de organosilano ($C_{12}H_{21}NO_3Si$) a la solución y se agitó la mezcla durante 30 min a temperatura ambiente (~24 °C). Se introdujeron los substratos en esta solución calentando a 50°C durante 1 h. Al término de este tiempo se sacaron los substratos, se enjuagaron con metanol y se secaron a 80°C en un horno durante 30 min para evaporar el remanente del alcohol presente en la superficie.

Capa de ZnS: Con el propósito de formar centros de nucleación sobre los substratos, se depositó una capa de película delgada

de sulfuro de zinc de aproximadamente de 0.02 μm de espesor sobre los substratos por el método de depósito químico [125]. El baño químico utilizado fue constituido por 1.56 ml de sulfato de zinc 1 M, 1.68 ml de trietanolamina (50%), 1.37 ml de una solución de pH 10, 0.635 ml de tioacetamida 1 M y el resto de agua desionizada para un volumen total de 250 ml. Este depósito se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 18 h.

ii) Arreglo de substratos

Los substratos fueron colocados con o sin el pre-tratamiento deseado en un arreglo especial de ocho substratos. Éstos fueron sujetos por uno de los extremos a presión en un disco de acrílico con ranuras equidistantes de una separación de 4 mm. El disco se colocó sobre la parte superior del contenedor del baño como una tapa, el otro extremo de los substratos permaneció inmerso en el baño, con una separación de 4 mm entre cada substrato. Esto proporciona un volumen de 1.9 cm^3 entre los substratos.

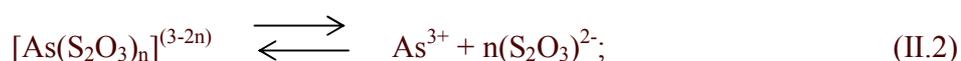
Con esta configuración de substratos se calculó el rendimiento del baño químico, utilizando el método reportado en la referencia [124]. El rendimiento se define como el porcentaje de los iones metal en el baño depositado en forma de película delgada.

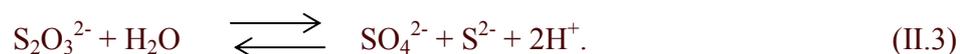
II.2.2 Depósito químico de películas delgadas de As_2S_3

El óxido de arsénico es insoluble en agua, su solubilidad a 25°C es 2.16 g por 100 g de agua (~0.1 M por kg de agua a 25°C). En presencia de HCl concentrado aumenta la solubilidad formando cloro complejos de As(III). Esto con tiosulfato forma $\text{As}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ y complejos de $[\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]^{(3-2n)}$, solubles en agua en equilibrio con $\text{As}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, lo cual se disocia formando As_2S_3 :



La formación de As_2S_3 en el baño también puede ocurrir a través de las reacciones:





Los iones As^{3+} y S^{2-} condensan ión-por ión sobre los substratos dando As_2S_3 .

En el presente trabajo, se preparó una solución de $\text{As(III)}_{(\text{ac})}$ de ~ 0.1 M. Para esta se disolvió 1.9784 g del óxido de arsénico, As_2O_3 , en la mínima cantidad HCl concentrado (~ 8 ml) en un vaso de precipitado, calentando la solución a $\sim 80^\circ\text{C}$. Después de enfriar a temperatura ambiente, la solución fue transferida a un matraz volumétrico de 100 ml y se aforó con agua destilada.

Para depositar las películas delgadas de sulfuro de arsénico, se preparó un baño químico en un vaso de precipitado de 100 ml, agregando con agitación 40 ml de solución 0.1 M de $\text{As(III)}_{(\text{ac})}$, seguida por 20 ml de solución 1 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 40 ml de agua desionizada para tener un volumen final de 100 ml. Los substratos pretratados con organosilano se colocaron verticalmente en el vaso que contuvo el baño químico de sulfuro de arsénico. Se utilizó el arreglo de substratos descrito anteriormente. El pH del baño químico fue de 2. Los baños químicos con los substratos permanecieron en un baño de circulación (PolyScience Digital Temperature Controller) con control de temperatura. Se utilizaron tres diferentes temperaturas a 10°C , 24°C y 35°C de depósito durante varios intervalos de tiempo. Al terminar el tiempo de depósito, los substratos cubiertos con una película de color amarillo, fueron retirados del vaso y enjuagados con agua destilada y secados. Las películas depositadas eran especularmente reflectivas. Para realizar las caracterizaciones óptica, eléctrica y estructural, las películas de un lado de los substratos fueron limpiadas con algodón mojado con metanol, conservando las del otro lado. El precipitado formado en el baño químico fue filtrado, lavado y conservado.

II.2.3 Depósito químico de películas delgadas de Bi_2S_3

El $\text{Bi(NO}_3)_3$, por la formación de oxo o hidroxilo iones insolubles, es una sal insoluble en agua, una característica general que presentan los compuestos de metales del grupo V de la Tabla Periódica de los Elementos. En el presente trabajo se utilizó etilenglicol como disolvente en la preparación de la solución de bismuto. Se preparó una solución 0.25 M de Bi(III) , disolviendo 12.13 g de nitrato de bismuto en 100 ml de etilenglicol con agitación constante a temperatura ambiente en un matraz volumétrico.

El baño químico para el depósito fue preparado en un vaso de precipitado de 100 ml por la adición secuencial, con agitación, de 3.5 ml de 0.25 M Bi(III), 10 ml etilenglicol, 11 ml de TEA (50 %) y 2 ml de 1 M tioacetamida para, y el resto de agua desionizada para completar un volumen de 100 ml. El pH del baño químico fue 10. Los substratos cubiertos con la capa delgada de ZnS fueron colocados en un vaso con la tapa de acrílico en un arreglo de ocho substratos. Las películas delgadas de sulfuro de bismuto fueron depositadas a temperaturas de 25, 28 y 32 °C colocando el vaso con los substratos en un baño de circulación (PolyScience Digital Temperature Controller) con control de temperatura, variando el tiempo de depósito. El depósito de la película fue en los dos lados de los substratos. Las películas especularmente reflectivas depositadas sobre uno de los lados se conservó para la caracterización óptica y medición de espesores, mientras las del otro lado se limpiaron con HCl diluido.

La formación de Bi₂S₃ en este caso está propuesta de la siguiente forma:
La disociación de los complejos de bismuto resulta en iones de Bi(III):



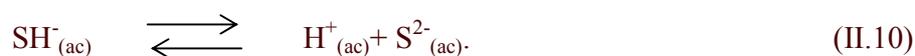
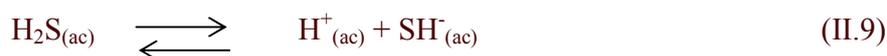
y la disociación de la tioacetamida proviene los iones de S²⁻;



En soluciones neutrales también puede ocurrir la disociación de la tioacetamida de la siguiente forma,



En medio acuoso H₂S se disocia como



Los iones S²⁻ liberados reaccionan con Bi³⁺ de la solución compleja para formar Bi₂S₃ como

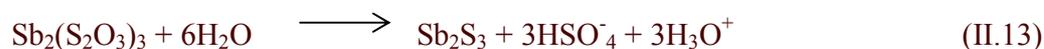


II.2.4 Depósito químico de películas delgadas de Sb₂S₃

De manera similar en el caso de Bi(III), aquí también, se disolvió SbCl₃ en etilenglicol para la preparación de una solución de Sb(III). Se disolvió 6.8433 g de SbCl₃ en etilenglicol y aforo a 100 ml en un matraz volumétrico para dar una solución 0.3 M. Los baños químicos se prepararon en vasos de precipitado de 100 ml, agregando las soluciones en el siguiente orden: 4 ml de solución de Sb(III) 0.3 M, seguida por 4 ml de etilenglicol, 14 ml de 1 M Na₂S₂O₃ y 78 ml de agua desionizada para completar un volumen total de 100 ml. El pH del baño químico fue 3. Los substratos fueron de vidrio limpiados, sin tratamientos. Estos fueron introducidos en el baño colocándolos verticalmente soportados a las paredes del vaso de precipitados. También se utilizó el arreglo de substratos descrito anteriormente para el depósito. El crecimiento de las películas se llevó a cabo a 10°C, colocando el baño con substratos dentro de un refrigerador, y a temperatura ambiente ~23°C por diferentes duraciones. Al final del depósito, los substratos cubiertos con las películas delgadas fueron retirados del baño, lavados con agua desionizada y secados con aire caliente. Los depósitos de una de las caras de los substratos fueron limpiados

con algodón mojado en HCl diluído, y las películas especularmente reflectivas de la otra cara fueron retenidas para fines de caracterización.

La solución de Sb(III) en etilénglicol reacciona con $S_2O_3^{2-}$ para dar $Sb_2(S_2O_3)_3$ y otros complejos con iones $S_2O_3^{2-}$, los cuales se descomponen en el medio acuoso para dar iones sulfuro y Sb(III) para condensarse en los substratos [59]. Las reacciones totales pueden darse:



II.2.5 Espesor

Los espesores de las películas obtenidas fueron medidos en un perfilómetro Alpha-Step 100 (Tencor, CA). El error de medición del equipo es del 10 % para espesores mayores a 0.1 μm , aumentando para espesores menores. Para realizar esta medición, se creó un escalón en la película rayando con un substrato de vidrio una parte de la película depositada.

II.2.6 Tratamiento térmico

Todas las películas obtenidas en cada uno de los depósitos químicos fueron horneadas a diferentes temperaturas en presencia de nitrógeno o aire. El tratamiento térmico de As_2S_3 fue realizado en atmósfera de aire a 150, 180 y 250 °C durante 30 minutos en un horno marca LINDBERG. Las películas que se obtuvieron del baño químico de Bi_2S_3 fueron horneadas a 220, 250, 300, 350 y 400°C durante 1 h en presencia de nitrógeno a 300 mTorr de presión. En el caso de las películas delgadas de Sb_2S_3 , el horneado fue a 250 y 300°C en N_2 durante 1 h a 400 mTorr. En estos dos últimos casos se utilizó un sistema de vacío, "High Vacuum Equipment Riverton". Para llevar a cabo el horneado en vacío con N_2 se dividieron las muestras en tamaños de aproximadamente 2.5 x 2.5 cm^2 . El horno siempre se encuentra a la presión de ~30 mTorr con la finalidad de evitar la presencia de oxígeno dentro de la cámara de vacío. Para abrir el horno se introduce aire para romper el vacío y posteriormente introducir las muestras en una caja de petri en la cámara. Enseguida ésta se cierra y se abre la válvula de vacío hasta que

se alcanza la presión ~30 mTorr y después se introduce N₂ para tener la presión deseada. En ese momento se calienta el horno a la temperatura requerida, en cuanto ésta llega se toma el tiempo para hornear las muestras. Transcurrido este tiempo se apaga el horno y se deja enfriar hasta la temperatura de ~70°C antes de sacar las muestras siguiendo el procedimiento para abrir la cámara.

II.3 Caracterización

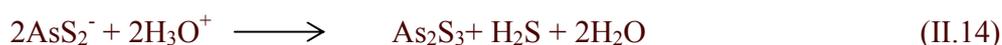
La caracterización óptica de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) cercana normal (a 5°) fue realizada en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC haciendo incidir la luz por el lado de la película. En este trabajo las mediciones se hicieron desde 2500 a 250 nm. La referencia para medir la transmitancia fue el aire y para la reflectancia fue un espejo de plata. Las propiedades estructurales se observaron a través de la difracción de rayos X (XRD). Se utilizó un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K_α para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo rasante. Las propiedades eléctricas se hicieron pintando dos electrodos de plata de 5 mm de longitud x 5 mm de separación sobre la superficie de las películas y midiendo en un multímetro Keithley 619 utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230, aplicando diferentes voltajes. Para la fotorrespuesta, las muestras fueron mantenidas en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en oscuridad. Después de alcanzar valores bajos de resistencia para estabilizarse, se inicia la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 60 s: los primeros 20 s se midieron en oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación y los últimos 20 s después nuevamente en oscuridad para observar el decaimiento de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 W/m² de intensidad. Para medir la fotorrespuesta a través de los electrodos de plata en películas de As₂S₃ y Sb₂S₃ con y sin tratamiento térmico se aplicaron 100 V, y en películas de Bi₂S₃ 10 V.

II.4 Películas delgadas de sulfuro de arsénico

II.4.1 Crecimiento de As₂S₃

Los espesores de películas obtenidas con diferentes duraciones de depósito fueron de 0.1 - 0.2 μm para 4 h – 27 h a 10 °C, 0.12-0.2 μm para 3 h – 17 h a 24 °C, y 0.12 - 0.3 μm para

3 - 6 h a 35°C. La mejor temperatura a la que crecieron las películas fue a 35 °C, debido a que se depositaron mayores espesores en menos tiempo. Para las tres temperaturas de depósito, cuando las películas permanecen en el baño durante mucho tiempo, se observó que la película se disolvía en la solución. La formación de especies de complejos como AsS_2^- con el exceso de S^{2-} en el baño puede causar esta disolución de la película en mayores tiempos de depósito. La reacción de AsS_2^- con ácido puede además dar As_2S_3 como:



Sin embargo, esto no se deposita como película en el sustrato y por tal no contribuye en el aumento del espesor de la película. Tomando en cuenta espesores de 0.3 μm , la separación de los sustratos de 4 mm, y considerando la masa molar de As_2S_3 que es de 246.036 g/mol y su densidad de 3.4 g/cm³, se calculó el rendimiento de 16.5 %.

II.4.2 Caracterización estructural

En la naturaleza el sulfuro de arsénico está presente como el mineral realgar (pararealgar, As_4S_4 , PDF 83-1013, monoclinico) de color rojo-naranja con punto de fusión de 307°C y como mineral orpimento (As_2S_3 , PDF 24-0075, monoclinico) de color amarillo con punto de fusión de 320°C [3]. También está documentado que cuando una solución ácida de As_2O_3 , como en este caso, reacciona con una fuente de iones sulfuro (por ejemplo, el tiosulfato de sodio, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$, etc.) genera As_2S_3 . En el presente trabajo, el color de las películas y del precipitado es amarillo. Se sabe que el As_2S_3 sublima fácilmente a temperaturas debajo de su punto de fusión, como se observó en películas depositadas por este método a temperaturas de horneado alrededor de 250°C. El sulfuro As_4S_4 puede formarse horneando iguales cantidades atómicas de S y As a 500-600°C y enfriando a temperatura ambiente.

En la Figura II.1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de películas delgadas de sulfuro de arsénico obtenidas a partir del baño. Se utilizó el modo de ángulo rasante con un ángulo de incidencia $\theta = 0.5^\circ$ para medir este difractograma. Se observan picos claramente identificables de As_2O_3 (arsenolite, PDF 36-1490, cúbica) junto con un pico ancho cercano a $2\theta = 18^\circ$. Este pico ancho puede ser asignado a las reflexiones por los planos (111) de As_4S_4 con intensidad del 100% apareciendo a $2\theta = 17.318^\circ$ y planos (200) con intensidad de 25% a $2\theta =$

18.035° reportados en el PDF estándar 83-1013 o por los planos (020) de As_2S_3 con intensidad del 100% a $2\theta = 18.469^\circ$ reportado en el PDF estándar 24-0075. Cuando las películas son horneadas en aire a 150, 180 y 250°C para mejorar su forma cristalina, ocurre la sublimación del material afectando la reducción del espesor de la película: 0.25 μm (150°C), 0.2 μm (180°C), 0.17 μm (200°C) y 0.15 μm (250°C). En estos casos los picos de XRD correspondientes de As_2O_3 cristalino desaparecen, pero aun persiste el pico ancho. Esto indica la formación de As_2S_3 por la reacción de As_2O_3 con azufre disponible. Horneando a 300°C en aire o nitrógeno resulta en una pérdida total del material del sustrato. En el patrón de difracción en el modo estándar de la película horneada en aire a 250 °C, aparecen picos en los valores de 2θ alrededor de 9.6° y 29°. Estos coinciden con las reflexiones de los planos (010) de azufre reportado en PDF 76-0183 y de planos (130) con intensidad de 35% reportado en PDF 24-0075, respectivamente, para el mineral orpimento.

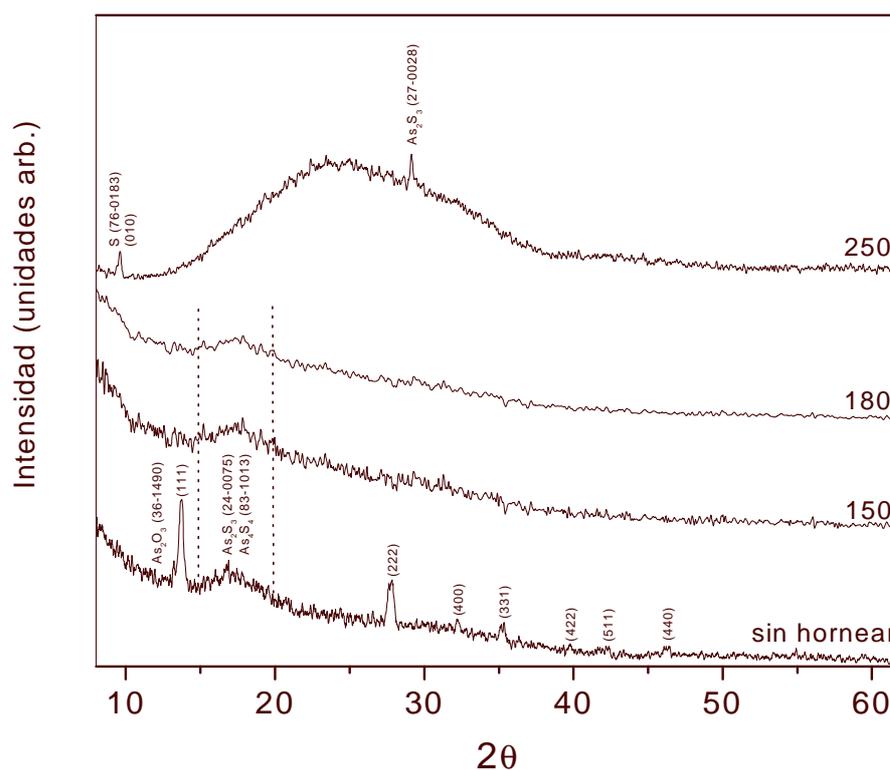


Figura II.1 Difracción de rayos X de películas delgadas (0.3 μm) de sulfuro de arsénico antes de hornear y horneada durante 30 min en aire

En la Figura II.2 se muestra el espectro infrarrojo en la región de 200 a 600 cm^{-1} del precipitado, obtenido del baño químico, en forma de una pastilla disperso en KBr. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo (FTIR) marca Equinox 55 Bruker para registrar el espectro. En éste se pueden identificar bandas de absorción debidas a vibraciones de enlaces de As-S a 389, 361 y 312 cm^{-1} , en base de los espectros infrarrojo y Raman de realgar (As_4S_4) y orpiment (As_2S_3) reportados anteriormente [126]. Las vibraciones de tipo *bending* de S-As-S reportadas a longitudes de onda menor a 200 cm^{-1} no fueron investigadas en el presente estudio. Si se considera que las películas delgadas tienen la misma composición química del precipitado obtenido del mismo baño, el estudio del espectro infrarrojo respalda los resultados de XRD en que las películas formadas contienen As_2S_3 .

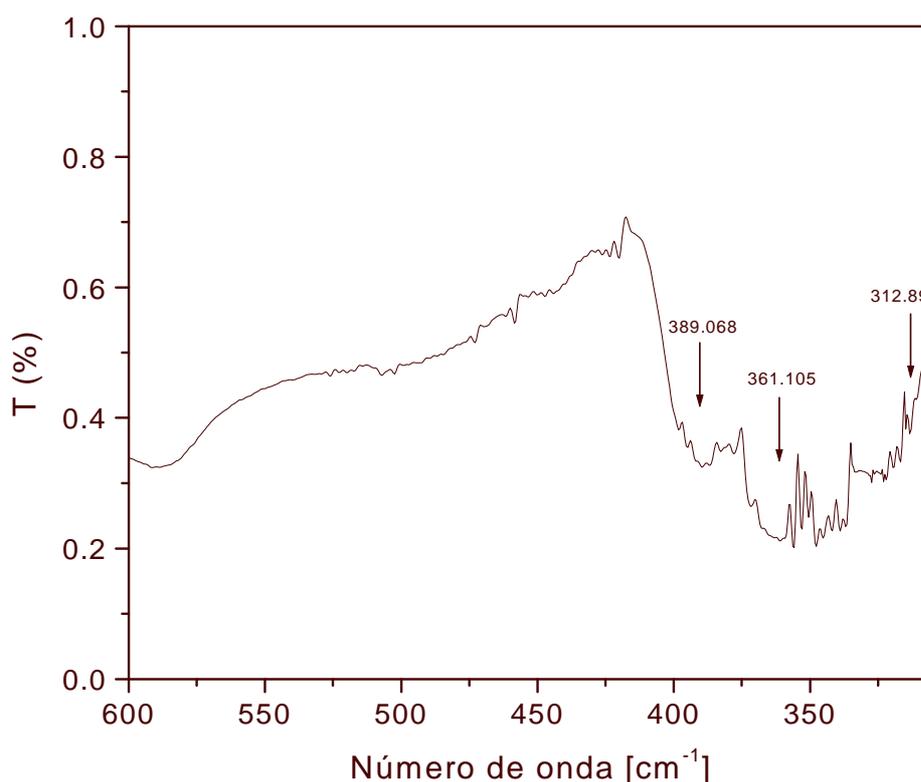


Figura II.2 Espectro Infrarrojo del precipitado, obtenido del baño utilizado en el depósito químico, en pastilla de KBr

Los datos del espectro de fluorescencia de rayos X (XRF) de las películas preparadas, registrados en un espectrómetro de fluorescencia de marca XP Magix PRO, están presentados en la Figura II.3. Se utilizó un analizador de LiF (200) para detectar las emisiones de fluorescencia corresponden a As-K α (10.5 keV) y As-K β (11.7 keV). Con el cristal de Ge ($2d = 0.653$ nm), se analizó la línea de fluorescencia S-K α (2.3 keV) y del S-K β (2.5 keV). Así, está claramente establecida la presencia de As y S a través de los resultados de XRF.

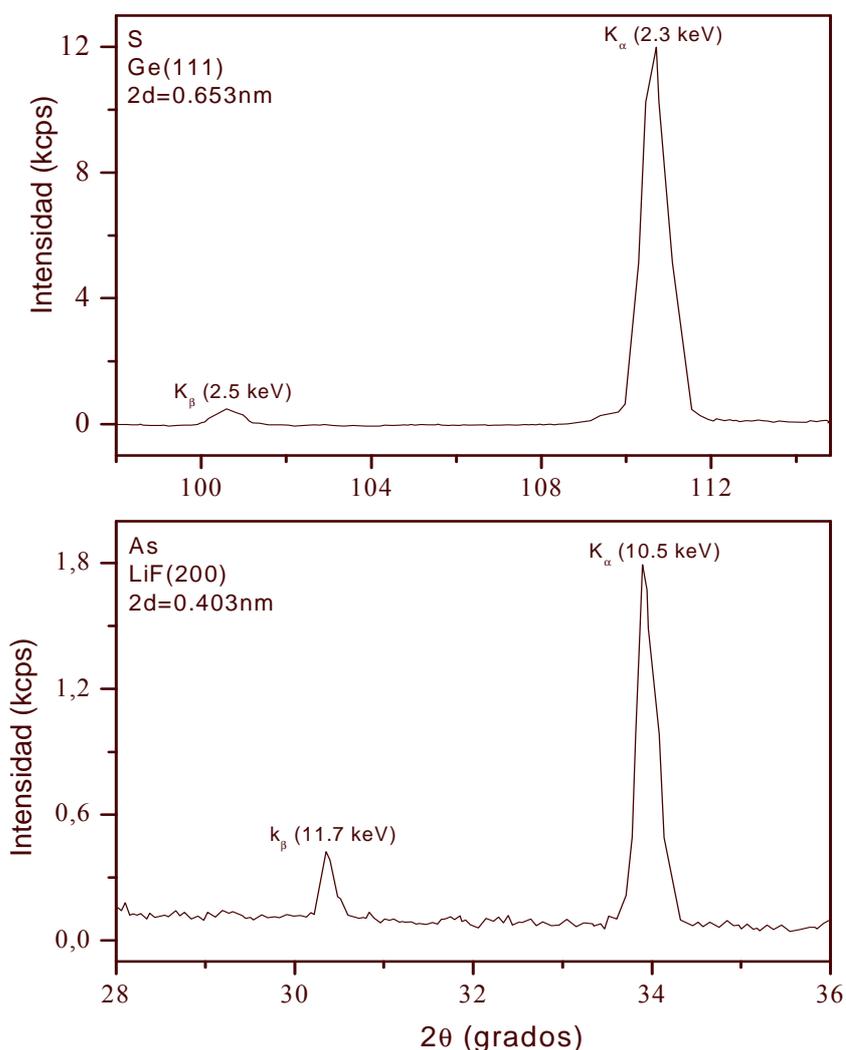


Figura II.3 Espectro de XRF indicando la presencia de picos de S y As en las películas delgadas depositadas de As₂S₃/As₂O₃, de 300 nm

II.4.3. Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) presentados en la Figura II.4 son de muestras representativas de las películas depositadas durante 3 h (0.1 μ m), 4 h (0.25 μ m) y 6 h (0.3 μ m) a 35°C. La interferencia que se observa en los espectros es una característica de película delgada. En longitudes de onda correspondientes a la región del infrarrojo la suma de T + R = 100 %.

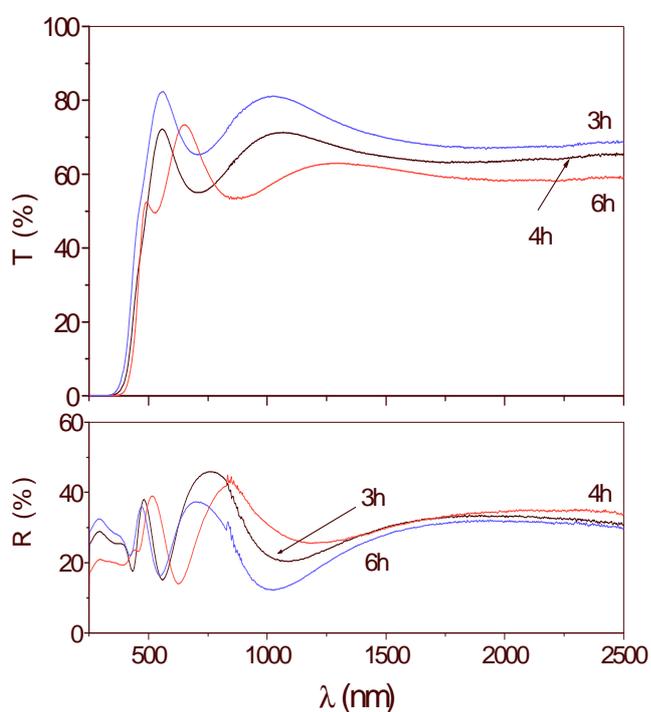


Figura II.4 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de As_2S_3/As_2O_3 de 3, 4 y 6 h de depósito (0.1, 0.25 y 0.3 μ m) de muestras preparadas a 35 °C

En la Figura II.5 muestra las curvas de transmitancia y reflectancia de las mismas películas horneadas a 250 °C en aire. No se observan cambios drásticos después del tratamiento térmico en los espectros ópticos a las mismas longitudes de onda.

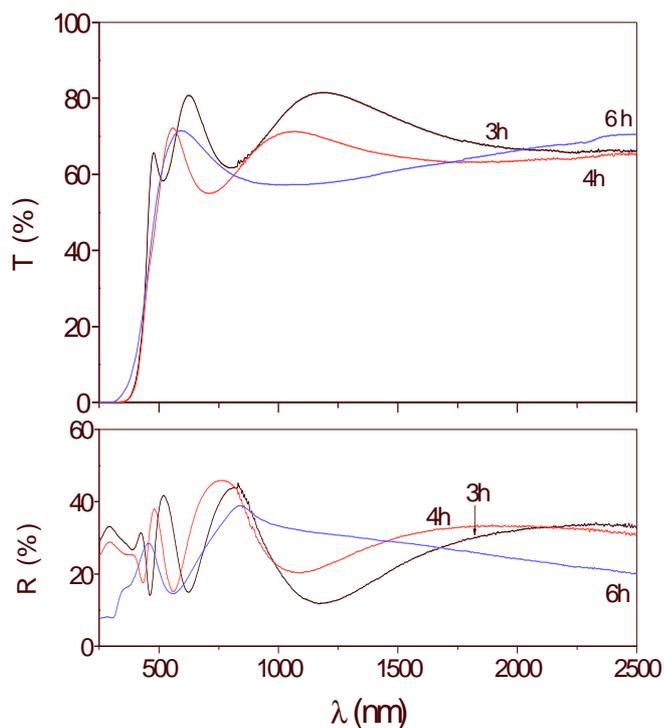


Figura II.5 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de As_2S_3 de diferentes espesores horneadas a 250°C durante 30 min en aire

En la Figura II.6 muestra la transmitancia y reflectancia de las películas de As_2S_3 con espesor de $0.3\ \mu\text{m}$ antes de hornear, y horneadas a 150°C ($0.25\ \mu\text{m}$), 180°C ($0.2\ \mu\text{m}$) y 250°C ($0.15\ \mu\text{m}$). Para las muestras sin hornear y después de hornear a 150°C y 180°C se observa que el comportamiento de la transmitancia es similar.

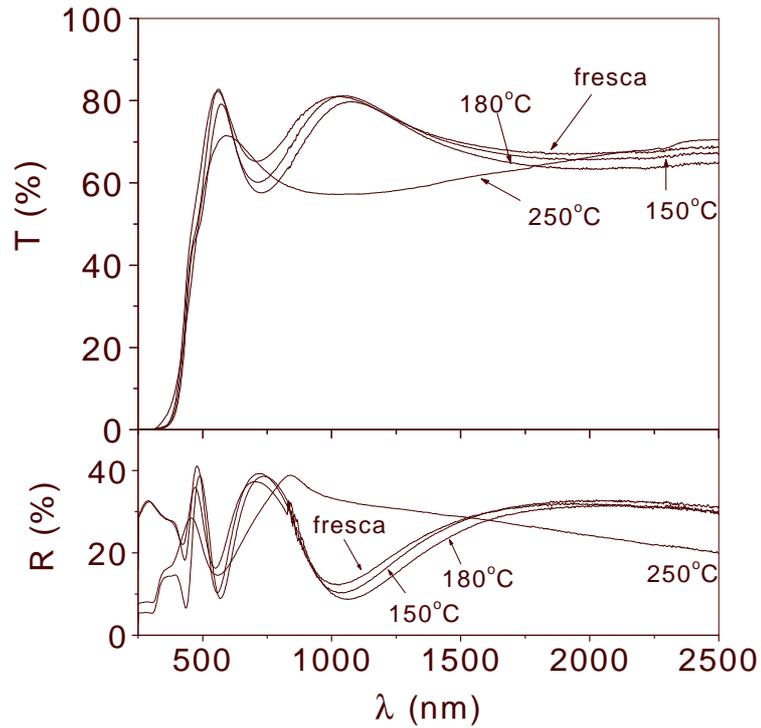


Figura II.6 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de As_2S_3 $0.3\mu\text{m}$ sin hornear y horneadas a 150 , 180 y 250°C durante 30 min en aire

La transmitancia, T , en el caso de película delgada está dado por la ecuación:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1-R^2 \exp(-2\alpha t)}, \quad (\text{II.15})$$

donde α es el coeficiente de absorción en las películas, t es el espesor de la película y R es la reflectancia.

Para evaluar el coeficiente de absorción de las películas como función de la energía del fotón ($h\nu$) fueron consideradas múltiples reflexiones para las interfaces del aire-película y película-substrato, utilizando la transmitancia, reflectancia y espesor de las películas [127].

De esta forma, el coeficiente de absorción para cada longitud de onda en particular es:

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right]. \quad (\text{II.16})$$

El análisis de la variación del coeficiente de absorción con energía del fotón $h\nu$ mostró porciones marcadas de línea recta en la gráfica de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$. Esto nos da la relación empírica de α con $h\nu$ para energías del fotón $h\nu$ mayor que E_g como:

$$\alpha = A \left(\frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu} \right), \quad (\text{II.17})$$

proporcionando una brecha directa con transiciones prohibidas [128]. Las extrapolaciones de las partes lineales al eje de energía cortan en $h\nu$ valores iguales a E_g .

Las curvas de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para las películas fueron evaluadas usando la información de la Figura II.6, y presentados en la Figura II.7a. Estas curvas son útiles como una guía para determinar si la brecha de energía óptica es directa o indirecta, involucrando si es de transición prohibida tomando en cuenta reglas de selección espectroscópicas. Por ejemplo, las transiciones de banda de valencia derivadas de estados- s de átomos individuales hacia la banda de conducción derivados de estados- p son permitidas, pero prohibidas si son derivadas de estados- d [129]. No obstante, las transiciones que son prohibidas por reglas de selección espectroscópicas para electrones individuales en átomos individuales tomarían lugar con alta probabilidad en otras situaciones, como fue discutido por Herzberg [129]. En el caso de transiciones directas donde son prohibidas por reglas convencionales de selección, la curva $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ tendría una línea recta en la región, la intersección sobre el eje $h\nu$ da un valor estimado de la brecha de energía directa. En muchos casos donde las brechas directas han sido reportadas, la variación del coeficiente de absorción con energía del fotón sigue la ley más conveniente de $3/2$ de la ecuación (II.17) que la ley de $1/2$ de ecuación (II.17) [93].

En la Figura II.7(b), están dadas las curvas de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ para las curvas de las películas de As_2S_3 de $0.3 \mu\text{m}$ antes y después de hornear. Las brechas de energía directas

obtenidas de este análisis para películas delgadas de sulfuro de arsénico son como sigue: 2.68 eV (sin tratamiento térmico), 2.6 eV (180°C) y 2.52 eV (250°C). La brecha de energía para el As_2S_3 en bulto a 300 K está reportada de 2.6 eV (directa) y para As_4S_4 de 2.4 eV [2]. Los valores de brecha de energía reportados coinciden con el color observado de los minerales – amarillo para As_2S_3 (mineral, orpimento) y naranja para As_4S_4 (mineral realgar). En este caso las películas preparadas y horneadas son amarillas.

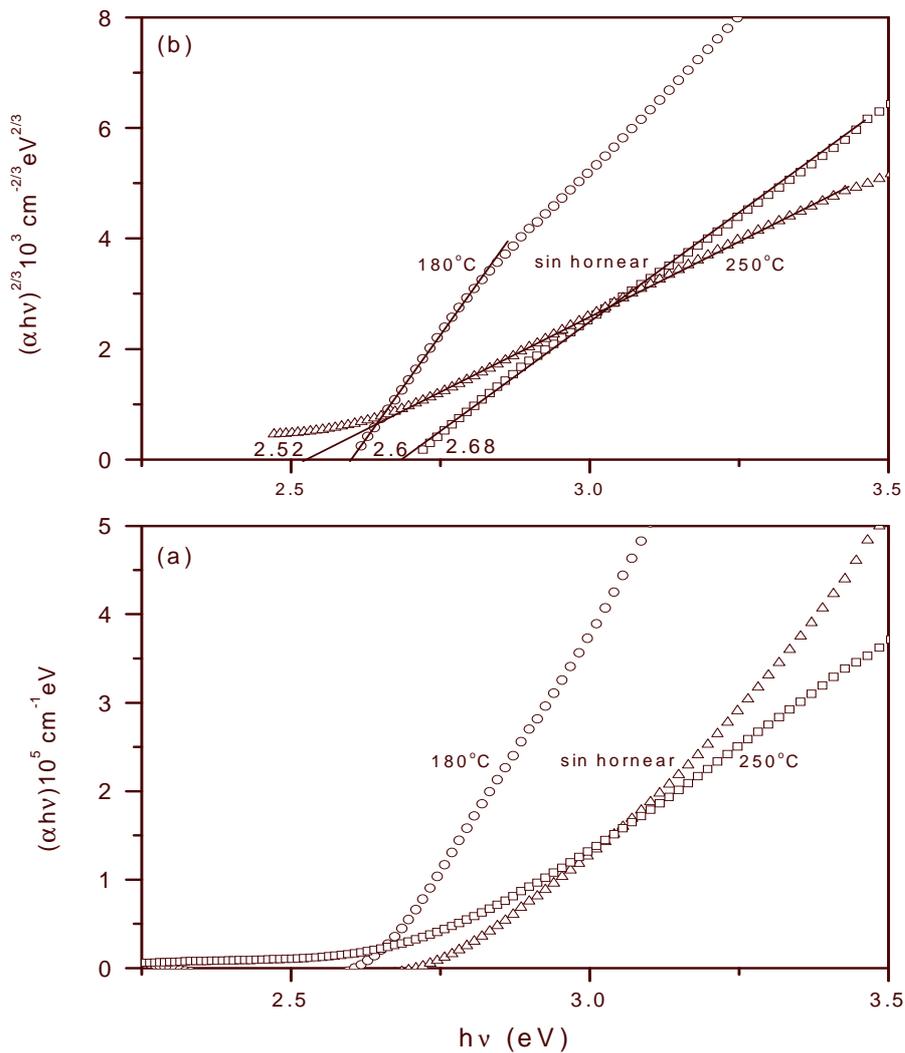


Figura II.7 (a) Curvas de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para películas delgadas de $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ de $0.3\mu\text{m}$ y para las horneadas (As_2S_3) a 180 y 250°C durante 30 min en aire; (b) $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ para dichas películas

II.4.4 Caracterización eléctrica

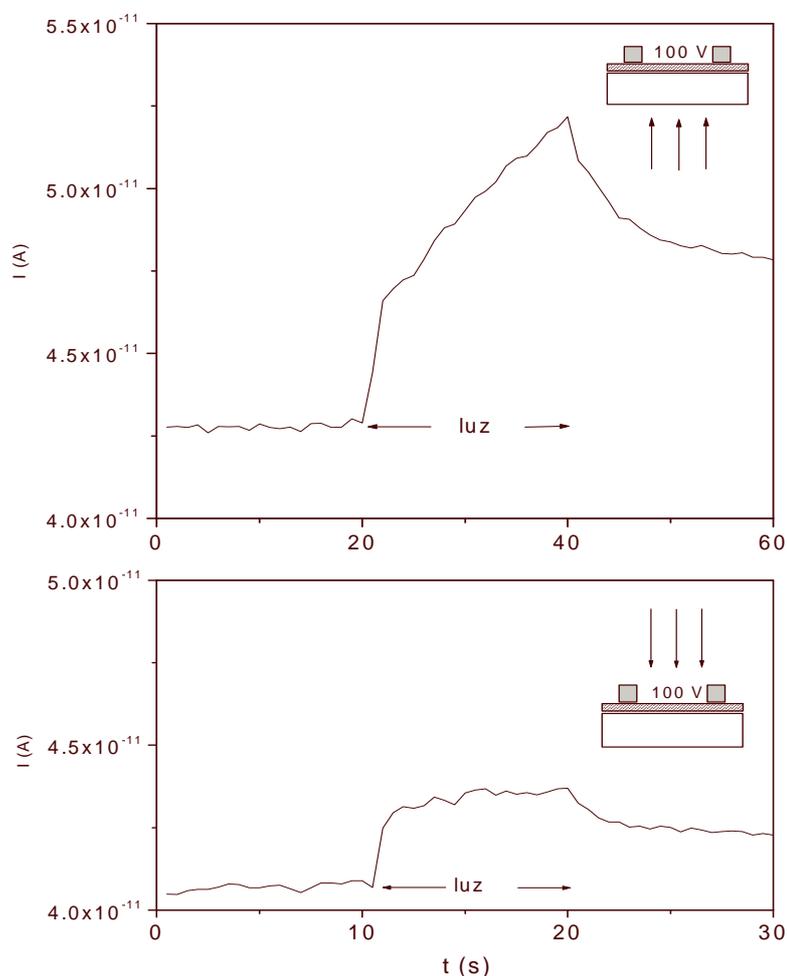


Figura II.8 Fotorrespuesta de películas delgadas de As_2S_3 , obtenidas después del horneado a $250\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min en aire, aplicando $V=100\text{ V}$

En la Figura II.8 se presenta la fotorrespuesta usando dos modos de iluminación de las películas horneando a $250\text{ }^\circ\text{C}$ con una atmósfera enriquecida de azufre (60 mg), medidos aplicando 100 V. La corriente (I) medida en oscuridad da el valor de la conductividad en oscuridad de $10^{-8}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. La fotoconductividad de las películas es baja (también $\sim 10^{-8}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), pero el aumento en la conductividad, debido a la iluminación de 10 a 11 s o de 20 a 21 s, se observa claramente en ambos modos de iluminación. La conductividad eléctrica reportada para el As_2S_3 en bulto es extremadamente baja, $10^{-14}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [2]. Pero debido a las

imperfecciones en las películas delgadas, es normal que el valor observado de conductividad sea relativamente más alto para materiales altamente resistivos como en este caso.

II.4.5 Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ especularmente reflectivas por el método de depósito químico, con posible presencia de azufre, en espesores máximos de $0.3 \mu\text{m}$. El rendimiento calculado de 16.5 % para el depósito químico es el porcentaje de As en el baño depositado como As_2S_3 (o como un compuesto de $\text{As}_2\text{O}_3/\text{As}_2\text{S}_3$). Horneando a temperaturas alrededor de 150°C las películas se convierten a As_2S_3 . Las películas presentan una brecha de energía óptica de 2.68 eV (sin hornear) y 2.52-2.60 eV después del tratamiento térmico. Las películas son muy resistivas presentando conductividad eléctrica del orden de $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. La brecha de energía sugiere su uso como material ventana en dispositivos fotovoltaicos. Dicho material se puede utilizar depositando una capa de In o Ga por la técnica de evaporación térmica y formar nuevos compuestos de los grupos III-V (InAs, o GaAs), similar al caso del InSb reportado anteriormente [130], y con perspectivas de aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

II.5 Películas delgadas de sulfuro de bismuto

II.5.1 Crecimiento de Bi_2S_3

En las Tablas II.1a y II.1b se presentan los espesores de películas de sulfuro de bismuto a diferentes temperaturas de depósito. Con el propósito de aumentar el espesor, se hicieron dobles depósitos, sobre las películas ya depositadas. Para esto, las películas depositadas de un baño fueron transferidos a otro nuevo baño químico para continuar con el depósito. Los resultados presentados en la Figura II.9 y Tabla II.1b muestran que el procedimiento de doble capa resulta con mejores espesores de los que se pueden alcanzar con crecimientos prolongados en el mismo baño. Por ejemplo, el depósito en un baño a 28°C para 18 h resulta en una película con espesor de $0.14 \mu\text{m}$, mientras que el depósito secuencial de 9h + 9h en dos nuevos baños resulta en un espesor de $0.26 \mu\text{m}$. Considerando el espesor de $0.2 \mu\text{m}$, la separación de los substratos de 4 mm, y además la masa molar de Bi_2S_3 de 514.152 g/mol y la densidad del material de 7.4 g/cm^3 , el rendimiento es 31 %.

Tabla II.1a Espesores de las películas delgadas de Bi_2S_3

Número de muestra	Temperatura de depósito °C	Duración de depósito (h)	Espesor (μm)
1	25	12	0.13
2	25	24	0.15
3	25	36	0.17
4	25	48	0.18
5	25	60	0.19
6	25	72	0.19
7	25	84	0.18
8	25	96	0.18
9	28	6	0.07
10	28	8	0.08
11	28	12	0.11
12	28	16	0.12
13	28	18	0.14
14	28	20	0.15
15	28	24	0.20
16	32	2	0.06
17	32	4	0.08
18	32	6	0.11
19	32	8	0.12
20	32	10	0.13
21	32	12	0.15
22	32	14	0.13
23	32	15	0.12

Se puede observar en la Tabla II.1a que a 28 °C se logran mayores espesores en menos tiempo de depósito comparados con respecto a las dos temperaturas restantes (25 y 32°C).

Tabla II.1b Espesores de las películas delgadas de Bi_2S_3 en dobles depósitos

Número de muestra	Temperatura de depósito °C	Duración de depósito (h)	Espesor (μm)
24	32+32	2+2	0.12
25	32+32	4+4	0.16
26	32+32	6+6	0.19
27	32+32	8+8	0.22
28	32+32	10+10	0.24
29	32+32	12+12	0.26
30	32+32	14+14	0.26
31	28+28	4+4	0.16
32	28+28	6+6	0.20
33	28+28	9+9	0.26
34	28+28	15+15	0.30
35	28+28	18+18	0.33
36	28+28	24+24	0.33
37	32+28	15+4	0.31
38	32+28	15+6	0.33
39	32+28	15+8	0.35
40	32+28	15+10	0.37
41	32+28	15+12	0.40
42	32+28	15+15	0.40

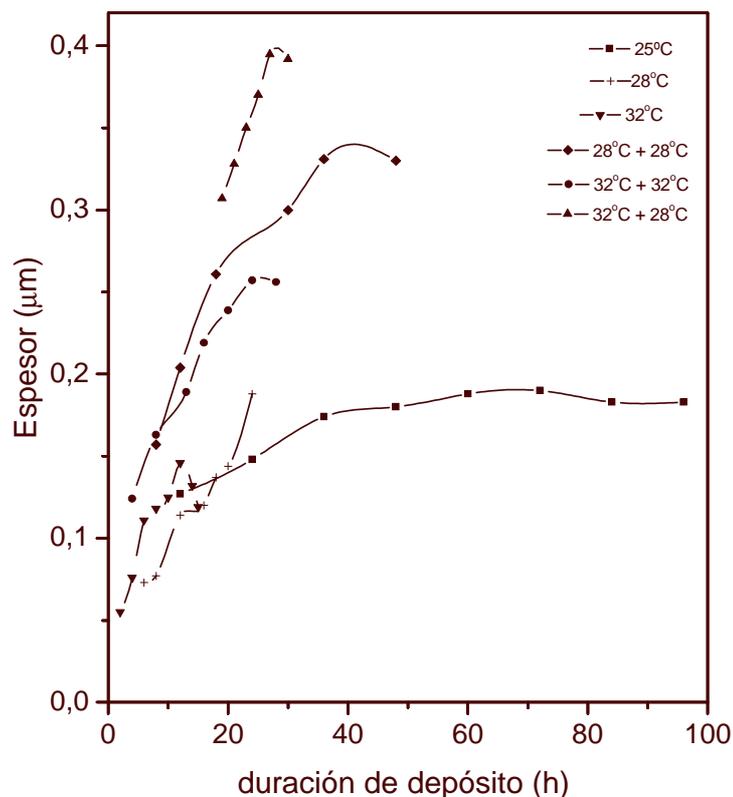


Figura II.9 Crecimiento de la película con diferentes duraciones de depósito

II.5.2. Caracterización estructural

Las películas tal como se obtuvieron del baño químico no presentan picos definidos en sus patrones de difracción de rayos X. Solamente se ven algunos picos anchos, característicos de fases amorfas. Al hornear las películas, la cristalinidad del material aumenta, resultando en picos bien definidos en sus patrones de XRD, como se ve en las Figuras II.10 y II.11. Los patrones presentados en la Figura II.10 son de muestras horneadas a 220°C en N₂ (300 mTorr) por 1 h de las películas de diferentes espesores obtenidas a temperatura de depósito de 24 – 32°C. Los picos observados en los patrones coinciden con los que están reportados en el patrón estándar (JCPDS 17-0320) para el mineral bismutinita con la estructura ortorrómbica y composición Bi₂S₃. Aprovechando los resultados de difracción de rayos X se calculó el tamaño de grano de las películas de Bi₂S₃ usando la fórmula de Scherrer, $D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$ [131], donde, $\lambda = 0.15406$ nm; θ es el ángulo de Bragg, y β es la anchura a la mitad de la altura del pico de XRD. Se calculó un valor promedio de tamaño de grano de 30 nm de los picos (120),

(220) y (211), que aparecen en ángulos de $2\theta = 17.619^\circ$, $2\theta = 22.442^\circ$ y $2\theta = 28.66^\circ$, respectivamente.

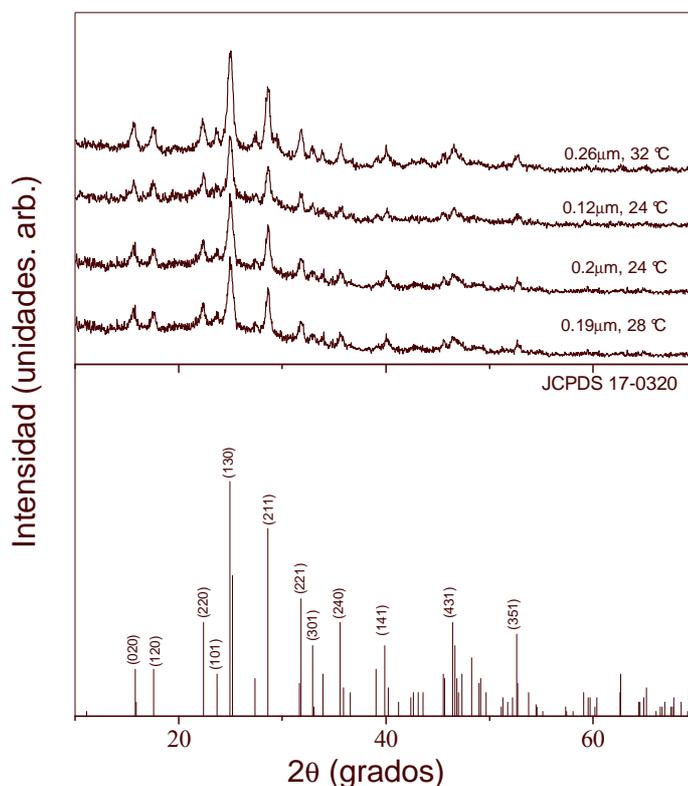


Figura II.10 Patrones de difracción de rayos X de películas de Bi₂S₃ de diferentes espesores horneadas a 220 °C para 1h en N₂ 300 mTorr

En la Figura II.11 se presentan los patrones de XRD de las películas de 0.4 μm (obtenidas con doble depósito) después de hornearlas a temperatura de 250°C – 400°C. Los patrones de las películas horneadas hasta 350°C coinciden con el patrón estándar reportado para el mineral bismutinita (JCPDS 17-0320) con estructura ortorrómbica y parámetros de red de $a = 11.149 \text{ \AA}$, $b = 11.304 \text{ \AA}$ y $c = 3.981 \text{ \AA}$. Esto significa que los múltiples depósitos utilizando nuevos baños para aumentar el espesor producen películas con la misma estructura que la que se obtiene en un depósito sencillo. Al hornear a 400°C, ocurren descomposiciones en la película. El patrón observado muestra picos adicionales que corresponden al patrón de la bismutinita (JCPDS 17-0320). No fue posible una asignación satisfactoria de estos picos intensos en base a los PDF (*Powder Diffraction Files*) con el *Software JADE 6.5*. Sin embargo,

se observó una concordancia aparente de estos picos con algunos reportados para un compuesto no bien caracterizado de sulfato óxido de bismuto (JCPDS 21-0821) con planos que no están identificados. Este comportamiento es diferente del caso de películas delgadas de sulfuro de bismuto horneadas en aire a 400°C [132], en donde se observó la presencia de Bi elemental y oxosulfato de Bi, además de Bi_2S_3 . En el presente trabajo en el patrón de la muestra horneada en N_2 no se observan picos correspondientes de Bi, oxosulfato o de óxido de bismuto. Se requieren más estudios para determinar la composición y estructura de dichas películas.

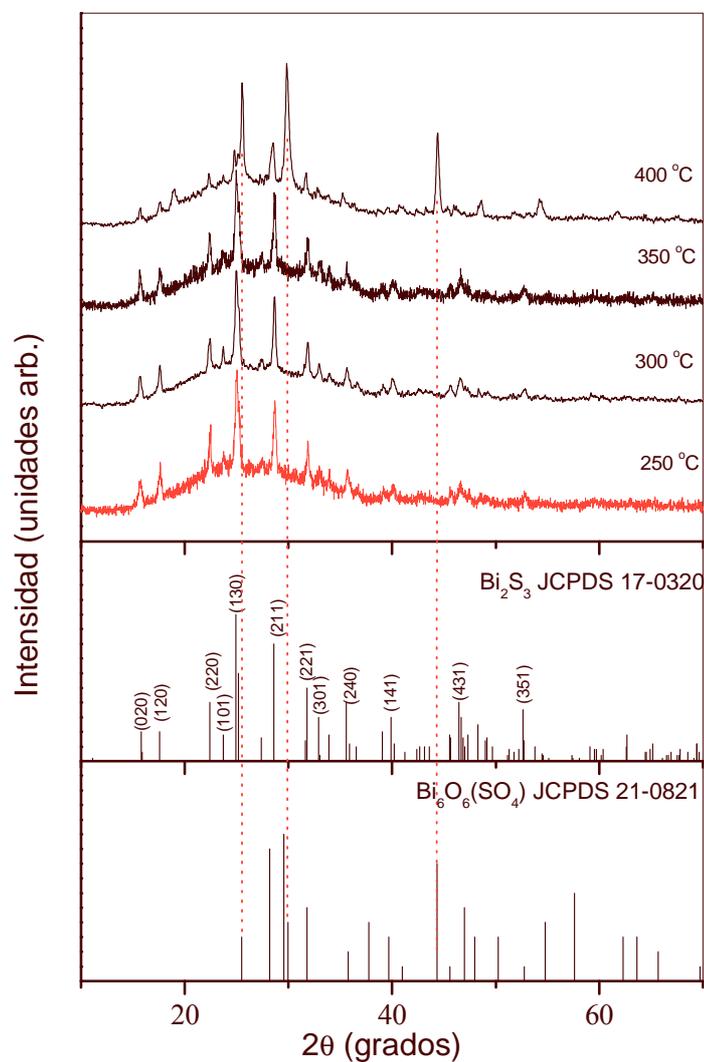


Figura II.11 Patrones de difracción de rayos X de películas de Bi_2S_3 ($0.4 \mu\text{m}$) horneadas a 250, 300, 350 y 400 °C en N_2 a 300 mTorr

II.5.3. Caracterización óptica

En las Figuras II.12 y II.13 se observan los espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Bi_2S_3 tal como se obtuvieron de los baños, sin tratamiento térmico. Se ve claramente el efecto de la interferencia óptica en películas delgadas en los espectros de las películas con espesores mayores de $0.2 \mu\text{m}$ - 0.26 y $0.4 \mu\text{m}$ - (Figura II.13). Se observa que existe un máximo bien definido en la región del infrarrojo al cual le corresponde un mínimo en la misma zona de la región del espectro para la reflectancia de la misma muestra.

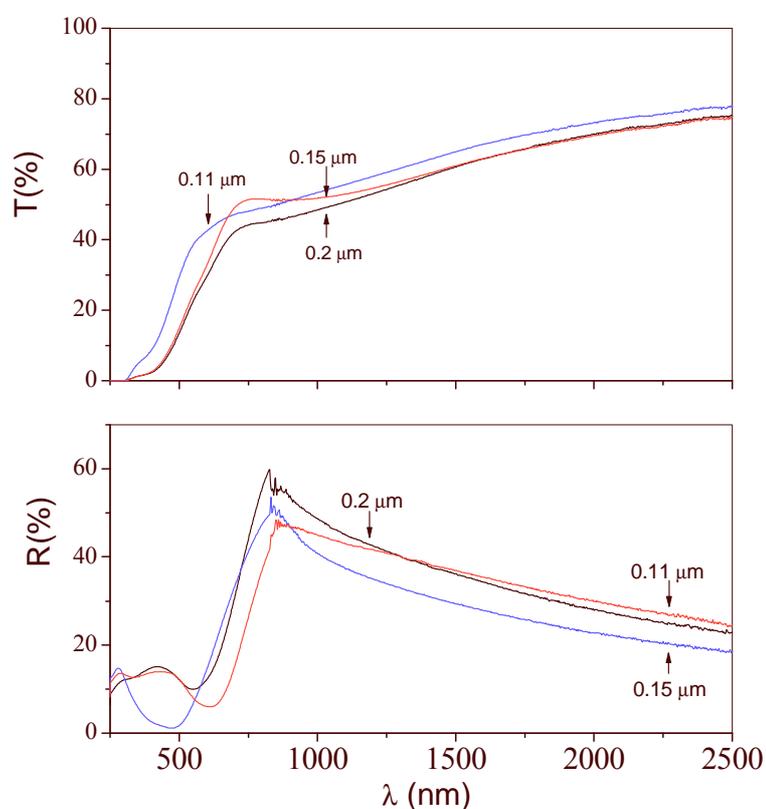


Figura II.12 Espectros de transmitancia T% y reflectancia R% de las películas delgadas de Bi_2S_3 , depositadas durante 12 h, 28°C ($0.11 \mu\text{m}$), 12 h, 32°C ($0.15 \mu\text{m}$) y 72 h, 25°C ($0.2 \mu\text{m}$)

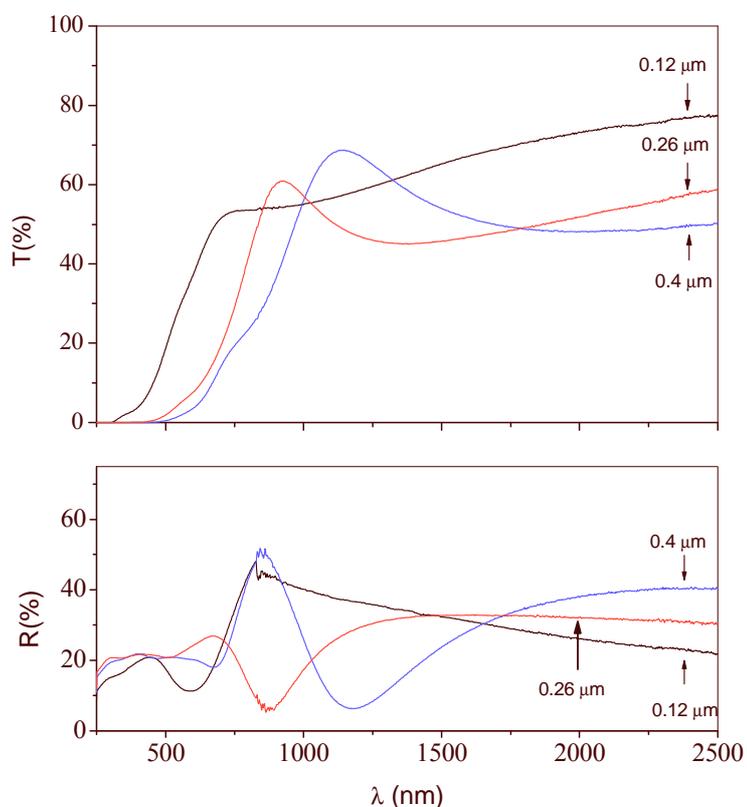


Figura II.13 Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas obtenidas en dobles depósitos de Bi_2S_3 : a 32°C , 2h +2h ($0.12 \mu\text{m}$); a 32°C , 12h +12h ($0.26\mu\text{m}$); y a 32°C , 15h + a 28°C , 15h ($0.4 \mu\text{m}$)

En la Figuras II.14 y II.15 se presentan los espectros ópticos del Bi_2S_3 horneado a 220°C en N_2 . El cambio en la transmitancia en el infrarrojo fue menor en un 10% con respecto a las muestras sin hornear. De la Figura II.14 se observa que la absorción cae en una longitud de onda ($\sim 700 \text{ nm}$) semejante para los tres espesores (0.11 , 0.15 y $0.2 \mu\text{m}$). En la Figura II.15 se observa que cuando hay un tratamiento térmico a temperatura tal como 220°C , la transmitancia y la reflectancia suman el 100% de la luz de incidencia en el infrarrojo (2500 nm), observando esta característica en películas con espesores de 0.11 , 0.15 y $0.2 \mu\text{m}$.

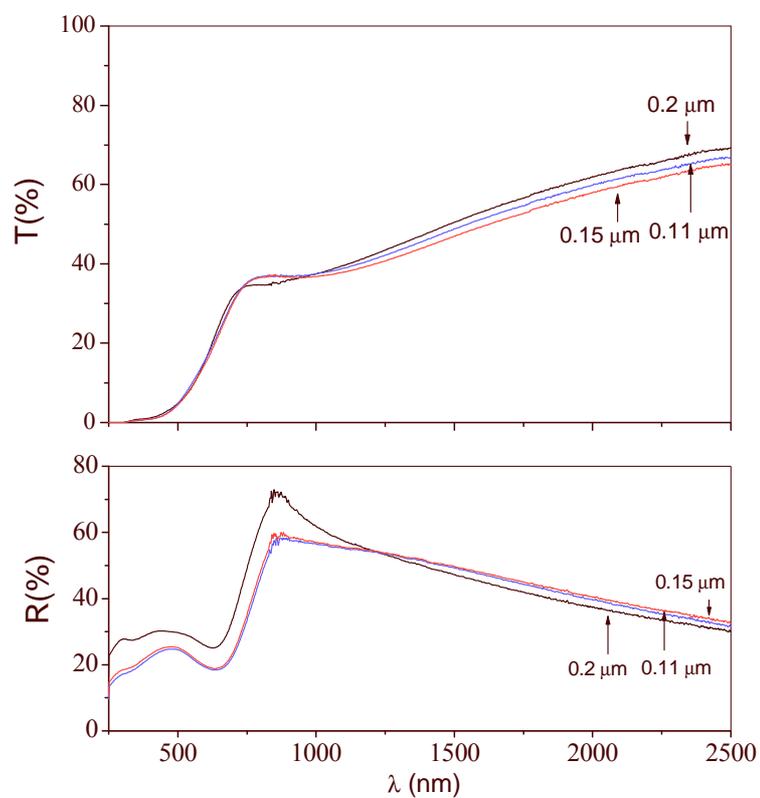


Figura II.14 Espectros de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Bi_2S_3 horneadas a 220°C 1h a 300 mTorr en N_2 , con las condiciones de depósito: a 28°C durante 12 h ($0.11\ \mu\text{m}$), a 32°C 12h ($0.15\ \mu\text{m}$); y a 25°C 72 h ($0.2\ \mu\text{m}$)

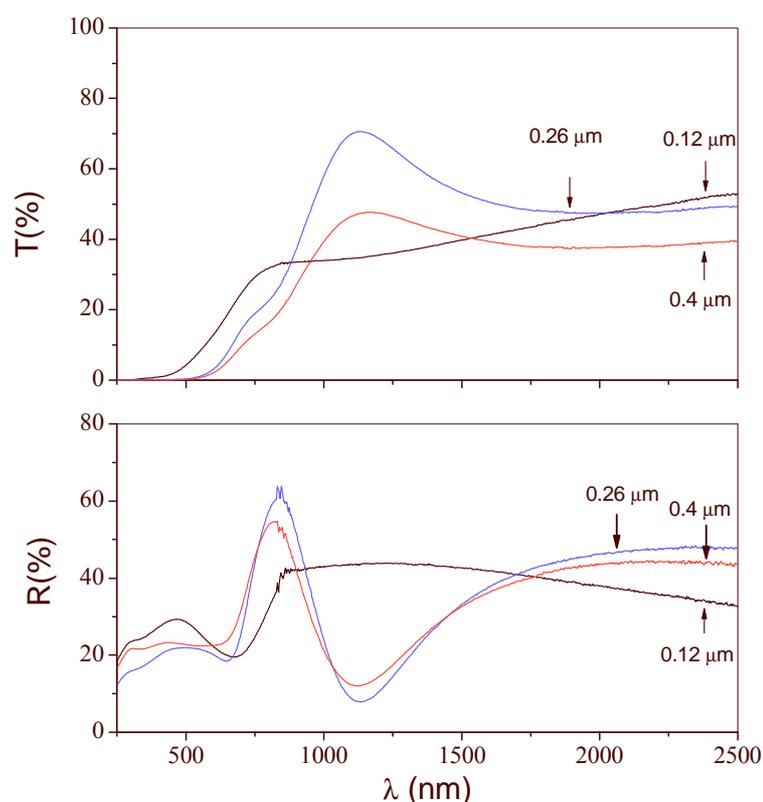


Figura II.15 Curvas de transmitancia y reflectancia de las muestras horneadas a 220°C 1h a 300 mTorr en N₂ de películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas en dobles depósitos con condiciones: a 32°C, 2h +2h (0.12 μm); a 32°C, 12h +12h (0.26μm); y a 28°C, 15h + 32°C, 15h (0.4 μm)

De los datos de transmitancia y reflectancia, fueron calculados los valores del coeficiente de absorción a diferentes longitudes de onda utilizando la ecuación (II.17). En las curvas de α contra $h\nu$ (Figura II.16), las caídas rápidas en la región de absorción indican una brecha de energía directa. El análisis de la variación del coeficiente de absorción se hizo utilizando la ecuación (II.17).

En la Figura II.17 muestra partes de línea recta de las curvas de α^2 contra $h\nu$ y $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$. Las extrapolaciones (no señaladas) de las líneas rectas al eje de energía en donde α^2 o $(\alpha h\nu)^{2/3}$ es cero, indican que las muestras poseen una brecha de energía ~ 1.7 eV debido a transiciones directas y ~ 1.6 eV para transiciones directas prohibidas. Estos valores coinciden

con los trabajos anteriores, en donde observaron brechas de energía en el intervalo de 1.6 – 1.9 eV de transiciones directas e indirectas en película delgada de Bi_2S_3 [122].

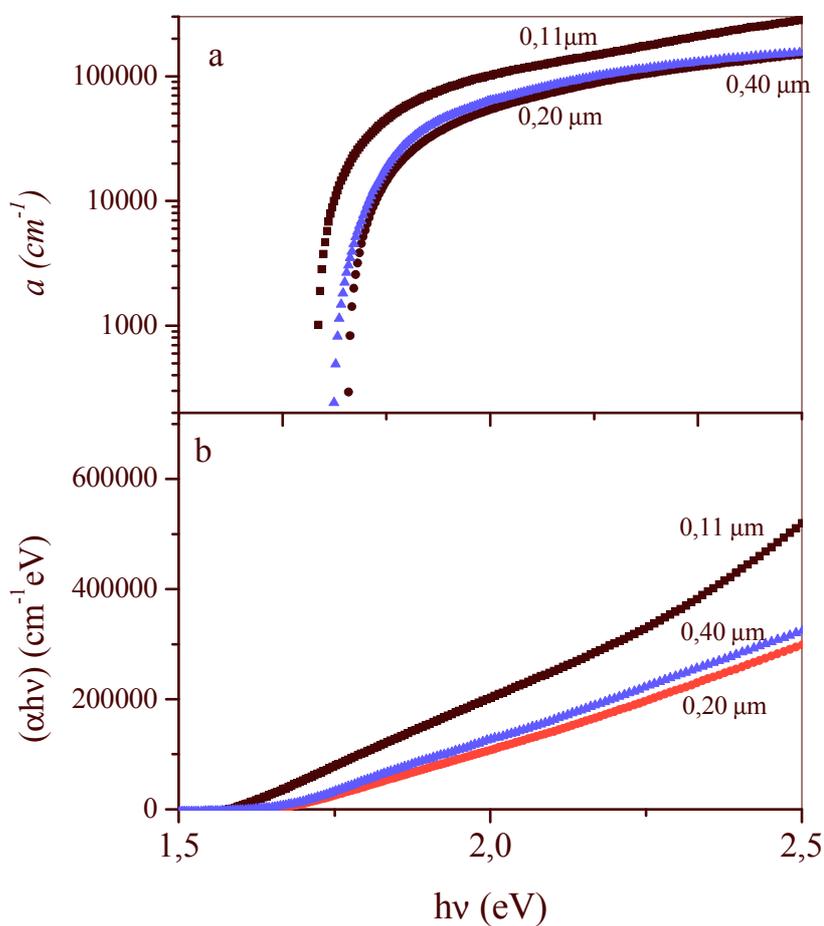


Figura II.16 Coeficiente de absorción α contra $h\nu$ y $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para películas de Bi_2S_3 de diferentes espesores (0.11, 0.2 y 0.4 μm) horneadas a 220 $^\circ\text{C}$ por 1h en 400 mTorr N_2

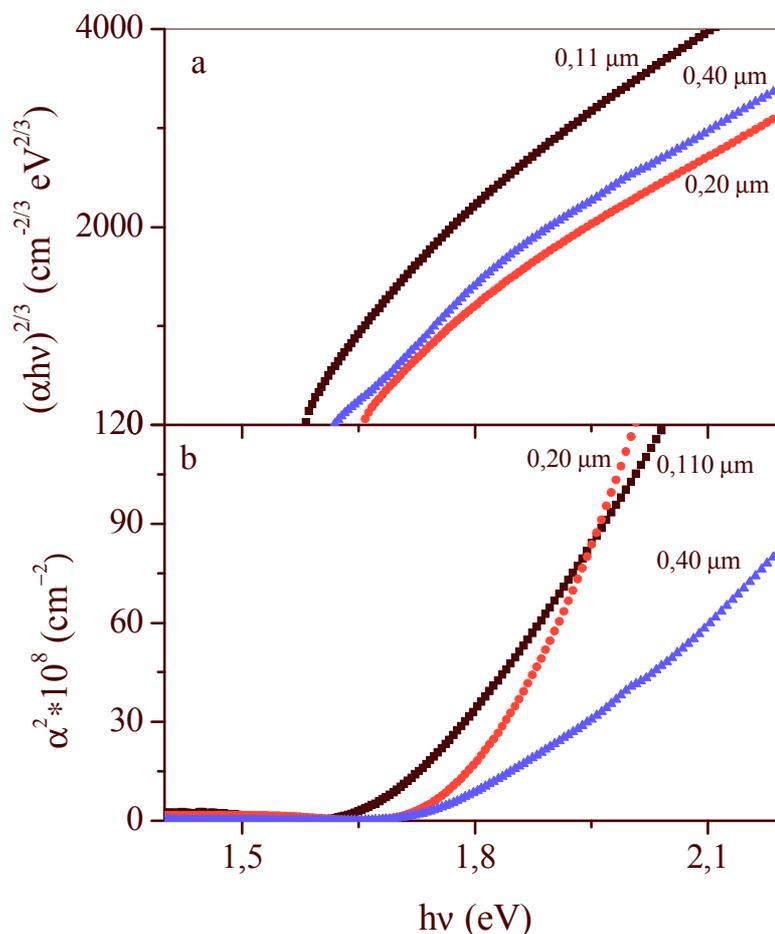


Figura II.17 Curvas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ y α^2 contra $h\nu$ de películas de Bi_2S_3 de 0.11, 0.2 y 0.4 μm horneadas a 220 °C, 1h, 400 mTorr N_2

II.5.4 Caracterización eléctrica

En la Figura II.18 se muestra la fotorrespuesta de las películas del Bi_2S_3 con espesores de 0.11, 0.2 y 0.4 μm , sin y con tratamiento térmico a 220°C durante 1 h en N_2 a 300 mTorr. Cuando el espesor aumenta se observa mayor fotosensibilidad, y con un espesor de 0.4 μm también aumenta la corriente. Al hornear las películas en N_2 a 220°C se observa que la sensibilidad de películas de 0.11 y 0.22 μm disminuye pero su corriente aumenta considerablemente. En el caso de un espesor de 0.4 μm la fotosensibilidad aumenta un poco más, manteniéndose su corriente casi constante.

La variación observada en la conductividad de las películas delgadas después de calentar a 220°C en nitrógeno puede ser debido a la desorción del oxígeno quimisorbido en las fronteras de grano y aumento de tamaño del grano cristalino de casi cero (amorfa) ~ 30 nm. Este efecto es enfatizado en películas delgadas con conductividades tipo n. Análisis de XRD muestran la ausencia de Bi elemental en estas películas. Se necesitan más estudios con diferentes muestras para verificar este comportamiento.

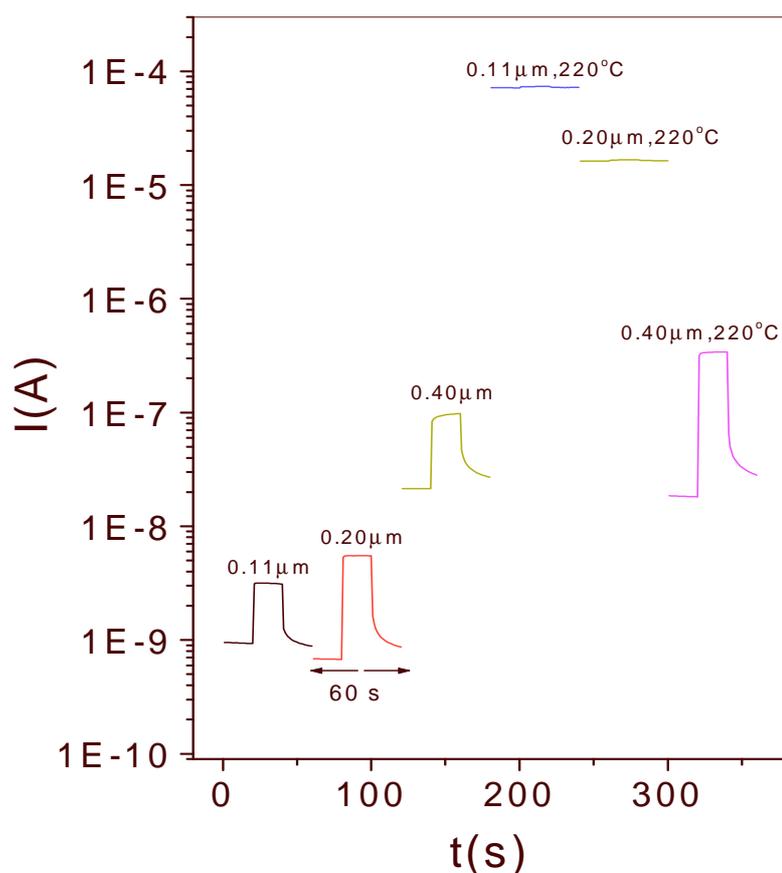


Figura II.18 Fotorrespuesta de Bi_2S_3 sin hornear depositadas a 25, 28 y 32 °C antes y después de hornear a 220 °C 1 h en N_2 a 300 mTorr, voltaje aplicado 10 V

En la Figura II.19 se muestra la fotorrespuesta de las películas de sulfuro de bismuto de 0.2 μm depositada durante 72 h a 25°C, tratada térmicamente a 220, 250 300, 350 y 400°C en N_2 durante 1 h a 400 mTorr. A 220°C la película presenta una corriente de aproximadamente 10^{-5} A y casi nada de fotosensibilidad. A 250°C parece ser una temperatura apropiada si se desea tener una muestra fotosensible con corriente del orden de 10^{-9} A en oscuridad. A 300 y 350°C

la fotosensibilidad es similar, pero su corriente en oscuridad varía un poco, a 300°C es menor que a 350°C. El comportamiento a 400°C es semejante a las muestras horneadas con menores espesores (0.11 y 0.2 μm) donde se ve casi nada de fotosensibilidad. En las muestras horneadas a 400°C se observa que se ha perdido la gran parte de película, es decir se ve más delgada. El aumento de conductividad puede ser por la desorción de O_2 de las fronteras de grano. Los patrones de XRD de la Figura II.11 (JCPDS 17-0320) sugieren la descomposición de Bi_2S_3 a 400°C; el patrón no coincide completamente con el de Bi_2S_3 .

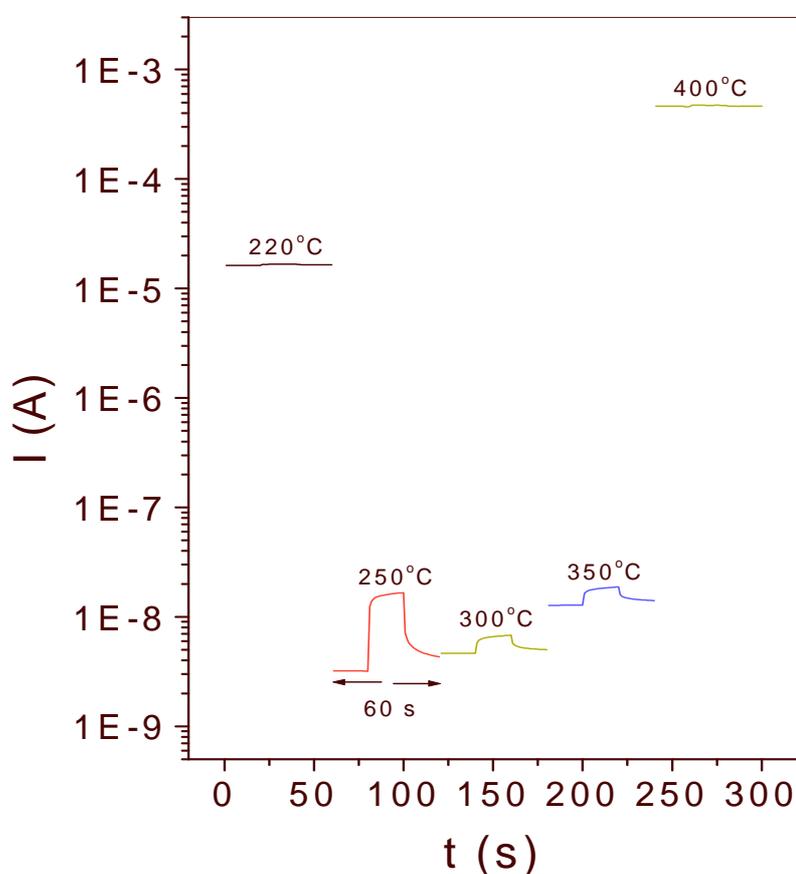


Figura II.19 Fotorrespuesta de películas de Bi_2S_3 , 0.20 μm (72h), depositadas a 25°C, horneadas a 220, 250, 300, 350 y 400°C 1 h en N_2 a 300 mTorr

En la Figura II.20 se observan efectos similares en las películas de espesor 0.4 μm horneadas a 400°C.

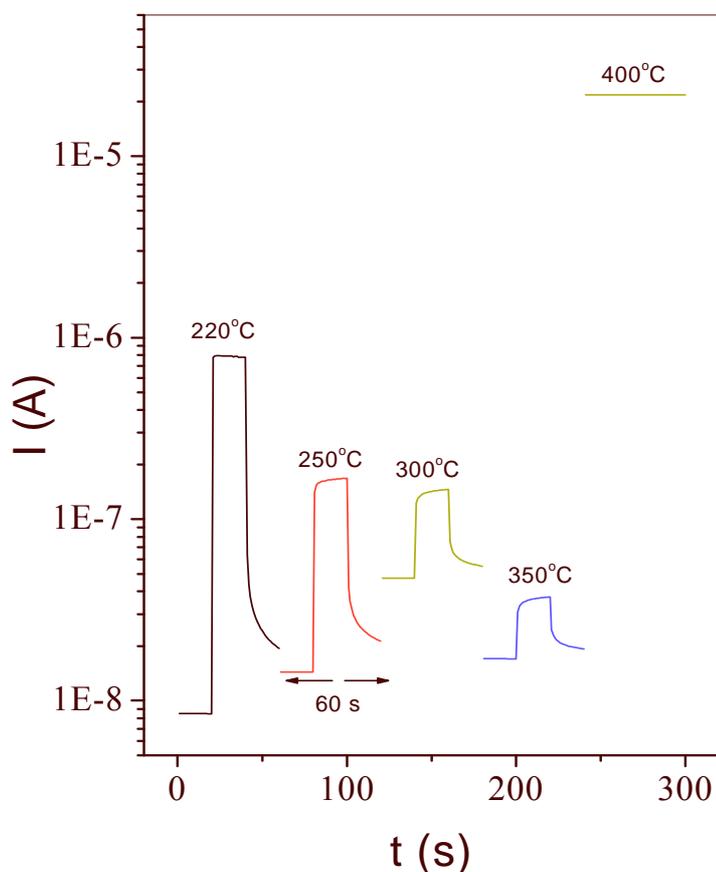


Figura II.20 Fotorrespuesta de Bi_2S_3 $0.40\mu\text{m}$ (15h+15h), depositadas a 32 y 28°C y hornadas a 220 , 250 , 300 , 350 y 400°C 1 h en N_2 a 300 mTorr

II.5.5 Conclusiones

Se investigaron películas delgadas de Bi_2S_3 obtenidas por depósito químico, con espesores de $0.2\ \mu\text{m}$ a $0.4\ \mu\text{m}$ mediante depósitos sencillos y dobles respectivamente. El rendimiento calculado fue de 31% . Las películas obtenidas fueron amorfas y al hornear éstas en nitrógeno desde 200°C a 350°C , se convirtieron a cristalinas mostrando una estructura similar a la del mineral bismutinita. Las películas han mostrado fotosensibilidad y conductividad tipo n. Las películas muestran brecha de energía de transición directa y/o directa prohibida de 1.6 a 1.7 eV.

II.6 Películas delgadas de sulfuro de antimonio

II.6.1 Crecimiento de Sb_2S_3

Los espesores medidos de las películas delgadas depositadas a 10 y 23 °C están listados en la Tabla II.2. Las películas crecen hasta un máximo de 0.3 μm en 15 h a 10 °C y hasta 0.2 μm en 5 h en 23°C. La mejor temperatura a la que crecieron las películas fue a 10°C, debido a que se depositaron mayores espesores, aunque fue durante más tiempo. Al depositar a 23°C, después de 6 h de crecimiento la película se desprende del sustrato. Sin embargo a 10°C se logra mantener el espesor sin que haya disolución. Este resultado es similar al que está reportado en el caso de películas delgadas de Sb_2S_3 preparadas con baños que contienen $SbCl_3$ disuelto en acetona y $Na_2S_2O_3$ [59]. Con los datos de la masa molar de 339.692 g/mol y la densidad de 4.1 g/cm³ de Sb_2S_3 , el espesor alcanzado de 0.3 μm de la película delgada y la separación de los sustratos de 4 mm, se calculó un rendimiento de 20 %.

Tabla II.2 Espesores de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas a 10 y 23 °C

Tiempo de depósito (h)	Espesor (μm) 10°C	Espesor (μm) 23 °C
2	0.06	0.08
3	0.12	0.15
4	0.14	0.20
5	0.18	0.23
6	0.2	0.14
7	0.23	--
15	0.3	--

II.6.2 Caracterización estructural

En la Figura II.21 se muestran los patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Sb_2S_3 de 0.3 μm depositadas a 10°C, antes y después de hornearse a 250 y 300°C durante 1 h en N_2 a 400 mTorr. Se utilizó el modo de ángulo rasante a 0.5° para registrar los patrones de las muestras sin hornear mientras que el modo estándar se utilizó para las muestras horneadas. Para muestras sin hornear no aparecen picos de rayos X, al igual que con tratamiento térmico a 250°C. Cuando se hornean a 300°C aumenta la cristalinidad en las películas y consecuentemente aparecen picos. Estos picos coinciden con los que están

reportados en JCPDS 75-1310 para el mineral estibnita con composición Sb_2S_3 y estructura ortorrómbica y parámetros de red: $a = 11.25 \text{ \AA}$, $b = 11.33 \text{ \AA}$ y $c = 3.83 \text{ \AA}$.

Así mismo, se observó un comportamiento similar para películas de Sb_2S_3 depositadas a $23 \text{ }^\circ\text{C}$, para una muestra sin hornear ($0.2 \text{ }\mu\text{m}$) no aparecen picos de rayos X del material y tampoco en el caso de la película horneada a 250°C en N_2 durante 1 h a 400 mTorr. Con una temperatura de horneado de 300°C , las películas muestran picos que coinciden con los del mineral estibnita, Sb_2S_3 .

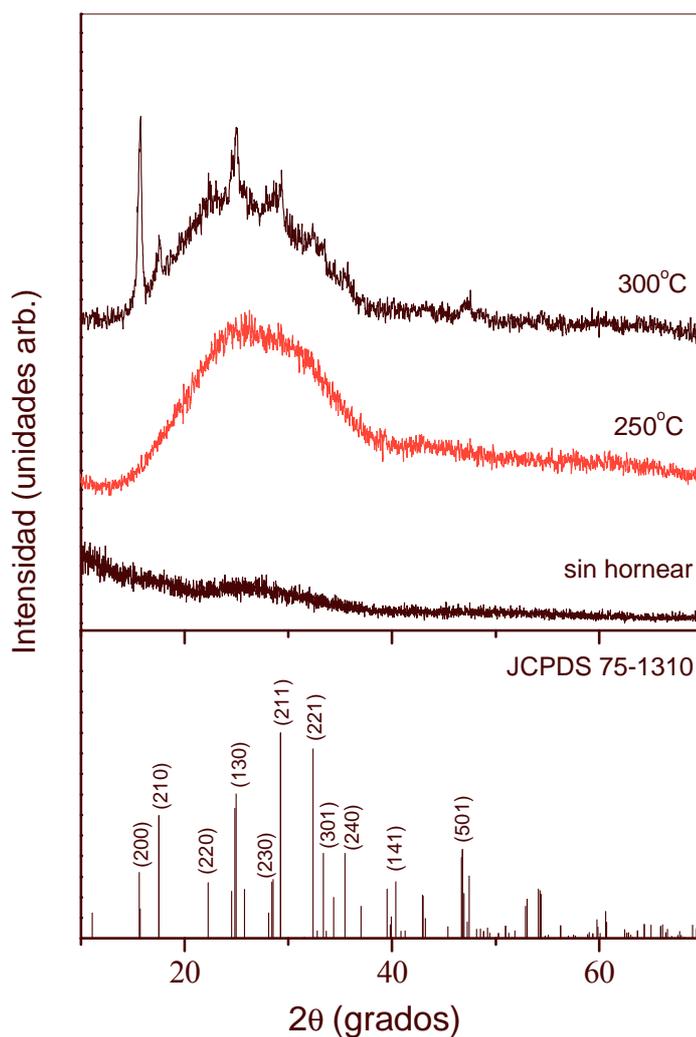


Figura II.21 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Sb_2S_3 depositada a 10°C , $0.3 \text{ }\mu\text{m}$, sin tratamiento térmico y horneada a 250 y $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 h, 400 mTorr, N_2

En la Figura II.22 se muestran los patrones de XRD de las películas de Sb_2S_3 (depositadas a 10°C) con espesores de 0.2 y $0.3 \mu\text{m}$ horneadas a 300°C . Se ve claramente que el pico que aparece a $2\theta = 15.63^\circ$ que corresponde al plano (020) crece al aumentar el espesor, y además aparecen otros picos no tan intensos a $2\theta = 29.267^\circ$ y $2\theta = 32.369^\circ$ que corresponden a los planos (211) y (221), respectivamente; aunque disminuye un poco el pico del plano (130) ($2\theta = 24.848^\circ$). El tamaño de grano que presentan estas películas es de alrededor de 20 nm evaluado del pico (210) que aparece en $2\theta = 17.538^\circ$.

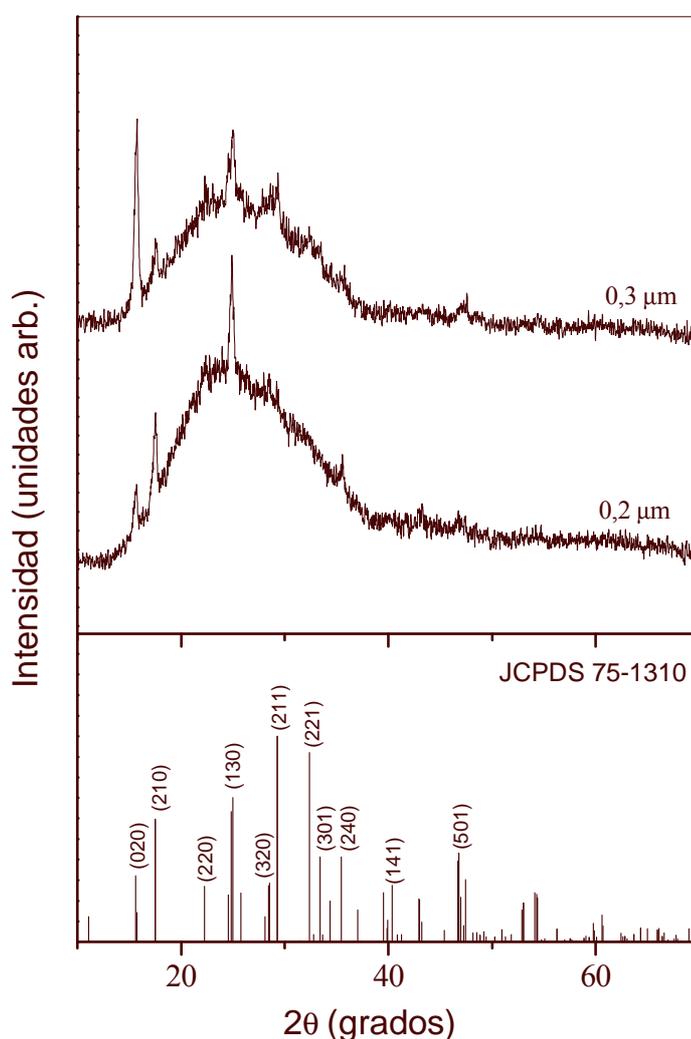


Figura II.22 Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas a 10°C , (0.2 y $0.3 \mu\text{m}$), horneadas a 300°C 1h, N_2 , 400 mTorr

II.6.3 Caracterización óptica

En la Figura II.23 se presentan los espectros ópticos de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas durante 3 y 7 a 10°C . Las curvas de transmitancia para menores espesores se presentan con poca interferencia, sin embargo para un espesor mayor las interferencias aumentan, característica que presentan las películas delgadas. La reflectancia que se observa en estas películas es relativamente baja comparada con los de Bi_2S_3 , la suma de $T+R = 100\%$ a $\lambda = 2500\text{ nm}$ validado por la característica especular de la superficie de la película delgada.

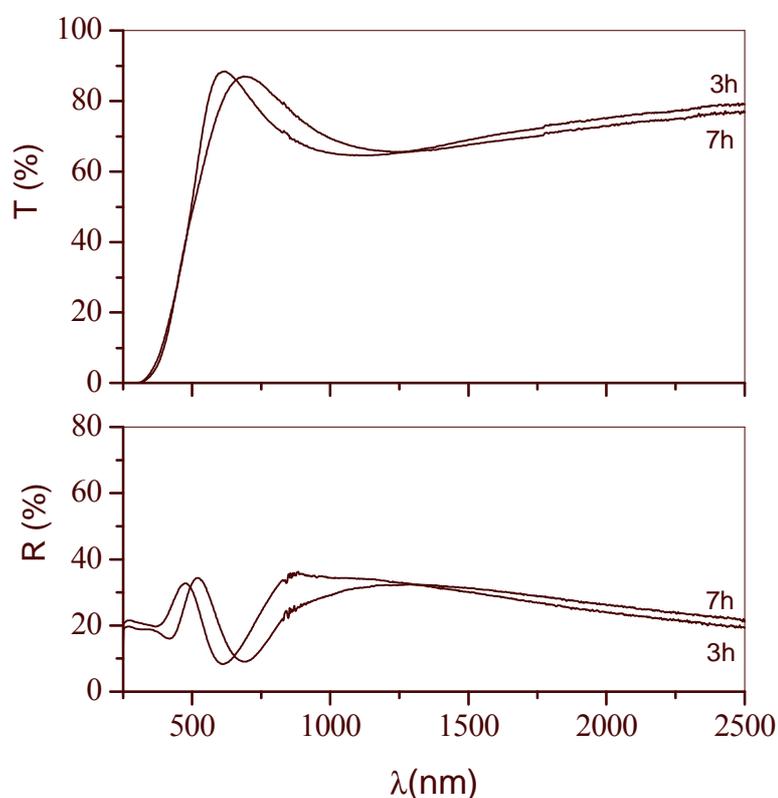


Figura II.23 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas a 10°C

En la Figura II.24 se presentan las curvas de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas a 10°C , después del tratamiento térmico a 250°C . El comportamiento es semejante a las muestras sin hornear, la transmitancia casi es igual y la

reflectancia no cambia. Esto puede atribuirse a que su estructura cristalina tampoco cambia bajo las mismas condiciones de horneado. En la Figura II.25 se observa que al aumentar la temperatura de horneado hasta 300°C para las mismas películas de Sb_2S_3 (depositadas a 10°C), la transmitancia disminuye y la reflectancia aumenta poco, y en general, $T+R > 90\%$ a $\lambda > 1000\text{ nm}$, respaldando que la superficie es lisa.

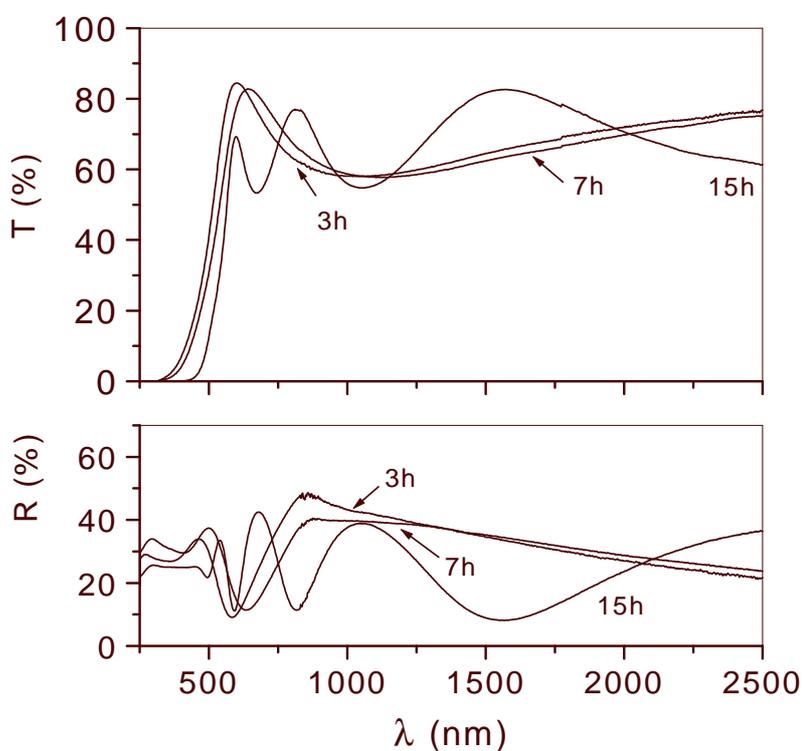


Figura II.24 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 (depositada a 10 °C) horneada a 250 °C, 1 h, 400 mTorr, N_2

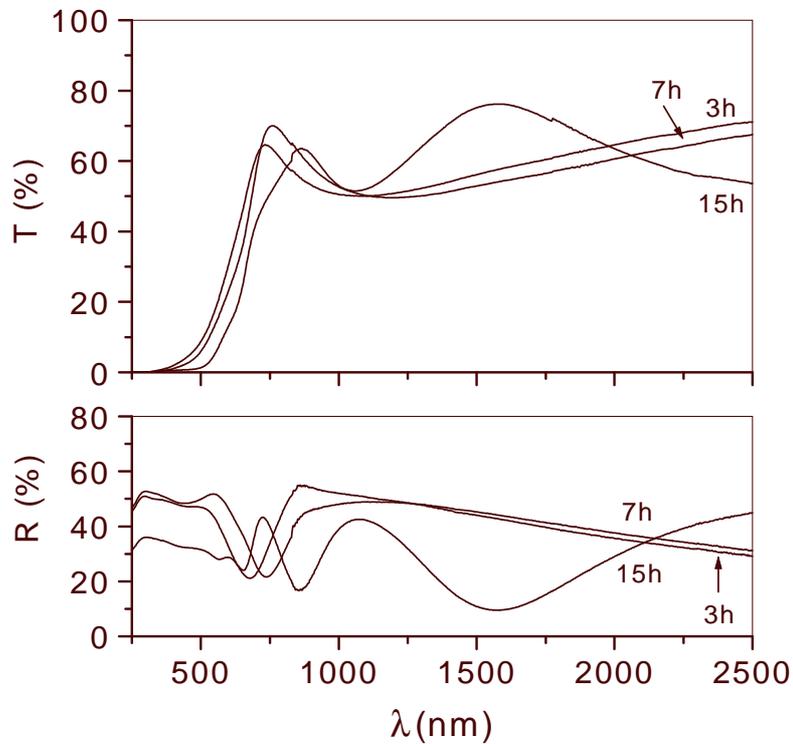


Figura II.25 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas de Sb_2S_3 depositada a 10°C , después de hornearse a 300°C 1 h, 400 mTorr, N_2

En las Figuras II.26 y II.27 se presentan las curvas de transmitancia y reflectancia de Sb_2S_3 depositadas a 23°C y horneadas a 250 y 300°C en nitrógeno. Se observa que en todas las películas la caída bien definida en la curva de transmitancia se presenta a longitudes de onda mayores al hornear a 300°C , debido a la cristalinidad de las películas.

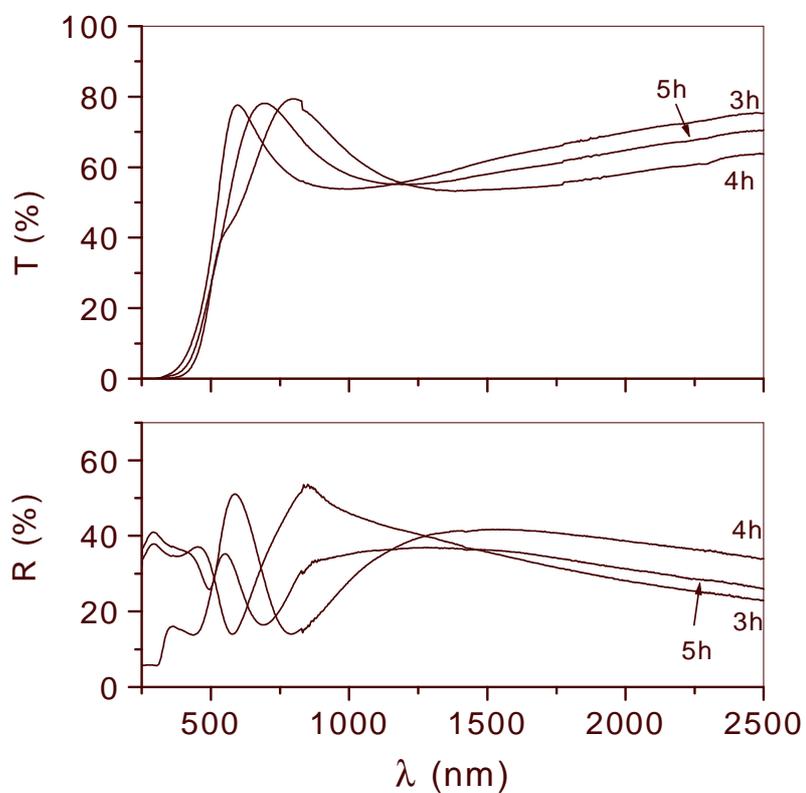


Figura II.26 Transmitancia y reflectancia de películas de Sb_2S_3 depositada a 23°C , horneada a 250°C 1 h, 400 mTorr, N_2

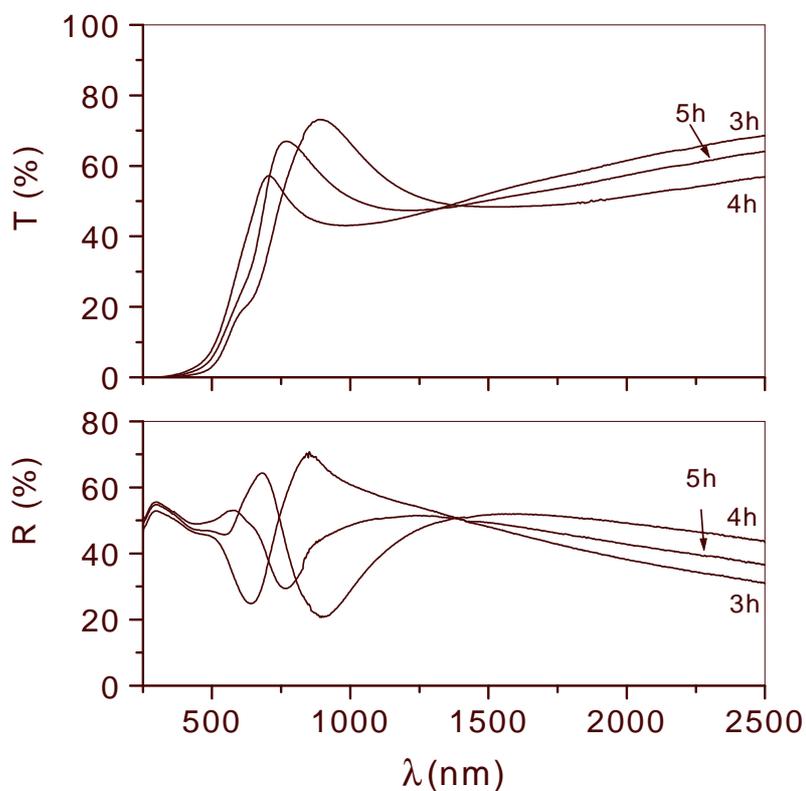


Figura II.27 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas de Sb_2S_3 depositada a 23 °C, horneada 300 °C 1 h, 400 mTorr, N_2

En la Figura II.28a y II.28b se muestra el cálculo de la brecha directa graficando α^2 contra $h\nu$, obteniendo una E_g de 1.8 eV para películas horneadas a 300 °C. Este valor coincide con los que reportaron en [59]. El coeficiente de absorción muestra que la brecha de energía es de transición permitida asociada a brecha directa, Figura II.27c.

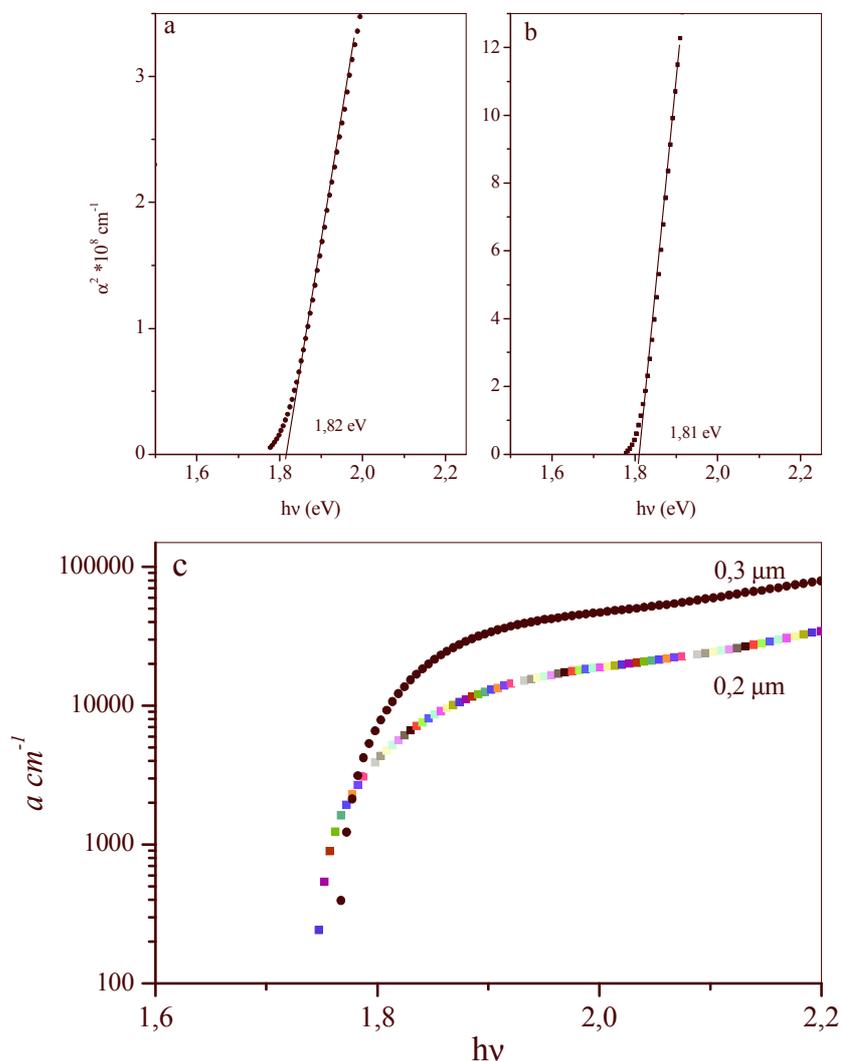


Figura II.28 Gráfica de α contra $h\nu$ y cálculo de E_g de las películas de Sb_2S_3 ($0.3 \mu m$, $10^\circ C$) horneadas a $300^\circ C$ 1h en N_2 a 400 mTorr

II.6.4 Caracterización eléctrica

Las pruebas de la punta caliente mostraron conductividad de tipo p en las películas delgadas de Sb_2S_3 obtenidas por depósito químico en el presente estudio. Las muestras depositadas a 10 y $23^\circ C$ presentan baja fotosensibilidad antes de hornearlas. La resistividad (ρ) que muestran estas películas es alta entre 3×10^6 y $8 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$, para películas que corresponden a 5 h de depósito a $23^\circ C$ y 7 h a $10^\circ C$, respectivamente, como se observa en la Figura II.29.

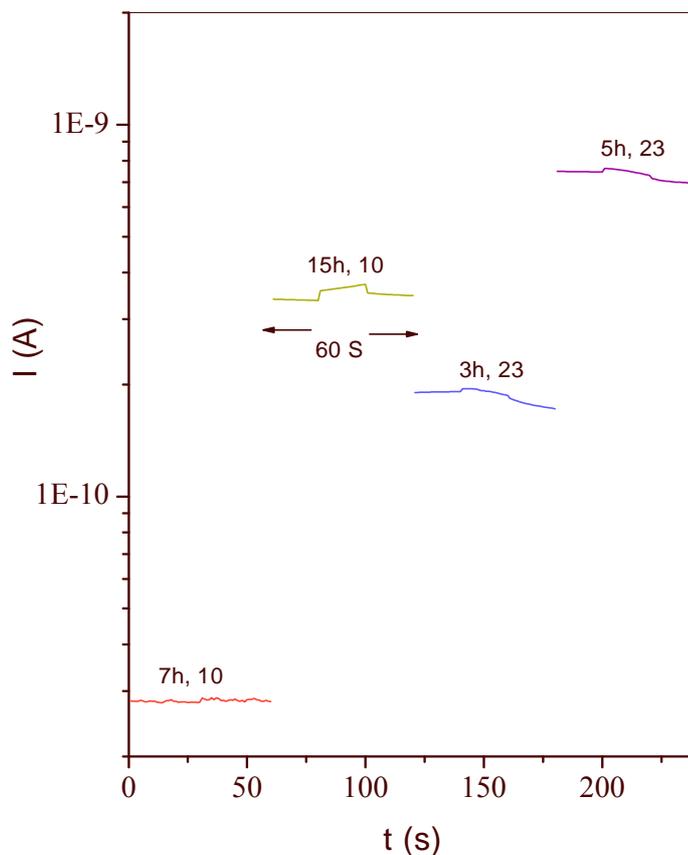


Figura II.29 Respuesta de fotocorriente de películas de Sb_2S_3 de 7 h ($0.2 \mu\text{m}$) y 15 h ($0.3 \mu\text{m}$) depositadas a 10°C y 3 h ($0.15 \mu\text{m}$) y 5 h ($0.2 \mu\text{m}$) depositadas a 23°C ; $V = 100 \text{ V}$.

En la Figura II.30 se muestran las respuestas de fotocorriente de las películas de Sb_2S_3 con diferentes espesores horneadas a 250°C . Se observa que la resistividad en oscuridad y bajo iluminación permanecen entre 5×10^6 para 5 h a 23°C y $8 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ para 3 h a 23°C , (valores calculados utilizando el valor de la corriente en oscuridad).

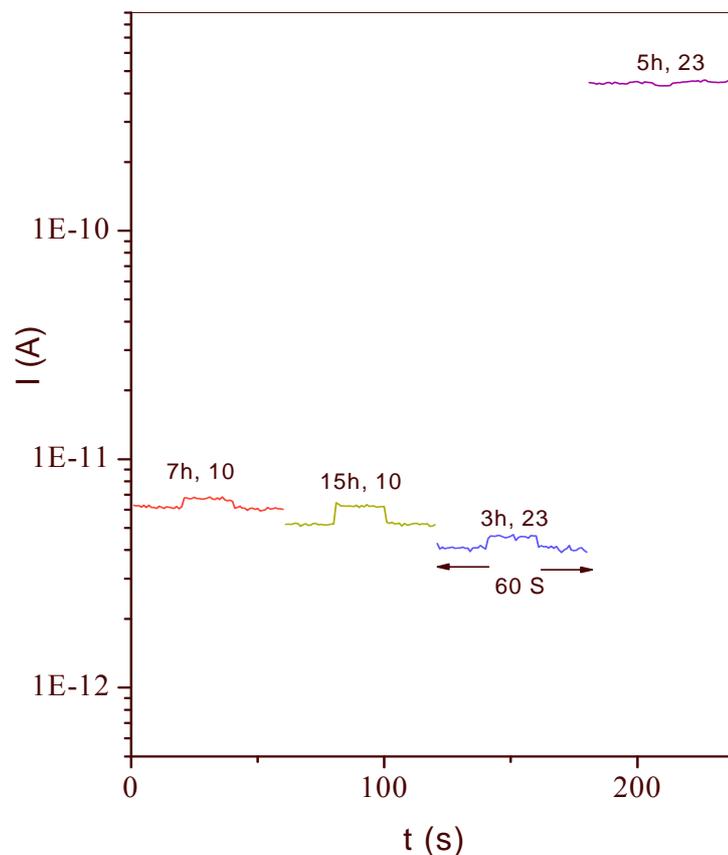


Figura II.30 Respuesta de fotocorriente de películas de Sb_2S_3 de 7 y 15 h ($10^\circ C$) y 3 y 5 h ($23^\circ C$), horneadas a $250^\circ C$ durante 1h en N_2 a 400 mTorr, $V = 100$ V.

La fotosensibilidad aumenta al hornear las muestras de Sb_2S_3 a $300^\circ C$. Se observa claramente en la Figura II.31 que la resistividad en oscuridad $3 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ disminuye a $5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ bajo iluminación para una muestra de 15 h de depósito a $10^\circ C$.

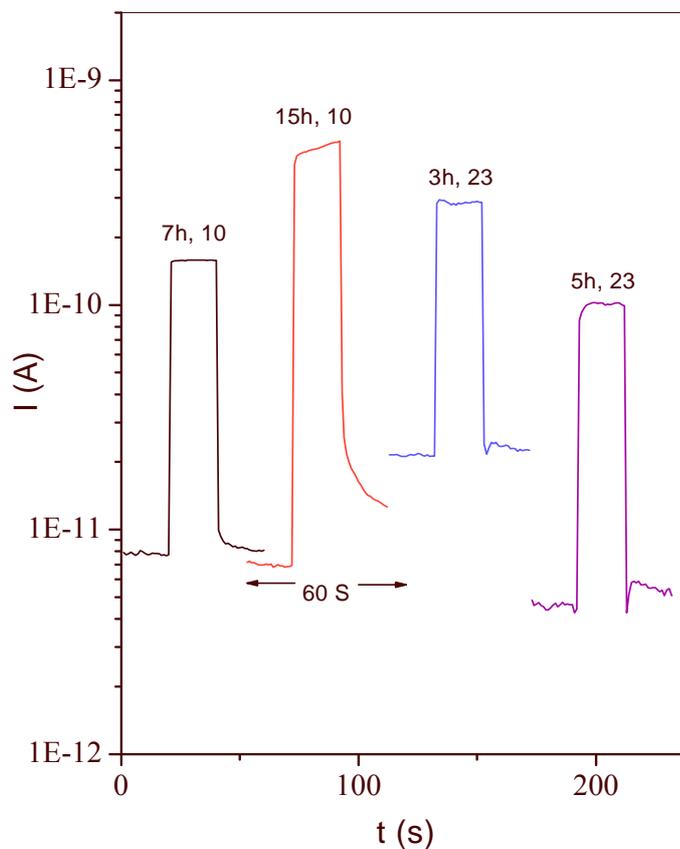


Figura II.31 Fotorrespuesta de películas de Sb_2S_3 de 7 y 15 h (10°C) y 3 y 5h (23°C) horneadas a 300 °C durante 1h en N_2 a 400 mTorr

II.6.5 Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de antimonio utilizando etilenglicol como disolvente y ligando del $SbCl_3$. Las películas depositadas de los baños son amorfas. Se necesita hornear hasta 300°C para convertir las películas a cristalinas de tal manera que presentan picos en sus patrones de XRD. Es una observación común de todas las películas reportadas de sulfuros de As, Sb y Bi obtenidas por baño químico. Las películas policristalinas de Sb_2S_3 presentan estructura semejante a la del mineral estibnita. La brecha de energía que tiene este material es de 1.8 eV, de acuerdo al que se reportó en la referencia [59], lo cual sugiere el uso del material en una estructura fotovoltaica.

II.7 Conclusiones de sulfuros de arsénico, bismuto y antimonio

Los resultados de las películas delgadas de sulfuros de As, Sb y Bi muestran que en general las películas depositadas por baño químico son amorfas. Tratamientos post- depósitos mejoran la cristalinidad en las películas, dando resultados satisfactorios en el caso de las películas de Sb y Bi, mostrando picos definidos debido a la cristalinidad en los patrones correspondientes a XRD. Esta metodología no ha sido posible aplicar, ya que es un problema en el caso de películas delgadas de sulfuro de arsénico obtenidas en el presente estudio, por la sublimación de As_2S_3 al hornear a temperaturas iguales o mayores a $200^{\circ}C$. Los resultados de los estudios de XRF establecieron la presencia de As S y los espectros de vibraciones, FTIR, establecieron la presencia de enlaces de As-S, para respaldar que el As_2S_3 está presente. Las películas de Sb_2S_3 y Bi_2S_3 han mostrado fuerte absorción óptica. Sin embargo, las brechas de energía observadas son más grandes que las reportadas para los cristales correspondientes. Esto es esperado en el caso de películas delgadas policristalinas debido al efecto del confinamiento cuántico asociado con tamaños de granos pequeños. Las películas son fotoconductoras.

CAPÍTULO III. PELÍCULAS DELGADAS DE SELENUROS DE Sb y Bi

III.1. Introducción

La inestabilidad con respecto a la oxidación a selenio de los compuestos orgánicos e inorgánicos que contienen selenuro en soluciones acuosas es un gran problema en el depósito químico de película delgada de selenuros de metales. Sin embargo, el uso del compuesto N,N-dimetilselenourea en presencia de sulfito para prevenir la oxidación de selenuro han resultado en películas delgadas de buena calidad en el depósito químico, por ejemplo, de selenuros de Pb(II), Cd(II), Zn(II) y más recientemente de Bi(III) [23, 68, 133]. En otros trabajos en el depósito de película delgada, se ha usado el selenosulfato de sodio, preparado por reflujo de polvo de selenio en exceso de solución de sulfito de sodio, como fuente de selenio [63, 122]. En el caso de selenuros de As(III), Sb(III) y Bi(III), existen más limitaciones debido a la hidrólisis de iones de metal en medio acuoso. En el caso de selenuros del grupo V, el uso de selenosulfato de sodio ha resultado en películas delgadas amorfas de selenuros de Sb(III), mientras que con Bi(III), se obtienen películas de una mezcla de Bi_2O_3 y Bi_2Se_3 [68]. Las últimas también se han obtenido de baños que utilizan dimetilselenourea y complejos de Bi(III) con trietanolamina a temperaturas arriba de 40°C. Los depósitos de los mismos baños a temperaturas menores de 40 °C producen películas delgadas de selenuro de bismuto, que después de un horneado post depósito ha mostrado una estructura hexagonal similar a la del mineral paraganajuatita.

En el presente trabajo la dimetilselenourea como la fuente de selenuro en baños químicos produjo películas delgadas solamente en el caso de selenuro de bismuto. Para películas delgadas de selenuro de antimonio se utilizó el selenosulfato de sodio. Los esfuerzos para preparar selenuro de arsénico no tuvieron éxito. Este capítulo trata de los baños químicos usados en el depósito de películas delgadas de selenuro de antimonio y bismuto, tratamientos post-depositos en las películas y los resultados de la subsecuente caracterización.

III.2 Detalles experimentales

III.2.1 Materiales utilizados

En la preparación del baño químico de películas delgadas de Sb_2Se_3 y Bi_2Se_3 se utilizaron los siguientes reactivos químicos: $SbCl_3$ (cloruro de antimonio(III), 99 %) y $NH_3(ac)$, (amonio acuoso 30%) de Reactivos Fermont; Se (polvo de selenio 99.5%, malla 100) de Reactivos Alfa; $(CH_3)_2CO$ (acetona, 99.6%), $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (citrato de sodio, 100%), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (tiosulfato de sodio), Na_2SO_3 (sulfito de sodio anhídrido, 98.2%), $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (nitrato de bismuto pentahidratado, 100%), $(HOCH_2CH_2)_3N$ (trietanolamina, TEA, 99.9%), y $HOCH_2CH_2OH$ (etilénglicol, 99.95%) de Reactivos Baker; HCl (ácido clorhídrico, 18.5%) de Reactivos Monterrey; y $(CH_3)_2NCSeNH_2$ (N,N-dimetilselenourea, DMSU) y Na_2SeSO_3 (selenosulfato de sodio) preparados en el laboratorio; así como, el uso de Al (100%, malla 325) de Reactivos Baker y $(CH_3)_2NCN$ (dimetilcinamida, 99%) de reactivos Aldrich en la síntesis de N,N-dimetilselenourea.

a) Substratos

En el depósito de Sb_2Se_3 y Bi_2Se_3 se utilizaron porta objetos de vidrio de marca Corning de dimensiones (cm) de 2.5 x 7.5 x 0.1. Estos fueron lavados usando una solución con detergente, suficiente agua y posteriormente con agua destilada y secados.

(i) Tratamientos de substratos

Los substratos fueron cubiertos por una capa muy delgada de ZnS de $\sim 0.02 \mu m$ en un baño químico descrito en la sección II.2.1 del capítulo II.

ii) Arreglo de substratos

El arreglo de substratos se ha descrito en la sección II.2.1 del capítulo II. Éste fue utilizado en los depósitos realizados de selenuro de antimonio y de bismuto.

b) Preparación del selenosulfato (Na_2SeSO_3)

El procedimiento para obtener este reactivo ha sido reportado por varios autores como se ve en las referencias [63,122]. En el presente caso, el procedimiento consistió en disolver 12.5 g de Na_2SO_3 en 100 ml de agua destilada agitando hasta tener una solución completamente soluble, seguida de la agregación de 4 g de polvo de selenio. La mezcla se mantuvo en reflujo con agitación constante durante 4 a 5 h aproximadamente a 80 °C, hasta obtener una solución casi clara. Se deja enfriar la solución a temperatura ambiente antes de usarse. La concentración de la solución de Na_2SeSO_3 obtenida fue de 0.45 M. De esta solución preparada se utilizó el volumen adecuado para una concentración 0.1 M, para constituir el baño químico para el depósito de Sb_2Se_3 .

c) Preparación del compuesto N,N-Dimetilselenourea

Este reactivo químico ha sido sintetizado en el laboratorio del Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM desde hace varios años, siguiendo el método reportado por Zíngaro et al [134].

La preparación inicia produciendo medio mol de selenuro de aluminio Al_2Se_3 , al reaccionar polvo de Al (26.981 g) y polvo de Se (118.44 g):



Para realizar la reacción se utiliza un crisol de arcilla, debido al calor liberado durante la misma. A través de la ignición de una cinta de magnesio se inicia la reacción de combustión, la cual es muy exotérmica, lo que permite mantener la reacción hasta terminar con los reactivos. Al enfriarse el Al_2Se_3 formado se transfiere a un matraz cónico, y posteriormente se hace reaccionar con HCl, adicionándolo lentamente al reactor para obtener H_2Se en estado gaseoso, mediante la reacción,



Este proceso requiere de agitación constante y suficiente calor. El ácido selenhídrico en estado gaseoso se hace circular mediante un pequeño flujo constante de gas inerte, en este caso argón, hacia un reactor que contiene una mezcla de 41 ml (~0.5 moles) de $(\text{CH}_3)_2\text{NCN}$ (dimetilcianamida), 75 ml de solución acuosa de $\text{NH}_{3(\text{ac.})}$ al 30% y 25 ml de agua destilada. Los gases producto de las reacciones son absorbidos en NaOH sólido, seguido de soluciones diluidas de NaOH, antes de ser enviados al extractor de gases. La reacción se efectúa a temperatura ambiente, es exotérmica y conduce a la formación de la N,N-dimetilselenourea (DMSU), a través de la siguiente reacción de equilibrio:



Esta reacción ocurre solo en presencia de iones OH^- provenientes del $\text{NH}_{3(\text{ac.})}$. Los primeros cristales aparecen a las dos horas después de que ha iniciado la reacción y termina en cinco horas, y en ese instante se suspende la generación del ácido selenhídrico. La solución y precipitado de DMSU contenidos en el reactor, son enfriados en un baño de hielo para aumentar la cantidad del reactivo cristalizado. El precipitado de DMSU es separado de la solución mediante filtración, lavando varias veces con una mezcla de etanol absoluto al 50%, enfriada a la más baja temperatura posible. La DMSU sólida retenida en el papel filtro se seca en un desecador haciendo vacío sobre éste. Los cristales de la DMSU obtenidos tienen un color rosado. El reactivo debe guardarse en un recipiente hermético, desplazando el oxígeno mediante un gas inerte, para evitar la oxidación de la DMSU.

III.2.2 Depósito químico de películas delgadas de Sb_2Se_3

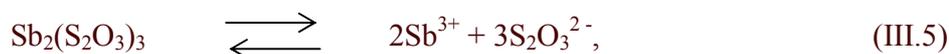
Para preparar películas delgadas de Sb_2Se_3 se utilizó tiosulfato de sodio y citrato de sodio como ligando para formar un complejo soluble con Sb(III). La presencia de tiosulfato en el baño puede llevar a la formación de iones sulfuro de acuerdo a la siguiente reacción:



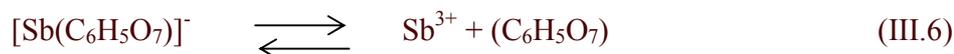


Esto fue reportado recientemente [59] en el depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 de baños químicos conteniendo complejos de Sb(III) con tiosulfato, $\text{Sb}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$. En el presente trabajo, se esperaba esto pasara, solo que después el depósito de selenuro se completó en base al producto de solubilidad, (K_{ps}), considerando que los selenuros tienen un producto de solubilidad más bajo que los sulfuros de un elemento, por ejemplo, el K_{ps} de Bi_2Se_3 es 10^{-130} mientras que el del Bi_2S_3 es 10^{-100} [122]. La presencia de otro ligando, citrato de sodio, ayuda a mantener la concentración muy baja de iones libres de Sb(III).

En este caso, la disociación del tiosulfato de antimonio soluble libera iones Sb^{3+}



También los iones Sb(III) son liberados de los iones complejos de citrato,



y la liberación de iones Se^{2-} ocurre a partir del Na_2SeSO_3 a través de las reacciones de disociación,



De los iones de Sb^{3+} y Se^{2-} liberados en el baño químico se puede obtener,



La composición química del baño para preparar películas de selenuro de antimonio consiste en disolver 500 mg de tricloruro de antimonio en 2.5 ml de acetona en un vaso de precipitado de 100 ml, enseguida se agregan 20 ml de citrato de sodio 1 M, 15 ml de hidróxido de amonio (30

%), 10 ml de tiosulfato de sodio 1 M, 20 ml de selenosulfato de sodio 0.1 M y 32.5 ml de agua desionizada para un volumen total de 100 ml. El pH de este baño químico es de 12.

En la preparación de películas delgadas de Sb_2Se_3 la solución estaba clara, libre de precipitado en un principio. Los sustratos limpios fueron introducidos verticalmente en el baño químico, soportados en un disco de acrílico en arreglo de ocho sustratos. El depósito se llevó a cabo a $10^\circ C$ en el refrigerador. Los sustratos fueron cubiertos de película por ambos lados removiendo uno de ellos con algodón mojado con HCl diluido y conservando el otro lado para la medición de espesores y la caracterización óptica.

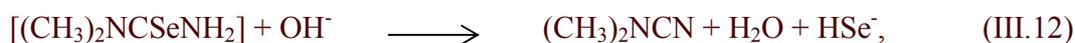
III.2.3 Depósito químico de películas delgadas de Bi_2Se_3

Debido a la insolubilidad del $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en agua, inicialmente se preparó una solución de Bi(III) 0.25 M pesando 12.13 g de la sal y se disolvió en 100 ml etilenglicol en un matraz.

La formación de Bi_2Se_3 puede proponerse de la siguiente forma, la disociación de los complejos de bismuto resulta en iones de Bi(III):



y la disociación de la N,N-dimetilselenourea está propuesta en [73] para obtener iones selenuro, donde se involucran los principales pasos del depósito del baño químico de Bi_2Se_3 ,



Los iones de Se^{2-} liberados reaccionan con Bi^{3+} de la solución compleja para formar Bi_2Se_3 como se presenta en la siguiente reacción,



Estos iones pueden ser condensados ión por ión y dar una película delgada sobre el sustrato de vidrio y sobre las paredes del vaso que contiene el baño químico.

El baño químico usado para el depósito de las películas es una ligera modificación de uno que se ha reportado en [68,73], y es preparado como sigue: 3.5 ml de una solución de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.25 M) en etilenglicol en un vaso de 100 ml, se agregaron 10 ml de etilenglicol, seguida por 11 ml de trietanolamina ~ 3.5 M, 55.5 ml de agua desionizada y por último una solución preparada en el instante con 200 mg de N,N-Dimetilselenourea disuelta en 20 ml de sulfito de sodio 0.01 M, constituyendo un volumen total de 100 ml. El baño químico es de pH 2. Se colocaron los sustratos que fueron sensibilizados con una película delgada de ZnS dentro del vaso con el arreglo de ocho sustratos. Los depósitos se llevaron a cabo a 30°C, colocando el vaso en un baño de circulación (PolyScience Digital Temperature Controller) con control de temperatura. Las películas depositadas fueron retiradas del baño químico en intervalos de 24 a 96 h permaneciendo el vaso a 30°C. Al terminar el tiempo de depósito las películas fueron retiradas del vaso y enjuagadas con agua destilada y secadas. Éstas poseen color café oscuro y son especularmente reflectivas. Un lado del sustrato fue conservado para realizar la caracterización óptica, eléctrica y estructural, mientras que el depósito en el otro lado de la cara del sustrato fue removido con algodón mojado con HCl diluido.

III.2.4 Espesor

Los espesores de las películas obtenidas fueron medidos en un perfilómetro Alpha-Step 100 (Tencor, CA) realizando la misma técnica de rayado sobre la película como se hizo con las películas obtenidas de sulfuros de metal del Capítulo II.

III.2.5 Tratamiento térmico

Las películas obtenidas de los depósitos químicos fueron horneadas a diferentes temperaturas en atmósfera de nitrógeno en un horno de vacío, High Vacuum Equipment Riverton. El tratamiento térmico de Sb_2Se_3 fue a 250 y 300°C durante 1 h a 300 mTorr. En base

a los resultados obtenidos de los análisis de patrones de XRD (discutido posteriormente) se decidió hornear las películas en presencia de Se. Esto fue para convertir el óxido de antimonio a selenuro de antimonio de acuerdo a la siguiente reacción,



Se hornearon algunas muestras obtenidas del depósito químico en presencia de 5, 50 y 80 mg de selenio durante 30 minutos. El tratamiento térmico fue realizado colocando el polvo de Se a un costado de las películas en una caja de petri, y calentando a 120 °C durante 30 min a 10 mTorr, con el fin de eliminar la humedad presente en la superficie de las películas. Después se incrementó la temperatura a 250 o 300 °C y cambiando la presión de 10 a 2000 mTorr. Así se mantuvo la temperatura de horneado durante 30 min, para llevar a cabo la reacción que conduce a la formación de Sb_2Se_3 .

Por otra parte, el horneado de películas obtenidas de Bi_2Se_3 fue desde 200 a 350°C en nitrógeno y vacío durante 30 min y 1 h a 300 mTorr.

III.2.6 Caracterización

La caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas de Sb_2Se_3 y Bi_2Se_3 se realizó en equipos que se han descrito en la sección II.3 del capítulo II. Se analizaron las características topológicas y superficiales solamente en películas de Sb_2Se_3 sin hornear y con tratamiento térmico con y sin selenio mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), utilizando un equipo di-Enviroscope Atomic Force Microscopy from Veeco Co. El área activa de análisis mediante AFM fue de 120 μm^2 . Todos los espectros fueron obtenidos mediante el modo de contacto.

III.3 Películas delgadas de selenuro de antimonio

III.3.1 Crecimiento de las películas de Sb_2Se_3

Las películas fueron depositadas a 10°C desde 3 a 55 h obteniendo espesores obtenidos de 0.14 μm a 0.4 μm . En la Figura III.1 se muestra el comportamiento del crecimiento de las películas en función de la duración del depósito. Se puede observar que se alcanzan espesores de ~0.4 μm para 33 a 40 h de depósito, después las películas empiezan a disolverse en el baño

que las contiene. Considerando el espesor de $0.4 \mu\text{m}$, la densidad del selenuro de antimonio de 5.84 g/cm^3 y su masa molar de 480.38 g/mol se calculó el rendimiento de 20 %.

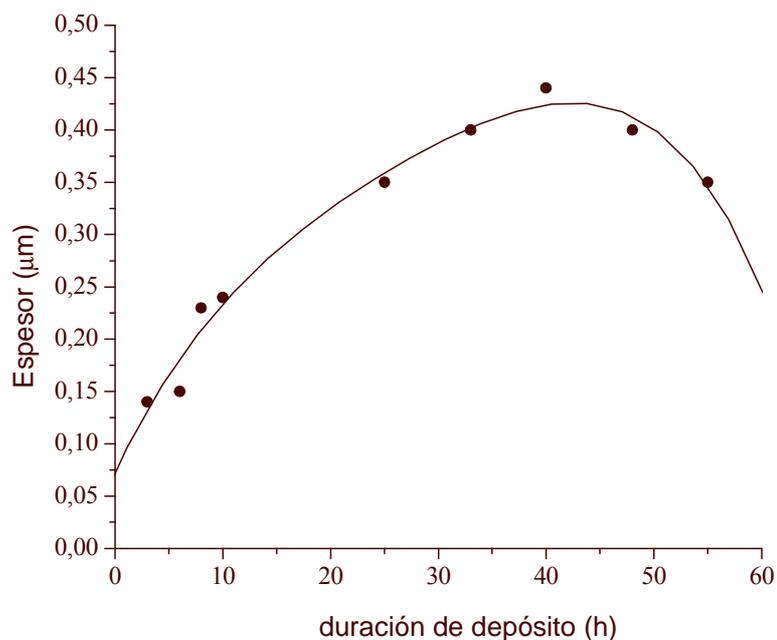


Figura III.1 Crecimiento de películas delgadas de depositadas del baño para Sb_2Se_3 a 10°C

III.3.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

En la Figura III.2 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la película ($0.4 \mu\text{m}$) sin tratamiento térmico. Los picos observados no coinciden con los correspondientes a Sb_2Se_3 , Sb_2S_3 o Sb_2O_3 . Los picos observados a 2θ de 19.22° , 21.96° , 31.5° , 50.5° , etc., corresponden a las reflexiones de los planos (002), (-112), (400), (015), etc., respectivamente, de Se reportado en JCPDS 24-0714. El selenio puede ser proveniente del precursor que proporciona los iones Se^{2-} en la composición del baño químico.

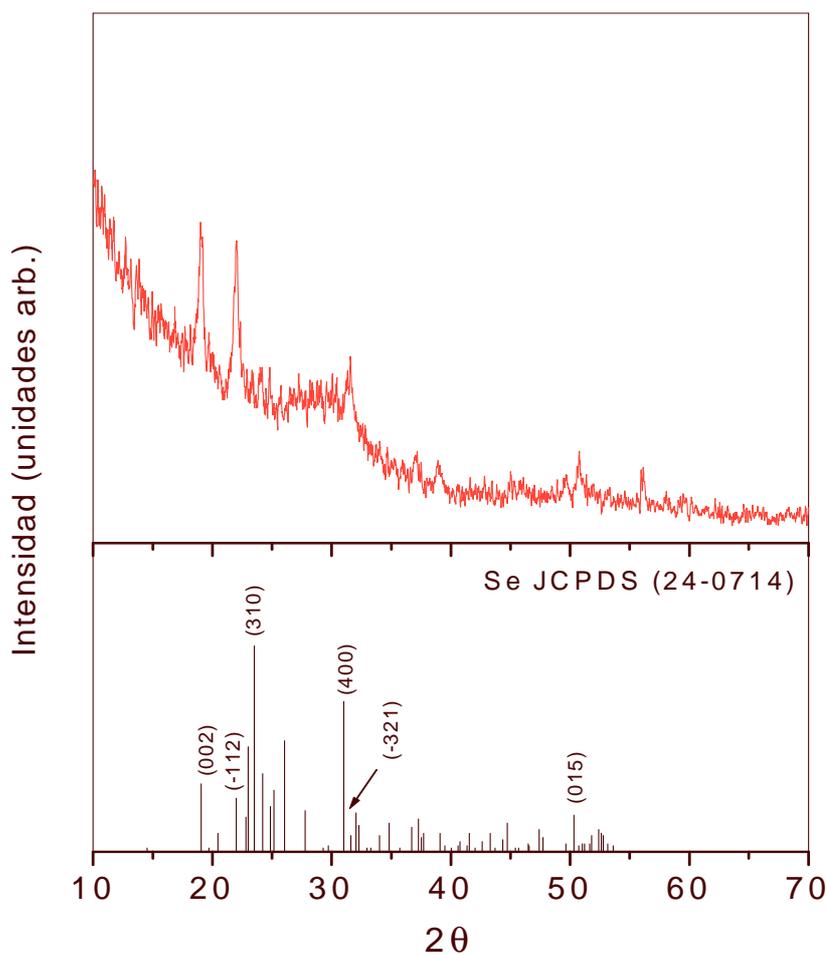


Figura III.2 Difracción de rayos X de la película depositada de 0.4 μm sin tratamiento térmico

En la Figura III.3 se presenta la difracción de rayos X de una película horneada a 300 °C durante 30 min a 300 mTorr. El patrón de difracción de rayos X muestra picos bien definidos, indicando la cristalinidad en las películas. Picos característicos de Sb_2Se_3 con estructura ortorrómbica, reportados en PDF 15-0861 aparecen en 2θ con valores de 28.199° y 31.159°. También se observan picos debido al óxido de antimonio con valores 2θ de 27.689°, 32.077°, 46° y 54.539° que coinciden con los reportados en PDF 43-1071 para Sb_2O_3 con estructura cúbica.

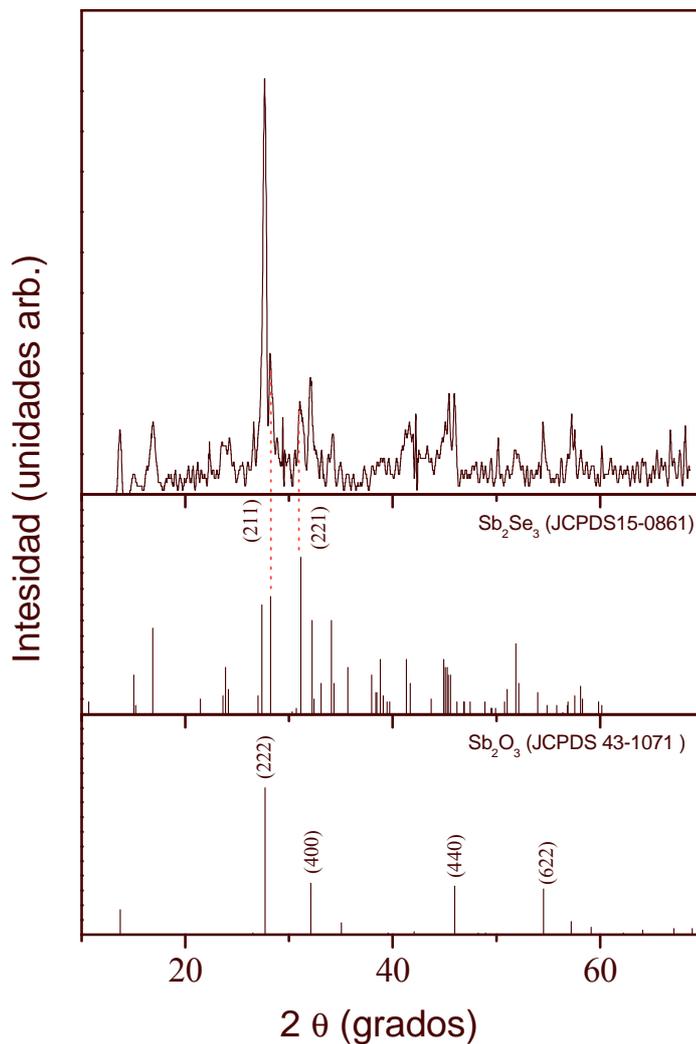
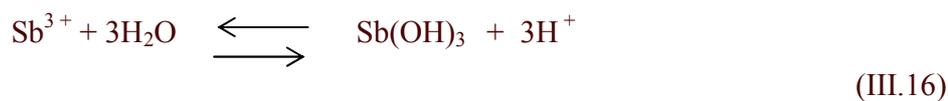


Figura III.3 Patrón de difracción de rayos X de la película delgada (0.4 μm) horneada a 300 °C N₂, 30 min, 300 mTorr.

La presencia del componente Sb₂O₃ en las películas es una consecuencia de la formación de hidróxido insoluble en soluciones acuosas no ácidas del grupo V de iones de metal:





En este caso el amonio_(ac.) en el baño también facilita la formación de hidróxido. Cuando las películas obtenidas se hornean en nitrógeno de 250 a 350°C en presencia de Se, llegan a presentar picos de difracción que corresponden con los reportados en JCPDS 75-1462 del Sb₂Se₃, incluyendo en el tratamiento con poco selenio. En la Figura III.4 se muestra el difractograma de XRD de películas horneadas a 300°C 30 min a 2000 mTorr en N₂ variando la cantidad de selenio de 5, 50 y 80 mg. Los picos que se presentaban debido a Sb₂O₃ ahora están ausentes en el patrón, Figuras III.4 y III.5. Así, pueden convertirse las películas delgadas obtenidas de baños químicos que contienen complejos solubles de antimonio y selenosulfato de sodio a Sb₂Se₃ policristalino a través de un tratamiento post depósito, calentando en presencia de polvo de selenio de 250 - 300°C.

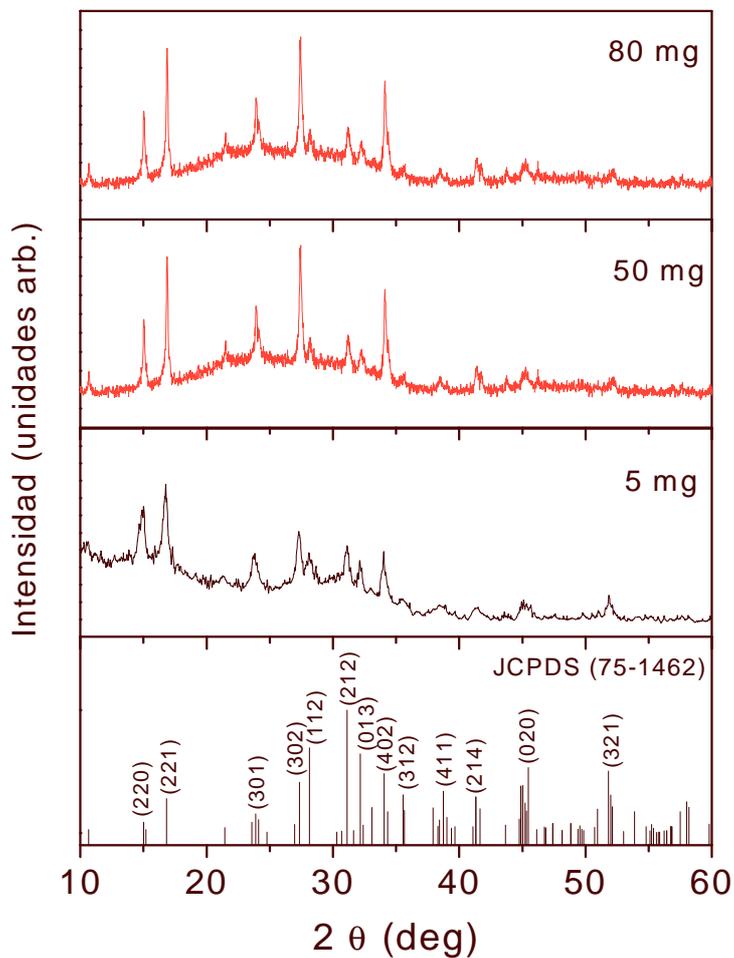


Figura III.4 Patrones de difracción de rayos X de las películas horneadas a 300 °C 30 min, 2000 mTorr, N₂ con 5, 50 y 80 mg de Se.

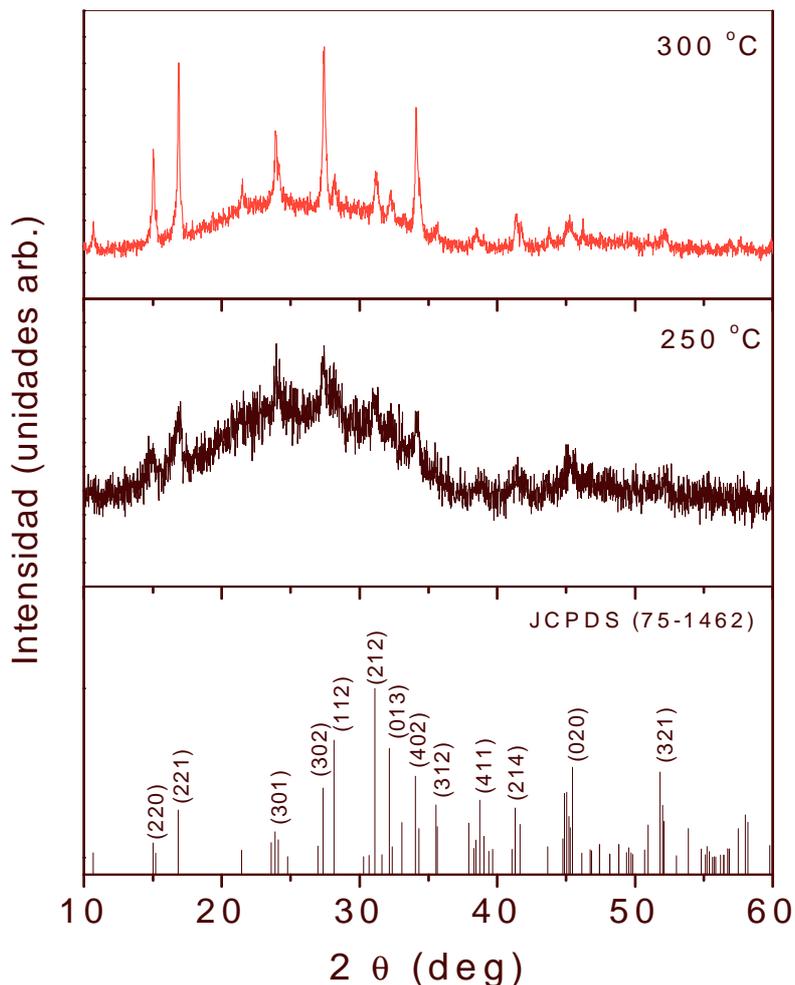


Figura III.5 Patrones de difracción de rayos X de películas horneadas a 250°C y 300°C, 30 min a 300 mTorr en N₂ con 50 mg de Se

Para este caso el tamaño de grano de las películas de Sb₂Se₃ horneadas con 50 mg de polvo de selenio fue calculado aproximadamente 14 nm. Los procesos post-depósito han reforzado la cristalinidad en la mayoría de estas películas delgadas haciendo posible su caracterización por difracción de rayos X [9].

Así, horneando en presencia de selenio ha resultado la conversión de Sb₂O₃ a Sb₂Se₃, en vista de que no hay picos correspondientes de Sb₂O₃ en los patrones de XRD. Se debe mencionar que, excepto en un trabajo simultáneo reportado de este laboratorio, todos los demás trabajos relacionados con este tema sobre película delgada de selenuro de antimonio por el método de baño químico son de estructura amorfa. En este trabajo, se recomienda hornear con

50 mg de selenio debido a que se pueden obtener películas de Sb_2Se_3 sin que haya selenio un exceso de selenio sobre la superficie de las películas y además, aparecen picos de XRD bien definidos.

III.3.3 Morfología de las películas

En las Figuras III.6 - III.8 se muestran las imágenes de AFM (Microscopía de Fuerza Atómica) de la superficie topológica de las películas antes del tratamiento térmico (Figura III.6), después de hornear en nitrógeno a 300°C durante 30 min (Figura III.7) y así mismo después de hornear en presencia de polvo de Se (Figura III.8). Para el caso de la morfología superficial de la película ($0.40\ \mu\text{m}$) sin hornear se observó que es muy homogénea y compacta en la zona estudiada. Las variaciones más grandes de rugosidad sobre la superficie de la película fueron calculadas en $0.227\ \mu\text{m}$ medidos sobre el plano superficial de la película. Las variaciones topológicas fueron medidas mediante la técnica de deflexión.

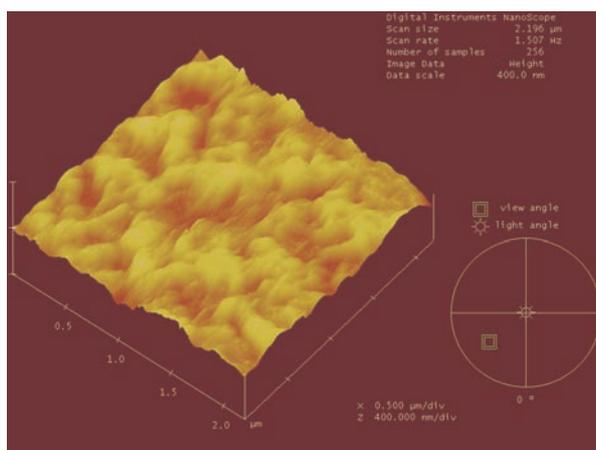


Figura III.6 Imagen de AFM, superficie topográfica de la película ($0.4\ \mu\text{m}$) obtenida del baño a 10°C

La Figura III.7 muestra la topología superficial en la región próxima a la unión con el sustrato de una película de Sb_2Se_3 tratada térmicamente a 300°C en N_2 . Es posible observar la formación de estructuras cristalinas, con granos de cristales de 15 a 30 nm como se calculó a partir de XRD. Este resultado permite considerar al tratamiento térmico utilizado para este material como un procedimiento adecuado para mejorar sus propiedades cristalinas.

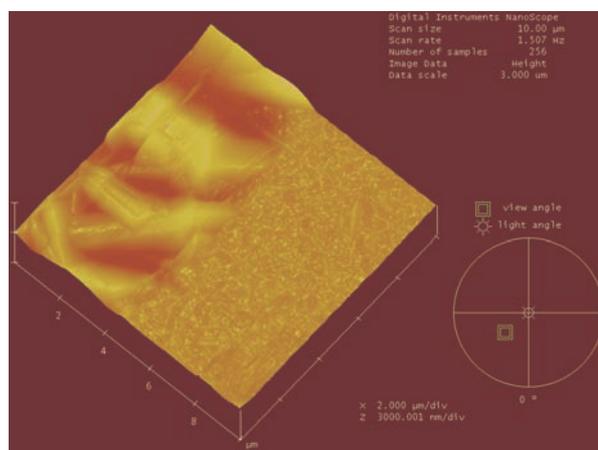


Figura III.7 Imagen de AFM, superficie topográfica de la película de Sb_2Se_3 ($0.4\mu m$) horneada a $300^\circ C$, N_2 30 min

En la Figura III.8 se muestra la superficie topográfica de la película de Sb_2Se_3 horneada con 5 mg de Se a $300^\circ C$ en N_2 . Se observa que la zona estudiada sigue siendo compacta y homogénea.

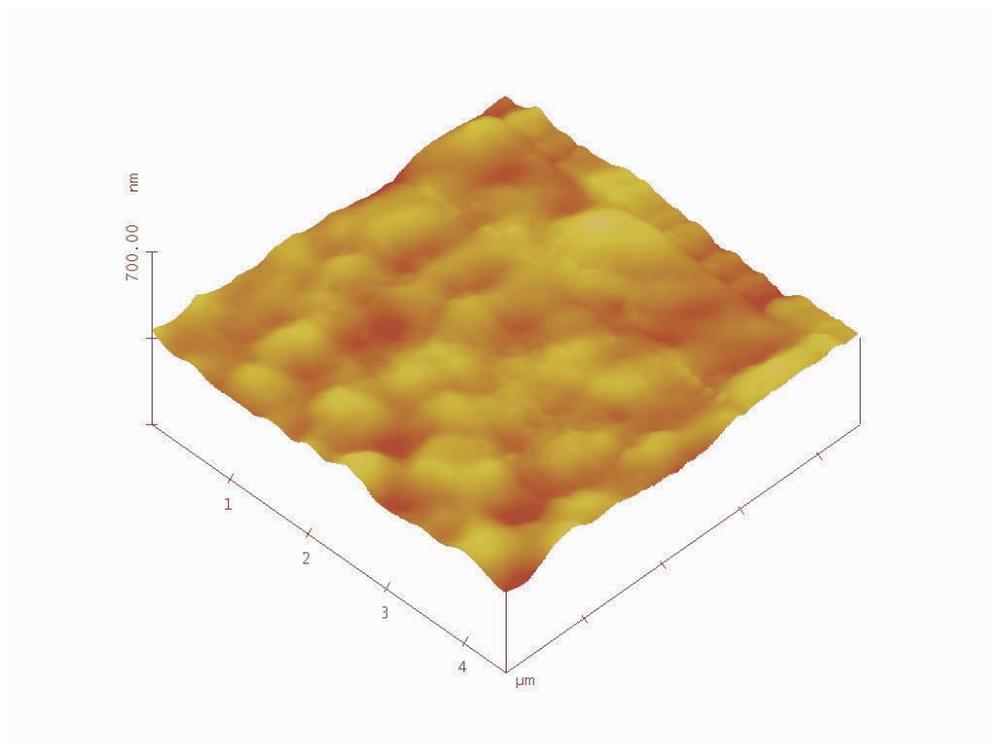


Figura III.8 Imagen de AFM, superficie topográfica de la película de Sb_2Se_3 ($0.4\mu m$) horneada con 5 mg de Se a $300^\circ C$, durante 1 h en N_2 30 min a 2000 mTorr.

III.3.4 Caracterización óptica

En la Figura III.9 se presentan los espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas representativas de Sb_2Se_3 depositadas durante 3 h ($0.13 \mu\text{m}$), 24 h ($0.25 \mu\text{m}$) y 33 h ($0.4 \mu\text{m}$) a 10°C sin hornear. En la transmitancia se observa la absorción bien definida en la región del visible, y reflectancia relativamente baja en las películas.

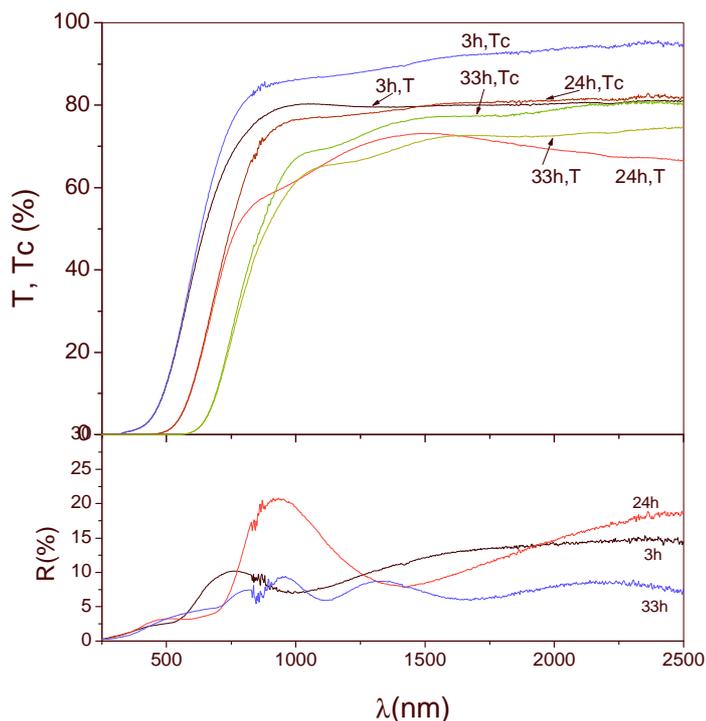


Figura III.9 Espectros ópticos de transmitancia, reflectancia de las películas delgadas del baño obtenidas de 3 h ($0.13 \mu\text{m}$), 24 h ($0.25 \mu\text{m}$) y 33 h ($0.4 \mu\text{m}$) con depósitos a 10°C

En la Figura III.10a se muestra el coeficiente de absorción de la película de Sb_2Se_3 horneada a 300°C , calculados usando la ecuación (II.17). Se observa una región directa y otra indirecta. El análisis de brecha de energía óptica sugiere brecha indirecta de $\sim 1.33 \text{ eV}$ (Figura 3.10c). La contribución de fonones no es muy clara en dicha curva. Este valor de E_g es cercano al valor reportado de 1.1 eV [2]. En la Figura III.10d muestra la curva de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ para brecha directa con valor de 2.41 eV . Los patrones de XRD de la película horneada muestra la presencia de Sb_2O_3 y Sb_2Se_3 en forma cristalina (Figura III .3). La brecha de energía de Sb_2O_3

por ser un óxido transparente se espera mayor de 3 eV. Por esto no se ha asignado el valor de E_g de 2.41 eV a un material específico.

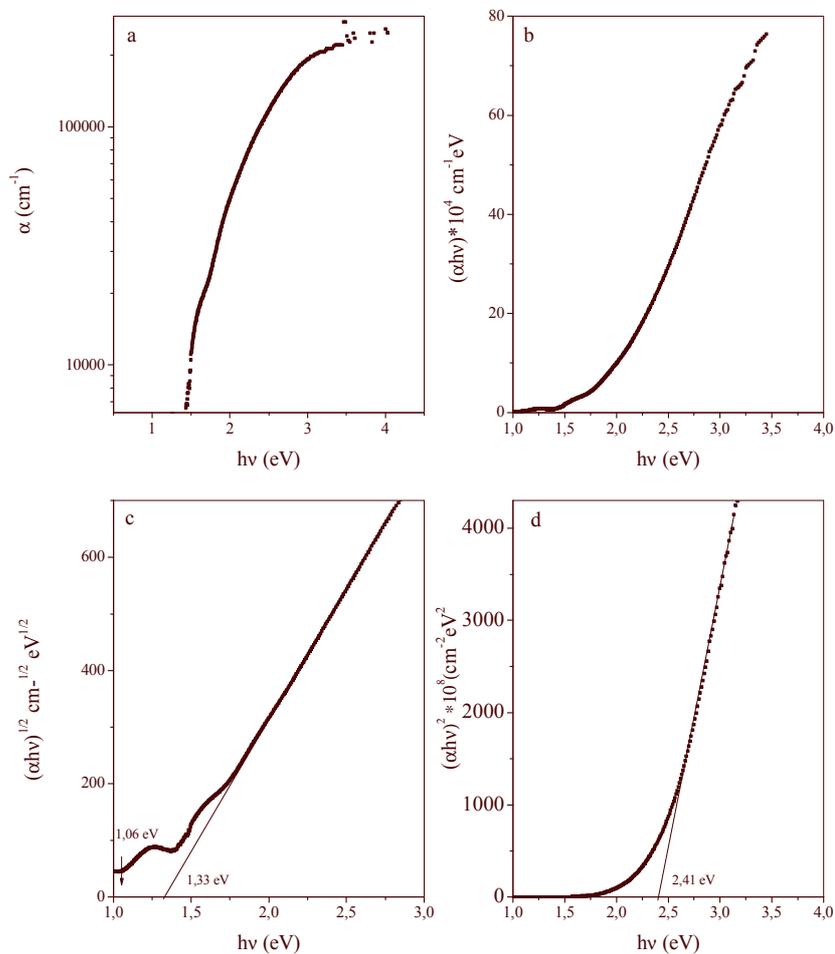


Figura III.10 (a) Curva de coeficiente de absorción y (b) $(\alpha h\nu)$; (c) análisis de brecha de energía indirecta y (d) directa de Sb_2Se_3 ($0.4 \mu m$) horneada a $300^\circ C$ en N_2 300mTorr, 30 min

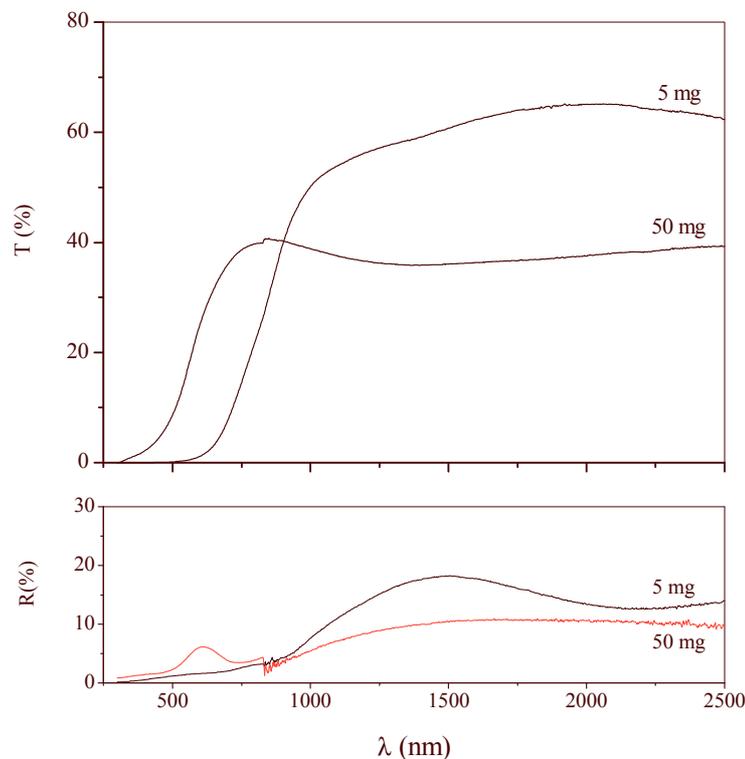


Figura III.11 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia del selenuro de antimonio de $0.4 \mu\text{m}$ horneadas con 5 y 50 mg de Se a 300°C en N_2 300mTorr, 30 min.

De los datos de la transmitancia y reflectancia de las películas de $0.4 \mu\text{m}$ de espesor obtenidos después de hornear con 5 o 50 mg de Se (Figura III.11), se graficó el coeficiente de absorción para evaluar la brecha de energía óptica, Figuras III.12 y III.13. El análisis de brecha de energía ha mostrado que en las curvas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ tienen partes de líneas rectas (III.12c y III.13c). Extrapolando estas líneas al eje x se da la brecha de energía indirecta de ~ 1 eV en ambos casos. La contribución por parte de la energía del fonón es de 0.05 eV. La transmitancia de las películas horneadas con Se a longitudes de onda mayores a la absorción debido a transiciones de banda a banda (brecha de energía) es de alrededor de 40 - 60% (Figura III.11). En el caso de las películas horneadas con 50 mg de selenio, se consideró la pérdida debido a la reflexión difusa considerando las dos reflexiones, difusa y especular se calculó T_{corr} como,

$$T_{corr} = \frac{T\% \times 100}{100 - R_{total}} \quad (III.18)$$

En donde $R_{total} = R\% + R_{difusa}$. Utilizando los valores de T_{corr} , se calcularon los valores de α de acuerdo a la siguiente ecuación,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T_{corr}} \quad (III.19)$$

donde d es el espesor de la película. Estos valores de α fueron utilizados para trazar la curva de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ en la Figura III.12d. Para la película delgada horneada con 50 mg de Se (Figura III.13) se obtiene también una brecha de energía ~ 1.25 eV si se usan valores de $\alpha^{1/2}$ contra $h\nu$ (Figura III.13d). De estos resultados se puede concluir que la absorción es debida a transición permitida indirecta con brecha de energía de 1.0 – 1.2 eV. La brecha de energía reportada para las muestras cristalinas de selenuro de antimonio es 1.1 indirecta o también directa [2].

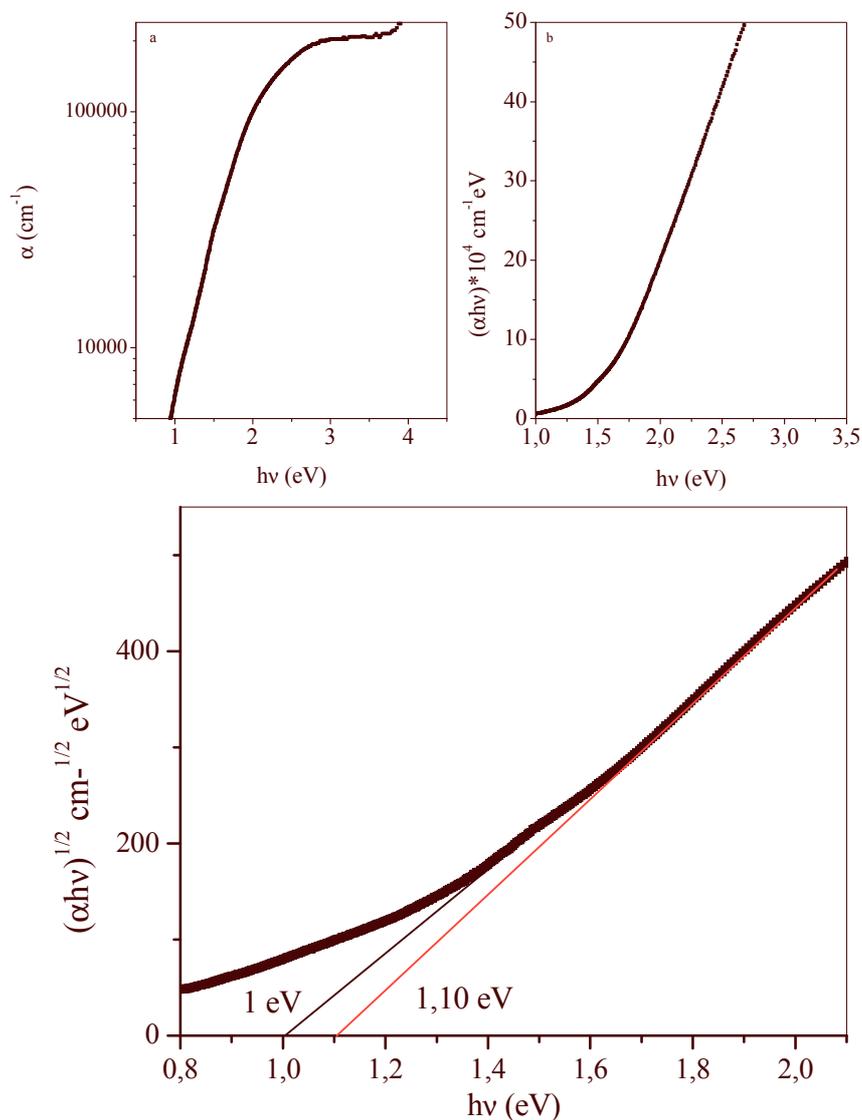


Figura III.12 Curvas de coeficiente de absorción y brecha de energía de selenuro de antimonio de espesor de 0.4 μm formado al hornear la película con 5 mg de Se a 300 °C en N₂ 300mTorr, 30 min

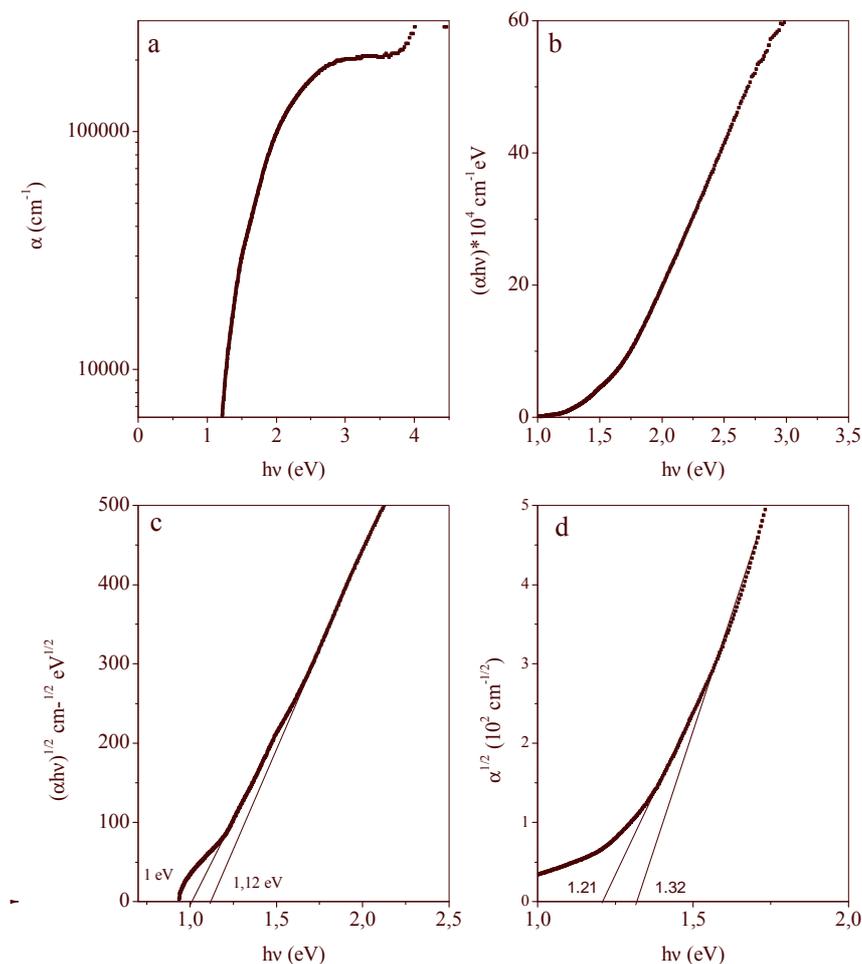


Figura III.13 Curvas de coeficiente de absorción y brecha de energía de selenuro de antimonio de $0.4 \mu\text{m}$ formado al hornear la película con 50 mg de Se a 300°C en N_2 300mTorr, 30 min

III.3.5 Caracterización eléctrica

En la Figura III.14 se presenta la fotorrespuesta de las muestras representativas de películas delgadas tal como se obtuvieron del baño químico a 10°C (33 y 48 h) y horneadas de $250 - 300^\circ\text{C}$. Las películas sin tratamiento térmico así como las horneadas presentan fotosensibilidad. Se aumenta la fotosensibilidad al hornear las películas en N_2 . Este efecto es debido a la transformación de material y al crecimiento del cristal, observado a través de los resultados de XRD.

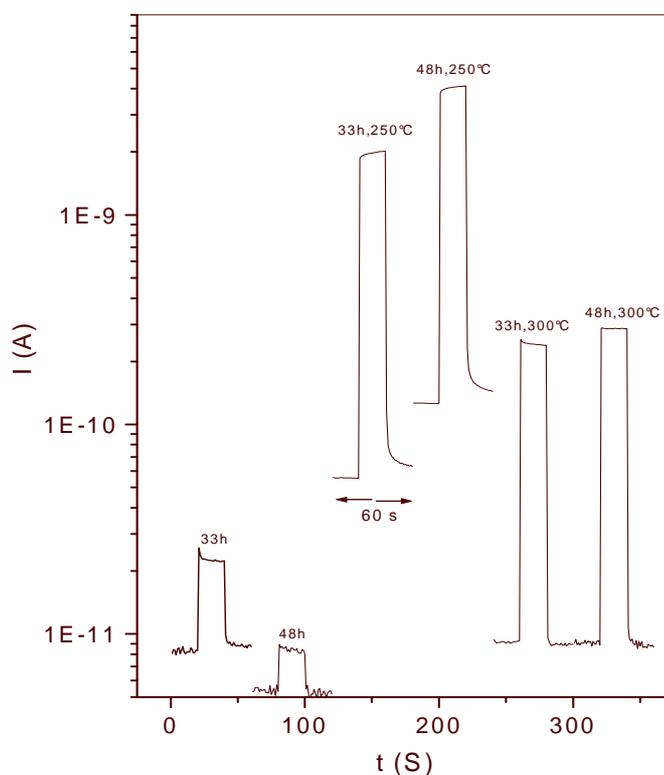


Figura III.14 Fotorrespuesta de las películas depositadas de 33 y 48 h sin hornear, 250 y 300°C, N₂ 30 min 300 mTorr, voltaje aplicado: 100 V

En la Figura III.15 se muestra la fotorrespuesta de películas de selenuro de antimonio de espesores de 0.4 μm . Ésta cambia dependiendo de la cantidad de selenio que se utiliza para el horneado. En la Figura III.15 se observa que cuando se realiza el tratamiento térmico con 5 mg de selenio parecería que existe una impurificación en la película, y en el caso de 50 y 80 mg de selenio se observa que los cambios en corriente son similares en órdenes de magnitud.

Los cálculos de las propiedades eléctricas fueron enfocados a películas horneadas con 50 mg de Se, debido a que bajo estas condiciones, los resultados fueron mejores. La conductividad eléctrica bajo obscuridad es de $\sim 4 \times 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$, y fotoconductividad de $2 \times 10^{-6} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Para evaluar el producto de movilidad (μ) y tiempo de vida de los portadores de carga (τ) de la película se realizó la medición con una radiación monocromática de 636.5 nm usando un filtro de interferencia Oriel. La intensidad de la radiación fue de 37 Wm^{-2} , medida con un piranómetro Eppley. Así, la densidad del fotón incidente fue 1.2×10^{20} fotones $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Considerando el espesor de la película $0.4 \mu\text{m}$, y la absorción óptica de la película delgada, la tasa de absorción de fotones (G) así como la generación de portadores de carga es de $5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. El aumento en la conductividad ($\Delta\sigma$) bajo iluminación, considerando que el exceso de carga fotogenerada en estado estacionario $\Delta n = G \tau$,

$$\Delta\sigma = qG\mu\tau \quad (\text{III.20})$$

es $3.2 \times 10^{-7} (\Omega\text{-cm})^{-1}$. Aquí q es la carga electrónica y un valor estimado para el producto de movilidad-tiempo de vida ($\mu\tau$) es: $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$. Dado que la movilidad de electrones y huecos en Sb_2Se_3 es $\sim 10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [2], el tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados es $\sim 10 \text{ ns}$.

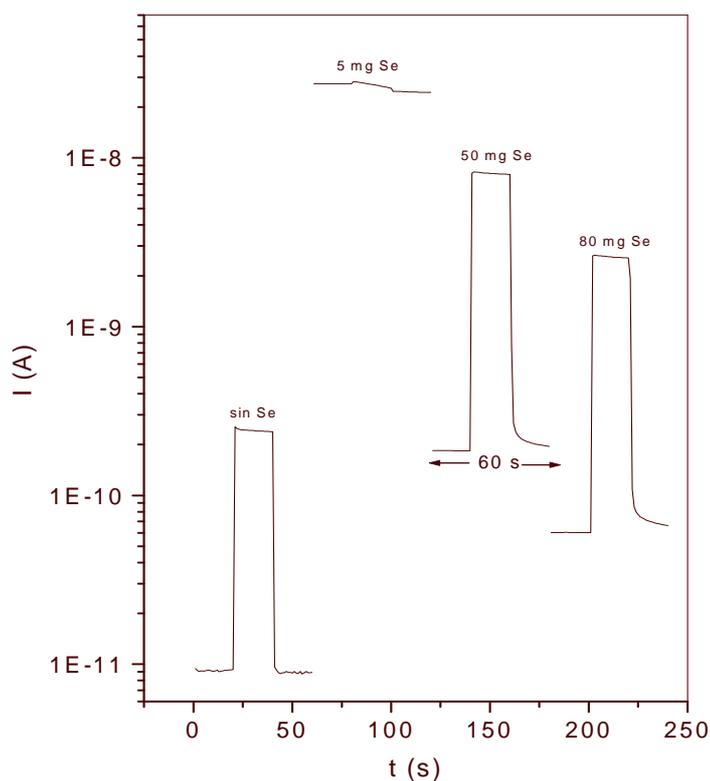


Figura III.15 Fotorrespuesta de películas de Sb_2Se_3 formado por el horneado de la película a 300°C sin Se y con Se (5, 50 y 80 mg), N_2 30 min 300 mTorr; voltaje aplicado; 100 V

III.4 Películas delgadas de Selenuro de Bismuto

III.4.1 Crecimiento de Bi_2Se_3

Las películas depositadas a 30°C durante 24 a 96 h alcanzan espesores de 0.15 – 0.3 μm como se ve en la Tabla 3.1. A espesores de 0.3 μm (96 h), el material empieza a disolverse en el baño químico que lo contiene. Al hornearse a 300°C, los espesores disminuyen solamente en los casos de mayores espesores. Las películas con menores espesores presentan desprendimiento despreciable al hornearse a 300°C. En el cálculo de rendimiento se utilizó el espesor de 0.3 μm , la densidad del Bi_2Se_3 de 7.676 g/cm^3 , y además la masa molar 654.84 g/mol , obteniendo el 40% de rendimiento.

Tabla III.1 Espesores de las películas delgadas de Bi_2Se_3 antes y después de hornearse a 300°C en N_2 a 300 mTorr

Duración de depósito a 30°C (h)	Espesores (μm)
24	0.15
48	0.16
72	0.24
96	0.30
120	0.28
144	0.20

III.4.2 Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas antes y después de hornear están dados en la Figura III.16. En el patrón de la película de espesor 0.3 μm aparecen algunos picos en 2θ con valores de 29.32° y 43.58° que corresponden a los planos (015) y (110), respectivamente, de la estructura hexagonal reportada para el mineral paraganajuatita, con composición Bi_2Se_3 (JCPDS 33-0214), Figura III.16. Un punto importante que se hace notar aquí es que en el caso de películas reportadas anteriormente [68,73] no muestran picos de XRD correspondientes a Bi_2Se_3 en las muestras tal como se obtienen del baño químico. Los patrones de difracción de las películas horneadas a 300°C en N_2 muestran aumento en la cristalinidad, y varios picos de mayores intensidades están presentes, los cuales coinciden con el patrón estándar reportado en JCPDS 33-0214. La estructura cristalina es hexagonal de paraganajuatita con parámetros de red de $a = 4.1396 \text{ \AA}$ y $c = 28.636 \text{ \AA}$. En la Figura III.16

también se ve que cuando el espesor de las películas se incrementa la cristalinidad mejora al hornearse a 300°C, ya que los picos que aparecen en los planos (006), (015) y (110) tienen un crecimiento más pronunciado al aumentarse el espesor. Los tamaños de grano que presentan estas películas al hornearse a 300°C son de 12, 15 y 17 nm para espesores de 0.15, 0.24 y 0.3 μm , respectivamente.

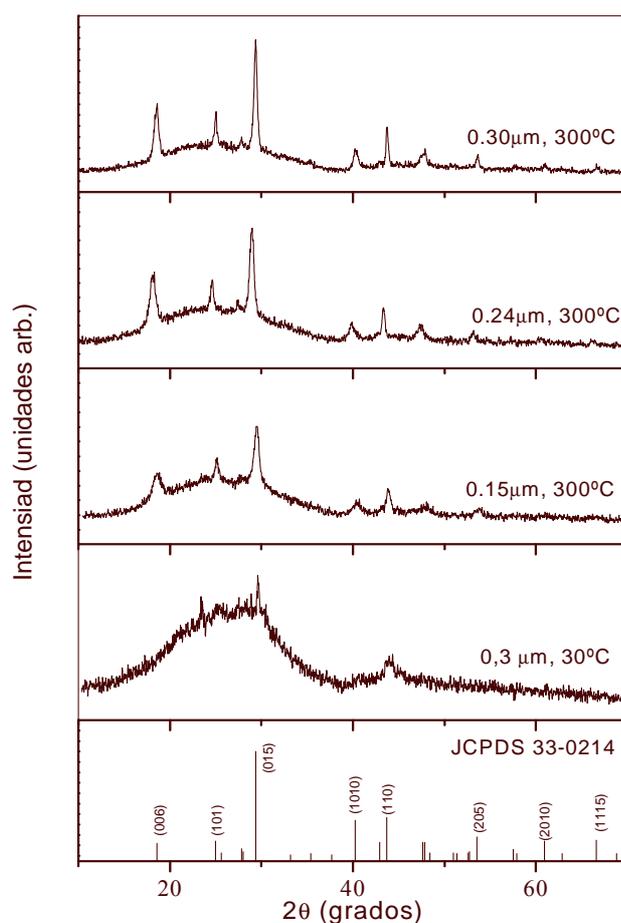


Figura III.16 Patrones de difracción de rayos-X medidos en modo estándar de película de selenuro de bismuto sin hornear y con tratamiento térmico a 300 °C, 1h en N₂ a 300 mTorr

III.4.3 Caracterización óptica

En la Figura III.17 se muestran los espectros ópticos de transmitancia y reflectancia del selenuro de bismuto de espesores de 0.24 μm y 0.30 μm antes y después de hornear a 300°C,

respectivamente. El análisis de brecha de energía hecho en base a los datos de los espectros resulta en las curvas mostradas en las Figuras III.18 y III.19. La caída drástica de α contra $h\nu$ en la Figura 3.18 indica que la brecha es directa. Las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ muestran regiones de líneas rectas, y al extrapolar éstas cortan al eje $h\nu$ a 0.98 eV (Figura 3.18) y 0.68 eV (Figura 3.19), en los casos de películas antes y después de hornear, respectivamente. El valor de E_g disminuye en las películas horneadas. El tratamiento térmico del B_2Se_3 horneado en nitrógeno ayuda a que el semiconductor se forme en fase cristalina de acuerdo a los análisis de XRD, y por lo tanto disminuye su brecha de energía. La ampliación de las brechas de energía con la reducción de tamaño de grano en películas delgadas policristalinas de semiconductores es común y está explicada por el efecto de confinamiento cuántico [68, 119, 134].

En el presente trabajo la brecha de energía en las películas obtenidas es más grande de 0.35 eV, la cual está reportada para el material en monocristal en la referencia [133]. En trabajos anteriores [68] los cuales se basaron en datos de espectros de T_{corr} , [$T_{corr} = 100 T/(100-R)$], han reportado bordes de absorción, ~ 1215 nm debido a la transición directa de las películas con $E_g \sim 1.02$ eV. Ésta fue reportada para las películas de espesores de 0.15 μm horneadas a una temperatura de 200°C, con tamaño de grano de 12 nm. En este trabajo, cuando las películas son horneadas el tamaño de grano aumenta de 12 a 17 nm conforme se incrementa su espesor. Cuando las películas han tenido un tratamiento térmico en un ambiente de nitrógeno durante 1 h se observa que la reflectancia aumenta más del 90% a longitudes de onda de radiación 2500 nm (Figura III.17).

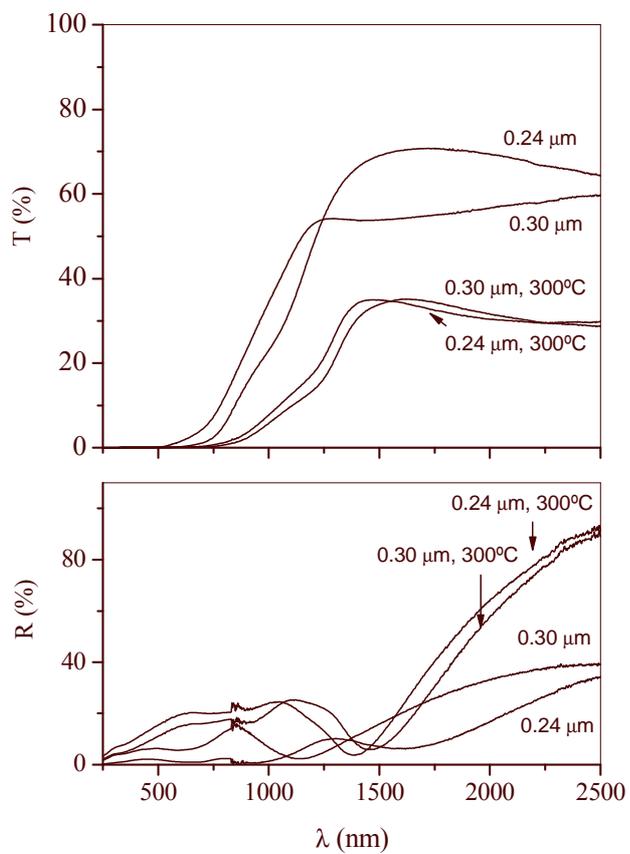


Figura III.17 Espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Bi_2Se_3 antes y después de hornear.

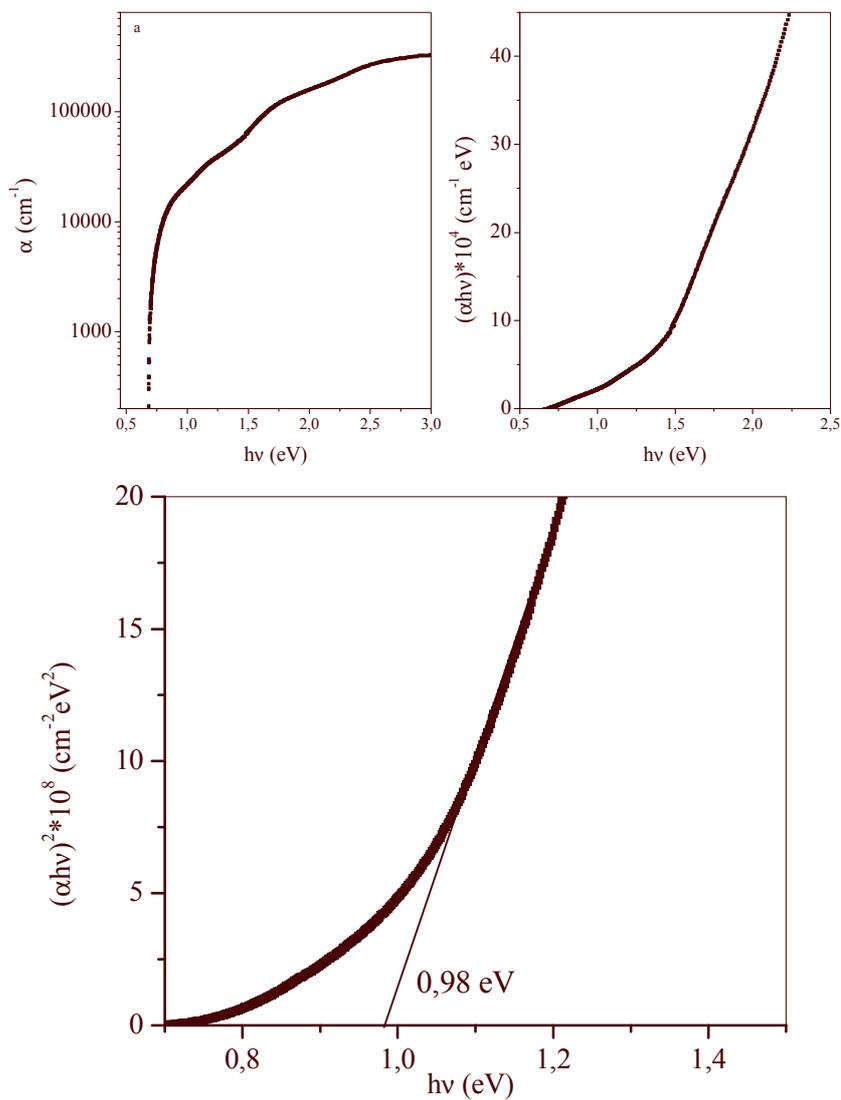


Figura III.18 Curvas de coeficiente de absorción óptica y análisis de la brecha de energía de la película delgada de Bi_2Se_3 ($0.3 \mu\text{m}$) preparada a 30°C .

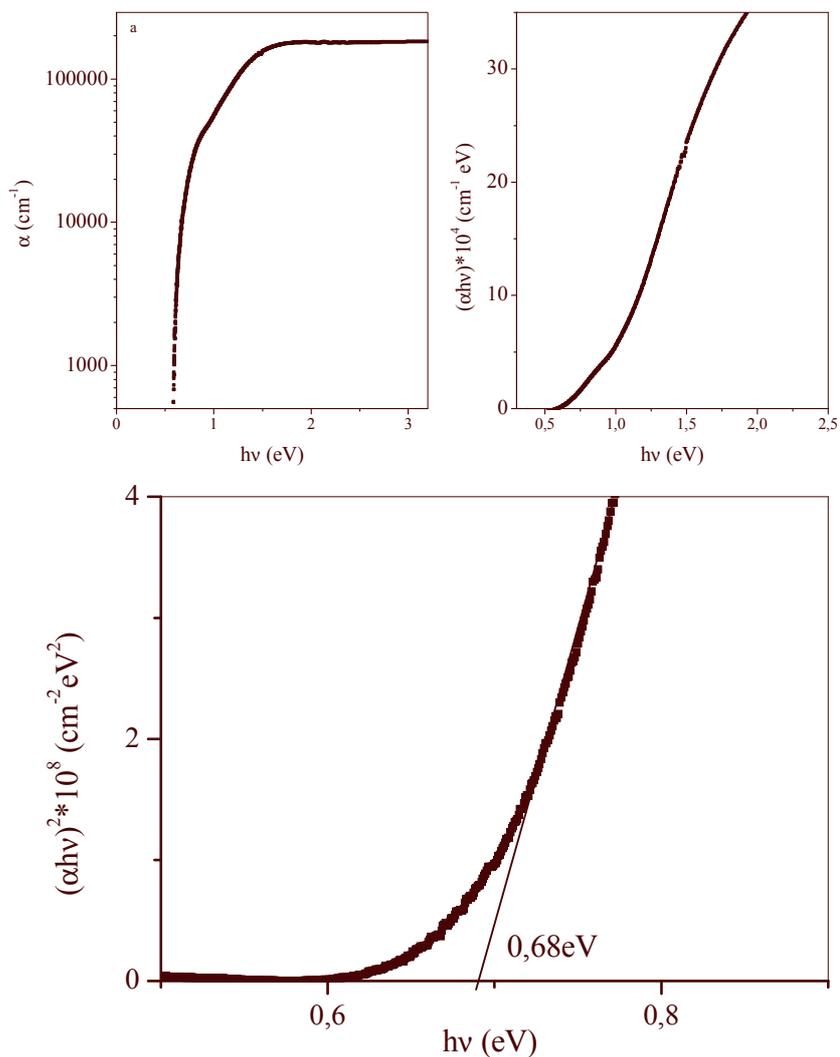


Figura III.19 Curvas de coeficiente de absorción óptica y análisis de la brecha de energía de la película delgada de Bi_2Se_3 ($0.24 \mu\text{m}$) horneada a 300°C durante 1 h en N_2 , 300 mTorr.

III.4.4 Caracterización eléctrica

Las películas de selenuro de bismuto preparadas a 30°C por depósito químico sin hornear presentan muy poca fotosensibilidad, como se ve en la Figura III.20.

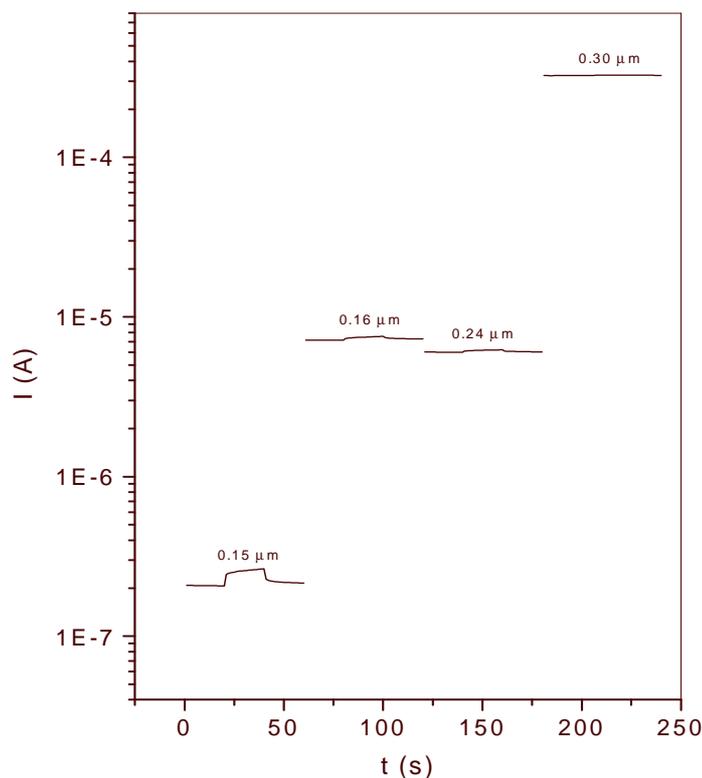


Figura 3.20 Fotorrespuesta de películas de Bi_2Se_3 depositadas a 30°C

De lo anterior se calculó la conductividad eléctrica de las películas de selenuro de bismuto de varios espesores para las muestras sin hornear y con tratamiento térmico en N_2 a 300°C durante 30 minutos y 1 h. En la Tabla III.2 se dan los valores calculados de conductividades. Se observa que para el mayor espesor de $0.3\ \mu\text{m}$ (96 h) horneada 1h da el mayor valor de conductividad eléctrica de $157\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bajo estas condiciones se pueden obtener semiconductores para posibles aplicaciones como materiales termoeléctricos. Todas las conductividades son de tipo-n.

Tabla 3.2 Tabla de conductividades de películas delgadas de Bi_2Se_3 frescas y horneadas a 300°C

Tiempo de depósito (h)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)		
	Bi_2Se_3 depositadas a 30°C	Bi_2Se_3 horneadas 1 h	Bi_2Se_3 horneadas 30 min
24	1.37×10^{-3}	3.19	9.25
48	4.46×10^{-2}	3.22	1.67
72	2.39×10^{-2}	0.60	9.52
96	1.087	157	21.0
120	6.57×10^{-2}	60	5.18
144	1.44×10^{-2}	7.69	25

III.5 Conclusiones

De las películas delgadas del baño químico constituido de sales de antimonio y selenosulfato de sodio se ha encontrado que la película solo exhibe la fase cristalina de Se y al hornea a 300°C en N_2 durante 30 min forma selenuro de antimonio. El horneado a ésta temperatura en presencia de polvo de Se ayuda a transformar el componente Sb_2O_3 también a Sb_2Se_3 . Estas películas presentan brecha de energía indirecta de ~ 1 eV. El análisis de AFM ha permitido mostrar que las películas son compactas tal como se obtienen del depósito químico y después del tratamiento post depósito a 300°C . Las películas muestran fotosensibilidad con y sin tratamiento térmico. Además, se evaluó el producto movilidad-tiempo de vida de las películas policristalinas de Sb_2Se_3 , que es de $\sim 4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}$.

Se obtuvieron películas delgadas de selenuro de bismuto por depósito químico mediante soluciones que contienen N,N-Dimetilselenourea y complejos solubles de bismuto en un baño de pH ~ 2 . Bajo condiciones que han sido descritas se ha calculado el rendimiento de 40%. La cristalinidad de las películas mejora a través de un tratamiento térmico a 300°C . La absorción óptica en las películas muestra un borde de absorción debido a la transición directa de 1 eV a 0.68 eV en el caso de películas sin hornear y después hornear. Las películas son muy conductivas después de hornearse a 300°C , mostrando conductividad tipo n.

CAPÍTULO IV MULTICAPAS CON PELÍCULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

IV.1 Introducción

Los procesos de difusión de iones entre multicapas constituidas por diferentes películas delgadas de calcogenuros de metales, o por películas delgadas de semiconductoras y metales durante tratamientos térmicos han resultado cambios en las propiedades y composiciones de las películas delgadas de calcogenuros [23]. Reacciones en estado sólido entre las multicapas de Bi_2S_3 -CuS y Sb_2S_3 -CuS depositadas por baño químico producen películas delgadas de Cu_3BiS_3 [137] y $CuSbS_2$ [138], respectivamente, con conductividades tipo p. En un trabajo reciente se ha demostrado el uso del último como componente absorbedor en estructuras fotovoltaicas [94].

En tratamientos post-depósitos similares para modificar propiedades de películas semiconductoras intrínsecas a través del horneado en aire a 200°C con una capa de In depositada por evaporación han resultado en re-cristalización y aumento en conductividad tipo n en el caso de CdS-In [139] y las formaciones de n(CdSe:In)- In_2O_3 o n(ZnSe:In)- In_2O_3 en el caso de CdSe-In o ZnSe-In, respectivamente, y de p(CuInSe₂- In_2O_3) [68]. Por otro lado, el horneado de multicapas de Sb_2S_3 -In a 300°C en nitrógeno a 300 mTorr, la película delgada de Sb_2S_3 depositada por el método de baño químico y de In por evaporación al vacío produce películas delgadas de InSb [130]. En trabajos anteriores, los estudios de reacciones entre

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

contactos de metales y películas delgadas amorfas de As_2S_3 [140] se ha mostrado que se forma CuS entre el contacto As_2S_3 -Cu, mientras se forma InAs entre As_2S_3 -In.

Los compuestos III-V como InAs y InSb, debido a la naturaleza de estar integrado por dos elementos, son semiconductores más difíciles de obtener en forma muy pura o con pequeñas cantidades controladas de impureza en comparación con la preparación de elementos semiconductores (como Si, Ga, etc.). De los nueve semiconductores III-V cinco compuestos binarios tienen brecha de energía de transición directa y cuatro de transición indirecta. En la Tabla IV.1 se presentan los valores de E_g de estos compuestos [93], para transiciones directas o indirectas, junto con los parámetros de masa efectiva del electrón (m_e) y masa de huecos, (m_{hl}) en relación a la masa del electrón libre (m), m_e/m , m_{hl}/m , respectivamente, y las movilidades de electrones y huecos.

Tabla IV.1 Propiedades de semiconductores III-V (300 °K) [92, 93, 141]

Semiconductor	E_g (eV)	m_e/m	m_{hl}/m	μ_e (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_h (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
InSb	0.17 D	0.0145	0.40	80 000	1250
InAs	0.36D	0.023	0.40	33 000	460
GaSb	0.72D	0.042	0.40	5 000	850
InP	1.35D	0.077	0.64	4600	150
GaAs	1.42D	0.067	0.082	8 500	400
AlSb	1.58I	0.12	0.98	200	420
AlAs	2.13I	-----	75-294	-----
GaP	2.26I	0.82	0.60	110	75
AIP	2.43I	-----	-----	60	450

La importancia de los compuestos III-V surge principalmente de sus propiedades eléctricas, esto depende del número de portadores capaces de transferir carga, y las características de la red, la cual determina la brecha de energía y las movilidades. Los compuestos de indio, InAs y InSb, son adecuados para uniones operando a bajas temperaturas. Los compuestos III-V tienen brechas de energía adecuadas y altas movilidades de carga y presentan importantes efectos fotoeléctricos y electroluminiscentes. Actualmente los detectores de InGaAs son ampliamente utilizados en aplicaciones de comunicaciones de largo alcance. En

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

el caso de aplicaciones para visión nocturna, se emplean materiales como el $Hg_xCd_{1-x}Te$, InAs y InSb, que tienen brechas de energía estrechas.

En el presente trabajo, se han depositado películas delgadas de sulfuro de arsénico por el método de baño químico y se investigó la formación de InAs al evaporar una capa de In sobre las películas de As_2S_3/As_2O_3 . En este capítulo se reportaron los resultados de la caracterización de estas películas. El procedimiento aquí reportado ofrece un método relativamente barato, simple y conveniente para producir compuestos III-V de película delgada para aplicaciones en celdas solares.

Para concluir la tesis, en el capítulo también se incluyen resultados donde se ha estudiado la factibilidad del uso de algunas de películas desarrolladas de compuestos V_2VI_3 , como componentes en estructuras fotovoltaicas, (sección IV.3).

IV.2 Películas delgadas de As_2S_3/As_2O_3 -In

IV.2.1 Depósito de las películas delgadas

Las películas delgadas de espesor de 0.3 μm obtenidas del baño químico reportadas en el Capítulo II sección II.2.2, fueron utilizadas aquí como sustratos para depositar indio por evaporación.

Éstas fueron colocadas en un soporte metálico mantenido sobre un crisol de molibdeno. La distancia entre el crisol y los sustratos fue de 14 cm en una unidad de evaporación térmica. La cantidad de indio a evaporar fue colocada (5, 16 o 50 mg) en el crisol. Después de evacuar la cámara a una presión de 10^{-6} mbar, el crisol fue calentado para evaporar completamente el indio. Cuando se llevó a cabo la evaporación la película era suave, por lo que no era conveniente la medición del espesor de las películas en la unidad Alfa Step 100. Utilizando la geometría del depósito se estimaron los espesores de 6 nm, 20 nm y 60 nm para las cantidades de 5, 16 y 50 mg, respectivamente, de indio evaporado sobre películas de As_2S_3/As_2O_3 .

El compuesto InAs cristaliza en una estructura zinc blenda con constante de red de 0.60584 nm, con brecha de energía de 0.36 eV a 300 K y 0.42 eV cuando es extrapolado a 0 K [92]. Este material se aplica en detectores de radiación infrarrojo operando en modo fotovoltaico, ya que ofrece ventajas sobre detectores fotoconductivos de PbSe o PbS [142]. La formación de InAs proviene del depósito de capas de As_2S_3 -In o de la combinación de As_2S_3/As_2O_3 -In, por la reacción:

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS



Usando las densidades de masa de As_2S_3 (3.4 g/cm^3) o de As_2O_3 (3.7 g/cm^3), In (7.3 g/cm^3) y de InAs (5.8 g/cm^3) y la masa de la fórmula respectiva [143] se puede determinar que para las reacciones con 100 nm de películas de As_2S_3 o As_2O_3 necesitarán alrededor de 40 o 60 nm de películas de indio, respectivamente. Estos cálculos dan los espesores de 95 nm y 152 nm para películas de InAs formadas de 40 nm y 60 nm, respectivamente, de películas de In. En este caso, donde las películas delgadas tal como se obtienen del baño químico son de composición mixta del sulfuro y óxido de As, el requerimiento de indio para la reacción en multicapas con In (As_2S_3/As_2O_3 -In) sería considerado como intermediario de las películas delgadas de As_2S_3 o As_2O_3 . De esta manera, una reacción completa de As_2S_3/As_2O_3 de 300 nm de espesor requerirá un espesor de 150 nm de In; la película delgada producida tendría un espesor cercano a 330 nm. En la geometría de depósito utilizada, se ha determinado que la evaporación de 50 mg de In sería suficiente para un espesor de 150 nm. Para estudiar la evolución de la reacción química también fueron evaporadas cantidades más pequeñas de In: 5 mg y 16 mg sobre películas de As_2S_3/As_2O_3 .

IV.2.2 Horneado de las películas en aire y N_2

Las muestras de las películas de As_2S_3/As_2O_3 -In fueron horneadas en aire y en nitrógeno a 250°C durante 30 minutos cada una. El horneado en aire fue hecho en un horno Lindberg mientras que el horneado en nitrógeno fue realizado en un horno de vacío High Vacuum Equipment Riverton. Para hornear en N_2 , la cámara fue evacuada a 20 mTorr con las muestras dentro y posteriormente el nitrógeno fue introducido para aumentar la presión hasta 400 mTorr, antes de elevar la temperatura del horno a 250°C . El flujo de nitrógeno fue mantenido durante 30 minutos después de haber logrado la temperatura deseada. Al término de ese tiempo se dejó enfriar el horno hasta $\sim 70^\circ\text{C}$ para retirar las muestras.

IV.2.3 Caracterización

La caracterización estructural por el método de XRD de las películas fue realizada en un Difractómetro de Rayos X Rigaku D-Max 2000 con radiación Cu- K_α para registrar los patrones

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

de difracción en modos estándar y de ángulo rasante. Además, la caracterización óptica de transmitancia y reflectancia a 5° de inclinación fue realizada en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV 3101 PC haciendo incidir la luz por el lado de la película. En este trabajo las mediciones se hicieron desde 2500 a 250 nm. La referencia para medir la transmitancia fue el aire y para la reflectancia fue un espejo de aluminio. Las propiedades eléctricas se midieron pintando dos electrodos de plata de 5 mm de longitud x 5 mm de separación sobre la superficie de las películas y midiendo en un multímetro Keithley 619 y fuente de voltaje programable Keithley 230 aplicando 10 V. Se mantuvo la muestra 20 s en oscuridad y otros 20 s bajo iluminación utilizando una lámpara de 1 kWm^{-2} de tungsteno-halógeno, y por último 20 s sin iluminación para ver el decaimiento de la corriente en oscuridad.

IV.2.4 Resultados y Discusión

a) Caracterización estructural

En la Figura IV.1 se presentan los patrones de difracción de rayos X (XRD) medidos en modo de ángulo rasante de 1.5° de las películas de $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{O}_3$ -In horneadas a 250°C en aire y en N_2 a una presión de 400 mTorr. La cantidad de In evaporado fue de 5, 16 y 50 mg. Las anotaciones en las curvas como 5N, 16N o 5A, 15A, etc., indican las cantidades de In (mg) evaporadas y el ambiente, N_2 (N) o aire (A), en que las multicapas fueron horneadas. Los patrones de XRD observados para las muestras coinciden con el patrón estándar reportado para InAs en PDF 73-1986, Figura IV.1(a). Así, se puede ver la formación de InAs en todas las películas independientemente del ambiente de horneado (aire o nitrógeno). Los patrones (Figura IV.1b) de las películas horneadas en N_2 presentan también un pico de menor intensidad a 2θ de 27.46° , lo cual puede corresponder a la reflexión del plano (109) de sulfuro de indio, In_2S_3 con estructura tetragonal (PDF 25-039). De manera similar el pico débil observado a 2θ de 32.8° (Figura IV.1c) puede ser asignado a la reflexión del plano (110) de In_2O_3 (PDF 22-0336) con estructura rombohédrica (hexagonal). Los picos que corresponden a As_2S_3 o As_2O_3 (vea Figura II.1) están ausentes en los patrones de difracción de las muestras.

En las Figuras IV.2 y IV.3 presentan los patrones de XRD para las películas de 50N y 50A respectivamente, medidas en ángulo rasante de 0.2° , 0.5° , y 1.5° , así como en modo estándar θ - 2θ . Los patrones de In_2S_3 (PDF 25-0390) y In_2O_3 (PDF 22-0336) también están dados en las Figuras, tomando en cuenta los componentes menores de In_2S_3 y In_2O_3 ,

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

respectivamente, en las películas. Los picos observados están en las mismas posiciones como aparecen en la Figura IV.1 y por lo tanto son las mismas asignaciones como se discutió anteriormente. Para la película de 50N la intensidad relativa del pico de XRD que corresponde al plano cristalino (109) de In_2S_3 respecto al pico de XRD (111) de InAs es: 0.2° de incidencia, 0.3; 0.5° de incidencia, 0.15; y 1.5° de incidencia, 0.05. Esto confirma que la capa de In_2S_3 está estratificada sobre una capa de InAs. En el caso de la película 50A, Figura IV.3, la intensidad relativa del pico de XRD para el plano (110) del In_2O_3 con respecto al pico de XRD (220) de InAs es: al ángulo de incidencia 0.2° , 0.3; incidencia 0.5° , 0.25; e incidencia 1.5° , 0.15. La variación en este caso es menos drástica. Incluso, en la medición del patrón de XRD en el modo estándar, el pico de In_2O_3 está claramente visto. Esto sugiere que la película formada como un resultado del horneado de As_2S_3/As_2O_3 -In en aire es un compuesto de película InAs/ In_2O_3 , en el cual los componentes están uniformemente distribuidos a través del espesor de la película.

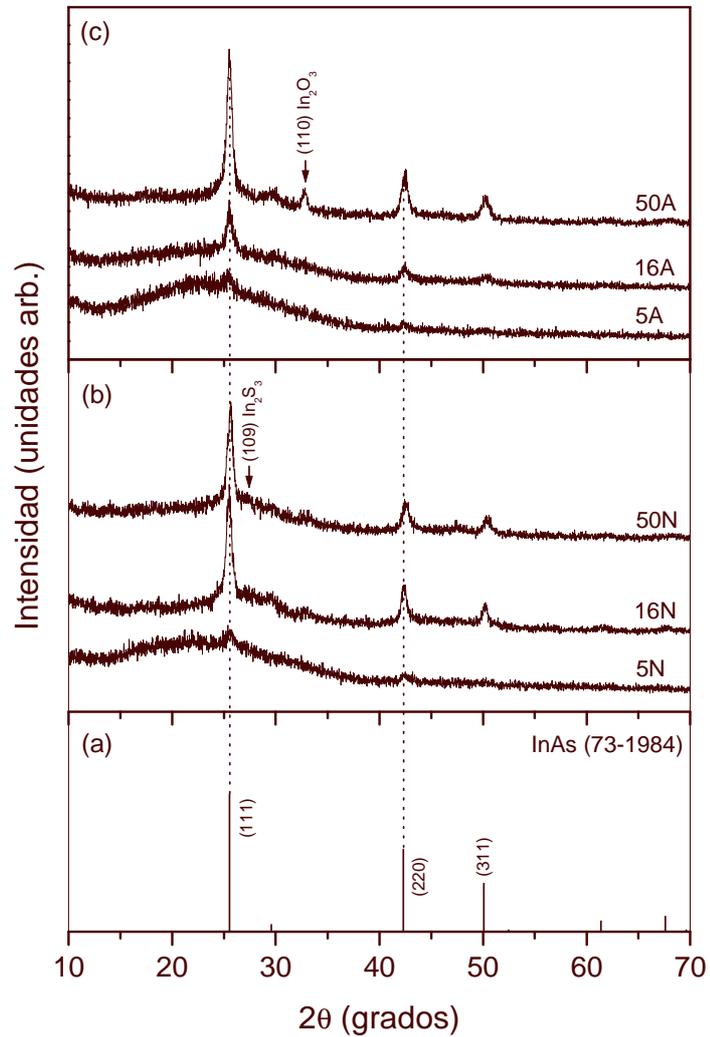


Figura IV.1 Patrones de difracción de rayos X, Cu- $K\alpha$: (a) PDF estándar de InAs; de multicapas de As_2S_3/As_2O_3 -In después de hornear a $250^\circ C$ durante 30 min en (b) nitrógeno, 300 mTorr -5N, 16N, 50N- y (c) aire -5A , 16A y 50A

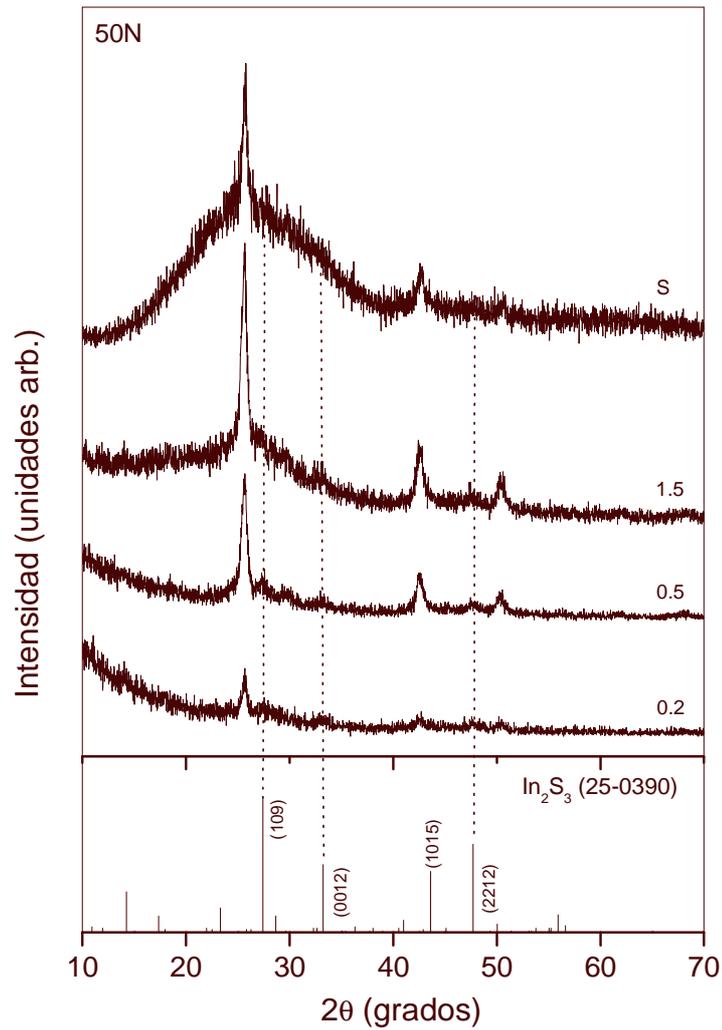


Figura IV.2 Patrones de difracción de rayos X ($Cu-K\alpha$) registrados a diferentes ángulos de incidencia (0.2, 0.5 y 1.5°) y en modo estándar (S) para películas delgadas formado al hornear una capa de As_2S_3/As_2O_3-In en nitrógeno (50N) a 250°C

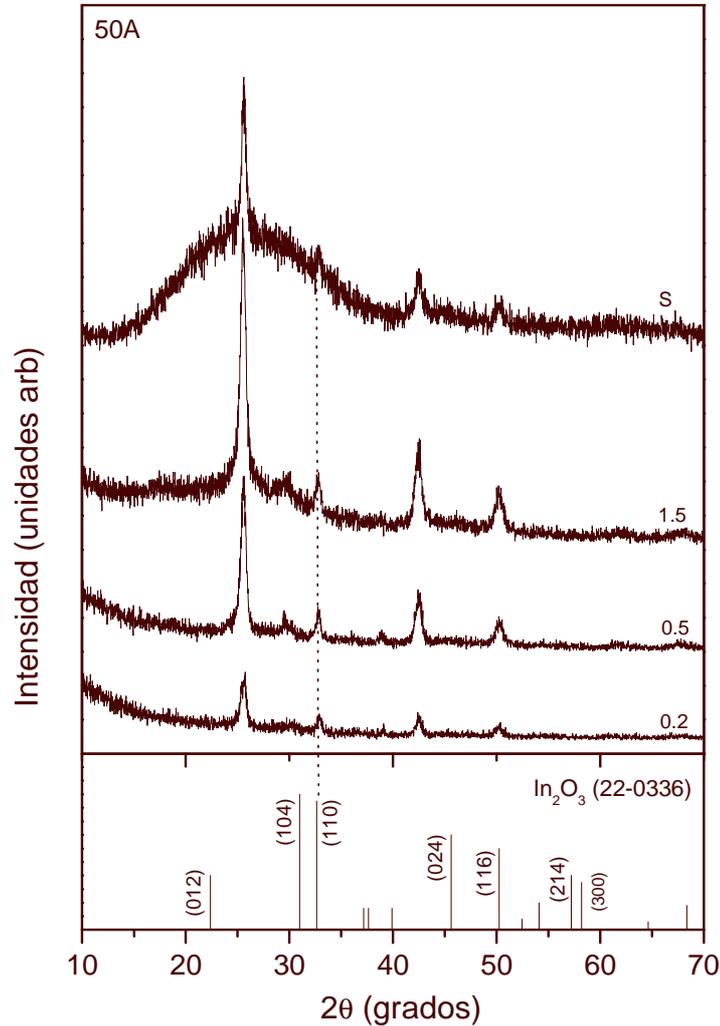


Figura IV.3 Patrones de XRD registrados a diferentes ángulos de incidencia de rayos X ($Cu-K\alpha$) y en modo estándar (S) para las películas con componente de InAs formado al hornear una capa de As_2S_3/As_2O_3-In en aire (50A) a $250^\circ C$

b) Caracterización óptica

En la Figura IV.4 (a) se presentan los espectros ópticos de transmitancia y reflectancia de las películas de 16N, 16A y 50A, junto con las curvas de T_{corr} . En la Figura IV.4 (b) se muestran las curvas de reflectancia especular de las películas. Es obvio en las curvas de T_{corr} que la absorción óptica se encuentra en longitudes de onda en la región de 2000-2500 nm para estas películas. Este comportamiento es diferente que en el caso de películas de As_2S_3/As_2O_3 (sin tratamiento térmico y As_2S_3 horneadas) mostradas en el Capítulo II, en donde la absorción

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

óptica aparece en longitudes de onda menor de 700 nm. La transmitancia óptica de muestras de As_2S_3/As_2O_3 con capas de In (15 y 50 mg) sin hornear es menor del 10% a través de la región espectral, y la reflectancia mayor al 60%. Hornear a 250°C en ambas atmósferas, aire y nitrógeno, la capa de indio reacciona con el As_2S_3/As_2O_3 . Los valores de T_{corr} , son mayores a 85% a longitudes de onda de alrededor de 2500 nm, y se muestra la ausencia de un metal en las capas después de la reacción. Esto está confirmado con los patrones de difracción de rayos X, Figura IV.1-IV.3. Las flechas indican las regiones de los espectros que corresponden a brechas de energía.

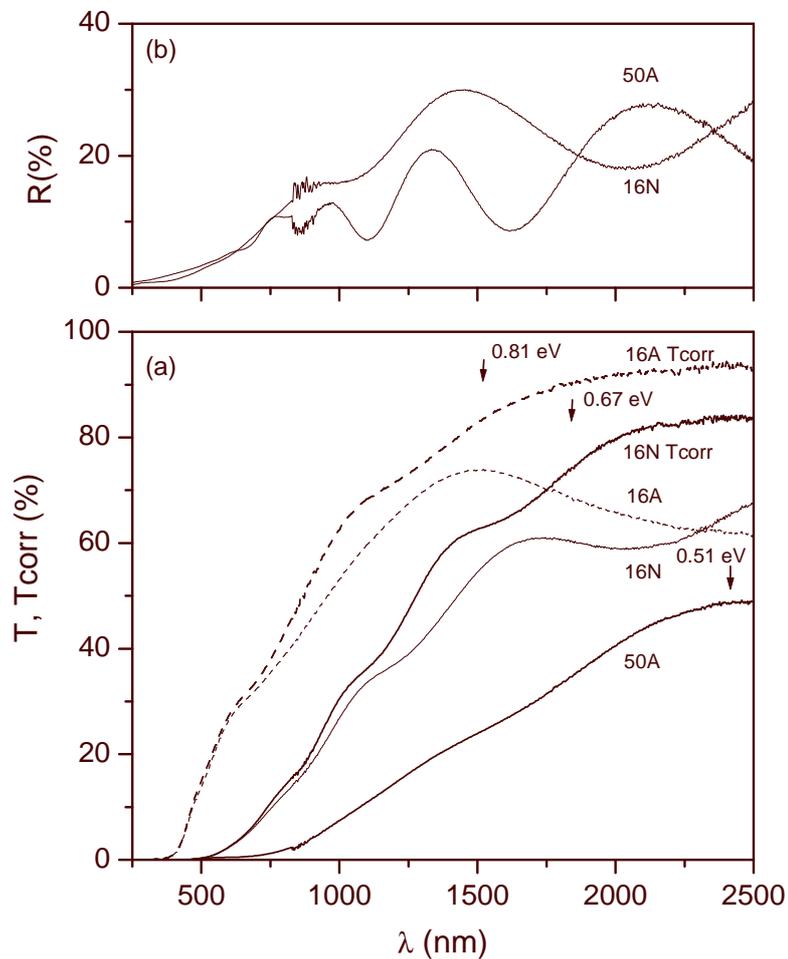


Figura IV.4 Gráficas de transmitancia óptica (T), reflectancia(R) y transmitancia corregida (T_{corr}) para las películas delgadas formadas al hornear capas de As_2S_3/As_2O_3 -In en aire (16A, 50A) o nitrógeno (16N) a 250°C usando en la evaporación 16 o 50 mg de In

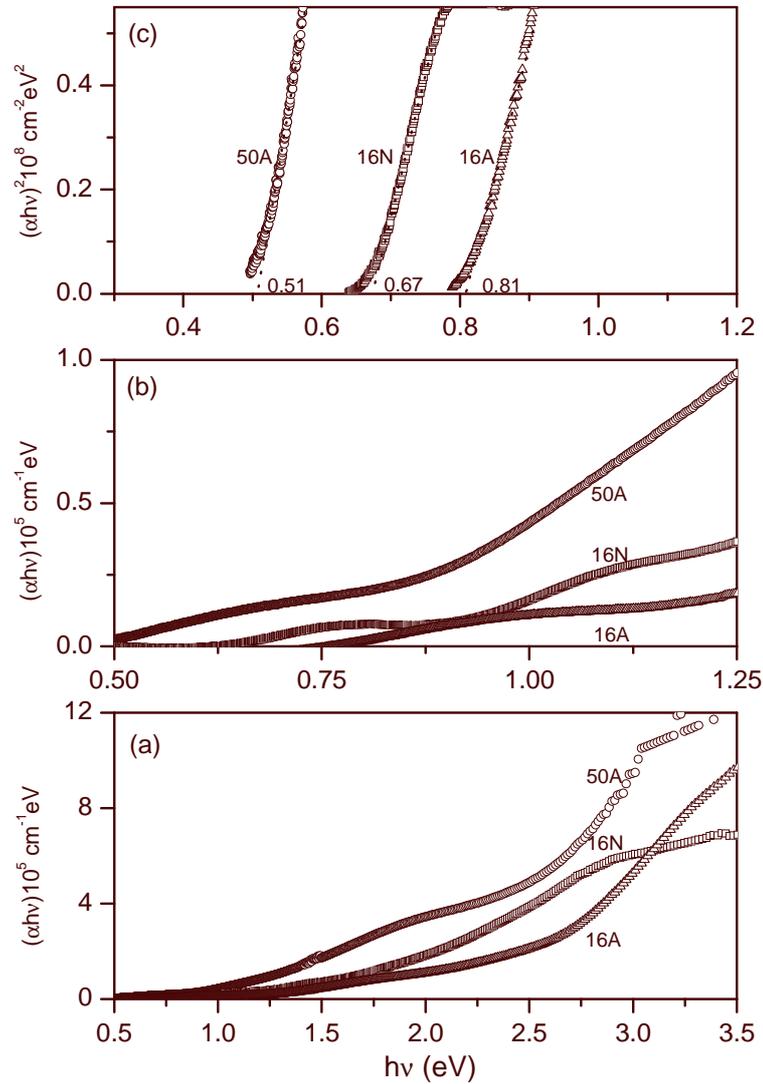


Figura IV.5 Gráficas de: (a) $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para películas delgadas de InAs formado al hornear a 250°C capas de $\text{As}_2\text{S}_3/\text{As}_2\text{O}_3\text{-In}$, con diferentes espesores de In que corresponden a 16 o 50 mg de In evaporado, en aire (16A, 50A) o nitrógeno (16N); (b) la misma gráfica en la región del cercano infrarrojo de energías del fotón; y (c) gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ para las películas

Las curvas de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ evaluada de los espectros de transmitancia y reflectancia, están dadas en la Figura IV.5 (a). El coeficiente de absorción de las películas en la región del visible ($\approx 2 \text{ eV}$) es 10^5 , y 10^4 cm^{-1} en el cercano infrarrojo ($< 0.7 \text{ eV}$), descrito en la Figura IV.5 (b). El valor de la brecha de energía del InAs cristalino reportado es 0.36 eV , y del análisis de la brecha de energía óptica está dada para la región de baja energía en la Figura IV.5

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

(c). Las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ que se presentan en la Figura IV.5 (c) sugiere E_g de 0.51 eV para la muestra 50A, 0.67 eV para la muestra 16N y 0.81 eV para 16A.

La confiabilidad de estos valores estimados está mostrada en las gráficas de T_{corr} en la Figura IV.4(a): los valores corresponden aproximadamente a la longitud de onda donde la absorción óptica está ubicada en cada caso. La desviación de este valor de brecha de energía del reportado para el material cristalino está comprendido en términos de efectos de confinamiento cuántico en granos policristalinos de 10-30 nm en el componente de InAs de las películas, estimado del análisis de los picos de XRD.

c) Caracterización eléctrica

En las Figuras IV.6 y IV.7 se muestran las mediciones de la respuesta de la fotocorriente aplicando un voltaje de 10 V. También se incluyen las características de I-V para $V = -20$ V a $+20$ V, midiendo en obscuridad y bajo iluminación. Las siguientes son las observaciones:

- Todas las películas son fotosensibles. Los electrodos de plata presentan comportamiento óhmico en un intervalo de voltaje amplio solamente en el caso de películas de mayor espesor. En el caso de 10 V aplicado para realizar las mediciones de fotorrespuesta, podría suponerse un contacto óhmico cercano en todos los casos.
- La presencia de la fase de In_2O_3 en las películas, que resulta por el horneado en aire, causa un aumento en la conductividad eléctrica: los niveles de corriente son dos órdenes de mayor magnitud tanto en obscuridad como bajo iluminación (fotocorriente) en las muestras de 50A comparado con 50N. Se sabe que el $In_2O_3:Sn$ (óxido de estaño indio-ITO) es un recubrimiento transparente conductivo con alta conductividad eléctrica de $10^3-10^4 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ [144] y que en la subestequiometría del material (In_2O_{3-x}), la conductividad eléctrica puede ser relativamente alta, $10^{-2}-10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Esto último ha sido discutido en el caso de las películas de multicapas de CdSe-In [145] y CdS-In [139], horneadas en aire de 200 - 250°C. Una capa de In_2O_{3-x} con conductividad $\approx 400 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ se ha observado en estos casos durante el horneado de las capas en aire a 250°C. Horneado en nitrógeno lleva a la formación de In_2S_3 , como se observa en los análisis de XRD, en el cual anteriormente no se han reportado conductividades altas. Por lo tanto, el InAs dominaría la conductividad eléctrica de las muestras horneado en

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

nitrógeno. De las Figuras IV.6 y IV.7, la conductividad de la capa de InAs-In₂O₃ de la muestra 50A es $\approx 5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y que la de la capa de InAs-In₂S₃ de la muestra 50N es dos órdenes menor, $\approx 0.05 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

- La formación de InAs está favorecida en comparación con el In₂O₃. En películas compuestas formadas en aire que involucran cantidades reducidas de indio (5A, 16A), la corriente eléctrica y por lo tanto la conductividad eléctrica son menores alrededor de dos órdenes de magnitud, comparadas con aquéllas formadas al hornearse en nitrógeno. Se ha visto en los resultados de XRD para estas muestras que la formación de InAs precede el In₂O₃; los picos de XRD de In₂O₃ no son apreciables para las muestras 5A y 16A. Al calentar las películas en aire para producir InAs, el oxígeno es incorporado en las fronteras de grano, las cuales aumentan la barrera de potencial de inter-grano, impidiendo el transporte de carga. Esto reduciría la conductividad eléctrica, comparado con el InAs formado en nitrógeno (5N, 16N).

En un artículo de 1968, la densidad de carga de $\approx 10^{24} \text{m}^{-3}$ y la movilidad del electrón de $0.3 \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ han sido reportados para InAs en películas delgadas formadas por evaporación térmica y horneadas a temperaturas de alrededor de 300°C [146]. Así la conductividad eléctrica de tales películas es $\approx 500 (\Omega\text{-cm})^{-1}$. La movilidad del electrón para la película cristalina en bulto de InAs es $3.3 \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [92]; y la concentración de portadores de carga (a 300 K) evaluada para el material intrínseco para una brecha de energía de 0.36 eV es solamente 10^{21}m^{-3} lo cual sugiere que la conductividad eléctrica de InAs intrínseco es $\approx 5 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Sin embargo, un valor de $0.05 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para la muestra 50N obtenido aquí puede ser aceptado como un valor confiable para la conductividad de InAs. Ha sido establecido a través de modelos teóricos apoyados por experimentos que la movilidad de portadores de carga y de ahí la conductividad eléctrica en materiales policristalinos puede ser menor por uno o varios órdenes de magnitud debido al oxígeno quimisorbido en las fronteras de grano [147]. La presencia del oxígeno quimisorbido en las películas bajaría la corriente en oscuridad (conductividad) así como la fotocorriente, pero la fotosensibilidad que es la razón de cambio de la corriente en oscuridad sería más grande [148]. En algunos casos la quimisorción de oxígeno utiliza los electrones fotogenerados, que así causarían que la fotocorriente disminuyera con el tiempo, como se observó en el caso de la muestra 5A en la Figura IV.7. En muestras donde el oxígeno quimisorbido ya existe en la región de inter-grano con el potencial negativo asociado, los

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

huecos fotogenerados neutralizarían el potencial negativo. Esto conduciría a un aumento en la movilidad de electrones y de ahí un aumento de la fotocorriente durante la iluminación, como se observó para las muestras 16A y 50A y en todos los casos de InAs producido a través de calentar en nitrógeno (Figura IV.6).

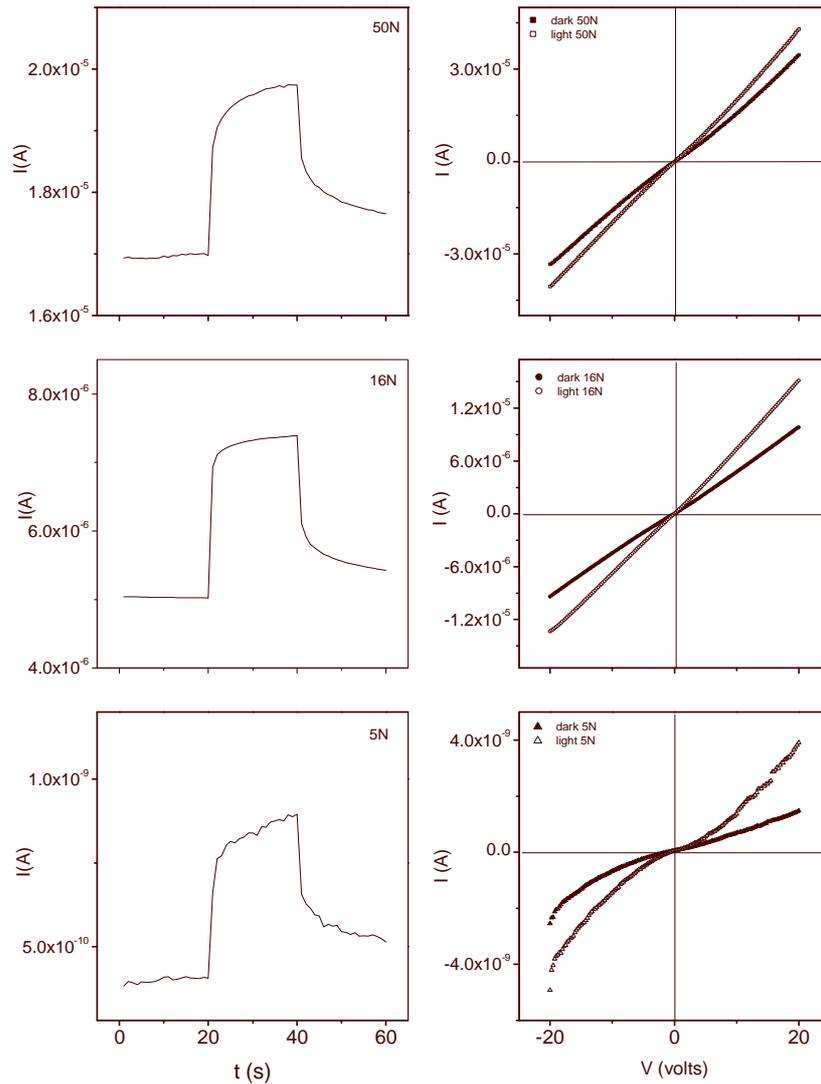


Figura IV.6 Fotorrespuesta aplicando 10 V a las películas con componente InAs formado al hornear capas de As_2S_3/As_2O_3 -In en nitrógeno a 250 °C, usando 5, 16 y 50 mg de In en la evaporación. Al lado derecho de la gráfica están las curvas de I-V de las películas correspondientes.

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

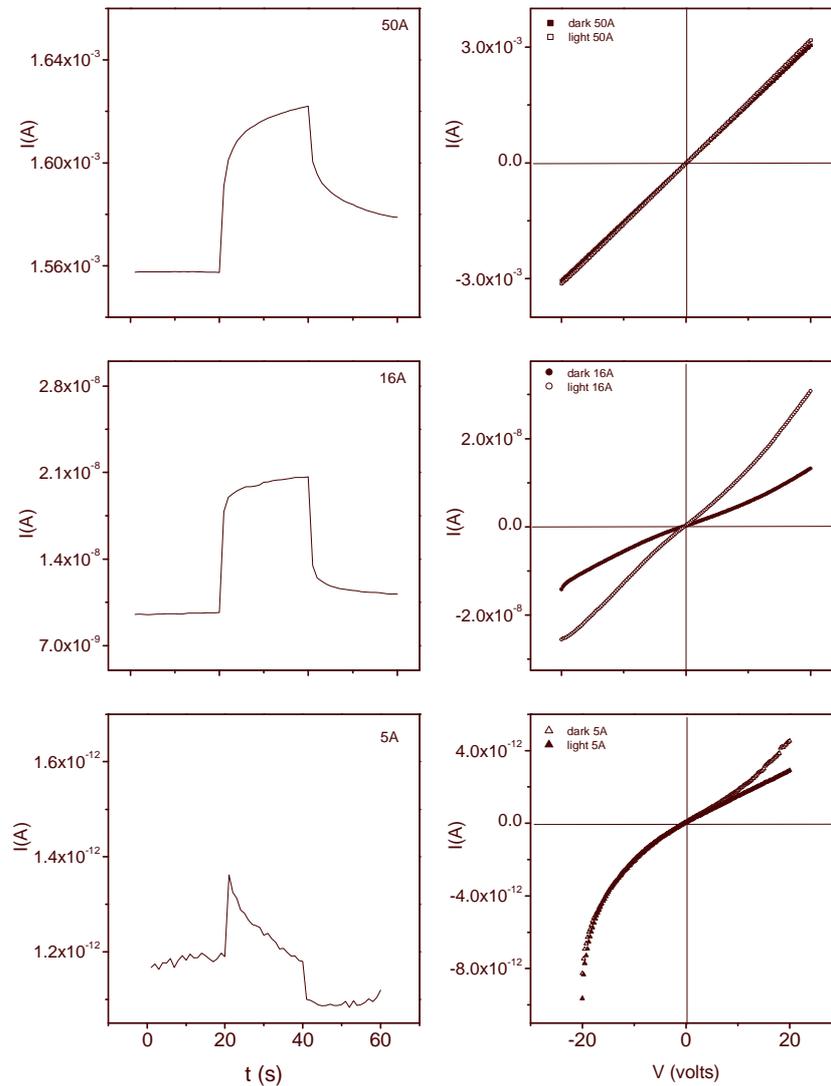


Figura IV.7 Fotorrespuesta aplicando 10 V de las películas de componente InAs formado al hornear capas de As_2S_3/As_2O_3-In en aire a 250 °C usando 5, 16 y 50 mg de In en la evaporación. Al lado derecho de la gráfica están las curvas de I-V de las películas correspondientes.

IV.2.5 Conclusiones

El depósito de una capa de indio por el método de evaporación sobre películas delgadas de As_2S_3/As_2O_3 y el subsecuente horneado, a 250°C en aire o nitrógeno, da como resultado la formación del InAs como una fase cristalina dominante. La brecha de energía del material formado es 0.5 – 0.8 eV, dependiendo de las condiciones de horneado. La conductividad

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

eléctrica de la película de InAs formada es $0.05 (\Omega\text{-cm})^{-1}$, menor en comparación con el $5 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para el InAs intrínseco. Para la película compuesta de InAs-In₂O₃, la conductividad observada es $\approx 5 \cdot 0.05 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, pero se le atribuye al In₂O₃ el cual se formó con el InAs. Los resultados de XRD y las mediciones eléctricas indican que una película compuesta por As₂S₃/As₂O₃-In es horneada en aire o nitrógeno el producto formado de inmediato es el InAs. La formación de In₂O₃ ocurre cuando el compuesto As₂S₃/As₂O₃ es horneado en aire y de In₂S₃ cuando se hornea en nitrógeno, cuando el In se encuentra en exceso.

IV.3 Formación de estructuras fotovoltaicas involucrando películas delgadas de Sb₂S₃ y Bi₂S₃

En el presente trabajo, para investigar la aplicación de las películas delgadas de compuestos V_2VI_3 en celdas solares se desarrollaron las siguientes estructuras fotovoltaicas.

A: $\text{SnO}_2\text{:F}/(p_2)\text{Cu}_x\text{Sb}_y\text{S}_z/(p_1)\text{Sb}_2\text{S}_3/(n)\text{CdS:In}$

B: $\text{Acero inoxidable}/(p_2)\text{Cu}_3\text{Bi(S/Se)}_3/(p_1)\text{Sb}_2\text{S}_3/(n)\text{- CdS:Cl}$

IV.3.1 A.

Se diseñó una estructura de semiconductor tipo-p/ CdS:In, como se muestra en el esquema de la Figura IV.8. Esta estructura fue desarrollada con los siguientes depósitos y tratamientos post-depósitos para obtener las diferentes capas.

(p₂)CuSbS₂: Se depositó una película delgada de CuS siguiendo el procedimiento reportado en la referencia [23], de un baño químico mantenido a 60°C durante 4 h sobre un substrato de vidrio con recubrimiento de conductor transparente de SnO₂:F (~ 25 Ω). Enseguida se depositó una película delgada de Sb₂S₃ durante 2 h a 10°C, utilizando el baño químico reportado en la referencia [59]. Las multicapas fueron horneadas en nitrógeno a 300°C y 300 mTorr durante 1 h para convertir las capas de Sb₂S₃-CuS a un compuesto ternario de Cu_xSb_yS_z como se ha reportado en las referencias [59, 138]. Este material tiene conductividad tipo-p con valores de entre 10^{-4} a $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este material ha sido utilizado como componente absorbedor en las celdas solares [94].

P₁-Sb₂S₃: Sobre la capa de p-CuSbS₂ generado tal como se mencionó arriba se depositó una película delgada de Sb₂S₃ utilizando el baño reportado en la referencia [59] a 10°C durante 1 h. En base a la conductividad intrínseca de Sb₂S₃ de $10^{-13} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ para $E_g \sim 1.8$ eV y el valor

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

medido de 10^{-7} - 10^{-8} ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹ de películas delgadas se puede considerar el material Sb_2S_3 por depósito químico como ligeramente tipo-p.

n-CdS: Se depositó una película delgada de CdS utilizando el baño químico que contiene citratocadmio(II) y tiourea como está reportado en la referencia [23] depositando durante 5 h a temperatura de 60°C. Finalmente se depositaron electrodos de indio evaporando 7 mg en el crisol por evaporación térmica de In sobre la superficie de la estructura ya formada, usando una máscara de acero inoxidable. La estructura formada fue horneada a 300°C en nitrógeno a 300 mTorr durante 30 min para que la parte de indio en contacto con CdS se difunda en la red de CdS y forme CdS:In con conductividad tipo n. Se espera que la parte de indio de arriba sirva como contacto para mediciones de la celda. La estructura obtenida se representa en la Figura IV.8.

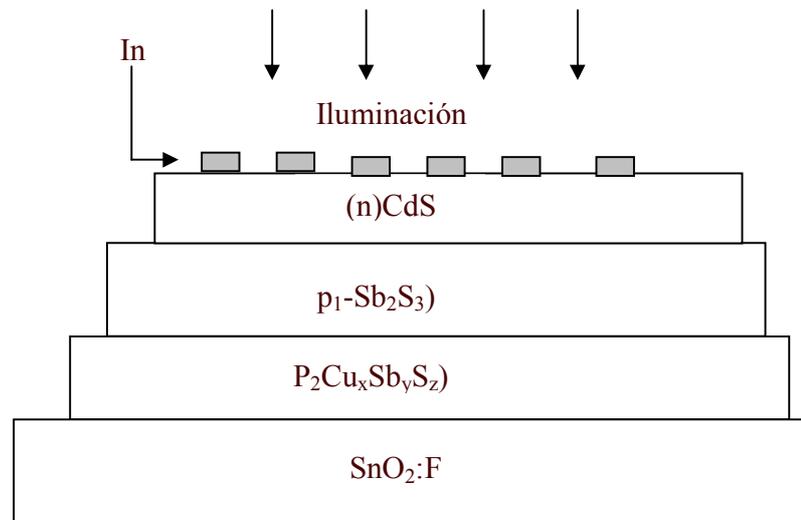


Figura IV.8 Esquema de la celda: $SnO_2:F/(p_2)Cu_xSb_yS_z/(p_1)Sb_2S_3/(n)CdS:In$ iluminada por arriba

Para realizar las mediciones de voltaje y corriente, se hizo un mapeo tomando en cuenta algunos puntos de la celda donde se evaporó el In. Se utilizó la ecuación (IV.2) para calcular los parámetros J_{SC} y V_{OC} . Los puntos fueron numerados para diferenciar mejor el resultado como lo muestra la Figura IV.9. La celda fue iluminada por abajo con una intensidad de 1000 W/m^2 .

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

$$I = -I_L + I_0 \left(e^{\frac{q(V-IR_s)}{Ak_B T}} - 1 \right) + \frac{V}{R_p} \quad (IV.2)$$

Aquí I_L es la corriente generada por la iluminación, I_0 es la corriente de saturación en la polarización inversa, V es el voltaje aplicado externo, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta ($\approx 300K$), R_s y R_p son las resistencias en serie y en paralelo en la unión, A es el factor de idealidad. Cuando $V = 0$, $I \approx -I_L$, que es la corriente a corto circuito y además cuando $I = 0$, se obtiene el voltaje a circuito abierto $V = V_{oc}$.

Cabe mencionar que la ecuación anterior es válida para celdas con uniones p-n, y se puede decir que ésta nos puede proporcionar resultados cercanos a los valores verdaderos de la celda.

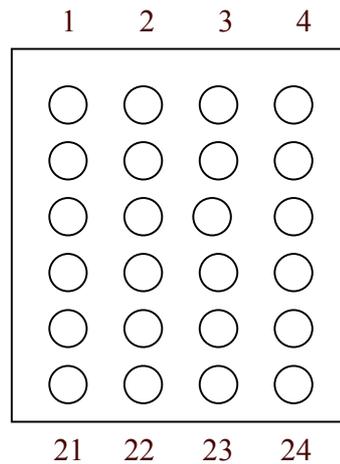


Figura IV.9 Representación de la celda con In evaporado

IV.3.1 B.

$p_2-Cu_3Bi(S/Se)_3$: Se depositó una película delgada de Bi_2S_3 de un baño químico reportado en la referencia [23] durante 90 minutos sobre acero inoxidable a temperatura ambiente ($\sim 26^\circ C$). Posteriormente, se depositó otra película delgada de CuS de un baño reportado en [23] a temperatura de $\sim 26^\circ C$ durante 1 h. Consecutivamente se depositó una capa de $Cu_{2-x}Se$ de un baño reportado en la referencia [23] a $\sim 26^\circ C$ durante 30 minutos. Estas capas depositadas se hornearon en nitrógeno a $300^\circ C$ a 10 Torr durante 30 min, para obtener el absorbedor tipo p.

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

(p₁)Sb₂S₃: Se depositó una capa de Sb₂S₃ del baño químico reportado en [59] durante 1 h a 10°C sobre el absorbedor obtenido p₂-Cu₃Bi(S/Se)₃.

CdS:Cl: Después se depositó una película delgada de CdS del baño reportado en la referencia [23] a 60°C durante 3h sobre las capas ya formadas de p₂-Cu₃Bi(S/Se)₃- (p₁)Sb₂S₃. La estructura obtenida se sometió a un tratamiento con HgCl₂ (0.01 M) durante 15 min y se trató térmicamente en aire a 200 °C durante 15 min. Este tratamiento convierte el CdS con conductividad tipo-n, debido a la incorporación de Cl, CdS:Cl. En un trabajo anterior se ha reportado [23] que este tratamiento en HgCl₂ aumenta la conductividad en CdS convirtiendo a CdS:Cl (tipo-n) $\approx 10 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Se pintaron electrodos de plata sobre la celda formada para las mediciones de corriente-voltaje. En la Figura IV.10 se muestra el esquema que representa a la celda formada.

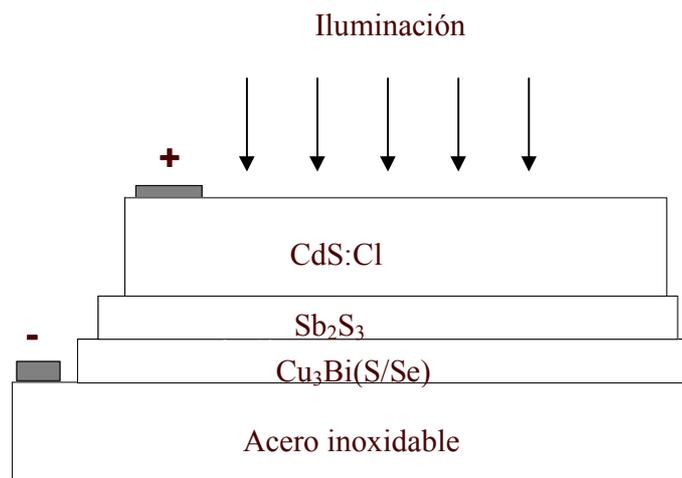


Figura IV.10 Esquema de la estructura fotovoltaica B, la iluminación fue por arriba

IV.3.3 Resultados y Discusión

a) *Estructura fotovoltaica A:* En las mediciones de la estructura se presenta el punto 5 con voltaje de V_{OC} 0.5 V e J_{SC} 0.1 nA, y el punto 14 V_{OC} de 0.38 V y y de J_{SC} 9.4 nA. En algunos puntos no se observaron lecturas (punto 9, 10 y 22).

Tabla IV.2 Datos calculados de voltaje y corriente de la celda solar

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE $InAs$ Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

Puntos de la celda	V_{OC} (volts)	J_{SC} (nA)
1	0.42	0.32
2	0.47	0.44
3	0.41	0.35
4	0.10	0.043
* 5	0.5	0.10
6	0.05	0.03
7	0.16	0.23
8	0.10	0.03
9	--	--
10	--	--
11	0.09	4
12	0.34	2.2
13	0.2	0.36
* 14	0.38	9.4
15	0.22	0.33
16	0.34	1.06
17	0.26	0.35
18	0.16	0.18
19	0.11	0.76
20	0.0004	39
21	0.28	9.6
22	--	--
23	0.15	4.1
24	0.28	4

Se realizó un análisis de la característica $I-V$ del punto 14, y se presenta en la Figura IV.11.

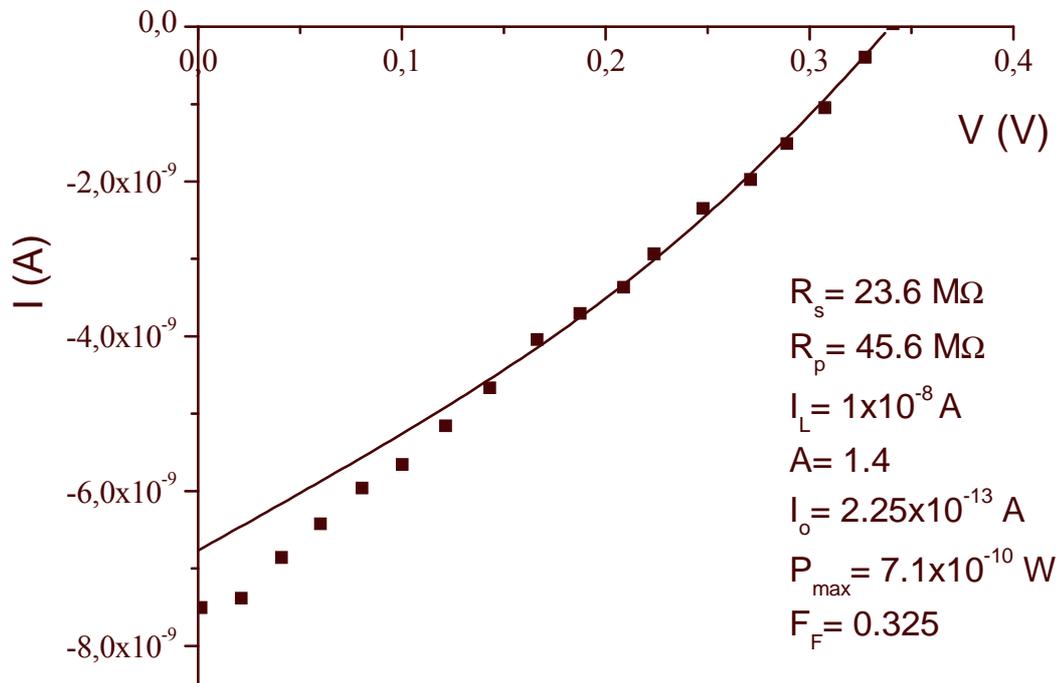


Figura IV.11 Curva I - V de la celda, en el punto de medición 14 de la Tabla 4.2 (la línea continua representa valores teóricos, los cuadros representan valores experimentales)

De los resultados se obtienen los siguientes valores $R_s = 23 \text{ M}\Omega$, $R_p = 45.6 \text{ M}\Omega$, $I_o = 2.25 \times 10^{-13}$, $I_L = 1 \times 10^{-8} \text{ A}$, $A = 1.4$, $FF = 0.325$ y $P_{\max} = 7.1 \times 10^{-10} \text{ W}$.

b) Estructura fotovoltaica B

En la Figura IV.12 se muestra la curva de I - V en obscuridad y bajo iluminación de la celda, mostrando valores de V_{OC} de 250 mV y J_{sc} de $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ medidos en una area de 1 mm^2 .

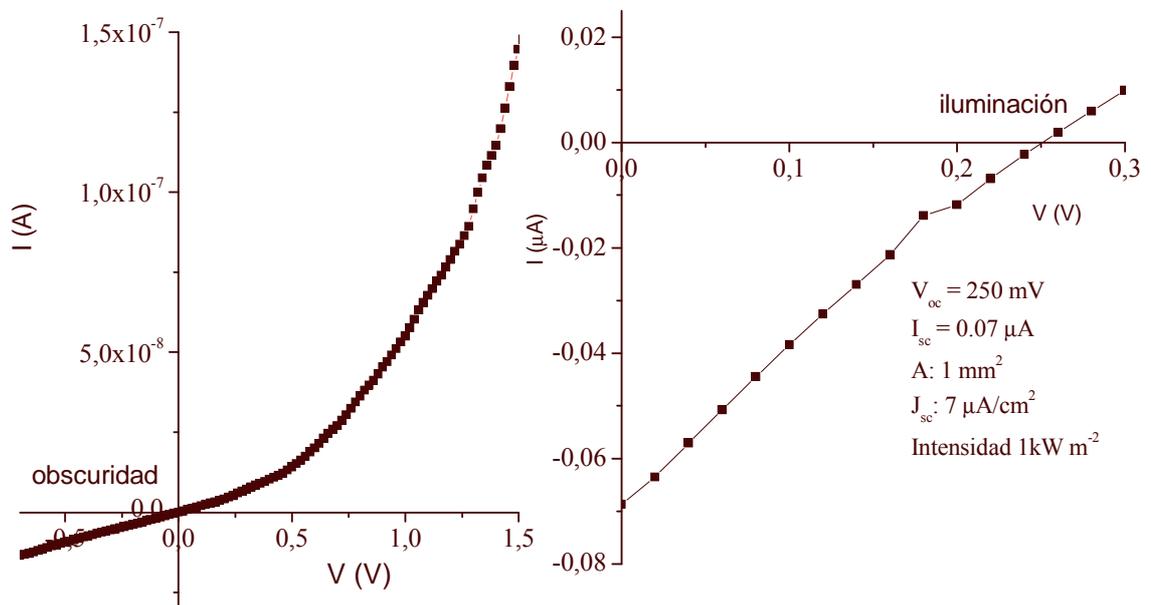


Figura IV.12 Curva de I-V de la ceda solar B

IV.4 Conclusiones

Las reacciones en estado sólido en multicapas formadas por depósitos secuenciales de películas delgadas de calcogenuros de metal del grupo V y calcogenuro de otro metal o un elemento del grupo III ocurriendo a temperaturas mayores de 250 °C producen películas con composiciones ternarias o de compuestos III-V, respectivamente. En el presente trabajo, han sido obtenidas películas delgadas de InAs a través del horneado de multicapas de As_2S_3/As_2O_3 -In; las primeras por depósito químico y la última por evaporación térmica. Esto junto con el trabajo sobre la formación de películas de InSb reportado del CIE anteriormente [138], muestra la aplicación del método como un proceso económicamente viable para obtener las películas delgadas de los compuestos III-V. Sin embargo, se necesita más trabajo para establecer las condiciones de preparación de las películas delgadas tales como de GaAs, el cual está considerado como un material absorbedor adecuado para el uso en celdas solares en películas delgadas policristalinas. Los métodos reportados para depositar las películas delgadas de esta clase de compuestos de importancia tecnológica incluyen las diferentes técnicas de crecimiento *epitaxial* tales como

CAPÍTULO IV. MULTICAPAS CON PELICULAS DELGADAS DE V_2VI_3 : FORMACIÓN DE InAs Y ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

Molecular Beam (MBE), fase líquida (*LPE*), espurreo magnético y metalorgánico en fase vapor (*MOEPV*) y depósito por el método de vapor químico metalorgánico (*MOCVD*).

El efecto fotovoltaico observado en las estructuras desarrolladas en este trabajo avala el potencial en el uso de las películas de los compuestos V_2VI_3 y I-V-VI como capas absorbedoras en las celdas solares por depósito químico.

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJOS FUTUROS

Los resultados de las investigaciones sobre las películas delgadas de calcogenuros obtenidas por depósito químico presentados en los capítulos precedentes muestran que una selección cuidadosa de ligandos, compuestos que contienen el azufre o el selenio, y de pH del baño de depósito, es necesaria para depositar las películas delgadas de V_2VI_3 de soluciones acuosas. Basado en los productos de solubilidad (entre 2×10^{-22} para As_2S_3 y 10^{-130} para Bi_2Se_3) de estos compuestos y la química en solución acuosa de sulfuros y selenuros, estos compuestos pueden ser precipitados de soluciones muy diluidas o aún ácidas (requeridas para evitar la hidrólisis). Sin embargo, para obtener películas delgadas adherentes de los baños usados en el presente estudio, fueron necesarios pre-tratamientos de substratos en una solución de organosilano en el caso de sulfuro de arsénico y una capa muy delgada de ZnS en el caso de sulfuro y selenuro de bismuto.

Las películas delgadas, obtenidas de los respectivos baños, presentan poca cristalinidad con patrones de XRD sin picos definidos. En el caso de las películas delgadas de sulfuros de antimonio y bismuto, horneando las películas de 250 a 350 °C en presencia de nitrógeno (400 mTorr para el primero y 300 mTorr para el último) se encontró un mejoramiento en la cristalinidad. La estructura cristalina de las películas después del horneado es ortorrómbica similar a la del mineral estibnita de la composición Sb_2S_3 (JCPDS 75-1310) en el caso de las películas de sulfuro de antimonio, Figura II.21 y del mineral bismutinita con la composición, Bi_2S_3 (JCPDS 17-0320) en el caso de las películas de sulfuro de bismuto, Figura II.11. Con respecto al sulfuro de arsénico, al hornearse a mayores temperaturas de 250°C en presiones bajas mostró la sublimación de las películas. El análisis de XRD de las películas formadas, corroborado por la aparición de absorciones debido a las vibraciones de alargamiento de As-S en el espectro de IR del precipitado del baño químico, se concluye que éstas contienen tanto As_2S_3 como As_2O_3 . Además, el óxido es convertido a sulfuro de arsénico al hornearse en aire de 180 a 250°C, a través de la posible reacción con los rastros de azufre co-depositado. Las brechas de energía óptica son: As_2S_3 , 2.5 - 2.68 eV (Figura II.7); Sb_2S_3 , 1.8 eV (Figura II.28); y Bi_2S_3 , 1.6-1.7 eV (Figura II.16), todo debido a transiciones directas. Todas las películas son fotoconductoras, con conductividades en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-9} ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹.

En el caso del selenuro de antimonio, las películas delgadas depositadas de baños químicos que contienen complejos solubles de Sb(III) y selenosulfato de sodio, fueron

horneadas en presencia de polvo de selenio para convertirlas a policristalinas (Figura III.4) con estructura ortorrómbica similar a la del Sb_2Se_3 cristalino (JCPDS 75-1462). El horneado sin la presencia de Se a 300 mTorr en ambiente de nitrógeno y 250 – 300 °C produjo películas que contienen tanto Sb_2O_3 como Sb_2Se_3 (Figura III.3). Las películas policristalinas de Sb_2Se_3 tienen una brecha de energía directa de 1-1.2 eV involucrando transiciones prohibidas (Figuras III.12 y III.13) y son fotosensibles (Figura III.15). El producto de movilidad – tiempo de vida de portadores de carga en la película está en el orden de $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$. Los trabajos anteriores a éste han reportado películas delgadas de selenuro antimonio por depósito químico como amorfas. En el caso de selenuro de bismuto, un tratamiento térmico a 300 °C en nitrógeno resultó en películas delgadas policristalinas (Figura III.16) con estructura hexagonal similar a la del mineral paraganajuatita (JCPDS 33-0214). La brecha de energía óptica en las películas está alrededor de 0.7 eV y es debida a transiciones directas prohibidas (Figura III.19).

Todos los materiales aquí estudiados son absorbedores a excepción de las películas de As_2S_3 , como lo indicó su brecha de energía, conveniente para aplicación en dispositivos de energía solar. Se ha demostrado el uso de algunos de estos materiales en estructuras fotovoltaicas. La brecha de energía de 2.4 eV de películas delgadas de As_2S_3 es la misma que corresponde a la del CdS, el cual ha sido bastante estudiado como material ventana en las celdas solares hasta ahora reportadas. Sin embargo, la facilidad de sublimación de las películas puede presentar complicaciones en la aplicación de las películas de As_2S_3 como material ventana en celdas solares. Por otra parte, al hornear las multicapas de As_2S_3 -In, en la cual, la capa de In fue depositada por evaporación, producen películas que tienen InAs como componente principal. El componente menor es In_2S_3 o In_2O_3 , dependiendo del ambiente donde se lleve a cabo el tratamiento térmico, ya sea nitrógeno o aire (Figuras IV.2 y IV.3, respectivamente). Las películas de arsenuro de indio así formadas muestran una brecha de energía de 0.5-0.8 eV (Figura IV.5) y conductividad eléctrica en el intervalo de 0.05 to $5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados sugieren que otro compuesto III-V como GaAs puede ser preparado de forma similar. Con una brecha de energía de 1.42 eV el GaAs es un candidato como absorbedor en las celdas solares.

Por lo anterior, se concluye que los objetivos del presente proyecto de investigación en el depósito químico de películas delgadas de calcogenuro de metal del grupo V con la fórmula general V_2VI_3 de soluciones acuosas, han sido cumplidos.

La facilidad con la cual las películas pueden ser obtenidas sobre áreas grandes de superficies, el depósito químico es un método apto para producir películas delgadas en el desarrollo de una tecnología de celda solar viable. Algunas sugerencias para el trabajo futuro como una continuación de la presente investigación son las siguientes:

- i) Modificación de los baños químicos, superficie del sustrato, y tratamientos post-depósito para obtener películas delgadas de sulfuro de arsénico con mejor estabilidad térmica, es decir, evitar la sublimación del material de tal forma que éstas puedan usarse como materiales ventana en celdas solares;
- ii) Investigaciones sobre la formación de películas delgadas de otros compuestos III-V y aleaciones tales como GaAs, InAlAs, GaInAs, etc., a través de la reacción en estado sólido en las multicapas de sulfuro de arsénico por depósito químico con películas delgadas del elemento correspondiente del grupo III;
- iii) Investigaciones sobre películas delgadas de sulfuro y selenuro de bismuto con método de impurificación y formación de aleaciones para cambiar sus tipos de conductividades y además variar la brecha de energía para mejorar su funcionamiento como componentes absorbedores en celdas solares;
- iv) Desarrollo e investigación en celdas solares usando las películas desarrolladas en este trabajo con el objetivo de mejorar las características; y
- v) Investigación de la aplicación de las películas en dispositivos de conversión termoeléctrica, ya que esta aplicación ha sido muy estudiada en calcogenuros del grupo V.

REFERENCIAS

- [1] J. D. Smith, "Arsenic, Antimony and Bismuth," *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed., J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm y A. F. Trotman-Dickenson, *Pergamon*: Great Britain (1973) p. 547-621.
- [2] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds, Data in Science and Technology*, R. Poerschke, Editor-in-Chief, (Springer-Verlag, Berlin) 1992.
- [3] N. N. Greenwood y A. Earnshaw *Chemistry of the Elements*, *Pergamon*: Federal Republic of Germany (1984) p. 637-674.
- [4] S. K. Mishra, S. Satpathy y O. Jepsen, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1977) 461-470.
- [5] M. A. Ryan y J. P. Fleurial, *Interface* **11** (2002) 30-33.
- [6] J. Fang, F. Chen, K. L. Stokes, J. He, J. Tang y C. J. O'Connor, *Mat. Res. Proc.* **730** (2002) 119-124.
- [7] J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, y C. W. Spencer, *J. Phys. Chem. Solids*, **2** (1957) 240-251.
- [8] V. N. Geminov, I. M. Kopev, T. E. Svechnikova, N. K. Stark, y S. N., Chizhevskaya, *Fizika I Kimiya Obrabotki Materialov*, **19** (1985) 132-138.
- [9] L. D. Ivanova, Yu. V. Granatkina, N. V. Polikarpova, y E. I. Smirnova, *English Translation from Neorganisheskie Materialy*, **28** (1992) 759-763.
- [10] L. L. Regel y N. T. Nghi, *Acta Astronautica*, **11** (1984) 155-162.
- [11] M. H. Ettenberg, J. R. Maddux, P. J. Taylor, W. A. Jesser y F. D. Rosi, *J. Crystal Growth* **179** (1997) 495-502.
- [12] M. Kunst y G. Beck, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986) 3558.
- [13] C.D. Lokhande, P.S. Patil, H. Tributsch y A. Ennaoui, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **55** (1998) 379-393.
- [14] K.M. Schindler y M. Kunst, *Chem. Phys. Lett.*, **172** (1990) 137-142.
- [15] O. Savadogo y K. C. Mondal, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **27** (1994) 1070-1075.
- [16] O. Savadogo y K. C. Mondal, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2871-2876
- [17] R. N. Bhattacharya y P. Pramanik, *Solar Energy Materials*, **6** (1982) 317-322
- [18] K. H. Kim, S. H. Kong, M. J. Keum, I. H. Son, M. Naoe y S. Nakagawa, *Appl. Surf. Sci.*, **169** (2001) 409-413.

- [19] S. S. Foud, A. Y. Morsy, H. M. Tallat, y M. E. El-Tawab, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **183** (1994) 149-157.
- [20] C. Kaito, T. Fujita, T. Kimura, K. Hanamoto, N. Suzuki, S. Kimura y Y Saito, *Thin Solid Films* **312** (1998) 93-98.
- [21] A. Boyer y E. Charles, *Le Vide, les Couches Minces*, **47** (256), (1991) 99-105.
- [22] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **62** (2000) 169-174.
- [23] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gómez-Daza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, y M. E. Rincón, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52** (1998) 313-344.
- [24] Y. Rodríguez-Lazcano, Y. Peña, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, *Mat. Res. Symp.*, **730** (2002) 149-154.
- [25] A.M. Fernández y M.G. Merino, *Thin Solid Films*, **366** (2000) 202-206.
- [26] C. D. Lokhande, B. R. Sankapal, S. D. Sartale, H. M. Pathan, M. Giersig y V. Ganesan, *Appl. Surf. Sci.*, **182** (2001) 413-417.
- [27] Z. Cimpl, F. Kosek y F. Lukes, *J. Non-Cryst. Solids*, **97, 98** (1987) 439-442.
- [28] J. Dikova y K. Starboa, *Vacuum*, **58** (2000) 490-495.
- [29] K. White, B. Kumar y A.K. Rai 1988, *Thin Solid Films*, **161** (1988) 139-147.
- [30] J. J. Santiago, M. Sano, M. Hamman y N. Chen, *Thin Solid Films*, **147** (1987) 275-284.
- [31] N. S. Yesugade, C. D. Lokhande y C. H. Bhosale, *Thin Solid Films*, **263** (1995) 145-149.
- [32] R.S. Mane, B. R. Sankapal y C.D. Lokhande, *Mater. Chem. and Phys.*, **64** (2000) 215-221.
- [33] R.S. Mane, V.V. Todkar y C.D. Lokhande, *Appl. Surf. Sci.*, **227** (2004) 48-55.
- [34] S.D. Sartale y Lokhande C D, *Mater. Res. Bul.*, **35** (2000) 1345-1353.
- [35] Z. Grubac y M. Metikos-Hukovic, *Thin Solid Films*, **413** (2002) 248-256.
- [36] V.V. Killedar, K.Y. Rajpure, P.S. Patil, C.H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **59** (1999) 237-241.
- [37] Ling Huang, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Ralph A. Zigaró, Edward A. Meyers, *Thin Solid Films*, **268** (1995) 49-56.
- [38] P. K. Nair, M. T. S. Nair, O. Gomezdaza y R. A. Zingaro, *J. Electrochem. Soc.*, **140** No. 4 (1993) 1085-1089.
- [39] J.D. Desai y C.D. Lokhande, *Mater. Chem. and Phys.*, **41** (1995) 98-103.
- [40] C.D. Lokhande, A.U. Ubale, P.S. Patil, *Thin Solid Films*, **302** (1997) 1-4.
- [41] R.S. Mane, B. R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **60** (1999) 196-203.

- [42] R.R. Ahire, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Mater. Research Bulletin*, **36** (2001)199-210.
- [43] M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **5** (1990) 1225-1230.
- [44] P. K. Nair, M. T. S. Nair, H. M. K. K. Pathirana, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 754-759.
- [45] M.E. Rincón, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **12** (1997) 467-474.
- [46] J. P. Mitchell, D. G. Denure, *Thin Solid Films*, **16** (1973) 285-296.
- [47] J. George, M. K. Radhakrishnan, *Solid State Commun.*, **33** (1980) 987-989.
- [48] K.H. A. Mady, M. M. El-Nahas, A. M. Farid, H. S. Soliman, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 3636-3639.
- [49] N. Tigau, C. Gheorghies, G.I. Rusu, S. Condurache-Bota, *J. Non-Cryst. Solids*, **351** (2005) 987-992.
- [50] A. M. Farid, A. E. Bekheet, *Vacuum*, **59** (2000) 932-939.
- [51] K.C. Mandal, A. Mondal, *J. Phys. Chem. Solids*, **51** (1990) 1339-1341.
- [52] O. Savadogo, K. C. Mandal, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2871-2877
- [53] L.P. Deshmukh, S.G. Holikatti, B.P. Rane, B.M. More, P.P. Hankare, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1779-1783.
- [54] J.D. Desai, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films*, **237** (1994)29-31.
- [55] R.S. Mane, B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Thin Solid Films*, **353** (1999)29-32.
- [56] J.D. Desai, C.D. Lokhande, *J. Non-Cryst. Solids*, **181** (1995) 70-76.
- [57] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **82** (2003) 347-354.
- [58] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.*, **9** (1994) 1234-1241.
- [59] M.T.S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V.M. García, P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 2113-2120.
- [60] V.V. Killedar, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **47** (1997) 104-107.
- [61] C.H. Bhosale, M.D. Uplane, P.S. Patil, C.D. Lokhande, *Thin solid Films*, **248** (1994) 137-139.
- [62] S.R. Gadakh, C.H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2002) 367-371.
- [63] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, **65** (2000) 1-31.
- [64] C.B. Roy, D.K. Nandi, P.K. Mahapatra, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1227-1229.
- [65] H. T. El-Shair, A. M. Ibrahim, E. Abd El-Wahabb, M. A. Afity, F. Abd El-Salam, *Vacuum*, **42** (1991) 911-914.
- [66] A. P. Torane, K. Rajpure, C. H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **61** (1999) 219-222
- [67] P. Pramanik, R. N. Bhattacharya, *J. Solid State Chem.*, **44** (1982) 425.

- [68] V. M. García Saldívar, "Películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas", Tesis de doctorado, UNAM-Facultad de Ciencias, 1998.
- [69] A.P. Torane, C.H. Bhosale, *J. Phys. Chem. Solids*, **63** (2002) 1849-1855.
- [70] C.D. Lokhande, B.R. Sankapal, R.S. Mane, H.M. Pathan, M. Muller, M. Giersig, V.Ganesan, *Appl. Surf. Sci.*, **193** (2002) 1-10.
- [71] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosle, *Mater. Chem. and Phys.*, **73** (2002) 6-12.
- [72] C. Kaito, T. Fujita, T. Kimura, K. Hanamoto, N. Suzuki, S. Kimura, Y. Saito, *Thin Solid Films*, **312** (1998) 93-98.
- [73] V. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, *Semicond. Sci. Technol.*, **12** (1997) 645-653.
- [74] Biljana Pejova, Ivan Grozdanov, Atanas Tanusevski, *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 245-249.
- [75] B.R. Sankapal, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. and Phys.*, **74** (2002) 126-133.
- [76] B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. and Phys.*, **63** (2000) 230-234.
- [77] C.D. Lokhande, B.R. Sankapal, S.D. Sartale, H.M. Pathan, M. Giersig, V.Ganesan, *Appl. Surf. Sci.*, **182** (2001) 413-417.
- [78] O.B. Sokolov, S.Ya. Skipidarov, N.I. Duvankov, *J. crystal Growth*, **236** (2002) 181-190.
- [79] K. Jacob John, B. Pradeep, Elizabeth Mathai, *Solid State Commun.*, **85** (1993) 879-881.
- [80] A.P. Torane, C.D. Lokhande, P.S. Patil y C.H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **55** (1998) 51-54.
- [81] Biljana Pejova y Ivan Grozdanov, *Thin Solid Films*, **408** (2002) 6-10.
- [82] M.B. Prince, *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 534-540; Joseph J. Lofersky, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 777-784.
- [83] O. Savadogo, K. C. Mandal, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27** (1994) 1070-1075.
- [84] O. Savadogo, K. C. Mandal, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 2871-2877.
- [85] R. N. Bhattacharya, P. Pramanik, *Solar Energy Mater.*, **6** (1982) 317-322
- [86] K. H. Kim, S. H. Kong, M. J. Keum, I. H. Son, M. Naoe, S. Nakagawa, *Appl. Surf. Sci.*, **169** (2001) 409-413.
- [87] R. N. Bhattacharya, P. Pramanik, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 332-335.
- [88] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosle, *Mat. Chem. Phys.*, **63** (2000) 263-269.
- [89] R.S. Mane y C.D. Lokhande, *Mat. Chem. Phys.*, **78** (2002) 385-392.

- [90] R.C. Ropp Warren, *Solid State Chemistry*, New Jersey USA, 2003 Elsevier, p. 343-346.
- [91] Eduardo Lorenzo, “*Solar Electricity Engineering of Photovoltaics Systems*”, Progensa (1994), primera edición, p. 72-90.
- [92] S. M. Sze 1981 *Phys. Semicond. Devices* (Wiley: New York) (1981) p. 123, 258-261, 817, 849.
- [93] R. A. Smith 1978 “*Semiconductors*” (Cambridge University Press: Cambridge) p. 224-226, 429.
- [94] Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair y P.K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (8) (2005) G635-G638.
- [95] Sarah Ruth Messina Fernández, “*Estructuras fotovoltaicas con Sb_2S_3 y $CuSbS_2$ como absorbedores*”, Tesis de maestría, CIE-UNAM (2005).
- [96] R. W. Birkmire, E. Eser, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27** (1997) 625-653
- [97] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane y R. Noufi, *Thin Solid Films*, **480-481** (2005) 499-502.
- [98] M.A. Contreras, B. Egas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander y F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **7** (1999) 311-316.
- [99] K. Ramanathan, M.A. Contreras y C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, J. Ward y A. Duda, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **11** (2003) 225.
- [100] Jürgen H. Werner, Julian Mattheis y Uwe Rau, *Thin Solid Films*, **480-481** (2004) 399-409.
- [101] V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le, y O. I. Asensio, *Thin Solid Films*, **431-432** (2003) 53-57.
- [102] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer, y A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* **480-481** (2005) 486-490.
- [103] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, K. Bente, W. Schmitz y R.W. Martin, H. Moller, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **89** (2005) 129-137.
- [104] Wei Li, Yun Sun, Wei Liu y Lin Zhou, *Solar Energy*, **80** (2006) 191-195.
- [105] M. Gloeckler, J. R. Sites, *Thin Solid Films*, **480-481** (2005) 241-245.
- [106] R. Kniese, M. Lammer y U. Rau, M. Powalla, *Thin Solid Films*, **451-452** (2004) 430-433.
- [107] L.L. Kazmerski, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150** (2006) 105-135.
- [108] X. Wu, R.G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. Dehart, J. C. Keane, A. Duda, T. J. Coutts, S. Asher, D. H. Levi, H. R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K.

- Emery, P. Sheldon, NCPV Program Review Meeting, Lakewood, Colorado, E.U. A., Octubre 2001.
- [109] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo y V. Canevari, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **58** (1999) 209-218.
- [110] T. Aromoto, F. Adurodija, Y. Nishiyama, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura y A. Morita, *Solar Ener. Mater. & Solar Cells*, **75** (2003) 211-217.
- [111] A. D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang y Jennifer Drayton *Solar Energy*, **77** (2004) 815-822.
- [112] T. Potlog, L. Ghimpu, P. Gashin, A. Pudov, T. Tagle y J. Sites, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **80** (2003) 327-334.
- [113] R. Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastre-Hernández, A. Morales-Acevedo, A. Arias-Carbajal, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton, *Solar Energy*, **77** (2004) 173-176.
- [114] M. Caraman, P. Gasin y S. Vataavu, *Thin Solid Films*, **480-481** (2005) 254-258.
- [115] U. Rau y M. Schmidt, *Thin Solid Films*, **387** (2001) 141-146.
- [116] H. Bayhan y A. Kavasoglu, *Solid-State Electronics*, **49** (2005) 991-996.
- [117] H. Katagiri, *Thin Solid Films*, **480-481** (2005) 426-432.
- [118] K. Sakurai, H. Shibata, S. Nakumura, M. Yonemura, S. Kuwamori, Y. Kimura, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Matsubara, H. Nakanishi, S. Niki, *MRS Proceedings: Vol. 865*, 2005, Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics, W. Shafarman, T. Gessert, S. Niki, S. Siebentritt (ed); F.14.12.1 (on line Proceedings).
- [119] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **35** (1994) 325-331.
- [120] D. Avellaneda, “*Estructuras fotovoltaicas con SnS-CuS como componente absorbedor*,” Tesis de maestría, Posgrado en Ing. UNAM (2005).
- [121] K. Bindu, José Campos, M. T. S. Nair, A. Sánchez y P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.*, **20** (2005) 496-504.
- [122] Gary Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Marcel Dekker New York (2003).
- [123] P.K. Nair, P. Parmananda y M.T.S. Nair, *J. Cristal Growth*, **206** (1999) 68-74.

- [124] P.K. Nair, V.M. García, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **16** (2001) 855-863.
- [125] O.L. Arenas, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **12** (1997) 1323-1330.
- [126] R. Forneris *The American Mineralogist*, **54** (1969) 1062-1074.
- [127] D. K. Schroder, "*Semiconductor Material and Device Characterisation*", (Wiley: New York) 1990.
- [128] K.L Chopra, Das, S.R. *Thin Film Solar Cells*, (1983) Plenum Press New York.
- [129] Herzberg G, *Atomic Spectra and Atomic Structure*, (Dover:New York) p.154 (1945).
- [130] M.T.S. Nair, Y. Rodríguez-Lazcano, P.K. Nair, *J. Crystal Growth*, **208** (2000) 248 -252.
- [131] C. S. Barret y T. B. Massalski, "*Structure of Metals*": McGraw-Hill New York (1996) p. 155.
- [132] R. Suárez Parra, P.J. George, A.E. Jiménez-González, L. Baños, y P.K. Nair, *J. Solid State Chem.*, **138** (1998) 290-296.
- [133] R.A. Zingaro y D.O. Skoulin, *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964) 42-47.
- [134] R.A. Zingaro, F.C. Bennett, Jr. Y G.W. Amar, *J. Org. Chem.*, **18** (1953) 292-296.
- [135] Lide D.R., *CRC Handbook of chemistry and Physics* Boca Raton, FL: CRC Press; 71 st edition, (1990-91) 12-60; 76 th edition (1995-1996) 12-104.
- [136] M. Moskovits in "*Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters*," ed., G. Soles, North Holland, Amsterdam, (1990) p. 397.
- [137] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, *J. Materials Research*, **12** (1997) 651-656
- [138] Y. Rodríguez-Lazcano, M T S Nair, P K Nair, *J. Crystal Growth*, **223** (3) (2001) 399-406
- [139] P. J. George, A. Sanchez, P. K. Nair, L. Huang, *J. Crystal Growth*, **158** (1996) 53-60
- [140] A. G. Fitzgerald, *Thin Solid Films*, **98** (1982) 101-107.
- [141] S. Schulz, "*The chemistry of Group 13/15 compounds (III-V compounds) with the higher homologues of Group 15, Sb and Bi in coordination Chemistry Reviews*", **215** (2001) 1-37.
- [142] http://www.polytec-pi.fr/Judson/ind_ars-e.htm
- [143] H. Aylward y T. J. V. Findlay *SI Chemical Data* 1974 (Wiley: Milton)
- [144] Frank, E. Kauer, H. Köstlin, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 107
- [145] M. Garcia, P. J. George y P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2892-2895
- [146] R. P. Howson *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1** (1968) 939-941.

- [147] J.W. Orton, B.J. Goldsmith, J.A. Chapman y M.J. Powell, *J. Appl. Phys.*, **53** (1982) 1602-1614.
- [148] F. B. Micheletti y P. Mark, *Appl. Phys. Lett.*, **10** (1967) 136-138.