

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

MATERIALES ABSORBEDORES EN PELÍCULA DELGADA PARA ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS PREPARADOS POR EL PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO

T E S I S

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

P R E S E N T A:

MANUELA CALIXTO RODRÍGUEZ

Director de Tesis: Dr. Aarón Sánchez Juárez

Temixco, Mor., Noviembre de 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunacaran Fair

Secretario: Dr. Sánchez Juárez Aarón

1er. Vocal: Dra. Maileppallil Thankamma Santhamma Fair

2do. Vocal: Dr. Fernández Madrigal Arturo

3er. Vocal: Dr. Ortíz Rebollo Armando

1er. Suplente: Dr. Alonso Huitrón Juan Carlos

2do. Suplente: Dr. García Saldívar Víctor Manuel

Lugar donde se realizó la tesis: Centro de Investigación en Energía Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Aarón Sánchez Juárez

FIRMA

DEDICATORIA:

A mi esposo: José Ortega Cruz

У

A mi hijo: José Manuel Ortega Calixto

Por todo el amor, la comprensión y el apoyo que siempre me han brindado. Porque con su sonrisa me impulsan a seguir adelante, y porque con su cariño me inspiran a tratar de ser cada día una mejor persona. A mis padres:

Petra Rodríguez y Salvador Calixto

Por todo el amor y el apoyo incondicional que siempre me han brindado.

A mis hermanos:

Roberto, Ma. del Carmen, Ma. Estela, Norma, Octavio, Macrina, y Oscar.

A mis sobrinos:

Genaro, Patricia, Ivette, Andrea, Gyssel, e Ingrid.

A mis suegros:

Carmen Cruz y Fidel José Ortega

A mis cuñados:

Ma. Trinidad, Genaro, Carlos, Antonio, Maribel, Alejandro, y Mirna.

A todos mis demás familiares.

A todos ellos con mucho cariño por ayudarme de una u otra manera a cumplir uno de los objetivos más importantes en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco especialmente a mi director de tesis: Dr. Aarón Sánchez Juárez, por sus enseñanzas y el invaluable apoyo que me brindó durante la realización de este trabajo de tesis. Así como por la confianza depositada en mí para desarrollar el tema de tesis.

Agradezco a la Dra. Nair por todo el apoyo brindado, tanto en el ámbito académico como en el personal, y por ser la representante de mi comité tutoral. Le agradezco también por el apoyo económico que mediante el SNI me otorgó durante la parte final de este trabajo de tesis.

Agradezco profundamente al Dr. Nair por sus enseñanzas, su apoyo, por sus valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron el presente trabajo, y por ser parte de mi comité tutoral.

Agradezco al Dr. Armando Ortíz Rebollo por las facilidades prestadas para el uso de sistemas de caracterización y análisis de algunas de las películas en el IIM-UNAM, y por ser parte de mi comité tutoral. De la misma manera le agradezco al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón el haber formado parte de mi comité tutoral.

Deseo expresar mi agradecimiento a los miembros del jurado: Dra. M. T. S. Nair, Dr. P. K. Nair, Dr. Armando Ortíz Rebollo, Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dr. Arturo Fernández Madrigal, Dr. Víctor Manuel García Saldívar y Dr. Aarón Sánchez Juárez, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis, por sus valiosos comentarios y sugerencias.

Agradezco a los técnicos del departamento de materiales solares del Centro de Investigación en Energía: M. en C. Ma. Luisa Ramón por las mediciones de rayos-X, M. en C. José Campos e Ing. José Ortega, por su ayuda en las mediciones eléctricas; y al Ing. Oscar Gómez-Daza por su ayuda en las mediciones ópticas.

Mi agradecimiento para la Dra. Hilda Esparza del CIMAV-Chihuahua por las mediciones de SEM y composición química de algunas de las películas.

Agradezco a las siguientes personas: Dra. Ma. Estela Calixto, Dra. Bindu Krishnan, Dr. Arturo Tiburcio Silver, y Dr. Sergio A. Gamboa, por el apoyo académico que me brindaron durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Agradezco al personal de la Biblioteca del CIE: Lic. Ana María Ramírez, Lic. Angélica María Rosas, Patricia García, Carlos Ramírez y Bertha Cuevas, por el apoyo en la búsqueda bibliográfica.

Agradezco también al personal de cómputo: Ing. Alfredo Quiróz y Q. I. Ma. Carmen Huerta, por el soporte técnico recibido durante la realización de este trabajo de tesis.

Deseo externar mi agradecimiento a los Coordinadores del Posgrado en Ingeniería: Dr. Wilfrido Rivera Gómez-Franco y Dr. Edgar Santoyo Gutiérrez, por todo su apoyo durante mi permanencia en el Posgrado. De igual manera agradezco a la Asistente del Posgrado: Lourdes Araujo Carranza por el apoyo brindado en los trámites administrativos.

Mil gracias a todos mis amigos y compañeros: Yolanda Peña, María Luisa Ramón, Ana Lilia Ocampo, Yamilet Rodríguez, Verónica Estrella, Cecilia López, Bindu Krishnan, Sarah Ruth Messina, Guadalupe Delgado, Patricia Altúzar, Ma. Concepción Arenas, Beatriz de la Mora, Luis Ixtlilco, Airel Rodríguez, Wenceslao Martínez, Adrián Martínez (qepd), Jorge Ovidio Aguilar, David Avellaneda, Julio Cesar Rosas, Marco Antonio Villalobos, Germán Pérez, Felipe Avilés, y Rogelio Mejía.

Agradezco al Centro de Investigación en Energía-UNAM las facilidades prestadas para el uso de sus instalaciones y equipos para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Este trabajo de tesis se realizó dentro de la línea de investigación "Materiales Absorbedores en Película Delgada" que se desarrolla en el CIE-UNAM bajo el patrocinio de los proyectos DGAPA-IN113402 e IN111506-3. Agradezco el apoyo económico otorgado por el CONACyT para el sustento durante mis estudios de doctorado. Agradezco también el apoyo económico recibido de

la UNAM a través de las becas que ofrece la DGEP, y del proyecto DGAPA-UNAM IN113402. La presentación de los resultados de este trabajo de tesis en congresos nacionales e internacionales pudo ser posible gracias al apoyo económico recibido del Posgrado en Ingeniería-UNAM, y de los proyectos DGAPA-UNAM: IN113402 e IN111506-3.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
INTRODUCCIÓN	viii
CAPÍTULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS	
1.1 Introducción	1
1.2 Semiconductores	1
1.2.1 Energía de Fermi	5
1.3 Conductividad eléctrica y fotoconductividad	8
1.4 La unión p-n	10
1.5 Efecto fotovoltaico y celdas solares	12
1.5.1 Tipos de estructuras fotovoltaicas	15
1.6 Tecnologías fotovoltaicas disponibles en el mercado	16
1. 6.1 Materiales cristalinos gruesos	16
1. 6.2 Materiales en películas delgadas	17
1.6.3 Factores que limitan la eficiencia	17
1.7 Depósito de materiales en película delgada	18
1.8 Proceso de elaboración de materiales semiconductores en película delgada por la	técnica
de rocío pirolítico	19
1.8.1 El sistema de rocío pirolítico	19
1.8.2 Variables experimentales	21
1.9 Propiedades ópticas de los materiales y sistemas de caracterización empleados	22
1.9.1 Absortancia	22
1.9.2 Coeficiente de absorción óptica	23
1.9.3 Reflexión óptica	26
1.9.4 Transmisión óptica	28
1.9.5 Brecha de energía	31

1.10 Determinación del tipo y el valor de la conductividad en los materiales		
1.11 Difracción de rayos-X	35	
1.11.1 Rayos-X	35	
1.11.2 Ley de Bragg	36	
1.12 Espectroscopía de Dispersión de Electrones	39	
1.13 Conclusiones del capítulo	40	
Referencias	41	

CAPÍTULO 2. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE INDIO CON PLATA

2.1 Introducción	43
2.2 Películas delgadas de In_2S_3	43
2.2.1 Antecedentes del compuesto In_2S_3	43
2.2.2 Preparación de las soluciones de partida	44
2.2.3 Materiales y equipo	45
2.2.4 Resultados y discusión	47
2.3 Películas delgadas de Ag_2S	66
2.3.1 Antecedentes del compuesto Ag ₂ S	66
2.3.2 Preparación de las soluciones de partida	66
2.3.3 Resultados y discusión	67
2.4 Películas delgadas de AgInS ₂	75
2.4.1 Antecedentes del compuesto $AgInS_2$	75
2.4.2 Preparación de las soluciones de partida	76
2.4.3 Caracterización estructural	77
2.4.4 Caracterización óptica y eléctrica	94
2.5 Aplicación del compuesto In_2S_3 en una estructura fotovoltaica	105
2.6 Conclusiones del capítulo	110
Referencias	114

CAPÍTULO 3. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFUROS DE ESTAÑO

3.1 Introducción	119
3.2 Generalidades de los compuestos basados en Sn y S	120
3.3 Preparación de las soluciones de partida	121

3.4 Caracterización estructural	122
3.5 Caracterización óptica	132
3.6 Caracterización eléctrica	136
3.7 Aplicación del compuesto SnS2 en una estructura fotovoltaica	139
3.8 Aplicación del compuesto SnS en una estructura fotovoltaica	144
3.9 Conclusiones del capítulo	148
Referencias	150
CONCLUSIONES GENERALES	154
TRABAJO A FUTURO	160
EVENTOS Y PUBLICACIONES	161

RESUMEN

En este trabajo de tesis se crecieron películas delgadas semiconductoras de los compuestos: In_2S_3 , Ag_2S , $AgInS_2$, SnS_2 y SnS por la técnica de rocío pirolítico. Se analizaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de estas películas para determinar el conjunto de parámetros de depósito con los cuales se obtienen las mejores propiedades físicas para la aplicación de las mismas en estructuras fotovoltaicas. Se encontró que la relación molar en solución de los compuestos de partida y la temperatura de depósito son los parámetros dominantes en el proceso de crecimiento de las películas.

Para el depósito de películas delgadas de sulfuro de indio se usaron acetato de indio y N,N-dimetil tiourea como compuestos precursores de In y S, respectivamente. Se obtuvieron películas policristalinas del compuesto In₂S₃ empleando temperaturas de substrato, T_s, entre 400 y 450°C, y soluciones de acetato de indio y N,N-dimetil tiourea con relaciones molares (In:S) de 1:8 y 1:1. La brecha de energía, E_g, de estas películas varía de 2.04 a 2.67 eV, y el valor de la conductividad en obscuridad, σ_D , varía de 10⁻⁷ a 1 (Ω cm)⁻¹ en función de la relación molar en solución. Se encontró que las películas depositadas empleando una relación molar de In:S = 1:8 son de naturaleza intrínseca independientemente de T_s, mientras que las depositadas empleando una relación molar de In:S = 1:1 y T_s = 500°C se obtiene el compuesto In₂O₃ policristalino cuyas propiedades ópticas y eléctricas son: E_g ~ 3 eV y σ_D = 11 (Ω cm)⁻¹, con conductividad eléctrica tipo-n. Las películas depositadas empleando una relación molar de In:S = 1:1 y T_s = 450°C son las que tienen las características apropiadas para su uso como material tipo-n en estructuras fotovoltaicas (E_g = 2 eV y σ_D = 1 Ω^{-1} cm⁻¹).

Se depositaron películas delgadas de sulfuro de plata empleando acetato de plata y N-N dimetil tiourea como compuestos precursores de Ag y S. Se obtuvieron películas delgadas policristalinas del compuesto Ag₂S con estructura cristalina ortorrómbica, similar a la del mineral acantita, usando una relación molar en solución de Ag:S = 1:1 y T_s entre 250 y 450°C. El valor de E_g varía de 1 a 0.83 eV cuando T_s aumenta de 250 a 400°C, y el valor de σ_D varía de 10⁻² a 10⁻³ (Ω cm)⁻¹ al incrementarse T_s en el mismo intervalo. Las películas son de naturaleza intrínseca.

Se prepararon películas delgadas de $AgInS_2$ usando diferentes relaciones molares de acetato de plata, acetato de indio, y N,N-dimetil tiourea en las soluciones de partida. Es la primera vez que se emplean estos compuestos precursores para el depósito de películas delgadas de $AgInS_2$ por rocío pirolítico. Para una relación molar en solución de $AgInS_2 = 1:1:1$ se encontró que las películas consisten de una mezcla de compuestos: Ag_2S , $AgInS_2 = 1:1:1$

In₂O₃, dependiendo de T_s. El valor de E_g varía de 1.61 a 2.47 eV. El valor de σ_D varía de 10⁻⁶ a 6.85 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s. Las películas depositadas a T_s \ge 350°C son tipo-n. Para una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2, se encontró que las películas consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂, sin embargo, las películas depositadas a 450°C consisten únicamente del compuesto AgInS₂. Las películas son de naturaleza intrínseca, con un valor de σ_D que varía de 10^{-5} a 10^{-2} (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s. El valor de E_g se ubica entre 1.85 y 1.90 eV. Para una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2, se encontró que las películas consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S, AgInS₂ e In₂S₃, dependiendo de T_s. Sin embargo, las películas depositadas entre 350 y 400°C consisten únicamente del compuesto AgInS₂ (en sus dos modificaciones cristalográficas calcopirita y ortorrómbica). El valor de Eg varía de 1.90 a 2.25 eV. El valor de σ_D varía de 10⁻⁵ a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s. Se reporta por primera vez el valor de la energía de activación para el compuesto AgInS₂, cuyo valor está entre 0.3 y 0.36 eV en la zona de alta temperatura. Las películas depositadas empleando una relación molar de Ag:In:S = 1:1:2 y T_s entre 350 y 400°C son las apropiadas para usarse en estructuras fotovoltaicas, ya que consisten únicamente del compuesto AgInS₂.

Se depositaron películas de sulfuro de estaño empleando cloruro de estaño (II) y N,Ndimetil tiourea como compuestos precursores. Se obtuvieron películas delgadas del compuesto SnS₂ al rociar soluciones que contienen 0.05 M para ambos compuestos de partida, dando una relación molar de Sn:S = 1:1, sobre substratos calientes (340 a 380°C). Las películas muestran valores de E_g entre 1.99 y 2.38 eV, y valores de σ_D entre 10⁻⁷ y 10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹. Las películas de SnS₂ crecidas a T_s = 360°C son las que tienen las mejores características estructurales, por lo tanto son las que se deben emplear en estructuras fotovoltaicas. Por otro lado, se obtuvieron películas del compuesto SnS al rociar soluciones que contienen 0.1 M para ambos compuestos de partida, dando una relación molar de Sn:S = 1:1, sobre substratos calientes (320 a 428°C). Las películas depositadas a T_s > 428°C consisten de una mezcla de compuestos: SnS, SnS₂, y SnO₂, dependiendo de T_s. El valor de E_g para estas películas varía de 1.59 a 1.96 eV. El de σ_D varía de 10⁻⁹ a 4.75 (Ω cm)⁻¹ al incrementarse T_s. Las películas de SnS crecidas a T_s entre 370 y 420°C son las que poseen las mejores características.

Las películas delgadas de: In_2S_3 , SnS_2 y SnS se aplicaron en algunas estructuras fotovoltaicas. Para elaborar estas estructuras se emplearon dos técnicas de bajo costo: baño químico y rocío pirolítico. Se usaron las películas delgadas de sulfuro de indio como material tipo-n en la estructura fotovoltaica: $SnO_2/In_2S_3/PbS$ -Ag, donde se obtuvo un voltaje a circuito abierto, V_{OC} , entre 7 y 39 mV, y una corriente de corto circuito, I_{SC} , entre 33 y 96 μ A. De igual manera, las estructuras fotovoltaicas elaboradas incorporando las películas delgadas de SnS₂: SnO₂/CdS/SnS₂/CuS-Ag, y SnS: SnO₂/In₂O₃/SnS/PbS-Ag, mostraron un $V_{OC} = 200$ mV y una $I_{SC} = 4$ nA; y un $V_{OC} = 84$ mV y una $I_{SC} = 0.30$ μ A, respectivamente. Esto demuestra la aplicación de las películas depositadas por rocío pirolítico en celdas solares. Sin embargo, es necesario trabajar más para obtener mejores resultados en las estructuras fotovoltaicas.

ABSTRACT

The present work deals with thin films of the semiconductor compounds In_2S_3 , Ag_2S_3 , $AgInS_2$, SnS_2 , and SnS_3 , deposited using the spray pyrolysis technique. The structural, optical and electrical properties of the deposited thin films were studied. It was found that the molar ratio of the different compounds in the starting solutions and the substrate temperature governed the process of the film-growth.

For the deposition of indium sulfide thin films, indium acetate and N,Ndimethylthiourea were used as the precursor compounds. Using substrate temperatures in the range of 400 to 450°C and starting solutions with In and S containing compounds, indium acetate and N,N-dimethylthiourea, respectively, in the molar ratios (In:S) of 1:1, and 1:8, polycrystalline thin films of In₂S₃ were obtained. The values for the band gap, E_g, are in the range of 2.04 to 2.67 eV, and the electrical conductivity value in the dark, σ_D , ranges from 10⁻⁷ to 1 (Ω cm)⁻¹, depending on the molar ratio. The films deposited using a starting solution of In:S molar ratio of 1:8 are intrinsic in nature, irrespective of the temperature of deposition, while that deposited using a solution with molar ratio of In:S = 1:1 at substrate temperatures (T_s) \geq 400°C, were n-type. Using the latter molar ratio and T_s = 500°C, polycrystalline cubic phase of indium oxide compound was obtained, whose optical and electrical properties are: E_g ~ 3 eV, and $\sigma_D = 11$ (Ω cm)⁻¹, with n-type electrical conductivity.

Silver sulfide thin films using silver acetate and N,N-dimethylthiourea as the precursor compounds were obtained. Using a starting solution with Ag:S mole ratio of 1:1 and substrate temperatures from 250 to 450°C, polycrystalline thin films of Ag₂S with orthorhombic crystal structure similar to that of the mineral acanthite were obtained. The band gap, E_g , in the films varies in the range of 1 to 0.83 eV as T_s increases from 250 to 400°C, and the conductivity value, σ_D , varies from 10⁻² to 10⁻³ (Ω cm)⁻¹ as T_s increases in the same temperature range. These films are intrinsic in nature.

Thin films of silver indium sulfide were prepared using different molar ratios of silver acetate, indium acetate, and N,N-dimethylthiourea in the starting solutions. We have used for the first time these precursor materials to grow thin films of AgInS₂. It was found that the deposited thin films using a molar ratio in the starting solution of Ag:In:S = 1:1:1 consist of a mixture of Ag₂S, AgInS₂, and In₂O₃, depending on the substrate temperature. E_g values are in the range of 1.61 to 2.47 eV, and the conductivity values in the range of 10⁻⁶ to 6.85 (Ω cm)⁻¹, as T_s increases. The films obtained at T_s \geq 350°C possess n-type electrical conductivity. It was found that the deposited thin films using a starting solution of Ag:In:S = 1:0.25:2 consist of a mixture of phases: Ag₂S and AgInS₂. At T_s = 450°C the AgInS₂ compound exists without

additional phases. These films are intrinsic in nature, with a conductivity value ranging from 10^{-5} to 10^{-2} (Ω cm)⁻¹ as T_s increases. E_g values vary from 1.85 to 1.90 eV. It was found that the thin films deposited using a starting solution with Ag:In:S = 1:1:2 consist of a mixture of phases: Ag₂S, AgInS₂, and In₂S₃, depending on the substrate temperature. However, for films deposited at T_s from 350 to 400°C, only the AgInS₂ compound is obtained (in both crystallographic modifications: chalcopyrite and orthorhombic). E_g values vary in the range of 1.90 to 2.25 eV. The conductivity values vary from 10^{-5} to 1 (Ω cm)⁻¹ as T_s increases. Films prepared at T_s > 400°C are n-type. The thermal activation energy is reported for the first time for the AgInS₂ thin films, with a value in the range of 0.3 to 0.36 eV in the high temperature zone.

Tin sulfide thin films using tin (II) chloride and N,N-dimethylthiourea as the precursor compounds were deposited. SnS₂ thin films are obtained when a solution constituted with 0.05 molar solutions SnCl₂ and N,N-dimethylthiourea mixed to give Sn:S molar ratio of 1:1 is sprayed on substrates heated at temperatures between 340 to 380°C. The films show E_g values in the range of 1.99 to 2.38 eV, and electrical conductivity values ranging from 10^{-7} to 10^{-5} (Ω cm)⁻¹. SnS thin films were obtained when the molar concentration of the starting solution was increased to 0.1 M, while maintaining an Sn:S = 1:1 molar ratio in the spray solution, at T_s ranging from 320 to 428°C. Films deposited at T_s > 428°C consist of a mixture of phases: SnS, SnS₂, and SnO₂, depending on the substrate temperature. E_g values vary from 1.59 to 1.96 eV, and the electrical conductivity values vary from 10^{-9} to 4.75 (Ω cm)⁻¹, as T_s increases.

The use of the In₂S₃, SnS₂, and SnS thin films in photovoltaic structures has been investigated. To build these structures two different low cost deposition techniques are employed: spray pyrolysis and chemical bath deposition techniques. Using n-type In₂S₃ thin films in the structure: SnO₂/In₂S₃/PbS-Ag, an open circuit voltage, V_{OC}, of 7 to 39 mV, and a short circuit current, I_{SC}, of 33 to 96 μ A, were obtained. Similarly, photovoltaic structures incorporating SnS₂ thin films, SnO₂/CdS/SnS₂/CuS-Ag, showed V_{OC} =200 mV and I_{SC} = 4 nA; and that incorporating SnS thin films, SnO₂/In₂O₃/SnS/PbS-Ag, showed V_{OC} = 84 mV and I_{SC} = 0.30 μ A. This demonstrates the application of the films obtained in the present study in solar cells. However further work is needed to improve the electrical characteristics of these photovoltaic structures.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos ternarios de los grupos I-III-VI₂ son materiales semiconductores atractivos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. El compuesto AgInS₂ se encuentra dentro de este grupo y es uno de los materiales menos estudiados, ya que se ha puesto toda la atención en los compuestos basados en Cu-In-Se y Cu-In-Ga-Se. El AgInS₂ es un compuesto que debido a su alto coeficiente de absorción y a su brecha de energía puede ser usado como elemento absorbedor de la radiación solar en celdas solares de heterounión. Dentro del sistema de este compuesto ternario existen dos subsistemas: In₂S₃ y Ag₂S, los cuáles individualmente tienen propiedades ópticas y eléctricas que los hacen factibles de aplicar en dispositivos optoelectrónicos, tales como: celdas fotovoltaicas y detectores de infrarrojo, respectivamente.

Otro grupo de compuestos interesantes es el formado por los compuestos del grupo IV-VI, al que pertenecen los compuestos basados en Sn y S: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, los cuales tienen aplicaciones en estructuras fotovoltaicas como material absorbedor (SnS) y como material tipo ventana (SnS₂); y en detectores y emisores de radiación infrarroja (Sn₂S₃). Estos compuestos son de particular interés debido a que los elementos constituyentes son abundantes en la naturaleza, baratos y no tóxicos. En consecuencia, lo anterior ha motivado el hecho de que se hayan establecido líneas de investigación a nivel internacional, y entre éstas las que se promueven en el CIE-UNAM, que han permitido su síntesis y elaboración mediante procesos simples y económicos, entre los cuales se ha contemplado el baño químico, depósito de vapor químico asistido por plasma y el proceso de rocío pirolítico. De entre éstos, el proceso de Rocío Pirolítico es uno de los más viables para la producción de materiales fotovoltaicos a gran escala, algunas de las características por las cuales se distingue son: no emplea sistemas de vacío, la operación del sistema es simple, y es de costo relativamente bajo. Por otro lado, la gama de materiales que se pueden elaborar mediante el proceso de Rocío Pirolítico es amplia, y van desde óxidos metálicos hasta compuestos semiconductores basados en calcogenuros de metales. Estos últimos son materiales interesantes desde el punto de vista tecnológico, ya que poseen propiedades físicas únicas que los hacen materiales promisorios para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

En este trabajo de tesis doctoral se elaboraron los siguientes materiales semiconductores en película delgada: In_2S_3 , Ag_2S , $AgInS_2$, SnS_2 y SnS, empleando el proceso de rocío pirolítico. Estos materiales, debido a sus propiedades físicas, muestran un potencial de aplicación alto en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Así pues, con el objetivo de preparar materiales absorbedores en película delgada con propiedades ópticas y eléctricas

adecuadas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas, se estableció un procedimiento sistemático para lograr el objetivo antes mencionado:

- Elaborar películas delgadas de materiales binarios de los que consiste el material absorbedor AgInS₂, es decir películas de In₂S₃ y Ag₂S, para finalmente elaborar el compuesto ternario. Para cada uno de ellos establecer las condiciones de preparación óptimas, realizar la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas depositadas, y establecer las condiciones de preparación que producen las mejores características ópticas y eléctricas para la aplicación deseada.
- 2) Elaborar compuestos basados en Sn y S; pero como principal objetivo la obtención del material absorbedor SnS. Establecer las condiciones de preparación óptimas, realizar la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas depositadas, y establecer las condiciones de preparación que producen las mejores características ópticas y eléctricas para la aplicación deseada.

Esta tesis ha sido estructurada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se presentan los conceptos básicos sobre semiconductores y celdas solares, el estado actual de la tecnología para la fabricación de celdas solares, la importancia de usar películas delgadas y las técnicas de preparación de las mismas, se da una extensa explicación de la técnica de Rocío Pirolítico, y además se describen las técnicas de caracterización: óptica, eléctrica, estructural y de composición química, de los materiales en película delgada con enfoque a la aplicación fotovoltaica. En el capítulo 2 se presenta la revisión bibliográfica de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los compuestos In₂S₃, Ag₂S y AgInS₂, así como de las técnicas empleadas para su obtención. También se presenta el procedimiento experimental para la preparación de cada uno de los materiales, los resultados de su caracterización: estructural, óptica y eléctrica, y la aplicación de las películas de sulfuro de indio depositadas por rocío pirolítico en una estructura fotovoltaica, esto gracias al empleo de la técnica de baño químico para depositar el material absorbedor. En el capítulo 3 se presenta la revisión bibliográfica de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los compuestos SnS₂ y SnS, así como de las técnicas empleadas para su obtención. También se presenta el procedimiento experimental para la preparación de estos materiales y los resultados de su caracterización: estructural, óptica y eléctrica, y la aplicación de las películas de SnS₂ y SnS depositadas por rocío pirolítico en una estructura fotovoltaica, esto gracias al empleo de la técnica de baño químico para depositar los otros componentes de las estructuras fotovoltaicas. Finalmente, se presentan las conclusiones generales y el trabajo a futuro.

CAPÍTULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Introducción

El uso de películas delgadas semiconductoras en celdas solares ha tenido un gran impulso en la investigación y desarrollo desde que se descubrió el efecto fotovoltaico en otros materiales diferentes al silicio cristalino. Con el objeto de entender su aplicación en dichos dispositivos, es necesario definir algunos de los conceptos básicos utilizados. Este capítulo tiene como finalidad definir en primer término lo que es un semiconductor y sus propiedades, el estado actual de la tecnología para la fabricación de celdas solares, la importancia de usar películas delgadas y las técnicas de preparación de las mismas. Finalmente se hablará de las técnicas de caracterización: óptica, eléctrica, estructural y de composición química de los materiales.

1.2 Semiconductores

Debido a sus propiedades eléctricas, las substancias en la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y aislantes [1]. La manera más simple de clasificarlas es por su resistividad eléctrica, propiedad intrínseca de los materiales que establece el comportamiento eléctrico de los mismos. En los metales esta magnitud oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} Ω cm, por ejemplo, la resistividad de la plata a temperatura ambiente es de 1.58×10^{-6} Ω cm. En los semiconductores la resistividad se encuentra entre 10^{-4} y 10^{10} Ω cm, por ejemplo, la del CdS a temperatura ambiente y según la tecnología de elaboración se encuentra entre 10^8 y 10^{12} Ω cm, mientras que la del germanio varía desde 5×10^{-4} hasta 47 Ω cm. Por último, los dieléctricos son aquellos materiales de resistividad mayor a 10^{10} Ω cm, por ejemplo, la resistividad de la mica a 200° C, según su composición, está entre 10^{13} y 10^{16} Ω cm, y la del vidrio ó cuarzo amorfo entre 10^8 y 10^{15} Ω cm [1].

Sin embargo, la característica más distintiva de un semiconductor es el comportamiento de la conductividad eléctrica, σ , en función de la temperatura, T, es decir, a un incremento en la temperatura le corresponde un incremento en σ , el caso contrario ocurre para los metales en los cuales este parámetro eléctrico disminuye con el aumento de la temperatura [1]. La figura 1.1 muestra el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura para dos semiconductores: silicio (Si) y germanio (Ge). En ambos casos se observa un incremento en σ cuando aumenta T. De esta manera se dice que la conductividad de un semiconductor está térmicamente activada.



Figura 1.1 Comportamiento de la conductividad con el incremento en la temperatura para Si y Ge [1].

Existen tres tipos de semiconductores: intrínsecos, extrínsecos y degenerados. Un semiconductor intrínseco es aquél en el que los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia se originan a causa de la excitación térmica [2]. Un semiconductor extrínseco es aquél en el que los electrones adicionales están presentes en la banda de conducción debido a los donadores ionizados, o aquél en el cuál los huecos adicionales están presentes en la banda de valencia debido a aceptores ionizados [2]. Un semiconductor degenerado es aquél que tiene muchos donadores (ó aceptores), los estados en el fondo de la banda de conducción están casi totalmente ocupados por electrones (los estados en el tope de la banda de valencia están casi totalmente ocupados por huecos) y el nivel de Fermi está situado dentro de la banda de conducción (ó valencia) [2]. En la figura 1.2 se muestra un modelo geométrico de los niveles energéticos de los electrones en un semiconductor. Este corresponde al

diagrama de energía de bandas planas. En esta figura se muestran la banda de valencia, la de conducción, y el nivel de Fermi, representados por líneas rectas.



Figura 1.2 Diagrama de los niveles de energía en semiconductores (E_c es la energía en la base de la banda de conducción BC, E_F es la energía del nivel de Fermi, y E_V es la energía en el tope de la banda de valencia BV): (a) Semiconductor intrínseco, (b) semiconductor extrínseco tipo-n con niveles donadores de electrones E_D, y (c) semiconductor extrínseco tipo-p con niveles aceptores de electrones E_A.

La conductividad eléctrica de los semiconductores puede ser controlada mediante la incorporación de átomos externos llamados impurezas, que al sustituir a un átomo "nativo" crea niveles energéticos adicionales: donadores o aceptores, según sea la valencia de enlace, lo que trae como consecuencia un incremento en la densidad de portadores libres en el material. Esta incorporación se puede realizar agregando la impureza deseada durante la preparación del material o introduciéndola al final mediante difusión, implantación de iones u otros métodos [2].

En general, las impurezas que difieren en valencia por uno de aquéllos átomos a los cuales van a sustituir, se comportan como donadores (ó aceptores) superficiales cuyos niveles de energía pueden ser descritos mediante el modelo de hidrógeno. En este modelo, los niveles de energía para una impureza donadora (ó aceptora) están dados por [2]

$$\Delta E = (1/n^2)(q^4 m^*/32\pi^2 \hbar^2 C_s^2), \qquad (1.1)$$

donde n es un entero igual a la unidad para la energía de ionización, m^{*} es la masa efectiva de un electrón (ó hueco) en el borde de la banda de conducción (ó valencia), ħ es la constante de Planck dividida entre 2π , y C_s es la permitividad del semiconductor. La ecuación 1.1 proporciona solamente una aproximación del valor real de la energía de ionización o de activación [2].

Para el caso del silicio, comúnmente se usa el fósforo como impureza donadora y el boro como impureza aceptora. Ambos elementos pueden difundirse rápidamente dentro del Si, ya que éstos tienen una solubilidad lo suficientemente grande para permitir la concentración deseada de impurezas. La energía de ionización de los donadores (átomos de fósforo) medida es de (E_C-E_D) = 0.044 eV, y la de los aceptores (átomos de boro) es de (E_A-E_V) = 0.045 eV. Otros ejemplos de impurezas donadoras poco profundas son la sustitución de cadmio por indio o de azúfre por cloro en el sulfuro de cadmio (CdS); en ambos casos los niveles donadores están formados con una energía de ionización de cerca de 0.03 eV, valor aproximado a 0.026 eV predicho por la ecuación (1.1) [2].

Las impurezas que difieren en valencia por más de uno de aquéllos átomos a los cuales van a sustituir, comúnmente resultan en un aumento grande en el número de niveles profundos con energías de ionización grandes que corresponden a estados localizados. Los átomos de zinc en Si, por ejemplo, resultan en un aumento de dos niveles aceptores profundos: uno corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado dos electrones, es decir, 0.52 eV por debajo de la banda de conducción; el otro corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado un electrón, es decir, 0.31 eV por encima de la banda de valencia. Los átomos de cobre en Si también producen dos niveles profundos: uno corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado a 0.49 eV por encima de la banda de valencia; el otro corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado un electrón, localizado a 0.49 eV por encima de la banda de valencia; el otro corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado un electrón, localizado a 0.49 eV por encima de la banda de valencia; el otro corresponde a la impureza después de que ésta ha aceptado un electrón, es decir, 0.24 eV por encima de la banda de valencia. En este caso, el primer nivel es un aceptor y el segundo es un donador. Las impurezas con niveles profundos, frecuentemente son perjudiciales para la operación de la celda solar, es decir, éstas no contribuyen en la reducción de la resistencia del material, algunos se difunden rápidamente (Au, Cu y Ag) y contribuyen a la inestabilidad,

además pueden servir como sitios de recombinación rápida, los cuales reducen la longitud de difusión de los portadores minoritarios [2].

1.2.1 Energía de Fermi

En un semiconductor no degenerado, el nivel de Fermi se ubica dentro de la brecha de energía del material como se mostró en la figura 1.2 [2]. Para la condición de equilibrio térmico entre las bandas de conducción y valencia, la densidad total de los electrones libres en un material tipo-n está dada por

$$n_o = N_C \exp[-(E_C - E_F)/kT],$$
 (1.2)

donde n_o denota el valor en equilibrio térmico, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en grados Kelvin. Al término N_C se le llama densidad de estados efectivos en la banda de conducción y está dada por

$$N_{\rm C} = 2M_{\rm C} [2\pi m_{\rm de}^* kT/h^2]^{3/2}, \qquad (1.3)$$

donde M_C es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción y h es la constante de Planck. Similarmente, la densidad total de huecos libres en un material tipo-p está dada por

$$p_o = N_V \exp[-(E_F - E_V)/kT],$$
 (1.4)

siendo Nv la densidad de estados efectivos en la banda de valencia dada por

$$N_{\rm V} = 2M_{\rm V} [2\pi m_{\rm dh}^* {\rm KT/h^2}]^{3/2}, \qquad (1.5)$$

donde M_V es el número de máximos equivalentes.

El producto de las ecuaciones (1.2) y (1.4) está dado por

$$n_{o}p_{o} = N_{C}N_{V} \exp[-(E_{C}-E_{V})/kT],$$
 (1.6)

éste muestra que $n_o p_o$ es una constante para una temperatura en particular dependiendo de la diferencia E_C-E_V , llamada brecha de energía del material, E_g . La ecuación (1.6) es una expresión de la ley de acción de masas y ésta se cumple cuando hay equilibrio térmico. En un semiconductor intrínseco $n_o = p_o$, y la densidad intrínseca n_i se puede definir como

$$n_i^2 = n_o p_o.$$
 (1.7).

Dado que esta expresión es una repetición de la ecuación (1.6), la ecuación (1.7) sigue siendo válida para semiconductores extrínsecos, donde $n_0 \neq p_0$ [2].

Algunas veces es conveniente considerar el nivel de Fermi, E_i , como un nivel de referencia en un semiconductor extrínseco (no degenerado), entonces de las ecuaciones (1.2) y (1.4) se tiene

$$E_{i} = E_{F, \text{ intrinseco}} = (E_{C} - E_{V})/2 + (kT/2) \ln(N_{V}/N_{C}).$$
(1.8)

Si $N_V = N_C$, entonces E_i se encuentra a la mitad de la brecha de energía.

Usualmente, el nivel intrínseco, Ei, se encuentra muy cerca del centro de la brecha de energía, y es una función débil de la temperatura. El nivel de Fermi en semiconductores extrínsecos puede describirse en términos de E_i , entonces n_0 y p_0 estarán dados por:

$$n_{\rm o} = n_{\rm i} \exp[(E_{\rm F} - E_{\rm i})/kT]$$
(1.9a)

у

$$p_{o} = n_{i} \exp[(E_{i}-E_{F})/kT]$$
(1.9b)

En la tabla 1.1 se presentan los valores típicos de estos parámetros para algunos materiales semiconductores.

Propiedad ^a	Si	GaAs	CdTe	InP
E _g (eV)	1.12 indirecta	1.42 directa	1.50 directa	1.35 directa
$N_{\rm C}$ (cm ⁻³)	2.9×10^{19}	4.3×10^{17}	7.5×10^{17}	5.5x10 ¹⁷
$N_V (cm^{-3})$	1.0×10^{19}	$8.2 x 10^{18}$	1.8x10 ¹⁹	1.8x10 ¹⁹
N_i (cm ⁻³)	$1.4 \mathrm{x} 10^{10}$	1.8×10^{6}	6.9x10 ⁵	1.5x10 ⁷
m [*] (electrones)	-	0.068	0.11	0.078
m_L^*	0.98	-	-	-
m _T *	0.19	-	-	-
m [*] (huecos)				
m _{hl} *	0.16	0.087	0.13	-
m_{hp}^{*}	0.49	0.47	1.0	0.8
$\chi (eV)^b$	4.01	4.07	4.28	4.38
$\mu_{e} (cm^{2} V^{-1} seg^{-1})^{c}$	1900	8800	1050	4700
$\mu_h (cm^2 V^{-1} seg^{-1})^c$	495	400	80	150
$\varepsilon_{s}/\varepsilon_{o}$, constante	11.7	13.1	9.4	12.35
dieléctrica				

 Tabla 1.1 Propiedades electrónicas para algunos materiales semiconductores [2].

^a Todas las propiedades están medidas a 300°K. ^b Afinidad electrónica.

^c Movilidades Hall máximas obtenidas experimentalmente para monocristales.

En un semiconductor degenerado, lo cual ocurre cuando la densidad de portadores libres es comparable con la densidad de estados efectivos, el nivel de Fermi se ubica dentro de la banda de conducción (o valencia) a varios kT del borde de la banda. En el caso de este tipo de materiales se pueden usar cálculos simples del electrón libre para encontrar la energía de Fermi [2], la cuál en un semiconductor degenerado tipo-n estaría dada por

$$(E_{\rm F}-E_{\rm C}) \cong (\hbar^2/2m_{\rm e}^{*})(3\pi^2n)^{2/3}$$
(1.10)

y en un semiconductor degenerado tipo-p estaría dada por

$$E_{V}-E_{F} \cong (\hbar^{2}/3m_{h}^{*})(3\pi^{2}p)^{2/3}$$
(1.11)

Localizando el nivel de Fermi, se puede conocer la ocupación de todos los demás estados en el material. Si una densidad total, N_D , de impurezas donadoras con una energía de ionización ΔE_D es ocupada por n_D electrones, entonces

$$n_{\rm D} = N_{\rm D} / \{1 + (1/g) \exp[(E_{\rm C} - E_{\rm F} - \Delta E_{\rm D})/kT]\}, \qquad (1.12)$$

donde g es la degeneración de la impureza. Para el caso simple donde solo se involucra la degeneración por el spin, g = 2, el nivel donador puede aceptar un electrón de cada spin. Para la ocupación de los aceptores por huecos, se tiene una expresión similar, donde g = 4 para Si, Ge y GaAs debido a que el nivel aceptor está doblemente degenerado como resultado de las dos bandas de valencia en k = 0 en esos materiales [2].

Quizás, la condición que generalmente se satisface en un semiconductor es la de la neutralidad de carga. En el caso extrínseco, la neutralidad de carga se puede expresar como

$$n_{o}+N_{A}^{-}=p_{o}+N_{D}^{+},$$
 (1.13)

donde $N_D^+ = N_D - n_D$ es la densidad total de donadores ionizados y N_A^- es la densidad de aceptores ionizados. El nivel de Fermi se ajusta de acuerdo a la adición de donadores (o aceptores) en el semiconductor. Se usa la condición de neutralidad de carga junto con las ecs. (1.2), (1.4), y (1.12) (para el caso de la impurificación con donadores), para obtener la posición del nivel de Fermi a cualquier temperatura [2]. En la figura 1.3 se muestra la densidad de electrones resultante en función de la temperatura.

Para semiconductores con niveles de impurificación cerca de los bordes de las bandas, casi todos los donadores o aceptores están ionizados a temperatura ambiente (los correspondientes al rango de saturación de la figura 1.3) de manera que $N_D^+ \cong N_D$ y $N_A^- \cong N_A$. Para un material tipo-n impurificado moderadamente, con $n_0 >> n_i$ se tiene $n_o \cong N_D^+ \cong N_D$, y usando la ec. (1.2), $N_D \cong N_C$ exp[-(E_C - E_F)/kT]. La densidad de huecos se puede obtener inmediatamente de la ley de acción de masas [2]:

$$p_o \cong n_i^2 / N_D \tag{1.14}$$

así

$$(E_{\rm C}-E_{\rm F}) \cong kT \ln(N_{\rm C}/N_{\rm D}). \tag{1.15}$$

7



Figura 1.3 Densidad de electrones vs. el inverso de la temperatura para un semiconductor tipo-n. En la zona de baja temperatura, la pendiente es proporcional a los niveles de energía donadores ΔE_D cuando el semiconductor está parcialmente compensado ($N_A \neq 0$). Para $N_A = 0$, la pendiente es $\Delta E_D/2$.

1.3 Conductividad eléctrica y fotoconductividad

La resistividad eléctrica, ρ , está definida como la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico y la densidad de corriente J [3]:

$$\mathscr{E} = \rho \mathbf{J}. \tag{1.16}$$

La conductividad eléctrica se define como el recíproco de ρ , es decir, $\sigma = 1/\rho$, entonces

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma} \, \boldsymbol{\mathcal{E}}. \tag{1.17}$$

Dado que en un semiconductor hay dos tipos de carga eléctrica, electrones, n, y huecos, p, para semiconductores intrínsecos se tiene que la conductividad puede expresarse por

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p). \tag{1.18}$$

donde q es la carga del electrón, *n* y *p* son las concentraciones de electrones y huecos, respectivamente, y μ_n y μ_p son las movilidades del electrón y del hueco, respectivamente.

Si $n \gg p$, como en el caso de semiconductores tipo-n [3],

$$\sigma \approx q\mu_n n \,. \tag{1.19}$$

Para el caso de semiconductores tipo-p, es decir, cuando p >> n, en la ecuación (1.19) cambia μ_n por μ_p , y n por p.

Dado que la conductividad es directamente proporcional a la concentración de portadores, como lo muestra la ecuación (1.19), entonces de la figura 1.3 se deduce que la magnitud de σ está térmicamente activada, siguiendo el mismo comportamiento observado en la figura antes mencionada.

En semiconductores policristalinos, dependiendo de la naturaleza eléctrica de las fronteras de grano (siempre y cuando se forme una barrera de potencial para los portadores mayoritarios), la movilidad está regida por la siguiente ecuación [4]:

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-\phi_b}{kT}\right),\tag{1.20}$$

donde ϕ_b es la altura de la barrera que deberán vencer los portadores de carga para pasar de un grano a otro, y μ_o es una constante que depende del tamaño de grano, de la temperatura y de la concentración de portadores [4].

Cuando el semiconductor es iluminado con energía ionizante, es decir, con fotones cuya energía hv es igual o mayor que la brecha de energía E_g (hv $\ge E_g$), se obtiene un aumento en la conductividad dada por

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_n + \Delta \sigma_{db}, \qquad (1.21)$$

donde $\Delta \sigma_n$ corresponde al cambio en la conductividad debido a la fotogeneración de portadores, y $\Delta \sigma_{\phi b}$ al cambio debido a la disminución de la barrera de potencial, siempre y cuando los portadores minoritarios se recombinen en la barrera.

Además, $\Delta \sigma_n$ puede expresarse como

$$\Delta \sigma_n = q \mu \Delta n \,, \tag{1.22}$$

donde Δn es el número de portadores fotogenerados,

$$\Delta n = \mathbf{G} \mathbf{\tau} \tag{1.23},$$

entonces

$$\Delta \sigma_n = q \mu G \tau, \tag{1.24}$$

donde G es la tasa de generación de portadores y τ es el tiempo de vida medio.

Adicionalmente

$$\Delta \sigma_{\phi b} = q n \Delta \mu = q n \mu_o \exp\left(\frac{-\Delta \phi_b}{kT}\right). \tag{1.25}$$

9

La figura 1.4 muestra el cambio en σ debido a la absorción de luz ionizante en el semiconductor. A la razón $\frac{\sigma_L}{\sigma_D}$ se le llama la fotorrespuesta del material y su valor depende de la magnitud de Δn , dada por la ecuación (1.23).



Figura 1.4 Esquema de la Fotorrespuesta, $\frac{\sigma_L}{\sigma_D}$, en un material semiconductor.

1.4 La unión p-n

A la unión íntima formada entre dos materiales semiconductores con diferente tipo de conductividad (uno con conductividad eléctrica tipo-p y el otro tipo-n) se le llama unión p-n. El comportamiento eléctrico de una unión p-n puede estudiarse al analizar el comportamiento de la corriente eléctrica I que circula a través de la unión cuando ésta se polariza directa e inversamente con un voltaje externo V. Si se grafica I vs. V, el comportamiento obtenido es parecido al mostrado en la figura 1.5.



Figura 1.5 Curva I vs.V del diodo, V_c es el voltaje de corte.

El comportamiento eléctrico I vs. V mostrado en la figura 1.5 para la unión p-n sugiere que solo hay conducción de electricidad a través de la unión cuando se le aplique un voltaje de polarización directa de magnitud V_c. La razón principal de este comportamiento radica en el hecho de que al unir los dos semiconductores, los electrones de conducción del semiconductor tipo-n pertenecientes a la banda de conducción "ven" estados vacíos en la banda de conducción del semiconductor tipo-p, y por principio de mínima energía se desplazan a esos estados, creando cerca de la unión, una carga espacial negativa fija en dicho semiconductor. Por otra parte, hay disponibilidad de estados desocupados en la banda de valencia del semiconductor tipo-p los que son ocupados por electrones de valencia del semiconductor tipo-n, dejando huecos en éste cerca de la unión, creando una carga espacial positiva. Una representación esquemática se muestra en la figura 1.6. Ambas cargas espaciales crean un campo eléctrico interno, gi, que bajo condiciones de equilibrio termodinámico crea una barrera de potencial, $e\phi_b$, que evita que electrones del semiconductor tipo-n viajen al semiconductor tipo-p, y que huecos de éste sean ocupados por electrones de aquél. Cuando se aplica el voltaje externo, es decir, un campo eléctrico externo, g ext, dependiendo de la polarización y de su magnitud, éste aumentará o disminuirá la barrera de potencial $e\phi_b$, y en consecuencia habrá condiciones de conducción eléctrica dependiendo de la magnitud y dirección de gext.



Figura 1.6 Esquema de la unión p-n.

Desde un punto de vista macroscópico, el comportamiento ideal de I vs. V puede describirse mediante la ecuación siguiente

$$I_D = I_o \left[Exp\left(\frac{eV}{AkT}\right) - 1 \right]$$
(1.26)

donde I_o es la corriente inversa de saturación, e es la carga del electrón, A es un parámetro que proporciona la calidad de la unión en el diodo (su valor ideal es 1), k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

A las uniones p-n cuyo comportamiento eléctrico se asemeja al mostrado en la fig. 1.5 y cuya conducción eléctrica se describe mediante la ec. (1.26) se les conoce con el nombre de diodos. Estos dispositivos han sido de gran utilidad en el mundo de la electrónica, ya que solo conducen la electricidad en una sola dirección, por lo que son conocidos como rectificadores de corriente.

1.5 Efecto fotovoltaico y celdas solares

Se le denomina efecto fotovoltaico a la generación de potencia eléctrica debido a la absorción de luz en un dispositivo de estado sólido. Aunque este fenómeno se presenta tanto en sólidos como en líquidos, es en sólidos semiconductores donde se obtienen las eficiencias más altas. A la unidad mínima donde se lleva a cabo el efecto fotovoltaico se le denomina celda solar. Las celdas solares se fabrican mediante la unión p-n de dos materiales semiconductores. La conversión fotovoltaica ocurre básicamente a través de tres diferentes procesos: (1) la absorción de la luz en los semiconductores tipo-p para crear pares electrón-hueco, (2) la colección y separación de estos portadores por el campo eléctrico interno formado por la unión de los dos

materiales con diferente conductividad eléctrica, y (3) la colección y distribución de los portadores a través de los contactos eléctricos hacia una carga eléctrica externa.

Una celda solar en la obscuridad se comporta como un diodo rectificador de corriente. Cuando a la celda solar se le hace incidir un haz luminoso con una potencia de iluminación P_I constante, entonces se genera una corriente I_L y un voltaje máximo V_L debido a la radiación luminosa incidente. En la figura 1.7 se muestra el comportamiento I vs. V de la celda solar bajo iluminación. El valor de I_L representa la corriente máxima que puede generar la celda, que es la que ésta proporcionaría si se cortocircuitaran sus terminales, por lo que se le conoce con el nombre de corriente de cortocircuito simbolizada por I_{SC} . El voltaje máximo que genera la celda en iluminación recibe el nombre de voltaje a circuito abierto, V_{OC} , ya que es el valor que se mediría entre las terminales de la celda si no hay resistencia de carga externa.

La ecuación que describe el comportamiento eléctrico de una celda solar bajo polarización externa está dada por

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_{\mathrm{L}} - \mathbf{I}_{\mathrm{D}} \tag{1.27}$$



Figura 1.7 Comportamiento de una celda solar bajo iluminación.

Al analizar la curva I vs. V de una celda solar ideal en iluminación, se pueden distinguir 3 puntos de la curva que son los que definen el comportamiento eléctrico de la celda, y éstos son:

a) El punto por donde la curva corta al eje horizontal (eje de voltajes) define el voltaje máximo que puede generar la celda, se conoce con el nombre de voltaje a circuito abierto (V_{OC}). El voltaje a circuito abierto se obtiene bajo las condiciones de corriente I = 0, y está dado por

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln \left(\frac{I_L + I_0}{I_0} \right)$$
(1.28)

esta ecuación indica que V_{OC} decrece linealmente con el incremento en la temperatura de la unión.

b) El punto donde la curva corta al eje vertical (eje de corrientes) define la corriente máxima que genera la celda en términos del área de la misma y de la potencia luminosa, y se le conoce como corriente de corto circuito (I_{SC}).

c) El punto para el cuál el producto de V con I es máximo define la potencia máxima generada por la celda, y geométricamente representa el área máxima del rectángulo inscrito en la curva (ver figura 1.8).

d) El factor de forma de la curva I vs. V, simbolizado por FF se define como la razón entre la potencia máxima generada por la celda y el producto de los valores de I_{SC} y V_{OC} . Este es un parámetro geométrico que en el caso de una celda ideal, su valor es igual a la unidad.

$$FF = I_M V_M / I_{SC} V_{OC}$$
(1.29)

e) La eficiencia de conversión de potencia luminosa a potencia eléctrica, simbolizada por η , se define como la razón entre la potencia máxima generada, P_M , por la celda solar y la potencia de la radiación incidente, P_I , y se puede expresar mediante la relación

$$\eta = P_M / P_I = I_M V_M / (P \times Ae)$$
(1.30)
siendo P la potencia de la radiación luminosa que incide en el área efectiva de la celda, Ae.



Figura 1.8 Parámetros eléctricos de una celda solar.

Como todo dispositivo que genera potencia eléctrica, la celda solar tiene asociada una resistencia interna, la cuál puede expresarse como una combinación de resistencias en serie, R_s, y en paralelo, R_p. Existen pérdidas de potencia dentro de la celda solar, atribuidas a la resistencia serie y a la resistencia paralelo. La R_s se debe a los electrodos que se colocan en la celda y a la resistencia intrínseca del semiconductor, causando una reducción en la pendiente de la curva I-V, en la región donde la celda se comporta como un generador de voltaje. La R_p se origina por las pérdidas superficiales a lo largo de la celda y a los defectos cristalinos del semiconductor, además causa un incremento en la pendiente de la curva, en la región donde la celda se comporta como un generador de corriente. Gráficamente la resistencia serie y la resistencia paralelo pueden modificar la forma de la curva I-V.

1.5.1 Tipos de estructuras fotovoltaicas

Para construir una celda solar es necesario tener dos materiales, donde debido a la unión entre éstos se produzca un campo eléctrico interno. Las estructuras más comunes son: homouniones, heterouniones, heteroestructuras y barreras Schottky. Las homouniones son uniones p-n formadas con un mismo material semiconductor; las heterouniones son las uniones pn formadas entre dos materiales semiconductores diferentes; las heteroestructuras son similares a las homouniones, pero con una capa ventana adicional de un semiconductor de brecha más ancha para reducir las pérdidas por recombinación superficial; y las barreras Schottky son uniones formadas entre un metal y un semiconductor. Todas ellas deben crear un campo eléctrico interno para poder presentar el efecto fotovoltaico.

Las eficiencias de conversión más altas han sido encontradas cuando el efecto de absorción de luz, que será el responsable de crear los portadores de carga electrón-hueco, se lleva a cabo en el semiconductor tipo-p, por lo que este material recibe el nombre de absorbedor-generador. Al semiconductor tipo-n que junto con el semiconductor tipo-p forma el campo eléctrico interno que servirá para separar a los portadores fotogenerados, mandando a los electrones al semiconductor tipo-n y a los huecos al tipo-p, se le llama colector convertidor. Se desea que el semiconductor tipo-n sea una "ventana" para la luz, es decir, se desea que este material deje pasar la luz (que no haya absorción de luz) para que la mayor parte llegue al material tipo-p.

La razón para que el proceso de absorción y generación de pares electrón-hueco fotogenerados se realice en el semiconductor tipo-p, es debido a que tanto la longitud de difusión como el tiempo de vida de los electrones, que son portadores minoritarios, deben tener una magnitud mayor en este tipo de materiales que en los de tipo-n. Así que un electrón fotogenerado

en el semiconductor tipo-p es un portador de carga minoritario, con un tiempo de vida y una longitud de difusión, suficientemente grandes, para poder ser arrastrado por el campo eléctrico interno y poder ser colectado, y así participar en la fotogeneración de potencia eléctrica.

Las características ópticas y eléctricas de los materiales absorbedores y ventanas que son óptimas para una aplicación en estructuras fotovoltaicas son las siguientes: El material absorbedor tiene que presentar conductividad eléctrica tipo-p del orden de 10^{-3} (Ω cm)⁻¹, y debido a que la absorción y generación de portadores ocurre para fotones de energía mayor que E_g, entonces para una mayor generación de portadores y consecuentemente, una fotocorriente alta, E_g debe estar ubicada entre 1.1 y 1.7 eV [4]. El V_{oc} está determinado por la E_g del material y en el caso de dispositivos diseñados óptimamente, el valor de este voltaje es casi la mitad de E_g [4]. Así, para celdas solares de alta eficiencia con fotocorrientes altas y voltajes a circuito abierto altos, la brecha del semiconductor tiene que coincidir en energía con el espectro solar, lo que indica que el valor óptimo de E_g se encuentra cerca de 1.5 eV [4]. Este material también tiene que tener un alto coeficiente de absorción óptica (α) para garantizar que todos los fotones disponibles sean absorbidos [4]. Por otro lado, el material tipo-n debe comportarse como una ventana a la radiación del espectro solar, para ello tiene que poseer una E_g > 1.7 eV y presentar una baja resistividad eléctrica del orden de 10³ Ω cm [2].

1.6 Tecnologías fotovoltaicas disponibles en el mercado

Las celdas solares pueden fabricarse con materiales cristalinos gruesos y con películas delgadas, éstas últimas pueden ser policristalinas o amorfas. Los materiales usados actualmente en la industria fotovoltaica son: silicio (Si), arsenuro de galio (GaAs), teluro de cadmio (CdS), y diselenuro de cobre-indio (CuInSe₂ o CIS).

1. 6.1 Materiales cristalinos gruesos

Silicio monocristalino.- A partir de la sílice (arena) y mediante un proceso de purificación se obtiene silicio de grado semiconductor. Para la fabricación de celdas solares con este material, se crecen lingotes de Si tipo-p que se cortan en obleas con espesores del orden de 200 μ m. La unión p-n se forma por difusión de fósforo a alta temperatura, y los contactos eléctricos se obtienen por serigrafía y el sinterizado de metales como aluminio, plata y estaño [5]. En estas celdas se reporta una eficiencia de 24.7%, mientras que en los módulos fotovoltaicos de silicio monocristalino comerciales se ha alcanzado una eficiencia de hasta un 22.7% [6].

Silicio policristalino.- Las obleas de silicio policristalino se obtienen de bloques de silicio fundido, y son menos costosas en su fabricación; pero también menos eficientes que las de silicio monocristalino [5]. Se han alcanzado eficiencias del 20.3% en celdas de silicio policristalino, mientras que en módulos fotovoltaicos del mismo tipo se han alcanzado eficiencias del 15.3% [6].

Arsenuro de Galio.- El arsenuro de galio (GaAs) es un material semiconductor del grupo III-V del cuál se hacen celdas fotovoltaicas de alta eficiencia. Las celdas solares de GaAs se usan a menudo en sistemas con concentración de calor y en aplicaciones espaciales, por ejemplo, para suministrar energía eléctrica a los satélites [5]. Las celdas fabricadas con este material han alcanzado eficiencias del 25% bajo condiciones de iluminación de 1000 W/m², y una eficiencia cercana al 28% bajo luz solar concentrada. Las celdas basadas en GaAs y las aleaciones relacionadas al grupo III-V han excedido el 30% de eficiencia [5].

1. 6.2 Materiales en películas delgadas

Silicio Amorfo (a-Si:H).- Este material es silicio pero en forma no cristalina, se usó por primera vez en aplicaciones fotovoltaicas en el año de 1974. En 1996 el silicio amorfo ya constituía más del 15% de la producción fotovoltaica mundial [5]. Las eficiencias de los módulos comerciales de a-Si:H están entre 5 y 7%. En módulos experimentales pequeños de a-Si:H se han logrado eficiencias mayores al 10% [5].

Teluro de Cadmio (CdTe).- El CdTe es un material policristalino en película delgada con el que se podrían elaborar celdas de bajo costo, ya que se puede depositar por electrodepósito, rocío pirolítico y evaporación súbita (flash) [5]. Las celdas solares de CdTe fabricadas a nivel laboratorio han alcanzado hasta un 16.5% de eficiencia [6].

Cobre Indio Diselenio (CuInSe₂ o CIS).- El CuInSe₂ es un material policristalino con el que se han elaborado celdas solares con eficiencias de hasta 18.4% en celdas a nivel laboratorio [6]. El problema que se tiene para llevar esta tecnología a una producción a gran escala, radica en que no se ha podido controlar la formación de defectos durante el depósito, lo cual impide la formación de capas uniformes [5].

1.6.3 Factores que limitan la eficiencia

Una de las líneas de investigación que se sigue desde hace más de dos décadas, en lo que respecta al estudio de materiales absorbedores o materiales activos en las celdas solares, es la relacionada al desarrollo de celdas basadas en CIS, material que debido a sus limitaciones ha sido

modificado, dando paso a la investigación sobre cobre-indio-galio-diselenio (CIGS) con una eficiencia del 16.6% en módulos [6]; y a la investigación sobre Cobre Indio Galio Azúfre Selenio (CIGSS) con una eficiencia del 13.4% en módulos [6]. Otro material ampliamente estudiado es el CdTe, con el cuál se han fabricado módulos con una eficiencias de hasta 10.7% [6].

Las celdas solares del tipo p-CIS/n-buffer/ZnO, donde CIS es CuInS₂, CuInSe₂ o sus intermediarios, son dispositivos basados en películas delgadas. La capa buffer es una película intermedia entre la capa absorbedora (CIS) y la capa ventana (ZnO), que tiene dos propósitos principales: el primero es dar estabilidad estructural al dispositivo y el segundo es fijar las condiciones electrostáticas en el interior de la película absorbedora para la conversión fotovoltaica. Al mismo tiempo ésta debe de permitir la conducción eléctrica y la transmisión de fotones entre la capa absorbedora y la capa ventana. Todos estos requerimientos se pueden cumplir con películas de calcogenuros de metales como: CdS, ZnS, ZnSe e In₂S₃, con espesores menores a 100 nm. Estas capas de calcogenuros de metales deben depositarse sobre la capa absorbedora [7]. Las celdas solares con capas buffer depositadas por baño químico han alcanzado eficiencias de conversión arriba del 19% [8], ésta es la máxima eficiencia alcanzada en la tecnología fotovoltaica de películas delgadas.

Los dispositivos fotovoltaicos en películas delgadas basados en CIS o CIGS tienen como principal inconveniente la disponibilidad de los materiales, y por otro lado la toxicidad de los componentes (el selenio en las capas absorbedoras y el cadmio en las capas buffer y/o ventana). Es por eso que es necesaria la investigación sobre nuevos compuestos que sean estables a temperatura ambiente, que no sean muy tóxicos, pero sobre todo que sean abundantes en la naturaleza. Las técnicas de depósito juegan un papel muy importante, mientras más sofisticada sea la técnica de depósito empleada para la elaboración de estos materiales en película delgada, más difícil será su adaptación a la producción a gran escala; pero si estos materiales se depositan usando técnicas de bajo costo, esto tendrá un impacto muy fuerte en el precio del producto final.

1.7 Depósito de materiales en película delgada

El uso de compuestos en película delgada en estructuras fotovoltaicas es de gran importancia, ya que con el empleo de menos material se reducen los costos de producción de las celdas solares a gran escala. Los compuestos en película delgada deben cumplir con propiedades ópticas y eléctricas aceptables para formar estructuras estables y de gran duración; pero además, se requiere que los materiales utilizados para su elaboración sean baratos, abundantes y no tóxicos. La fabricación de compuestos semiconductores con esas especificaciones, en área
grande, es un requisito para producir celdas solares rentables que tiendan a satisfacer las necesidades de producción de energía eléctrica en el mundo.

El proceso de depósito de una película delgada involucra tres etapas: (i) la creación de especies atómicas, moleculares ó iónicas, (ii) el transporte de esas especies a través de un medio, y (iii) la condensación de las especies sobre un substrato. Dependiendo de si el vapor de las especies ha sido creado mediante un proceso físico (tales como la evaporación térmica y la pulverización catódica o "sputtering"), mediante un proceso químico, electroless, o electroquímico, podemos clasificar las técnicas de depósito como: (1) depósito de vapor físico (PVD), (2) depósito de vapor químico (CVD), (3) electroless o crecimiento en solución y (4) depósito electroquímico (ECD) [4]. Dentro de la técnica CVD, se encuentra la técnica de rocío químico pirolítico ("spray pyrolysis"), la cuál consiste de un proceso que ofrece ciertas ventajas, tales como: simplicidad, relativo bajo costo, la capacidad para producir películas en áreas grandes con espesor uniforme, y el no uso de sistemas de vacío.

1.8 Proceso de elaboración de materiales semiconductores en película delgada por la técnica de rocío pirolítico

La técnica de rocío pirolítico (RP) es un proceso mediante el cual se depositan películas delgadas a partir del rocío de una solución sobre una superficie caliente, donde los constituyentes de la solución reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactivos químicos se seleccionan de tal manera que los productos, además del compuesto deseado, sean volátiles a la temperatura de depósito [9]. Esta técnica fue usada por primera vez por Chamberlin y Skarman en 1966 para el depósito de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) para su aplicación en celdas solares [10]. La técnica también ha sido usada para el depósito de óxidos y ha sido durante mucho tiempo un método de depósito de películas conductoras transparentes de SnO_x sobre vidrio.

1.8.1 El sistema de rocío pirolítico

En la figura 1.9 se muestra el diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico. Éste consta de dos entradas: una para la solución que contiene los precursores; y otra para el gas de arrastre. El gas de arrastre pulveriza la solución formando gotas muy finas, las cuales son rociadas sobre un substrato caliente. Usualmente se usa aire comprimido como gas de arrastre, con una presión de 20 psi y una razón de flujo máxima de 20 litros/minuto. Cuando la contaminación por oxígeno se vuelve un problema, entonces se puede usar un gas inerte (por

ejemplo nitrógeno). Se ha reportado que el flujo de solución puede variarse de 1 a 20 ml/min. Ya que no se dispone de cabezas rociadoras con flujos suficientemente bajos para los sistemas de rocío neumáticos, se ha hecho necesario el uso de válvulas para restringir el flujo. Cuando se usan cabezas rociadoras de acero inoxidable, debe tenerse en cuenta que las soluciones ácidas atacan el acero, entonces la contaminación por hierro en los depósitos se vuelve un problema. Para resolver ésa situación, se pueden usar cabezas rociadoras de vidrio Pirex. Cuando el patrón de rocío presenta turbulencias no deseadas, las cuales producen espesores no uniformes, se hace necesario el uso de sistemas con un movimiento aleatorio de la cabeza rociadora, del substrato, o de ambos [9].



Figura1.9 Diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico típico.

El calentador de substratos (típicamente de 1-kW de potencia) es un bloque de metal, el cual contiene un baño de un metal líquido (por ejemplo estaño) con un termopar y un controlador de temperatura. La temperatura de la superficie del substrato es un factor crítico en el proceso de rocío pirolítico. Se ha reportado que la temperatura en este punto, medida con un pirómetro infrarrojo, es casi 50°C menor que la temperatura del baño de estaño. Pese a esta diferencia de temperaturas, se ha encontrado que los baños de metales líquidos proveen mejor contacto térmico que la superficie del sólido más perfecto, debido a que la interfase líquida hace contacto con todos los puntos del substrato, mientras que las superficies sólidas están realmente en contacto con menos del 1% del área de la superficie del substrato [9].

El patrón de rocío, el tamaño y la distribución de las gotas, así como la razón de flujo de la solución, dependen fuertemente de la geometría de la boquilla empleada. Los sistemas de rocío pueden ser estacionarios, con áreas de rocío de unos cuantos centímetros cuadrados, o móviles, con áreas de rocío de algunos metros cuadrados. Para ambos sistemas se ha desarrollado una variedad de boquillas las cuales pueden fabricarse ya sea de vidrio, teflón, acrílico, cuarzo, latón, ó acero inoxidable. Una descripción amplia se puede encontrar en la referencia [11], en esta referencia es posible encontrar una descripción amplia del proceso de pulverización y de la cinética de crecimiento del material sintetizado.

1.8.2 Variables experimentales

Además del requerimiento de homogeneidad en el momentum y tamaño de las gotas, que es exigido en los sistemas de rocío pirolítico, esta técnica tiene asociadas algunas variables experimentales que se tienen que tomar en cuenta, tales como: las propiedades químicas de las soluciones de partida, la temperatura del sustrato, las propiedades físico-químicas del substrato, y el medio ambiente donde se realiza el proceso. Las primeras tres variables están interrelacionadas, de modo que éstas en su conjunto se eligen dependiendo del material en preparación. A continuación se presenta una breve discusión acerca de los requerimientos que deben satisfacer estas variables experimentales [12].

a) Propiedades químicas de las soluciones. Las soluciones precursoras deben ser químicamente estables (libres de fases sólidas precipitadas) y los reactivos químicos ahí contenidos deben proporcionar las especies iónicas que formarán parte del material en preparación. Normalmente estas especies aparecen en forma de complejos químicos cuya naturaleza depende de los reactivos y del solvente. Entonces, los reactivos y el solvente son elegidos bajo el criterio de que los complejos químicos formados sean susceptibles de

descomponerse a una temperatura de sustrato dada, y que los productos secundarios y el solvente mismo sean volátiles a esa misma temperatura [12].

b) **Temperatura del substrato.** La temperatura del sustrato determina la dinámica de evaporación y descomposición pirolítica de los componentes químicos en solución, y también, la serie de procesos antes descritos que conducen a la formación de la película. De modo que su valor óptimo es función de la composición de las soluciones precursoras, del tamaño y momentum de las gotas, y en cierta medida de las propiedades físico-químicas del sustrato [12].

c) **Propiedades físico-químicas del substrato.** El sustrato debe ser químicamente inerte ante el proceso de pirólisis, es decir, sus componentes no deben participar en las reacciones químicas que ocurren durante la formación del material. También es deseable que su coeficiente de expansión térmica sea compatible con el correspondiente al material en preparación [12].

d) Medio ambiente. El medio ambiente donde se realiza el rocío no es en sí una variable experimental relacionada a esta técnica, pero su naturaleza llega a determinar las propiedades físico químicas de las películas debido a que algunas partículas del medio pueden quedar atrapadas en las mismas. Es por eso que el proceso debe realizarse en una cámara cerrada con una atmósfera inerte preferentemente [12].

1.9 Propiedades ópticas de los materiales y sistemas de caracterización empleados

1.9.1 Absortancia

La cantidad de fotones que pueden ser absorbidos en una celda solar está determinada por las propiedades ópticas del material usado para absorber la luz y la geometría en la cuál éste es usado. Una de las preguntas fundamentales en el diseño y análisis de celdas solares es ¿Qué cantidad del espectro solar se puede absorber? Hay muchos parámetros ópticos útiles que se tienen que considerar cuando se caracteriza una celda solar o un material. Algunos son constantes fundamentales del material, otros son parámetros que solamente caracterizan a un dispositivo en particular o a la geometría solar en cuestión. Si se listaran las constantes ópticas de los materiales de la más a la menos fundamental (básica), tendrían el siguiente orden: índice de refracción complejo, coeficiente de extinción, coeficiente de absorción y absortancia [13].

La absortancia es la cantidad de luz solar absorbida por la celda, este parámetro es útil cuando se evalúa o se optimiza un material absorbedor para su aplicación en celdas solares. La absortancia cuántica es la fracción de la luz que llega con una energía de fotón dada, hv, que es absorbida por el material para producir un estado excitado o un par electrón-hueco. Ésta se mide y se calcula como función de la energía del fotón, $\alpha(hv)$, o como función de la longitud de onda

del fotón, $\alpha(\lambda)$. Para determinar cuántos pares electrón-hueco se pueden producir, se debe obtener el producto del flujo incidente de fotones y la absortancia. Multiplicando este resultado por la carga elemental, q, e integrando sobre el espectro solar, se obtiene el límite más alto de la cantidad de corriente que se puede extraer de un dispositivo hecho con el material absorbedor. La absortancia se puede medir directamente, o bien, se puede calcular usando las propiedades ópticas básicas que son constantes para un material. No toda la absorción de luz en un material crea pares electrón-hueco. Por ejemplo se tiene a la absorción debida a los portadores libres (electrones), donde éstos mismos pueden contribuir a la absortancia total, aunque a final de cuentas sólo producirán calor (vibraciones de la red) y no especies fotoexcitadas adicionales (electrones). Como una primera aproximación para mediciones en celdas solares, la absortancia total puede a menudo usarse en lugar de la absortancia cuántica. El entendimiento de las propiedades ópticas básicas de un material se usa para determinar la absortancia y el espesor óptimo para una celda solar. Ésta puede ser determinada a partir de las mediciones de transmitancia y reflectancia [13].

1.9.2 Coeficiente de absorción óptica

Las propiedades ópticas de un material dependen del índice de refracción complejo n_c, dado por la relación

$$n_c = n - i\kappa, \tag{1.31}$$

donde la parte imaginaria de n_c es el coeficiente de extinción, κ . La parte real de n_c es el índice de refracción, n, familiar en el diseño óptico de lentes y óptica geométrica [13]. La figura 1.10 muestra los valores de n y κ para el silicio. Típicamente, n_c, n, y κ son determinados mediante el uso de una técnica llamada elipsometría. Ésta es una técnica óptica para la caracterización no destructiva de interfaces usando el cambio en un estado de prueba de polarización de la luz. En la figura 1.11 se muestra un diagrama esquemático de un elipsómetro. El principio de funcionamiento de éste radica en el hecho de que la luz polarizada linealmente, es polarizada elípticamente al reflejarse en un material, por ejemplo en un semiconductor. Además de ser útil para determinar las propiedades ópticas básicas de un material, esta técnica se puede usar también para estimar el perfil de profundidad de impurezas.



Figura 1.10 Constantes ópticas del silicio n y κ como componentes real e imaginaria del índice de refracción. Con energías menores a 3 eV, el coeficiente de extinción del Si es menor de 0.006, y el índice de refracción, n, es de aproximadamente 3.5 [13].



Figura 1.11 Diagrama esquemático de un sistema de elipsometría usado para determinar n y κ [13].

El coeficiente de extinción está relacionado con el coeficiente de absorción mediante la relación [13]

$$\alpha(\lambda) = 4\pi\kappa(\lambda)/\lambda \tag{1.32}$$

La figura 1.12 muestra una gráfica del coeficiente de absorción del Si en función de la longitud de onda, $\alpha(\lambda)$. El coeficiente de absorción, el índice de refracción y el coeficiente de extinción, son funciones de la longitud de onda de la luz, y pueden ser expresados en función de la energía del fotón, hv. Por ejemplo, para el silicio a una longitud de onda de aproximadamente 800 nm (hv = 1.55 eV), $\alpha = 10^3$ cm⁻¹, y así $\kappa = 0.006$. Se debe señalar que debido a que el coeficiente de absorción de un material es función de la longitud de onda, éste no es afectado por el espesor del mismo. Sin embargo, la absorción óptica sí depende fuertemente del espesor y de la geometría de la celda solar [13].



Figura 1.12 Coeficiente de absorción, α , del Si vs. longitud de onda, λ [13].

El coeficiente de absorción describe la atenuación en la intensidad de un haz de luz que se propaga a través de un material (en una celda solar). Si el número de fotones por unidad de tiempo por unidad de área es igual a I, entonces el cambio en esta "densidad de flujo de fotones" como función de la profundidad estará dada por [13]

$$dI/I = -\alpha dx, \tag{1.33}$$

donde x es la distancia recorrida por el rayo dentro del material absorbedor. Aquí la reflexión es despreciada, y sólo se considera la luz que entra al material absorbedor. Integrando la ecuación (1.33) se obtiene el número de fotones no absorbidos. Esto está dado por

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \tag{1.34}$$

donde t es el espesor del material, e I_o el número de fotones que entraron inicialmente al material [13]. A la relación I/ I_o se le conoce como la transmitancia del material.

1.8.3 Reflexión óptica

La reflexión óptica es una propiedad de los materiales que está íntimamente relacionada con el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Esta propiedad puede ser evaluada directamente usando la teoría ondulatoria clásica al representar una radiación luminosa mediante una onda electromagnética plana. Usando esto, se analizará la reflexión que ocurre en la interfaz de un material con constante dieléctrica ε_1 y coeficiente de extinción κ_1 , y un segundo material con constantes ópticas ε_2 y κ_2 , ambos de longitud infinita; y además ambos con permeabilidad relativa, $\mu_r = 1$. En la figura 1.13 se muestra la situación de una onda plana, de la forma $f_j(x,t) = \exp(y\omega n_j^*/cx) \exp(-i\omega t)$, que viaja en el material 1 y que incide, de manera normal, en la interfaz con el material 2. En el material 2, las ondas electromagnéticas transmitidas con amplitud A". Las condiciones de continuidad exigen que las componentes tangenciales de las ondas electromagnéticas se conserven a través de la interfaz. Por conservación de E_Y y H_Z en x=0, se tiene que [14]

$$A-A' = A'' y An_1^* + A'n_1^* = A''n_2^*.$$

Ya que el coeficiente de reflexión, R, se define como la razón entre la intensidad de la onda reflejada y la incidente, es decir, $R = f_R/f_I$, entonces se tiene que R se puede expresar como [14]

$$\mathbf{R} = \mathbf{A}^{2}/\mathbf{A}^{2} = (\mathbf{n}_{2}^{*} - \mathbf{n}_{1}^{*})^{2}/(\mathbf{n}_{2}^{*} + \mathbf{n}_{1}^{*})^{2}.$$
 (1.35)

Para la interfaz entre el vacío $(n_1=1)$ y un material $(n_2=n)$, sin considerar algún proceso de absorción, de la ecuación (1.35) se tiene que [14]

$$R = (n - 1)^{2} / (n + 1)^{2}.$$
 (1.36)

Para la interfaz entre el vacío y un material con índice de refracción n y un coeficiente de extinción κ , de la ecuación (1.35) se tiene que [14]

$$R = [(n - 1)^{2} + \kappa^{2}]/[(n + 1)^{2} + \kappa^{2}].$$
(1.37)

26



Figura 1.13 Diagrama para la reflexión de una onda electromagnética en una interfaz entre dos materiales con diferentes constantes ópticas [14].

Para un material que posee una absorción alta con un coeficiente de extinción grande, la reflexión R tiende al 100%; esto nos lleva a la conclusión de que un material con una alta reflectancia siempre tiene un coeficiente de extinción grande, y por ende, la luz no puede penetrar en él; y por conservación de energía, se requiere que ésta sea reflejada [14].

Para medir reflectancia especular (que es la que se mide en películas delgadas policristalinas usando un ángulo de incidencia de 5º entre el haz luminoso y la superficie de la muestra) se usan dos espejos, con los cuales se corre la línea base, luego se sustituye uno de estos espejos por la muestra que se desea medir, y finalmente se corre la medición de reflectancia vs. longitud de onda en el rango deseado (usualmente de 250 a 2500 nm).

1.9.4 Transmisión óptica

De una manera general, una onda electromagnética interactúa con un sólido por intercambio de energía. La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad I después de avanzar una distancia t dentro de un material está dada por la ecuación (1.34). Consideremos ahora que I_o es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e I(t) es la intensidad luminosa saliendo por la otra cara del material, entonces suponiendo que no hay reflexión en la cara frontal, la razón

$$I(t)/I_o = T = \exp(-\alpha t)$$
(1.38)

proporciona la fracción de la luz transmitida a través del material [14]. T recibe el nombre de coeficiente de transmisión, transmitancia óptica del material, o simplemente transmitancia.

Para llevar a cabo mediciones de transmitancia óptica se hace uso de equipos llamados espectrofotómetros, el procedimiento para realizar una medición se presenta a continuación. Primero se corre la línea base teniendo al aire como referencia, luego se coloca la muestra que se desea medir (depositada sobre substratos transparentes), posteriormente se inicia la medición en el rango de longitud de onda deseado (típicamente de 250 a 2500 nm). En la figura 1.14 (a) se presenta un diagrama esquemático general de un equipo con que se llevan a cabo las mediciones de transmitancia y reflectancia. Este espectrofotómetro es de doble haz y usa una esfera de integración para capturar tanto la luz dispersa como la luz difusa. La figura 1.14 (b) muestra una ampliación de la esfera de integración para determinar las curvas de transmisión (T) + reflexión (R) contra longitud de onda para una oblea.

Si I_R es la intensidad luminosa del rayo reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión, R (también llamado reflectancia óptica del material o reflexión), estará dado por

$$I_{\rm R}/I_{\rm o} = {\rm R}.\tag{1.39}$$

Si consideramos el caso más general de incidencia de una onda luminosa sobre un cuerpo sólido, se puede establecer una relación entre R y T. La ley de Lambert-Bouguer establece que [15]

$$I(t) = I_0(1-R) \exp(-\alpha t)$$
 (1.40)

y para un material con espesor t se tendrá

$$T = (1-R) \exp(-\alpha t).$$
 (1.41)

Ya que $\alpha = \alpha(\lambda)$, es evidente que T = T(λ) y R = R(λ). A la variación de T y R con respecto a λ se les conoce con los nombres de espectros de transmisión y reflexión, respectivamente.



Figura 1.14 (a) Sistema experimental típico para la medición de las propiedades ópticas de los materiales usados en celdas solares. A/D es un convertidor analógico/digital. Se puede usar un monocromador o un interferómetro (para mediciones de FTIR) para producir luz monocromática de una longitud de onda dada, que puede ser transmitida a través de la muestra o bien, reflejada. La luz dispersada es colectada por la esfera de integración. (b) Vista amplificada de la esfera de integración y el detector, mostrando la geometría usada para medir T+R en materiales usados para celdas solares [13].

En la estructura formada por una película delgada con índice de refracción n_F y un espesor t, que yace sobre un substrato isotrópico grueso con índice de refracción n_s existen dos interfaces: la primera es la formada por el medio ambiente con índice de refracción n_o y la película delgada con índice de refracción n_F ; y la segunda, es la formada por la película delgada y el substrato con índice de refracción n_s . Para el caso de reflexiones múltiples, en las dos interfaces, y $n_o = 1$ para el medio ambiente, se tiene que: si se considera una onda plana luminosa de longitud de onda λ , que incide sobre la película con un ángulo ϕ , la luz reflejada experimenta un cambio de fase δ dado por

$$\delta = t(2\pi/\lambda)n_F \cos\phi, \qquad (1.42)$$

por lo cual, la transmitancia y la reflectancia están dadas respectivamente por las relaciones [4]

$$R = \frac{\left(1 + n_F^2\right)\left(n_F^2 + n_s^2\right) - 4n_s n_F^2 + \left(1 - n_F^2\right)\left(n_F^2 - n_s^2\right)\cos 2\delta}{\left(1 + n_F^2\right)\left(n_F^2 + n_s^2\right) + 4n_s n_F^2 + \left(1 - n_F^2\right)\left(n_F^2 - n_s^2\right)\cos 2\delta}$$
(1.43)

$$T = \frac{8n_F^2 n_s^2}{\left(1 + n_F^2\right)\left(n_F^2 + n_s^2\right) + 4n_s n_F^2 + \left(1 - n_F^2\right)\left(n_F^2 - n_s^2\right)\cos 2\delta}$$
(1.44)

Tomando en consideración que los índices de refracción son complejos y si se supone que el substrato es transparente o bien, tiene un coeficiente de extinción muy pequeño comparado con su índice de refracción, entonces, para el caso en que se tenga la condición $\kappa^2 \ll n_F^2$ (absorción débil), las ecuaciones anteriores se pueden simplificar y reducir a [16]

$$T = \frac{\left(1 - R\right)^2}{\exp(\alpha t) - R^2 \exp(-\alpha t)},$$
(1.45)

у

$$R = \frac{(n_F - 1)^2}{(n_F + 1)^2}.$$
(1.46)

De esta manera, conociendo la transmitancia y la reflectancia en función de la longitud de onda para una película delgada sobre un substrato transparente, se tiene que α en función de λ , está determinada por la relación

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left\{\frac{(1-R)^2}{2T} + \left\{\left[\frac{(1-R)^2}{2T}\right]^2 + R^2\right\}^{1/2}\right\}$$
(1.47)

Fuera de la región de absorción (hv>E_{op}), los máximos y mínimos de la ecuación (1.46) deben ocurrir para $4\pi nt/\lambda = m\pi$, donde m es el número de orden. Usando los valores de T_{máx} y T_{mín} y considerándolas funciones continuas de λ , la dependencia de n_F con λ está dada por [17]

$$\mathbf{n}_{\rm F} = [\mathbf{N} + (\mathbf{N}^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2}, \qquad (1.48)$$

donde

$$N = (1+n_s)/2 + 2n_s(T_{max} - T_{min})/T_{max}T_{min}$$

Si $n_F = n_F(\lambda) =$ n es conocido, el espesor del material estará dado por:

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2\left[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1\right]},$$
(1.49)

siendo M el número de oscilaciones entre dos extremos (M = 1 para dos máximos ó mínimos consecutivos).

1.9.5 Brecha de energía

Otro parámetro óptico importante en celdas solares es la "brecha óptica" del material absorbedor. Ésta es la energía mínima necesaria para elevar un electrón a un estado excitado, o a niveles de energía más altos, de tal forma que éste pueda ser conducido a través de la celda hasta la carga. Para el Si, la brecha de energía es de 1.12 eV, así la longitud de onda correspondiente es 1100 nm. La transición óptica aparente y la brecha de energía coinciden sólo cuando el espesor de la oblea de Si es de varios cientos de micras. La determinación de la brecha óptica puede establecer los límites más altos para la eficiencia de conversión solar de una celda. Con una brecha de energía demasiado grande, el material sólo absorberá longitudes de onda cortas (fotones de alta energía, hv), por lo tanto el dispositivo estará limitado a una pequeña fotocorriente bajo iluminación con una masa de aire, AM = 1.5. Con una brecha de energía demasiado pequeña, la celda solar puede producir una fotocorriente alta, pero tendrá un voltaje pequeño y una eficiencia baja. La brecha óptica óptima para el espectro de la radiación solar con una atenuación del 15% (AM1.5) es aproximadamente 1.35 eV [13].

El coeficiente de absorción puede ser usado para establecer la brecha, E_g , del material absorbedor usado en una celda solar. En materiales de "brecha directa" como GaAs y CdTe, la transición óptica no requiere de la asistencia de fonones. Cerca del borde de absorción el coeficiente de absorción puede ser expresado como

$$\alpha \sim (h\nu - E_g)^{\gamma} \tag{1.50}$$

donde hv es la energía del fotón, E_g es la brecha de energía y γ es una constante. En la aproximación de un electrón γ es igual a $\frac{1}{2}$ y a $\frac{3}{2}$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente [con $k_{min} = k_{máx}$ como las transiciones (a) y (b) mostradas en la figura 1.15]; la constante γ es igual a 2 para transiciones indirectas [transición (c) mostrada en la figura 1.15], donde se involucran fonones [3].

Esta ecuación se puede deducir de consideraciones simples de mecánica cuántica y de la conservación de energía y momentum del electrón. La utilidad de esta ecuación es que una gráfica de α^2 contra energía del fotón produce una intersección en x, cuyo valor corresponde al de la brecha del material. Para GaAs, por ejemplo, el valor de esta intersección es de 1.42 eV. Debido a su absorción fuerte (10⁵ cm⁻¹), los materiales de brecha directa pueden absorber más del 90% de la luz incidente con hv > Eg [13].

En contraste con los materiales de brecha directa, los de "brecha indirecta" como el Si y el Ge, necesitan de la asistencia de fonones para cumplir la conservación del momentum. El

resultado de esto es que la absorción espectral del material decrece gradualmente hasta acercarse a la longitud de onda de la brecha, en vez de tener una transición abrupta (ver figura 1.16) [13]. Para el caso de transiciones ópticas indirectas $\gamma = 2$ en la ecuación (1.51), para transiciones ópticas indirectas prohibidas $\gamma = 3$.

$$\alpha = (h\nu - E_g \pm E_p)^{\gamma} \tag{1.51}$$

donde E_g es la brecha de energía y E_p es la energía de los fonones absorbidos (+) o emitidos (-) [18].



Figura 1.15 Transiciones ópticas: (a) y (b) son transiciones directas; (c) es una transición indirecta que involucra fonones. Figura tomada de la referencia [3] página 73.

Los datos de la figura 1.12 se usaron para graficar $\alpha^{1/2}$ contra energía del fotón, la gráfica se presenta en la figura 1.16. Al extrapolar la curva se determinan dos intersecciones, el valor promedio de éstas es el valor de la brecha, E_g. La distancia de E_g a las intersecciones es el valor de la energía del fonón, E_p, en el material. Esta energía se encuentra típicamente en el rango de 0.01 a 0.08 eV.

La luz es absorbida, reflejada, o transmitida; por lo tanto la absortancia se puede determinar a partir de la medición directa de la reflectancia, R, y la transmitancia, T, de la relación [13]

$$\alpha(hv) + R(hv) + T(hv) = 1.$$
 (1.52)



Figura 1.16 Curva de la brecha indirecta del Si, calculada a partir de los datos de la figura 1.12. La figura insertada indica una brecha de 1.12 eV en el punto medio de las dos extrapolaciones al eje-x [13].

1.10 Determinación del tipo y el valor de la conductividad en los materiales

Para determinar el valor de la conductividad en películas delgadas depositadas sobre substratos no conductores, por ejemplo vidrio, se puede usar la técnica de dos puntas. Esto es, aplicando voltaje a la muestra en obscuridad y midiendo la corriente. En estos casos se puede aplicar la ley de Pouillet [19]: $\rho = RA/L$. El valor de la conductividad es el inverso de la resistividad, es decir

$$\sigma = \frac{L}{RA} \tag{1.53}$$

donde R es la resistencia de la muestra, obtenida por ley de Ohm (V = IR); L es la separación entre los contactos eléctricos; y A es el área de la sección transversal de la muestra, la cuál consiste en la multiplicación de la longitud del electrodo, w, y el espesor de la película, t. En la figura siguiente se muestra un esquema de esta técnica.



Figura 1.17 Técnica de dos puntas para determinar la resistividad en películas delgadas depositadas sobre substratos no conductores.

Para obtener el tipo de conductividad experimentalmente, se puede usar el método de la punta caliente [20]. Con este método se determina el tipo de conductividad mediante el signo de la fuerza electromotriz térmica o voltaje Seebeck generado debido al gradiente de temperatura. Se colocan dos puntas sobre la superficie de la muestra: una de ellas está caliente; la otra se encuentra fría (ver figura 1.18). Los gradientes térmicos producen corrientes en un semiconductor; las corrientes de los portadores mayoritarios para materiales tipo-n y tipo-p son

$$\mathbf{J}_{n} = -qn\mu_{n}\mathbf{P}_{n}d\mathbf{T}/d\mathbf{x}$$
(1.54)

$$J_{p} = -qp\mu_{p}P_{p}dT/dx \qquad (1.55)$$

donde $P_n < 0$ y $P_p > 0$ son la potencia termoeléctrica diferencial [20].

Considérese el arreglo experimental de la figura 1.18. La punta de la derecha está caliente; la punta de la izquierda está fría. Entonces, cuando dT/dx > 0, la corriente de electrones en una muestra tipo-n fluye del lado izquierdo hacia el derecho. La potencia termoeléctrica se comporta como un generador de corriente, con algo de esa corriente fluyendo a través del voltímetro, causando que la punta caliente tenga un potencial positivo con respecto a la punta fría. Es decir, los electrones se difunden de la región caliente a la fría formando un campo eléctrico que se opone a la difusión. El campo eléctrico produce un potencial detectado por el voltímetro. Para explicar el potencial opuesto en las muestras tipo-p se usa el mismo razonamiento. Este método es efectivo para muestras cuya resistividad se encuentra en un rango de 10^{-3} a $10^3 \Omega$ -cm. El voltímetro tiende a indicar tipo-n en materiales con alta resistividad aún cuando el material sea ligeramente tipo-p, esto se debe a que el método determina realmente el producto $n\mu_n$ o $p\mu_p$. Con $\mu_n > \mu_p$ un material intrínseco o con alta resistividad indica tipo-n si n \approx p. En semiconductores con n_i > n o n_i > p a temperatura ambiente (semiconductores con brecha de energía pequeña), es necesario enfriar una de las puntas y dejar que la que está a temperatura ambiente sea la "punta caliente" [20].



Figura 1.18 Método de la punta caliente para la determinación del tipo de conductividad [20].

1.11 Difracción de rayos-X

1.11.1 Rayos-X

Para el estudio de los cristales, donde las distancias interplanares, d, son del orden de 1 Å, se necesitan radiaciones con longitudes de onda $\lambda \approx d$, de las cuales, las más importantes son los rayos-X (X), los electrones (e⁻) y los neutrones (ne) [21].

La difracción de rayos-X se usa para investigar la estructura de la materia a nivel molecular. La aplicación más común de esta técnica está en la determinación de las posiciones de los átomos en los cristales. Otras aplicaciones son la investigación del arreglo de los átomos y moléculas en varias fases y en estructuras sub-microscópicas en moléculas. Algunos ejemplos son la investigación de la estructura de algunos líquidos, realizada por físicos; y de la orientación preferencial de moléculas poliméricas en fibras y películas, realizada por científicos en ciencia de materiales. Los biólogos, por ejemplo, usan la difracción de rayos-X para determinar la forma en que están arregladas las moléculas en sistemas tan complicados como los músculos, los virus y las células de las membranas [22].

Para la obtención de los rayos-X se emplean tubos específicos, los cuáles tienen como componentes esenciales un cátodo, un ánodo, un sistema de refrigeración y algunas ventanas de salida. Los electrones emitidos por el cátodo, son acelerados hacia el ánodo por un potencial de algunas decenas de kilo volts. En el ánodo, los rayos-X se generan por el frenado de los electrones incidentes y por la excitación de los átomos en el "blanco". El primer proceso da lugar a un espectro continuo; el segundo genera líneas discretas, ubicadas en longitudes de onda bien definidas, o sea el llamado espectro discreto (o "característico"). De manera telegráfica, la generación del espectro discreto es como sigue. El nivel energético de un electrón K que ha sido expulsado (por el haz proveniente del cátodo) debe ser llenado con otro electrón de L o de M. Al suceder este llenado de la capa K el átomo pierde energía, la cuál es emitida al exterior. En caso de que el electrón que cae en K sea uno del nivel L, la radiación emitida se llamará K α . Si el electrón es de M, entonces tendremos radiación K β y así sucesivamente n [21].

Existen varios mecanismos de dispersión de los rayos-X por los átomos y moléculas. Entre los más significativos encontramos la dispersión incoherente de Compton, la producción de fluorescencia y la dispersión coherente de Thomson. De éstas la que más nos interesa es la dispersión coherente, que es la que conduce al efecto de difracción. El mecanismo de la dispersión coherente es como sigue. El campo eléctrico oscilante de la onda electromagnética asociada al rayo-X obliga a la nube electrónica a oscilar a la misma frecuencia del haz incidente. El dipolo eléctrico formado por la nube electrónica y el núcleo se deforma siguiendo la frecuencia de la radiación considerada. Se tiene entonces un dipolo oscilante que radía ondas electromagnéticas de igual frecuencia que la de la onda original. Estos son los rayos-X de Thomson [21].

1.11.2 Ley de Bragg

Las radiaciones X, β y ne interactúan con los átomos y moléculas de manera diversa, con la característica de que en todos los casos la dispersión por un átomo presenta tanto fenómenos de dispersión coherente como incoherente. Al estudiar la interacción con un conjunto de átomos aparece la superposición de los haces dispersados por átomos distintos y –a partir de la dispersión coherente por un átomo- debe analizarse si la estructura de la muestra es tal que se mantiene o no la coherencia de los haces dispersados colectivamente [21].

En un cristal ideal la dispersión es coherente. Los alejamientos de la periodicidad matemática implican pérdida de coherencia en la radiación difundida por un cristal. La ley de

Bragg es la ecuación básica de la difracción por cristales. Ésta expresa la condición imprescindible que se debe cumplir para que puedan tener lugar los haces difractados. La figura 1.19 describe un cristal en la condición de Bragg. El ángulo θ del haz incidente con la familia de planos (*h*, *k*, *l*) está relacionado con la distancia interplanar d_{hkl} y la lngitud de onda incidente λ por la fórmula [21]:

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = n\lambda \tag{1.56}$$

que es la Ley de Bragg. Cuando se cumple esta condición la diferencia de camino entre los haces dispersados por planos adyacentes vale un número entero de veces la longitud de onda empleada. Esto implica que la interferencia entre los haces mencionados es constructiva en grado máximo, de modo que se produce un pico de difracción. Cuando el ángulo θ se aleja ligeramente de la condición de Bragg, si el cristal estudiado es suficientemente grande y bien cristalizado, la intensidad difractada decae abruptamente. En otras palabras, los picos de difracción son afilados. Al máximo de Bragg producido por la familia de planos (h, k, l) se le denota h, k, l (sin paréntesis).



Figura 1.19 Ley de Bragg. $k \neq k_0$: vectores de onda. $|k| = |k_0| = 1/\lambda$.

¿Por qué son afilados los picos de difracción? Al alejarnos un incremento $\delta\theta$ del ángulo de Bragg los haces de planos adyacentes no tendrán el máximo de interferencia constructiva, pero tampoco estarán en la condición de interferencia destructiva. Si estos haces poseen una diferencia de camino ($n\lambda + \delta$), entonces el primer plano y el tercero tendrán ($n\lambda + 2\delta$) como diferencia. Así el desfase aumenta a medida que nos adentramos en el cristal. Si el cristal es perfecto (lo cuál incluye que es infinitamente grande), en su profundidad encontraremos un plano cuyo defasaje con el primero será exactamente un semientero de longitudes de onda. La interferencia con éste será destructiva. Por esta línea de razonamientos se comprende que los picos de difracción producidos por un cristal prácticamente perfecto son sumamente afilados. Se considera que un patrón de difracción está caracterizado cuando se poseen las posiciones y las intensidades de todos sus picos [21].

El tamaño de grano de un material se puede calcular de los patrones de difracción de rayos-X utilizando la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{D\cos\theta},\tag{1.57}$$

donde D es el ancho del pico del espectro de rayos-X a la mitad de la altura menos el ancho determinado por la resolución del equipo, expresado en radianes, θ es el ángulo de Bragg y λ es la longitud de onda empleada, el valor de 0.9 en esta fórmula implica que se está suponiendo que los granos tienen forma esférica.

Para calcular el parámetro de red de los materiales a partir de los análisis de difracción de rayos-X, se utilizan las fórmulas para el cálculo de la distancia interplanar, las cuales se muestran en la tabla 1.2.

Sistema	a: b: c	Ángulos	d _{hkl}
		axiales	
1. Cúbico	1:1:1	$\alpha = \beta = \gamma =$	<i>a</i>
		90°	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$
2.			<i>a</i>
Tetrago-	1: 1: c	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\sqrt{h^2 + k^2 + \left(l / c\right)^2}$
nal		90°	
3. Orto-			<i>a</i>
rrómbico	a: 1: c	$\alpha = \beta = \gamma =$	$\sqrt{(h/a)^2 + k^2 + (l/c)^2}$
		90°	
4.(A)		$\alpha = \beta = 90^{\circ},$	<i>a</i>
Hexa-	1: 1: c	$\gamma = 120^{\circ}$	$\sqrt{4/3(h^2+hk+k^2)+(l/c)^2}$
gonal			$a_{2}\sqrt{1+2\cos^{3}\alpha-3\cos^{3}\alpha}$
(B)	1:1:1	$\alpha = \beta = \gamma \neq$	$\frac{1}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)sen^2\alpha + 2(hk + hl + kl)(\cos^2\alpha - \cos\alpha)}}$
Rombo-		90°	
hedral			

Tabla 1.2 Formulas para calcular la distancia interplanar, d_{hkl} [23].

5. Mono-		$\alpha = \gamma = 90^{\circ},$	$_$ b_0
clínico	a: 1:c	$\beta \neq 90^{\circ}$	$\sqrt{\frac{(h/a)^2 + (l/c)^2 - \frac{2hl}{ac}\cos\beta}{sen^2\beta} + k^2}$
6. Tri-			
clínico	a: 1: c	α ≠ β ≠ γ ≠ 90°	$ \frac{b_{0}}{\left \frac{h/a \cos \gamma \cos \beta}{1/c \cos \alpha} + \frac{1}{k} \cos \gamma + \frac{1}{\cos \alpha} + \frac{1}{k} \cos \beta}{\frac{1}{\cos \beta} + \frac{1}{k} \cos \beta} + \frac{1}{k} \cos \beta} + \frac{1}{k} \cos \beta}{\frac{1}{\cos \beta} \cos \alpha} + \frac{1}{k} \cos \beta} + \frac{1}{k} \cos \beta} + \frac{1}{k} \cos \beta}{\cos \beta} \cos \alpha} + \frac{1}{k} \cos \beta}{\cos \beta} \cos \beta} \cos \beta}{\cos \beta} \cos \beta} \cos \beta} \cos \beta$

1.12 Espectroscopía de Dispersión de Electrones (EDS)

Una de las técnicas para conocer la composición química de una muestra es la Espectroscopía de Dispersión de Electrones o EDS (por sus siglas en inglés). Esta técnica se puede realizar una vez que se haya acoplado un detector al Microscopio Electrónico de Barrido. Luego, se hace incidir un rayo de electrones sobre la muestra. Los electrones que inciden sobre el material arrancan electrones de los átomos de éste. El nivel energético que deja vacío el electrón que sale del material, es ocupado por un electrón que estaba en un nivel energético superior (de mayor energía). La diferencia de energía es radiada en forma de rayos-X, característicos de cada elemento.

Los rayos-X emitidos por un material, producto de la incidencia de electrones, pueden ser usados para identificar los elementos presentes en dicho material. Usando esta técnica es posible realizar un análisis de composición química cuantitativo, con una incertidumbre del 1% en un volumen de aproximadamente 10^{-12} cm³ [24]. Para un análisis cuantitativo confiable es necesario tener un estándar. Un estándar es una substancia homogénea que además de tener los elementos a identificar, su composición es conocida.

1.13 Conclusiones del capítulo

Para la elaboración de este trabajo de tesis, se eligió la técnica de rocío pirolítico para el depósito de películas delgadas semiconductoras, ya que ésta tiene un costo relativamente bajo y no requiere sistemas de vacío o tratamientos post-depósito, lo que la hace una técnica que se puede utilizar para producir materiales en áreas grandes a nivel industrial.

Se estableció la importancia de la búsqueda de nuevos materiales que tengan una amplia disponibilidad en la naturaleza, que sean de bajo costo y que preferentemente no sean tóxicos. Todas estas características contrastan con las de los materiales con los cuales se fabrican las celdas de películas delgadas más eficientes en la actualidad: CdS/CdTe y CdS/CIS.

Para entender los fenómenos involucrados en el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos elaborados a partir de películas delgadas semiconductoras, fue necesaria una revisión de los conceptos fundamentales que rigen a estos dispositivos. Los parámetros ópticos como la transmitancia, la reflectancia, el coeficiente de absorción y la brecha de energía de los materiales, son los primeros parámetros a evaluar mediante las técnicas de caracterización descritas anteriormente, aunque también existen otros parámetros no menos importantes como el índice de refracción y el coeficiente de extinción de los materiales, los cuales se deben analizar cuando se tengan los medios y los instrumentos necesarios para hacerlo. De entre los parámetros eléctricos, la resistividad y el tipo de conductividad son los más importantes para tener una visión general de la aplicación del los materiales en los dispositivos fotovoltaicos; pero además existen parámetros electrónicos de gran importancia como la concentración, la movilidad y el tiempo de vida de los portadores, y estos deberán ser determinados si se dispone de un sistema de medición de Efecto Hall. Con respecto de la caracterización estructural, la primer herramienta para la identificación de un compuesto y sus fases es el análisis de difracción de rayos-X; pero si se desea corroborar la existencia del compuesto y la composición química de éste, se tiene que hacer un análisis usando por ejemplo la técnica de espectroscopia por dispersión de electrones.

REFERENCIAS

- [1] Shalímova K. V., "Física de los Semiconductores", Editorial Mir, Moscú (1975).
- [2] Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York (1983).
- [3] S. M. Sze, "*Physics of Semiconductor Devices*", Second Edition, John Wiley, New York (1981).
- [4] Kasturi Lal Chopra and Suhit Ranjan Das; *"Thin Film Solar Cells"*; Plenum, New York (1983).
- [5] www.pvpower.com/pvtechs.html (fecha de consulta: noviembre de 2005).
- [6] Prog. Photovolt: Res. Appl. 13 (2005) 49-54.
- [7] B. Asenjo, AM. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer, Solar Energy Materials & Solar Cells 87 (2005) 647-656.
- [8] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J.Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003) 225.
- [9] John B. Mooney and Shirley B. Radding; Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 81-101.
- [10] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman; Journal of the electrochemical society, Vol. 113, No.1 (1966).
- [11] Aarón Sánchez Juárez; Tesis de Maestría: "Oxido de zinc impurificado con flúor preparado por rocío pirolítico para aplicaciones fotovoltaicas"; Facultad de Ciencias-UNAM; México, D.F. (1995).
- [12] Mauricio Ortega López; Tesis Doctoral: "Preparación de Películas de CdS, ZnO, CdO y CuInS₂ por Técnicas Químicas para su uso en Aplicación en Celdas Solares"; Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México D.F. (1999).
- [13] Greg P. Smestad, "Optoelectronics of Solar Cells", SPIE Press, USA (2002).
- [14] Aarón Sánchez Juárez, Tesis doctoral: "Elaboración de películas delgadas de Sn_xS_y usando el proceso de depósito por vapor químico asistido por plasma", Facultad de Química-UNAM, México, D.F. (2001).
- [15] K. L. Chopra, R. C. Kainthala, D. K. Pandya, and A. P. Thankoor, "Physics of Thin Films", Academic, New York (1982).
- [16] T. S. Moss, "Optical Properties of Semiconductors", Butter Worths, London UK (1959).
- [17] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and P. Fillard, J. Phys.: E, Scientific Instruments, 9 (1976) 1002.
- [18] K.L. Chopra and S.R. Das, "Thin Films Solar Cells", Plenum, New York (1983).

- [19] Yamilet Rodríguez Lazcano, Tesis Doctoral: "Peliculas Delgadas Semiconductoras Basadas en Sb₂S₃ y Sb₂Se₃ por Depósito Químico para Aplicaciones en Estructuras Fotovoltaicas", Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, México, D.F. (2004).
- [20] Dieter K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", Second Edition, John Wiley, New York (1998).
- [21] Luis Fuentes Cobas, "Introducción al Método de Rietveld", Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C. y Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, México, D.F. (2004).
- [22] David W. L. Hukins, "X-Ray diffraction by disordered and ordered systems", Pergamon, First Edition, U. K. (1981).
- [23] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorfous Materials", John Wiley, Second Edition, New York (1974).
- [24] Stanley L. Flegler, John W. Heckman Jr., and Karen L. Klomparens, "Scanning and Transmission Electron Microscopy: an Introduction", Freeman, New York (1993).

CAPÍTULO 2. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE INDIO CON PLATA

2.1 Introducción

Los compuestos ternarios formados por elementos de los grupos I, III, y VI son materiales semiconductores atractivos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos [1, 2]. El compuesto AgInS₂ se encuentra dentro de este grupo y es un compuesto que debido a su alto coeficiente de absorción y a su brecha de energía [3-6] puede ser usado como elemento absorbedor de la radiación solar en celdas solares de heterounión. Este capítulo trata sobre el depósito de las películas delgadas del compuesto ternario AgInS₂ mediante rocío pirolítico, tomando como base los parámetros de depósito para los compuestos binarios: In₂S₃ y Ag₂S.

2.2 Películas delgadas de In₂S₃

2.2.1 Antecedentes del compuesto In₂S₃

Recientemente se ha incrementado el interés en los compuestos de los grupos III-VI debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, las cuales los hacen útiles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos [7, 8], celdas fotovoltaicas [9], celdas fotoelectroquímicas [10] y baterías de estado sólido [11]. De entre éstas, la más importante para nosotros es la aplicación en celdas fotovoltaicas. La industria fotovoltaica está interesada en materiales libres de cadmio por razones ambientales, y es por eso que algunos de los trabajos de investigación están siendo orientados al estudio de materiales alternativos, capaces de sustituir a la capa buffer o ventana del CdS usada convencionalmente en celdas solares de heterounión basadas en CdTe y CuInSe₂. El sulfuro de indio (In_2S_3) puede ser un buen candidato para llevar a cabo este papel, ya que su brecha de energía está entre 2.0 y 2.45 eV [12, 13].

El In₂S₃ es un compuesto que existe en tres diferentes fases: a 1090°C ocurre la fase γ con estructura trigonal, a 754°C ocurre la fase α con estructura cúbica, y a 420°C ocurre la fase β con estructura tetragonal [14], siendo la fase β la más estable a temperatura ambiente. Películas delgadas de In₂S₃ han sido preparadas por diferentes métodos, tales como: evaporación térmica [12], epitaxia de capas atómicas (*atomic layer epitaxy*) [15], depósito de vapor físico (PVD) [16], depósito de vapor químico [17], depósito de capas atómicas (*atomic layer deposition*) [18], depósito por baño químico (*chemical bath deposition*) [19] y rocío pirolítico (*spray pyrolysis*) [20, 21].

Se ha encontrado que las películas delgadas de In_2S_3 preparadas por rocío pirolítico muestran propiedades optoelectrónicas cuyos valores dependen de los parámetros de depósito. Teniendo un buen control sobre estos parámetros es posible producir películas delgadas de In_2S_3 con propiedades optoelectrónicas óptimas para una aplicación específica. Las características de una película delgada semiconductora depositada por rocío pirolítico dependen fuertemente de la composición de la solución, es decir, de la relación anión a catión de los materiales precursores, de la temperatura del substrato, y de la cristalinidad del mismo [22]. La cristalinidad de las películas depositadas por rocío pirolítico depende del substrato y del material precursor, particularmente del material del catión: cloruros, nitratos ó acetatos. Amlouk et al. [23] presenta una comparación de las propiedades de las películas de CdS crecidas a partir de cloruro de cadmio y nitrato de cadmio con tiourea.

Todos los trabajos de investigación desarrollados hasta el momento sobre películas delgadas de In₂S₃ preparadas por rocío pirolítico han sido llevados a cabo empleando InCl₃ y tiourea como compuestos precursores, sin embargo se ha reportado que se presenta contaminación por cloro en las películas depositadas [24]. En este trabajo de tesis, se empleó acetato de indio como fuente de iones de indio, In³⁺, y N,N-dimetil tiourea como fuente de iones sulfuro, S²⁻, para crecer películas delgadas de sulfuro de indio por la técnica de rocío pirolítico, la ventaja de utilizar compuestos orgánicos como materiales precursores es la descomposición de estos a temperaturas relativamente bajas y la no incorporación de los mismos en el material depositado.

2.2.2 Preparación de las soluciones de partida

Para el depósito de las películas delgadas de sulfuro de indio se usaron acetato de indio, $(CH_3CO_2)_3In$, y N,N-dimetil tiourea, $CH_3NHCSNHCH_3$, como fuentes de iones de indio, In^{3+} y sulfuro, S²⁻, respectivamente. Éstos fueron disueltos en una mezcla de alcohol y agua en una proporción 1:1. La preparación de las soluciones precursoras es como se indica a continuación:

- Se pesaron las cantidades apropiadas de los reactivos para tener una relación molar In:S variable en la solución, empleando diferentes concentraciones molares en solución.
- (2) El acetato de indio fue disuelto en 100 ml de agua, y puesto en agitación magnética durante 30 minutos a una temperatura de 60°C. Al inicio de la agitación la solución se ve lechosa, por eso es necesario agregarle 26 ml de ácido acético después de haber transcurrido los primeros diez minutos de la agitación con calentamiento y facilitar así la disolución del reactivo. Después de 30 minutos la solución es clara, y se deja enfriar

manteniéndola en agitación. El pH de la solución es igual a 3. La cantidad de ácido acético se agrega en las soluciones sin importar la concentración molar de los compuestos precursores, esto además de ayudar a la disolución del acetato de indio, también evita la formación del hidróxido de indio.

- (3) Paralelamente, se preparó la solución precursora de iones sulfuro usando como reactivo N,N dimetil tiourea de la marca Aldrich. Este reactivo fué disuelto en 80 ml de alcohol etílico, después de 10 minutos de agitación manual la solución se ve transparente.
- (4) El siguiente paso es mezclar ambas soluciones en un matraz de aforamiento. Primero se vierte la solución fuente de iones In³⁺ y luego se vierte la solución fuente de iones S²⁻, posteriormente se afora a 250 ml con alcohol etílico, esta mezcla se pone en agitación magnética durante 15 minutos y finalmente se rocía sobre substratos calientes. Una vez realizado el depósito de las películas, éstas se dejan enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente, y posteriormente se limpian con un hisopo mojado en metanol para quitarles el grafito que se les colocó a los substratos antes del depósito.

2.2.3 Materiales y equipo

Como substratos se emplearon vidrios portaobjetos de la marca Corning, con dimensiones de 1.25 cm x 2.5 cm. Estos se limpiaron usando un procedimiento estándar (agua con jabón, acetona y metanol, donde la inmersión en acetona y metanol se llevó a cabo en un baño ultrasónico), luego se secaron con aire comprimido. A los substratos limpios y secos se les aplicó una capa de grafito en la parte trasera con la finalidad de favorecer la homogeneidad de la temperatura de depósito en todo el área del substrato, además de evitar con ello la adhesión del estaño líquido empleado como medio de transferencia de temperatura para los depósitos.

En el sistema de rocío empleado se usó aire comprimido como gas portador o de arrastre con una presión de 4 bar. El flujo de aire se mantuvo constante a 10 *l*/min en todos los casos; el flujo de la solución se varió de 1 a 5 m*l*/min al principio de los experimentos para al final elegir un flujo de solución de 5 m*l*/min. La boquilla rociadora es de acero inoxidable. La distancia boquilla a substrato se mantuvo en 30 cm.

Los substratos se calentaron usando un baño de estaño líquido (el estaño tiene su punto de fusión en 232°C). La temperatura se midió con un termopar tipo-K, el cual se mantiene sumergido en el baño de estaño. El termopar está regulado automáticamente por un controlador de temperatura marca Omega modelo CN-310. La temperatura del baño de estaño, llamada también temperatura de substrato (T_s), se varió desde 250 hasta 500°C en pasos de 50°C para el

caso del depósito de las películas de sulfuro de indio. La incertidumbre en la medición de T_s se estima en ±5°C. La duración del depósito de las películas se fijó en 10 minutos con el fin de conocer la razón de crecimiento para cada una de las relaciones molares (In:S), temperatura de depósito, y flujo de solución seleccionadas.

El espesor de las películas depositadas se midió con un perfilómetro Alpha Step modelo 100 de Tencor Instruments. Para la medición del espesor de las películas se hizo una zanja sobre la superficie de éstas con un vidrio portaobjetos, lo cuál resultó en una zona donde se tiene película-vidrio-película, la profundidad de la zanja se toma como el espesor de la película. Las propiedades estructurales se determinaron usando un difractómetro de rayos-X marca Siemens modelo D-500 usando radiación CuK_{α 1} (λ =1.5406 Å). Las dimensiones promedio de los cristalitos se estimó empleando el método de Scherrer a partir de la anchura de los picos de difracción. El análisis de composición química de las películas depositadas se llevó a cabo por espectroscopía de dispersión de electrones (EDS por sus siglas en inglés) usando un sistema detector marca Oxford acoplado al microscopio electrónico de barrido. La transmitancia óptica con incidencia normal y la reflectancia especular de las películas depositadas, se midió con un espectrofotómetro de doble haz marca Shimadzu modelo 3101PC en la región UV-VIS-NIR. Las mediciones de transmitancia se hicieron teniendo como referencia el aire, y para el caso de la reflectancia se usó como referencia un espejo de primera superficie de aluminio. El coeficiente de absorción (α) se calculó a partir de los datos de transmitancia, reflectancia y espesor. La brecha de energía (Eg) se determinó de la intersección al eje de energías de la curva del coeficiente de absorción vs. la energía del fotón (hv).

Para las mediciones eléctricas se depositaron sobre las películas de sulfuro de indio cuatro electrodos de indio mediante la técnica de evaporación térmica, cuyas dimensiones fueron: 1.25 cm de largo y 0.1 cm de ancho, con 0.1 cm de separación entre electrodos. Se midió la curva *I-V* entre estos electrodos para garantizar que la unión In/In_2S_3 es óhmica. Luego se procedió a realizar mediciones de fotorrespuesta, las cuales consisten en medir corriente vs. tiempo en obscuridad e iluminación. La lámpara empleada para estas mediciones es una lámpara de luz blanca de tungsteno-halógeno de 70 mW/cm². Se tomaron los valores de la corriente en obscuridad, y la conductividad eléctrica se calculó usando la ecuación (1.54) del capítulo 1. El tipo de conductividad eléctrica se determinó empleando la técnica de la punta caliente (descrita en el capítulo 1).

2.2.4 Resultados y discusión

Para conocer el efecto de la temperatura de preparación o de substrato, T_s , sobre las propiedades físicas del material depositado, se escogió iniciar los experimentos usando una solución que contiene 0.00625 M de acetato de indio y 0.05 M de N, N-dimetil tiourea, la cual nos da una relación molar en solución de In:S = 1:8. Se encontró que las películas delgadas producidas son uniformes para todas las temperaturas de preparación (250 a 450°C).

Para estas películas se hizo un estudio de la razón de crecimiento, estructura cristalina, características ópticas, y conductividad en obscuridad en función de Ts. La figura 2.1 muestra la razón de crecimiento en función de Ts. De esta figura se puede observar que la razón de crecimiento decrece cuando se incrementa la temperatura de preparación, tendiendo hacia un valor constante a altas temperaturas. Este comportamiento ha sido observado para películas de óxido de zinc impurificadas y no impurificadas con flúor, crecidas empleando soluciones de acetato de zinc por la técnica de rocío pirolítico [25, 26]. En estos casos, la cinética de crecimiento es gobernada por dos tipos de procesos que dependen de la temperatura del substrato: el aplastamiento de las gotas que se descomponen pirolíticamente al alcanzar la superficie caliente del substrato y un depósito de vapor químico (CVD) para el cual la cinética de crecimiento está controlada por la difusión de especies en fase gaseosa. Una posible explicación para este comportamiento puede ser la reevaporación del azúfre, ya que su presión de vapor se incrementa al aumentar la temperatura. A bajas T_s los iones de indio y sulfuro están condensados sobre la superficie del substrato, teniendo un tiempo de residencia suficientemente alto para reaccionar y formar una película delgada. Cuando T_s se incrementa, los iones sulfuro adquieren energía suficiente para ser expulsados a razones altas, dejando una menor cantidad de iones disponibles sobre la superficie del substrato para la reacción química. Entonces se espera la formación de una película delgada deficiente en azufre y con una razón de crecimiento baja.

La figura 2.2 muestra los patrones de difracción de rayos-X para las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C empleando una relación molar en solución de In:S = 1:8.



Figura 2.1. Dependencia de la razón de crecimiento con la temperatura de depósito para las muestras preparadas usando una relación molar en solución de In:S = 1:8.



Figura 2.2. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras preparadas a diferente temperatura (T_s) usando una relación molar en solución de In:S=1:8.

De la figura 2.2 se puede ver que para las películas depositadas a temperaturas $T_s < 400^{\circ}C$ no se pueden identificar picos en sus patrones de difracción de rayos-X. En este caso, es posible que el material este creciendo sin orientación cristalina (como un sólido amorfo), o que el material está creciendo con tamaños de cristal demasiado pequeños que no se ofrecen arreglos de planos cristalinos para difracción de rayos-X. Para las películas depositadas a temperaturas $T_s \ge$ 400°C se pueden observar cuatro picos de difracción los cuales están ubicados en: $2\theta = 14.14^{\circ}$, 28.57°, 43.58°, y 59.3°. La identificación de los picos fue desarrollada siguiendo un procedimiento estándar [27]. Los picos de difracción observados coinciden con los picos del patrón estándar para el sulfuro de indio (β-In₂S₃) de estructura tetragonal con número de carta (73-1366) a pesar de que el pico de mayor intensidad del patrón estándar está ausente en los patrones de difracción de las películas. Ya que los picos de difracción son debidos a las reflexiones de los planos (103), (206), (309), y (4012), los cuales son planos paralelos, podemos decir que el material depositado está altamente orientado a lo largo del plano generatriz (103). A la fecha, no se tiene reporte alguno de este comportamiento para dicho material. Por ejemplo Kim en la referencia [28], reporta el crecimiento de películas delgadas policristalinas de In_2S_3 preparadas a partir de una mezcla de InCl₃ y tiourea, manteniendo una relación molar de los compuestos de indio y tiourea, In:S = 2:3, depositadas en un rango de temperatura de 250°C a 350°C. De los análisis de difracción ellos encontraron que sus películas crecieron únicamente en la dirección [220], aún cuando hay pequeños picos de difracción provenientes de los planos (103), (109), (309), y (400). Bhira en la referencia [20] también reportó un crecimiento preferencial perpendicular a la dirección [400] con pequeños picos de difracción provenientes de los planos (311) y (511) para películas delgadas policristalinas de In_2S_3 preparadas a partir de una mezcla de $InCl_3$ y tiourea, con una relación molar en solución igual a In:S = 1:2, y usando una temperatura de preparación de 340°C. Recientemente, John et al. [21] reportaron el crecimiento de películas delgadas policristalinas de In₂S₃ preparadas a partir de una mezcla de InCl₃ y tiourea, usando relaciones molares en solución In:S de: 2:1, 2:2, 2:3 y 2:8, y un rango de temperaturas de preparación de 150°C a 380°C. La diferencia en el tipo de crecimiento entre el presente trabajo y los trabajos arriba mencionados puede ser debida a las relaciones molares en solución de los compuestos precursores empleados y a las propiedades termodinámicas de los mismos compuestos. Por ejemplo, en este trabajo no se encontró ningún pico de difracción notable a T_s< 400°C, mientras que otros autores muestran patrones de difracción bien definidos para muestras preparadas a temperaturas tan bajas como 150°C [21].

De los análisis de composición química por EDS para el material depositado se obtuvieron los datos que se muestran en la tabla 2.1. De acuerdo con estos análisis, se encontró que la composición de las películas depositadas corresponde a la del compuesto In_2S_3 , es decir [In]:[S] = 2:3. Nótese que se está partiendo de soluciones que contienen una relación molar de In:S = 1:8, por lo que se podría esperar un exceso de azúfre en estado sólido, sin embargo este exceso no se presenta en las películas debido posiblemente a la reevaporación del azúfre con el incremento de la temperatura de depósito.

depositadas empleando una relación molar en solución de $In:S = 1:8$.						
Temperatura de preparación,	Contenido de indio (%at)	Contenido de azúfre (%at)				
T _p (° C)						
<400°C	39.22	60.78				
≥400°C	40.82	59.18				

Tabla 2.1 Porcentaje atómico de indio y azúfre incorporados en las películas delgadas
depositadas empleando una relación molar en solución de In:S = 1:8.

Es muy importante señalar que en el presente trabajo el compuesto obtenido es el sulfuro de indio (In_2S_3), según los análisis de difracción de rayos-X y de composición química, y que aún a $T_s = 450^{\circ}$ C no se han encontrado picos de difracción pertenecientes al óxido de indio.

Por otro lado, a partir de los análisis de difracción de rayos-X se puede calcular el valor promedio del tamaño de los cristalitos empleando la fórmula de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos de los datos experimentales). Los resultados obtenidos mostraron que los tamaños de cristal están entre 13.7 nm y 19.6 nm, con una tendencia a aumentar cuando la temperatura de depósito de las películas se incrementa de 400 a 450°C. Estos valores son del mismo orden que los reportados en la referencia [21]. También se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red mediante el uso de la formula para el sistema tetragonal presentada en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideró lo siguiente:

20	d (Å)	h k l
14.169	6.2454	1 0 3
43.587	2.0772	3 2 3

Muestra depositada a 450°C.

Con estos datos se construyó un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas:

$$39.005/a^{2} + 351.0451/c^{2} = 1 _ _ (1)$$

$$56.0919/a^{2} + 38.8328/c^{2} = 1 _ _ (2),$$

de donde se obtuvo que: a = 7.6299 Å y c = 32.6151 Å. Comparando estos resultados con los parámetros de red reportados por Steigmann en la referencia [29]: a = 7.623 y c = 32.36 para polvos del mismo compuesto, podemos notar que hay una diferencia de 0.2551 entre el parámetro de referencia c_0 y el calculado a partir de los datos de difracción de rayos-X de las películas, esta diferencia puede deberse al stress en el material. El stress, S, es una característica que presentan algunos sólidos en su compactación atómica, y puede evaluarse mediante la siguiente relación:

$$\mathbf{S} = \mathbf{Y} \left(\Delta \mathbf{a}_0 / \mathbf{a}_0 \right), \tag{2.1}$$

donde Y es el módulo de Young del material en cuestión, Δa_0 es la diferencia entre el parámetro de red de la referencia y el parámetro de red calculado a partir de los datos de difracción de rayos-X de las muestras, y a_0 es el parámetro de red de la referencia. Para el cálculo del Stress en cualquier otra dirección puede utilizarse la ecuación (2.1), solo que en el lugar de a_0 debe ponerse b_0 o bien c_0 . Cuando Δa_0 es positivo se dice que existe compresión, y cuando Δa_0 es negativo se dice que existe elongación, ambas características asignadas a la estructura del material en la dirección correspondiente. Con respecto a la magnitud de S, si S \geq 1 GPa, se afirma que el material presenta stress; mientras que si S < 1 GPa se afirma que el material no presenta stress.

Se investigó el valor del módulo de Young para el In_2S_3 en la literatura y se encontró que $Y(In_2S_3) = 443$ GPa [30]. Al calcular el valor de S en dichas películas en las direcciones de a_0 y c_0 se ha determinado que: $S(a_0) = -0.4$ GPa, por lo que se concluye que la película analizada no presenta stress en la dirección de a_0 ; sin embargo, en la dirección de c_0 , $S(c_0) = -3.49$ GPa, valor que es indicativo de que la película presenta stress en dicha dirección. Esto confirma la suposición expresada anteriormente cuando se comparó el valor encontrado para el parámetro de red c_0 con los reportados en la literatura. El stress encontrado en las películas delgadas preparadas por rocío pirolítico puede haber sido provocado por el choque térmico al cuál se sometieron las películas debido al mismo proceso, ya que al terminar el tiempo de depósito las muestras se sacan del baño de estaño, el cuál está sujeto a alta temperatura (250 a 450°C), y se dejan enfriar bruscamente a temperatura ambiente.

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia óptica $T(\lambda)$ y reflectancia especular $R(\lambda)$ para determinar el coeficiente de absorción $\alpha(\lambda)$ de las películas depositadas y para estudiar la evolución de la brecha de energía con respecto a T_s. En la figura 2.3 se presentan los espectros de transmitancia, T, y reflectancia, R, para las muestras que presentan picos de difracción de rayos-X. Estas curvas no muestran ondulaciones de interferencia debidas a reflexiones múltiples porque las muestras son muy delgadas (~0.1 µm). Se puede observar también que las películas tienen alta transmitancia en la región visible e infrarroja de 60 a 85%. De los datos de transmitancia, T, reflectancia, R, y espesor, t, se puede calcular el coeficiente de absorción, $\alpha(\lambda)$, usando la ecuación (1.47).

En la figura 2.4(a) se muestra el comportamiento típico de α con respecto a la energía del fotón (hv) en el borde de la absorción fundamental para las películas preparadas a 400 y 450°C. Como se puede ver, α aumenta gradualmente cuando se incrementa hv, el cuál es el comportamiento típico de un semiconductor con transiciones ópticas indirectas [31, 32]. Este resultado coincide con el reportado en las referencias [28, 33, 34]. De la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra hv, se extrapola el comportamiento lineal hasta cruzar el eje hv, siendo Eg el valor de la intersección. El valor de E_g se calculó de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra hv y de su mejor extrapolación hacia $(\alpha hv)^{1/2} = 0$, este valor fue calculado para todas las muestras. Para las muestras preparadas a $T_s < 400^{\circ}$ C, la brecha de energía permanece casi constante, con un valor de 2.2 eV, mientras que para las muestras preparadas a 400 y 450°C, $E_g = 2.54$ y 2.67 eV, respectivamente. Estos valores están muy cerca de los valores reportados por W. Kim et al. [28], C.D. Kim et al. [33], y John et al. [21], aunque estos últimos calcularon el valor de la brecha de energía usando el modelo para transiciones ópticas directas. Es importante señalar que los valores obtenidos para la brecha de energía en el presente trabajo, así como los valores reportados en las referencias [21, 28, 33, 34] son ligeramente mayores de los reportados para monocristales de β - In_2S_3 [35]. La diferencia puede ser atribuida al tamaño pequeño de los cristalitos de las películas delgadas de In₂S₃ crecidas por rocío pirolítico.



Figura 2.3. Transmitancia óptica, T, reflectancia especular, R, de las películas delgadas de In₂S₃ preparadas a 400 y 450°C.



Figura 2.4. Características ópticas para las películas delgadas de In_2S_3 preparadas a 400 y 450°C. (a) Comportamiento de α vs. hv. (b) Gráfica de $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv.

Se realizaron mediciones *I-V* a temperatura ambiente en un intervalo de -1 a 1 V con el objeto de saber si el contacto entre el metal evaporado (indio metálico) y el material depositado es óhmico. Se encontró que el contacto formado en la unión In-In₂S₃ es óhmico en todos los casos. Para obtener mayor información de las propiedades eléctricas de estas muestras se calcularon los valores de la conductividad eléctrica en obscuridad, σ_D , de la manera descrita en la sección 1.10 del capítulo 1. El valor de σ_D calculado para las películas preparadas a T_s < 400°C es de 1x10⁻⁷ (Ω cm)⁻¹, mientras que para las películas preparadas a T_s = 400 y 450°C es de 5.1x10⁻⁶ (Ω cm)⁻¹ y 4.1x10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹, respectivamente, con una tendencia a incrementar cuando T_s aumenta. No se pudo determinar el tipo de conductividad con la técnica de la punta caliente en ninguno de los casos.

De los resultados de la caracterización eléctrica y los análisis de composición química, podemos asumir que estas películas son de naturaleza intrínseca. La tendencia observada en la conductividad eléctrica se puede explicar mediante las propiedades estructurales de las películas. Mientras que para las muestras preparadas a Ts < 400°C los análisis de rayos-X muestran patrones sin picos de difracción definidos, para aquellas preparadas a T_s ≥ 400°C las películas se muestran patrones de difracción bien definidos, característicos de materiales policristalinos, donde la cristalinidad se ve mejorada cuando aumenta T_s. Las propiedades de transporte electrónico son muy dependientes de la naturaleza estructural de un material policristalino [36], entonces se puede esperar que la conductividad eléctrica en la obscuridad de las muestras crecidas a T_s < 400°C sea muy pequeña, siendo ligeramente más alta en las muestras preparadas a T_s ≥ 400°C.

Se encontró que la fotorrespuesta, definida como la razón entre σ_L/σ_D es igual a 1.5 para las películas depositadas a T_s = 350 y 400°C, mientras que para la película depositada a T_s = 450°C, la fotorrespuesta $\sigma_L/\sigma_D = 1$ (ver figura 2.5), esta disminución se debe a que esta película es más conductiva que las depositadas a T_s = 350 y 400°C, lo cuál indica que los portadores fotogenerados son casi del mismo orden que los portadores libres en el material.


Figura 2.5. Fotorrespuesta de las muestras depositadas a diferente temperatura usando una relación molar en solución In:S = 1:8.

En el caso anterior (usando una relación molar en solución de In:S = 1:8), se estudió el efecto de la temperatura sobre las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas producidas manteniendo fija la concentración molar de las soluciones de partida. Ahora se analizará el efecto de la variación de la concentración molar de las soluciones sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas depositadas. Para esto se prepararon soluciones que contienen relaciones molares en solución de: In:S = 1:1 con una concentración de 1.25x10⁻² M para cada uno de los reactivos, y una relación molar de In:S = 2:1 con concentraciones de 1.25x10⁻² M para el acetato de indio y de 6.25x10⁻³ M para la N,N-dimetil tiourea. Con estas soluciones se depositaron películas delgadas a T_s = 350, 400 y 450°C, manteniendo fijos los demás parámetros de depósito.

Mediante los análisis de difracción de rayos-X (medidos en modo estándar) se encontró que solo en las películas depositadas a 450°C, empleando concentraciones molares de acetato de indio 1.25×10^{-2} M y N,N-dimetil tiourea 6.25×10^{-3} M, se pudo observar un pequeño pico de difracción ubicado en $2\theta = 17.32^{\circ}$, el cual es debido a las reflexiones provenientes del plano (112), que coincide con el patrón estándar del sulfuro de indio con número de carta (73-1366). En los demás casos no se aprecian picos de difracción, lo cuál indica que los cristalitos son muy

pequeños. En la figura 2.6 se muestran los patrones de difracción de las películas delgadas preparadas a 450°C, temperatura a la que se esperaría la mejor cristalinidad del material de acuerdo a los resultados anteriores.



Figura 2.6. Difractograma de las muestras preparadas a 450°C usando diferentes relaciones molares en solución In/S.

Se llevó a cabo la caracterización óptica de las películas delgadas obtenidas a diferentes relaciones molares y temperaturas. Las figuras 2.7, 2.8, y 2.9 muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas depositadas a 350, 400, y 450°C, respectivamente. Como se puede observar en estas figuras, las películas presentan alta transmitancia en el visible e infrarrojo, entre 75 y 80%, mientras que la reflectancia es relativamente baja, menor de 20%.

De la caracterización óptica y la medición del espesor de las muestras, se determinó la brecha de energía. Se obtuvo también la razón de crecimiento y el valor de la conductividad en obscuridad para estas muestras. Los valores obtenidos para cada grupo de muestras se presentan en las tablas 2.2, 2.3 y 2.4.



Figura 2.7. Curvas de transmitancia y reflectancia de las películas depositadas a $T_s = 350^{\circ}C$ usando diferente relación molar en solución.



Figura 2.8. Curvas de transmitancia y reflectancia de las películas depositadas a $T_s = 400^{\circ}C$ usando diferente relación molar en solución.



Figura 2.9. Curvas de transmitancia y reflectancia de las películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}C$ usando diferente relación molar en solución.

Tabla 2.2. Comparación de los parámetros eléctricos y ópticos de las películas depositadas a350°C.

Concentración Molar		$\mathbf{T} = \mathbf{350^{o}C}$		
Acetato de Indio	Dimetil Tiourea	Razón de crecimiento (nm/min)	$\sigma_D (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Eg(eV)
6.25E-3	6.25E-3	18.1	1.7E-5	2.02
1.25E-2	1.25E-2	30.5	4.17E-4	2.40
1.25E-2	6.25E-3	42.9	1.91E-8	2.79

Tabla 2.3. Comparación de los parámetros eléctricos y ópticos de las películas depositadas a400°C.

Concentración Molar			$\mathbf{T} = \mathbf{400^{o}C}$		
	Acetato de Indio	Dimetil Tiourea	Razón de crecimiento (nm/min)	$\sigma_D \left(\Omega \ cm\right)^{-1}$	E _g (eV)
	6.25E-3	6.25E-3	5.7	1.75E-4	3.57
	1.25E-2	1.25E-2	45.6	0.03	2.14
	1.25E-2	6.25E-3	29.6	0.11	2.85

	450 C.						
Concentración Molar			$\mathbf{T} = \mathbf{450^{o}C}$				
Acetato de Indio	Dimetil Tiourea	Razón de crecimiento (nm/min)	$\sigma_D (\Omega \text{ cm})^{-1}$	E _g (eV)			
6.25E-3	6.25E-3	12.1	2.69E-4	3.33			
1.25E-2	1.25E-2	7.9	1.49	3.13			
1.25E-2	6.25E-3	28.7	5.92	2.88			

 Tabla 2.4. Comparación de los parámetros eléctricos y ópticos de las películas depositadas a 450°C.

De estas tablas se observa lo siguiente: cuando se usan relaciones molares en las soluciones de partida de In:S = 1:1 con concentraciones 6.25×10^{-3} M y 1.25×10^{-2} M para ambos compuestos de partida, σ_D aumenta conforme T_s aumenta debido probablemente a que el material está creciendo con un exceso de In. Este efecto se observa más pronunciado en las películas depositadas empleando una relación molar en solución de In:S = 2:1 con concentraciones de 1.25×10^{-2} M de acetato de indio y 6.25×10^{-3} M de N,N-dimetil tiourea, en este caso las películas depositadas a 450°C presentan una brecha de energía tan amplia, y una conductividad tan superior a la de las otras películas, que todo indica que se trata ya de las características típicas del óxido de indio. También se nota que aunque la razón molar en solución sea de In:S =1:1 en los dos primeros casos, se obtienen valores más grandes tanto de σ_D como de la razón de crecimiento si la concentración molar de las soluciones se aumenta de 6.25×10^{-3} M a 1.25×10^{-2} M.

En la tabla 2.3 se presentan las características ópticas y eléctricas de las películas depositadas a 400°C empleando una concentración molar en solución de 1.25×10^{-2} M para cada uno de los compuestos de partida, donde $E_g = 2.14$ eV y $\sigma_D = 0.03$ (Ω cm)⁻¹, estos valores son los adecuados para la aplicación de este material como capa ventana en estructuras de celdas solares de heterounión.

Siguiendo con la investigación, se decidió cambiar la concentración molar de las soluciones de partida con el objeto de estudiar el efecto de ésta en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas depositadas. Se preparó una nueva solución formada con la mezcla de 0.025 M de acetato de indio y 0.025 M de N,N-dimetil tiourea, lo cual nos dará una relación molar en solución In:S = 1:1, pero con mayor concentración de especies en la solución preparada. Se depositaron nuevas muestras sobre substratos de vidrio a $T_s = 450^{\circ}$ C, manteniendo fijos los demás parámetros de depósito.

Todas las nuevas muestras depositadas tienen buena apariencia óptica. Los análisis de composición por EDS revelaron que estas películas tienen 65.6% de indio y 34.4% de azufre. El

exceso de indio puede estar incorporado en las fronteras de grano o en los sitios intersticiales. Si los átomos de indio estuvieran ubicados en los sitios intersticiales, estos podrían provocar una distorsión en la estructura del cristal, la cuál podría ser detectada por difracción de rayos-X. La figura 2.10 muestra el patrón de difracción de rayos-X de las películas preparadas a $T_s = 450^{\circ}$ C y el patrón estándar del compuesto β -In₂S₃ con número de carta (73-1366). Los picos de difracción del material depositado coinciden con los del patrón estándar del sulfuro de indio.



Figura 2.10. Patrón de difracción de rayos-X para la película de In_2S_3 depositada a 450°C usando una relación molar en solución de In:S = 1:1, mostrando el crecimiento preferencial paralelo al plano (103).

Al igual que en el caso de las películas depositadas usando una relación molar en solución de In:S = 1:8, en este caso se observan picos de difracción provenientes de planos paralelos con un crecimiento preferencial a lo largo del plano (103). Este trabajo reporta por primera vez este fenómeno para películas delgadas de sulfuro de indio. En la figura 2.10 se observa que las intensidades de los picos de difracción de las películas y la orientación preferencial de los cristalitos no coinciden con lo reportado en la carta (73-1366), esto es debido a que los patrones de difracción reportados en la carta provienen de especies en polvo y los picos de difracción que estos ofrecen dependen de cómo estén acomodados los granos del polvo. Además, la orientación

de los cristalitos con respecto a un substrato dado varía cuando la razón catión a anión en las soluciones varía, tal como lo observaron Chamberlin y Skarman en los experimentos del depósito de películas delgadas de CdS por rocío pirolítico (ver referencia [22]).

De los análisis de difracción de rayos-X para las películas de sulfuro de indio no se encontró ningún corrimiento en la posición de los picos de difracción. Entonces, puede ser que el exceso de indio no esté localizado en los sitios intersticiales sino en las fronteras de grano.

Las películas de sulfuro de indio depositadas a $T_s = 450$ °C empleando una relación molar en solución In:S = 1:1 presentan la misma estructura cristalina que las depositadas a $T_s = 400$ y 450 °C usando una relación molar en solución In:S = 1:8. El valor promedio calculado para el tamaño de los cristalitos es de cerca de 18 nm; pero estos son ligeramente menores a los reportados por John en la referencia [21].

Se detectó conductividad tipo-n para estas películas mediante la técnica de la punta caliente. El valor de conductividad en obscuridad para las películas de In_2S_3 resultó ser de 1.05 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$. Para los materiales empleados como capa ventana en una celda solar de heterounión se desea tener conductividad topo-n con un valor de aproximadamente 1 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ o más para que la resistencia en serie sea mínima [37]. En las películas de CdS, por ejemplo, estos valores de conductividad se pueden obtener mediante la impurificación del material con indio en el caso de las películas evaporadas [38, 39] o mediante el exceso de indio (de manera no intencional) y la substitución de las vacancias de azúfre por cloro en el caso del depósito de películas por rocío pirolítico [40]. En este caso, dado que las películas de In_2S_3 elaboradas por rocío pirolítico no están siendo impurificadas, ni están recibiendo ningún tratamiento post-depósito, sino que tal como depositadas se obtienen con conductividad y su valor alto pueden ser debidos al exceso de indio incorporado en la película durante el proceso de depósito, el cuál posiblemente se encuentre en las fronteras de grano como se mencionó anteriormente.

A partir de las mediciones ópticas se calculó el valor de $\alpha(\lambda)$ y el valor de la brecha de energía para transiciones ópticas indirectas permitidas, el cual es de 2.04 eV para un espesor de la película de aproximadamente 250 nm). El valor obtenido para la brecha de energía es menor que el reportado en las referencias [21, 28, 33, 34], y podría ser atribuido al exceso de indio en la película. Las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de sulfuro de indio (tipo de conductividad, conductividad eléctrica en obscuridad y brecha de energía) fueron reproducidas en varios experimentos.

Ya que no se encontraron picos de difracción pertenecientes al In_2O_3 en los patrones de difracción de rayos-X de las películas de sulfuro de indio depositadas a 450°C, dada su alta conductividad, se decidió aumentar la T_s a 500°C y realizar el depósito de las películas a esta temperatura, para que a través de los patrones de difracción se vea si existe o no formación del óxido de indio cristalino. Para estos experimentos se usaron las mismas concentraciones molares que para las películas arriba mencionadas (0.025M para ambos compuestos de partida). Las películas obtenidas son de un color amarillo claro. En la figura 2.11 se presentan los patrones de difracción de las películas depositadas a 500°C, así como los patrones estándar del In_2S_3 (73-1366) e In_2O_3 (06-0416), cuyos picos coinciden con los del material depositado.



Figura 2.11. Patrones de difracción de rayos-X de una película preparada a 500°C usando una relación molar en solución de In:S = 1:1.

De los análisis de difracción de rayos-X se observa que la película depositada a 500° C muestra picos de difracción en sus patrones de rayos-X correspondientes al óxido de indio In₂O₃ de estructura cúbica con orientación preferencial a lo largo del plano (222), y que poseé solo un pequeño pico debido a las reflexiones del plano (103) del sulfuro de indio. El tamaño de cristal estimado mediante la fórmula de Scherrer para estas muestras es de 12.2 nm. El tamaño de cristal de estas películas es menor que el de las películas depositadas a 450°C debido a que el espesor de las películas disminuyó, teniendo ahora un espesor aproximado de 80 nm.

A partir de los datos obtenidos de los análisis de difracción de rayos-X se calculó el parámetro de red de esta película empleando la fórmula para el sistema cúbico que aparece en la tabla 1.2 del capítulo 1, para ello se consideró lo siguiente:

20	d (Å)	h k l
30.537	2.9250	2 2 2

Muestra depositada a 500°C

Se tiene que $a_0 = (2.925) (2^2 + 2^2 + 2^2)^{1/2} = 10.1325$ Å. Este valor coincide con el valor del parámetro de red a = 10.118 para polvos de In₂O₃ reportado por Holzer en la referencia [41]. No se encontró el valor del módulo de Young para el In₂O₃ en la literatura; pero se supone un valor de Y(In₂O₃) = 100 GPa, y con este valor se puede estimar el valor de S en las películas: S(a₀) = -0.14 GPa. Por lo que se concluye que esta película no presenta stress.

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia y reflectancia de las películas obtenidas a 500°C (ver figura 2.12). Se encontró que a esa temperatura de depósito la curva de transmitancia presenta dos bordes de absorción, los cuales probablemente son debidos a los compuestos: sulfuro de indio (In₂S₃) y óxido de indio (In₂O₃). Se tiene una reflectancia entre el 25 y 33% en la región del visible y cercano infrarrojo. Se calcularon las brechas de energía de la película depositada a 500°C empleando los modelos de las transiciones ópticas directas permitidas para el cuál r = 1/2; y el de las transiciones ópticas indirectas permitidas para el cuál r = 2. Con estos modelos se generaron las curvas de las figuras 2.13 y 2.14, respectivamente. A partir de estas curvas se obtuvo que $E_g = 2.15$ eV y $E_{ph} = 0.06$ eV para el sulfuro de indio, y $E_g = 2.98$ eV para el óxido de indio.



Figura 2.12. Curvas de transmitancia y reflectancia de la muestra de sulfuro de indio preparada a 500°C.



Figura 2.13. Comportamiento de $(\alpha hv)^{1/2}$ vs. hv para la película preparada 500°C usando una relación molar en solución In:S = 1:1.



Figura 2.14. Comportamiento de $(\alpha h\nu)^2$ vs. hv para la película preparada 500°C usando una relación molar en solución In:S = 1:1.

De las mediciones eléctricas se determinó que esta muestra posee conductividad eléctrica tipo-n, con un valor en obscuridad de 11.20 (Ω cm)⁻¹, este valor es mayor que el encontrado en las muestras preparadas a menor temperatura, lo cual es debido seguramente a la presencia del óxido de indio.

Los resultados obtenidos con esta combinación de parámetros de depósito: In:S = 1:1, con concentraciones de 0.025 M para cada uno de los compuestos de partida, y $T_s = 450$ °C, permiten producir películas delgadas con buena apariencia óptica y con propiedades físicas aceptables para aplicarlas en estructuras fotovoltaicas de heterounión como capa ventana.

2.3 Películas delgadas de Ag₂S

2.3.1 Antecedentes del compuesto Ag₂S

El sulfuro de plata es un material que presenta dos fases cristalográficas diferentes: la acantita (β -Ag₂S) de estructura monoclínica y la argentita (α -Ag₂S) de estructura cúbica [42], siendo la acantita (β -Ag₂S) la fase estable a temperatura baja. La transición de la fase acantita a la argentita ocurre alrededor de 200°C [42]. En contraste con la fase acantita, la cuál presenta comportamiento semiconductor, la argentita presenta comportamiento cuasi-metálico, por lo que esta modificación no es interesante para aplicaciones en semiconductores [42]. Se ha reportado que la brecha de energía se ubica entre 0.85 y 1.0 eV a 300K [43]. La movilidad de los electrones en monocristales de Ag₂S es del orden de 100 cm²V⁻¹s⁻¹ [43].

El compuesto Ag₂S tiene aplicación en diferentes componentes electrónicos y algunos dispositivos, tales como capas solares selectivas [44, 45], celdas fotoconductivas [46] y fotovoltaicas [47], y detectores de infrarrojo. Este compuesto ha sido preparado por diferentes técnicas en forma de película delgada, por ejemplo: crecimiento epitaxial [48, 49], evaporación térmica en vacío [50, 51], depósito por baño químico [42, 52-56], baño químico por inmersión [57], método de conversión química [58], SILAR [59], y rocío pirolítico [60]. Siendo esta última la técnica menos utilizada para preparar este material en película delgada. Esta sección se dedica a la preparación del compuesto Ag₂S en película delgada por la técnica de rocío pirolítico, así como a la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas depositadas.

2.3.2 Preparación de las soluciones de partida

El depósito de las películas de sulfuro de plata se ha realizado usando soluciones de acetato de plata y N,N dimetil tiourea disueltos en una mezcla de alcohol y agua en una proporción 1:1. La preparación de las soluciones precursoras es como se indica a continuación:

- Se pesaron las cantidades apropiadas de los reactivos para tener una relación molar en la solución de Ag:S = 1:1, empleando una concentración de los compuestos precursores de 0.025 M.
- (2) El reactivo usado como fuente de iones Ag fué acetato de plata (AgOOCCH₃) marca Alfa, éste fue disuelto en 100 ml de agua, y puesto en agitación magnética durante 30 minutos a una temperatura de 60°C. Al inicio de la agitación la solución se ve color canela, por eso es necesario agregarle un poco de ácido acético y facilitar así la disolución del reactivo. Después de 10 minutos de calentamiento se le agregaron 5 ml de ácido

acético glacial (CH₃COOH) marca Baker Analyzed, se midió el pH de esta solución siendo éste igual a 3. Después de 30 minutos la solución es transparente, y se deja enfriar manteniéndola en agitación.

- (3) Paralelamente, se preparó la solución precursora de iones S usando como reactivo N,N dimetil tiourea (CH₃NHCSNHCH₃) marca Aldrich disuelto en 80 ml de alcohol etílico, después de 10 minutos de agitación manual la solución se ve transparente.
- (4) El siguiente paso es mezclar ambas soluciones en un matraz de aforamiento. Primero se vierte la solución fuente de iones Ag y luego se vierte la solución fuente de iones S, posteriormente se afora a 250 ml con alcohol etílico, esta mezcla se pone en agitación magnética durante 15 minutos y finalmente se rocía sobre substratos calientes. En este caso el intervalo de la temperatura de depósito fue de 250°C a 450°C. Una vez realizado el depósito de las películas, éstas se dejan enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente, y posteriormente se limpian con un hisopo mojado en metanol para quitarles el grafito que se les colocó a los substratos antes del depósito.

2.3.3 Resultados y discusión

En la figura 2.15 se muestran los patrones de difracción de rayos-X típicos de las películas de sulfuro de plata depositadas a diferente temperatura, así como el patrón estándar del compuesto Ag₂S con número de carta (14-0072). Se observa que las películas de Ag₂S depositadas muestran patrones de difracción de rayos-X similares a los del mineral acantita, esto nos hace inferir que la estructura cristalina del compuesto es similar a la del mineral acantita (estructura monoclínica). De la figura 2.15 se puede observar que la fase del Ag₂S está presente en todo el intervalo de temperatura de 250 a 450°C. El material depositado tiene orientación preferencial para el plano (-103) a diferencia del patrón estándar (polvos de Ag₂S) el cuál presenta orientación preferencial para el plano (-121).

La medición de los patrones de difracción de rayos-X de las películas de sulfuro de plata se llevó a cabo en el modo de película delgada a 0.5 grados. Se estimó el tamaño de cristal para estas muestras mediante la fórmula de Scherrer, cuyo valor resultó estar entre 14.33 nm y 22.29 nm.



Figura 2.15. Patrón de difracción de rayos-X de las películas de sulfuro de plata depositadas a diferente temperatura.

Se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red para cada una de las muestras depositadas a diferente temperatura mediante el uso de la formula para el sistema monoclínico presentada en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideraron tres picos para obtener un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, y el ángulo $\beta = 99.61^{\circ}$ (tomado de la referencia [61]). Nótese que $a_0 = a$ (b_0) y $c_0 = c$ (b_0).

20	d (Å)	h k l
34.699	2.5831	0 2 2
43.476	2.0798	2 0 0
53.367	1.7153	0 4 0

Muestra	denositada a	a 250°C

$$27.4556/c^{2} + 26.6896 = b_{0}^{2} _ _ (1)$$

$$17.7989/a^{2} = b_{0}^{2} _ _ (2),$$

$$47.0761 = b_{0}^{2} _ _ (3)$$

Muestra depositada a 300° C. 2θ d (Å)hkl34.5702.592502243.3502.085620053.1821.7208040

$$27.6558/c^{2} + 26.8842 = b_{0}^{2} - (1)$$

$$17.8983/a^{2} = b_{0}^{2} - (2),$$

$$47.3784 = b_{0}^{2} - (3)$$

Muestra depositada a 350°C.

20	d (Å)	h k l
26.240	3.3935	0 1 2
43.488	2.0793	2 0 0
53.328	1.7165	0 4 0

$$17.7903/a^{2} = b_{0}^{2} ___(1),$$

$$47.1419 = b_{0}^{2} ___(2)$$

$$47.3855/c^{2} + 11.5158 = b_{0}^{2} ___(3)$$

Muestra depositada a 400°C.

20	d (Å)	h k l
26.265	3.3902	0 1 2
43.595	2.0744	2 0 0
46.162	1.9648	0 0 4

$$17.7066/a^{2} = b_{0}^{2} ___(1),$$

$$63.5398/c^{2} = b_{0}^{2} ___(2)$$

$$47.2933/c^{2} + 11.4935 = b_{0}^{2} ___(3)$$

Muestra depositada a 450°C.

20	d (Å)	h k l
26.266	3.3901	0 1 2
34.660	2.5859	0 2 2
43.572	2.0754	2 0 0

$$17.7236/a^{2} = b_{0}^{2} ___(1),$$

$$47.2905/c^{2} + 11.4928 = b_{0}^{2} ___(2)$$

$$27.5152/c^{2} + 26.7475 = b_{0}^{2} ___(3)$$

En la tabla 2.5 se muestran los valores de los parámetros de red, calculados empleando los datos de difracción de rayos-X, para las películas delgadas de sulfuro de plata preparadas por rocío pirolítico.

T _s (°C)	a ₀ ref.: 4.229 Å a ₀ (Å)	b ₀ ref.: 6.931 Å b ₀ (Å)	c ₀ ref.: 7.862 Å c ₀ (Å)	Stress en a ₀ (GPa)	Stress en b ₀ (GPa)	Stress en c ₀ (GPa)
250	4.2189	6.8612	7.9624	0.43	1.81	-2.30
300	4.2306	6.8832	7.9959	-0.07	1.24	-3.07
350	4.2179	6.866	7.9185	0.47	1.69	-1.29
400	4.2079	6.7046	7.9711	0.90	5.88	-2.50
450	4.2099	6.9263	7.8863	0.81	0.12	-0.56

Tabla 2.5 Parámetros de red y stress calculados para las películas de Ag₂S.

Si se comparan los valores de los parámetros de red calculados para las películas depositadas a $T_s = 250-400$ °C con los valores a = 4.229 Å, b = 6.931 Å y c = 7.862 Å para polvos del mismo compuesto reportados en la referencia [61], se puede notar que existen diferencias, por lo que se dice que estas películas presentan stress. Sin embargo, los parámetros de red de la película depositada a $T_s = 450$ °C son muy semejantes a los reportados en la referencia [61]. En la tabla 2.5 se muestran también los valores de S para estas mismas películas calculado mediante la ecuación (2.1) en la dirección correspondiente, donde Y(Ag₂S) = 180 GPa [62]. Las películas depositadas a $T_s = 250-400$ °C presentan stress probablemente debido a la diferencia de temperatura entre la temperatura de depósito y la temperatura a la cuál se encontraban las cajas petri (calentadas previamente a una temperatura cercana a la temperatura de depósito) donde se dejaron enfriar las películas hasta la temperatura ambiente. El stress en las películas es manifestado por la compresión de la estructura ortorrómbica del compuesto en la dirección de b₀, y por la elongación de la misma en la dirección de c₀. La película depositada a $T_s = 450$ °C no

presenta stress, debido probablemente a que la caja petri donde se dejó enfriar la película estaba calentada a una temperatura muy similar a la temperatura de depósito.

El hecho de que coincidan los valores calculados de los parámetros de red de las películas depositadas, con los parámetros de red para la estructura monoclínica del compuesto Ag_2S reportados en la literatura, confirma la existencia del sulfuro de plata en las películas depositadas de $T_s = 250$ a 450°C. H. Dlala et al. [60] reportan la existencia de picos de difracción de una fase adicional: Ag_2O , en las películas delgadas de Ag_2S crecidas por la técnica de rocío pirolítico en un intervalo de temperatura de depósito de 100 a 250°C; sin embargo, a temperaturas mayores observan que desaparecen los picos de difracción de esta fase adicional.

Las películas de sulfuro de plata obtenidas en este trabajo son de color negro. Todas las películas tienen porosidad independientemente de la temperatura de depósito. Además, no tienen una buena adherencia al substrato pues la superficie puede ser dañada fácilmente. Los espectros ópticos del material depositado se muestran en las figuras 2.16 y 2.17.



Figura 2.16. Espectros de transmitancia de las películas de sulfuro de plata depositadas a diferente temperatura.



Figura 2.17. Espectros de reflectancia de las películas de sulfuro de plata depositadas a diferente temperatura.

Como se puede observar en la curva de transmitancia, las películas depositadas a $T_s = 300-400^{\circ}$ C muestran un aumento continuo en la transmitancia con el incremento de la longitud de onda en la región del cercano infrarrojo, una característica que indica que este compuesto es útil para su aplicación en detectores de infrarrojo [63]. Este mismo comportamiento ha sido observado anteriormente por Grozdanov [56] en películas delgadas de Ag₂S, PbS y PbSe crecidas por depósito químico. En la curva de reflectancia se puede observar que ésta tiene un valor entre 15 y 35% en las regiones del visible y cercano infrarrojo para todas las películas.

El coeficiente de absorción de estas películas fue calculado a partir de los datos de transmitancia, reflectancia y espesor, empleando el modelo de la doble reflexión (presentado en el capítulo 1). De acuerdo a la forma en que decrece esta curva cuando la energía del fotón se vuelve más pequeña (ver figura 2.18 (a)) se puede ver que este comportamiento corresponde al presentado por materiales con transiciones ópticas directas permitidas; por eso se realizó el cálculo para determinar la brecha de energía del material graficando (α hv)² vs. (hv), para la película depositada a 450°C. En la tabla 2.6 se presentan los valores calculados para la brecha de energía para cada una de las películas depositadas. Para determinar el valor de E_g en las películas depositadas a T_s = 250-400°C se empleó el modelo de las transiciones ópticas directas prohibidas.

Temperatura de	Espesor (nm)	Brecha de	$\sigma_{\rm D} \left(\Omega \ {\rm cm}\right)^{-1}$
depósito (°C)		energía, E _g , (eV)	
250	303	1.01	7.43×10^{-2}
300	232	0.96	5.86x10 ⁻³
350	241	0.85	7.34x10 ⁻³
400	109	0.83	1.41x10 ⁻²
450	76	1.76	1.74x10 ⁻⁵

Tabla 2.6 Brecha de energía calculada para las películas de Ag₂S.

Los valores calculados para la brecha de energía de las películas depositadas en el intervalo de temperatura de 250 a 400°C están entre 0.83 y 1.0 eV. Estos valores son cercanos a los reportados en la literatura: por ejemplo, M. Ristova y P. Toshev [57] reportan un valor de $E_g = 0.83$ eV con transiciones ópticas indirectas, y S.S. Dhumure y C.D. Lokhande reportan valores para E_g entre 0.8 y 0.9 eV con transiciones ópticas directas [52].



Figura 2.18. (a) Coeficiente de absorción vs. energía del fotón y (b) Brecha de energía de una película delgada de Ag₂S depositada a 450°C.

De la figura 2.18 (b) se obtiene un valor de $E_g = 1.76$ eV para la muestra depositada a 450°C. Se ha reportado un valor de la brecha de energía tan alto como 2.3 eV con transiciones ópticas directas para las películas delgadas de Ag₂S depositadas por baño químico [64], y se menciona que podría ser debido a impurezas o a otros defectos. Además de los defectos antes mencionados, en nuestro caso, el valor de la brecha de energía de las películas de Ag₂S depositadas a T_s = 450°C podría ser debido a la presencia de fases mezcladas: Ag₂S y Ag₂O.

Para determinar el valor de la conductividad de las películas de sulfuro de plata se midió la fotorrespuesta, y se tomaron los valores de la corriente en obscuridad para el cálculo de σ_D . El valor de la conductividad varía de 10^{-2} a 10^{-5} (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa la temperatura de depósito. Otros autores reportan valores en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-5} [53] y 0.83 a 0.66 [64] para el mismo material depositado mediante diferentes técnicas. Se empleó el método de la punta caliente para tratar de determinar el tipo de conductividad, pero esto no fue posible; sin embargo, otros autores reportan conductividad tipo-p para este mismo material en película delgada [64].

En una revisión sobre depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales realizada por C.D. Lokhande [65], se menciona que el compuesto Ag₂S puede ser impurificado con elementos como Au y Hg para mejorar las propiedades fotoconductivas. Por otro lado, el reporte más reciente de que el compuesto Ag₂S puede ser usado como material absorbedor en una celda solar fue realizado por T. Ben Nasrallah et al. [47]. Ellos elaboraron la estructura fotovoltaica SnO₂:F/n-CdS/p-Ag₂S/Au, obteniendo una eficiencia de 0.11%.

Nuestros resultados y los mostrados en las referencias anteriores abren la posibilidad de seguir explorando la potencialidad de este material en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos mediante técnicas de bajo costo como la técnica de rocío pirolítico, lo cuál se considerará como un trabajo a futuro.

2.4 Películas delgadas de AgInS₂

2.4.1 Antecedentes del compuesto AgInS₂

El compuesto AgInS₂ cristaliza en dos fases diferentes: calcopirita y ortorrómbica (ver figura 2.19). La fase ortorrómbica (o) del AgInS₂ es pseudowurtzita, y la estructura calcopirita (ch) es pseudozincblenda [3]. El compuesto AgInS₂ (ch) posee dos brechas directas situadas en 1.86 y 2.02 eV [3], mientras que el AgInS₂ (o) tiene dos situadas en 1.96 y 2.04 eV [4]. Las dimensiones de la celda unitaria de la fase tetragonal o calcopirita son: a = 5.8792 y c = 11.203 Å; y para la fase ortorrómbica son: a = 7.001, b = 8.278, y c = 6.698 Å [66]. Se ha reportado que el AgInS₂ tiene conductividad tipo-n [67]; sin embargo ésta puede ser modificada mediante el impurificamiento con átomos de Sb, dando una conductividad tipo-p [68]. Las propiedades eléctricas a temperatura ambiente para monocristales de AgInS₂ reportadas son: $\rho = 10$ (Ω cm), n = 4x10¹⁵ (cm⁻³), y $\mu = 150$ (cm²/V-s) [1].

La síntesis de películas delgadas de AgInS₂ es importante para su uso en la preparación de materiales cuaternarios o pentenarios, los cuales tienen un uso potencial en celdas solares de heterounión. Por ejemplo Loferski et al. [69] obtuvieron el material pentenario Cu_xAg_1 . $_xInS_{2z}Se_{2(1-z)}$ a partir de dos materiales calcopiritas ternarios: AgInS₂ y CuInSe₂. Esta aleación pentenaria tiene una brecha de energía cercana a 1.5 eV y una constante de red de 5.82 Å, la cual se acoplaría bien con la del CdS. Albor-Aguilera et al. [70] reportaron la obtención del cuaternario AgInSn_xS_{2-x}, el cuál presenta las mismas características ópticas y estructurales del compuesto ternario calcopirita AgInS₂, pero se observó un cambio en el tipo de conductividad de tipo-n a tipo-p con la introducción de átomos de Sn.

Se ha reportado la preparación de monocristales de AgInS₂ mediante la fusión de los elementos constituyentes [66, 71], por enfriamiento direccional de mezclas [67], por el método "Hot-Press" [68], y por el método "vertical gradient freezing" (VGF) [72]. Por otro lado, se ha reportado también la obtención de películas policristalinas de este material mediante métodos como "single-source thermal evaporation" [73], "hot wall epitaxy" [74, 75], y rocío pirolítico [4, 5, 76-78]; sin embargo, la caracterización óptica, eléctrica y estructural no se ha estudiado ampliamente. Es por eso que en este trabajo de tesis se dedica al estudio de la síntesis de este material por la técnica de rocío pirolítico, y a su caracterización estructural, óptica y eléctrica, con el objeto de identificar las mejores propiedades físicas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas.



Figura 2.19. Estructuras cristalinas del compuesto AgInS₂: ortorrómbica (a) y tetragonal (b) [71].

2.4.2 Preparación de las soluciones de partida

En un trabajo previo [79] usamos las fuentes de In y S para el depósito de películas de sulfuro de indio. En este caso se emplearon las mismas fuentes de iones In y S, y además se adicionó la fuente de iones Ag para la obtención del compuesto ternario AgInS₂. Se emplearon soluciones de acetato de plata (AgCH₃CO₂), acetato de indio (In (CH₃CO₂)₃), y N-N dimetil tiourea (CH₃NHCSNHCH₃) como fuentes de iones Ag, In, y S, respectivamente. Para este estudio se usaron las siguientes relaciones molares en solución:

- a) Ag:In:S = 1:1:1 con concentraciones molares de 0.025 M de acetato de indio, 0.025 M de acetato de plata, y 0.025 M de N,N-dimetil tiourea.
- b) Ag:In:S = 1:0.25:2 con concentraciones molares de 6.25×10^{-3} M de acetato de indio, 0.025 M de acetato de plata, y 0.05 M de N,N-dimetil tiourea.
- c) Ag:In:S = 1:1:2 con concentraciones molares de 0.025 M de acetato de indio, 0.025 M de acetato de plata, y 0.05 M de N,N-dimetil tiourea.

Los substratos empleados fueron vidrios portaobjetos de la marca Corning con dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm. Éstos se limpiaron usando un procedimiento estándar. La

temperatura del baño de estaño para calentar los substratos se varió de 250 a 450°C en pasos de 50°C. La duración del depósito fue de 7 minutos en todos los casos.

2.4.3 Caracterización estructural

Las películas delgadas obtenidas son de color café obscuro. En la figura 2.20 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:1; así como los patrones de difracción de los compuestos Ag₂S y AgInS₂.



Figura 2.20. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas a diferente T_s usando una relación molar de Ag:In:S=1:1:1. "O" corresponde a la fase ortorrómbica del compuesto AgInS₂ y "T" a la tetragonal del mismo compuesto; "A" corresponde al compuesto Ag₂S; y "Y" corresponde al compuesto In₂O₃.

Como se puede ver en la figura 2.20, los patrones de difracción de la película depositada a $T_s = 250^{\circ}$ C revelan la existencia de un solo pico pequeño y ancho debido a las reflexiones de los planos (013) y (-103) de la estructura monoclínica del compuesto Ag₂S con número de carta (14-0072). Estos dos picos prevalecen en todo el intervalo de temperaturas de depósito desde 250°C hasta 450°C. En los patrones de difracción de la película depositada a $T_s = 300^{\circ}$ C se tienen los picos del compuesto Ag₂S mencionados anteriormente y adicionalmente se tienen picos de difracción provenientes de las reflexiones de los planos (012) y (-112) del mismo compuesto. En

los patrones de difracción de la película depositada a $T_s = 350^{\circ}C$ se tienen picos provenientes de las reflexiones de los planos: (112) del compuesto AgInS₂ de estructura tetragonal con número de carta (25-1330), y picos asociados a las reflexiones de los planos (014), (013) y (-103) del compuesto Ag₂S. Para las películas depositadas a $T_s = 400^{\circ}C$ se tienen picos de difracción provenientes de las reflexiones de los planos: (200) y (320) del compuesto AgInS₂ de estructura ortorrómbica con número de carta (25-1328); (112) y (200) de la estructura tetragonal del mismo compuesto; y (013), (-103), (014) y (015) del Ag₂S. En los patrones de difracción de las películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}C$ se observa que el pico de mayor intensidad ubicado en $2\theta = 26.354^{\circ}$ coincide en posición y en distancia interplanar con los picos de mayor intensidad de los compuestos In₂O₃ y AgInS₂ de estructura tetragonal. En estas películas se presentan picos de difracción provenientes de las reflexiones de los planos: (200) de la estructura tetragonal del compuesto AgInS₂; (012), (013) y (-103) del compuesto Ag₂S; y (222), (400), (440), y (622) del compuesto In₂O₃ con número de carta (06-0416).

Se calculó el tamaño de los cristalitos a partir de los datos de difracción de rayos-X empleando la fórmula de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales), los tamaños de cristal están entre 13.4 nm y 24.5 nm. También se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red para las películas depositadas a 400 y 450°C mediante el uso de las formulas para los sistemas tetragonal y ortorrómbico presentadas en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideraron los datos de la distancia interplanar, d, y los planos (hkl) de las tablas 2.7 y 2.8.

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.315	3.3839	1	1	2
	30.150	2.9617	2	0	0
Ortorrómbico	26.315	3.3839	0	0	2
	37.200	2.415	2	0	2
	44.559	2.0317	3	2	0

Tabla 2.7 Datos de difracción de rayos-X de las películas de AgInS₂ depositadas a 400°C.

Con los datos de la tabla 2.7 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.9016/a_0^2 + 45.8031/c_0^2 = 1 ___(1)$$

35.0867 = $a_0^2 ___(2)$.

Para este sistema se tiene que $a_0 = b_0$.

Con los datos de la tabla 2.7 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$45.8031 = c_0^2 _ (1)$$

$$23.3289/a_0^2 + 23.3289/c_0^2 = 1 _ (2)$$

$$37.1502/a_0^2 + 16.5112/b_0^2 = 1 _ (3).$$

Tabla 2.8 Datos (de difracción de rav	vos-X de las película	s de AgInS ₂ de	positadas a 450°C.

Sistema	20	d (Å)	h k l
Tetragonal	30.383	2.9395	2 0 0
	51.185	1.7832	3 1 2
Ortorrómbico	26.354	3.3790	0 0 2
	37.138	2.4189	2 0 2
	51.185	1.7832	2 4 0

Con los datos de la tabla 2.8 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$34.5626 = a_0^2 _ (1)$$

$$31.798/a_0^2 + 12.7192/c_0^2 = 1 _ (2)$$

Con los datos de la tabla 2.8 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$45.6706 = c_0^2 ___(1)$$

$$23.4043/a_0^2 + 23.4043/c_0^2 = 1 ___(2)$$

$$12.7192/a_0^2 + 50.8768/b_0^2 = 1 ___(3).$$

Para la película depositada a $T_s = 450$ °C se calculó el parámetro de red para la estructura cúbica del In₂O₃ tomando en consideración los siguientes datos:

Sistema	20	d (Å)	h k l
cúbico	30.383	2.9395	2 2 2

Con estos datos se calculó el parámetro de red como sigue: $(2.9395)^2(2^2 + 2^2 + 2^2) = a^2$, de donde a = 10.1827 Å, el cuál comparado con la referencia a = 10.118 [41], resulta ser muy similar a

ésta. Calculando el stress en la película se tiene: S = -0.64. Por lo tanto no hay stress en la estructura del óxido de indio.

En las tablas 2.9 y 2.10 se presentan los valores de los parámetros de red calculados para las dos modificaciones (tetragonal y ortorrómbica) de la estructura del compuesto AgInS₂ para las películas depositadas a 400 y 450°C. Los parámetros de red para polvos de AgInS₂ de estructura tetragonal reportados por Roth [66] son: $a_0 = 5.8792$ Å y $c_0 = 11.203$ Å, y los parámetros de red para polvos de AgInS₂ de estructura ortorrómbica son: $a_0 = 7.001$ Å, $b_0 = 8.278$ Å, y $c_0 = 6.698$ Å [66].

En este caso se puede observar que los valores obtenidos para ambas modificaciones son un poco diferentes, por lo que en ambos casos se puede hablar de stress en las muestras. Si se supone que el módulo de Young para el AgInS₂ es igual a 100 GPa, se puede realizar el cálculo del stress en las películas. Los resultados para las estructuras tetragonal y ortorrómbica se presentan en las tablas 2.9 y 2.10, respectivamente.

De la tabla 2.9 se puede observar que para las películas depositadas a $T_s = 400-450$ °C, la estructura tetragonal tiene stress solo en la dirección de c₀ manifestado por una fuerte elongación en esa dirección para la película depositada a 450 °C. Esto puede deberse principalmente a la formación de los diferentes compuestos: Ag₂S, AgInS₂ e In₂O₃. De la tabla 2.9 se puede observar que en el caso de la película depositada a T_s = 400 °C se tiene stress en las tres direcciones de la estructura ortorrómbica, manifestado por compresión en la dirección de a₀ y elongación en las direcciones de b₀ y c₀. En la película depositada a T_s = 450 °C se tiene que ésta no presenta stress en la dirección de c₀; pero presenta stress en las direcciones de a₀ y b₀, manifestado por compresión y elongación, respectivamente. Esto es debido probablemente a la presencia de los varios compuestos.

T _s (°C)	a ₀ ref.: 5.8792 Å a ₀ (Å)	c ₀ ref.: 11.203 Å c ₀ (Å)	Stress en a ₀ (GPa)	Stress en c ₀ (GPa)
400	5.9234	11.484	-0.752	2.51
450	5.8790	12.6091	0.003	-12.55

Tabla 2.9 Parámetros de red y stress para la estructura tetragonal de las películas de AgInS₂.

$T_s(^{\circ}C)$	a ₀ ref.:	b ₀ ref.:	c ₀ ref.:	Stress en	Stress en	Stress en
	7.001 Å	8.278 Å	6.698 Å	a ₀ (GPa)	b ₀ (GPa)	c ₀ (GPa)
	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)			
400	6.8951	8.6909	6.7678	1.51	-4.99	-1.04
450	6.9288	8.7949	6.7580	1.03	-6.24	-0.89

Tabla 2.10 Parámetros de red y stress para la estructura ortorrómbica de las películas de AgInS₂.

Del análisis de composición química de las películas depositadas a de 350 a 450°C se encontró que la relación atómica In/S es mayor que la relación atómica Ag/S en todo el intervalo de T_s (ver tabla 2.11) a pesar de que se está partiendo de una solución equimolar, ésto puede deberse a dos cosas: la existencia de In₂O₃ o In metálico en las películas; pero en el análisis de difracción de rayos-X de las películas no se detectó In metálico. En las películas depositadas a T_s \leq 400°C tampoco se detectó la formación del óxido de indio por difracción de rayos-X, entonces puede ser que el exceso de indio se encuentre en las fronteras de grano ya que no se observan desviaciones en los valores de la distancia interplanar para estas películas. Para las películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}C$ se tiene una relación In/S más alta que la relación Ag/S, para estas películas sí se encontraron picos de difracción pertenecientes al In₂O₃. De la tabla 2.11 se observa que en las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 350 a 450°C hay un incremento en las relaciones atómicas Ag/S e In/S conforme aumenta T_s. La deficiencia en el elemento calcogenuro puede ser compensada por el oxígeno según los resultados obtenidos por Z. Aissa et al. [78] mediante análisis de XPS de las películas de AgInS₂. El incremento en la temperatura provoca la formación de óxidos como: Ag₂O e In₂O₃, dependiendo de lo que se tenga en exceso (Ag o In) lo cuál puede ser debido al mismo proceso de depósito por rocío pirolítico como lo reportan Zouaghi et al. [24], pues mediante análisis de XPS de las películas de CuInS₂ encontraron que existe oxígeno en el bulto del material al incrementarse la T_s.

Temperatura de	Relación atómica	Relación atómica
substrato, T _s (°C)	Ag/S	In/S
350	0.9220	1.2890
400	1.1470	1.7855
450	1.2651	2.6745

Tabla 2.11 Relación atómica In/S y Ag/S en las películas preparadas a $T_s \ge 350^{\circ}$ C usando una relación molar en solución de Ag·In·S = 1·1·1

Para el caso de los análisis de composición no fue posible presentar los porcentajes atómicos de los elementos en estado sólido debido a que al hacer la cuantificación del oxígeno se tomó como total el oxígeno contenido tanto en el substrato (vidrio) como en la muestra; sin embargo, se puede presentar la relación atómica Ag/S e In/S, lo cuál nos da una idea del contenido atómico relativo de plata e indio con respecto al contenido de azúfre en las películas. Estos resultados complementan los resultados de rayos-X, y nos pueden ayudar a concluir que es posible la formación de In₂O₃ policristalino a $T_s = 450^{\circ}$ C, dado el exceso de indio en la película, el cuál es aproximadamente igual al doble del contenido de plata. Estos resultados no son consistentes con los obtenidos en el depósito de películas de In₂S₃ a esa misma temperatura, una posible explicación a este resultado puede ser que es más fácil la formación del sulfuro de plata dada su energía de enlace (Ag-S = 217.1 kJ/mol) que la del sulfuro de indio (In-S = 289 kJ/mol) ó la del óxido de indio (In-O = 320 kJ/mol) [80], así los átomos de Ag y una parte de los de In se enlazan con los átomos disponibles de S para formar los compuestos Ag₂S y AgInS₂, dejando libre a la mayor parte de los átomos de In que a T_s = 450°C se encuentran disponibles para formar enlaces con el oxígeno de la atmósfera, dando así origen al compuesto In₂O₃.

En el caso anterior se encontró que el porcentaje atómico de indio en las películas a $T_s = 450$ °C está determinando la formación del compuesto In_2O_3 , debido a esta situación se realizó un experimento donde se tuviera menor cantidad de este elemento y mayor cantidad del elemento calcogenuro en la solución de partida, para ello se trabajó con una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2. Los resultados se exponen a continuación.

En la figura 2.21 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de 300 a 450°C, usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2. Se puede ver que la muestra preparada a 300°C está caracterizada por una mezcla de compuestos de acuerdo a lo indicado por los picos provenientes de las reflexiones de los planos: (-112), (-121), (121), (-103), (200), y (-213) del compuesto Ag₂S; (120), (002), (121), (320), y (042) del compuesto AgInS₂ de estructura ortorrómbica. Para las películas depositadas a $T_s \ge 350^{\circ}$ C, los patrones de difracción están caracterizados por un pico de gran intensidad, el cuál coincide en posición y en distancia interplanar con los picos provenientes de las reflexiones (002) de la estructura ortorrómbica del compuesto AgInS₂, y (112) de la estructura tetragonal del mismo compuesto. En la película depositada a $T_s = 350^{\circ}$ C aún se distinguen los picos provenientes de las reflexiones de los planos: (120), (320) y (042) de la estructura ortorrómbica del compuesto AgInS₂; y (-112), (-121), (121), y (200) del compuesto Ag₂S. En las películas depositadas a $T_s = 400^{\circ}$ C se observan nuevamente picos asociados a las reflexiones de los planos (002), (121) y

(320) del compuesto AgInS₂ de estructura ortorrómbica; y únicamente dos picos del compuesto Ag₂S provenientes de las reflexiones de los planos (121) y (200). En los patrones de difracción de la película depositada a $T_s = 450$ °C se observan picos asociados a las reflexiones de los planos (112) y (200) de la estructura tetragonal del compuesto AgInS₂; y (002) y (121) de la estructura ortorrómbica del mismo compuesto. Con las condiciones de preparación empleadas y $T_s = 450$ °C se obtienen películas que consisten únicamente del compuesto AgInS₂ en sus dos fases cristalográficas.



Figura 2.21. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas a diferente T_s usando una relación molar de Ag:In:S=1:0.25:2. "O" corresponde a la fase ortorrómbica del compuesto AgInS₂ y "T" a la fase tetragonal del mismo compuesto; y "A" corresponde al compuesto Ag₂S.

Se llevó a cabo el cálculo del tamaño de los cristalitos a partir del pico de mayor intensidad en todas las películas empleando el método de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento del pico), de donde resultó que se tiene un tamaño de cristal entre 14.1 nm y 16.8 nm. También se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red mediante el uso de la formula

para el sistema tetragonal presentada en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideró lo siguiente:

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.578	3.3510	1	1	2
	31.437	2.8433	0	0	4
Ortorrómbico	26.578	3.3510	0	0	2
	28.260	3.1553	1	2	1
	43.497	2.0788	0	4	0

Tabla 2.12 Datos de difracción de rayos-X de las películas de AgInS₂ depositadas a 300°C.

Con los datos de la tabla 2.12 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.4584/a_0^2 + 44.9168/c_0^2 = 1 ___(1)$$

129.3497/c_0^2 = 1 (2).

Para el sistema tetragonal se tiene que $a_0 = b_0$.

Con los datos de la tabla 2.12 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.9168/c_0^2 = 1_{---}(1)$$

$$69.1426/b_0^2 = 1_{---}(2)$$

$$9.9559/a_0^2 + 39.8237/b_0^2 + 9.9559/c_0^2 = 1_{---}(3).$$

|--|

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.560	3.3533	1	1	2
	31.376	2.8487	0	0	4
Ortorrómbico	26.560	3.3533	0	0	2
	28.202	3.1617	1	2	1
	43.402	2.0832	0	4	0

Con los datos de la tabla 2.13 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.4892/a_0 + 44.9785/c_0^2 = 1 ___(1)$$

129.8415/c_0^2 = 1___(2).

Con los datos de la tabla 2.13 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.9785/c_0^2 = 1_{---}(1)$$

$$69.4356/b_0^2 = 1_{---}(2)$$

$$9.9963/a_0^2 + 39.9854/b_0^2 + 9.9963/c_0^2 = 1_{---}(3).$$

Tabla 2.14 Datos	de difracción	de ravos-X	de las	películas de	AgInS ₂	depositadas a	400°C.

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.540	3.3557	1	1	2
	31.386	2.8478	0	0	4
Ortorrómbico	26.540	3.3557	0	0	2
	43.444	2.0813	0	4	0
	52.679	1.7361	4	0	0

Con los datos de la tabla 2.14 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.5214/a_0 + 45.0429/c_0^2 = 1_{---}(1)$$
$$129.7594/c_0^2 = 1_{---}(2).$$

Para este sistema se tiene que $a_0 = b_0$.

Con los datos de la tabla 2.14 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$45.0429/c_0^2 = 1 _ _ (1)$$

$$69.309/b_0^2 = 1 _ _ (2)$$

$$48.2247/a_0^2 = 1 _ _ (3).$$

Tabla 2.15 Datos	de difracción	de rayos-X de	as películas de A	AgInS ₂ depositadas a	450°C
		-			

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.519	3.3583	1	1	2
	30.273	2.9500	2	0	0
Ortorrómbico	26.519	3.3583	0	0	2
	28.215	3.1602	1	2	1
	52.057	1.7553	4	0	0

Con los datos de la tabla 2.15 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.5564/a_0 + 45.1127/c_0^2 = 1 _ _ (1)$$

$$34.81/a_0^2 = 1 _ _ (2).$$

Para este sistema se tiene que $a_0 = b_0$.

Con los datos de la tabla 2.15 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$45.1127/c_0^2 = 1_{---}(1)$$

$$49.2972/a_0^2 = 1_{---}(2)$$

$$9.9869/a_0^2 + 39.9475/b_0^2 + 9.9869/c_0^2 = 1_{---}(3).$$

Tabla 2.16 Parámetros de red y stress para la estructura tetragonal de las películas de AgInS₂.

Т _s (°С)	a ₀ ref.:	c ₀ ref.:	Stress en a ₀	Stress en c ₀
	5.8792 Å	11.203 Å	(GPa)	(GPa)
	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)		
300	5.8659	11.3732	0.226	-1.519
350	5.8659	11.3948	0.226	-1.712
400	5.8732	11.3912	0.102	-1.680
450	5.9000	11.3208	-0.354	-1.052

Tabla 2.17 Parámetros de red y stress para la estructura ortorrómbica de las películas de AgInS₂.

T _s (°C)	a ₀ ref.:	b ₀ ref.:	c ₀ ref.:	Stress en	Stress en	Stress en
	7.001 Å	8.278 Å	6.698 Å	a ₀ (GPa)	b ₀ (GPa)	c ₀ (GPa)
	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)			
300	7.0135	8.3152	6.7020	-0.179	-0.449	-0.060
350	7.0347	8.3328	6.7066	-0.481	-0.662	-0.128
400	6.9444	8.3252	6.7114	0.808	-0.570	-0.200
450	7.0212	8.3279	6.7166	-0.289	-0.603	-0.278

La tabla 2.18 muestra las relaciones atómicas Ag/S e In/S obtenidas del análisis de composición química de las películas depositadas a diferente T_s , usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2. Como se puede ver en la tabla, la relación atómica In/S se mantiene casi constante al 25 % con respecto del contenido de azúfre como se esperaba. Se esperaba también que la relación Ag/S fuera del orden del 50% con respecto del contenido de azúfre en las películas; sin embargo, esto se cumple solamente para la película depositada a 400°C, para la cuál se obtuvo una composición en porcentaje atómico de: Ag = 29.86 %, In = 15.90 %, y S = 54.24 %. De aquí se observa que hay suficiente cantidad de Ag para dar lugar a la formación de compuestos diferentes: Ag₂S y AgInS₂, resultados obtenidos por difracción de rayos-X. Para la película depositada a 450°C se obtuvo una composición en porcentaje atómico de plata ya no es suficiente para dar lugar a la formación de rayos-X, donde se tiene que a esta temperatura se tiene únicamente el compuesto AgInS₂. El análisis de composición de estas mismas películas revela un exceso de azúfre, el cuál no es detectado como azúfre elemental por difracción de rayos-X.

Temperatura de	Relación atómica	Relación atómica		
substrato, T _s (°C)	Ag/S	In/S		
350	0.8355	0.2576		
400	0.5505	0.2933		
450	0.3481	0.2667		

Tabla 2.18 Relación atómica Ag/S e In/S en las películas preparadas a $T_s \ge 350^{\circ}$ C usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:0.25:2.

Se encontró que se puede evitar la formación de la fase del In_2O_3 mediante la disminución de la cantidad de indio en la solución de partida; sin embargo, en este experimento se observó que existe aún una fase secundaria en las películas de AgInS₂ perteneciente al compuesto Ag₂S, provocada por el exceso de azúfre y plata en la solución de partida. Ahora se vuelve a aumentar la cantidad de indio, manteniendo constantes las cantidades de plata y azúfre en la solución de partida. Los resultados se presentan a continuación.

En la figura 2.22 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de 300 a 450°C usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2. De los análisis de difracción de rayos-X se encontró que las películas

depositadas a $T_s = 300^{\circ}$ C presentan picos provenientes de las reflexiones de los planos (120), (002), (121), (040), (320), (123), (203), (400), y (322) de la estructura ortorrómbica del compuesto AgInS₂; y (-101) de la estructura monoclínica del compuesto Ag₂S. En todo el intervalo de temperatura, es decir, de 300 a 450°C, se encontró que el pico ubicado en 2θ = 26.661 coincide con el pico de mayor intensidad del patrón estándar del compuesto AgInS₂ de estructura tetragonal, y con uno de los picos del patrón estándar de este mismo compuesto de estructura ortorrómbica ubicado en esa misma posición. Ambos picos de difracción provienen de las reflexiones de los planos (112) y (002), respectivamente. Las películas depositadas a $T_s = 350$ y 400°C presentan únicamente el pico prominente antes mencionado y un pico adicional muy pequeñito asociado a las reflexiones del plano (320) del compuesto $AgInS_2$ de estructura ortorrómbica. Los patrones de difracción de las películas depositadas a 425°C presentan picos asociados a las reflexiones de los planos (112), (200) y (204) de la estructura tetragonal del compuesto AgInS₂; (002) y (040) de la estructura ortorrómbica del mismo compuesto; y (220) del compuesto In_2S_3 . En los patrones de difracción de las películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}C$ se presentan picos de difracción debidos a las reflexiones de los planos (002) y (121) de la estructura ortorrómbica del compuesto AgInS₂; (112) y (200) de la estructura tetragonal del mismo compuesto; y (103) y (220) del compuesto In_2S_3 . De manera general, se observa que al incrementar la temperatura de depósito hasta $T_s = 425$ °C aumenta la intensidad del pico situado en $2\theta = 26.661$ y se vuelve también más estrecho, esto es debido a la fusión de los granitos pequeños originando con ello la formación de granos más grandes, y con ello una mejor calidad cristalina. Cuando $T_s = 450$ °C, se observa que el pico es más pequeñito que el pico obtenido a T_s = 425°C, esto es debido probablemente a que el espesor de las películas disminuyó con el incremento de la temperatura.



Figura 2.22. Patrones de difracción de rayos-X para las muestras preparadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:1:2. "O" corresponde a la fase ortorrómbica del compuesto AgInS₂ y "T" a la fase tetragonal del mismo compuesto; "I" corresponde al In₂S₃; y "A" corresponde al Ag₂S.

A partir de los datos de difracción de rayos-X se calculó el tamaño de los cristalitos empleando la fórmula de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales), el tamaño de cristal está entre 10.7 nm y 12.1 nm. También se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red mediante el uso de la formula para el sistema tetragonal presentada en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideró lo siguiente:

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.661	3.3408	1	1	2
	43.678	2.0707	2	2	0
Ortorrómbico	26.661	3.3408	0	0	2
	43.678	2.0707	0	4	0
	67.213	1.3917	3	3	3

Tabla 2.19 Datos de difracción de rayos-X de las películas de AgInS₂ depositadas a 300°C.

Con los datos de la tabla 2.19 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.3219/a_0^2 + 44.6438/c_0^2 = 1 ___(1)$$

34.3024/a_0^2 = 1___(2).

Para el sistema tetragonal se tiene que $a_0 = b_0$.

Con los datos de la tabla 2.19 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.6438/c_0^2 = 1_{--}(1)$$

$$68.6048/b_0^2 = 1_{--}(2)$$

$$17.4315/a_0^2 + 17.4315/b_0^2 + 17.4315/c_0^2 = 1_{--}(3).$$

Tabla 2.20 Datos de difracción de rayos-X de las películas de AgInS₂ depositadas a 350°C.

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.620	3.3459	1	1	2
	43.567	2.0757	2	2	0
Ortorrómbico	26.620	3.3459	0	0	2
	43.567	2.0757	0	4	0
	67.896	1.3793	3	3	3

Con los datos de la tabla 2.20 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.3901/a_0 + 44.7802/c_0^2 = 1 ___(1)$$

$$34.4682/a_0^2 = 1 ___(2).$$

Con los datos de la tabla 2.20 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.7802/c_0^2 = 1_{---}(1)$$

$$68.9365/b_0^2 = 1_{---}(2)$$

$$17.1222/a_0^2 + 17.1222/b_0^2 + 17.1222/c_0^2 = 1_{---}(3).$$

Tabla 2.21 Datos	de difracción	de rayos-X de la	s películas de AgInS ₂ de	positadas a 400°C
		-	0 =	

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.660	3.3409	1	1	2
	31.466	2.8407	0	0	4
Con los datos de la tabla 2.21 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.3232/a_0 + 44.6465/c_0^2 = 1 _ _ (1)$$

$$129.1132/c_0^2 = 1 _ _ (2).$$

No se encontraron suficientes picos de difracción correspondientes al sistema ortorrómbico.

Tabla 2.22 Datos de d	lifracción de ray	os-X de las	películas	de AgInS	2 depositadas a 425°C).
	G!					

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.680	3.3384	1	1	2
	31.637	2.8257	0	0	4
Ortorrómbico	24.792	3.5883	1	2	0
	26.680	3.3384	0	0	2
	68.613	1.3667	4	0	3

Con los datos de la tabla 2.22 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$22.2898/a_0 + 44.5797/c_0^2 = 1 _ _ (1)$$
$$127.7533/c_0^2 = 1 _ _ (2).$$

Con los datos de la tabla 2.22 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.5797/c_0^2 = 1_{--}(1)$$

$$12.8759/a_0^2 + 51.5036/b_0^2 = 1_{--}(2)$$

$$29.886/a_0^2 + 16.8108/c_0^2 = 1_{--}(3).$$

Tabla 2.23 Datos	de difracción	de ravos-X de	las películas de	e AgInS ₂ deposi	tadas a 450°C.
		2	1	0 - 1	

Sistema	20	d (Å)	h	k	l
Tetragonal	26.227	3.3951	1	1	2
	31.333	2.8225	0	0	4
Ortorrómbico	26.600	3.3484	0	0	2
	43.370	2.0846	0	4	0
	49.752	1.8311	2	0	3

Con los datos de la tabla 2.23 se construyeron dos ecuaciones con dos incógnitas para el sistema tetragonal:

$$23.0534/a_0 + 46.1068/c_0^2 = 1 ___(1)$$

$$130.1881/c_0^2 = 1 ___(2).$$

Con los datos de la tabla 2.23 se construyeron tres ecuaciones con tres incógnitas para el sistema ortorrómbico:

$$44.8471/c_0^2 = 1_{---}(1)$$

$$69.5289/b_0^2 = 1_{---}(2)$$

$$13.4117/a_0^2 + 30.1763/c_0^2 = 1_{---}(3).$$

Tabla 2.24 Parámetros de red y stress para la estructura tetragonal de las películas de AgInS₂.

T _s (°C)	a ₀ ref.:	c ₀ ref.:	Stress en a ₀	Stress en c ₀
	5.8792 Å	11.203 Å	(GPa)	(GPa)
	a ₀ (Å)	c ₀ (Å)		
300	5.8568	11.3053	0.381	-0.913
350	5.8710	11.3048	0.139	-0.909
400	5.8415	11.3628	-0.502	-1.426
425	5.8512	11.3028	-0.165	-0.89
450	5.9747	11.4100	-2.266	-1.848

Tabla 2.25 Parámetros de red y stress para la estructura ortorrómbica de las películas de AgInS₂.

T _s (°C)	a ₀ ref.:	b ₀ ref.:	c ₀ ref.:	Stress en	Stress en	Stress en
	7.001 Å	8.278 Å	6.698 Å	a ₀ (GPa)	b ₀ (GPa)	c ₀ (GPa)
	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)			
300	7.0024	8.2828	6.6816	-0.020	-0.058	0.249
350	6.8091	8.3028	6.6918	2.741	-0.300	0.093
425	6.9267	8.3904	6.6768	1.0601	-1.358	0.317
450	6.4033	8.3384	6.6968	8.537	-0.730	0.018

En la tabla 2.26 se muestran los resultados del análisis de composición química de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de los compuestos de partida de Ag:In:S = 1:1:2. En este caso se tienen relaciones atómicas en solución Ag/S = 0.5 e In/S = 0.5, y se esperaría que en estado sólido se tuvieran estas mismas relaciones; sin embargo, se tiene una relación semejante únicamente para las películas depositadas a 300 y 400°C. Se observa que estas relaciones diminuyen en estado sólido conforme se incrementa la temperatura de depósito, tal parece que durante el proceso de rocío, las especies elementales de Ag e In no se volatilizan de manera individual, sino en forma de sulfuros binarios o de compuestos más complejos, este fenómeno ha sido observado anteriormente por M. Ortega-López et al. [4] y por Z. Aissa et al. [78] en películas de AgInS₂.

Según los resultados de composición, la relación estequiométrica AgInS₂ solo se presenta en las películas depositadas a 300 y 400°C. Aunque estos análisis no coinciden con los de difracción de rayos-X para las muestras depositadas a 300°C donde se tiene un pico perteneciente al compuesto Ag₂S. Para las películas depositadas a 350°C se tiene un exceso de indio, el cual puede estar localizado en las fronteras de grano, ya que no se encontraron desviaciones en los valores de la distancia interplanar. Las películas depositadas a 425 y 450°C contienen suficiente cantidad de indio y azúfre para dar lugar a la formación del compuesto In₂S₃ además del compuesto ternario AgInS₂. Los análisis de difracción de rayos-X corroboraron estos resultados, pues se encontró que las películas depositadas a 425 y 450°C consisten de una mezcla de compuestos: AgInS₂ e In₂S₃. Entonces, las condiciones más favorables para depositar películas delgadas que consistan únicamente del compuesto AgInS₂ son: relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2 y T_s = 400°C, aunque en sus dos modificaciones cristalográficas (tetragonal y ortorrómbica).

Temperatura de	Contenido de Ag	Contenido de In	Contenido de S
substrato, T _s (°C)	(%at)	(%at)	(%at)
300	24.30	26.00	49.70
350	19.24	36.43	44.33
400	23.77	25.89	50.34
425	12.09	30.04	57.87
450	14.96	22.86	62.18

Tabla 2.26 Contenido atómico en las películas preparadas a $T_s \ge 300^{\circ}$ C usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2.

2.4.4 Caracterización óptica y eléctrica

Se llevaron a cabo mediciones de transmitancia y reflectancia vs. longitud de onda en un intervalo de 250 nm a 2500 nm en las películas depositadas empleando relaciones molares en solución de Ag:In:S = 1:1:1, Ag:In:S = 1:0.25:2, y Ag:In:S = 1:1:2. Las figuras 2.23 a 2.28 muestran el comportamiento de la transmitancia y la reflectancia en función de la longitud de onda para las películas depositadas a diferente temperatura usando relaciones molares en solución. Con los datos de transmitancia, reflectancia y el espesor de las películas se calculó el coeficiente de absorción empleando la expresión para α dada en el capítulo 1. La brecha de energía se obtuvo a partir de la mejor aproximación lineal de la curva $(\alpha hv)^{2/3}$ vs. hv y su extrapolación hacia $(\alpha hv)^{2/3} = 0$ para el caso de las películas depositadas a T_s = 250-450°C empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:1. Los valores de la brecha de energía calculados para estas películas se presentan en la tabla 2.27.



Figura 2.23. Transmitancia óptica de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:1:1.



Figura 2.24. Reflectancia especular de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:1:1.



Figura 2.25. Transmitancia óptica de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:0.25:2.



Figura 2.26. Reflectancia especular de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:0.25:2.



Figura 2.27. Transmitancia óptica de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:1:2.



Figura 2.28. Reflectancia especular de las películas depositadas a diferente T_s usando una relación molar en solución de Ag:In:S=1:1:2.

Para el caso de las películas depositadas a $T_s = 300-400$ °C empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2, la brecha de energía se obtuvo a partir de la mejor aproximación lineal de la curva $(\alpha hv)^2$ vs. hv y su extrapolación hacia $(\alpha hv)^2 = 0$ (ver tabla 2.27). Para la película depositada a $T_s = 450$ °C donde se presentan dos bordes de absorción, el primero cerca de 670 nm y el segundo en 433 nm, la brecha de energía se calculó mediante la curva $(\alpha hv)^{2/3}$ vs. hv para el primer borde y $(\alpha hv)^2$ vs. hv para el segundo borde, y sus respectivas extrapolaciones hacia $(\alpha hv)^{2/3} = 0$ y $(\alpha hv)^2 = 0$.

Para las películas depositadas a $T_s = 300-425^{\circ}C$ empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2, la brecha de energía se obtuvo a partir de la mejor aproximación lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. hv y su extrapolación hacia $(\alpha h\nu)^2 = 0$, y para la película depositada a $T_s = 450^{\circ}C$ se obtuvo mediante la curva $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs. hv y su extrapolación hacia $(\alpha h\nu)^{2/3} = 0$ (ver tabla 2.27).

[Ag]:[In]:[S] = 1:1:1					
Т _s (°С)	E _g (eV)	$\sigma_{\rm D} \left(\Omega \ {\rm cm}\right)^{-1}$			
250	1.70	2.17x10 ⁻⁶			
300	1.66	5.5x10 ⁻⁶			
350	1.66	3.05×10^{-3}			
400	1.61	1.17			
450	2.47	6.85			
	[Ag]:[In]:[S] = 1:0.25	5:2			
Τ _s (°C)	Eg (eV)	$\sigma_{\rm D} \left(\Omega \ {\rm cm}\right)^{-1}$			
300	1.90	3.48x10 ⁻⁵			
350	1.89	1.62×10^{-5}			
400	1.87	1.09x10 ⁻⁵			
450	1.85	8.87x10 ⁻²			
[Ag]:[In]:[S] = 1:1:2					
$T_{s}(^{o}C)$	$E_{g}(eV)$	$\sigma_{\rm D} (\Omega {\rm cm})^{-1}$			
300	1.94	3.42x10 ⁻⁵			
350	1.90	1.7×10^{-2}			
400	1.90	2.98x10 ⁻¹			
425	2.00	3.97x10 ⁻¹			
450	2.25	1.01			

 Tabla 2.27 Valores de la brecha de energía para las películas depositadas a diferente temperatura usando diferentes relaciones molares en solución.

Como se puede observar en la tabla 2.27, en el caso de las películas depositadas empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:1, se tienen valores para la brecha de energía de 1.70 eV para las películas depositadas a $T_s = 250$ °C. Para películas depositadas a $T_s = 300-400$ °C se observa una disminución de 1.66 a 1.61 eV, esto debido posiblemente a la mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂. A $T_s = 450$ se tiene que $E_g = 2.47$ eV, lo cuál significa que se tiene nuevamente una mezcla de compuestos: AgInS₂ e In₂O₃, este último tiene una brecha de energía que varía de 3 a 4 eV, según la literatura [81].

Los valores calculados para las películas depositadas empleando una relación molar en solución Ag:In:S = 1:0.25:2 están más cerca de los valores reportados para la fase tetragonal del compuesto AgInS₂ (1.87 eV), especialmente las películas depositadas a 400°C. Este valor coincide con los reportados por Ortega-López et al. [4, 5].

En el caso de las películas depositadas empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2, se tiene que la brecha de energía disminuye de 1.94 a 1.90 para $T_s = 300-400^{\circ}$ C. Estos valores están muy cercanos a los reportados para monocristales de AgInS₂ de estructura ortorrómbica ($E_g = 1.98 \text{ eV}$). Para las películas depositadas a $T_s = 425^{\circ}$ C se obtuvo una brecha de energía de 2.0 eV, y para las depositadas a $T_s = 450^{\circ}$ C se obtuvo una de 2.25 eV, lo cuál se debe probablemente a una mezcla de compuestos: AgInS₂ e In₂S₃, éste último presenta una brecha de energía de 2.0 eV como se vió en la sección 2.2.4.

En la tabla 2.13 se presentan también los valores de la conductividad en obscuridad para cada una de las películas depositadas a diferente temperatura empleando las tres relaciones molares en solución de Ag:In:S = 1:1:1, Ag:In:S = 1:0.25:2, y Ag:In:S = 1:1:2. Para realizar las mediciones eléctricas se depositaron electrodos de plata por evaporación térmica, cada uno de 2.5 cm de largo y 0.1 cm de ancho, con 0.15 cm de separación entre electrodos. Se verificó el comportamiento óhmico entre el metal evaporado y la muestra mediante las mediciones I-V, empleando un rango de voltaje de ± 1 V a temperatura ambiente. Se calculó la conductividad eléctrica en obscuridad (σ_D) con la técnica de las dos puntas. En todos los casos se empleó la geometría coplanar para los electrodos. El tipo de conductividad se determinó empleando la técnica de la punta caliente.

En las películas depositadas usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:1 se encontró que la conductividad eléctrica aumenta de 10^{-6} a 6.85 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa la T_s de 250 a 450°C, los valores de conductividad de las películas depositadas a T_s = 400 y 450°C son debidos muy probablemente al óxido de indio, ya que este compuesto está presente a estas temperaturas de depósito, según los análisis de difracción de rayos-X. Con la técnica de la punta caliente se determinó el tipo de conductividad, el cuál resulto ser tipo-n para estas películas.

Para las películas depositadas usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2 se encontró que la conductividad se ubica en 10^{-5} (Ω cm)⁻¹ a T_s = 300-400°C, y para las depositadas a T_s = 450°C es de 10^{-2} (Ω cm)⁻¹. En este caso según los análisis por difracción de rayos-X, composición química, y los análisis eléctricos, no se encontró evidencia de la existencia del óxido de indio. En este caso no fue posible determinar el tipo de conductividad con la técnica de la punta caliente debido a la alta resistividad de las películas.

En las películas depositadas usando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2, se encontró que la conductividad eléctrica aumenta de 10^{-5} a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa la temperatura de depósito de 300 a 450°C. El valor de la conductividad de 1 (Ω cm)⁻¹ en las

películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}$ C es del mismo orden que el encontrado en las películas de sulfuro de indio reportadas en la sección 2.24 depositadas a esa misma temperatura. De acuerdo a los análisis de difracción de rayos-X, composición química y los análisis eléctricos, podemos concluír que en las películas depositadas a $T_s = 450^{\circ}$ C exíste el compuesto In_2S_3 , y podemos decir que no hay evidencia algúna del In_2O_3 . Las mediciones del tipo de conductividad indican comportamiento tipo-n sólo para las películas preparadas a $T_s > 400^{\circ}$ C.

Por otro lado, la manera más simple de determinar las energías de ionización para impurezas en semiconductores es analizando el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. En la figura 2.29 se muestra cualitativamente la dependencia de la conductividad con la temperatura para un semiconductor que tiene un número moderado de impurezas [82].

Debido a que la energía involucrada para ionizar a una impureza es pequeña, la ionización toma lugar a temperaturas bajas, y usualmente las impurezas se ionizan completamente cerca de 200K. La región (1) de la figura 2.29 corresponde a la ionización débil de la impureza, la pendiente de la gráfica de Ln σ vs. 1/T está relacionada con la energía de ionización o energía de activación de ésta. En la región (2) tiene lugar la ionización de todas las impurezas donadoras, por lo que recibe el nombre de región de saturación. No hay un aumento en σ (el proceso de conducción se debe a electrones cedidos por la impureza); además, la temperatura no es lo suficientemente grande como para que se generen térmicamente pares de portadores, por lo que σ es casi constante y no depende de T. A medida que aumenta T, la generación térmica de portadores intrínsecos empieza a aumentar, por lo que la conductividad mostrada en la región (3) es debida a esos portadores. La pendiente de la curva Ln σ vs. 1/T proporciona el valor de Eg.



Figura 2.29 Dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura en un semiconductor.

Para determinar la energía de activación de las películas de AgInS₂ preparadas a diferente T_s empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2 se llevaron a cabo mediciones de corriente vs. voltaje a baja temperatura (desde 70K). Las figuras 2.30-2.33 proporcionan el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para las muestras depositadas a T_s = 300-450°C. Para el cálculo de la energía de activación, E_a , se hizo lo siguiente: (a) Se obtuvieron las características I-V de las películas para una temperatura fija en un intervalo

- de temperatura de 70 a 425K. El inverso de la pendiente de la regresión lineal de la curva I-V es el valor de la resistencia de la película en cuestión a la temperatura elegida.
- (b) Se determinó el valor de la conductividad empleando la ecuación (1.54) dada en el capítulo I.
- (c) Se graficó Ln σ vs. 1/T, ya que a partir de la relación $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, el comportamiento Ln σ vs. 1/T debe ser lineal y la pendiente de la recta será proporcional a la energía de activación; es decir, si "m" es la pendiente, entonces m = $-E_a/k$.



Figura 2.30 Variación de la conductividad vs. el inverso de la temperatura para la muestra preparada a 300°C.



Figura 2.31. Variación de la conductividad vs. el inverso de la temperatura para la muestra preparada a 350°C.



Figura 2.32. Variación de la conductividad vs. el inverso de la temperatura para la muestra preparada a 400°C.



Figura 2.33. Variación de la conductividad vs. el inverso de la temperatura para la muestra preparada a 450°C.

Los valores de la energía de activación para la muestra preparada a 300°C son 0.23eV (230-335K) y 0.67 eV (350-410K) en la zona de alta temperatura, y 2.45x10⁻⁵ eV (70-215K) en la zona de baja temperatura. Esto significa que se necesitan energías de 0.23 y 0.67 eV para llevar un electrón de esos centros de atrapamiento hasta la banda de conducción. En el caso de las películas depositadas a 350°C se encontró que los valores de la energía de activación son 0.15 eV (230-275K) y 0.36 eV (290-350K) en la zona de alta temperatura y 0.03 eV (70-155K) en la zona de baja temperatura. Para las películas depositadas a T_s = 400°C se encontró que E_a = 0.30 eV (350-425K) en la zona de alta temperatura y 4.5x10⁻⁵ eV (70 a 335K) en la zona de baja temperatura. Y para las películas depositadas a T_s = 450°C se encontró que E_a = 0.21 eV (380-425K) en la zona de alta temperatura y 7.49x10⁻³ eV (140-275K) en la zona de baja temperatura.

Del cálculo de la energía de activación térmica, E_a , en la región de alta temperatura (T \geq 350K) para las películas depositadas a diferente T_s se observa que E_a decrece de 0.67 a 0.21 eV cuando T_s se incrementa de 300 a 450°C. Esta variación de E_a está relacionada con las propiedades estructurales y la composición de las películas, ya que mediante difracción de rayos-X se encontró que las películas depositadas a 300°C presentan la fase secundaria Ag₂S, y para esta película E_a resultó ser de 0.67 eV, valor cercano al reportado para películas delgadas de Ag₂S ($E_a = 0.6 \text{ eV}$) crecidas por baño químico [52]. Cuando las películas consisten únicamente del compuesto AgInS₂ se obtuvo un valor de E_a entre 0.3 y 0.36 eV, cabe mencionar que es la primera vez que se reporta el valor de la energía de activación para películas delgadas del compuesto AgInS₂. Cuando las películas presentan la fase secundaria In₂S₃ se obtiene un valor de E_a de 0.21 eV; de las mediciones del tipo de conductividad para estas películas se sabe que son tipo-n, por lo cuál la energía de activación se encuentra muy cerca de la banda de conducción.

2.5 Aplicación del compuesto In₂S₃ en una estructura fotovoltaica

Para la elaboración de las estructuras fotovoltaicas formadas por la heterounión In₂S₃/PbS, primero se depositaron películas delgadas de sulfuro de indio por rocío pirolítico sobre substratos de óxido de estaño comerciales empleando soluciones de acetato de indio 0.025 M y N,N-dimetiltiourea 0.025 M, y temperaturas de depósito de 360, 399 y 424, el tiempo de depósito fue de 5 minutos en todos los casos, el espesor es aproximadamente de 100 nm. Posteriormente, sobre las estructuras SnO₂/In₂S₃, se depositó una película de PbS crecida mediante la técnica de baño químico a 40°C durante 5 hrs. 27 min. En la tabla 2.28 se presenta la formulación del baño de sulfuro de plomo. Se usó sulfuro de plomo como material tipo-p en la estructura fotovoltaica debido a que es un material ampliamente estudiado en el grupo de Materiales Solares en este Centro de Investigación y por ello se tienen bien establecidas las condiciones de depósito por la técnica de baño químico para crecer películas delgadas de sulfuro de plomo. El PbS es un material que con su brecha directa de 0.4 eV y su coeficiente de absorción incrementando continuamente del infrarrojo (150 cm⁻¹ a 3 µm) hasta la región visible, ha sido usado en detectores de infrarrojo desde a mediados de los 40's. Más tarde dentro de la investigación en energía solar se comenzaron a estudiar las películas delgadas de PbS para aplicaciones en la conversión fototérmica y control solar [83-87].

Nitrato de plomo Pb(NO ₃) ₂ 1 M	5 ml
NaOH 1M	20 ml
Tiourea 1M	6 ml
Trietanolamina, 50%	4 ml
H ₂ O	65 ml

Tabla 2.28 Baño para preparar películas de sulfuro de plomo (100 ml) [88].

A continuación se muestra el cálculo de algunas de las variables físicas pertenecientes al sulfuro de indio. Para el caso de las películas de In_2S_3 crecidas por rocío pirolítico a 424°C, se puede considerar una brecha de energía de $E_g = 2.04$ eV y un valor experimental de conductividad de $\sigma = 105 \ (\Omega \text{ m})^{-1}$. Suponemos que la movilidad de los electrones es del orden de $10^{-4} \text{ m}^2/\text{Vs}$. Así tenemos que $n_n \approx 6.56 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, $n_i = 9.16 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, $\sigma_i = 1.46 \times 10^{-16} \ (\Omega \text{ m})^{-1}$, y $E_{Fn} = 2.088$ eV. Se puede observar que el valor teórico de la conductividad, $\sigma_i = 1.46 \times 10^{-16} \ (\Omega \text{ m})^{-1}$, lo cual

puede deberse a impurezas o a la falta de estequiometría en el material, en este último caso puede ser debido a un exceso de indio.

Se midieron las curvas de corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación de las estructuras fotovoltaicas formadas por SnO₂/In₂S₃/PbS-Ag. Teniendo la misma configuración en estas estructuras se varió la temperatura de depósito en la capa de In₂S₃, teniendo así tres casos: En el primer caso se tiene una temperatura de depósito para el sulfuro de indio de 350°C, para el segundo de 400°C y para el tercer caso de 420°C. En las figuras 2.34, 2.35 y 2.36 se muestran las curvas I-V en obscuridad e iluminación de las estructuras fotovoltaicas SnO₂/In₂S₃/PbS-Ag de los casos uno, dos y tres, respectivamente. En estas estructuras se observó que la corriente de corto circuito para los casos uno, dos, y tres, es de 96 μ A, 33 μ A y 41 μ A, respectivamente. Mientras que el voltaje a circuito abierto es de 22 mV, 39 mV y 7 mV, para los casos uno, dos, y tres, respectivamente.



Figura 2.34 Curva corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación para la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂S₃(350°C)/PbS-Ag.



Figura 2.35 Curva corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación para la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂S₃(400°C)/PbS-Ag.



Figura 2.36 Curva corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación para la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂S₃(420°C)/PbS-Ag.

En las figuras 2.37, 2.38 y 2.39 se muestran las curvas de transmitancia óptica de las capas de las estructuras fotovoltaicas de los casos uno, dos y tres, respectivamente. En los casos dos y tres se observa que la transmitancia de la estructura completa está entre 30 y 40% para un intervalo de longitudes de onda de 850 a 1250 nm. Mientras que en el caso uno este parámetro es menor o igual al 27% en el mismo intervalo de longitudes de onda. Lo cual significa que en este ultimo caso una mayor cantidad de fotones está siendo absorbida en el material tipo-p (PbS) y aprovechada para la conversión fotovoltaica, lo cuál resulta evidente, pues precisamente en este caso es donde se tiene la máxima corriente de corto circuito, $I_{sc} = 96 \mu A$.



Figura 2.37 Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂S₃(350°C)/ PbS-Ag.



Figura 2.38 Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica $SnO_2/In_2S_3(400^{\circ}C)/PbS-Ag$.



Figura 2.39 Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica $SnO_2/In_2S_3(420^{\circ}C)/PbS-Ag$.

2.6 Conclusiones del capítulo

Se depositaron películas delgadas del compuesto β-In₂S₃ por la técnica de rocío pirolítico usando acetato de indio y N,N-dimetil tiourea como fuentes de iones de In y sulfuro, respectivamente. Se demostró que la relación molar en solución de los compuestos de partida y la temperatura de depósito son los parámetros dominantes en el proceso de crecimiento de las películas. Para una relación molar en solución In:S = 1:8 y una temperatura de depósito en un intervalo de 250°C a 450°C, los resultados de los análisis por EDS mostraron que los materiales depositados son estequiométricos. De los análisis de difracción de rayos-X de estas muestras se encontró que para películas preparadas a $T_s < 400^{\circ}$ C, el material depositado es de naturaleza amorfa o nanocristalina, con una brecha de energía de 2.2 eV. Para temperaturas de preparación $T_s \ge 400$ °C, el material depositado es policristalino con orientación preferencial en la dirección [103], perpendicular a la superficie del substrato. Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos-X coinciden con los obtenidos del análisis de composición por EDS. La brecha de energía se incrementa cuando aumenta Ts, su valor máximo es de 2.67 eV y corresponde a la muestra preparada a 450°C. Los parámetros de red calculados para las películas de In₂S₃ depositadas a $T_s = 450$ °C son: a = 7.6299 Å y c = 32.6151 Å, los cuales coinciden con los reportados en la literatura para este compuesto.

No se observaron picos de difracción en las películas depositadas de 350 a 450°C variando la concentración molar del acetato de indio y de la N,N-dimetil tiourea en las soluciones de partida, salvo para el caso del depósito de películas a 450°C usando concentraciones molares en solución de 6.25×10^{-3} M y 1.25×10^{-2} M para la N,N-dimetil tiourea y para el acetato de indio, respectivamente. Las películas obtenidas empleando estas concentraciones molares presentan alta transmitancia en la región visible, se calcularon brechas de energía de 2.79, 2.85 y 2.88 eV; y valores de conductividad de 1.91×10^{-8} , 0.11 y 5.92 (Ω cm)⁻¹ para las películas depositadas a 350, 400 y 450°C, respectivamente. A pesar de que el pequeño pico detectado por difracción de rayos-X en las películas depositadas a 450°C pertenezca al compuesto In₂S₃ las propiedades ópticas y eléctricas de estas películas revelan la presencia del óxido de indio. Cuando se emplean concentraciones molares de 1.25×10^{-2} M para ambos compuestos de partida y una T_s = 400°C, se obtienen películas delgadas con propiedades ópticas (E_g = 2.14 eV) y eléctricas (0.03 Ω^{-1} cm⁻¹) adecuadas para ser usadas como capas ventana en estructuras fotovoltaicas de heterounión.

Por otro lado, para las muestras depositadas a $T_s = 450$ °C usando una relación molar en solución In:S = 1:1 con una concentración molar de 0.025 M para cada uno de los compuestos de

partida, se encontró que el patrón de difracción de rayos-X coincide con el patrón estándar del compuesto β -In₂S₃ de estructura tetragonal. Las películas son cristalinas y están orientadas en la dirección [103], al igual que las depositadas a T_s \geq 400°C usando una relación molar en solución de In:S = 1:8. Las películas muestran conductividad eléctrica tipo-n con un valor en obscuridad de 1 (Ω cm)⁻¹ y una brecha de energía ubicada en 2.04 eV. Las películas depositadas a T_s = 500°C consisten de una mezcla de fases: la tetragonal del sulfuro de indio y la cúbica del óxido de indio, siendo ésta última la fase predominante, el valor calculado para la brecha de energía se ubica en 2.98 eV, el valor de la conductividad en obscuridad es de 11.20 (Ω cm)⁻¹, con conductividad eléctrica tipo-n. Los valores de la conductividad y la brecha de energía de las películas de sulfuro de indio sugieren una posible aplicación en estructuras de celdas solares como material ventana en celdas solares de CuInS₂.

Se depositaron películas delgadas de Ag₂S usando acetato de plata y N-N dimetil tiourea como compuestos de partida en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C. Las películas de Ag₂S depositadas muestran patrones de difracción de rayos-X similares a los del mineral acantita de estructura monoclínica. Se encontró que la fase del Ag₂S está presente en todo el intervalo de temperatura de depósito. Mediante los análisis de difracción de rayos-X se encontró que estas películas tienen orientación preferencial a lo largo del plano (-103), y que el tamaño de cristal está entre 14.33 nm y 22.29 nm. Los valores de los parámetros de red calculados para las películas de sulfuro de plata de estructura monoclínica depositadas a T_s = 450°C son: a = 4.2099 Å, b = 6.9263 Å y c = 7.8863 Å, los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura. Por otro lado, se encontró que el valor de la brecha de energía de las películas depositadas a 450°C la brecha de energía es de 1.76 eV, mientras que para las películas depositadas a 450°C la brecha de energía es de 1.76 eV, debido posiblemente a una mezcla de fases: Ag₂S y Ag₂O. Se encontró que el valor de la conductividad en obscuridad varía de 10⁻² a 10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa la temperatura de depósito.

Se prepararon películas delgadas de AgInS₂ usando como compuestos de partida acetato de plata, acetato de indio y N,N-dimetil tiourea. Se observó que los compuestos formados en estas películas dependen de la relación molar en solución de los materiales de partida. Para una relación molar de Ag:In:S = 1:1:1, se encontró mediante la difracción de rayos-X que las películas depositadas a $T_s = 300^{\circ}$ C consisten únicamente del compuesto Ag₂S. Las películas depositadas a $T_s = 350^{\circ}$ C consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂ (de estructura tetragonal); mientras que las películas depositadas a $T_s = 400^{\circ}$ C presentan picos de difracción

pertenecientes a los compuestos: Ag_2S y $AgInS_2$ (tetragonal y ortorrómbica). Los parámetros de red calculados para las películas de $AgInS_2$ depositadas a $T_s = 400$ °C son: a = 5.9234 Å y c = 11.484 Å para la estructura tetragonal; y a = 6.8951 Å, b = 8.6909 Å y c = 6.7678 Å para la estructura ortorrómbica. Para las películas depositadas a $T_s = 450$ °C se encontraron picos de difracción pertenecientes al In₂O₃. La brecha de energía para estas películas se ubica entre 1.6 y 2.47 eV. Estas películas son tipo-n, los valores de la conductividad eléctrica aumentan de 10⁻⁵ a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C, debido probablemente al alto contenido de indio en las películas.

En el caso del depósito de las películas delgadas de AgInS₂ empleando una relación molar en solución de los compuestos precursores de Ag:In:S = 1:0.25:2 se encontró que las películas crecidas a T_s = 300 a 400°C consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂. Los parámetros de red para las dos modificaciones cristalográficas del compuesto AgInS₂ depositado a 400°C son: a = 5.8732 Å y c = 11.3912 Å para la estructura tetragonal; y a = 6.9444 Å, b = 8.3252 Å y c = 6.7114 Å para la estructura ortorrómbica. Se encontró también que las películas depositadas a 450°C consisten únicamente del compuesto AgInS₂. Los parámetros de red para las dos modificaciones cristalográficas del compuesto AgInS₂. Los parámetros de red para las dos modificaciones cristalográficas del compuesto AgInS₂ son: a = 5.9000 Å y c = 11.3208 Å para la estructura tetragonal; y a = 7.0212 Å, b = 8.3279 Å y c = 6.7166 Å para la estructura ortorrómbica, los parámetros de red calculados para ambas estructuras coinciden con los reportados en la literatura. Los valores de E_g calculados para las películas depositadas empleando una relación molar en solución AgInS₂ (1.87 eV), especialmente las películas depositadas a 400°C. Estas películas son de naturaleza intrínseca, los valores de la conductividad están entre 10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹ y 10⁻² (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C.

Para las películas depositadas empleando una relación molar de Ag:In:S = 1:1:2 se encontró que los patrones de difracción de las películas depositadas a $T_s = 300$ °C consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂ (estructura ortorrómbica). Según los análisis de difracción de rayos-X y composición química, a 400°C se obtienen películas que consisten únicamente del compuesto AgInS₂ (en sus dos modificaciones cristalográficas). Las películas depositadas a $T_s > 400$ °C consisten de una mezcla de compuestos: In₂S₃ y AgInS₂ en sus dos modificaciones cristalográficas. Se tiene que el valor de E_g disminuye de 1.94 a 1.90 para las películas depositadas de 300 a 400°C. Estos valores son cercanos a los reportados para monocristales de AgInS₂ de estructura ortorrómbica ($E_g = 1.98$ eV). Para las películas depositadas a 425 y 450°C se obtuvo una brecha de energía de 2.0 eV y 2.25 eV, respectivamente, lo cuál se debe probablemente a la mezcla de los compuestos: AgInS₂ e In₂S₃. Se detectó conductividad tipo-n únicamente en las películas depositadas a $T_s > 400$ °C. El valor de la conductividad eléctrica en estas películas aumenta de 10⁻⁵ a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C, debido probablemente al contenido de indio en las películas. Para las películas depositadas empleando una relación molar en solución de los compuestos precursores de Ag:In:S = 1:1:2 se observó que la energía de activación térmica, E_a , para las películas depositadas a diferente T_s decrece de 0.67 a 0.21 eV cuando T_s se incrementa de 300 a 450°C. La variación de E_a está relacionada con las propiedades estructurales y la composición de las películas, ya que cuando se presenta la fase secundaria Ag₂S, E_a resultó ser de 0.67 eV, valor cercano al reportado para películas delgadas de Ag₂S; y cuando las películas presentan la fase secundaria In₂S₃ se obtiene un valor de E_a de 0.21 eV. Cuando las películas consisten únicamente del compuesto AgInS₂ se obtuvo un valor de E_a entre 0.3 y 0.36 eV, cabe mencionar que es la primera vez que se reporta el valor de la energía de activación para películas delgadas del compuesto AgInS₂.

Se demostró la factibilidad del uso de las películas delgadas de sulfuro de indio como material tipo-n en una estructura fotovoltaica, la estructura formada es: $SnO_2/In_2S_3/PbS-Ag$, donde el sulfuro de plomo es el material tipo-p y fue crecido por la técnica de baño químico. Las estructuras formadas muestran valores de voltaje a circuito abierto de 7 a 39 mV, y valores de corriente de corto circuito de 33 a 96 μ A. El valor relativamente alto en la corriente de corto circuito de ja la baja resistividad de las películas de sulfuro de indio y sulfuro de plomo, pero también debido a la eficiente absorción de los fotones en la región visible y en menor grado a los del cercano infrarrojo.

REFERENCIAS

- [1] J. L. Shay and J. H. Wernick, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Electronic Properties, and Applications", Pergamon, USA (1975).
- [2] R. W. Birckmire, in: Proceedings of the 26th Photovoltaic Specialists Conference, IEEE, Anaheim, CA, 1997, pp. 295.
- [3] J. L. Shay, B. Tell, and L. M. Schiavone, H. M. Kasper and F. Thiel; Physical Review B; Vol. 9, No. 4, 1974, pp. 1719-1723.
- [4] Mauricio Ortega-López, Arturo Morales-Acevedo, Omar Solorza-Feria; Thin Solid Films 385 (2001) 120-125.
- [5] M. Ortega-López, O. Vigil-Galán, F. Cruz Gandarilla, O. Solorza-Feria; Materials Research Bulletin 38 (2003) 55-61.
- [6] K. J. Hong, J. W. Jeong, T. S. Jeong, C. J. Youn, W. S. Lee, J. S. Park, D. C. Shin; Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1119-1124.
- [7] Taneo Nishino and Yoshihiro Hamakawa, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 16, No.8 (1977) 1291.
- [8] E. Dalas, S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, G. Maroulis, L. Kobotiatis, Journal of Materials Science 28 (1993) 5456.
- [9] E.B. Yousfi, T. Asikainen, V. Pietu, P. Cowache, M. Powalla, D. Lincot, Thin Solid Films, 361-362 (2000) 183.
- [10] J. Herrero and J. Ortega, Solar Energy Materials 17 (1988) 357.
- [11] E. Dalas and L. Kobotiatis, Journal of Materials Science 28 (1993) 6595.
- [12] A. Timoumi, H. Bouzouita, M. Kanzari, B. Rezig, Thin Solid Films 480-481 (2005) 124.
- [13] R. S. Mane, C. D. Lokhande; Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 1-31.
- [14] R. Diehl and R. Nitsche, Journal of Crystal Growth 28 (1975) 306.
- [15] T. Asikainen, M. Ritala, M. Leskela, Applied Surface Science 82-83 (1994) 122.
- [16] S. Gall, N. Barreau, S. Harel, J.C. Bernede, J. Kessler, Thin Solid Films 480-481 (2005) 138.
- [17] R. Nomura, K. Konishi, H. Matsuda, Thin Solid Films 198 (1991) 339.
- [18] S. Spiering, D. Hariskos, S. Schroder, M. Powalla, Thin Solid Films 480-481 (2005) 195.
- [19] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer, Solar Energy Materials & Solar Cells 87 (2005) 647.
- [20] L. Bhira, H. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier, J. Salardenne, N. Barreaux, and J. Bernede, Phys. Status Solidi (a) 81 (2000) 427.

- [21] T.T. John, S. Bini, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C. Sudha Kartha, and K.P. Vijayakumar, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 491.
- [22] R. R. Chamberlin and J. Skarman, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 113, No. 1 (1966) 86-89.
- [23] M. Amlouk, M. Dachraoui, S. Belgacem, and R. Bennaceur, Solar Energy Materials 15 (1987) 453-461.
- [24] M.C. Zouagi, T. Ben Nasrallah, S. Marsillac, J.C. Bernède, S. Belgacem, Thin Solid Films 382 (2001) 39-46.
- [25] A Sánchez Juárez, Tesis de Maestría, Facultad de Ciencias-UNAM, México (1995).
- [26] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio Silver, A. Ortiz, Solar Energy Materials and Solar Cells 52 (1998) 301.
- [27] H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley, New York (1954).
- [28] W. Kim and C. Kim, J. Appl. Phys. 60-7 (1986) 2631.
- [29] G. A. Steigmann, H. H. Sutherland, and J. Goodyear, Acta Crystallogr., 19 (1965) 967.
- [30] M. Amlouk, M. A. Ben Said, N. Kamoun, S. Belgacem, N. Brunet, and D. Barjon, Jpn J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) 26-30.
- [31] T.S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworths, London (1959)
- [32] K.L. Chopra and S.R. Das, *Thin Films Solar Cells*, Plenum, New York (1983).
- [33] C.D. Kim, H. Lim, H.L. Park, H.Y. Park, J.E. Kim, H.G. Kim, Y.G. Kim, and W.T. Kim, Thin Solid Films 224 (1993) 69.
- [34] S. Choe, T. Bang, N. Kim, H. Kim, C. Lee, M. Jin, S. Oh, and W. Kim, Semicond. Sci. Technol. 16 (2001) 98.
- [35] R. H. Bube and W.H. McCarroll, J. Phys. Chem. Solids, 10 (1959) 333.
- [36] Lawrence L. Kazmerski (Editor), "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices" (Materials Science and Technology Series), Academic, New York (1980).
- [37] T. W. F. Russel, R. E. Rocheleau, P. J. Lutz, D. F. Brestovansky and B. N. Baron, Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists' conf., San Diego, CA, September 27-30, 1982, IEEE, New York (1982) 743.
- [38] M. Savelli and J. Bougnot, in B. O. Seraphin (ed.) Solar Energy Conversion-Topics in Applied Physics, Vol. 31 Springer Verlag, Berlin (1979) 213.
- [39] R. B. Hall et al., Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialists' Conf., San Diego, CA, January 7-10, 1980, IEEE, New York (1980) 706.

- [40] C. H. Wu and R. H. Bube, J. Appl. Phys., 45 (1974) 648.
- [41] J. Holzer, and G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990).
- [42] H. Meherzi-Maghraoui, M. Dachraoui, S. Belgacem, K.D. Buhre, R. Kunst, P. Cowache, D. Lincot; Thin Solid Films 288 (1996) 217-223.
- [43] O. Madelung; "Semiconductors, Other Than Group IV Elements and III-V Compounds, Data in Science and Technology"; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1992).
- [44] A.K. Abass; Solar Energy Materials 17 (1988) 375-378.
- [45] D.L. Douglass; Solar Energy Materials 10 (1984) 1-7.
- [46] P.S. Nikam and C.B. Shinde; J. Phys. Vol. 43, No. 1 (1994).
- [47] T. Ben Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J.C. Bernède; Synthetic Metals 151 (2005) 225-230.
- [48] D. Karashanova and N. Starbov, Applied Surface Science 252 (2006) 3011-3022.
- [49] H. Nozaki, M. Onoda, K. Yukino, K.Kurashima, K. Kosuda, H. Maki, S. Hishita; J. Sol. State Chem. 177(2004) 1165.
- [50] D. Karashanova, K. Starbova, N.Starbov; Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 5, No.4 (2003) 903-906.
- [51] M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, E.M. Ibrahim, S. Abd-El-Rahman; Vacuum 72 (2004) 453-460.
- [52] S.S. Dhumure and C.D. Lokhande; Solar Energy Materials and Solar Cells 28 (1992) 159-166.
- [53] S.S. Dhumure and C.D. Lokhande, Materials Chemistry and Physics 28 (1991) 141-144.
- [54] S.S. Dhumure and C.D. Lokhande, Materials Chemistry and Physics 27 (1991) 321-324.
- [55] S.S. Dhumure and C.D. Lokhande; Thin Solid Films 240 (1994) 1-6.
- [56] Ivan Grozdanov; Semicond. Sci. Technol., Vol. 9, No. 6-9 (1994) 1234-1241.
- [57] Mimoza Ristova, Pere Toshev; Thin Solid Films 216 (1992) 274-278.
- [58] A.B. Kulkarni, M.D. Uplane, C.D. Lokhande; Materials Chemistry and Physics 41 (1995) 75-78.
- [59] B.R. Sankapal, R.S. Mane and C.D. Lokhande; Materials Chemistry and Physics, Vol.63, No. 3 (2000) 226-229.
- [60] H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, P. Girard, and D. Barjon; Eur. Phys. J. AP 2, 13-16 (1998).
- [61] Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, v10 (1960) 51.

- [62] M. Amlouk, N. Brunet, B. Cros, S. Belgacem, and D. Barjon; J. Phys. III France 7 (1997) 1741-1753.
- [63] R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids", Wiley, New York (1962) p.233.
- [64] A.J. Varkey; Solar Energy Materials 21 (1991) 291-296.
- [65] C.D. Lokhande; Materials Chemistry and Physics 27 (1991) 1-43.
- [66] R. S. Roth, H. S. Parker and W. S. Brower; Mat. Res. Bull., Vol. 8, 1973, pp. 333-338.
- [67] K. Okamoto and K. Kinoshita; Solid-State Electronics, Vol. 19, Issue 1 (1976) pp.31-35.
- [68] K. Yoshino, H. Komaki, T. Kakeno, Y. Akaki, T. Ikari; Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1839-1842.
- [69] J.J. Loferski, J. Shewchun, B. Roessler, R. Beaulieu, J. Piekoszeuski, M. Gorska, G. Chapman, in: Proceedings of the Thirteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA (1978)190.
- [70] M.L. Albor Aguilera, J.J. Cayente-Romero, J.M. Peza-Tapia, L.R. De León-Gutiérrez, M. Ortega-López; Thin Solid Films 490 (2005) 168.
- [71] G. Delgado, A. J. Mora, C. Pineda, T. Tinoco; Materials Research Bulletin 36 (2001) 2507-2517.
- [72] Kenji Yoshino, Naoji Mitani, Mutsumi Sugiyama, Shigefusa F. Cichibu, Hironori Komaki, Tetsuo Ikari; Physica B 302-303 (2001) 349-356.
- [73] Y. Akaki, S. Kurihara, M. Shirama, K. Tsurugida, S. Seto, T. Kakeno, K. Yoshino; Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1858-1861.
- [74] S. H. You, K. J. Hong, B. J. Lee, T. S. Jeong, C. J. Youn, J. S. Park, S. N. Baek; Journal of Crystal Growth 245 (2002) 261-266.
- [75] K. J. Hong, J. W. Jeong, T. S. Jeong, C. J. Youn, W. S. Lee, J. S. Park, D.C. Shin, Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 1119-1124.
- [76] M. Gorska, R. Beaulieu, J. J. Lofersky, and B. Roessler; Thin Solid Films 67 (1980) 341-345.
- [77] M. L. Albor Aguilera, M. Ortega-López, V. M. Sánchez Resendiz, J. Aguilar Hernández, M. A. González Trujillo; Materials Science and Engineering B 102 (2003) 380-384.
- [78] Z. Aissa, T. Ben Nasrallah, M. Amlouk, J. C. Bernede, S. Belgacem; Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1136-1146.
- [79] M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, A. Sanchez-Juarez; Thin Solid Films 480-481 (2005) 133-137.

- [80] David R. Lide (Editor in chief), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 76th Edition, CRC, Boca Raton, Florida (1995).
- [81] C. Xirouchaki, K. Moschovis, E. Chatzitheodoridis, G. Kiriakidis, H. Boye, and P. Morgen; Journal of Electronic Materials, Vol. 28, No. 1 (1999) 26.
- [82] H. E. Talley and D. G. Daugherty, "Physical Principles of Semiconductor Devices", The Iowa State University Press, USA (1978).
- [83] G. B. Reddy, D. K. Pandya, K. L. Chopra, Solar Energy Mater. 15 (1978) 153.
- [84] P. K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández, M.T.S. Nair, Solar Energy Mater. 20 (1990) 235.
- [85] P.K. Nair, V.M. García, A. Fernández, M.T.S. Nair, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 1466.
- [86] P. K. Nair, M.T.S. Nair, Semicond. Sci. Technol. 4 (1989) 807.
- [87] T. P. Sharma, R. Kumar, G. Jain, S. C. K. Mishra, Ind. J. Pure Appl. Phys. 29 (1991) 583.
- [88] P.K. Nair and M.T.S. Nair, J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 150-155.

CAPÍTULO 3. PELÍCULAS DELGADAS DE SULFUROS DE ESTAÑO

3.1 Introducción

Además de los compuestos en película delgada más ampliamente estudiados para su uso en celdas solares (CdS, Cu₂S, CdTe y CuInSe₂), actualmente se realizan investigaciones sobre nuevos materiales que muestren, a partir de sus propiedades físicas, potencial de aplicación en tales dispositivos. Entre éstos tenemos a los calcogenuros de metal [1], pero en especial, a los compuestos de azufre. Pertenecientes a dicha familia, los compuestos binarios formados por los elementos Sn y S tales como SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, son materiales sólidos complejos con propiedades físicoquímicas únicas que los hacen atractivos desde un punto de vista científico y de aplicación tecnológica. Con base en sus características optoelectrónicas estos materiales presentan un potencial de aplicación alto en los siguientes dispositivos: estructuras fotovoltaicas como material absorbedor (SnS), material tipo ventana (SnS₂); en holografía como un recogedor de imágenes (SnS); en calentadores de tubo evacuado como material absorbedor (SnS); en detectores y emisores de radiación infrarroja (Sn_2S_3) ; por mencionar algunas. Por otra parte, desde un punto de vista industrial, su producción puede resultar económica debido a que los elementos constituyentes, Sn y S, son abundantes en la naturaleza, económicos y no tóxicos. En consecuencia, lo anterior ha motivado el hecho de que se hayan establecido líneas de investigación a nivel internacional, entre éstas las que se promueven en el CIE-UNAM, que han permitido su obtención mediante procesos simples y económicos, entre las cuales se ha contemplado el baño químico, depósito de vapor químico asistido por plasma y el proceso de rocío pirolítico.

Dado que las características físicas de los materiales sintetizados mediante la técnica de rocío pirolítico dependen de los parámetros del proceso, en este capítulo se establece la metodología del depósito mediante esta técnica para obtener películas delgadas basadas en el enlace Sn-S, su caracterización eléctrica, y el análisis de su uso potencial en estructuras fotovoltaicas.

3.2 Generalidades de los compuestos basados en Sn y S

Los sulfuros de estaño ocurren en la naturaleza como minerales: herzenbergite, SnS, ottemannite, Sn_2S_3 y berndtite, SnS_2 [2]. Los sulfuros de estaño presentan características ópticas y eléctricas adecuadas para su posible uso en estructuras fotovoltaicas del tipo p-n ó p-i-n [3].

El SnS, sulfuro de estaño (II); es un compuesto que tiene propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para su aplicación en estructuras fotovoltaicas [4, 5]. El SnS tiene un coeficiente de absorción mayor de 10^4 cm⁻¹ [7], una brecha de energía entre 1.1 y 1.3 eV [4, 6] la cual, está muy cerca del valor óptimo de 1.5 eV requerido en las capas absorbedoras para la absorción eficiente de la luz. El SnS es un semiconductor tipo-p [8, 9] con una resistividad eléctrica entre 13 y 20 Ω cm [5]. Su densidad de portadores libres (huecos) se encuentra en el intervalo de 6.3×10^{14} a 1.2x10¹⁵ cm⁻³, con una movilidad Hall entre 400 y 500 cm²/Vs [5]. Sus características eléctricas pueden ser controladas mediante la impurificación con elementos como Cl, Ag, N y Sb [8]. Este compuesto cristaliza en la estructura ortorrómbica con los siguientes valores para los parámetros de red: a = 0.432 nm, b = 1.119 nm y c = 0.398 nm [10]. Las constantes de red de este material están muy cerca de los compuestos II-VI, de tal manera que la heterounión resultante tendría un desacoplamiento entre redes muy pequeño, reduciendo al mínimo la densidad de estados interfaciales [11]. Para la obtención de este compuesto se han utilizado diferentes métodos de crecimiento tales como: fusión química [12, 13, 14], depósito de vapor químico [15, 16], depósito químico [14, 17, 18-21], rocío pirolítico [10, 11, 22-24], PECVD [25], evaporación térmica [26], electron beam evaporation [27], electrodepósito [28, 29], evaporación en vacío [5], sputtering [30] y el método de Bridgman [9, 31, 32]. Con el SnS se han construido dispositivos fotovoltaicos de heterounión del tipo: n-CdS/p-SnS, con una eficiencia de 0.29% [5], n-SnS₂/p-SnS [21] y n-CdO/p-SnS [21], los dos últimos por depósito químico.

El compuesto ternario $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_3$ posee una estructura cristalina que consiste de cadenas dobles infinitas de octahedros de rutilos de $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{S}_6$ paralelos al eje c, con los átomos Sn(II) unidos lateralmente [33, 34]. El Sn_2S_3 es ortorrómbico y tiene la misma estructura que el NH_4CdCl_3 [35] y el RbCdCl₃ [36]. El Sn_2S_3 es clasificado como un compuesto tipo I de valencia mezclada [37]. Este tipo de compuestos usualmente muestran comportamiento aislante; sin embargo, el Sn_2S_3 es un material semiconductor con una brecha de energía entre 0.95 y 1.9 eV [4, 22, 38, 39] con transiciones ópticas directas prohibidas [38]. Se reporta conductividad eléctrica tipo-n para este compuesto tanto en monocristales [38] como en películas delgadas [40, 41]. Las constantes de red de este compuesto son: a = 8.84 Å, b = 14.020 Å y c = 3.747 Å. Este compuesto ha sido

sintetizado mediante las técnicas de rocío pirolítico [39, 22, 42], PECVD [40, 41], y síntesis total [43].

El SnS₂ es un compuesto que cristaliza en la estructura hexagonal del tipo CdI_2 [44]. Los monocristales de SnS_2 tienen conductividad eléctrica tipo-n [45], y brechas ópticas entre 2.12 y 2.44 eV [46, 47, 48], aunque Robertson [49] reporta brechas de energía directa e indirecta con valores de 2.66 y 2.48 eV, respectivamente. En película delgada, el SnS₂ tiene las características físicas siguientes: brecha de energía entre 2.22 eV y 2.6 eV [41, 50-52] con transiciones ópticas directas permitidas, coeficiente de absorción del orden de 10⁴ cm⁻¹ [51], estructura cristalina hexagonal [16, 50] con parámetros de red a = 3.645 Å y b = 5.879 Å [16], conductividad tipo-n con valores entre 10^{-2} v 10^{-3} (Ω cm)⁻¹ [41, 50]. Según C. Khélia et al. [53], las características eléctricas se pueden mejorar mediante la impurificación del material con átomos de In, Cu y F. Las técnicas de preparación que se han usado para elaborar el SnS₂ son: rocío pirolítico [22, 10, 51, 53], depósito de vapor químico asistido por plasma ó PECVD [41], inmersiones sucesivas o SILAR (succesive ionic layer adsorption and reaction) [50], baño químico [21, 52], composición estequiométrica ó síntesis total [43, 54], transporte de vapor químico a baja temperatura [55], evaporación térmica [26], depósito de vapor químico (CVD) [16], transporte de vapor químico (CVT) [56], evaporación reactiva [57] y evaporación en vacío [58]. Con brecha de energía de 2.1 eV y conductividad alta (tipo-n), las películas de SnS₂ funcionarían como material ventana en estructuras fotovoltaicas como por ejemplo la formada por las capas: ZnO/SnS₂/CuInS₂ [53].

En los trabajos reportados sobre el depósito de películas delgadas de SnS₂ por la técnica de rocío pirolítico, se han empleado sales de SnCl₄ y tiourea como fuentes de iones de estaño y azufre, respectivamente; estas sales son disueltas en soluciones de alcohol [53] o agua [51]. En este trabajo se reporta el crecimiento de películas delgadas de Sn y S empleando sales de SnCl₂ y N,N dimetil tiourea como fuentes de iones de estaño y azufre, respectivamente; y se presentan los resultados de la caracterización eléctrica, óptica y estructural, de dichas películas.

3.3 Preparación de las soluciones de partida

Para el depósito de las películas delgadas basadas en Sn y S se usaron sales de SnCl₂ (se empleó el reactivo SnCl₂ 2H₂O de Productos Monterrey) y N,N dimetil tiourea (se empleó el reactivo CH₃NHCSNHCH₃ de Aldrich) como fuentes de iones de Sn y sulfuro, respectivamente. Las soluciones fueron preparadas en alcohol isopropílico (CH₃CHOHCH₃ de Baker) y agua desionizada a una razón de 3:1. Para la disolución del cloruro estañoso (SnCl₂) se uso ácido clorhídrico: Para las soluciones preparadas con concentraciones de 0.05 M tanto para el SnCl₂

como para la N,N dimetil tiourea (DMTU) se usaron 3 ml de ácido; para las soluciones preparadas con concentraciones de 0.1 M tanto para el SnCl₂ como para la DMTU se usaron 6 ml de ácido. Los substratos empleados son vidrios portaobjetos de la marca Corning con dimensiones de aproximadamente 1.5 cm x 2 cm. La temperatura de depósito se varió desde 320°C hasta 488°C. Se uso aire comprimido como gas portador con un flujo de 10 ml/min, a una presión de 4 bar. El flujo de la solución fue de 5 ml/min. La duración del depósito fue de 10 minutos. La distancia de la boquilla rociadora al substrato se mantuvo en 30 cm.

3.4 Caracterización estructural

La difracción de rayos-X de las muestras preparadas se llevó a cabo en el modo estándar. La figura 3.1 muestra los patrones de difracción de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C así como el patrón estándar del compuesto SnS₂. En esta figura se puede observar que la película depositada a 340°C no presenta picos de difracción de rayos-x, lo cual indica que es de naturaleza amorfa o que los cristalitos son muy pequeños. También se puede observar que al elevar la temperatura de depósito a 360°C o a una temperatura mayor, el material depositado sí presenta picos de difracción de rayos-x, los cuales concuerdan con el patrón estándar [83-1705] del SnS₂ de estructura hexagonal.

El tamaño de cristal calculado por el método de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales) está entre 8.52 nm y 25.83 nm. Se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red mediante el uso de la formula para el sistema hexagonal presentada en la tabla 1.2 del capítulo 1, donde se consideró lo siguiente:

20	d (Å)	h k l
14.558	6.0796	0 0 1
31.718	2.8187	0 1 1

Muestra depositada a 360°C.

Con estos datos se construyó un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, donde $c_0 = c(a_0)$:

$$36.9615/c^{2} = a_{0}^{2} ___(1)$$

$$10.5934 + 7.945/c^{2} = a_{0}^{2} ___(2),$$

de donde se obtiene que: $a_0 = 3.6734$ Å y $c_0 = 6.0795$ Å. Comparando estos resultados con los parámetros de red reportados en la referencia [59]: $a_0 = 3.638$ Å y $c_0 = 5.88$ Å para polvos, podemos notar que el parámetro c_0 es más grande en las películas de SnS₂. Calculando el stress mediante la ecuación (2.1) donde Y = 56 GPa [60] para el SnS₂, se tiene que Stress en $a_0 = -0.54$ GPa y Stress en $c_0 = -1.90$ GPa. Por lo que se concluye que hay stress debido a la elongación de la estructura hexagonal en la dirección de c_0 .



Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos-X de las muestras depositadas a diferente temperatura usando una relación molar de Sn/S = 1 con concentración de 0.05 M.

En la figura anterior se observa que el material depositado a 360 y 380°C está altamente orientado en la dirección [001], lo cual coincide con el pico de mayor intensidad del estándar. Este resultado coincide con lo reportado por Khélia et al. [53] para películas de SnS₂ depositadas a 380°C usando una relación molar de Sn/S = 3 en la solución rociada. Este mismo autor menciona que usando relaciones de concentración ≤ 2 se obtiene una fase indeseable de óxido de estaño (SnO₂). En nuestro caso se logra obtener películas delgadas con la fase única SnS₂ usando una relación molar de Sn(II)/DMTU = 1 manteniendo en 0.05 M la concentración de las soluciones de partida empleando temperaturas de depósito de 360 y 380°C.

Posteriormente se aumentó la concentración molar de las soluciones de partida, teniendo una relación molar de Sn(II)/DMTU = 1 y una concentración de 0.1 M para ambos compuestos.

En la figura 3.2 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las películas depositadas a $T_s = 320, 340, 376 \text{ y} 396^{\circ}\text{C}.$

En el patrón de difracción de la películas preparadas a 320°C se observan picos correspondientes al SnS de estructura ortorrómbica con número de carta [39-0354], donde se tiene orientación preferencial en la dirección [111]. El tamaño de cristal calculado mediante el uso de la fórmula de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales) para estas muestras es de 12.08 nm.

En el patrón de difracción de rayos-X de las películas depositadas a $T_s = 340^{\circ}$ C se observan picos correspondientes al SnS de estructura ortorrómbica con número de carta [39-0354]. Estas películas muestran orientación preferencial en la dirección [111]. El tamaño de cristal calculado empleando la fórmula de Scherrer (sin corrección del ensanchamiento de los picos para los datos experimentales) es de 14.92 nm. Se puede notar que el pico de difracción ubicado en $2\theta = 31.44^{\circ}$ es más intenso en comparación con el obtenido para la muestra depositada a 320° C, debido a que la temperatura de depósito favorece la calidad cristalina del material, es decir, el pico de difracción se vuelve más angosto y afilado, lo que indica un tamaño de cristal más grande, pues éste aumentó de 12.08 nm a 14.92 nm.

En el patrón de difracción de rayos-X de las muestras depositadas a 376°C se observa que el pico ubicado en $2\theta = 31.51^{\circ}$ perteneciente al SnS, de estructura ortorrómbica con número de carta [39-0354], es el que posee la máxima intensidad. También se observa un pequeño pico ubicado en $2\theta = 15.244^{\circ}$ perteneciente al SnS₂ de estructura hexagonal con número de carta [83-1705], y un pico adicional en $2\theta = 66.05^{\circ}$ perteneciente al Sn₂S₃ de estructura ortorrómbica con número de carta [30-1379]. Estas películas muestran orientación preferencial a lo largo del plano (111) del SnS.

En el patrón de difracción de las películas depositadas a 396°C se observa un comportamiento similar al de las películas depositadas a 376°. El patrón de difracción coincide con el del SnS, presentando nuevamente el pico más intenso en $2\theta = 31.51^{\circ}$, y dos picos adicionales en $2\theta = 15.244^{\circ}$ y $2\theta = 66.05^{\circ}$ pertenecientes a SnS₂ y Sn₂S₃, respectivamente.



Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras depositadas a 320, 340, 376 y 396°C usando una relación molar de [Sn]/[S] = 1 con concentración de 0.1 M para ambos compuestos de partida.

Se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas en el intervalo de temperatura de 320 a 396°C. Para el cálculo de los parámetros de red del SnS se empleó la fórmula para el sistema ortorrómbico. En la tabla de abajo se muestran los parámetros considerados para el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas a 320°C.

20	d (Å)	h k l
27.533	3.237	1 1 1
31.669	2.823	0 2 1
46.053	1.9692	0 0 2

Muestra depositada a 320°C

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

 $41.9127/b_0^2 + 10.4782/c_0^2 = 1_{---}(1)$

$$8.0809/a_0^2 + 8.0809/b_0^2 + 8.0809/c_0^2 = 1_{--}(2)$$

15.5109 = $c_0^2_{--}(3)$,

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.3328$ Å, $b_0 = 11.3649$ Å, y $c_0 = 3.9384$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 10.8519$ Å, y $c_0 = 3.9979$ Å.

Para el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas a 340°C se consideró lo siguiente:

Muestra depositada a 340°C.				
20	d (Å)	h k l		
21.976	4.0413	1 1 0		
31.581	2.8307	1 1 1		
46.097	2.2469	0 4 1		

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$16.3321/a_0^2 + 16.3321/b_0^2 = 1_{--}(1)$$

$$8.0129/a_0^2 + 8.0129/b_0^2 + 8.0129/c_0^2 = 1_{--}(2)$$

$$80.7769/b_0^2 + 5.0486/c_0^2 = 1_{--}(3),$$

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.351$ Å, $b_0 = 10.9063$ Å, y $c_0 = 3.9662$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 10.8519$ Å, y $c_0 = 3.9979$ Å.

Para el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas a 376°C se consideró lo siguiente:

Muestra depositada a 376°C.		
20	d (Å)	h k l
27.254	3.2695	0 2 1
31.51	2.8368	1 1 1
49.333	1.8457	2 1 1

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$42.7585/b_0^2 + 10.6896/c_0^2 = 1_{--}(1)$$

$$8.0474/a_0^2 + 8.0474/b_0^2 + 8.0474/c_0^2 = 1_{--}(2)$$

$$13.6264/a_0^2 + 3.4066/b_0^2 + 3.4066/c_0^2 = 1_{--}(3),$$
de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.2097$ Å, $b_0 = 10.8018$ Å, y $c_0 = 4.1076$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 10.8519$ Å, y $c_0 = 3.9979$ Å.

Para el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas a 396°C se consideró lo siguiente:

Muestra depositada a 396°C.				
20	d (Å)	h k l		
25.564	3.4817	1 2 0		
31.615	2.8277	1 1 1		
58.503	1.5764	2 5 0		

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$12.1222/a_0^2 + 48.4889/b_0^2 = 1_{--}(1)$$

7.9959/a_0^2 + 7.9959/b_0^2 + 7.9959/c_0^2 = 1_{--}(2)
9.9401/a_0^2 + 62.1259/b_0^2 = 1_{--}(3),

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.4589$ Å, $b_0 = 10.9063$ Å, y $c_0 = 3.9662$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 11.1466$ Å, y $c_0 = 3.8714$ Å.

En la figura 3.6 se muestran los patrones de difracción de las muestras depositadas a 428°C, 455 y 488. En el patrón de difracción de las muestras depositadas a 428°C se tiene un pico ubicado en $2\theta = 31.52^{\circ}$ perteneciente al SnS para el cual se presenta la máxima intensidad. Estas películas presentan orientación preferencial en la dirección [111] al igual que los casos anteriores. Se observan dos picos de difracción pertenecientes al SnO₂ [78-1063] ubicados en $2\theta = 25.04^{\circ}$ y 26.89° con reflexiones asociadas a los planos (111) y (112), respectivamente. En el patrón de difracción de las películas depositadas a 455°C se observan picos de difracción de los compuestos: SnS y SnS₂. Se observa que el pico de mayor intensidad es el ubicado en $2\theta = 14.879^{\circ}$, el cuál coincide con la carta [21-1231] del SnS₂ de estructura hexagonal. En el patrón de difracción de las películas depositadas a 488°C se observan picos de difracción de los compuestos: SnS y SnO₂. Se observa que el pico de mayor intensidad es el ubicado en $2\theta = 26.508^{\circ}$, el cuál coincide con la carta [41-1445] del SnO₂ de estructura tetragonal.



Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos-X de las muestras depositadas a 428, 455 y 488°C usando una relación molar de Sn/S = 1 con concentración de 0.1 M.

Se llevó a cabo el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas en el intervalo de temperatura de 420 a 488°C. Para el cálculo de los parámetros de red del SnS se empleó la fórmula para el sistema ortorrómbico. En la tabla de abajo se muestran los parámetros considerados para el cálculo de los parámetros de red de las películas depositadas a 428°C.

20	d (Å)	h k l
21.953	4.0454	1 1 0
31.59	2.8299	1 1 1
39.20	2.2963	0 4 1

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$16.3653/a_0^2 + 16.3653/b_0^2 = 1_{---}(1)$$

8.0083/a_0^2 + 8.0083/b_0^2 + 8.0083/c_0^2 = 1_{---}(2)

$$84.3679/b_0^2 + 5.2729/c_0^2 = 1_{--}(3),$$

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.3341$ Å, $b_0 = 11.2738$ Å, y $c_0 = 3.9601$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 11.1466$ Å, y $c_0 =$ 3.8714 Å.

Para el caso de las películas depositadas a 455°C se calculó el parámetro de red para ambos compuestos: SnS y SnS₂. Para el cálculo de los parámetros de red del SnS de estructura ortorrómbica se consideró lo siguiente:

2θ	d (Å)	h k l
40.572	2.2217	0 4 1
45.709	1.9833	0 0 2
68.205	1.3738	2 3 2

etra denositada a 155°C

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$78.9752/b_0^2 + 4.9353/c_0^2 = 1_{--}(1)$$

$$c_0^2 = 15.7339_{--}(2)$$

$$2.934/a_0^2 + 105.6249/b_0^2 = 1_{--}(3),$$

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.5012$ Å, $b_0 = 10.7272$ Å, y $c_0 = 3.9666$ Å. Lo cual coincide con los datos reportados por Wiedemeier en la referencia [61]: $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 11.1466$ Å, y $c_0 =$ 3.8714 Å

Para el cálculo de los parámetros de red del SnS₂ de estructura hexagonal se consideró lo siguiente:

Muestra depositada a 455°C.					
20	d (Å)	h k l			
14.879	5.9489	0 0 2			
42.204	2.1395	1 0 4			

Con estos datos se construyó un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, donde $c_0 = c(a_0)$:

$$141.5576/c^{2} = a_{0}^{2} _ _ (1)$$

6.1032 + 73.2393/c² = $a_{0}^{2} _ _ (2)$

de donde se obtuvieron los valores de: $a_0 = 3.5561$ Å y $c_0 = 11.8976$ Å. Comparando estos resultados con los parámetros de red reportados por Guenter en la referencia [62]: $a_0 = 3.645$ Å y $c_0 = 11.802$ Å para polvos, podemos notar que los parámetros de red calculados a partir de la difracción de rayos-X de estas películas coinciden con los parámetros de referencia. Calculando el stress para estas películas se tiene que Stress en $a_0 = 1.37$ GPa y Stress en $c_0 = -0.45$ GPa. Por lo que se concluye que hay stress debido a la compresión de la estructura hexagonal en la dirección de a_0 .

Para el caso de las películas depositadas a 455°C se calculó el parámetro de red para ambos compuestos: SnS y SnO₂. Para el cálculo de los parámetros de red del SnS de estructura ortorrómbica se consideró lo siguiente:

20	d (Å)	h k l
26.174	3.4019	1 2 0
31.694	2.8208	1 1 1
43.287	2.0884	1 4 1

Muestra depositada a 488°C

Con estos datos se construyó un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas:

$$11.5729/a_0^2 + 46.2917/b_0^2 = 1_{--}(1)$$

7.9569/a_0^2 + 7.9569/b_0^2 + 7.9569/c_0^2 = 1_{--}(2)
4.3614/a_0^2 + 69.7826/b_0^2 + 4.3614/c_0^2 = 1_{--}(3)

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.1245$ Å, $b_0 = 12.0324$ Å, y $c_0 = 4.0829$ Å. Lo cual coincide bien con los datos de $a_0 = 4.3564$ Å, $b_0 = 11.1466$ Å, y $c_0 = 3.8714$ Å reportados por Wiedemeier en la referencia [61].

Para el cálculo de los parámetros de red para el SnO_2 de estructura tetragonal se consideraron los siguientes datos:

20	d (Å)	h k l
26.508	3.3597	1 1 0
33.792	2.6503	1 0 1

Muestra depositada a 488°C.

Con estos datos se construyó un sistema de dos ecuaciones, donde $c_0 = c(a_0)$:

$$a_0^2 = 22.5752_{--}(1)$$

7.0241 + 7.0241/c² = $a_0^2_{--}(2)$

de donde se obtuvo que: $a_0 = 4.7513$ Å y $c_0 = 3.1932$ Å. Comparando estos resultados con los parámetros de red reportados por Baur en la referencia [63]: $a_0 = 4.7382$ Å y $c_0 = 3.1871$ Å para polvos, podemos notar que los parámetros de red calculados a partir de la difracción de rayos-X

de las películas de SnO₂ coinciden con los parámetros de referencia. Calculando el stress de la ecuación (2.1) donde Y = 401 GPa [60] para el SnO₂, se tiene que Stress en $a_0 = -1.11$ GPa y Stress en $c_0 = -0.77$ GPa. Por lo que se concluye que hay stress debido a la elongación de la estructura tetragonal en la dirección de a_0 .

Si consideramos que el módulo de Young para el SnS es de 100 GPa estamos en condiciones de calcular el stress en las muestras. En la tabla 3.1 se presentan los valores de los parámetros de red y el stress en las direcciones de a_0 , b_0 y c_0 para las películas de SnS preparadas a diferente temperatura de depósito.

T _s (°C)	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	Stress en	Stress en	Stress en
	ref. =	ref. =	ref. =	a ₀ (GPa)	b ₀ (GPa)	c ₀ (GPa)
	4.3564	11.1466	3.8714			
320	4.3328	11.3649	3.9384	0.54	-1.96	-1.73
340	4.351	10.9063	3.9662	0.12	2.16	-2.40
376	4.2097	10.8018	4.1076	3.37	3.09	-6.10
396	4.4589	10.9063	3.9662	-2.35	2.16	-2.4
428	4.3341	11.2738	3.9601	0.51	-1.14	-2.29
455	4.5012	10.7272	3.9666	-3.32	3.76	-2.46
488	4.1245	12.0324	4.0829	5.32	-7.95	-5.46

Tabla 3.1 Parámetros de red y stress calculados para las películas delgadas de SnS.

Las películas de SnS preparadas a 376, 396, 455 y 488°C son las que presentan stress en las tres direcciones, éste puede haber sido ocasionado por la presencia de los compuestos adicionales en las películas: SnS_2 , Sn_2S_3 , y SnO_2 , ya que en una red cristalina la presencia de los átomos de oxígeno adsorbido en la superficie o los átomos de impurezas introducidos en el volumen del material provocan el stress en las películas. Como se puede observar en la tabla 3.1 el stress es manifestado en todas las películas por la elongación de la estructura ortorrómbica del SnS en la dirección de c_0 .

3.5 Caracterización óptica

Las mediciones de transmitancia óptica, reflectancia especular y espesor se llevaron a cabo de la misma manera en que se explicó en el capítulo II. En la figura 3.9 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de SnS_2 depositadas usando una concentración molar de 0.05 M para cada uno de los compuestos de partida, con $T_s = 340$ a 380°C. Estas muestras presentan T = 65-80% y R= 15-30% para longitudes de onda mayores a las cuales ocurre el borde de absorción en las películas. Utilizando los datos de T, R, y espesor se calculó el coeficiente de absorción usando la ecuación (1.47). En las figuras 3.10 (a) y 3.10 (b) se presentan las curvas de α vs. hv y (α hv)^{1/2} vs. hv para la película depositada a T_s = 360°C. Para el cálculo de la brecha de energía se empleó la ecuación (1.51), donde r = 2 para transiciones ópticas indirectas permitidas.



Figura 3.9. Transmitancia óptica y reflectancia especular para las muestras preparadas usando una relación molar de Sn/S = 1 con concentración de 0.05 M.



Figura 3.10. (a) Coeficiente de absorción y (b) brecha de energía de la película de SnS_2 depositada a T_s = 360°C.

En la figura 3.11 se muestran las curvas de transmitancia de las películas de SnS depositadas a $T_s = 320$ a 488°C usando una concentración molar de 0.1 M para cada uno de los compuestos de partida. Se observa que estas películas presentan su borde de absorción desde cerca de 775 nm (1.6 eV) para la película depositada a 376°C hasta 620 nm (2 eV) para la película depositada a 488°C. La figura 3.12 muestra las curvas de reflectancia de estas mismas películas, se observa que la reflectancia varía de 20 a 45% en las regiones del visible y el cercano infrarrojo.



Figura 3.11. Transmitancia óptica de las películas de sulfuro de estaño preparadas usando una relación molar de Sn/S = 1 y concentraciones molares de 0.1 M.



Figura 3.12. Reflectancia especular de las películas de sulfuro de estaño preparadas usando una relación molar de Sn/S = 1 y concentraciones molares de 0.1 M.

En la figura 3.13 se presentan las curvas de α vs. hv de las películas de sulfuro de estaño depositadas en un intervalo de temperatura de 396 a 488°C usando una relación molar en solución de Sn/S = 1 con concentraciones molares de 0.1 M en cada uno de los compuestos de partida. Para el cálculo de la brecha de energía se empleó la ecuación (1.51): para el caso de las muestras depositadas en un intervalo de temperatura de 320 a 428°C se empleó el modelo de las transiciones ópticas directas prohibidas para el cuál r = 2/3; y en los demás casos se empleó el modelo de las transiciones ópticas directas premitidas para el cuál r = 2. En la figura 3.14 se muestra la gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs. hv para una muestra depositada a T_s = 488°C. Se determinó que para el compuesto SnS (películas obtenidas a T_s ≤ 396°C) la brecha de energía tiene un valor promedio de 1.66 eV. Para T_s > 396°C, la contribución de los otros compuestos detectados mediante los análisis de difracción de reyos-X, SnS₂ y SnO₂, hacen que la brecha del material depositado sea del orden de 1.83 eV.



Figura 3.13. α vs. hv de las películas de sulfuro de estaño depositadas a diferente T_s usando una relación molar de Sn/S = 1 con concentraciones molares de 0.1 M.



Figura 3.14. Brecha de energía de la película de sulfuro de estaño depositada a 488°C usando una relación molar en solución de Sn/S = 1 y concentraciones molares de 0.1 M.

3.6 Caracterización eléctrica

La conductividad en obscuridad se obtuvo a partir de la fotorrespuesta de las películas de SnS_2 , mostrada en la figura 3.15. Como se puede ver en esta figura la máxima fotoconductividad la presenta la película depositada a $T_s = 340$ °C (un orden de magnitud), mientras que para aquéllas depositadas $T_s = 360$ y 380°C, la fotoconductividad es menor de un orden de magnitud. En la tabla 3.2 se presentan los valores de la conductividad en obscuridad, la razón de crecimiento, y los valores calculados de la brecha de energía de las películas de SnS_2 preparadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C.



Figura 3.15. Fotorrespuesta de las películas de SnS₂ depositadas empleando una concentración molar de 0.05 M para cada uno de los compuestos de partida.

Temperatura de	Razón de	Conductividad en	Brecha de
depósito (°C)	crecimiento	obscuridad, σ_D	energía, $E_{g}(eV)$
	(nm/min)	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	
340	41.7	9.26x10 ⁻⁵	2.38
360	47.9	2.92x10 ⁻⁷	2.14 (SnS ₂)
380	44.5	4.67×10^{-6}	1.99

Tabla 3.2 Razón de crecimiento, conductividad y brecha de energía de las películas de SnS₂.

Para determinar el tipo de conductividad del compuesto SnS_2 se empleó la técnica de la punta caliente; sin embargo, la alta resistividad de las películas no permitió una clara identificación del tipo de conductividad; pero podemos suponer que el material es tipo-n ya que así está reportado en la literatura. A continuación se presentan algunos cálculos de las propiedades electrónicas de las películas de SnS_2 depositadas a 360°C.

Para el caso del SnS₂ se consideran las películas crecidas a 360°C por rocío pirolítico, éstas tienen una brecha de energía de $E_g = 2.14$ eV y un valor experimental de conductividad de σ = 10⁻⁵ (Ω m)⁻¹. Para meros fines del cálculo de la concentración de portadores mayoritarios se considerará que la movilidad de los electrones en materiales policristalinos es del orden de 10⁻⁴ m²/Vs. Así tenemos que $n_n \approx 10^{18}$ m⁻³, $n_i = 1.34 \times 10^6$ m⁻³, $\sigma_i = 2.14 \times 10^{-16}$ (Ω m)⁻¹, y $E_{Fn} = 0.761$ eV. Se puede observar que el valor teórico de la conductividad, $\sigma_i = 2.14 \times 10^{-16}$ (Ω m)⁻¹, es muy diferente al valor calculado a partir de los datos experimentales, $\sigma = 10^{-5}$ (Ω m)⁻¹, esta diferencia puede deberse a impurezas o a la falta de estequiometría en el material depositado.

En la tabla 3.3 se presentan los valores de la conductividad en obscuridad, la razón de crecimiento, y los valores calculados de la brecha de energía de las películas de SnS preparadas empleando concentraciones molares de 0.1 M en cada uno de los compuestos de partida.

Temperatura	Razón de	Brecha de	Conductividad
de depósito	crecimiento	energía, E_g	en obscuridad,
(°C)	(nm/min)	(eV)	$\sigma_D \left(\Omega \ cm\right)^{-1}$
320	31.6	1.86	2.68x10 ⁻⁹
340	27.8	1.68	1.86x10 ⁻¹⁰
376	29.5	1.59	3.9x10 ⁻⁹
396	30.0	1.69	0.021
428	32.4	1.80	9.13x10 ⁻⁹
455	41.3	1.73	0.058
488	52.5	1.96	4.75

 Tabla 3.2 Razón de crecimiento y brecha de energía de las películas de SnS.

Debido a la alta resistividad en las películas de SnS no fue posible determinar el tipo de conductividad empleando la técnica de la punta caliente; sin embargo, la literatura dice que éste es un semiconductor tipo-p. En el caso de las películas de baja resistividad (las depositadas a $T_s = 455$ y 488°C) se encontró que poseen conductividad tipo-n. Para la película de SnS depositada a $T_s = 396^{\circ}$ C se encontró que la conductividad en obscuridad es de 2.1x10⁻² (Ω cm)⁻¹. A continuación se presentan algunos cálculos de las propiedades electrónicas de las películas de SnS depositadas a 376°C.

Para el caso del SnS se tiene una brecha de energía de $E_g = 1.69$ eV, un espesor de alrededor de 300 nm, y un valor experimental de conductividad de $\sigma = 2.1 (\Omega \text{ m})^{-1}$. Se reporta un valor para la movilidad de los huecos del orden de 0.05 m²/Vs. Así tenemos que $p_p \approx 2.63 \times 10^{20}$ m⁻³, $p_i = 3.63 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$, $\sigma_i = 6.14 \times 10^{-11} (\Omega \text{ m})^{-1}$, y $E_{Fp} = 0.434$ eV. Se puede observar que el valor teórico de la conductividad, $\sigma_i = 6.14 \times 10^{-11} (\Omega \text{ m})^{-1}$, es muy diferente al valor calculado a partir de los datos experimentales, $\sigma = 2.1 (\Omega \text{ m})^{-1}$, lo cual puede deberse a impurezas o a la falta de estequiometría en el material.

3.7 Aplicación del compuesto SnS₂ en una estructura fotovoltaica

Para demostrar la factibilidad del uso de las películas delgadas de disulfuro de estaño se elaboró una estructura fotovoltaica empleando técnicas de bajo costo como: rocío pirolítico y depósito químico; la estructura fotovoltaica formada es: SnO₂/CdS/SnS₂/CuS-Ag. En esta estructura se emplearon las películas de SnS₂ depositadas por rocío pirolítico a 360°C debido a que estas tienen la mejor calidad cristalina, y además son las películas con la mayor razón de crecimiento. Y debido a que las estructuras formadas por SnO₂/SnS₂/CuS-Ag, no dieron resultados favorables, se decidió emplear como material ventana una delgada capa de sulfuro de cadmio crecida por depósito químico sobre substratos de SnO₂ comercial, resultando la estructura SnO₂/CdS/SnS₂. El sulfuro de cadmio es un material que ha sido ampliamente estudiado en el grupo de Materiales Solares del CIE por Nair et al., y por eso están bien establecidas las condiciones de depósito por la técnica de baño químico para la obtención de películas delgadas de CdS, con las cuales se han desarrollado algunas estructuras fotovoltaicas dentro de este mismo grupo [64-68].

El CdS es un compuesto del grupo I-V; el cuál dependiendo de las condiciones de depósito, cristaliza en dos diferentes estructuras [69]: hexagonal (wurtzita) con parámetros de red a = 4.136 Å y c = 6.714 Å, y cúbica (zincblenda) con parámetro de red a = 5.825 Å [70]. El CdS hexagonal poseé transiciones ópticas directas y una brecha de energía que varía entre 2.48 y 2.55 eV a 300 K. Mientras que el cúbico presenta una brecha directa que varía entre 2.50 y 2.55 eV. La movilidad reportada para los electrones es de 300 cm²V⁻¹s⁻¹, y para los huecos de 6-48 cm²V⁻¹s⁻¹ [70]. Las películas de CdS siempre son tipo-n debido a las vacancias de azufre [69]. Los valores de la conductividad en obscuridad reportados en la literatura para las películas de CdS obtenidas por depósito químico están en el intervalo de 10⁻⁷ y 10⁻⁹ (Ω cm)⁻¹ [71].

Las películas policristalinas de CdS han recibido considerable atención durante los años recientes debido a sus probadas aplicaciones en dispositivos fotoconductores y en celdas solares. Se han empleado varias técnicas para el depósito de películas delgadas de CdS, tales como depósito en vacío, sinterización, rocío pirolítico [72], depósito químico [73-76], entre otras, aunque se ha demostrado que para la aplicación en celdas solares la técnica más rentable y que ofrece mejores resultados a nivel industrial es la de depósito químico. Mediante ésta técnica se pueden lograr espesores tan pequeños como 50 nm, esto es muy importante ya que la mejor celda solar basada en Cu(InGa)Se₂ como absorbedor se obtuvo usando una película muy delgada de CdS (50 nm) por depósito químico [77, 78].

En la estructura fotovoltaica construida se empleó también una película delgada de CuS como material tipo-p, la cuál fue depositada sobre la estructura SnO₂/CdS/SnS₂. El sulfuro de cobre es otro de los materiales ampliamente estudiados en el grupo de Materiales Solares por Nair et al., por eso se tienen bien establecidas las condiciones a las cuales depositar películas delgadas de CuS por baño químico. A continuación se presentan algunas de las generalidades de los compuestos basados en Cu-S.

Entre el Cu₂S rico en cobre (chalcocita) y el CuS rico en azúfre (covelita), el Cu_xS en bulto existe en muchas otras fases con diferentes estructuras cristalinas o diferente estequiometría, o con ambas. En la tabla 3.4 se presentan la estructura cristalina y las constantes de red de las principales fases del Cu_xS. Se debe hacer notar que en la estructura cristalina de las diferentes fases del sistema Cu-S, la subred del elemento calcógeno forma la armadura rígida del cristal. La subred de los cationes de cobre varía, ya que los cationes de cobre son muy móviles y pueden posicionarse en un gran número de sitios equivalentes [69].

	Н	ChO	ChM	DO	HC	HS	TC	DP
a (Å)	3.961	11.848	15.246	15.71	15.475	11.355	4.008	5.56
b (Å)		27.330	11.884	13.56				
c (Å)	6.722	13.497	13.494	26.84	13.356	13.506	11.268	

 Tabla 3.4 Datos cristalográficos para las diferentes fases del Cu_xS [69].

 $H = Cu_2S$ hexagonal.

ChO = chalcocita ortorrómbica.

ChM = chalcocita monoclínica.

DO = djulerita ortorrómbica.

 $HC = Cu_2S 1.96 > x > 1.80$ hexagonal.

 $HS = Cu_2S$, $Cu_{1.91}S$ hexagonal.

TC = $Cu_{1.96}S$ tetragonal.

DP = digenita pseudo cúbica.

Se han preparado películas delgadas de Cu₂S por diferentes técnicas de depósito, algunas de ellas son: chemiplating, evaporación, sputtering, rocío pirolítico, y depósito químico. En general las capas chemiplated de Cu₂S presentan resistividades en el rango de 10^{-1} a 10^{-3} Ω cm, una concentración de portadores de entre 10^{19} y 10^{21} cm⁻³, y movilidades de 1 a 5 cm²V⁻¹s⁻¹ [69].

Las propiedades eléctricas y ópticas del Cu_xS son casi exclusivamente gobernadas por las vacancias de cobre, y por lo tanto por la estequiometría cualquiera que sea la forma cristalográfica. Debe resaltarse que el Cu_2S es un semiconductor degenerado tipo-p y que la concentración de portadores está determinada por el número de vacancias de cobre, es decir por la estequiometría. Se ha encontrado que el horneado de películas de Cu_2S en H₂ produce resistividades más altas y mejor estequiometría, mientras que el horneado en O₂ produce el efecto opuesto sobre las mismas [69].

Las propiedades ópticas del Cu₂S están dominadas por la estequiometría. La fase chalcocita poseé una brecha directa en 1.2 eV y probablemente una indirecta situada en 1.8 eV. Las brechas ópticas de las fases con menor estequiometría son mayores [69]. Las películas de Cu_xS depositadas químicamente poseen características cercanamente a las ideales para el control solar: transmitancia en la región infrarroja, baja reflectancia <10% en la región visible y relativamente alta reflectancia >15% en la región del cercano infrarrojo. Las películas delgadas de Cu_xS depositadas químicamente han sido empladas como capas absorbedoras en colectores solares tubulares, en fotodetectores, y en aplicaciones fotovoltaicas [11, 79-83].

La figura 3.16 muestra el esquema de la configuración de la estructura fotovoltaica formada. El substrato de SnO₂ empleado para la elaboración de la estructura fotovoltaica es un óxido conductor transparente (transparent conductive oxide, TCO) comercial de la marca TEC GLASS de Pilkington. Sobre este substrato se depositó por baño químico una película de CdS a 60°C durante 3 horas, el baño consistió de los reactivos que se listan en la tabla 3.5, del área del substrato se reservó una pequeña área para usarla como contacto conductor transparente. Luego, sobre esta estructura se depositó una película delgada de SnS₂ a 360°C durante 20 minutos empleando la técnica de rocío pirolítico y una concentración de 0.05 M en las soluciones de partida. El depósito se llevó a cabo cuidando que el área del substrato reservada no fuera cubierta por la solución rociada. Posteriormente, tanto el contorno de esta nueva estructura como el área expuesta del contacto conductor transparente se enmascararon aplicando silicón, esto con el fin de sumergir esta estructura en un baño de sulfuro de cobre a 30°C durante 30 minutos, se dejó

enfriar a temperatura ambiente y se le aplicaron puntos con pintura de plata en el lado del sulfuro de cobre y se dejó secar.



Figura 3.16. Esquema de la estructura fotovoltaica de heterounión.

Tabla 3.5 Baño para preparar películas de sulfuro de cadmio (100 ml) [84].

Nitrato de cadmio, Cd (NO ₃) ₂ 0.1 M	25 ml
Citrato de Sodio 1 M	15 ml
Hidróxido de amonio, NH ₄ OH (29.1% NH ₃) 15 M	2 ml
Tiourea 1 M	5 ml
H ₂ O	53 ml

Tabla 3.6 Baño para preparar películas de sulfuro de cobre (100 ml) [79].

CuCl ₂ 0.5 M	10 ml
Trietanolamina, 50%	8 ml
NH ₄ OH (30%) conc.	8 ml
NaOH 1 M	10 ml
Tiourea 1M	6 ml
H ₂ O	58 ml

Posteriormente se midió la curva corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación. La curva I vs. V en obscuridad es una curva de rectificación típica. Al medir la curva I vs. V bajo iluminación se observa que se obtiene un voltaje a circuito abierto de 200 mV y una pequeña densidad de corriente $J = 4x10^{-4}$ mA/cm² como se muestra en la figura 3.17.



Figura 17. Curva corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación para la estructura SnO₂/CdS/SnS₂/CuS elaborada mediante una combinación de técnicas: baño químico y rocío pirolítico.

En la figura 3.18 se muestra la transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica $SnO_2/CdS/SnS_2/CuS$. En esta figura se observa que la transmitancia de la estructura completa es del 51% en el intervalo de longitudes de onda de 750 a 1100 nm, esto indica que los fotones con energías entre 1.65 y 1.12 eV no están siendo absorbidos por el material absorbedor (SnS₂/CuS) y aprovechados para la generación de corriente en la estructura fotovoltaica, lo cual explica el bajo valor de la corriente de corto circuito.



Figura 3.18 Transmitancia óptica de las capas de la estructura SnO₂/CdS/SnS₂/CuS.

3.8. Aplicación del compuesto SnS en una estructura fotovoltaica.

Para la elaboración de la estructura fotovoltaica formada por SnO₂/In₂O₃/SnS/PbS-Ag, primero se depositaron películas delgadas de óxido de indio por rocío pirolítico sobre substratos de óxido de estaño comerciales, empleando soluciones de acetato de indio 0.025 M y N,N-dimetiltiourea 0.025 M, temperaturas de depósito de 533°C y 496°C; y 6 minutos de depósito en ambos casos para que las películas depositadas tengan un espesor aproximado de entre 77 y 85 nm (cálculo basado en los resultados obtenidos en el capítulo 2, sección 2.2.5). Luego, sobre las películas de In₂O₃ se depositó una película delgada de sulfuro de estaño a temperaturas de entre 401 y 420°C durante 10 minutos por rocío pirolítico empleando soluciones de SnCl₂ 0.1 M y N,N-dimetiltiourea 0.1 M. Posteriormente, sobre las estructuras formadas, SnO₂/In₂O₃/SnS, se creció una película de PbS mediante la técnica de baño químico a 40°C durante 5 hr. 27 min. ó 3 hrs. 20 min.

Posteriormente se midieron las curvas de corriente vs. voltaje en obscuridad e iluminación de las estructuras fotovoltaicas formadas por SnO₂/In₂O₃/SnS/PbS-Ag. Teniendo la misma configuración en las estructuras se varió la temperatura de depósito en las capas de In₂O₃ y SnS, teniendo así dos casos: En el primer caso se tiene una temperatura de depósito para el óxido de

indio de 533°C y para el SnS de 401°C, y en el segundo caso se tiene una temperatura de depósito de 496°C para el In₂O₃ y de 420°C para el SnS. En las figuras 3.19 y 3.20 se muestran las curvas I-V en iluminación de las estructuras fotovoltaicas de los casos uno y dos, respectivamente. Comparando los resultados obtenidos de voltaje a circuito abierto y corriente de corto circuito se observó que no hay gran diferencia en estos parámetros, pues para el caso uno se tiene: $V_{oc} = 56$ mV e I_{sc} = 210 nA, mientras que para el caso dos se tiene: $V_{oc} = 84$ mV e I_{sc} = 304 nA, el área de las celdas es de 3.8 mm².



Figura 3.19. Curva corriente vs. voltaje en iluminación para la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂O₃(533°C)/SnS(401°C)/PbS-Ag.



Figura 3.20. Curva corriente vs. voltaje en iluminación para la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂O₃(496°C)/SnS(420°C)/PbS-Ag.

En las figuras 3.21 y 3.22 se muestran las curvas de transmitancia óptica de las capas de las estructuras fotovoltaicas de los casos uno y dos, respectivamente. En estas figuras se observa que la transmitancia promedio de la estructura completa es de aproximadamente 30% para un intervalo de longitudes de onda de 800 a 110 nm.



Figura 3.21 Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂O₃(533°C)/SnS(401°C)/PbS-Ag.



Figura 3.22 Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica SnO₂/In₂O₃(496°C)/SnS(420°C)/PbS-Ag.

3.9 Conclusiones del capítulo

Se depositaron películas policristalinas de SnS_2 y SnS por la técnica de rocío pirolítico. Se encontró que es determinante la concentración molar en las soluciones de partida, ya que cuando se empleó una concentración relativamente baja (0.05 M) se obtuvo el compuesto SnS₂ a temperaturas entre 360°C y 380°C. El compuesto depositado presenta estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red $a_0 = 3.6734$ Å y $c_0 = 6.0795$ Å, los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura para el compuesto SnS₂. Las películas depositadas a 360°C presentan orientación preferencial en la dirección [011] lo cuál coincide con el patrón de difracción estándar para polvos del compuesto SnS₂ con número de carta (83-1705). El tamaño de cristal calculado mediante la fórmula de Scherrer está entre 8.52 nm y 25.83 nm. La brecha de energía de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C se encuentra entre 1.99 y 2.38 eV, los valores de la conductividad en obscuridad está entre $3x10^{-7}$ y 9.0x10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹.

Al emplear concentraciones de 0.1 M en las soluciones de partida se obtuvieron diferentes compuestos dependiendo de la temperatura de depósito: las películas depositadas a 320 y 340°C presentan un pequeño pico de difracción correspondiente a las reflexiones del plano (111) del compuesto SnS. Este compuesto presenta estructura ortorrómbica con parámetros de red $a_0 =$ 4.3328 Å, $b_0 = 11.3649$ Å, y $c_0 = 3.9384$ Å para la película depositada a 320°C y $a_0 = 4.351$ Å, b_0 = 10.9063 Å, y c_0 = 3.9662 Å para la película depositada a 340°C, lo cuál coincide con lo reportado en la literatura para el compuesto SnS en polvos con número de carta [39-0354]. Las películas depositadas a 376 y 396°C presentan picos de difracción debidos a las reflexiones de los planos (111) del SnS, (001) del SnS₂, y (560) del SnS₃; sin embargo el pico de mayor intensidad es el orientado en la dirección [111] del SnS. Los parámetros de red calculados para la estructura ortorrómbica del SnS son $a_0 = 4.2097$ Å, $b_0 = 10.8018$ Å, y $c_0 = 4.1076$ Å para las películas depositadas a 376°C y $a_0 = 4.4589$ Å, $b_0 = 10.9063$ Å, y $c_0 = 3.9662$ Å para las películas depositadas a 396°C. Las películas depositadas a 455°C presentan picos de difracción debidos a las reflexiones de los planos (002) del SnS_2 y (111) del SnS. El pico de mayor intensidad es el debido a las reflexiones del plano (002) del compuesto SnS₂ de estructura hexagonal con parámetros de red $a_0 = 3.645$ Å y $c_0 = 11.802$ Å, los cuales coinciden con los reportados en la literatura para el compuesto SnS_2 en polvos con número de carta (21-1231). Las películas depositadas a 488°C presentan picos de difracción debidos a las reflexiones de los planos (110), (101), (200) y (211) del SnO₂, y (111) del SnS. El pico de mayor intensidad es el debido a las reflexiones del plano (110) del compuesto SnO_2 de estructura tetragonal con parámetros de red a_0 = 4.7513 Å y c_0 = 3.1932 Å, los cuales coinciden con los reportados en la literatura para el compuesto SnO_2 en polvos con número de carta (41-1445).

El valor de la brecha de energía de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 320 a 488°C, empleando una concentración molar de 0.1 M para cada uno de los compuestos de partida varía entre 1.59 y 1.96 eV. Los valores de conductividad en obscuridad para las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 320 a 420°C están entre 10^{-9} y 10^{-10} (Ω cm)⁻¹ a excepción de las películas depositadas a 396°C para las cuales se obtuvo un valor de conductividad en obscuridad de 0.021 (Ω cm)⁻¹. El valor de la conductividad para la película depositada a 455°C es de 5.8x10⁻² (Ω cm)⁻¹. Para la película depositada a 488°C se obtuvo un valor de valor de conductividad en obscuridad de 4.75 (Ω cm)⁻¹.

Se demostró el uso de las películas de SnS_2 en dispositivos fotovoltaicos y el potencial de ambas técnicas de preparación de películas delgadas de bajo costo: baño químico y rocío pirolítico, cuando estas son combinadas. Para la estructura $SnO_2/CdS/SnS_2/CuS$ -Ag se obtuvo un voltaje a circuito abierto de 200 mV y una densidad de corriente J = $4x10^{-4}$ mA/cm². El bajo valor en la corriente de corto circuito de esta estructura puede deberse al espesor insuficiente del material absorbedor y a las altas resistencias en las capas del CdS y del SnS₂. Por otro lado, existe la posibilidad de convertir la capa superior de esta estructura: SnS₂ y CuS en compuestos semiconductores ternarios con conductividad tipo-p, como por ejemplo Cu₂SnS₃ y Cu₄SnS₄, sólo que para esta conversión se requeriría una temperatura de horneado superior a los 190°C.

En las celdas elaboradas con la estructura $SnO_2/In_2O_3/SnS/PbS-Ag$, se obtuvo una densidad de corriente J = 8 mA/cm², y un pequeño voltaje a circuito abierto de 84 mV. Aquí, el mejoramiento en la corriente puede deberse a que la capa de In_2O_3 empleada como material ventana tiene muy baja resistividad.

Los resultados demuestran la posibilidad de construir estructuras fotovoltaicas mediante la combinación de las técnicas de baño químico y rocío pirolítico, y emplear estas técnicas de bajo costo para desarrollar una tecnología fotovoltaica que involucre materiales que sean abundantes en la naturaleza, que sean de bajo costo, y que no sean muy tóxicos.

REFERENCIAS

- H. Ditrich, D.J.Vaughan, R.D.A. Patrick, S. Graeser, E. Makovicky, M. Lux-steiner, M. Kunst, D. Lincot; Cryst. Res. Technol. 31 (1996) 833.
- [2] Huifang Liu and Luke L. Y. Chang; Journal of Alloys and Compounds 185 (1992) 183-190.
- [3] J.J. Lofersky; J. Appl. Phys. 27 (1956) 77.
- [4] R.D. Engelken, H.E. McCloud, C. Lee, M. Slayton, H. Ghoreishi; J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2696.
- [5] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto; Solar Energy Mater. Solar Cells 35 (1994) 325-331.
- [6] R.H. Bube, "Photoconductivity of Solids", Wiley, New York (1960) p.233.
- [7] Sharon M., Basavaswaran K.; Solar Cells 25 (1988) 97.
- [8] M. Parenteau, C. Carlone; Phys. Rev. B 41 (1990) 5227.
- [9] M.M. Nassary; Journal of Alloys and Compounds 398 (2005) 21-25.
- [10] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy; Physica B 368 (2005) 25-31.
- [11] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy; Thin Solid Films 325 (1998) 4-6.
- [12] Albers W., Hass C., Vink H.J. and Wasscher J.D.; J. Appl. Phys. Suppl. 32 (1961) 2220.
- [13] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, and H. G. von Schnering; J. Phys. Chem. Solids 44 (1986) 879.
- [14] Schonherr E. and Stetter W.; J. Crystal Growth 30 (1975) 96.
- [15] Albers W., Hass C. and van der Maesen F.; J. Phys. Chem. Solids 15 (1960) 306.
- [16] S. Louise Price, P. Ivan Parkin, G. Thomas Hibbert and C. Kieran Molloy; Chemical Vapor Deposition Communications (1998).
- [17] M.T.S. Nair and P.K. Nair; Semicond. Sci. Technol. 6 (1991) 132-134.
- [18] Engelken R.D., McCloud H.E., Lee Chuan, Slayton M. and Ghoreishi H.; J. Electrochem. Soc. 134 (1987) 2696.
- [19] A. Tanusevski; Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 501-505.
- [20] P. Pramanik, P.K. Basu and S. Biswas; Thin Solid Films 150 (1987) 269-276.
- [21] M. Ristov, G.J. Sinadinovski, I. Grazdanov and M. Mitreski; Thin Solid Films 173 (1989) 53-58.
- [22] S. Lopez and A. Ortiz; Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 2130-2133.
- [23] K.T. Ramakrishna Reddy, P. Purandar Reddy, R.W. Miles, P.K. Datta; Optical Materials 17 (2001) 295-298.
- [24] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy; Solid-State Electronics 49 (2005) 902-906.

- [25] A. Ortiz, J.C. Alonso, M. García and J. Toriz; Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 243-247.
- [26] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz; Optical Materials 20 (2002) 159-170.
- [27] A. Tanusevski, D. Poelman; Solar Energy Materials & Solar Cells 80 (2003) 297-303.
- [28] Naoya Sato, Masaya Ichimura, Eisuke Arai, Yoshihisa Yamazaki; Solar Energy Materials & Solar Cells 85 (2005) 153-165.
- [29] K. Mishra, K. Rajeshwar, Alex Weiss, M. Murley, Robert D. Engelken, Mike Slayton, Hal E. McCloud; J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 7 (1989) 1915-1923.
- [30] Wei Guang-Pu, Zhang Zhi-Lin, Zhao Wei-Ming, Gao Xiang-Hong, Chen Wei-Qun; p. 365-368, IEEE First WCPEC; Dec. 5-9, 1994; Hawaii.
- [31] A.M. Elkorashy; Semicond. Sci. Technol. 4 (1989) 382-387.
- [32] A.M. Elkorashy; Phys. Stat. Sol. (b) 159 (1990) 903-915.
- [33] V.D. Mootz and H. Phul; Acta crystallogr. 23 (1967) 471.
- [34] Kniep R. Mootz D., Severin U. and Wunderlich H.; Acta Crystallogr. B 38 (1982) 2022.
- [35] M.M. Rolies and J.C. De Ranter; Acta Crystallogr., Sect. B, 24 (1978) 3057.
- [36] M. Natarajan, H.E. Howard-Lock and I.D. Brown; Can. J. Chem. 56 (1978) 1192.
- [37] M.B. Robin and P. Day; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10 (1967) 247.
- [38] U. Alpen, J. Fenner, and E. Gmelin; Mater. Res. Bull. 10 (1975) 175-180.
- [39] S. López, S. Granados and A. Ortiz; Semicond. Sci. Technol. 11 (1996) 433-436.
- [40] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz; J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 3708- 3717.
- [41] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz; Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 931-937.
- [42] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, R. Rezig; Thin Solid Films 480-481 (2005) 439-442.
- [43] E.P. Trifonova, I.Y. Yanchev, V.B. Stoyanova, S. Mandalidis, K. Kambas, A.N. Anagnostopoulos; Mat. Res. Bull., Vol.31, No. 8 (1996) 919-924.
- [44] R. Whitehouse and A.A. Balchin; J. Cryst. Growth 47 (1979) 203.
- [45] G. Said and P.A. Lee; Phys. Status Solidi A, 15 (1973) 99.
- [46] G. Domingo, R.S. Itoga, C.R. Kannewurf; Phys. Rev., Vol. 143, No. 2 (1997) 536.
- [47] J. George, C.K. Valsala Kumari; J. Cryst. Growth 63 (1983) 233.
- [48] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold; J. Solid State Chem. 76 (1988) 186.
- [49] J. Robertson; J. Phys. C: Solid State Phys. 12 (1979) 4753- 4766.
- [50] B.R. Sankapal, R.S.Mane, C.D. Lokhande; Mat. Res. Bull. 35 (2000) 2027-2035.

- [51] A.K. Abass, K.J. Majeid, H.A. Jassim, W.A. Murad; Solid State Communications, Vol. 57, No.10 (1986) 805-808.
- [52] C.D. Lokhande; J. Phys. D Appl. Phys. 23 (1990) 703.
- [53] C. Khélia, F. Maiz, M. Mnari, T. Ben Nashrallah, M. Amlouk, S. Belgacem; Eur.Phys. J. AP 9 (2000) 187-193.
- [54] S. Mandalidis, J.A. Kalomiros, K. Kambas, A.N. Anagnostopoulos; Journal of Materials Science 31 (1996) 5975-5978.
- [55] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi; Journal of Materials Science 26 (1991) 5107-5112.
- [56] S.K. Arora, D.H. Patel, M.K. Agarwal; Journal of Materials Science 29 (1994) 3979-3983.
- [57] J. George, C.K. Valsala Kumari, K.S. Joseph, J. Appl. Phys. 54, (1983) 5347.
- [58] K. Kuwano, R. Nakata, M. Sumita; J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 136-141.
- [59] R. M. Hazen, L.W. Finger, Am. Mineral., v63 (1978) 289.
- [60] M. Mnari, B. Cros, M. Amlouk, S. Belgacem, and D. Barjon; Can. J. Phys. 77 (1999) 705-715.
- [61] H. Wiedemeier, von Schnering; Z. Kristallogr., v148 (1978) 295.
- [62] O. Guenter; Naturwissenschaften, v55 (1968) 177.
- [63] W. Baur; Acta crystallogr., Sec. A, v9 (1956) 515.
- [64] Yamilet Rodríguez Lazcano, Tesis Doctoral: "Peliculas Delgadas Semiconductoras Basadas en Sb₂S₃ y Sb₂Se₃ por Depósito Químico para Aplicaciones en Estructuras Fotovoltaicas", Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, México, D.F. (2004).
- [65] K. Bindu, José Campos, M. T. S. Nair, A. Sánchez, and P.K. Nair; Semicond. Sci., Technol. 20 (2005) 496-504.
- [66] Sarah Ruth Messina Fernández, Tesis de Maestría: "Estructuras fotovoltaicas con Sb₂S₃ y CuSbS₂ como absorbedores", Centro de Investigación en Energía, Posgrado en Ingeniería, U.N.A.M., Temixco, Morelos, México (2005).
- [67] David Avellaneda Avellaneda, Tesis de Maestría: "Estructuras fotovoltaicas con SnS-CuS como componente absorbedor", Centro de Investigación en Energía, Posgrado en Ingeniería, U.N.A.M., Temixco, Morelos, México (2005).
- [68] Guadalupe Delgado Núñez, Tesis de Licenciatura: "Desarrollo de películas delgadas de sulfuros y selenuros de metales por depósito químico para aplicación fotovoltaica y termoeléctrica", Departamento de Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Zacatepec, Zacatepec, Morelos (2006).

- [69] Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, "Fundamentals of Solar Cells", Academic, New York (1983).
- [70] O. Madelung, Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [71] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya and A. P. Thakoor; Phys. Thin Films , 12 (1982) 167.
- [72] R. R. Chamberlin and J. S. Skarman; Journal of the electrochemical society, Vol. 113, No.1 (1966) 86-89.
- [73] P. K. Nair and M. T. S. Nair; Solar Cells 22 (1987) 103-112.
- [74] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Campos, and L. E. Sansores; Solar Cells 22 (1987) 211-227.
- [75] P. K. Nair, J. Campos, and M. T. S. Nair; Semicond. Sci. Technol. 3 (1988) 134-145.
- [76] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, and M. T. S. Nair; Appl. Phys. Lett. v.66 no.26 (1995) 3624-3626.
- [77] H. E. Maliki, J. Benerde, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castrel, and J. Pouzet, Applied Surface Science, 205 (2003) 65-79.
- [78] N. B. Chaure, S. Bordas, A. P. Samantilleke, S. N. Chaure, J. Haigh, and I. M. Dharmadasa, Thin Solid films, 437 (2003)10-17.
- [79] P. K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rincón, Solar Energy Mater. Solar Cells, 52 (1998) 313.
- [80] P. K. Nair, V.M. García, A. M. Fernández, H.S. Ruiz, M.T.S. Nair, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 441.
- [81] M.T.S. Nair, P.K. Nair, Semicond.. Sci. Technol. 4 (1989) 599.
- [82] A.M. Fernández, P.K. Nair, Thin Solid Films 204 (1991) 459.
- [83] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Appl. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 83.
- [84] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyer; J. Appl. Phys. 75 (1994) 1557.

CONCLUSIONES GENERALES

Para la elaboración de este trabajo de tesis, se eligió la técnica de rocío pirolítico para el depósito de películas delgadas semiconductoras, ya que ésta tiene un relativo bajo costo y no utiliza sistemas de vacío o tratamientos post-depósito, lo que la hace una técnica que se puede utilizar para producir materiales en áreas grandes a nivel industrial.

Se crecieron películas delgadas semiconductoras de los compuestos: In_2S_3 , Ag_2S , $AgInS_2$, SnS_2 y SnS por la técnica de rocío pirolítico. Se analizaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de estas películas para determinar el conjunto de parámetros de depósito con los cuales se obtienen las mejores propiedades físicas para la aplicación de las mismas en estructuras fotovoltaicas. Se encontró que la relación molar en solución de los compuestos de partida y la temperatura de depósito son los parámetros dominantes en el proceso de crecimiento de las películas.

Las películas delgadas del compuesto In₂S₃ fueron elaboradas empleando acetato de indio y N,N-dimetil tiourea como fuentes de iones de In y sulfuro, respectivamente. Para una relación molar en solución In:S = 1:8 y una temperatura de depósito en un intervalo de 250°C a 450°C, los resultados de los análisis por EDS mostraron que los materiales depositados son estequiométricos. De los análisis de difracción de rayos-X de estas muestras se encontró que para películas preparadas a $T_s < 400$ °C, el material depositado es de naturaleza amorfa o nanocristalina, con una brecha de energía de 2.2 eV. Para temperaturas de preparación T_s ≥ 400°C, el material depositado es policristalino con orientación preferencial en la dirección [103], perpendicular a la superficie del substrato. Los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos-X coinciden con los obtenidos del análisis de composición por EDS. La brecha de energía se incrementa cuando aumenta T_s, su valor máximo es de 2.67 eV y corresponde a la muestra preparada a 450°C. Usando concentraciones molares en solución iguales a 6.25×10^{-3} y 1.25×10^{-2} , no se observaron picos de difracción (salvo para un caso a 450°C). Estas películas presentan alta transmitancia en la región visible, y el valor de la conductividad aumenta al incrementarse la temperatura, pasando de 10^{-5} (Ω cm)⁻¹ cuando se depositan las películas a $T_s = 350^{\circ}$ C, hasta 1 (Ω cm)⁻¹ cuando estas son depositadas a $T_s =$ 450°C, usando una concentración molar en las soluciones de partida de 6.25×10^{-3} y 1.25×10^{-2} , respectivamente. Al emplear concentraciones molares de 1.25x10⁻² para ambos compuestos de partida y una $T_s = 400$ °C, se obtienen películas delgadas con propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para ser usadas como capas ventana en estructuras fotovoltaicas de heterounión. Para las películas depositadas a T_s = 450°C usando una relación molar en solución In:S = 1:1 con una concentración molar de 0.025 M para cada uno de los compuestos

de partida, se encontró que el patrón de difracción de rayos-X coincide con el patrón estándar del compuesto β -In₂S₃ de estructura tetragonal. Las películas son cristalinas y están orientadas en la dirección [103], al igual que las depositadas a T_s \geq 400°C usando una relación molar en solución de In:S = 1:8. Las películas muestran conductividad eléctrica tipo-n con un valor en obscuridad de 1 (Ω cm)⁻¹ y una brecha de energía ubicada en 2.04 eV. Las películas depositadas a T_s = 500°C consisten de una mezcla de fases: la tetragonal del sulfuro de indio y la cúbica del óxido de indio, siendo ésta última la fase predominante, el valor calculado para la brecha de energía se ubica en 2.98 eV, el valor de la conductividad en obscuridad es de 11.20 (Ω cm)⁻¹, con conductividad eléctrica tipo-n. El alto valor de la conductividad y el bajo valor en la brecha de energía de las películas de sulfuro de indio son atribuidos al exceso de indio contenido en las fronteras de grano. Estos resultados sugieren que las películas de In₂S₃ ricas en indio pueden tener aplicación en estructuras de celdas solares como material ventana alternativo al CdS en celdas solares de CuInS₂.

Se depositaron películas delgadas de Ag₂S usando acetato de plata y N-N dimetil tiourea como compuestos de partida en un intervalo de temperatura de 250 a 450°C. Las películas de Ag₂S depositadas muestran patrones de difracción de rayos-X similares a los del mineral acantita de estructura monoclínica. Se encontró que la fase del Ag₂S está presente en todo el intervalo de temperatura de depósito. Mediante los análisis de difracción de rayos-X se encontró que estas películas tienen orientación preferencial a lo largo del plano (-103), y que el tamaño de cristal está entre 14.33 nm y 22.29 nm. Los valores de los parámetros de red calculados para las películas de sulfuro de plata de estructura monoclínica depositadas a T_s = 450°C son: a = 4.2099 Å, b = 6.9263 Å y c = 7.8863 Å, los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura. Por otro lado, se encontró que el valor de la brecha de energía de las películas depositadas en el intervalo de temperatura de 250 a 400°C está entre 0.83 y 1.01 eV; mientras que para las películas depositadas a 450°C la brecha de energía es de 1.76 eV, debido posiblemente a una mezcla de fases: Ag₂S y Ag₂O. Se encontró que el valor de la conductividad en obscuridad varía de 10⁻² a 10⁻⁵ (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa la temperatura de depósito.

Se prepararon películas delgadas de AgInS₂ usando como compuestos de partida acetato de plata, acetato de indio y N,N-dimetil tiourea. Se observó que los compuestos formados en estas películas dependen de la relación molar en solución de los materiales de partida. Para una relación molar de Ag:In:S = 1:1:1, se encontró mediante la difracción de rayos-X que las películas depositadas a T_s = 300°C consisten únicamente del compuesto Ag₂S. Las películas depositadas a T_s = 350°C consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂ (de estructura tetragonal); mientras que las películas depositadas a T_s = 400°C presentan picos de difracción pertenecientes a los compuestos: Ag_2S y $AgInS_2$ (tetragonal y ortorrómbica). Los parámetros de red calculados para las películas de $AgInS_2$ depositadas a T_s = 400°C son: a = 5.9234 Å y c = 11.484 Å para la estructura tetragonal; y a = 6.8951 Å, b = 8.6909 Å y c = 6.7678 Å para la estructura ortorrómbica. Para las películas depositadas a T_s = 450°C se encontraron picos de difracción pertenecientes al In_2O_3 . La brecha de energía para estas películas se ubica entre 1.6 y 2.47 eV. Estas películas son tipo-n, los valores de la conductividad eléctrica aumentan de 10⁻⁵ a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C, debido probablemente al alto contenido de indio en las películas.

En el caso del depósito de las películas delgadas de AgInS₂ empleando una relación molar en solución de los compuestos precursores de Ag:In:S = 1:0.25:2 se encontró que las películas crecidas a $T_s = 300$ a 400°C consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂. Los parámetros de red para las dos modificaciones cristalográficas del compuesto AgInS₂ depositado a 400°C son: a = 5.8732 Å y c = 11.3912 Å para la estructura tetragonal; y a = 6.9444 Å, b = 8.3252 Å y c = 6.7114 Å para la estructura ortorrómbica. Se encontró también que las películas depositadas a 450°C consisten únicamente del compuesto AgInS₂. Los parámetros de red para las dos modificaciones cristalográficas del compuesto AgInS₂ son: a = 5.9000 Å y c = 11.3208 Å para la estructura tetragonal; y a = 7.0212 Å, b = 8.3279 Å y c = 6.7166 Å para la estructura ortorrómbica, los parámetros de red calculados para ambas estructuras coinciden con los reportados en la literatura. Los valores de Eg calculados para las películas depositadas empleando una relación molar en solución Ag:In:S = 1:0.25:2 están más cerca de los valores reportados para la fase tetragonal del compuesto $AgInS_2$ (1.87 eV), especialmente las películas depositadas a 400°C. Estas películas son de naturaleza intrínseca, los valores de la conductividad están entre 10^{-5} (Ω cm)⁻¹ y 10^{-2} (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C.

Para las películas depositadas empleando una relación molar de Ag:In:S = 1:1:2 se encontró que los patrones de difracción de las películas depositadas a $T_s = 300^{\circ}C$ consisten de una mezcla de compuestos: Ag₂S y AgInS₂ (estructura ortorrómbica). Según los análisis de difracción de rayos-X y composición química, a 400°C se obtienen películas que consisten únicamente del compuesto AgInS₂ (en sus dos modificaciones cristalográficas). Las películas depositadas a $T_s > 400^{\circ}C$ consisten de una mezcla de compuestos: In₂S₃ y AgInS₂ en sus dos modificaciones cristalográficas. Se tiene que el valor de E_g disminuye de 1.94 a 1.90 para las películas depositadas de 300 a 400°C. Estos valores son cercanos a los reportados para monocristales de AgInS₂ de estructura ortorrómbica ($E_g = 1.98$ eV). Para las películas depositadas a 425 y 450°C se obtuvo una brecha de energía de 2.0 eV y 2.25 eV, respectivamente, lo cuál se debe probablemente a la mezcla de los compuestos: AgInS₂ e In₂S₃. Se detectó conductividad tipo-n únicamente en las películas depositadas a T_s > 400°C. El valor de la conductividad eléctrica en estas películas aumenta de 10⁻⁵ a 1 (Ω cm)⁻¹ cuando se incrementa T_s de 300 a 450°C, debido probablemente al contenido de indio en las películas. Para las películas depositadas empleando una relación molar en solución de los compuestos precursores de Ag:In:S = 1:1:2 se observó que la energía de activación térmica, E_a, para las películas depositadas a diferente T_s decrece de 0.67 a 0.21 eV cuando T_s se incrementa de 300 a 450°C. La variación de E_a está relacionada con las propiedades estructurales y la composición de las películas, ya que cuando se presenta la fase secundaria Ag₂S, E_a resultó ser de 0.67 eV, valor cercano al reportado para películas delgadas de Ag₂S; y cuando las películas presentan la fase secundaria In₂S₃ se obtiene un valor de E_a de 0.21 eV. Cuando las películas consisten únicamente del compuesto AgInS₂ se obtuvo un valor de E_a entre 0.3 y 0.36 eV, cabe mencionar que es la primera vez que se reporta el valor de la energía de activación para películas delgadas del Compuesto AgInS₂. Las películas depositadas empleando una relación molar de Ag:In:S = 1:1:2 y T_s entre 350 y 400°C son las apropiadas para usarse en estructuras fotovoltaicas, ya que consisten únicamente del compuesto AgInS₂.

Se depositaron películas policristalinas de SnS₂ y SnS por la técnica de rocío pirolítico. Se encontró que es determinante la concentración molar en las soluciones de partida, ya que cuando se empleó una concentración relativamente baja (0.05 M) se obtuvo el compuesto SnS₂ a temperaturas entre 360°C y 380°C. El compuesto depositado presenta estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red $a_0 = 3.6734$ Å y $c_0 = 6.0795$ Å, los cuales coinciden con los valores reportados en la literatura para el compuesto SnS₂. Las películas depositadas a 360°C presentan orientación preferencial en la dirección [011]. El tamaño de cristal calculado mediante la fórmula de Scherrer está entre 8.52 nm y 25.83 nm. La brecha de energía de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 340 a 380°C se encuentra entre 1.99 y 2.38 eV, los valores de la conductividad en obscuridad están entre $3x10^{-7}$ y $9.0x10^{-5}$ (Ω cm)⁻¹. Las películas de SnS₂ crecidas a T_s = 360°C son las que tienen las mejores características estructurales, por lo tanto son las que se deben emplear en estructuras fotovoltaicas. Por otro lado se crecieron películas delgadas de SnS empleando una relación molar de Sn:S = 1:1 con concentraciones de 0.1 M para ambos compuestos de partida, a temperaturas entre 320 y 428°C, las películas crecidas a temperaturas mayores consisten de una mezcla de compuestos dependiendo de la temperatura de depósito. Las películas depositadas de 320 a 428°C presentan picos de difracción pertenecientes al compuesto SnS con orientación preferencial en la dirección [111]. Los picos de difracción de mayor intensidad son los obtenidos en las películas depositadas a $T_s = 376$ y 396°C. Los parámetros de red calculados para la estructura ortorrómbica del SnS son $a_0 = 4.2097$ Å, $b_0 =$

10.8018 Å, y $c_0 = 4.1076$ Å para las películas depositadas a 376°C; y $a_0 = 4.4589$ Å, $b_0 = 4.45$ 10.9063 Å, y $c_0 = 3.9662$ Å para las películas depositadas a 396°C. Las películas depositadas a 455°C presentan picos de difracción debidos a las reflexiones de los planos (002) del SnS₂ y (111) del SnS. El pico de mayor intensidad es el debido a las reflexiones del plano (002) del compuesto SnS₂ de estructura hexagonal con parámetros de red $a_0 = 3.5561$ Å y $c_0 = 11.8976$ Å, los cuales coinciden con los reportados en la literatura. Las películas depositadas a 488°C presentan picos de difracción pertenecientes a los compuestos SnO₂ y SnS. El pico de mayor intensidad es el debido a las reflexiones del plano (110) del compuesto SnO₂ de estructura tetragonal con parámetros de red $a_0 = 4.7513$ Å y $c_0 = 3.1932$ Å, los cuales coinciden con los reportados en la literatura para este compuesto. El valor de la brecha de energía de las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 320 a 488°C varía entre 1.59 y 1.96 eV. Los valores de conductividad en obscuridad para las películas depositadas en un intervalo de temperatura de 320 a 420°C están entre 10^{-9} y 10^{-10} (Ω cm)⁻¹ a excepción de las películas depositadas a 396°C para las cuales se obtuvo un valor de conductividad en obscuridad de $0.021 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. El valor de la conductividad para la película depositada a 455°C es de 5.8×10^{-1} 2 (Ω cm)⁻¹. Para la película depositada a 488°C se obtuvo un valor de conductividad en obscuridad de 4.75 (Ω cm)⁻¹. Las películas de SnS crecidas a T_s entre 370 y 420°C son las que poseen las mejores características estructurales, y son por lo tanto las apropiadas para emplearse en estructuras fotovoltaicas.

Se demostró la factibilidad del uso de las películas delgadas de sulfuro de indio como material tipo-n en una estructura fotovoltaica, la estructura formada es: $SnO_2/In_2S_3/PbS-Ag$, donde el sulfuro de plomo es el material tipo-p y fue crecido por la técnica de baño químico. Las estructuras formadas muestran valores de voltaje a circuito abierto de 7 a 39 mV, y valores de corriente de corto circuito de 33 a 96 μ A. El valor relativamente alto en la corriente de corto circuito es debido en parte a la baja resistividad de las películas de sulfuro de indio y sulfuro de plomo, pero también debido a la eficiente absorción de los fotones en la región visible y en menor grado a los del cercano infrarrojo.

Se demostró el uso de las películas de SnS₂ en dispositivos fotovoltaicos y el potencial de ambas técnicas de preparación de películas delgadas de bajo costo: baño químico y rocío pirolítico, cuando estas son combinadas. Para la estructura SnO₂/CdS/SnS₂/CuS-Ag se obtuvo un voltaje a circuito abierto de 200 mV y una corriente de corto circuito de 4 nA. El bajo valor en la corriente de corto circuito de esta estructura puede deberse al espesor insuficiente del material absorbedor y a las altas resistencias en las capas del CdS y del SnS₂. Por otro lado, existe la posibilidad de convertir la capa superior de esta estructura: SnS₂ y CuS en

compuestos semiconductores ternarios con conductividad tipo-p, como por ejemplo Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 , sólo que para esta conversión se requeriría una temperatura de horneado superior a los 190°C.

En las celdas elaboradas con la estructura $SnO_2/In_2O_3/SnS/PbS-Ag$, se observa un valor de corriente considerablemente mayor, entre 0.15 y 0.30 µA, comparado con el caso anterior, no ocurriendo así con el voltaje a circuito abierto, el cuál llega a ser de tan solo 84 mV. Aquí, el mejoramiento en la corriente puede deberse a que la capa de In_2O_3 empleada como material ventana tiene muy baja resistividad.

Los resultados demuestran la posibilidad de construir estructuras fotovoltaicas mediante la combinación de las técnicas de baño químico y rocío pirolítico, y emplear estas técnicas de bajo costo para desarrollar una tecnología fotovoltaica que involucre materiales que sean abundantes en la naturaleza, que sean de bajo costo, y que no sean muy tóxicos.

TRABAJO A FUTURO

Como trabajo a futuro se recomiendan las siguientes actividades:

- ✓ Hacer estructuras fotovoltaicas con las películas delgadas de In_2S_3 , depositadas a 450°C usando una relación molar en solución de In:S = 1:1, empleando como material absorbedor el compuesto CuInS₂.
- ✓ Emplear substratos de SnO₂:F ó Al para el depósito de películas de Ag₂S, y así mejorar la adherencia de la película al substrato.
- ✓ Impurificamiento de las películas de AgInS₂, depositadas empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:0.25:2, con átomos de Sn y Sb para convertirlas en materiales tipo-p.
- ✓ Hacer lo mismo del punto anterior para las películas delgadas de AgInS₂ obtenidas empleando una relación molar en solución de Ag:In:S = 1:1:2 a temperaturas entre 350 y 400°C.
- ✓ Impurificar las películas de SnS depositadas a T_s entre 370 y 420°C con átomos de Ag para mejorar su conductividad eléctrica.

EVENTOS Y PUBLICACIONES

EVENTOS:

Los resultados de las películas depositadas en este trabajo de tesis fueron reportados parcialmente en diferentes trabajos, mismos que fueron presentados en los siguientes eventos:

- International Materials Research Congress, agosto de 2003, Cancún, México, "Metal Chalcogenide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Process".
- E-MRS (European Materials Research Society) Spring Meeting, mayo de 2004, Strasburgo, Francia, "Optoelectronical Properties of Indium Sulfide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis for Photovoltaic Applications".
- International Materials Research Congress, agosto de 2004, Cancún, México, "AgInS₂ Thin Films Prepared by The Spray Pyrolysis Process".
- ✤ IV Congreso de Estudiantes, mayo de 2005, Centro de Investigación en Energía-UNAM, Temixco, Morelos, México, "In₂S₃ Thin Films as Window Material in Photovoltaic Structures".
- XXV Congreso Nacional Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, septiembre de 2005, Zacatecas, Zacatecas, "Películas Delgadas de SnS₂ Preparadas por la Técnica de Rocío Pirolítico".
- E-MRS (European Materials Research Society) Spring Meeting, mayo de 2006, Niza, Francia, "SnS₂/CuS Based Solar Cells by Low Cost Techniques".
- E-MRS (European Materials Research Society) Spring Meeting, mayo de 2006, Niza, Francia, "Electrical and Optical Properties of AgInS₂ Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis".
- International Materials Research Congress, agosto de 2006, Cancún, México, "Tin Sulfide Thin Films Grown by Spray Pyrolysis for Photovoltaic Applications".

PUBLICACIONES:

M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, A. Sanchez-Juarez, "Optoelectronical properties of indium sulfide thin films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications", Thin Solid Films 480-481 (2005) 133-137.



Available online at www.sciencedirect.com

*CIENCE dIRECT

Thin Solid Films 480-481 (2005) 133-137



Optoelectronical properties of indium sulfide thin films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications

M. Calixto-Rodriguez^a, A. Tiburcio-Silver^{b,*}, A. Ortiz^c, A. Sanchez-Juarez^a

^aCIE-UNAM, Apdo. Postal 34, 62580 Temixco, Mor., Mexico ^bCIICAp-UAEM, Cuernavaca, Mor., Mexico ^cIIM-UNAM, México, D.F., Mexico

Available online 8 March 2005

Abstract

Indium sulfide (In_2S_3) thin films have been prepared by the spray pyrolysis (SP) technique using indium acetate and N-N dimethyl thiourea as precursor compounds. Samples prepared at different temperatures and atomic ratio of In to S in the starting solution, $(In/S)_{sol}$, have been characterized using several techniques. X-ray diffraction studies have shown that the preparation temperature (T_p) affects the crystallinity of the deposited materials as well as the optoelectronic properties. For $(In/S)_{sol}=1/8$, the optical band gap (E_g) increases from 2.2 up to 2.67 eV when T_p increases from 250 up to 450 °C. For $(In/S)_{sol}=1$ and $T_p=450$ °C, the deposited material shows *n*-type electrical conductivity with a dark value of 1 $(\Omega \text{ cm})^{-1}$, and $E_g=2.04$ eV. The In₂S₃ thin films prepared under these conditions have a big potential use as a window material for photovoltaic heterojunction devices.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Indium sulfide; Spray pyrolysis; Solar cell

1. Introduction

It is well known that the actual technology for solar cells based on a single crystal Si has reached a mature state. However, in some cases, the involved costs for getting higher efficiencies are too high to use the devices for terrestrial applications. Thus, it is commonly accepted that a high-efficient thin film solar cell, prepared with a simple technology and in large-scale mass-production, could be an alternative to reduce the involved costs in the fabrication process. These ideas support the fact that thin film research is an essential matter in photovoltaic development.

There are a number of techniques that can be used to prepare thin film materials [1,2]. Among of them, spray pyrolysis (SP) is a technique that meets the requirements looking for technologies involved in the manufacturing process for solar cells devices. Many materials have been deposited by this technique, including insulators and semiconductors [3].

Some of the metal chalcogenide materials have optoelectronic properties that suggest its use in photovoltaic structures [4]. A great number of research works have been done on these kinds of materials, especially those that can be prepared by "soft" techniques like SP [2] and chemical bath deposition [5]. Among them, the compounds based on the binary system In–S can be cited. They have received a lot of attention for their potential in optoelectronic device applications, especially in solar cells, which is the case of In_2S_3 . With optimal physical properties, the semiconductor material In_2S_3 can meet the requirements to be used as a window material or buffer layer for photovoltaic structures [6].

Indium sulfide (In_2S_3) is a crystalline compound that exists in four allotropic forms, depending on temperature and pressure: ϵ , α , β , and γ [7]. The beta phase (β -In₂S₃), with a tetragonal structure, has shown to be stable up to 693 K. The In₂S₃ thin films have been prepared by several techniques (see for instance the description presented in

^{*} Corresponding author. On sabatical year from Instituto Tecnológico de Toluca-SEP, Av. Tecnológico s/n, Rancho La Virgen, Metepec, Edo. Mex. C.P. 52140, Mexico.

E-mail address: atsilver@yahoo.com (A. Tiburcio-Silver).

^{0040-6090/\$ -} see front matter 0 2004 Published by Elsevier B.V. doi:10.1016/j.tsf.2004.11.046
short by L. Bhira et al. [8] and the recent description done by T.T. John et al. [9]). Among them, SP has been chosen by several authors due to its simplicity and versatility to prepare semiconductor materials. It has been found that In_2S_3 thin films prepared by the SP technique show optoelectronic properties whose values depend on the deposition parameters. By controlling the deposition parameters, In_2S_3 thin films could be produced with optimized optoelectronic properties.

Most of the research work on In_2S_3 prepared by SP has been carried out by using InCl₃ and thiourea as starting materials. However, Cl from the In precursor could unintentionally dope the material being deposited, thus affecting its electrical properties. For this reason, we have chosen indium acetate as the source compound to grow In_2S_3 thin films by the SP technique. This work deals with the deposition and characterization of In_2S_3 thin films prepared from indium acetate and *N-N* dimethyl thiourea as precursor compounds using different preparation temperatures (T_p) and atomic ratio of In to S in the starting solution, (In/S)_{sol}.

2. Experimental details

Indium acetate [In $(CH_3CO_2)_2$] and N-N dimethyl thiourea (CH₃NHCSNHCH₃) were used as precursor materials to grow In-S-based compounds. A mixture of ethyl alcohol and osmosis inverse-treated water at a 3:1 ratio was chosen as the solvent to dilute the precursor compounds. After a careful screening, it was found that the maximum allowed molar concentrations for both starting materials were 0.025 and 0.5 for indium acetate and N-N dimethyl thiourea, respectively, if they are to be dissolved in the same solvent. With these values, the (In/S)_{sol} was selected and varied using the molar concentrations of indium acetate to N-N dimethyl thiourea ratio. Regardless of the (In/S)_{sol} selected, acetic acid in a 1/10 ratio was added to the starting solution in order to avoid the formation of precipitate compounds, mainly indium hydroxide. Borosilicate microscope glass slides from Corning, with dimensions of 1.25 cm×2.5 cm, were used as substrates. The substrates were cleaned using standard procedures.

The spray pyrolysis setup is described in Ref. [10]. Air at a pressure of 4 Pa was used as carrier gas. The gas and solution flow rate were kept constant at 10 l/min and 5 ml/ min, respectively, in all the cases. The substrate-to-nozzle distance was 30 cm.

The substrates were heated using a tin bath. The temperature was measured by having a thermocouple in contact with the bottom face of the substrate and regulated. The temperature of the bath, called the preparation temperature, $T_{\rm p}$, was varied from 250 to 450 °C in steps of 50 °C.

In order to determine the dependence of the deposition rate for each $(In/S)_{sol}$ selected from T_p , film depositions up to 10 min were made. Knowing the thin film deposition rate, a thickness of $\approx 0.1 \ \mu m$ was selected for characterization purposes and to understand the role of $(In/S)_{sol}$ and T_p .

The thickness of the deposited thin films was measured with an Alpha Step model 100 profilometer from Tencor Instruments. The structural properties were determined by X-ray diffraction (XRD) measurements using a Siemens D-500 diffractometer with Cu K α 1 radiation (λ =1.5406 Å). The average dimension of the crystallites was determined by the well-known Scherrer method. The surface morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM) using a Cambrigde-Leica Stereoscan 440 SEM equipment. The film composition was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) using an Oxford system detector attached to the scanning electron microscope.

The optical transmittance at normal incidence, $T(\lambda)$, and specular reflectance, $R(\lambda)$, of the deposited thin films were measured with a double-beam spectrophotometer Shimadzu model 3101PC in the UV-VIS-NIR region. From these data, the absorption coefficient (α) was calculated, and from its dependence on the photon energy ($h\nu$), the optical band gap (E_{α}) was determined.

For the electrical measurements, four indium strips (each one 1.25-cm long and 0.1-cm wide, with a separation of 0.1 cm between them) were deposited by thermal evaporation. Electrical contacts were made to these strips to measure the current-voltage (*IV*) characteristics at room temperature. The ohmicity between the evaporated metal contacts and the deposited material was tested in the range of ± 1 V at room temperature. In all cases, the In-In₂S₃ contact was found to be of the Ohmic nature. The electrical conductivity in the dark, σ_D , was measured using the well-known Van der Pauw technique [11]. The electrical conductivity of the samples under light, σ_L , was measured by the DC two-point probe method, using a 70 mW/cm² white light tungstenhalogen lamp. The electrical conductivity type was determined using the "hot point probe" technique [11].

3. Results and discussion

In order to know the effect of T_p on the physical properties of the deposited material, a solution containing 0.00625M of indium acetate and 0.05M of *N*-*N* dimethyl thiourea, resulting in $(In/S)_{sol}=1/8$, was selected. The deposited thin films were found to be uniform for all T_p investigated. Under these conditions, the growth rate, crystal structure, optical characteristics, and σ_D were studied as a function of T_p .

The results from EDS analysis carried out on the deposited material are shown in Table 1. According to these results, the composition of the as-deposited thin films corresponds to those of the compound In_2S_3 .

Fig. 1 shows the XRD patterns for typical thin films with similar thicknesses ($\approx 0.1 \ \mu m$) deposited under the selected

Table 1 Concentration of In and S in \ln -S-based thin films as a function of T_n

T _p (°C)	In content (at.%)	S content (at.%)
<400	39.22	60.78
≥400	40.82	59.18

conditions. It can be seen that, for $T_p < 400$ °C, no diffraction peaks can be identified on these patterns. It is possible that the material is growing either amorphous or with nanometric grains. For $T_p \ge 400$ °C, the diffraction pattern matches those of the standard pattern for In₂S₃ (β -In₂S₃: JCPDS file No. 73-1366) which has a tetragonal structure. Since the diffraction peaks are due to the reflections from the (103), (206), (309), and (4 0 12) planes, which are parallel planes, the deposited material is highly oriented along them. The differences between this behavior and those reported by other authors [8,9,12] could be ascribed to the starting materials and its thermodynamic properties.

The mean value of the crystallite sizes for films prepared at 400 and 450 °C, as calculated by the Scherrer technique, are 13.7 and 19.6 nm, respectively, showing a trend to increase as the preparation temperature increases from 400 to 450 °C.

The behavior of $T(\lambda)$ and $R(\lambda)$ for those samples which have shown XRD diffraction peaks are presented in Fig. 2. The films exhibit a good transparency in the visible and infrared regions (60–85%). For a weakly absorbing slab of transmission *T*, reflection *R*, and thickness *d*, the absorption coefficient, $\alpha(\lambda)$, can be calculated using the well-known relationship [13]

$$T = \frac{(1-R)^2}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}.$$
 (1)

The typical behavior of α with respect to the photon energy $(h\nu)$, at the fundamental absorption edge is shown in Fig. 3(a). As it can be seen, α increases slightly as $h\nu$



Fig. 1. Typical XRD patterns for samples deposited at different preparation temperatures and (In/S)_{sol}=1/8.



Fig. 2. Optical transmittance [T(%) solid lines] and specular reflectance [R(%) dotted lines] for $\ln_2 S_3$ thin films prepared at 400 and 450 °C, respectively.

increases, which is a typical behavior of a semiconductor with optical indirect transitions [13,14]. For indirect transitions, α is given by [14]

$$\alpha h v = A \left(h v - E_{g} \pm E_{p} \right)^{r}, \tag{2}$$

where A is a constant, E_g is the optical band gap, and E_p is the energy of the absorbed (+) or emitted phonons. In Eq. (2), r=2 holds for allowed and r=3 for forbidden transitions. Thus, from a plot of $(\alpha h \nu)^{1/2}$ against $h\nu$, the optical band gap value E_g can be obtained for indirect allowed transitions. From the best fit of the $(\alpha h \nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ plot and its extrapolation to $(\alpha h \nu)^{1/2}=0$, the E_g value was calculated for all the samples under analysis. For samples prepared at T_p <400 °C, the E_g remains almost constant with a value of 2.2 eV. However, for samples prepared at 400 °C,



Fig. 3. Optical characteristics of In_2S_3 thin films prepared at 400 and 450 °C, respectively. (left) Behavior of α vs. $h\nu$ and (right) best fit of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ for typical samples.

 $E_g=2.54$ eV, while for samples prepared at 450 °C, $E_g=2.67$ eV. These values are in close agreement with those reported by W. Kim and C.D. Kim [12] and by C.D. Kim et al. [15], and also with those reported by T.T John et al. [9], although they calculated the band gap for their materials using the model for direct optical transitions.

From the hot point probe tests, it could not be deduced by any type (n or p) for the electrical conductivity of the films. To get more insight on the electrical properties of the samples, we carried out Van der Pauw measurements. For samples prepared at $T_p < 400 \text{ °C}$, σ_D was difficult to measure [low values, in the order of $1 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$]. For $T_p = 400$ °C and 450°, it was found that σ_D is $5.1 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and $4.1 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectively, thus showing a trend to increase as the preparation temperature increases.

From the electrical and the EDS results, we can assume that our films are intrinsic in nature. The trend observed for σ_D could be explained by the structural properties of the films. Using XRD, it was found that films prepared at $T_p < 400$ °C are either amorphous or nanocrystalline, whereas those prepared at $T_p \ge 400$ °C become polycrystalline with well-defined XRD patterns. The crystallinity is increased when the preparation temperature increases. Generally, the electron transport properties depend on the structural nature of an amorphous or polycrystalline material [16]. Then, it is expected that σ_D for samples grown at $T_p < 400$ °C is very low but slightly higher for $T_p \ge 400$ °C.

The photoresponse, defined as the ratio $\sigma_{\rm L}/\sigma_{\rm D}$, was found to be of two orders in magnitude for all the deposited thin films. These values are of the same order than those reported elsewhere [9].

In order to improve the electrical conductivity for the In_2S_3 thin films, the $(In/S)_{sol}$ was changed in the starting solution by adding more In. Thus, a new spraying solution was prepared, using 0.025M of indium acetate and 0.025M of *N-N* dimethyl thiourea, resulting in an $(In/S)_{sol}=1$. Samples were deposited onto glass substrates at $T_p=450$ °C, keeping all other parameters unchanged.

All samples have good optical appearance. EDS analysis had revealed that these films have 65.6 at.% of In and 34.4 at.% of S, confirming our hypothesis as the deposited material has more In than S. The In excess could be incorporated in the film in the grain boundaries or at interstitial sites. If In atoms were at interstitial sites, they could produce a distortion in the crystal structure that can be identified from the XRD patterns. Fig. 4 shows an XRD pattern of a typical sample. From this figure, it can be seen that the deposited materials are polycrystalline in nature. The observed peaks match with those of the standard pattern for the β -In₂S₃ (JCPDS file No. 73-1366). There is no noticeable shift in the position of the diffraction peaks, even after close inspection. Then, the excess of In is not located at interstitial sites but at grain boundaries. Thus, the thin films grew with the same crystal structure as those obtained before for samples prepared at 400 and 450 °C with an atomic ratio (In/S)_{sol}=1/8. The mean value of the crystallite



Fig. 4. Typical XRD pattern for the In₂S₃ thin films using (In/S)_{sol}=1.

sizes is in the order of 18 nm, which is of the same order than the values obtained for T_p =450 °C but slightly lower compared with those reported by T.T. John et al. [9].

From optical measurements, $\alpha(\lambda)$ was obtained, and the allowed indirect optical band gap was calculated to be 2.04 eV. This value is lower than those reported elsewhere [9,12,15,17] and could be ascribed to the excess of indium.

From the hot point probe tests, an *n*-type conductivity for these films can be deduced. For the In-rich In₂S₃ samples, $\sigma_D=1.05$ (Ω cm)⁻¹ at room temperature. The conductivity type and its high value could be due to the excess of In that has been incorporated in the film. It is necessary to carry out more studies in order to identify the role of indium excess.

The electrical and optical properties obtained (conductivity type, σ_D and E_g) could be reproduced over several runs. These results suggest us that our In₂S₃ (In rich) thin films are good candidates to be used as an alternative window material for solar cells based on CuInS₂.

4. Conclusions

We reported on the deposition of β -In₂S₃ by the spray pyrolysis technique using indium acetate and N-N dimethyl thiourea as precursor compounds. It has been demonstrated that $(In/S)_{sol}$ and T_p are the dominant parameters in the growth process. For $(In/S)_{sol}=1/8$ and T_p ranging from 250 up to 450 °C, EDS studies showed that the deposited materials are stoichiometric In₂S₃. For T_p<400 °C, XRD studies revealed that the material may be grown as an amorphous or nanocrystalline compound with an indirect optical band gap of 2.2 eV. For $T_p \ge 400$ °C, the deposited material is well crystallized, with a preferred orientation along the [103] direction perpendicular to the substrate's surface. From the XRD patterns, it was found that our films are β -In₂S₃, in good agreement with our EDS results. E_g increases as T_p increases, its maximum value ($E_g=2.67 \text{ eV}$) was found for $T_p=450$ °C.

For $(\ln/S)_{sol}=1$ and $T_p=450$ °C, the deposited materials are β -In₂S₃. The films are well crystallized with a preferred orientation along the [103] direction normal to the substrate's surface. They show an *n*-type electrical conductivity with a value of 1 (Ω cm)⁻¹ in the dark and $E_g=2.04$ eV. The high value in σ_D and the low value in E_g are ascribed to an excess of In in the film. Since these values are optimal for using the material in a photovoltaic structure like a window material, this work opens the opportunity to use (In rich) In₂S₃ in CuInS₂-based solar cells.

Acknowledgments

The authors would like to thank Mrs. Ana Bertha Soto (CINVESTAV-DF) for SEM and EDS analysis, Mrs Leticia Baños (IIM-UNAM) for XRD analysis, and J. Ortega-Cruz for technician assistance in the electrical measurements. The authors are grateful to DGAPA-UNAM (project IN 113402) for the financial support.

References

- L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York, NY, 1970.
- [2] J.L. Vossen, W. Kern, Thin Films Processes, Academic Press, New York, NY, 1978.
- [3] S. Oktik, Prog. Cryst. Growth Charact. 17 (1988) 171.

- [4] O. Madelung, Data in Science and Technology: Semiconductors other than Group IV elements and III-V Compounds, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1992.
- [5] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomez-Daza, A. Sanchez-Juarez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rincon, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 52 (1998) 313.
- [6] N. Barreau, J.C. Bernède, S. Marsillac, C. Amory, W.N. Shafarman, Thin Solid Films 431-432 (2003) 326.
- [7] N. Bouguila, H. Bouzouita, E. Lacaze, A. Belhadj Amara, H. Bouchriha, A. Dhouib, J. Phys., III 7 (1997) 1647, (In French).
- [8] L. Bhira, H. Essaidi, S. Belgacem, G. Couturier, J. Salardenne, N. Barreaux, J. Bernède, Phys. Status Solidi, A Appl. Res. 81 (2000) 427.
- [9] T.T. John, S. Bini, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 491.
- [10] A. Sánchez Juárez, MSc thesis, Facultad de Ciencias-UNAM, México, 1995.
- [11] W.R. Runyan, Semiconductor Measurements and Instrumentation: Texas Instruments-Electronics Series, McGraw-Hill, New York, NY, 1975, p. 145.
- [12] W. Kim, C. Kim, J. Appl. Phys. 60-7 (1986) 2631.
- [13] T.S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworths, London, 1959.
- [14] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin Films Solar Cells, Plenum Press, New York, NY, 1983.
- [15] C.D. Kim, H. Lim, H.L. Park, H.Y. Park, J.E. Kim, H.G. Kim, Y.G. Kim, W.T. Kim, Thin Solid Films 224 (1993) 69.
- [16] Lawrence L. Kazmerski, Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices, Materials Science and Technology Series, Academic Press, New York, NY, 1980.
- [17] S. Choe, T. Bang, N. Kim, H. Kim, C. Lee, M. Jin, S. Oh, W. Kim, Semicond, Sci. Technol. 16 (2001) 98.