



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

# Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos basados en seleniuros de estaño depositados por rocío pirolítico ultrasónico

TESIS que para optar por el grado de  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
PRESENTA

**M. en C. Jorge Sergio Narro Ríos**

Tutor principal

Dr. Aarón Sánchez Juárez  
Instituto de Energías Renovables

Comité tutor

Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro  
Instituto de Física

Dr. Arturo Fernández Madrigal  
Instituto de Energías Renovables

Temixco, Morelos a junio del 2017



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

# Agradecimientos

Este trabajo de investigación no habría sido posible sin el apoyo de mi pareja Jocelyn, mis padres Jorge y Vicky, mis hermanas y sus familias. Igual de importante ha sido el apoyo de mi tutor el Doctor Aarón Sánchez así como de mi comité tutorial, los doctores Dwight Acosta y Arturo Fernández que me han acompañado a lo largo de este proceso, que aunque me ha traído alegría también me trajo varios dolores de cabeza y pues siempre alguien me apoyo para salir adelante. Le agradezco también a todos los amigos que me han acompañado en este viaje que ya casi termina, omito nombres para evitar olvidar a alguno y herir susceptibilidades.

Quiero agradecer a los amigos y colaboradores de este trabajo de investigación, a la I. Q. María Ana Gutiérrez por su apoyo en el laboratorio de Rocío Pírolítico; al M.I. Jesús Capistrán y a la M. C. Victoria Flores por su apoyo técnico en los depósitos de Baño químico así como en los de Sputtering; al Dr. Baudel Lara y al Dr. Sanal Kozhiparambil por su apoyo en los depósitos de Molibdeno, óxido de Zinc y óxido de Zinc dopado con Aluminio; al Ing. Oscar Gómez Daza por su apoyo en el laboratorio de Fotovoltaicos II; al M. I. José Ortega por su apoyo técnico en el uso de equipos; al M. C. José Campos por su apoyo en el uso del Microscopio electrónico de barrido, efecto Hall y Seebeck; al Dr. Juan Carlos Alonso por el uso de su equipo de efecto Hall; a la Dra. Patricia Altuzar por su apoyo en el equipo de difracción de rayos-x; a los doctores Santhamma y Karunakaran Nair responsables de los proyectos LIFYCS-CONACYT 123122 y CeMIESol-35 por el uso de sus equipos de Sputtering. Todo trabajo requiere de dinero para poder llevarse a cabo así que agradezco al CONACYT por la beca que recibí además al Fondo Institucional De Fomento Regional Para el Desarrollo Científico Tecnológico y de Innovación (FORDECYT) con el Proyecto: Estudio sobre el uso de la energía solar en aplicaciones residenciales, industriales y comerciales en diferentes estados del país; No. de registro: 190603 por el apoyo otorgado parcialmente para la realización de este trabajo. También quiero agradecer al Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales (PCEIM) de la UNAM por su apoyo financiero parcial al trabajo de investigación; al Dr. Juan Carlos Alonso a cargo del proyecto PAPIIT-UNAM IG100614 por el apoyo financiero parcial al trabajo de investigación.

Espero que este esfuerzo sirva como base para que éste país genere su propia tecnología a escala industrial, que sea limpia, amigable con el medio ambiente y con un impacto ecológico bajo.

# Resumen

En este trabajo de investigación se construyeron tres heterouniones p-n para estudiar el efecto fotovoltaico en ellas, usando Seleniuro de Estaño (SnSe), Sulfuro de Cadmio (CdS), óxido de Zinc (ZnO), Molibdeno (Mo) y óxido de Zinc dopado con Aluminio (ZnO:Al); usando las siguientes configuraciones Mo/SnSe/CdS/ZnO:Al, Mo/SnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al y Mo/SnSe/ZnO/ZnO:Al. Para este fin se depositaron películas delgadas de cada uno de los elementos usados, por diferentes técnicas de depósito.

En el caso del SnSe se utilizó la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para lo cual se preparó una solución alcohólica a 0.048 M de 1,1 dimetil-2-selenourea en 40 ml de metanol y otra solución acuosa a 0.05 M de  $SnCl_2 + 5H_2O$  en 40 ml de agua desionizada. Se varió la temperatura de depósito desde 150 hasta 450 °C y se observó que entre 405 y 415 °C se obtiene mayormente SnSe con una pequeña fase de  $SnSe_2$  y  $SnO_2$ . Para purificar estas películas se les hizo un tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno a 300 °C durante 30 minutos y se observó, usando difracción de rayos-x, que disminuyeron hasta casi ser imperceptibles los picos de difracción de  $SnSe_2$  y  $SnO_2$ , también se observó que disminuyó la brecha de energía del material térmicamente tratado y aumentó el tamaño de grano cristalino, por lo que se puede decir que el tratamiento térmico mejora las cualidades del SnSe depositado para usarse en unión n-p.

El CdS se depositó por la técnica de baño químico, el cual fue preparado en un volumen de 100 ml de una solución mixta, se agregó de manera secuencial 3ml a 0.1M de acetato de cadmio, 12 ml a 1M de citrato de sodio, 15-30 ml a 1.5M de  $NH_3$  acuoso y 5 ml a 1M de tiourea. Las soluciones se prepararon con agua desionizada y para obtener el volumen de 100 ml con la mezcla. Después el vaso se colocó en un recipiente con temperatura constante de 80 °C durante una hora. Las indicaciones para obtener esta película así como sus características generales fue obtenida por Nair et al. [56] y ha sido utilizada en varias celdas solares anteriormente, por lo que se conocen sus éxitos y limitaciones, el espesor medido fue de aproximadamente 100 nm.

El ZnO se depositó por la técnica de pulverización catódica de radiofrecuencia, mejor conocida como “sputtering” por su nombre en inglés, usando un blanco del mismo material provisto por Kurt Lesker. Para depositar esta película se usó un vacío de  $\approx 10^{-5}$  Torr, una potencia de 180 W y un presión de argón para generar el plasma de 6 mTorr, el tiempo de depósito fue de 30 min. El espesor aproximado de la película es de 180 nm, los portadores de carga mayoritarios del material son electrones, por lo que el tipo de conducción eléctrica del material es tipo-n.

El contacto trasero hecho de Mo fue depositado por “sputtering” de corriente

directa, usando un blanco del mismo material provisto por Kurt Lesker. Para el depósito se usó una potencia de 115 W y una presión de argón de 3.1 mTorr, se depositó durante 50 minutos. Se obtuvo un espesor aproximado de 300 nm y una resistividad promedio de  $3 \times 10^{-2} \Omega cm$ . Para el contacto delantero se usó ZnO:Al, usando un blanco del mismo material provisto por Kurt Lesker, que es un óxido conductor transparente (OCT) y también se depositó por medio de sputtering de radiofrecuencia. Para el depósito se usó una potencia de 280 W y una presión de argón de 2 mTorr, se depositó durante 30 min. Se obtuvo un espesor aproximado de 450 nm y una resistividad promedio de  $15 \Omega cm$ .

Para analizar las características eléctricas de las heterouniones fabricadas, se realizó una simulación, usando el programa SCAPS [61]. Estas simulaciones fueron construidas de manera ideal por lo que no se tomaron en cuenta las resistencias y se usaron los valores reales de las películas depositadas, aunque en algunos casos se usaron valores obtenidos en tablas. Para el caso de la unión SnSe/CdS se encontró que los parámetros ideales de la celda son  $V_{OC} = 1 V$ ,  $J_{SC} = 32.98 mA/cm^2$  y  $FF = 0.64$ . En el caso de la unión SnSe/CdS/ZnO se encontró que los parámetros ideales de la celda son  $V_{OC} = 1 V$ ,  $J_{SC} = 28.03 mA/cm^2$  y  $FF = 0.58$ . Para la tercera unión SnSe/ZnO se encontraron los siguientes parámetros ideales  $V_{OC} = 0.69 V$ ,  $J_{SC} = 30.85 mA/cm^2$  y  $FF = 0.57$ .

Después de mejorar los parámetros de cada una de las películas delgadas a utilizar se realizaron las tres uniones mencionadas anteriormente. En los tres casos, las celdas depositadas fueron tipo sustrato, es decir, lo primero que se depositó sobre el vidrio fue el contacto trasero y la luz no pasa en ningún momento por el sustrato de vidrio. Los mejores parámetros obtenidos para la unión SnSe/CdS fabricada fueron  $V_{OC} = 133 mV$ ,  $J_{SC} = 0.17 mA/cm^2$  y  $FF = 0.24$ . En el caso de la configuración SnSe/CdS/ZnO fabricada los mejores parámetros fueron  $V_{OC} = 100 mV$ ,  $J_{SC} = 1.62 mA/cm^2$  y  $FF = 0.25$ . Para la unión con configuración SnSe/ZnO fabricada, los mejores parámetros obtenidos fueron  $V_{OC} = 90 mV$ ,  $J_{SC} = 1.37 mA/cm^2$  y  $FF = 0.24$ .

Los resultados obtenidos muestran que todas las uniones construidas se comportaron como diodos rectificadores bajo condiciones de obscuridad y, como celdas solares bajo condiciones de iluminación. La eficiencia de conversión en dichas estructuras fotovoltaicas es pequeña debido, probablemente a problemas en la interfase ya que, al aplicar perfilometría en el absorbedor y microscopia de barrido en las celdas solares se observó que el absorbedor es muy rugoso, lo que genera que al depositar la capa ventana sobre el absorbedor, esta se rompa y genere micro cortos en el dispositivo y esto hace que la eficiencia de la unión disminuya considerablemente. Aunque se lograron muchas mejoras en la purificación del material absorbedor se debe trabajar en obtener una capa absorbidora especular y que su rugosidad no sea mayor que el espesor de la capa ventana.

Existe una buena oportunidad de mejora de estas uniones por lo que vale la pena seguir con esta investigación en un futuro ya que, en el caso de la unión con configuración SnSe/ZnO, los materiales son abundantes en la Tierra, amigables con el medio ambiente y estables en el tiempo.

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>Índice general</b>	<b>VIII</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>XI</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>XII</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Conceptos Básicos</b>	<b>5</b>
1.1. Introducción . . . . .	5
1.2. Arreglo atómico de los Materiales . . . . .	6
1.2.1. Orden a corto alcance . . . . .	6
1.2.2. Orden a largo alcance . . . . .	6
1.2.3. Direcciones, planos y distancia interplanar en la celda unitaria	7
1.2.4. Difracción de rayos X . . . . .	9
1.3. Propiedades Eléctricas . . . . .	10
1.3.1. Ley de Ohm y Conductividad eléctrica . . . . .	10
1.3.2. Estructura de Bandas de Energía en Sólidos . . . . .	11
1.3.3. Movilidad electrónica . . . . .	13
1.3.4. Semiconductores . . . . .	15
1.4. Propiedades Ópticas . . . . .	17
1.4.1. Radiación electromagnética . . . . .	17
1.4.2. Interacción de la luz con la materia . . . . .	18
1.4.3. Transiciones Electrónicas . . . . .	19
1.4.4. Refracción . . . . .	20
1.4.5. Reflexión . . . . .	21

1.4.6.	Absorción . . . . .	21
1.4.7.	Transmisión . . . . .	23
1.4.8.	Características ópticas en películas delgadas . . . . .	23
1.5.	Depósito de materiales en película delgada . . . . .	24
1.5.1.	Deposición física a partir de la fase vapor . . . . .	24
1.5.2.	Deposición química a partir de la fase vapor . . . . .	26
1.6.	Tipos de Unión . . . . .	31
1.6.1.	Unión p-n . . . . .	32
1.6.2.	Características de la curva I-V . . . . .	37
1.6.3.	Análisis de la Unión a través de la curva I-V . . . . .	38
1.7.	Conclusión . . . . .	39
<b>2.</b>	<b>Películas delgadas depositadas y celdas solares con configuración SnSe/CdS, SnSe/CdS/ZnO y SnSe/ZnO simuladas y fabricadas</b>	<b>41</b>
2.1.	Introducción . . . . .	41
2.2.	Mejoramiento del equipo de Rocío Piroclítico Ultrasónico . . . . .	42
2.3.	Películas delgadas de SnSe . . . . .	43
2.3.1.	Depósito de la capa absorbidora <i>SnSe</i> . . . . .	43
2.3.2.	Resultados y análisis . . . . .	45
2.4.	Películas delgadas de CdS . . . . .	57
2.4.1.	Depósito de la capa ventana <i>CdS</i> . . . . .	58
2.4.2.	Resultados y análisis . . . . .	58
2.5.	Películas delgadas de <i>ZnO</i> . . . . .	61
2.5.1.	Depósito de la capa ventana <i>ZnO</i> . . . . .	61
2.5.2.	Resultados y análisis . . . . .	61
2.6.	Características del contacto trasero . . . . .	61
2.6.1.	Depósito del contacto trasero . . . . .	62
2.6.2.	Resultados y análisis . . . . .	62
2.7.	Características del contacto delantero . . . . .	62
2.7.1.	Depósito del contacto delantero . . . . .	62
2.7.2.	Resultados y análisis . . . . .	63
2.8.	Simulación de las uniones SCAPS . . . . .	63
2.8.1.	Creación de la simulación <i>SnSe/CdS</i> . . . . .	65
2.8.2.	Creación de la simulación <i>SnSe/CdS/ZnO</i> . . . . .	66
2.8.3.	Creación de la simulación <i>SnSe/ZnO</i> . . . . .	67
2.9.	Construcción de celdas solares . . . . .	70

2.9.1. Celdas Solares de $SnSe/CdS$ . . . . .	72
2.9.2. Celdas Solares de $SnSe/CdS/ZnO$ . . . . .	73
2.9.3. Celdas Solares de $SnSe/ZnO$ . . . . .	76
2.9.4. Análisis estructural por Microscopia Electrónica de Barrido .	79
<b>3. Conclusiones</b>	<b>82</b>
3.1. Revisión de etapas realizadas . . . . .	82
3.2. Trabajos a futuro . . . . .	84
<b>Bibliografía</b>	<b>89</b>
<b>Apéndices</b>	<b>90</b>



# Índice de figuras

1.1. Redes de Bravais o 14 celdas unitarias agrupadas en los siete sistemas cristalinos . . . . .	7
1.2. Difracción de rayos X sobre un cristal . . . . .	9
1.3. Representación esquemática de un aparato para medir la resistividad eléctrica . . . . .	10
1.4. Separación interatómica vs energía (tomada de la referencia [19]) . .	12
1.5. (a) Representación de la estructura de bandas de energía planas para un material sólido con una separación interatómica en equilibrio. (b) Formación de bandas electrónicas en función de la separación entre átomos (tomada de la referencia [18]) . . . . .	13
1.6. Posibles variaciones de la estructura de bandas en sólidos de los electrones a $0\text{K}$ . (a) La estructura de bandas electrónicas encontrada en metales como el cobre. (b) La estructura de bandas electrónicas en metales como el magnesio. (c) La estructura de bandas electrónicas de los aislantes. (d) La estructura de bandas electrónicas encontrada en los semiconductores. . . . .	14
1.7. Onda electromagnética con un campo eléctrico $E$ y magnético $H$ . .	18
1.8. Espectro electromagnético de los fotones (tomada de la referencia [72])	18
1.9. Brechas de energía directas e indirectas en un material semiconductor.	20
1.10. Tasa de devastación, para diferentes materiales, como función del ángulo de incidencia (imagen tomada de [13]) . . . . .	26
1.11. Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico ultrasónico . .	28
1.12. Tamaño de gota en función de la distancia a la boquilla . . . . .	29
1.13. Crecimiento en forma de disco . . . . .	30
1.14. Diagrama de potencial de una unión p-n en condición de equilibrio, en donde se muestran las distribuciones de portadores de carga y los flujos de generación y recombinación. . . . .	32
1.15. Curva característica de un diodo p-n en oscuridad al aplicarse un voltaje . . . . .	33
1.16. Corte transversal de una celda solar tipo heterounión p-n . . . . .	34

1.17. (a) dispositivo experimental para medir la curva I vs V tanto en oscuridad como en iluminación. (b) Curva característica I vs V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación . . . . .	35
1.18. Diagrama eléctrico equivalente de una celda solar bajo iluminación y al aplicarle un voltaje . . . . .	36
1.19. Curva I-V para (a) celda ideal, (b) unión pobre con alta $I_s$ , (c) celda con baja y muy baja resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ), (d) celda con alta y muy alta resistencia en serie ( $R_s$ ) y (e) celda con contacto no-ohmico. . . . .	37
1.20. (a) típica curva I-V con y sin iluminación. (b) $V_{oc}$ y $J_{sc}$ como función de la intensidad de la luz . . . . .	38
1.21. (a) efectos de la resistencia en serie $R_s$ y la resistencia de contacto $R_{sh}$ en las características de la curva I-V de una celda solar. (b) Potencia máxima relativa disponible de una celda solar, como función de $R_s$ . . . . .	40
2.1. Tipos de estructura en celdas solares de película delgada . . . . .	42
2.2. Red cristalina del SnSe . . . . .	44
2.3. Difractograma de película delgada depositada a 270 °C, que se corresponde con la carta PDF del material $SnSe_2$ . . . . .	46
2.4. Difractograma de película delgada depositada a 500 °C, que se corresponde con la carta PDF del material SnSe . . . . .	47
2.5. Micrografía de película delgada de $SnSe_2$ mostrando un crecimiento cristalino en forma de hojuelas . . . . .	47
2.6. Micrografía de película delgada de SnSe donde se muestra un crecimiento mayor de granos y un grupo con crecimiento columnar . . . . .	48
2.7. Brecha de energía calculada para la película delgada de $SnSe_2$ . . . . .	49
2.8. Brecha de energía calculada para la película delgada de SnSe . . . . .	49
2.9. Difractograma de la película D5, depositada a 400 °C . . . . .	51
2.10. Coeficiente de absorción de varias muestras depositadas . . . . .	52
2.11. Gráfica para obtener la brecha de energía usando el modelo de Tauc y Transmitancia de la película depositada a 400 °C . . . . .	52
2.12. Gráfica para obtener la brecha de energía usando el modelo de Tauc y transmitancia de la película depositada a 405 °C . . . . .	54
2.13. Difracción de Rayos-x aplicado a una película depositada a 405 °C y posteriormente horneada . . . . .	56
2.14. Coeficiente de Seebeck medido para una muestra depositada a 405 °C y otra con tratamiento térmico . . . . .	57
2.15. Cálculo de la brecha de energía prohibida para una película con tratamiento térmico en presencia de $H_2$ . . . . .	58
2.16. Difractograma de rayos-x aplicado a una película de CdS rociada con una mezcla de metanol y agua a 450 °C . . . . .	59

2.17. Difractograma de rayos-x aplicado a una película de CdS después de ser rociada con una solución de metanol, agua y 0.05 M de $SnCl_2$ . . . . .	60
2.18. Comparación de difractogramas después de un tratamiento térmico y rocío de soluciones . . . . .	60
2.19. Muestra del panel de control del programa SCAPS . . . . .	63
2.20. Diagrama de bandas de la unión SnSe-CdS . . . . .	65
2.21. Simulación de curva J-V de la unión SnSe/CdS en oscuridad . . . . .	66
2.22. Simulación de la curva ideal J-V de la unión SnSe/CdS en presencia de luz . . . . .	67
2.23. Diagrama de bandas formado por los materiales SnSe-CdS-ZnO . . . . .	68
2.24. Curva I-V ideal de los materiales SnSe-CdS-ZnO en oscuridad . . . . .	68
2.25. Curva I-V ideal de la unión SnSe-CdS-ZnO bajo condiciones ideales de iluminación . . . . .	69
2.26. Diagrama de bandas para la unión SnSe-ZnO . . . . .	69
2.27. Curva J-V en oscuridad simulada para la unión SnSe-ZnO . . . . .	70
2.28. Curva J-V bajo condiciones estándar de iluminación para la unión SnSe-ZnO . . . . .	71
2.29. Curva J-V de la celda 1-8 elaborada para la unión SnSe/CdS en oscuridad y bajo condiciones estándar de iluminación. . . . .	74
2.30. Curva J-V de la celda 8-8 elaborada para la unión SnSe/CdS en oscuridad y bajo condiciones estándar de iluminación . . . . .	74
2.31. Curva J-V de la celda 4 que corresponde a la unión SnSe/CdS/ZnO en oscuridad . . . . .	76
2.32. Curva J-V de la celda 4 que corresponde a la unión SnSe/CdS/ZnO bajo condiciones estándar de iluminación . . . . .	77
2.33. curva J-V realizada en oscuridad de la unión SnSe/ZnO . . . . .	78
2.34. Union J-V obtenida bajo condiciones estándar de iluminación de la unión SnSe/ZnO . . . . .	78
2.35. Vista superficial de la celda terminada . . . . .	79
2.36. Vista transversal y superficial de la celda solar . . . . .	80
2.37. Micrografía del corte transversal de una celda solar . . . . .	80

# Índice de tablas

2.1. Propiedades eléctricas de las películas delgadas depositadas en la solución acuosa . . . . .	50
2.2. Depósitos realizados y compuestos encontrados en función de la temperatura y tipo de solución . . . . .	53
2.3. Brechas de Energía para las películas depositadas . . . . .	54
2.4. Efecto Hall aplicado a las películas depositadas . . . . .	55
2.5. Celdas Solares usando al SnSe como capa absorbadora . . . . .	71
2.6. Celdas solares de la unión SnSe/CdS . . . . .	72
2.7. Celdas solares de la unión SnSe/CdS/ZnO . . . . .	75
2.8. Celdas solares de la unión SnSe/ZnO . . . . .	78
2.9. Análisis elemental realizado a la celda solar . . . . .	81

# Introducción

El uso de electricidad generada por módulos fotovoltaicos es cada vez más generalizado y conocido en todo el mundo, debido principalmente, a las ventajas que esta conlleva como la generación eléctrica sin obtención de gases residuales, como el CO y CO<sub>2</sub>, principales causantes del efecto invernadero. Además, esta tecnología ha ido evolucionando a través del tiempo, permitiendo la disminución de sus costos de fabricación y venta. Por otro lado, la demanda de entornos autosustentables ha creado un nicho de oportunidades para esta tecnología, la cual es constantemente empujada a mejorar su eficiencia, y a lograr una perfecta adaptación a los requerimientos arquitectónicos.

Los módulos fotovoltaicos, responsables de la generación eléctrica, tienen una unidad mínima de conversión llamada celda solar; y la conexión eléctrica tipo serie y paralelo de las celdas solares, su encapsulamiento y enmarcado, recibe el nombre de módulo fotovoltaico; y la conexión eléctrica de módulos recibe el nombre de arreglo fotovoltaico.

Las celdas solares son fabricadas al unir intrínsecamente a dos materiales, generalmente semiconductores, con diferente conductividad eléctrica, uno tipo-p y otro tipo-n, los que crean un dispositivo rectificador de corriente eléctrica p-n. Uno de los materiales recibe el nombre de absorbedor-generador, generalmente el tipo-p, y el otro, generalmente el tipo-n de colector-convertidor [1]. El primero genera a los portadores de carga, electrones y huecos en exceso, con respecto a su concentración de equilibrio debido a la absorción de fotones; mientras que el segundo crea el campo eléctrico necesario para el efecto rectificador que ayuda a separar a los portadores para que se foto-genera una diferencia de potencial. Los materiales absorbedores son uno de los principales componentes del dispositivo. Ellos juegan el papel principal de generar portadores de carga debido a la absorción de luz. Las propiedades opto-electrónicas que deben satisfacer son: alta absorción óptica en el intervalo del visible con valores para la brecha óptica comprendidos entre 1 y 1.9 eV, y presentar conductividad eléctrica tipo-p. El material convertidor debe de tener poca absorción en el visible y presentar conductividad eléctrica tipo-n; es decir, debe comportarse como una “ventana” para la radiación visible, además de tener baja resistividad eléctrica, y de preferencia, comportarse como un contacto conductor transparente [1].

La conversión de energía solar fotovoltaica, que ocurre en una celda solar, consiste en la generación de energía eléctrica en la forma de corriente y voltaje, partiendo de la absorción de la energía electromagnética solar en dispositivos semiconductores [2]. Los cuatro pasos necesarios para la conversión de energía solar en electricidad son:

1. El proceso de absorción de luz, el cual causa una transición energética de un

electrón en su estado base a un estado excitado en el material.

2. La conversión del estado excitado en un par de carga electrónica libre electrón-hueco.
3. Un mecanismo de transporte de carga, el cual mande cada carga a un colector, antes de que ocurra el proceso de recombinación.
4. Regresar al absorbedor a su estado base al permitir la entrada de nuevos portadores de carga.

Los materiales semiconductores más utilizados en la formación de estructuras fotovoltaicas o celdas solares se basan en las tecnologías de silicio cristalino, silicio amorfo, telurio de cadmio, cobre-indio-galio-selenio y arseniuro de galio, los cuales, generan dispositivos cuyos costos de producción transferidos a la energía que producen en el tiempo de vida de la tecnología, no son competitivos con el costo de producción de la energía comparados a los sistemas convencionales basados en hidrocarburos.

La meta que se persigue a nivel de investigación y en líneas de producción sobre el desarrollo de celdas solares es tener dispositivos fotovoltaicos con eficiencias mayores al 10 por ciento pero con costos de producción cada vez menores. Debido a la gran oferta actual y la relativa demanda, el costo de producción ha ido a la baja. Los costos de producción suelen ser datos fuertemente custodiados por los fabricantes, sin embargo, suelen calcularse con base en los precios de los módulos solares [3]. Datos recogidos en el 2012 muestran los costos aproximados de 0.74 dls/Wp para el cdTe, 0.97 dls/Wp para el silicio amorfo y 1 dll/Wp para silicio cristalino [3].

Aunque la producción masiva es un factor importante en el costo de producción, en el caso de la tecnología fotovoltaica el costo de los materiales base, así como la tecnología de proceso y la energía consumida durante éste son factores importantes en el costo final del producto. Es claro que la abundancia en la naturaleza de los materiales, así como su obtención es factor importante en el costo del producto final.

Dado que uno de los factores que impacta el costo de una celda solar es la cantidad del material involucrado, el uso de materiales en película delgada disminuye los costos de producción, respecto de las celdas solares de silicio cristalino [3]. Esto da la pauta para el establecimiento de líneas de investigación enfocadas al estudio y desarrollo tecnológico de materiales en película delgada. En consecuencia, el requerimiento de tecnologías de fabricación de semiconductores en área grande y con excelente reproducibilidad, como en el caso del rocío pirolítico ultrasónico, es un requisito para producir celdas solares rentables que tiendan a satisfacer las necesidades energéticas.

Debido a la abundancia del estaño (2.3 ppm) y selenio (0.01 ppm) en la naturaleza hacen de estos materiales una opción viable en la elaboración de una estructura fotovoltaica usando procesos simples, baratos y sencillos como el rocío pirolítico ultrasónico.

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico (USP por sus siglas en inglés) es sencilla y simple, no requiere de grandes costos de construcción ni de mantenimiento, debido principalmente a que no contiene partes móviles ni se requiere vacío para su funcionamiento. En el ámbito mundial se usa industrialmente por su alta reproducibilidad y ha demostrado su utilidad en la elaboración de dispositivos opto electrónicos [74, 75].

Los trabajos de investigación que se han encontrado en la literatura en donde han

usado SnSe como material absorbedor en un dispositivo fotovoltaico, son variados [7-9, 33, 40, 62-65], incluyendo una revisión del tema en el 2016 [35]. En éstos trabajos de investigación se obtuvo el SnSe usando distintas técnicas de depósito con lo que se obtuvieron características morfológicas variadas como películas policristalinas, con puntos cuánticos, nano-cristalinas, etc. Los resultados de las uniones obtenidas muestran valores por debajo de este trabajo de investigación hasta valores que podrían competir con las tecnologías actuales [65]. Aún no se ha dicho la última palabra con respecto a este material y sus usos, por lo que se puede observar que es un tema de investigación abierto y en constante mejoramiento.

En México el costo de la energía eléctrica cada vez es mayor debido, principalmente, a que la mayor cantidad de energía eléctrica es producida con recursos no renovables. En los países altamente desarrollados y, que carecen de recursos petroleros, se ha observado la tendencia de aumentar la generación de electricidad a través de medios renovables, como la fotovoltaica, concentración solar y la eólica, que les permitan, a mediano plazo tener grandes ahorros económicos. Debido a la obvia razón de que los recursos no renovables del país se terminarán, es imperativo generar tecnología nacional y hacer uso de ella para permitirnos reducir costos en la generación de energía eléctrica. México se encuentra dentro de la franja comprendida entre el Trópico de Capricornio y el Trópico de Cáncer, donde la radiación solar anual promedio es una de las mayores de todo el planeta, por lo que resulta natural generar investigación y desarrollos mexicanos en dispositivos fotovoltaicos.

En el Instituto de Energías Renovables se han desarrollado investigaciones en el área de calcogenuros de metal debido a las brechas de energía de los distintos materiales obtenidos, las cuales cumplen con las especificaciones necesarias para usarse como absorbedores [4], capas ventana, óxidos conductores transparentes (OCT) [5] e incluso se han fabricado uniones p-n [6] [7]. Usando el conocimiento que se ha adquirido a lo largo de este tiempo, se buscan usar algunos de estos compuestos para fabricar una unión p-n en película delgada y analizar su posible efecto fotovoltaico, usando el proceso de rocío pirolítico ultrasónico.

En este trabajo de tesis doctoral se elaboraron los siguientes materiales en película delgada usando distintas técnicas de depósito: SnSe (rocío pirolítico ultrasónico); CdS (baño químico); Mo, ZnO, ZnO:Al (sputtering). Esto con la finalidad de elaborar una celda solar de película delgada usando el Molibdeno como contacto trasero, SnSe como material tipo-p, CdS como material tipo-n, ZnO como inter-capa y ZnO:Al como contacto conductor transparente. La unión SnSe-CdS se ha reportado con anterioridad [7-9] usando distintas técnicas de depósito del absorbedor, pero en ningún caso se ha reportado usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Para lograr obtener esta unión se siguieron los siguientes pasos:

1. Encontrar los parámetros de depósito óptimos para depositar SnSe en película delgada con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, para esto se caracterizó estructural, óptica y eléctricamente el material depositado a distintas temperaturas y usando diferentes solventes.
2. Encontrar los parámetros de depósito óptimos para obtener Molibdeno con una resistividad de entre 10 y 20  $\Omega \bullet cm$ .
3. Obtener ZnO Y ZnO:Al por la técnica de sputtering, apoyado en parámetros previamente reportados.

4. Obtener CdS por la técnica de baño químico, apoyado en parámetros previamente reportados.
5. Armar la unión p-n, apoyados de una simulación, hasta encontrar los mejores parámetros fotovoltaicos y la mayor eficiencia.

Esta tesis ha sido estructurada de la siguiente manera: En el capítulo 1 se detallan los conceptos básicos necesarios de semiconductores y celdas solares, así como las técnicas de depósito utilizadas en este trabajo de investigación. En el caso de los semiconductores, el capítulo estará dividido en las propiedades físicas, eléctricas y ópticas. La importancia de tener ciertos valores en las propiedades para poder utilizarse en dispositivos fotovoltaicos. En el caso de las técnicas de depósito de película delgada, se describen las diferencias fundamentales y se hace una explicación más a detalle de las técnicas que se utilizaron en este trabajo de investigación. Finalmente, se explicará que es una unión p-n y que propiedades deben de tener, para después hacer una revisión de las mediciones fotovoltaicas usadas y los parámetros a utilizar, cómo es que se deben analizar los resultados del proceso de caracterización de una celda fotovoltaica de película delgada tipo unión p-n. En el Capítulo 2 se reporta, analiza y discute todo el trabajo realizado físicamente para lograr obtener esta unión p-n, se comienza con el mejoramiento del equipo de rocío pirolítico ultrasónico; posteriormente se describe el proceso de elaboración, resultados y análisis de las películas de SnSe, CdS, ZnO, Mo y ZnO:Al; después se muestran las características del programa usado para hacer las simulaciones de las uniones SnSe/CdS, SnSe/CdS/ZnO y SnSe/ZnO; por último el capítulo cierra con la elaboración, caracterización y análisis de las uniones antes mencionadas. En el Capítulo 3 se analiza este trabajo de investigación comenzando con las conclusiones de cada una de las etapas realizadas, así como de las conclusiones generales de todo el trabajo realizado; el capítulo cierra con los trabajos a futuro que se desprenden de este trabajo.



# Capítulo 1

## Conceptos Básicos

### 1.1. Introducción

La materia está hecha de átomos y dependiendo de como interactúan unos con otros, esta puede encontrarse en fase sólida, líquida, gaseosa o incluso en forma de plasma. En el caso de los sólidos, los átomos tienen poca movilidad, por lo que se podría decir que tienen un lugar definido y esto hace que el arreglo sea rígido. Desde el punto de vista del estado sólido, cuando un arreglo de átomos es periódico y de largo alcance decimos que es un cristal, cuando no existe periodicidad en el arreglo o la periodicidad es de corto alcance (primeros vecinos) se le llama amorfo.

Otra forma de clasificar materiales puede ser por su capacidad para conducir electricidad, estos se pueden clasificar en tres grupos: metales, semiconductores y aislantes. El objeto de nuestro estudio es un semiconductor sólido, por lo que nos enfocaremos en como los electrones se mueven en estos materiales.

Un semiconductor puede definirse de distintas maneras, ya sea por la brecha de energía de entre poco más de cero y 4 eV. Materiales con una brecha energética de cero son conocidos como metales o semi-metales, y aquellos con una brecha mayor a 4 eV se les consideran aislantes. Un semiconductor también puede definirse por su resistividad eléctrica que debe estar entre  $10^{-2}$  y  $10^9 \Omega \bullet cm$ , o por su conductividad eléctrica que, al contrario de los metales, al aumentar la temperatura esta aumenta también (activada térmicamente). Sin embargo, existen contra-ejemplos de semiconductores que no cumplen con estas definiciones, por lo que es complicado dar una sola definición de semiconductor.

Como se comentó en la Introducción general, las celdas solares son fabricadas al unir íntimamente a dos materiales, generalmente semiconductores, con diferente conductividad eléctrica, uno tipo-p y otro tipo-n, los que crean un dispositivo rectificador de corriente eléctrica p-n. Uno de los materiales recibe el nombre de absorbedor-generador, generalmente el tipo-p, y el otro, generalmente el tipo-n de colector-convertidor [1]. El primero genera a los portadores de carga, electrones y huecos en exceso, con respecto a su concentración de equilibrio debido a la absorción de fotones; mientras que el segundo crea el campo eléctrico interno, ya que este material tiene portadores de carga mayoritarios negativos, a diferencia de la película absorbidora, necesario para que se produzca el efecto rectificador que ayuda a separar a los portadores y se foto-genera una diferencia de potencial.

La elaboración de un celda solar de estado sólido, requiere del acoplamiento de distintas técnicas de fabricación con una comprensión básica del dispositivo. Además es de un interés fundamental el poder relacionar el rendimiento de la celda con su estructura física, estructura electrónica y propiedades ópticas de los semiconductores para poder evaluar precisamente las contribuciones respectivas del comportamiento de la unión e identificar caminos para mejorar más la eficiencia en la conversión. Por lo tanto, una caracterización detallada de los parámetros del material que forma la unión con sus varios componentes es imperativa.

En los siguientes subcapítulos se describirán a mayor profundidad las propiedades de los materiales semiconductores, así como las técnicas usadas para depositar películas delgadas y formar uniones p-n. También se discutirán la forma y los parámetros que se deben medir en una celda fotovoltaica de película delgada y en sus componentes.

## 1.2. Arreglo atómico de los Materiales

Los materiales están formados por átomos o moléculas que pueden acomodarse de distintas maneras. La manera en que los átomos se acomodan en un material hace que cambien muchas propiedades físicas de este. Suponiendo que se tiene un material puro, es decir, sin ningún tipo de imperfección, el arreglo de los materiales se pueden separar en tres grupos.

### 1.2.1. Orden a corto alcance

Un material tiene este tipo de orden cuando los átomos vecinos están ordenados, es decir, existe cierto ángulo que se repite con respecto a los átomos a su alrededor. Un ejemplo de estos son los vidrios cerámicos y los polímeros, a este tipo de materiales se les conoce también como amorfos.

### 1.2.2. Orden a largo alcance

Estos materiales suelen tener todos sus átomos acomodados de manera periódica, es decir se repiten las posiciones en toda la extensión del material por lo que forman un patrón o rejilla. A este tipo de material se les conoce como cristales.

Una red formada por átomos de un material puede diferir con respecto a otra red, en el espacio entre vecinos, así como en la forma de la rejilla generada por la repetición de las posiciones. El acomodo de los átomos en una red está estrechamente relacionado con los elementos atómicos que forman la red.

En los cristales existe una unidad mínima que se repite periódicamente y que sigue conservando las características generales de toda la red. A esta unidad mínima se le llama **celda unitaria**, al juntar celdas unitarias iguales se puede construir la red entera. Existen 14 tipos de celdas unitarias o **redes de Bravais** agrupadas en 7 sistemas cristalinos. Los puntos de la red son átomos y están localizados en la esquinas de las celdas unitarias, y en algunos casos, en medio de las caras y en medio de la celda. Algunas de las características de las celdas unitarias se mencionan a continuación:

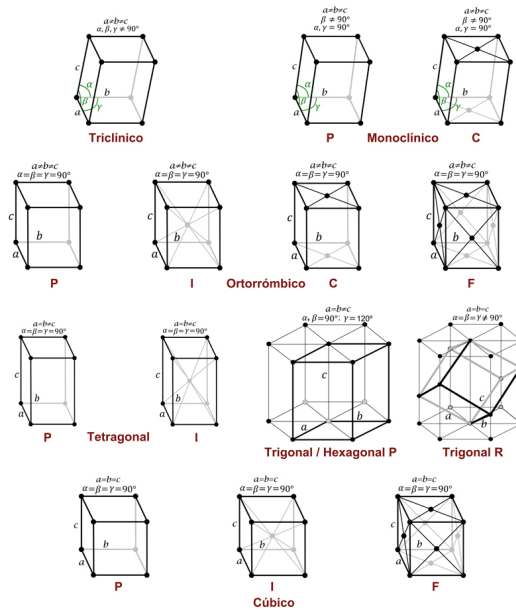


Figura 1.1: Redes de Bravais o 14 celdas unitarias agrupadas en los siete sistemas cristalinos

**Parámetro de red** Es la distancia que existe entre vértices de la celda unitaria y esta puede variar dependiendo de la posición, por lo que se deben tomar ejes cartesianos con ángulos fijos entre sí, estos pueden variar dependiendo del tipo de red. Los parámetros de red normalmente se denominan como  $a_0$  y se mueve a lo largo,  $b_0$  se mueve a lo ancho y  $c_0$  que se mueve verticalmente. La red más sencilla de describir es la cúbica ya que sólo se necesita el parámetro  $a_0$ , porque todos los parámetros son iguales y el ángulo entre los ejes es de  $90^\circ$ , en los tres ejes. El caso contrario es la celda triclínica ya que se requieren de los tres parámetros y de tres distintos ángulos para poder describirla. En la figura 1.1 se muestran las 14 redes de Bravais donde se pueden observar sus principales características.

Algunas otras características importantes del material son el número de átomos por celda unitaria, el número de coordinación, factor de empaquetamiento y la densidad. El número de átomos por celda unitaria se calcula al suponer esferas duras que están en contacto y que llenan, hasta donde es posible la celda, se calcula el volumen de estas esferas dentro de la celda unitaria y se suma. El número de coordinación es el número mayor de primeros vecinos en una celda unitaria, simplemente hay que contar directamente y ya. El factor de empaquetamiento es la fracción de espacio ocupada por átomos en la celda unitaria, suponiendo que los átomos son esferas sólidas. La densidad  $\rho$  de un material cristalino se calcula usando la siguiente ecuación

$$\rho = \frac{(\text{átomos por celda})(\text{masa atómica})}{(\text{volumen de la celda unitaria})(\text{número de Avogadro})}. \quad (1.1)$$

### 1.2.3. Direcciones, planos y distancia interplanar en la celda unitaria

Sólo las celdas cúbicas tienen los mismos parámetros de red, el resto de las redes de Bravais tienen distintos parámetros, esto hace que ciertas direcciones sean más

importantes que otras, por ejemplo, los metales se deforman hacia donde la densidad lineal es mayor, y por ésta razón es importante poder distinguir las direcciones. Los **índices de Miller** se usan para conocer las direcciones y las posiciones de los átomos en la celda unitaria. El procedimiento usado para obtener los índices de Miller para direcciones es el siguiente:

1. Primero se obtienen las coordenadas de cualquiera dos puntos en la dirección deseada.
2. Se restan las coordenadas del punto final menos el punto inicial.
3. Reduzca las fracciones hasta obtener los mínimos enteros.
4. Encierre los números obtenidos, sin coma que separe en corchetes cuadrados [ ]. En caso de obtener un número negativo, coloque una barra sobre el número.

Se debe tomar en cuenta que los múltiplos enteros de un índice de Miller representan la misma dirección, es decir [100] es igual a [200]. También ciertos grupos de direcciones son equivalentes, en un sistema cúbico, la dirección [100] es equivalente a [010], ya que no existe diferencia en los parámetros de red. Nos podemos referir a grupos de direcciones equivalentes como **familias de direcciones**, para referirnos a ellas se utilizan  $\langle \rangle$ .

Para obtener los planos de una celda unitaria debemos de seguir una receta, parecida a la que se aplicó en el caso de las direcciones, a continuación enumeramos los pasos a seguir.

1. Identificar los puntos en donde el plano corta a los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Si el plano pasa a través del origen, el plano tendrá que moverse.
2. Se toman los recíprocos de las intersecciones.
3. Se eliminan las fracciones sin reducir a los números enteros.
4. El resultado se coloca entre paréntesis ( ) sin comas y en caso de ser negativos se coloca una barra sobre el número.

Cuando se habla familias de planos, los índices se escriben usando paréntesis en forma de llave { }. Contrario al caso de las direcciones, los planos y sus múltiplos no son idénticos, esto es debido a la densidad planar o de área, que suele ser distinta en diferentes lugares de la celda unitaria. Pero el plano y su negativo sí son idénticos, otra vez, al revés de las direcciones cristalográficas. En los sistemas cúbicos una dirección perpendicular a un plano tienen los mismos índices.

La distancia entre dos planos de átomos paralelos adyacentes con los mismos índices de Miller se define como **distancia interplanar**  $d_{hkl}$ . Esta distancia se calcula dependiendo del sistema cristalino, en el caso de los materiales donde los ángulos entre los ejes son agudos, la distancia interplanar se calcula así :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a_0^2}{h^2} + \frac{b_0^2}{k^2} + \frac{c_0^2}{l^2}} \quad (1.2)$$

donde  $a_0$ ,  $b_0$  y  $c_0$  son los parámetros de red y  $h$ ,  $k$  y  $l$  representan los índices de Miller de los planos adyacentes en cuestión.

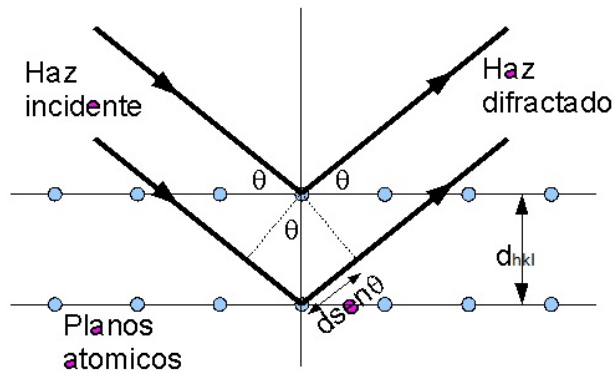


Figura 1.2: Difracción de rayos X sobre un cristal

#### 1.2.4. Difracción de rayos X

En el caso de tener un material que sea un cristal, entonces se puede obtener información de la estructura cristalina utilizando difracción de rayos X. La difracción consiste en la incidencia de radiación electromagnética monocromática y con una longitud de onda cercana a la separación entre los átomos, sobre un material cristalino. La interacción entre los rayos X y el material genera ondas reflejadas, transmitidas y absorbidas en el material. Parte de la radiación que es reflejada se aniquila debido a la interferencia destructiva en el material, otra parte choca con los átomos y son reflejados con el mismo ángulo de salida, dependiendo del arreglo atómico del material, así que esta radiación reflejada en cierto ángulo muestra una interferencia constructiva, por lo que la intensidad de la reflexión aumenta 1.2. Existe una ecuación conocida como la **ley de Bragg** [19] que nos muestra cuando es que existe esta interferencia constructiva, a continuación se muestra

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta) \quad (1.3)$$

donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz difractado,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y el incidente.

Existen dos tipos de cristales, los monocristales y los policristales. Los monocristales son aquellos en que todos los átomos están acomodados de la misma manera en la extensión entera del material. En caso de los policristales existe un orden específico, pero los átomos cambian de dirección a lo largo del material, por lo que se forman islas o granos con el mismo tipo de red pero con distintas orientaciones. En ambos casos, cuando se aplica radiación de rayos X con una longitud de onda conocida, se puede ver un difractograma claro, que nos da información de la distancia interplanar y al final del tipo de red del material. Esta técnica es muy necesaria y apreciada porque nos sirve para poder identificar y catalogar a los materiales, ya sean en polvos, películas delgadas o materiales en bulto.

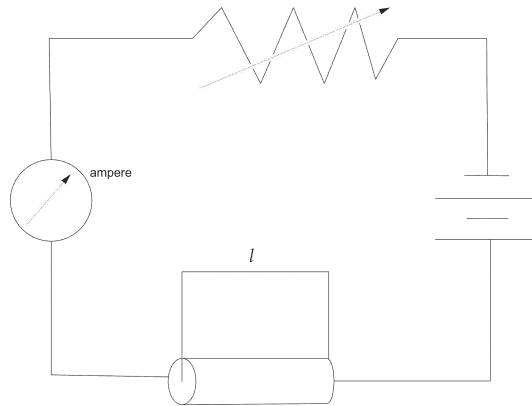


Figura 1.3: Representación esquemática de un aparato para medir la resistividad eléctrica

### 1.3. Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas de un material son aquellas respuestas que se observan o se miden, en el material, al aplicar un campo eléctrico. En esta sección hablaremos de las propiedades o fenómenos más reconocidos, como es la conducción eléctrica, que muestra el mecanismo de conducción de electricidad por el movimiento de electrones o iones, así como la estructura de bandas de energía de un material, que cambia la habilidad de conducción en un material.

#### 1.3.1. Ley de Ohm y Conductividad eléctrica

Una de las características más importantes de un material es la facilidad con la que se transmite una corriente eléctrica. La ley de Ohm muestra como se relaciona la corriente  $I$  con un voltaje aplicado  $V$  de la siguiente manera [76]:

$$I = (1/R)V \quad (1.4)$$

donde  $R$  es la resistencia del material por donde la corriente pasa. Las unidades para  $V, I$  y  $R$  respectivamente son Volt (V), Amper (A) y Ohm ( $\Omega$ ). En general, la resistencia eléctrica de un material es directamente proporcional a su longitud e inversamente proporcional al área de la sección transversal. La constante de proporcionalidad se llama resistividad y se simboliza por la letra  $\rho$ . Así, se tiene que:

$$R = \rho \frac{l}{\varsigma} \quad (1.5)$$

donde  $l$  es la distancia entre dos puntos en los cuales se mide el voltaje, y  $\varsigma$  es el corte transversal del área perpendicular a la dirección de la corriente. Las unidades de  $\rho$  son ohm-metro ( $\Omega \bullet \text{m}$ ). De las expresiones anteriores podemos obtener la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{V\varsigma}{Il} \quad (1.6)$$

En la figura 1.3 se muestra un diagrama esquemático de un arreglo experimental para medir la resistividad eléctrica.

Otra forma de especificar el carácter del material es utilizando la conductividad eléctrica  $\sigma$ , este parámetro es simplemente el inverso de la resistividad y nos indica la facilidad con la que el material es capaz de conducir una corriente eléctrica:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1.7)$$

las unidades de  $\sigma$  son las recíprocas de  $\Omega \bullet m$ , es decir,  $(\Omega \bullet m)^{-1}$ .

La ley de Ohm también se puede expresar como [76]

$$J = \sigma \epsilon \quad (1.8)$$

en la cual  $J$  es la densidad de corriente, es decir, la corriente por unidad de área  $I/A$ , y  $\epsilon$  es la intensidad del campo eléctrico, definida como la diferencia del voltaje entre dos puntos dividida entre su separación, es decir,

$$\epsilon = \frac{V}{l} \quad (1.9)$$

Los materiales sólidos muestran un gran intervalo de conductividades eléctricas, extendiéndose cerca de 27 ordenes de magnitud, esto es bastante raro en otros parámetros por lo que podría ser de los únicos con tanta variación. Como se mencionó anteriormente, los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a que tanto conducen una corriente eléctrica, esta clasificación se divide en tres: conductores, semiconductores y aislantes. los metales son buenos conductores, típicamente la conductividad es del orden de  $10^7(\Omega \bullet m)^{-1}$ . En el otro extremo hay materiales con conductividades muy bajas, con intervalos de entre  $10^{-10}$  y  $10^{-20}(\Omega \bullet m)^{-1}$ . Los materiales con conductividades intermedias están en el intervalo de  $10^{-6}$  a  $10^4(\Omega \bullet m)^{-1}$  y son conocidos como semiconductores.

### 1.3.2. Estructura de Bandas de Energía en Sólidos

En los materiales conductores, semiconductores y mucho aislantes, sólo existe la conducción electrónica y esta depende principalmente del número de electrones disponibles para participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones en los materiales se aceleran en presencia de un campo eléctrico. El número de electrones disponibles para la conducción eléctrica esta relacionado con el arreglo de estados electrónicos o niveles energéticos de cada material, y la manera en que los electrones se acomodan en estos.

Para cada átomo existen niveles energéticos discretos, que pueden ser ocupados por electrones, acomodados en capas y subcapas. Las capas son designadas por números enteros (1, 2, 3, etc.) y las subcapas por letras (s, p, d, y f). Para cada subcapa s, p, d y f hay 1, 3, 5 y 7 estados energéticos respectivamente. Lo electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados con menores energías, cada estado contiene dos electrones con espín opuesto, de acuerdo al principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa el arreglo de los electrones dentro de los estados permitidos.

Un sólido podría considerarse, en un principio, como un número grande de átomos separados inicialmente, y subsecuentemente atraídos y enlazados para formar un arreglo atómico ordenado, como en los materiales cristalinos. Cuando las distancias

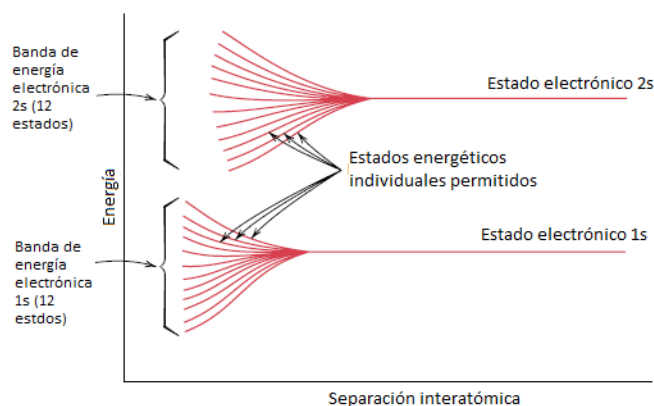


Figura 1.4: Separación interatómica vs energía (tomada de la referencia [19])

de separación son relativamente grandes, cada átomo es independiente del resto y tendrá los niveles energéticos atómicos y la configuración electrónica de un átomo aislado. Sin embargo, cuando los átomos comienzan a acercarse, los electrones son accionados o perturbados por los electrones y núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que, cada distinto estado atómico puede separarse en una serie de estados electrónicos cercanamente separados en el sólido, para formar la conocida banda de energía de los electrones. La extensión de la separación de las bandas depende de la separación entre átomos (Fig. 1.4), y comienza en los estados más externos, ya que estos son los primeros en sentir la perturbación debido a la coalescencia de los átomos. En cada banda los estados energéticos son discretos, sin embargo la diferencia entre los estados adyacentes es extremadamente pequeña. En un espaciamiento en equilibrio, la formación de bandas puede no ocurrir para los estados más cercanos al núcleo (Fig. 1.5b), además pueden existir brechas entre las bandas adjuntas. Normalmente las energías que caen en este intervalo no están disponibles para la ocupación electrónica (Fig. 1.5a).

El número de estados en cada banda será igual al total  $N$  de átomos, de todos los estados que contribuyen. Por ejemplo, una banda  $s$  tendrá  $N$  estados, y una banda  $p$  tendrá  $3N$  estados. Con respecto a la ocupación, cada estado energético puede acomodar dos electrones, lo cuales tendrán espín contrario. Además, las bandas tendrán los niveles energéticos de los átomos aislados, por ejemplo, la banda de energía  $4s$  en el sólido contendrá aquellos estados atómicos  $4s$  de los átomos aislados. Por supuesto que existirán bandas vacías y posiblemente bandas parcialmente ocupadas.

Las propiedades eléctricas de un material sólido son la consecuencia de su estructura de bandas de energía, esto es, el arreglo de las bandas electrónicas externas y la forma en que los electrones llenan a estas. De acuerdo a esto, la banda que contiene a los electrones con la mayor energía en su estado base se le conoce como **banda de valencia**; la **banda de conducción** tiene una mayor energía, y suele encontrarse virtualmente desocupada por electrones en la mayoría de las ocasiones.

Existen cuatro posibles tipos de estructura de bandas a una temperatura de 0 K. En la figura 1.6a se muestra la banda de valencia parcialmente llena de electrones. La energía correspondiente al máximo nivel energético ocupado a 0 K se le llama



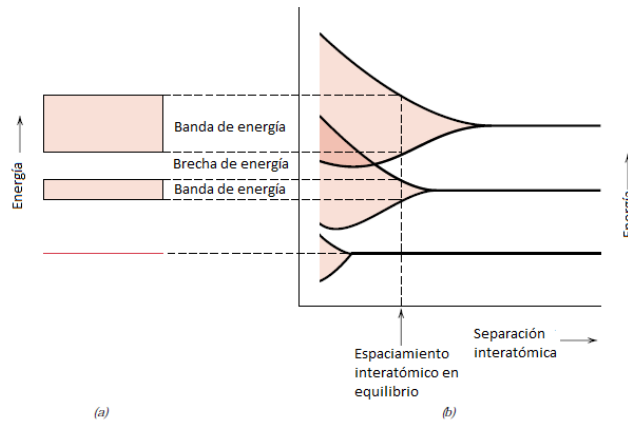


Figura 1.5: (a) Representación de la estructura de bandas de energía planas para un material sólido con una separación interatómica en equilibrio. (b) Formación de bandas electrónicas en función de la separación entre átomos (tomada de la referencia [18])

**energía de Fermi**  $E_F$ , como se observa en la figura. Esta estructura de bandas energéticas corresponde a algunos metales que sólo tienen un sólo electrón de valencia  $s$ , como el cobre. Cada átomo de cobre tiene un electrón en el nivel  $4s$ . Para un sólido con  $N$  átomos, la banda  $4s$  es capaz de acomodar  $2N$  electrones, por lo que sólo la mitad de la banda se encuentra llena.

Para la segunda estructura de bandas, también encontrada en los metales 1.6b, la banda de valencia esta llena pero se traslapa con la banda de conducción, si no existiera este traslape, la banda de conducción estaría vacía. El Magnesio tiene este tipo de estructura de bandas, y cada átomo tiene dos electrones de valencia en la capa  $3s$ , en el caso del sólido, las bandas  $3s$  y  $3p$  se traslapan. Suponiendo una temperatura de  $0\text{ K}$ , la energía de Fermi es tomada como la energía debajo de los últimos niveles desocupados, y para  $N$  átomos hay  $N$  estados que están llenos con dos electrones por estado.

Las últimas dos estructuras de bandas son similares, en cada caso, todos los estados de valencia de los electrones están completamente llenos con electrones. Sin embargo, no hay ningún traslape entre estos y la banda de conducción. Por esta razón es que se forma un brecha en la banda de energía, entre la banda de conducción y la de valencia. para materiales muy puros, no existen estados energéticos en esta banda, por lo que los electrones no podrán colocarse en ella. La diferencia entre las estructuras de banda observadas, se encuentra en la magnitud de la brecha de la banda de energía. Para materiales considerados como aislantes, la brecha es relativamente amplia 1.6c, para los semiconductores, la brecha tiende a ser estrecha 1.6d. La energía de Fermi para estas dos estructuras de bandas se encuentra dentro de la brecha de energía, muy cerca del centro.

### 1.3.3. Movilidad electrónica

Cuando un campo eléctrico es aplicado, una fuerza es ejercida sobre los electrones libres, como consecuencia de esto, todos ellos experimentan una aceleración en

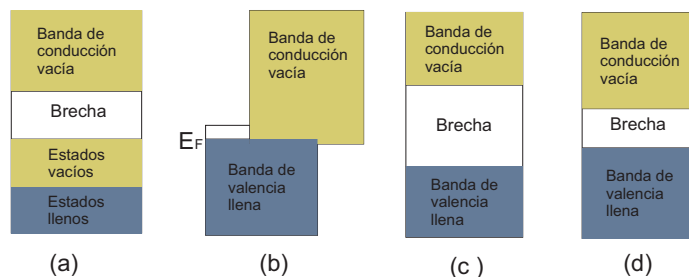


Figura 1.6: Posibles variaciones de la estructura de bandas en sólidos de los electrones a  $0\text{K}$ . (a) La estructura de bandas electrónicas encontrada en metales como el cobre. (b) La estructura de bandas electrónicas en metales como el magnesio. (c) La estructura de bandas electrónicas de los aislantes. (d) La estructura de bandas electrónicas encontrada en los semiconductores.

dirección opuesta al campo eléctrico. De acuerdo a la mecánica cuántica, no existe interacción entre la aceleración de electrones y átomos en una red cristalina de átomos perfecta. Bajo estas circunstancias, todos los electrones libres deben acelerarse mientras que un campo eléctrico es aplicado, con lo cual, la corriente eléctrica debería aumentar conforme pasa el tiempo. Sin embargo, sabemos que la corriente alcanza un valor constante poco después de aplicar un campo eléctrico, indicando que podría existir una "fuerza de fricción", la cual actúa en contra de la aceleración debida al campo eléctrico externo. Esta fuerza de fricción resulta de la dispersión de los electrones debido a las imperfecciones en la red cristalina, vacancias, átomos intersticiales, dislocaciones, e incluso las vibraciones térmicas de los átomos en la red. Cada evento de dispersión causa cierta pérdida de energía cinética en los electrones y el cambio en la dirección del movimiento. Sin embargo, algunos electrones en la red continúan moviéndose en la dirección opuesta al campo y este flujo de carga es la corriente eléctrica.

El fenómeno de dispersión se manifiesta como la resistencia al paso de la corriente eléctrica. Muchos parámetros son usados para describir la extensión de la dispersión, estos incluyen la velocidad de deriva y la **movilidad** de un electrón. La velocidad de deriva  $v_d$  representa la velocidad promedio del electrón en la dirección de la fuerza aplicada por el campo eléctrico, esta es directamente proporcional al campo eléctrico de la siguiente manera:

$$v_d = \mu_e \epsilon \quad (1.10)$$

La constante de proporcionalidad  $\mu_e$  se le conoce como la movilidad del electrón, la cual es una indicación de la frecuencia de dispersión de eventos, sus unidades son  $[m^2/V \cdot s]$ .

La conductividad  $\sigma$  de la mayoría de los materiales puede expresarse como

$$\sigma = n|e|\mu_e \quad (1.11)$$

donde  $n$  es el número de electrones libres o de conducción por unidad de volumen, y  $|e|$  es el valor absoluto de la carga del electrón. Además la conductividad eléctrica es proporcional a la cantidad de electrones libres y la movilidad del electrón.

### 1.3.4. Semiconductores

La conductividad eléctrica en los materiales semiconductores suele ser menor que en los metales, sin embargo, tienen características únicas que los vuelven muy útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de impurificaciones. Los **semiconductores intrínsecos** son aquellos en los que el comportamiento eléctrico se basa en la estructura eléctrica inherente al material puro. Cuando las características eléctricas del material no sólo dependen de los átomos inherentes sino también de las impurificaciones, entonces al material se le conoce como **semiconductor extrínseco**.

#### Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos están caracterizados por su estructura electrónica de bandas calculada a una temperatura de 0 K (ver figura 1.6d), la cual tiene a la banda de valencia completamente llena, separada de la banda de conducción vacía por una brecha prohibida de energía de hasta 4 eV. Estos materiales pueden ser elementos puros, como el silicio (Si) y el germanio (Ge), ambos se encuentran en el grupo IVA de la tabla periódica y tienen enlaces covalentes. También se pueden formar compuestos semiconductores intrínsecos, que se pueden encontrar al unir elementos de diferentes grupos, como es el caso de los grupos IIIA-VA, IIB-IVA, IVA-VIA, etc. Al ir separando los elementos del compuesto respecto a su posición en la tabla periódica, los enlaces atómicos comienzan a volverse iónicos y la brecha de energía del semiconductor aumenta.

En los semiconductores intrínsecos, para cada electrón excitado que pasa de la banda de valencia a la de conducción, existe un **hueco** formado por la vacancia dejada. Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición del hueco dentro de la red cristalina se moverá en dirección del campo aplicado, esto es debido a que cada vez que un electrón de la red se coloque en esa posición dejará otro espacio, lo cual se puede interpretar como si el hueco se moviera hacia el polo positivo del campo. Este proceso se repetirá hasta que un electrón libre tome el espacio dejado. Debido a la naturaleza del hueco, se puede afirmar que su carga eléctrica tiene la misma magnitud que la del electrón pero carga positiva ( $+1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ ). Además, en los semiconductores los electrones y los huecos son dispersados por imperfecciones en la red.

En un semiconductor intrínseco la densidad de electrones  $n_0$  es igual a la densidad de huecos  $p_0$ , es decir,  $n_0 = p_0 = n_i$ . En el caso del silicio, la concentración de portadores de carga intrínseca a temperatura ambiente es del orden de  $10^{18}$ .

**Conductividad Intrínseca** Por lo explicado anteriormente, sabemos que existen dos tipos de portadores de carga, unos negativos (electrones) y otros positivos (huecos), por esta razón se debe modificar la ecuación 1.11, y de esta forma tomar en cuenta la conducción por huecos. Entonces, la ecuación de conductividad para un semiconductor intrínseco es [19]:

$$\sigma = n_0|e|\mu_e + p_0|e|\mu_h \quad (1.12)$$

donde  $p$  es el número de huecos por metro cubico y  $\mu_h$  es la movilidad de los

huecos. La magnitud de  $\mu_h$  siempre es menor que  $\mu_e$  para los semiconductores. Para los semiconductores intrínsecos, cada electrón promovido a la banda de conducción deja un hueco por lo que,

$$n_0 = p_0 \quad (1.13)$$

sustituyendo en la movilidad, obtenemos que

$$\sigma = n_0|e|(\mu_h + \mu_e) = p_0|e|(\mu_h + \mu_e) \quad (1.14)$$

### Semiconductores extrínsecos

Casi todos los semiconductores comerciales son extrínsecos, es decir que su comportamiento eléctricos es determinado por las impurificaciones que aumentan los electrones o los huecos. Por ejemplo, una concentración de impurificaciones de  $10^{14}$  es suficiente para volver el silicio un material extrínseco a temperatura ambiente.

**Semiconductor extrínseco tipo-n** El típico ejemplo de un semiconductor extrínseco es el caso del silicio, que intrínseco tiene propiedades eléctricas distintas al impurificado, ya sea para obtener exceso de huecos o electrones. El Si tiene cuatro electrones de valencia, y cada uno de ellos forma un enlace con otros átomos de Si. Ahora, si sustituimos un átomo de silicio por alguno que tenga cinco electrones de valencia, como es el caso del fósforo (P), entonces existirá en la red un electrón de más, ya que la energía de enlace suele ser relativamente pequeña (0.01 eV) el electrón se comportará como uno libre. Si repetimos esta operación, digamos  $10^{12}$  veces, entonces tendremos un semiconductor tipo-n, es decir, un semiconductor que gracias a la "donación" del fósforo tiene un exceso de carga negativa.

Los estados donadores en las bandas de energía suelen estar justo por debajo de la banda de conducción del semiconductor intrínseco. A temperatura ambiente, la energía térmica disponible es suficiente para excitar un número grande de electrones de los estados donadores, además algunas transiciones ocurren entre la banda de valencia y la banda de conducción, pero a un grado despreciable. Después de impurificar el material, ya no hay la misma cantidad de electrones que de huecos, por lo que la conductividad cambia de la siguiente manera,

$$\sigma = n|e|\mu_e. \quad (1.15)$$

**Semiconductor extrínseco tipo-p** Regresando al típico caso del silicio, el efecto opuesto es producido por la adición de elementos que, en lugar de tener más electrones, se busca tener más huecos, esto se lograría al introducir átomos del grupo IIIA de la tabla periódica, como el boro o el galio. En este caso ocurre lo contrario al átomo de fósforo, se forman enlaces covalentes alrededor de cada uno de estos átomos, pero a uno de ellos les falta un electrón, esta deficiencia puede verse como un hueco. Como en el caso anterior, se puede repetir el proceso de sustitución unas  $10^{12}$  veces, y de esta manera obtendremos un semiconductor extrínseco tipo-p, debido a los estados "aceptores" o falta de enlaces introducidos, lo que genera una carga positiva.

Los estados aceptores en las bandas de energía se encuentran justo encima de las bandas de valencia. Los huecos son utilizados por los electrones, que son bastante menos, para moverse y a temperatura ambiente, la energía térmica disponible es

suficiente para lograr que los electrones no queden atrapados en los huecos. Debido a la mayor concentración de huecos en el material, los electrones pueden ser despreciados para calcular la conductividad, por lo que esta sería

$$\sigma = p|e|\mu_h \quad (1.16)$$

En los semiconductores extrínsecos, un número grande de portadores de carga (ya sean electrones o huecos) son creados a temperatura ambiente por la energía térmica disponible. Como consecuencia de esto, existen materiales extrínsecos con conductividades eléctricas relativamente altas a temperatura ambiente, muchos de estos materiales están diseñados para equipos electrónicos para operarse en estas temperaturas.

## 1.4. Propiedades Ópticas

Al hablar de propiedades ópticas de un material, nos referimos a la interacción de éste con las ondas electromagnéticas. Esta interacción suele ser explicada por tres procesos distintos: transmisión, absorción y reflexión. En este capítulo se explicará a grandes rasgos que es la radiación de ondas electromagnética y sus interacciones con la materia.

### 1.4.1. Radiación electromagnética

De acuerdo a la óptica, la radiación electromagnética es la radiación fotónica, es decir, el movimiento de los fotones en un medio. Ahora podemos decir que un fotón es una unidad mínima o cuanto que consiste en un campo eléctrico y uno magnético que se mueven en el tiempo en forma de onda, pero siempre permanecen perpendiculares entre sí, como se muestra en la Figura 1.7. Este fotón tiene una energía asociada, la cual se calcula usando la frecuencia de las ondas o la longitud de onda y la constante de Planck que es la manera en que se expresa la cuantificación de la energía en este caso. Así que la ecuación que se usa para calcular la energía de un fotón es [19]:

$$E_{ph} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.17)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia y  $\lambda$  la longitud de onda del fotón,  $c$  es la velocidad de la luz y  $h$  es la constante de Planck. Sustituyendo los valores de  $h$  y  $c$  se tiene que:

$$E_{ph} = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} eV \quad (1.18)$$

El espectro electromagnético de radiación va desde las ondas de radio, con una longitud de onda de hasta  $10^5$  m, pasa por el infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos-x y termina en los rayos- $\gamma$  que tienen una longitud de onda promedio de  $10^{-12}$  m. Este espectro se muestra en la figura 1.8.

La luz visible se encuentra dentro de una banda muy estrecha que va desde los 400 nm hasta los 700 nm. La longitud de onda esta estrechamente relacionada con el color que percibimos, así que el violeta tiene una longitud de onda asociada de 400 nm, mientras que el verde y el rojo están en 500 y 650 nm respectivamente.

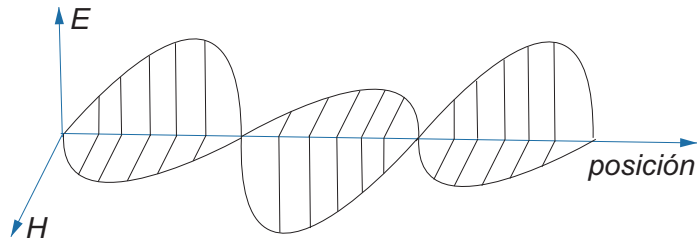


Figura 1.7: Onda electromagnética con un campo eléctrico E y magnético H

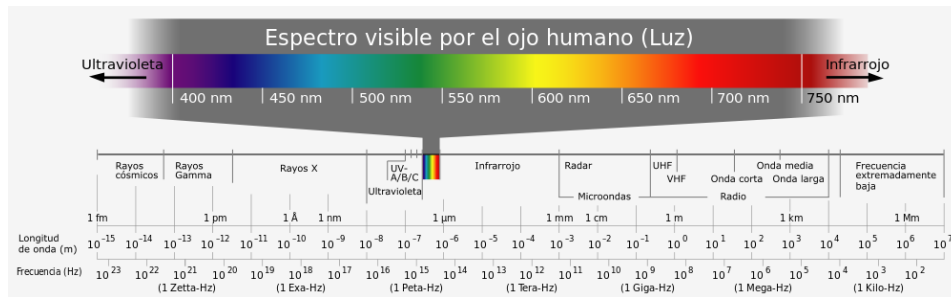


Figura 1.8: Espectro electromagnético de los fotones (tomada de la referencia [72])

Toda la radiación electromagnética viaja a través del vacío con la misma velocidad, esta es conocida como la velocidad de la luz “c” la cual es  $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ . Esta velocidad esta relacionada con la permitividad eléctrica del vacío  $\epsilon_0$  y con la permeabilidad magnética del vacío  $\mu_0$  de la siguiente manera

$$C = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (1.19)$$

#### 1.4.2. Interacción de la luz con la materia

Sucedan varias cosas cuando la luz se mueve de un medio a otro, parte de la radiación de la luz puede ser transmitida a través del medio, otra parte puede ser absorbida y otra parte más puede reflejarse en la interfase entre los dos medios. La intensidad del rayo incidente  $I_0$  en el primer medio debe ser igual a la suma de las intensidades transmitidas ( $I_T$ ), reflejadas ( $I_R$ ) y absorbidas ( $I_A$ ) en el segundo medio, es decir

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (1.20)$$

La intensidad de la radiación expresada en watts por metro cuadrado corresponde a la energía transmitida por unidad de tiempo a lo largo de la unidad de área que es perpendicular a la dirección de propagación. Otra forma de expresar la ecuación anterior es

$$T + R + A = 1 \quad (1.21)$$

donde T, R y A representan respectivamente la transmitancia ( $I_T/I_0$ ), reflectancia ( $I_R/I_0$ ) y absorbancia ( $I_A/I_0$ ), o las fracciones de la luz incidente que son transmitidas, reflejadas y absorbidas por el medio o material. La suma es igual a alguno de los anteriores ya que la luz sólo sufre alguna de las tres propiedades.

Los materiales que son capaces de transmitir luz con una reflexión y absorción pequeña se les denomina materiales transparentes ya que se puede ver a través de ellos. Los materiales translucidos son aquellos en los que la luz se transmite difusa, esto significa que la luz es dispersada en el interior al grado que, al salir, ya no es distinguible la fuente de luz vista a través del material. Aquellos materiales donde la absorción en particular, pero también la reflexión de la luz visible es mucho mayor a la luz transmitida se les llaman materiales opacos.

Los materiales conductores en bulto son opacos en todo el espectro visible, ya que toda la luz es absorbida o reflejada. Por otro lado, los materiales aislantes eléctricamente pueden ser transparentes, además, los materiales semiconductores pueden ser transparentes, translúcidos y opacos.

### 1.4.3. Transiciones Electrónicas

Para comenzar a hablar de las transiciones electrónicas debemos suponer condiciones ideales, esto con la idea de poder simplificar los mecanismos que dan lugar a éstas. Comencemos imaginando un átomo aislado, en el cual puede existir absorción y emisión de fotones debido a la interacción con los electrones, los cuales pueden cambiar de nivel energético, ya sea hacia uno mayor (absorción) o menor (emisión). El cambio en la energía experimentada por el electrón  $\Delta E$  depende de la energía del fotón absorbido o emitido, esto es

$$\Delta E = h\nu \quad (1.22)$$

debido a que la energía del electrón es discreta, es decir, sólo puede ocupar ciertos niveles energéticos, sólo podrá interactuar con ciertas frecuencias de las ondas electromagnéticas o luz.

Un electrón excitado no puede quedarse en este estado un tiempo indefinido ya que todo sistema tiende a su estado de equilibrio, por lo que el electrón decaerá a su estado base, esto puede suceder de muchas maneras, y emitirá un fotón con la frecuencia especificada usando la ecuación anterior, esto se debe a la ley de conservación de la energía.

Las transiciones electrónicas de los electrones que se dan dentro de un material cristalino son afectadas por el potencial de todos los átomos del cristal y, por lo tanto, las energías permitidas dentro del cristal son muy diferentes a aquellas que se encuentran en un átomo aislado. En los semiconductores se tiene una brecha de energía prohibida que separa las bandas de valencia y conducción que, a diferencia del modelo simplificado de bandas planas, el valor energético de la banda depende de la densidad de electrones que existe en las direcciones cristalográficas de la estructura cristalina del material. En algunos casos, la menor separación entre la banda de valencia y de conducción se encuentra en la misma dirección cristalográfica, a éste tipo de configuración se le conoce como brecha de energía directa. Cuando la brecha de menor energía no tiene la mismas direcciones cristalográficas se le conoce como brecha de energía indirecta. En la figura 1.9 se muestra esquemáticamente la diferencia entre una brecha de energía directa y una indirecta.

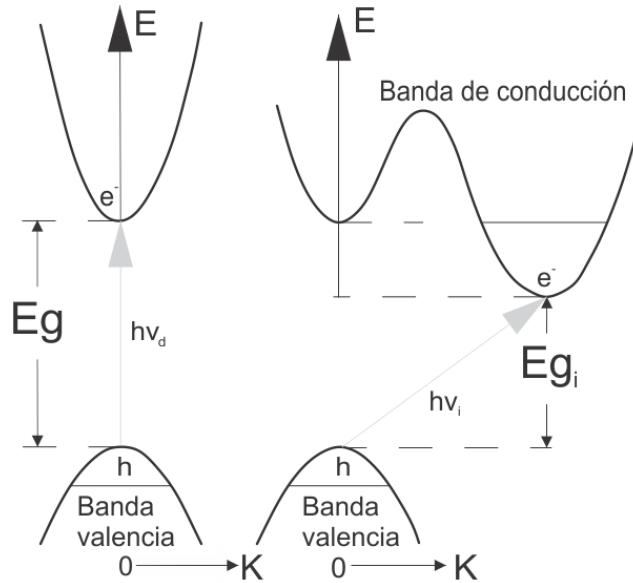


Figura 1.9: Brechas de energía directas e indirectas en un material semiconductor.

#### 1.4.4. Refracción

la refracción puede ser definida cuando sucede que la luz es transmitida al interior de un material transparente y su velocidad decrece debido a las múltiples reflexiones internas, esto trae como resultado un doblamiento en la interfase. El **índice de refracción**  $n$  de un material se define como la razón entre la velocidad de la luz en el vacío  $c$  y la velocidad en el medio  $v$ , es decir

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.23)$$

La magnitud de  $n$  dependerá de la longitud de onda de la luz. Este efecto se puede observar cuando luz blanca incide en un prisma y esta se separa o dispersa, en los colores conocidos, dentro del prisma debido a la diferente longitud de onda. Así que que el índice de refracción no solo afecta la trayectoria de la luz de acuerdo a su longitud de onda, sino que también afecta la reflexión de la luz en la superficie del material. La velocidad de la luz en el medio se puede calcular por medio de la siguiente ecuación

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (1.24)$$

donde  $\epsilon$  y  $\mu$  son la permitividad y la permeabilidad de la sustancia en cuestión, respectivamente. Usando las dos ecuaciones anteriores podemos calcular de nuevo el índice de refracción

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (1.25)$$

donde  $\epsilon_r$  y  $\mu_r$  son la constante dieléctrica y la permeabilidad magnética relativa, respectivamente. Suponiendo que los materiales en general son muy pocos magnéticos, podemos decir que  $\mu_r \cong 1$ , por lo que tenemos que

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad (1.26)$$



Además para los materiales transparentes, existe una relación entre el índice de refracción y la constante dieléctrica. Para los cristales cerámicos que tienen estructuras cristalinas cúbicas y para el vidrio, el índice de refracción es independiente de la dirección cristalográfica (isotrópica). Por otro lado, los cristales que no son cúbicos tienen una  $n$  anisotrópica, esto significa que el índice de refracción es mayor a lo largo de las direcciones que tienen la mayor densidad de iones.

#### 1.4.5. Reflexión

La reflexión se da cuando las ondas electromagnéticas viajan en un medio y se encuentran con otro que tiene un índice de refracción distinto, parte de esta radiación pasa a través de él y otra es reflejada debido a la dispersión que ocurre en la interfase, incluso aunque ambos medios sean transparentes. La reflectividad  $R$  se puede calcular como la razón de la intensidad reflejada ( $I_R$ ) entre la intensidad total ( $I_0$ , es decir

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.27)$$

Si la luz incide perpendicularmente en la interfase sucede que

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (1.28)$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción de ambos medios. Si la luz incidente no es normal a la interfase,  $R$  dependerá del ángulo de incidencia. Cuando la luz es transmitida del vacío o el aire a un medio sólido  $s$ , entonces

$$R = \left( \frac{n_s - 1}{n_s + 1} \right)^2 \quad (1.29)$$

donde el índice de refracción del aire es casi uno, además de que mientras más grande sea el índice de refracción del sólido, será más grande la reflectividad. Si se quiere minimizar la pérdida de intensidad debido a la reflexión, se pueden agregar películas delgadas como recubrimientos con un índice de refracción menor, como en el caso de los materiales dieléctricos como el fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ).

#### 1.4.6. Absorción

Los materiales que no son metales pueden ser opacos o transparentes a la luz visible, si son transparentes, estos muchas veces parecen tener un color. Esto es debido a que la longitud de onda del color en cuestión puede ser dispersado dentro del material, así como también absorbido generando tres mecanismos de absorción: el primero es la polarización electrónica que es importante en las frecuencias cercanas a la frecuencia de relajación de los átomos que constituyen el material. El segundo y el tercer mecanismo, tienen que ver directamente con la absorción de la luz por los electrones que son excitados y cambian de estado energético, generando una transición, estos mecanismos están íntimamente relacionados con la estructura de bandas de cada material. El segundo mecanismo de absorción es aquel que hace que los electrones salten de la banda de valencia a la banda de conducción en un semiconductor, generando un par electrón-hueco. El tercer mecanismo se relaciona

con las transiciones electrónicas que caen dentro de la brecha prohibida debido a impurificaciones en el material.

La absorción de un fotón puede ocurrir por la excitación de un electrón cercano a la parte más energética de la banda de valencia, que cruza la banda prohibida y se coloca en un estado vacío en la banda de conducción, esto genera un par electrón-hueco que se comportan como partículas libres. Otra vez la energía de excitación es  $\Delta E$  y se relaciona con la frecuencia de un fotón como en la ecuación 1.22, esta excitación sólo funciona si la energía es mayor a la brecha de energía del material, es decir, que

$$E_g < h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.30)$$

Todo material no metálico se vuelve opaco para ciertas longitudes de onda, esto se debe a que a partir de cierta energía en la onda electromagnética, el material comienza a absorber a la onda ya que esta energía es suficiente para provocar que un electrón en la banda de valencia sea excitado y “brinque” la brecha prohibida para colocarse en la banda de conducción. Un ejemplo de esto es el diamante que tiene una brecha prohibida de 5.6 eV, este es opaco a la radiación con una longitud de onda menor a 220 nm, esta longitud se encuentra en la región UV. También puede ocurrir que un material tenga impurificaciones específicas que se encuentren dentro de la banda prohibida y que requieran menos energía para que sus electrones sean promovidos a la banda de conducción, si hacemos un símil entre un río que divide una tierra y alguien que quiere pasar de un lado a otro (electrón), la impurificación sería como una piedra en el río donde la persona puede brincar con un salto de menor energía, para después hacer otro salto, también de menor energía, que le permita llegar a la otra orilla.

La energía electromagnética absorbida por el electrón, haciendo que este se excite, en algún momento y de alguna manera debe de disiparse, esto puede ocurrir de muchas formas. Cuando un electrón regresa de la banda de conducción a la banda de valencia, es decir, regresa a su estado de mínima energía, un fotón es emitido en este proceso de la siguiente manera

$$e^- + h = \Delta E = h\nu, \quad (1.31)$$

donde la  $h$  de la izquierda representa el hueco al que regresa el electrón excitado. También es claro que pueden existir múltiples caminos para que esto pase, como por ejemplo, si suponemos que el electrón tenía mayor energía que la mínima para cruzar la brecha prohibida, pudo primero perder esa energía extra como un fonón (vibración de la red) y desde el estado de menor energía en la banda de conducción pasar a la banda de valencia emitiendo un fotón. También podría decaer al estado energético de una impurificación y después hacerlo a su estado de mínima energía, con lo que existirían dos fotones emitidos de distinta longitud de onda.

La intensidad de la radiación absorbida por la red depende del medio, así como de la trayectoria de la luz incidente. La intensidad de la radiación transmitida ( $I_T^*$ ) continuamente decrece al ir atravesando el medio. Suponiendo cierto espesor  $d$  del medio, la intensidad varía  $x$  moviéndose desde cero hasta  $d$ , esto es

$$I_T^* = I_0^* e^{-\alpha x}, \quad (1.32)$$

donde  $I_0^*$  es la intensidad de la radiación incidente no reflejada y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción ( $cm^{-1}$ ), este coeficiente depende del material y de la longitud de onda

de la radiación incidente. Mientras más grande sea  $\alpha$  mayor será la absorción del material.

#### 1.4.7. Transmisión

Para explicar mejor el fenómeno de absorción, reflexión y transmisión podemos imaginar luz que incide en un material transparente. Si se tiene un rayo de luz con una intensidad  $I_0$  que incide en la superficie del material y que tiene un espesor  $l$  y un coeficiente de absorción  $\alpha$ , la intensidad transmitida en la parte de atrás del material  $I_T$  será [19]

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l}, \quad (1.33)$$

donde  $R$  es la reflectancia, se hace la suposición que el medio es isomorfo, es decir, que el coeficiente de absorción es igual en todo el material.

La fracción de luz incidente que es transmitida a través del material transparente también depende de la absorción y la reflexión. La suma de estos valores, otra vez debe ser igual a uno y  $R$ ,  $A$  y  $T$  también dependen de la longitud de onda de la luz.

#### 1.4.8. Características ópticas en películas delgadas

En el caso de medir las propiedades ópticas de un material a una película delgada se tienen que tomar algunas consideraciones. Si suponemos que tenemos una película con un espesor  $d$  y un índice de refracción  $n_f$ , depositada sobre un sustrato isotrópico, grueso y con un índice de refracción  $n_s$ , se tienen dos tipos de interfases. La primera interfase esta formada por el medio ambiente que tiene un índice de refracción  $n_0$  y la película con un índice de refracción  $n_f$ , la segunda interfase esta formada entre la película delgada con  $n_f$  y el sustrato con el índice  $n_s$ . En caso de tener múltiples reflexiones en ambas interfases y con  $n_0 = 1$  se tiene que, si se considera una onda electromagnética plana en el espectro visible de longitud de onda  $\lambda$  y que incide sobre la película a un ángulo  $\phi$ , la luz reflejada experimentará un cambio de fase  $\delta$  mostrado en la siguiente ecuación [13]:

$$\delta = d \frac{2\pi}{\lambda} n_f \cos \phi, \quad (1.34)$$

usando esta ecuación se puede calcular el valor de la transmitancia y de la reflectancia en función de los índices de refracción y de  $\delta$

$$R = \frac{(1 - n_f^2)(n_f^2 + n_s^2) - 4n_s n_f^2 + (1 - n_f^2)(n_f^2 - n_s^2) \cos 2\delta}{(1 - n_f^2)(n_f^2 + n_s^2) + 4n_s n_f^2 + (1 - n_f^2)(n_f^2 - n_s^2) \cos 2\delta}, \quad (1.35)$$

$$T = \frac{8n_f^2 n_s^2}{(1 - n_f^2)(n_f^2 + n_s^2) + 4n_s n_f^2 + (1 - n_f^2)(n_f^2 - n_s^2) \cos 2\delta} \quad (1.36)$$

Si la absorción en la película es alta, entonces se pueden despreciar las reflexiones múltiples y los índices de refracción complejos, por lo que la transmitancia se puede expresar como

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (1.37)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción. Usando la ecuación anterior podemos obtener el valor del coeficiente de absorción en función de la transmitancia, reflectancia y del espesor de la película usando la siguiente ecuación

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left(\frac{(1-R)^2}{T}\right). \quad (1.38)$$

## 1.5. Depósito de materiales en película delgada

Para hablar del proceso de obtención de películas delgadas se deben de cumplir varios pasos. El proceso de depósito de películas delgadas tiene tres pasos característicos:

1. La creación de las especies atómicas/moleculares/ iónicas.
2. El transporte de las especies a través de algún medio.
3. La condensación, acomodo y crecimiento de las especies sobre el sustrato.

El espesor de una película delgada puede comenzar con materiales de dos dimensiones, con espesores de unos cuantos angstroms, hasta llegar a cientos de micrómetros. De acuerdo al uso que se le va a dar al material es que se pueden utilizar distintos espesores. La técnica utilizada para obtener películas delgadas de cualquier material impacta fuertemente en las propiedades de esta, es decir, si se deposita el mismo material por distintas técnicas las propiedades obtenidas pueden ser muy distintas.

Actualmente existe una gran variedad de técnicas para depositar películas delgadas como pueden ser pulverización catódica (sputtering), depósito por baño químico, electro-depósito, rocío pirolítico neumático (RP) y ultrasónico (RPU), depósito por láser pulsado (PLD), evaporación térmica y por bombardeo electrónico, etc. En general, las técnicas de depósito pueden englobarse en dos categorías: Deposición química a partir de la fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) y deposición física a partir de la fase vapor (PVD por sus siglas en inglés). A continuación explicaremos más a detalle en que consiste cada categoría.

### 1.5.1. Deposición física a partir de la fase vapor

La deposición física a partir de la fase vapor es mejor conocida por sus siglas en inglés PVD. Esta categoría consiste en depositar películas delgadas de una fuente del mismo material a depositar, en este caso, simplemente se evapora o sublima el material y se traslada hasta la superficie del sustrato donde se condensa y comienza a formar una película. Algunas de las técnicas englobadas en esta categoría son evaporación térmica, evaporación por haz electrónico, sputtering, depósito por arco catódico, sublimación de espacio cercano, depósito por láser pulsado, etc. En este trabajo de investigación se utilizó la técnica de sputtering, por lo que a continuación se describirá más a fondo pero sin profundizar detalladamente.

## Pulverización catódica o Sputtering

Las especies a depositar en forma de vapor pueden ser creadas por la expulsión cinética desde la superficie de un material, normalmente colocado en pastillas o “pellets” (nombrado como blanco o cátodo), debido al bombardeo de iones energéticos y no reactivos. El proceso de expulsión conocido como pulverización o sputtering en inglés (de ahora en adelante se usará indistintamente), sucede como resultado del momento transmitido de los iones no reactivos a las especies a depositar, estas son arrancadas del blanco y transportadas hacia donde se encuentra un sustrato, en donde forma una película al condensarse.

El proceso de pulverización tiene características únicas que a continuación se enumeran:

1. Las especies pulverizadas suelen ser predominantemente neutrales y atómicas, sólo un porcentaje de las especies menor de uno esta cargado positiva o negativamente. El grupo de átomos o moléculas también es pequeño y depende de los parámetros de depósito y el material del blanco.
2. El rendimiento del sputtering se define como el número de átomos expulsados por cada ion incidente, este aumenta proporcionalmente a la masa y a la energía de los iones. En la mayoría de los casos, el rendimiento aumenta muy poco cuando se tienen energías de ionización mayores a miles de electrón volts.
3. El rendimiento depende del ángulo de incidencia de los iones, como se muestra en la Figura 1.10), y aumenta como el  $(\cos \theta)^{-1}$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre la normal de la superficie del blanco y la dirección del haz incidente.
4. El rendimiento muestra un comportamiento ondulatorio con una periodicidad relacionada a los átomos de la tabla periódica. Sin embargo, la máxima variación del rendimiento para muchos elementos es de 5, como por ejemplo el  $Ar^+$  da el factor antes mencionado si se le aplica una energía de 1 KeV.
5. El rendimiento de un blanco monocristalino aumenta con la disminución de la transparencia del cristal en la dirección del haz iónico.
6. La energía de los átomos expulsados muestra una distribución de Maxwell, con una larga cola hacia energías altas. El pico de la distribución cambia ligeramente cuando aumenta la energía de los iones, y en promedio es una orden de magnitud mayor a los átomos evaporados térmicamente con la misma tasa de depósito.

La técnica de depósito por sputtering proporciona un control simple y preciso de la tasa de depósito debido a que el número de átomos pulverizados es proporcional al número de iones que impactan el blanco. Sin embargo, el rendimiento de esta técnica es bajo y las corrientes iónicas limitadas, las tasas de depósito de sputtering suelen estar debajo de las de evaporación térmica por dos órdenes de magnitud en condiciones normales. La geometría de los equipos como la del magnetron sputtering logra tener altas densidades de corrientes iónicas ( $\approx 100\text{mA cm}^{-2}$ ), y por lo tanto, altas tasas de depósito ( $\approx 100\text{\AA s}^{-1}$ ). La técnica de sputtering logra obtener películas con buena adherencia, así como materiales de muchos componentes, esto a pesar de consumir mucha energía. En este trabajo de investigación se usó la geometría tipo magnetron.

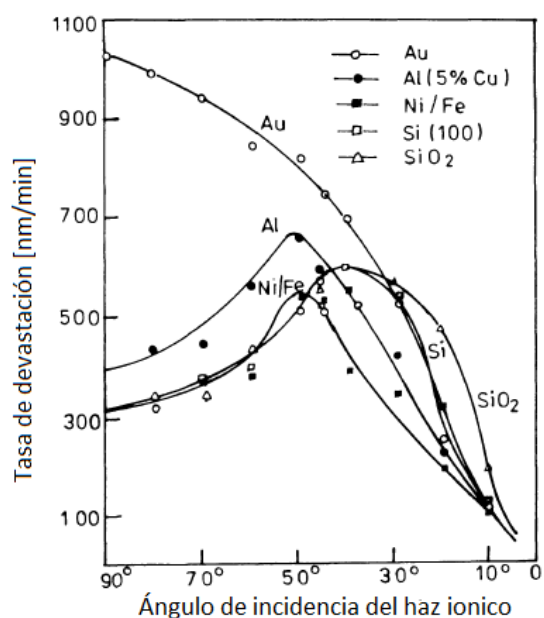


Figura 1.10: Tasa de devastación, para diferentes materiales, como función del ángulo de incidencia (imagen tomada de [13])

### 1.5.2. Deposición química a partir de la fase vapor

A la deposición química a partir de la fase vapor se le conoce por sus siglas en inglés CVD. Esta clasificación engloba a las técnicas que a través de un método químico, es decir, a través de alguna reacción se obtiene el material deseado en película delgada. En este trabajo de investigación se usaron las técnicas de baño químico y rocío pirolítico ultrasónico, estas técnicas serán más discutidas a continuación.

#### Depósito por Baño Químico

El depósito por baño químico engloba distintas rutas para la producción funcional de películas y recubrimientos de distintos tipos, las cuales son depositadas a temperatura relativamente baja, esto se logra al sumergir el sustrato en una solución líquida. Esta solución es acuosa y contiene precursores de las películas a depositar. Para que esta técnica funcione se deben cumplir ciertos aspectos químicos que serán mencionados a continuación.

De acuerdo al principio de solubilidad, en una solución saturada de un compuesto soluble con enlaces débiles, el producto de las concentraciones molares de los iones se le llama producto iónico y es constante a una temperatura dada. Si esta relación no se cumple, entonces no existe equilibrio en la solución, si el producto iónico (PI) excede el producto de la solubilidad (PS) entonces ocurre la precipitación. Si  $PI < PS$  entonces la fase sólida se disolverá hasta que la relación se satisfaga.

Para poder obtener películas delgadas por una reacción controlada ion por ion, es necesario eliminar la precipitación espontánea. Esto se puede lograr al usar precursores estables complejos de los iones metálicos, los cuales proveen un número controlado

de iones libres de acuerdo a una reacción de equilibrio del siguiente tipo

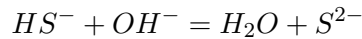
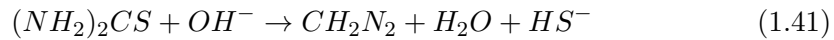


La concentración de iones metálicos libres a cierta temperatura es

$$\frac{[M^{2+}][A]}{[M(A)^{2+}]} = K_i \quad (1.40)$$

donde  $K_i$  se denomina constante de inestabilidad del ion complejo. Al escoger un agente complejo apropiado, la concentración de los iones de metal es controlada por la concentración del agente complejante y la temperatura de la solución.

Si una alta concentración de iones de  $S^{2-}$  existe localmente, de manera que el producto de solubilidad sea excedido, entonces puede ocurrir de manera espontánea precipitación localizada de azufre. Este problema puede solucionarse al generar lenta y uniformemente iones de calcogenuros en toda la solución, esto se logra teniendo tiourea en una solución acuosa alcalina de acuerdo a la siguiente reacción



Se puede utilizar N-N dimetil tiourea en lugar de tiourea, y para el caso del selenio se puede reemplazar la tiourea por selenourea o sus derivados.

## Rocío Pirolítico

La técnica del Rocío pirolítico utiliza una reacción estimulada térmicamente entre grupos de átomos en fase líquido-vapor de diferentes especies químicas para generar una película delgada. Esta técnica fue la más utilizada en este trabajo de investigación y su importancia es mucha ya que se usó para obtener el material absorbedor de la unión p-n. Debido a esta razón la técnica será revisada detalladamente.

Esta técnica consiste en rociar una solución, usualmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos constituyentes del compuesto deseado, hacia un sustrato que se mantiene a temperaturas elevadas. Cuando la gotita rociada alcanza al sustrato ocurre una descomposición pirolítica, debido a la temperatura, y es seguida por una sinterización del compuesto deseado. Los otros productos resultantes se volatilizan y el exceso de solvente escapa en la fase vapor. Cada gotita en donde ocurrió este suceso se convierte en un centro de nucleación en donde los granos cristalinos comienzan a crecer. A medida que los granos crecen comienzan a ocupar toda la extensión del sustrato hasta que se llena y algunos granos cristalinos absorben a otros, es decir, hacen que cambien su dirección cristalina hasta tener la misma.

En la figura 1.11 se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado en este trabajo. Este equipo consta de un nebulizador ultrasónico que, en lugar de generar la nébula o rocío por el esfuerzo cortante de un gas, lo hace al aplicar una vibración ultrasónica generada por un piezoeléctrico que se encuentra en contacto con agua y, el agua a su vez está en contacto con la solución a nebulizar a través de un plástico delgado (nebulización indirecta). Después de generar la nébula, esta es trasladada al reactor (donde se produce la reacción química) a través de un gas de arrastre, que puede ser un gas noble o no reactivo (como el argón o nitrógeno), si lo que se quiere

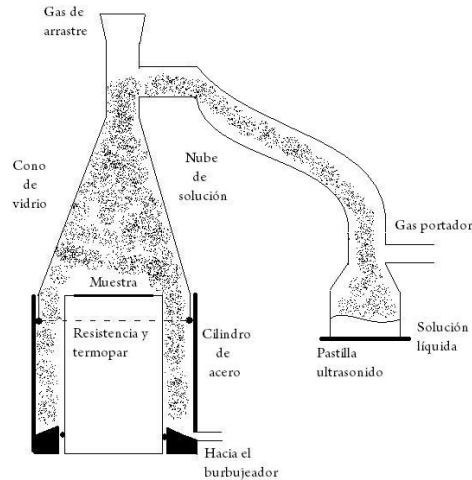


Figura 1.11: Diagrama esquemático del sistema de rocío pirolítico ultrasónico

es fabricar un óxido entonces el gas de arrastre puede ser aire. Cuando la nébula llega al reactor existe otro gas director que “empuja” la nébula hacia el sustrato que se encuentra caliente por estar en contacto con una cama de estaño. El estaño se vuelve líquido a 232 °C y de esta manera se busca que la temperatura sea homogénea en todo el sustrato, ya que el sustrato se coloca sobre la cama de estaño. Cuando comienza a caer la nébula sobre el sustrato ocurre lo que se explicó en el párrafo anterior.

Las condiciones ideales de depósito ocurren cuando el rocío de la solución se acerca al sustrato justo antes de que se seque. En caso de que el rocío se seque antes de llegar al sustrato, la película presenta muy poca adherencia y se vuelve polvorosa, si las gotas que llegan al sustrato son precipitadas, entonces la película crece no homogénea, lo que hace que sea poco adherente en ciertos sitios. En la figura 1.12 se observa como la pirólisis del precursor depende de la temperatura del sustrato, de la distancia a la boquilla e indirectamente del tamaño de gota del rocío, por lo que es muy importante obtener tamaños de gota regulares. Al utilizar ultrasonido para generar una nébula el tamaño de gota es más regular, por lo que la calidad de la película depositada es mejorada con respecto al rocío pirolítico neumático, sin embargo, la distancia a la boquilla no puede ser regulada ya que no hay boquilla, por lo que se debe aumentar o disminuir el flujo de arrastre y el flujo director para obtener resultados similares.

De acuerdo a Banerjee [16], las gotitas de líquido tienden a aplanarse y formar discos al impactar con la superficie del sustrato. La geometría de disco depende del momento y el volumen de la gotita, la temperatura del sustrato, y el balance entre la energía de la superficie dinámica y el proceso térmico. El proceso de depósito es el resultado de varios pasos:

1. La difusión de la gotita en un disco
2. La reacción pirolítica de los precursores
3. La sinterización del compuesto



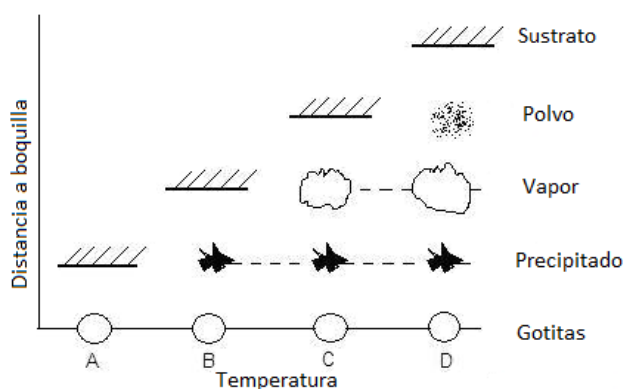


Figura 1.12: Tamaño de gota en función de la distancia a la boquilla

4. La evaporación del solvente
5. La repetición de los procesos anteriores para las siguientes gotas.

Como es de esperarse, hay discos que se superponen al ir pasando el tiempo y por ende el material depositado, como se muestra en la Figura 1.13. Las propiedades microestructurales de la película depositada por esta técnica, así como su cinética de crecimiento son determinadas por la movilidad lateral de las gotitas, la coalescencia y la cinética de sinterización de los grupos cristalinos de discos superpuestos. Al tener este modo de crecimiento se observan las siguientes características:

- No existen vacíos en la película debido al continuo flujo de gotitas que se depositan como discos a una presión constante. Además las películas depositadas por rocío son coherentes y libres de agujeros, incluso a grosores menores a 1000 Å, cuando la temperatura es suficiente para generar una reacción pirolítica completa.
- la microestructura de la película depende sensiblemente de muchas condiciones de depósito, notablemente de la geometría de la cabeza de rocío, gas de arrastre, del patrón y la tasa de flujo del líquido, velocidad de las gotitas, tamaños y geometrías, naturaleza y temperatura del sustrato, la cinética y termodinámica de las reacciones pirolíticas, y el perfil de temperatura durante el proceso de depósito.

Los químicos usados para rocío pirolítico deben cumplir con las siguientes especificaciones:

- Que se descompongan térmicamente, ya que los precursores llevan al elemento que debe sinterizarse por medio de una reacción endotérmica para formar el material deseado en película delgada
- Los materiales sobrantes deben volatilizarse, incluyendo incluyendo la solución, a la temperatura del depósito.

Para un material en película delgada se pueden encontrar varios precursores que cumplan con las especificaciones antes mencionadas, sin embargo, también se deben cumplir los parámetros de depósito para obtener películas de buena calidad.

### Crecimiento en forma de disco

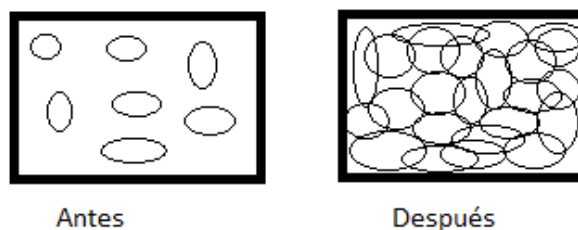


Figura 1.13: Crecimiento en forma de disco

La tasa del crecimiento de la película sobre el sustrato está determinada por la naturaleza topográfica, química y la temperatura del sustrato, la concentración molar así como la naturaleza de los precursores, y los parámetros del depósito. Las tasas de crecimiento pueden ser tan grandes como  $1000 \text{ \AA min}^{-1}$  para películas de óxidos y  $500 \text{ \AA min}^{-1}$  para películas de sulfuros.

En general el proceso de rocío pirolítico afecta la superficie del sustrato, cuando no se quiere que el sustrato forme parte de la reacción se utilizan sustratos neutros como vidrio, cuarzo, cerámica, o se colocan recubrimientos de óxidos, nitruros o carburos. En algunos casos la devastación o “etching” es deseable cuando se deposita, como en el caso del depósito de ciertos óxidos sobre el silicio. En general, los sustratos metálicos no suelen ser aptos para los depósitos por rocío pirolítico.

Generalmente, a temperaturas bajas se obtienen películas opacas y dispersoras. A temperaturas altas, las películas son más delgadas, continuas, duras y con reflexión especular. Además a temperaturas altas, puede ocurrir re-evaporación de las especies aniónicas, llevando a depósitos altos en metal.

Se espera que la composición de la película dependa de la cinética del proceso de rocío y la termodinámica del proceso pirolítico. Las películas estequiométricas de sulfuros y seleniuros, así como las películas casi estequiométricas de óxidos, se obtienen bajo las condiciones apropiadas. La estequiometría de las películas con azufre no varían apreciablemente al variar la proporción metal-azufre en la solución de partida para proporciones desde 1:1 hasta 1:5, pero la microestructura se ve fuertemente influenciada por esta proporción.

La co-pirólisis ha sido utilizada satisfactoriamente para impurificar aleaciones de sulfuros y seleniuros de Cd, Zn y Pb. Para lograr una buena co-pirólisis se deben escoger las sales apropiadas y después rociarlas de la solución común desde una boquilla, o preparar otra solución y rociarla desde otras boquillas. Es importante hacer notar que la composición de la película no está simplemente relacionada con la composición de la solución, de hecho, cada sistema se debe establecer empíricamente. Una extensión de esta técnica es rociar diferentes soluciones secuencialmente y además usar pirólisis secuenciada para obtener películas multi-capas de diferentes materiales, o películas con un gradiente del compuesto a lo largo del espesor.

Podemos concluir que las películas depositadas por rocío pirolítico, en general, tienen fuerte adherencia, son mecánicamente fuertes, no presentan micro agujeros

y son estables con el tiempo y la temperatura. La superficie topográfica de las películas depende de las condiciones del rocío y de la temperatura del sustrato llegando a ser muy rugosas o poco rugosas. Las películas pueden ser amorfas hasta policristalinas, dependiendo de la movilidad de la gotita y de la reactividad de los químicos constituyentes. El tamaño típico de los granos de sulfuros y seleniuros van desde 0.2 a 0.5  $\mu m$ . Los tratamientos térmicos post-depósito generalmente afectan las propiedades eléctricas dominadas por el oxígeno, pero no la microestructura. A temperaturas de horneado mayores a las de depósito o en ambientes reactivos, la recristalización aumenta el tamaño de grano y puede producir efectos de orientación preferencial.

## 1.6. Tipos de Unión

La unión entre dos distintos materiales surge cuando estos entran en contacto íntimo, es decir, se encuentran en contacto directo sin que exista mezcla de ellos y de esta manera se crea una zona entre ambos materiales en donde ocurren fenómenos que se deben explicar tomando en cuenta las propiedades de ambos materiales.

Existen diferentes tipos de uniones ya que cada material tiene distintas características y esto lleva a que su unión se comporte de cierta manera, como el caso de la unión metal-semiconductor, metal-aislante-semiconductor y semiconductor p-semiconductor n.

El uso de modelos teóricos para explicar el comportamiento de la unión metal-semiconductor ha existido desde finales del siglo XIX y se ha obtenido un buen entendimiento de él con los modelos de Schottky, Mott y Bethe. Estos modelos nacieron de la sugerencia de que la barrera de potencial puede formarse por el espacio de cargas estable solamente en el semiconductor, sin tomar en cuenta la capa química en la unión y termina con el modelo de emisión termo-iónica que describe con precisión el comportamiento eléctrico de la unión.

La unión metal-aislante-semiconductor (MIS por sus siglas en inglés) también conocida como capacitor, es un artefacto muy útil en el estudio de las superficies semiconductoras ya que la mayoría de los problemas prácticos de estabilidad y confiabilidad de los dispositivos semiconductores están íntimamente relacionados con las condiciones de la superficie, al estudiar las condiciones en estas uniones se pueden corregir problemas al usar otro tipo de uniones.

El dispositivo que se estudió en este trabajo de investigación fue la unión p-n, la cual consiste en unir íntimamente un semiconductor que tiene portadores de carga mayoritarios positivos con un semiconductor que tiene portadores de carga mayoritarios negativos. Estas uniones son de gran importancia actualmente ya que, por nombrar algunas aplicaciones, las luces LED y las celdas solares se fabrican usando esta unión. La teoría de la unión p-n sirve como base para el desarrollo de la física de los dispositivos semiconductores, la teoría básica de las características de la corriente-voltaje fue desarrollada por Schokley.

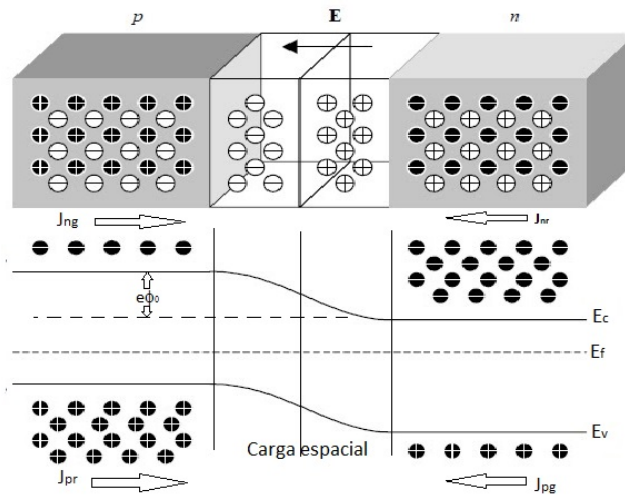


Figura 1.14: Diagrama de potencial de una unión p-n en condición de equilibrio, en donde se muestran las distribuciones de portadores de carga y los flujos de generación y recombinación.

### 1.6.1. Unión p-n

La evaluación primaria de una unión p-n se da al determinar sus características rectificadoras, como se muestra en la Figura 1.14. Esto se realiza al aplicar un voltaje de polarización directa e inversa en el intervalo de -1 a 1 V, para cada voltaje aplicado se mide el comportamiento de la corriente siempre manteniendo al dispositivo en oscuridad. Este método sirve para determinar la curva característica I-V de la unión y evaluar la calidad de unión del dispositivo y la corriente inversa de saturación a través de la ecuación 1.42 [11].

$$J = J_0[\exp(eV_0/nkT) - 1], \quad (1.42)$$

donde  $J$  es la densidad de corriente,  $J_0$  es la densidad de corriente que llega al dispositivo y  $n$  es el factor de idealidad del diodo. Una curva característica del comportamiento  $J$  vs  $V$  se muestra en la Figura 1.15 donde se observa el comportamiento ideal de un diodo p-n en oscuridad.

### Unión p-n para celdas solares

Cuando a un semiconductor se le ilumina con una radiación ionizante, la tasa de generación de los pares electrón-hueco en la región volumétrica de la Figura 1.14 es determinada por el flujo de iluminación y el coeficiente de absorción óptica  $\alpha(\lambda)$  del semiconductor. El proceso de difusión de transporte es controlado por la movilidad de los electrones minoritarios foto generados en la región tipo-p. La pérdida por recombinación puede describirse en términos del tiempo de vida  $\tau$  para la recombinación volumétrica, así como para la velocidad de recombinación de cargas generadas en la superficie y cerca de la superficie libre del dispositivo.

Un diagrama esquemático de una celda solar tipo heterounión se muestra en

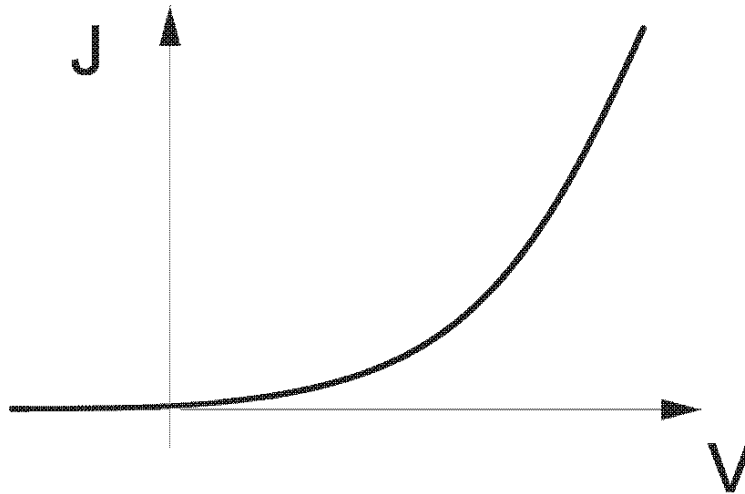


Figura 1.15: Curva característica de un diodo p-n en oscuridad al aplicarse un voltaje

la Figura 1.16 en donde quedan de manifiesto los componentes necesarios para su funcionamiento. Para escoger el material tipo-p y tipo-n que se usará en una unión para formar una celda solar se deben tomar en cuenta las siguientes propiedades:

- La brecha de energía del material tipo-p debe ser cercana a 1.4 eV para maximizar la absorción de la radiación solar desde el espectro visible.
- La absorción óptica debe ser directa para que las cargas sean generadas cerca de la unión y deben tenerse largas longitudes de difusión de los portadores de carga minoritarios (esto usualmente lo cumplen los materiales tipo-p con brechas cercanas a 1.4 eV).
- Los materiales deben escogerse a manera de que, al unirlos íntimamente, preferentemente, no existan picos de potencial en la interfase del diagrama de bandas de la unión para las cargas minoritarias foto-excitadas.
- El voltaje de difusión debe ser lo más grande posible ya que  $V_{oc}$  es proporcional al voltaje de difusión.
- Las redes cristalinas de los materiales que constituyen la unión deben ser lo más parecidas posibles, ya que esto disminuye la pérdida por recombinación.
- Debe ser posible formar contactos eléctricos de baja resistividad para los materiales tipo-p y tipo-n [12].

Se debe tomar en cuenta que el criterio para escoger los materiales en una unión no es trivial y además depende del estado superficial de ambos materiales.

Adicionalmente a los parámetros antes mencionados existen otras cantidades usualmente usadas para describir a las celdas solares, como son: eficiencia ( $\eta$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ), corriente de corto circuito ( $I_{SC}$ ), factor de llenado (FF),

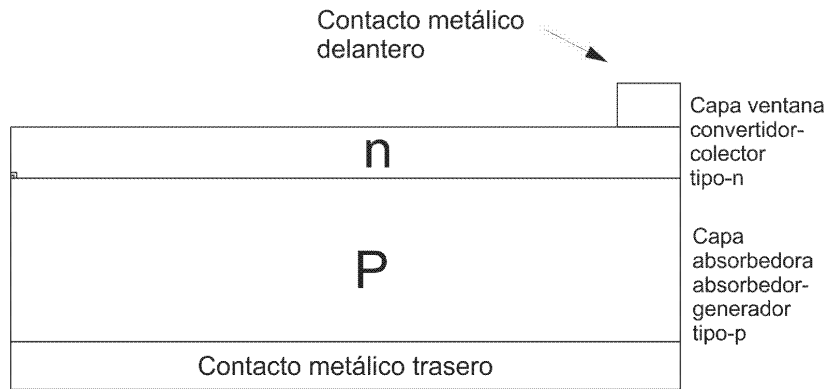


Figura 1.16: Corte transversal de una celda solar tipo heterounión p-n

voltaje máximo ( $V_m$ ), potencia máxima ( $P_m$ ), resistencia en serie ( $R_s$ ) y resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ).

En este trabajo de investigación se hará una medición de área completa, esto significa que, la celda solar entera o una larga fracción de la oblea es medida dando solamente un dato por celda, este tipo de medición suele no revelar problemas específicos en la celda u oblea. Se escogió este método de medición debido a su simplicidad y a que las películas delgadas ya han sido caracterizadas por separado.

Las condiciones estándares de prueba (STC por sus siglas en inglés) usadas en todo el mundo para llevar a cabo las mediciones de las celdas solares son:

1. Espectro de masa de aire igual a 1.5 (AM 1.5) para celdas en la Tierra y cero (AM 0) para celdas en el espacio.
2. Irradiancia de  $100 \text{ mW/cm}^2$  ( $1 \text{ KW/m}^2$ , un sol de iluminación)
3. Temperatura de celda de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298.15 \text{ K}$ ).
4. Sonda de cuatro puntas para remover el efecto sonda/resistencia de contacto en la celda.

### Parámetros fotovoltaicos

La curva I-V de una celda solar iluminada puede obtenerse al variar el voltaje y medir la respectiva corriente en las terminales acopladas a la celda solar. Un diagrama esquemático del dispositivo experimental y el resultado de la curva I-V se muestran en la Figura 1.17. Para poder obtener las características de la curva I-V y calcular la potencia de salida de la celda así como la eficiencia de conversión, se deben definir los parámetros fotovoltaicos que se mencionaron anteriormente.

La corriente de corto circuito  $I_{sc}$  es la corriente que fluye a través de la unión bajo iluminación cuando no se aplica ningún voltaje y, en un caso ideal (cuando no existe resistencia), es igual a la corriente generada por la luz  $I_L$  y proporcional al número incidente de fotones, es decir, a la intensidad de iluminación.

El voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$  definido cuando la corriente es igual a cero a través del dispositivo, se puede definir usando la ecuación 1.43 suponiendo que solo

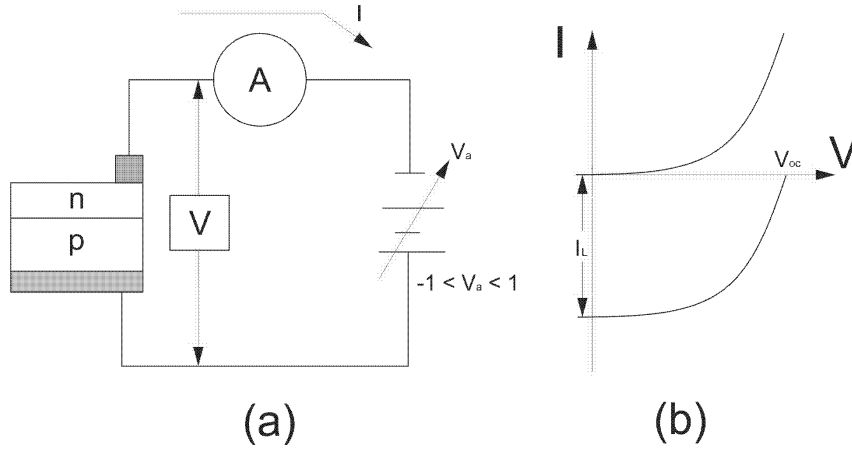


Figura 1.17: (a) dispositivo experimental para medir la curva I vs V tanto en obscuridad como en iluminación. (b) Curva característica I vs V de una celda solar en obscuridad y bajo iluminación

existe un mecanismo de corriente [13].

$$V_{oc} = \frac{1}{A} \ln \left[ \frac{I_{sc}}{I_s} + i \right], \quad (1.43)$$

donde  $A = q/nkT$ ,  $n$  es el coeficiente de idealidad del diodo y su valor suele ser cercano al 1, y  $I_s$  es la corriente inversa de saturación, que es una pequeña corriente que se produce al polarizar inversamente el diodo por la formación de pares electrón-hueco debido a la temperatura.

La potencia de salida se define como [12]

$$P = IV = I_s V [\exp(AV) - 1] - I_{sc} V. \quad (1.44)$$

Las condiciones para obtener una potencia máxima pueden obtenerse al tener  $\partial P / \partial V = 0$ , por lo que se obtiene

$$I_m = (I_{sc} + I_s) \frac{qV_m/nkT}{1 + qV_m/nkT}, \quad (1.45)$$

como la salida de corriente en la potencia máxima y

$$\exp\left(\frac{qV_m}{nkT}\right) \left[1 + \left(\frac{qV_m}{nkT}\right)\right] = \left(\frac{I_{sc}}{I_s}\right) + 1 = \exp\left(\frac{qV_{oc}}{nkT}\right), \quad (1.46)$$

permite calcular el  $V_m$  en el punto de máxima potencia. La salida de potencia máxima esta dada por  $P_m = V_m I_m$  [12].

El factor de llenado FF, el cual se define como  $V_m I_m / V_{oc} I_{sc}$ , mide que tan cuadrada es la curva I-V, y es expresada por la relación [12]

$$FF = V_m \frac{1 - (I_{sc}/I_s) [\exp(qV_m/nkT) - 1]}{(nkT/q) \ln[(I_{sc}/I_s) + 1]} = \frac{V_m}{V_{oc}} \left[1 - \frac{\exp(qV_m/nkT) - 1}{\exp(qV_{oc}/nkT) - 1}\right]. \quad (1.47)$$

Las relaciones expresadas en las ecuaciones 1.43 y 1.47 solamente aplican cuando no existen efectos de resistencia en serie o en paralelo y donde la corriente puede

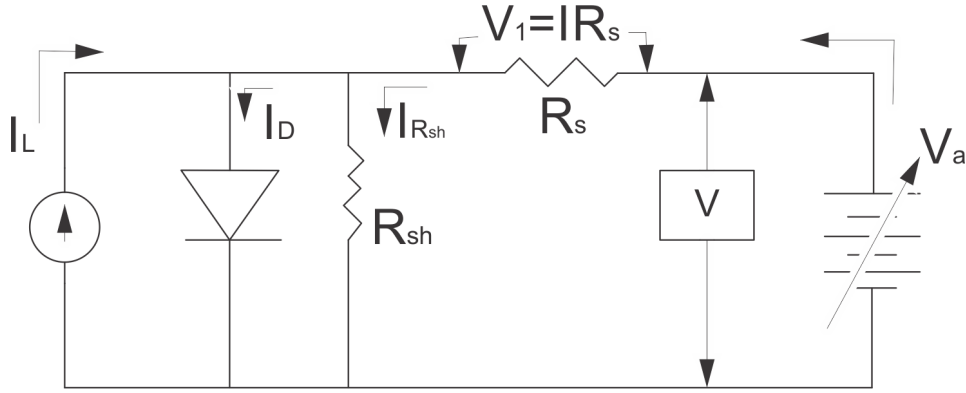


Figura 1.18: Diagrama eléctrico equivalente de una celda solar bajo iluminación y al aplicarle un voltaje

expresarse como una exponencial simple. Los dos cocientes  $V_m/V_{oc}$  y  $I_m/I_{sc}$ , y FF todos mejoran al incrementar los valores de  $V_{oc}$  y al decrementar los valores de  $n$  y  $T$ . Materiales con una brecha de energía mayor producen mayores cocientes y FF debido al mayor voltaje de circuito abierto.

La eficiencia  $\eta$  de una celda solar que convierte luz en voltaje se define como [12]

$$\eta = V_m I_m / P_{in}, \quad (1.48)$$

la potencia entrante se puede calcular usando la siguiente ecuación [12]

$$P_{in} = A_t \int F(\lambda)(hc/\lambda)d\lambda, \quad (1.49)$$

donde  $A_t$  es el área total del dispositivo,  $F(\lambda)$  es el numero de fotones por centímetro cuadrado por segundo por unidad de ancho de banda incidente en el dispositivo, a una longitud de onda  $\lambda$ , y  $hc/\lambda$  es la energía asociada a cada fotón. La potencia de salida máxima  $P_m$  esta dada por [12]

$$P_m = V_m I_m = V_{oc} I_{sc} FF. \quad (1.50)$$

Por lo tanto, la eficiencia de conversión de una celda solar puede expresarse como

$$\eta = (V_{oc} I_{sc} FF / P_{in}) \times 100 \%. \quad (1.51)$$

La celda solar, como todo dispositivo que genera potencia eléctrica tiene asociada una resistencia intrínseca. La Figura 1.18 muestra el diagrama eléctrico equivalente de una celda solar en iluminación y al aplicarle un voltaje.

La resistencia en serie  $R_s$  y la resistencia en paralelo  $R_{sh}$  se definen usando la ecuación que sale del circuito eléctrico equivalente, estas son

$$I = I_D - I_L - I_{R_{sh}} \quad (1.52)$$

entonces

$$I = I_0 \left[ e^{\frac{q(V+IR_s)}{nKT}} - 1 \right] - I_L - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}. \quad (1.53)$$

El valor ideal de la resistencia en serie es  $R_s = 0$  y de la resistencia en paralelo  $R_{sh} = \infty$ .



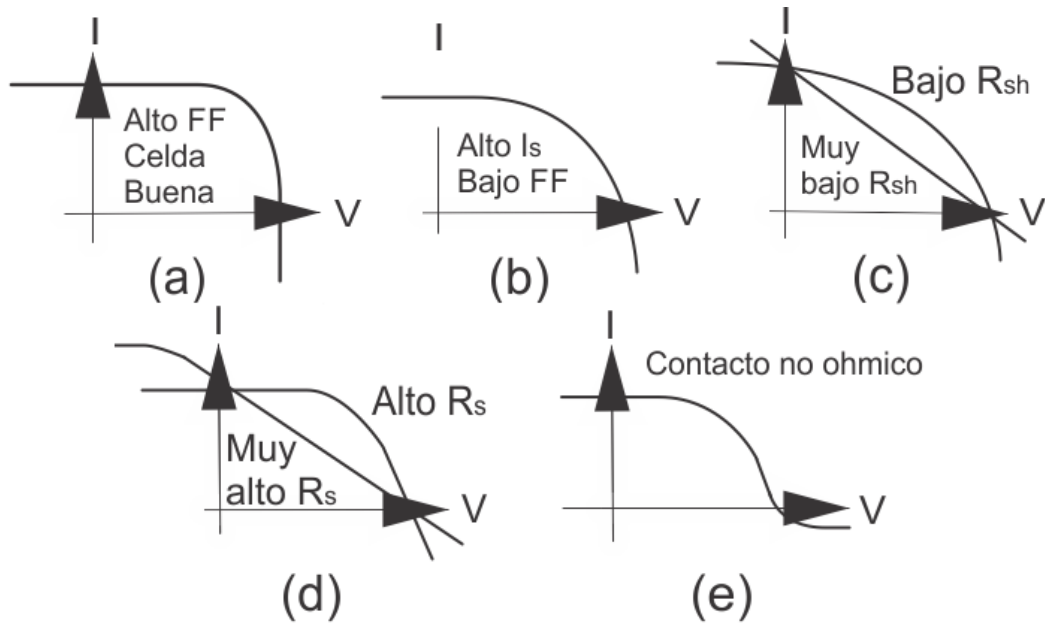


Figura 1.19: Curva I-V para (a) celda ideal, (b) unión pobre con alta  $I_s$ , (c) celda con baja y muy baja resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ), (d) celda con alta y muy alta resistencia en serie ( $R_s$ ) y (e) celda con contacto no-ohmico.

### 1.6.2. Características de la curva I-V

Al obtener la curva I-V, la forma de esta puede revelar varios defectos, como se muestra en la Figura 1.19. En la práctica, muchos de estos fallos pueden encontrarse simultáneamente. Como se observa en la Figura 1.19 diferentes mecanismos de falla pueden darse en la curva I-V con formas similares en el cuadrante de la potencia (cuarto cuadrante). La Figura 1.19(a) representa la forma cuadrada de una buena celda con valores ideales de  $R_s$  y  $R_{sh}$ . La curva de la unión con una excesiva corriente de saturación del diodo  $I_0$ , y por lo tanto bajo FF se muestra en la Figura 1.19(b), el  $V_{oc}$  usualmente no es afectado. Una  $R_{sh}$  muy baja reduce el FF, afecta al  $V_{oc}$  y al  $I_{sc}$  (Figura 1.19c). Una  $R_s$  muy alta reduce el FF y poco al  $V_{oc}$  y al  $I_{sc}$  (Figura 1.19d). Debemos notar que el efecto de una alta  $R_s$  se vuelve más pronunciado a medida que aumentamos la intensidad de la iluminación mientras que el efecto de una pobre resistencia en paralelo es predominante a niveles de iluminación bajos, por lo tanto, la dependencia de la intensidad de la curva I-V provee un método para distinguir y separar los efectos de la  $R_s$  y la  $R_{sh}$ . La figura 1.19(e) muestra el efecto de un contacto no ohmico en la curva I-V, el cual es manifestado como una curvatura cerca del  $V_{oc}$  y del punto  $I_{sc}$ .

Una vez que se obtiene una curva I-V confiable, los valores de  $V_{oc}$  y  $I_{sc}$  se pueden leer directamente de la curva. En el punto de máxima potencia, el  $V_m$  y la  $I_m$  pueden ser determinados al calcular el producto  $I \times V$  de varios puntos a lo largo de la curva y seleccionando el punto donde el producto es máximo. Además  $P_m$  y el FF pueden obtenerse de las relaciones  $P_m = V_m I_m$  y  $FF = V_m I_m / V_{oc} I_{sc}$ . La eficiencia puede calcularse de forma directa de las relaciones  $\eta = (V_{oc} I_{sc} FF / P_{in}) \times 100$  o  $\eta = (P_m / P_{in}) \times 100$  donde  $P_{in}$  es la intensidad de la iluminación incidente en la celda tal como se mide por la celda de referencia.

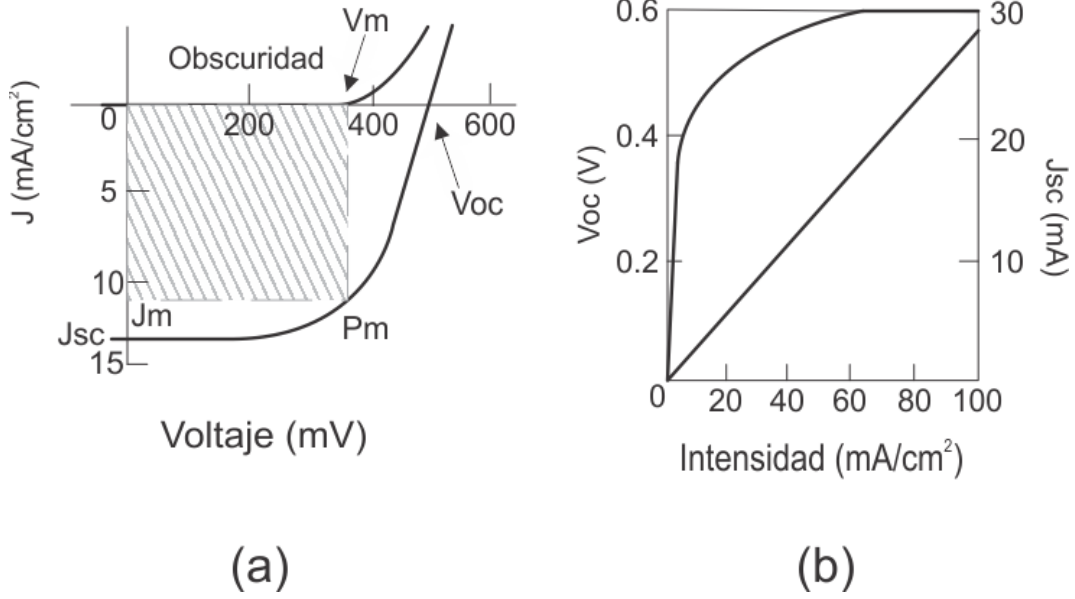


Figura 1.20: (a) típica curva I-V con y sin iluminación. (b)  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  como función de la intensidad de la luz

El valor  $R_{sh}$  del dispositivo puede obtenerse fácilmente del inverso de la pendiente de la curva I-V en el tercer cuadrante. Una técnica conveniente para determinar  $R_s$  es usar las características del primer cuadrante, donde la curva I-V se convierte en lineal y se mide la pendiente, de la cual, la inversa es  $R_s$ .

### 1.6.3. Análisis de la Unión a través de la curva I-V

Un análisis de la dependencia de las características de la curva I-V con respecto a la temperatura y a la intensidad de la iluminación de una celda solar puede arrojar mucha información de la calidad de la unión y del mecanismo de transporte de carga ocurrido en la unión. Sin embargo, las mediciones de la curva I-V deben ser corregidas de los efectos de la resistencia en serie y de contacto antes de un posible análisis cuantitativo.

Cuando una unión p-n, CIS o MS es expuesta a la luz, la corriente puede fluir sin necesidad de aplicar un voltaje externo. En la Figura 1.20a se observa la típica curva I-V con y sin iluminación y en el inciso (b) se observa el comportamiento de la densidad de corriente en función de la intensidad de iluminación. De la figura anterior y usando el principio de superposición podemos llegar a la siguiente ecuación:

$$I - \frac{V - IR_s}{R_{sh}} = \sum I_{si} \{ \exp[A_i (V - IR_s)] - 1 \} - I_L \quad (1.54)$$

donde  $I_s$ ,  $A_i$ ,  $R_s$  y  $R_{sh}$  son independientes de la intensidad de la luz y de la longitud de onda. Si definimos  $I' = I - (\frac{V'}{R_{sh}})$  y  $V' = V - IR$  para corregir los efectos en la resistividad, entonces la ecuación 1.54 se puede escribir de la siguiente manera:

$$I' = \sum_i I_{si} \{ \exp[q(V')/n_i kT] - 1 \} - I_L \quad (1.55)$$

Los parámetros del diodo  $I_{si}$  y  $n_i$  pueden ser determinados experimentalmente de la intersección del eje  $y$  y la pendiente de la gráfica respectivamente, si se gráfica  $\ln I' + I_L$  vs  $V'$ .

Para un diodo que muestra un comportamiento Shockley ideal, los valores de la longitud de la difusión de los portadores de carga minoritarios pueden estimarse de la densidad de carga  $J_s$  usando la ecuación 1.56,

$$J_s \equiv (qD_p p_{n0}/L_p) + (qD_n n_{p0}/L_n) \quad (1.56)$$

donde  $D_p$  y  $D_n$  es el coeficiente de difusión para huecos y electrones respectivamente,  $p_{n0}$  es la concentración de huecos en un semiconductor tipo-n y  $n_{p0}$  es la concentración de electrones en un semiconductor tipo-p,  $L_n \equiv (D_n \tau_n)^{1/2}$  y lo mismo para  $L_p$  con respecto al semiconductor tipo-p.

Es muy útil para el propósito de modelar el dispositivo ser capaz de determinar cuantitativamente varias de las pérdidas. Uno de los mecanismos de pérdida, como se mencionó antes, las pérdidas por resistividad degradan el factor de llenado (FF). Los valores medidos de  $R_s$  y  $R_{sh}$  pueden ser sustituidos en la ecuación 1.57 [13, 77] para mejorar la evaluación cuantitativa de su contribución en la degradación del FF.

$$FF = FF_0 - CI_{sc} \frac{R_s}{V_{oc}} - \frac{V_m}{V_{oc}} \frac{V_m}{I_{sc} R_{sh}} - \frac{V_m}{V_{oc}} S_l \frac{[1 - F_2(V_m)/F_2(0)]}{S_l + \mu_2 F_2(V_m)} \quad (1.57)$$

$FF_0$  es la pérdida del factor de llenado para un diodo ideal como función del  $V_{oc}/kT$ , el segundo término del lado derecho es la pérdida de resistencia en serie linealizada, con  $C$  un parámetro numérico débilmente dependiente de  $V_{oc}/kT$ . El tercer término es debido a  $R_{sh}$  la cual causa una reducción en  $I_m$  porque  $V_m/R_{sh}$ . El cuarto término resulta de la dependencia del voltaje de  $I_L$  y no es algo típico de las celdas solares pero se han observado en las celdas solares de  $Cu_2S/CdS$  y  $CdTe$ .  $F_2$  es el campo en la unión.

La resistencia en serie en una celda puede crecer por las siguientes causas: (1) resistencia de la rejilla de metal, (2) resistencia de la rejilla de dedo de metal, (3) resistencia entre el contacto de la superficie frontal de la rejilla de metal y el semiconductor, (4) resistencia de la última capa del semiconductor en la superficie, (5) resistencia volumétrica de la capa base y (6) resistencia de contacto de la superficie trasera entre el metal y el semiconductor. El efecto de las resistencias de serie y de contacto en las características de la curva I-V de una celda solar se muestran en la figura 1.21. La potencia máxima como función de la resistencia en serie se muestra en la figura 1.21.b. El efecto de una resistencia en serie adversa es más prominente a altos niveles de iluminación, mientras que la degradación causada por un pobre contacto es más pronunciada a bajos niveles de iluminación.

## 1.7. Conclusión

En este capítulo se abordó toda la teoría necesaria para poder entender la técnica de rocío pirolítico así como la formación, caracterización y análisis de una celda solar de película delgada. Como se observó, hay una gran cantidad de parámetros y pruebas para lograr entender a fondo el comportamiento de un dispositivo fotovoltaico ya que este cuenta con, al menos, cuatro distintas películas delgadas de semiconductores,

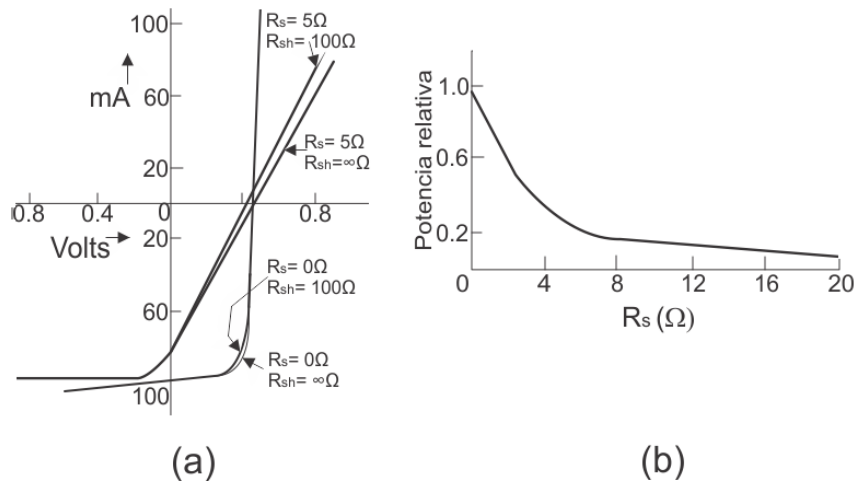


Figura 1.21: (a) efectos de la resistencia en serie  $R_s$  y la resistencia de contacto  $R_{sh}$  en las características de la curva I-V de una celda solar. (b) Potencia máxima relativa disponible de una celda solar, como función de  $R_s$

semiconductores degenerados y metales interaccionando entre sí, lo que lo hacen ser un dispositivo complejo.

## Capítulo 2

# Películas delgadas depositadas y celdas solares con configuración SnSe/CdS, SnSe/CdS/ZnO y SnSe/ZnO simuladas y fabricadas

### 2.1. Introducción

En este capítulo se describe el método utilizado para obtener las uniones así como los trabajos realizados en el mejoramiento del equipo de rocío pirolítico ultrasónico. Como se ha mencionado anteriormente, en este trabajo de investigación se fabricaron tres uniones p-n, en ambos casos se usó el seleniuro de estaño (SnSe) como capa absorbidora y la diferencia fue la capa ventana, en el primer caso se usó sulfuro de cadmio (CdS), en el segundo óxido de zinc (ZnO) y en el tercero ambas capas.

En el comienzo del trabajo de investigación se buscó que la unión fuera de tipo superestrato, es decir, que el sustrato fuera el primero en entrar en contacto con la luz y pasara a través de él, como se muestra en la Figura (2.1b). Sin embargo, esto no fue posible debido a que el selenio depositado por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) se difunde en todas las capas haciendo que el dispositivo entrara en corto circuito, por lo que después de muchos intentos se comenzó a construir el dispositivo con un acomodo tipo sustrato como se observa en la Figura (2.1a).

En este capítulo también se describirán algunas de las propiedades de las distintas películas depositadas comparadas con las disponibles en la literatura, esto con el objetivo de entender la relación que deben cumplir para poder formar una unión p-n. También es importante saber que tan bien están funcionando las uniones fabricadas, por esta razón se construyeron simulaciones ideales, las cuales sirven como referencia en la fabricación de estas celdas. Sin más a continuación se desarrollan los temas.

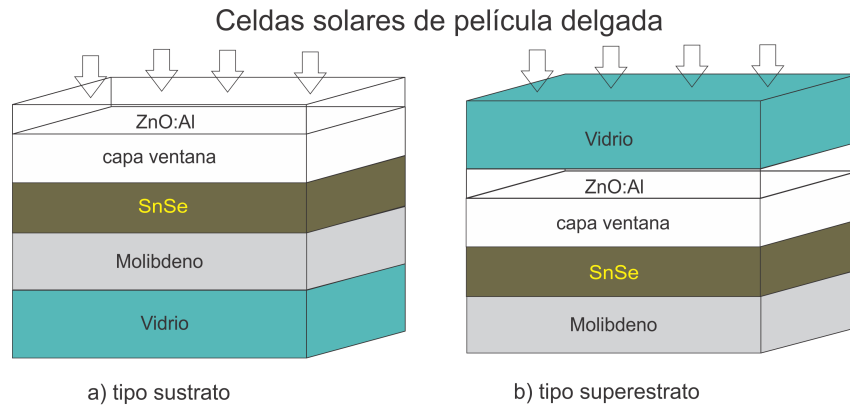


Figura 2.1: Tipos de estructura en celdas solares de película delgada

## 2.2. Mejoramiento del equipo de Rocío Piroclítico Ultra-sónico

En un principio se construyó un equipo de rocío pirolítico ultrasónico usando un nebulizador ultrasónico tipo hospitalario de la marca Yehua, modelo WH-802, un cono de vidrio fabricado especialmente para este equipo, el cual mantiene la nébula confinada, esto con el propósito de evitar su inhalación. Debajo del cono de vidrio se encuentra un cilindro que en la parte de arriba tiene una cama de estaño y por debajo un calentador circular que no se encuentra en contacto con los gases, este se encuentra conectado a un controlador de temperatura que tiene conectado un termopar en contacto con la placa metálica que contiene al estaño por un lado y del otro lado el calentador. Rodeando al cilindro y deteniendo al cono de vidrio se encuentra un acoplador de acero 316 fabricado especialmente para el equipo con salidas a un burbujeador para pasivar los gases resultantes de la reacción.

Este equipo fue construido en una etapa anterior del proyecto y en su uso continuo se tuvieron problemas de fugas en el nebulizador ultrasónico y problemas en la salida de los gases en la cámara de reacción. Para corregir la fuga, se utilizó grasa selladora en la junta del equipo y para mejorar la salida de los gases en el reactor se compró una bomba peristáltica que se conecta a los tubos de salida del acoplador, también se maquinaron tres salidas más con lo que se obtuvieron cuatro tubos de salida de 1/4 de pulgada (uno cada 90 grados) en el acoplador para mejorar la salida de los gases y evitar mayores turbulencias. Esta bomba jala los gases residuales del reactor y los lleva hacia el burbujeador donde previamente se colocó una solución acuosa con 1M de hidróxido de sodio, esta se usa debido a la posible formación de ácido selenhídrico.

La resistencia calentadora debe tener un controlador de temperatura, para este equipo se usó el controlador marca Omega, modelo CN-310 el cual fue colocado en una caja de acrílico y en la parte de adentro se armaron las conexiones eléctricas necesarias para su buen funcionamiento. En la misma caja de acrílico se colocaron dos rotámetros marca Cole-Parmer, modelo 034-39 y 044-40, encargados de controlar la tasa de flujo del gas de arrastre y director mostrados.

El gas de arrastre es el encargado de llevar la nébula desde el vaso en el nebulizador ultrasónico hasta el cono de vidrio, una vez ahí el gas director es el encargado de

dirigir la nébula hacia el sustrato colocado sobre la cama de estaño.

Como se puede observar, este equipo consta de muchas partes y casi todas fueron construidas y armadas para este proyecto de investigación y su etapa anterior que fue la obtención de las películas delgadas de  $SnSe$  y  $SnSe_2$  [73].

### 2.3. Películas delgadas de SnSe

Antes de depositar películas delgadas de cualquier material sobre un sustrato, éste debe de ser limpiado siguiendo un protocolo de limpieza, en ésta investigación utilizamos principalmente sustratos de vidrio corning, los que fueron sometidos al siguiente protocolo:

- Colocar los sustratos en un vaso con agua jabonosa y dejarlos media hora.
- Sumergirlos en ultrasonido 10 minutos.
- Enjuagarlos con agua destilada, tres veces, sin sacarlos del vaso de precipitado.
- Colocarlos en un vaso con agua desionizada y limpiarlos con ultrasonido 10 minutos.
- Enjuagarlos con agua desionizada, sin retirarlos del vaso.
- Colocar metanol al vaso y someterlo a ultrasonido un minuto.
- Extraer el metanol y llenar con acetona, después someter a ultrasonido un minuto.
- Extraer la acetona y llenar con metanol, después cubrir el vaso de precipitado.

El seleniuro de estaño ( $SnSe$ ) es un semiconductor que cristaliza en una red ortorrómbica, como se muestra en la Figura 2.2, donde los iones de estaño se encuentran intercalados con respecto a los iones de selenio [17]. En general, la red ortorrómbica del material presenta los siguientes parámetros:  $a = 11.57\text{Å}$ ,  $b = 4.11\text{Å}$  y  $c = 4.46\text{Å}$ ; los ángulos entre los ejes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son de  $90^\circ$ . La densidad volumétrica del material es de  $6.18\text{ g cm}^{-3}$ , su peso molecular es de  $197.67\text{ g}$  y su temperatura de fusión es de  $861\text{ }^\circ\text{C}$ . Los portadores mayoritarios de carga son huecos, por lo que la conductividad del material es tipo-p, tiene un ancho de banda que va desde  $0.9\text{ eV}$  hasta  $1.7\text{ eV}$ , es un material muy resistivo y su color es gris acero.

#### 2.3.1. Depósito de la capa absorbedora $SnSe$

Este trabajo de investigación, donde en una primera etapa se buscó obtener  $SnSe$  y  $SnSe_2$ , comenzó con la utilización de los precursores de selenio y estaño, n,n-dimetil-selenourea desarrollado en el IER y dicloruro de estaño di-hidratado proporcionado por J.T. Baker, respectivamente. El precursor n, n-dimetil-selenourea es un polvo de color rojo ladrillo, y el  $SnCl_2 + 2H_2O$  también se presenta en forma de polvo de color blanco, ambos precursores deben manipularse con bata, guantes y tapaboca. Se preparó una solución acuosa utilizando  $50\text{ ml}$  de agua desionizada en el cual se disolvió  $0.375\text{ g}$  de selenourea que corresponden a  $0.05\text{ M}$ , pero debido a que

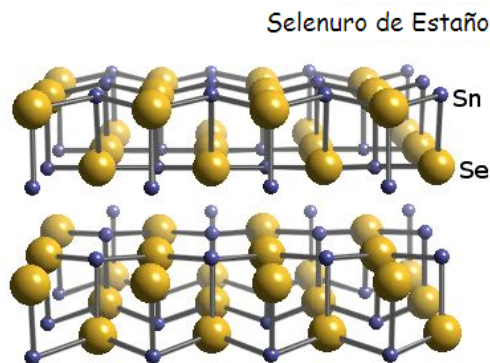


Figura 2.2: Red cristalina del SnSe

este precursor no se disuelve en agua, se disolvió previamente 0.063 g de sulfito de sodio, que equivale a 0.01 M. Otra solución se preparó en 50 mL de agua desionizada usando 0.564 g de  $SnCl_2 + 2H_2O$  donde se agregó de 0.5 a 1 mL de HCl para cambiar el pH y lograr disolver el precursor. Al terminar de preparar las soluciones, ambas se mezclaron en el nebulizador y comenzó el proceso de depósito, se varió la temperatura desde 200 °C hasta 500 °C. También se realizó un artículo [10] con los resultados obtenidos.

En una segunda etapa se buscó tener precursores nuevos y con una mejor calidad, por lo que, para depositar el seleniuro de estaño en película delgada por la técnica de rocío pirrolítico se utilizaron, como fuente de selenio el precursor 1,1-dimetil-2-selenourea proporcionado por Sigma-Aldrich y, como fuente del estaño, el dicloruro de estaño di-hidratado, también proporcionado por Sigma-Aldrich. El precursor 1-1 dimetil-2-selenourea es un polvo de color blanco a gris a diferencia del anterior por lo que se puede observar que el material es más puro, este tiene un peso molecular de 151.07 g/mol y punto de fusión de 173 °C. El  $SnCl_2 + 2H_2O$  es un polvo color blanco, con un peso molecular de 225.65 g/mol, punto de fusión de 38 °C, ambos precursores deben manipularse con bata, guantes y tapaboca.

En el trabajo desarrollado anteriormente la solución utilizada fue acuosa, sin embargo, existieron problemas de cambio de color y precipitación en la solución de la selenourea y se decidió utilizar algún tipo de alcohol para sustituir el agua y evitar este problema. El tipo de alcohol se escogió empíricamente, al fijarse en la disolución del precursor en el alcohol y en la capacidad por parte del equipo en lograr nebulizar la solución utilizada. En concordancia con los resultados observados, el alcohol metílico se adaptó mejor a las condiciones del experimento, también se observó menos reactividad (al juntar las soluciones transparentes se comenzaban a poner naranjas) al juntar las soluciones, por lo que se comenzó a usar metanol en la solución de la selenourea por lo que la solución final se convirtió en una solución mixta.

Se prepararon dos soluciones que se juntaron una vez diluidos los precursores, la primera solución es alcohólica y se prepara usando 50 mL de metanol, se agrega 0.05M de 1-1 dimetil selenourea que corresponde a 0.375 g y se agita aproximadamente 10 minutos o hasta que se diluya completamente. La segunda solución es acuosa y se prepara en 50 ml de agua desionizada, se agrega 0.05M de  $SnCl_2 + 2H_2O$  que



corresponden a 0.564 g, se agita durante 10 minutos y una temperatura aproximada de 50 °C, después de este tiempo se agrega entre 0.5 y 1 mL de ácido clorhídrico, esto con el fin de cambiar el pH de la solución y promover la completa disolución del precursor.

Ambas soluciones se juntan en el repositorio del nebulizador ultrasónico que se enciende para generar la nébula que se mueve hacia el reactor empujado por el gas director, primero llega a una campana de vidrio donde el gas director empuja a la nébula hacia la cama de estaño, que esta a cierta temperatura y, sobre la cual se encuentra el sustrato donde comienza la reacción al entrar en contacto con la nébula. Los gases resultantes son empujados por el mismo gas director y a su vez jalados, hacia cuatro agujeros en la parte de abajo del arreglo, conectados a una bomba peristáltica que manda vapor y líquido hacia un pasivador. En este punto termina el ciclo que se repite hasta que se termina la solución.

Las películas depositadas deben pasar por la respectiva caracterización del material para conocer sus propiedades eléctricas, físicas y ópticas, para esto se utilizan diversos métodos de caracterización. Para las propiedades físicas se utilizó un difractor de rayos-X marca Rigaku, modelo UltimaIV, ánodo de cobre y monocromador de grafito (modo película), perfilómetro marca Ambios, modelo XP-200 xp plus stylus y un microscopio electrónico de barrido marca Bruker, modelo Nano GmbH. Para las propiedades eléctricas se utilizó un equipo de efecto Hall marca MMR technologies, modelo MPS 50. Para las propiedades ópticas se utilizó un espectrofotómetro marca Jasco, modelo V-670. También se utilizó un horno tubular con atmósfera de nitrógeno e hidrógeno para el tratamiento térmico de muestras.

### 2.3.2. Resultados y análisis

Con respecto al uso del primer precursor (n-n dimetil selenourea hecho en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM al anteriormente mencionado) se obtuvieron caracterizaciones físicas, ópticas y eléctricas. Se comenzó la caracterización física de las películas delgadas con la aplicación de difracción de rayos-x usando ángulo raso y en el caso de la película depositada a 270 °C, que se observa en la Figura 2.3, se identificó un patrón de difracción consistente con la carta PDF 38-1055, por lo que la película depositada se identificó como  $SnSe_2$ ; en el caso de la película depositada a 500 °C que se observa en la Figura 2.4, se identificó un patrón consistente con la carta PDF 48-1224, por lo que la película corresponde al compuesto  $SnSe$ ; para las muestras depositadas a temperaturas de entre 300 y 450 °C se observó una mezcla de compuestos de  $SnSe$ ,  $SnSe_2$  y algunos pequeños picos de  $SnO_2$ . El tamaño de grano cristalino se calculó con la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.1)$$

donde  $D$  es el tamaño de grano cristalino medido en Å,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación emitida por el difractor,  $\beta$  es la anchura a media altura de los picos de difracción medida en grados (FWHM por sus siglas en inglés) y  $\theta$  es al ángulo de difracción. El tamaño de grano cristalino del  $SnSe_2$  (calculado de  $2\theta=14.38^\circ$ ) fue de 12.2 nm y para el  $SnSe$  fue de 18 nm (calculado de  $2\theta=20.35^\circ$ ).

Los parámetros de red del  $SnSe_2$  calculados del difractograma, muestran a

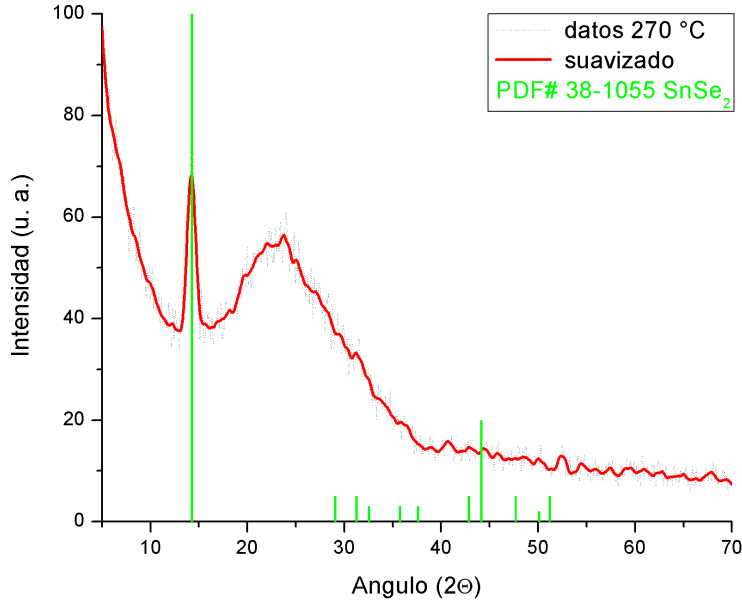


Figura 2.3: Difractograma de película delgada depositada a 270 °C, que se corresponde con la carta PDF del material  $SnSe_2$

$c = 6.129 \text{ \AA}$  el cual está en concordancia con la literatura consultada [66]. Los parámetros de red del SnSe muestran que  $a=11.537 \text{ \AA}$ ,  $b=4.156 \text{ \AA}$  y  $c=4.438 \text{ \AA}$  los cuales muestran buena concordancia con los valores reportados en [66].

Para caracterizar la superficie de las películas se les realizó microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). En la micrografía 2.5 obtenida para el  $SnSe_2$  se observan estructuras tipo hojuelas delgadas, este crecimiento es común y se ha reportado con anterioridad para este material [67, 68]. En el caso de la micrografía 2.6 muestra la superficie de una película delgada de SnSe, se observan granos cristalinos mayores con un grupo en el centro que muestra crecimiento tipo columna en varias direcciones. Como en el caso anterior, los granos cristalinos con crecimiento tipo hojuela son normales en este material [69, 70], sin embargo, los grupos con crecimientos columnares no lo son y podrían deberse gotas de mayor tamaño rociadas sobre el sustrato.

Con respecto a las propiedades ópticas, los datos obtenidos de transmitancia, reflectancia y perfilometría fueron usados para obtener el valor del coeficiente de absorción  $\alpha$  usando la ecuación 1.38 y con estos valores se calculó la brecha de energía prohibida del material depositado en el sustrato. La brecha de energía prohibida de las películas depositadas se calculó usando la ecuación de Tauc [46] que se muestra a continuación:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n, \quad (2.2)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $A$  es una constante y el coeficiente  $n$  caracteriza el proceso de transición y toma distintos valores dependiendo del tipo de transición que exista en el material, para las transiciones directas permitidas  $n = 1/2$ , para transiciones directas prohibidas  $n = 3/2$ , para transiciones indirectas permitidas  $n = 2$  y prohibidas  $n = 3$ . De acuerdo a la relación de Tauc, el método usual para calcular la brecha de energía prohibida es graficar  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  vs  $h\nu$  en unidades de

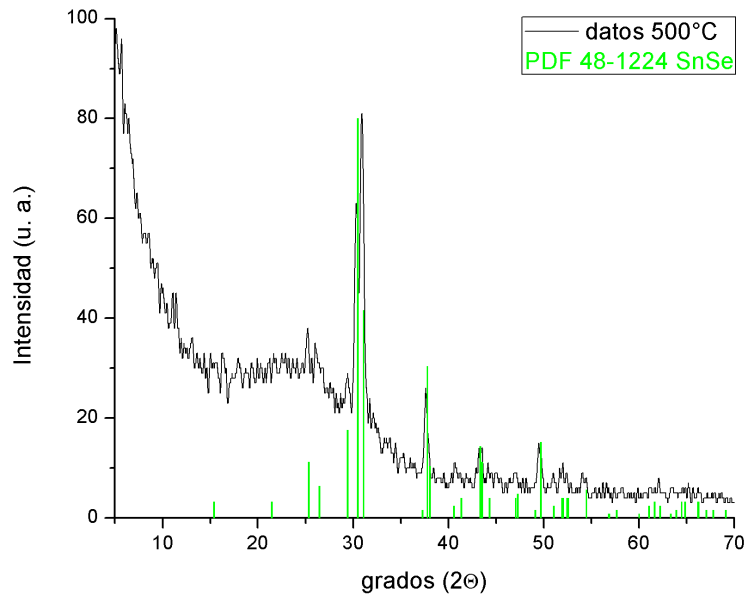


Figura 2.4: Difractograma de película delgada depositada a 500 °C, que se corresponde con la carta PDF del material SnSe

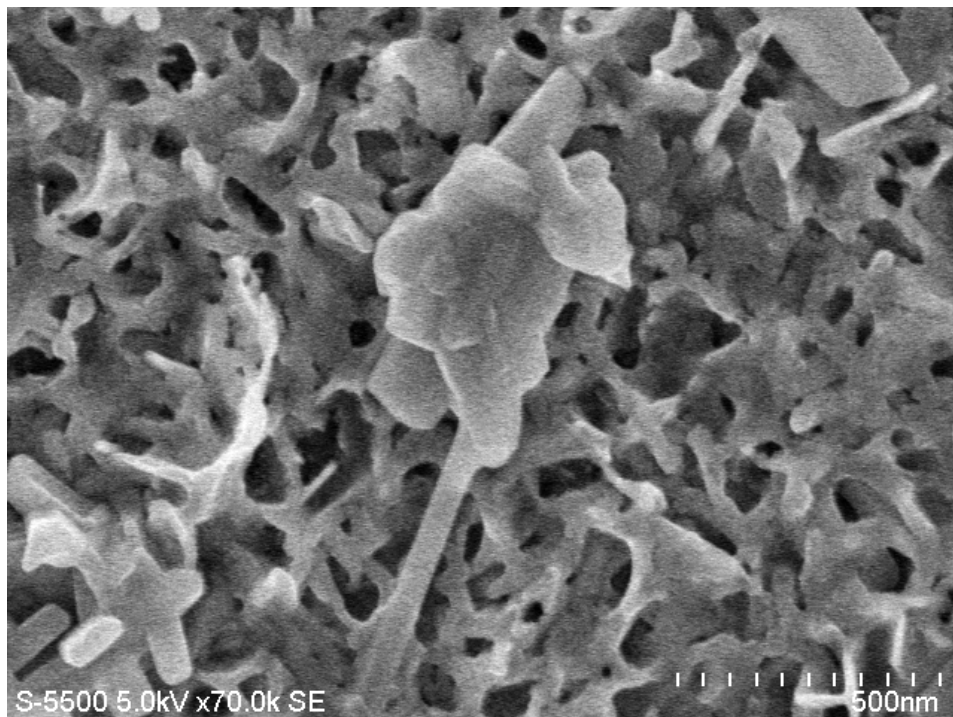


Figura 2.5: Micrografía de película delgada de  $SnSe_2$  mostrando un crecimiento cristalino en forma de hojuelas

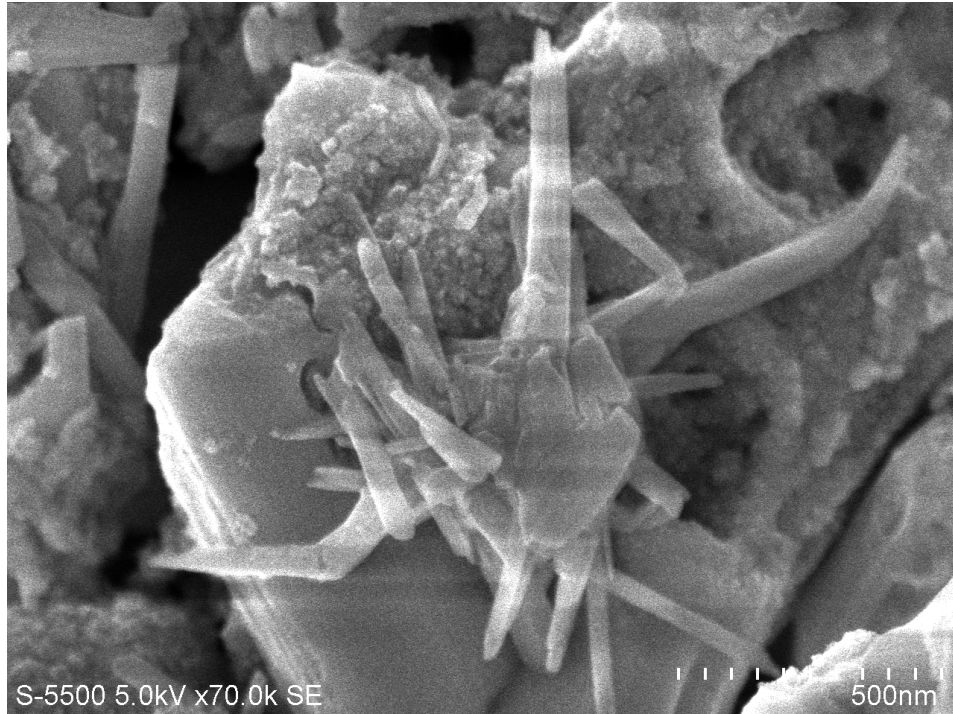


Figura 2.6: Micrografía de película delgada de SnSe donde se muestra un crecimiento mayor de granos y un grupo con crecimiento columnar

energía de electrón volts, después buscar el valor de  $n$  que de la mejor gráfica lineal. El valor de  $n$  decide el tipo de transición que se da en el material, para materiales con brecha de energía directa la gráfica muestra un único segmento lineal, el cual se extrapola para determinar la brecha de energía prohibida, para brechas indirectas la gráfica muestra dos segmentos lineales con diferente pendiente, por lo que se obtienen dos intersecciones con el eje  $x$  [47].

En la Figura 2.7 se muestra la brecha de energía calculada para la película delgada de  $SnSe_2$  donde se observa que es directa y permitida, ya que  $n=1/2$  y el valor de la brecha de energía es  $E_g=1.1$  eV. En el caso del SnSe, la Figura 2.8 muestra que la brecha de energía calculada es indirecta y permitida, ya que  $n=2$  y el valor de  $E_g=0.9$  eV. Estos valores se buscaron en la literatura y resultan ser bastante cercanos a los reportados por Chung K M. et al [71]. En el caso del SnSe se sabe que existen ambas brechas (directa e indirecta) y que están separadas entre 0.2 y 0.3 eV [17, 21].

Las propiedades eléctricas de estas películas delgadas se midieron a temperatura ambiente usando un equipo de efecto Hall de 4 puntas, los resultados se colocan en la Tabla 2.1, donde se pueden observar los valores de conductividad, movilidad, densidad de portadores y tipo de portadores. Las propiedades eléctricas de este material dependen completamente de la técnica de depósito utilizado, por lo que no se encontró en la literatura valores cercanos a los reportados en este trabajo de investigación. En un principio, los valores de movilidad parecen ser altos para el material, sin embargo, se encontró reportado en [39] que  $\mu \leq 7 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{Vs}$ , por lo que parece estar dentro de lo encontrado con anterioridad, aunque se debe resaltar que el resultado anterior se encontró para monocristales. Se dará una mayor discusión cuando se presenten los datos de las demás películas obtenidas.

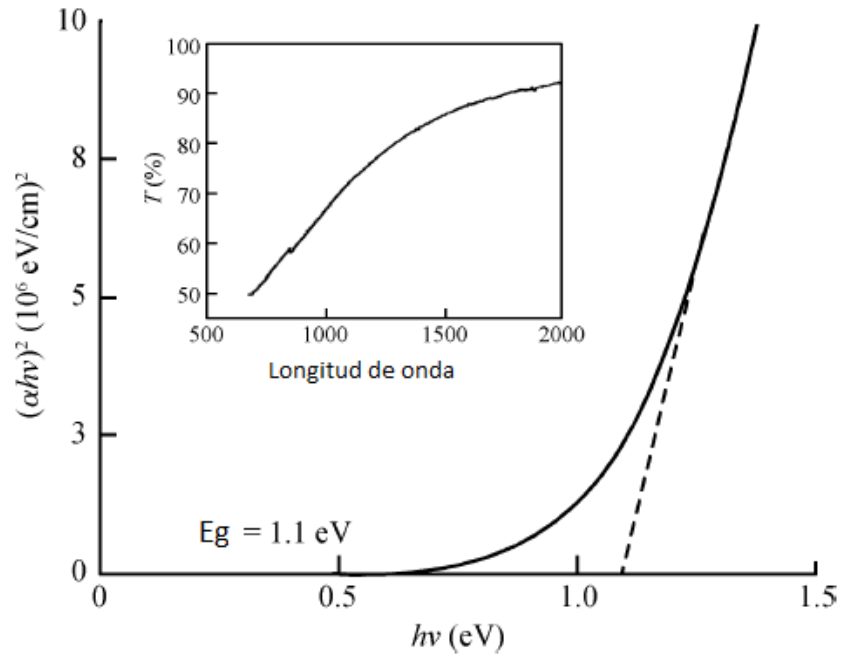


Figura 2.7: Brecha de energía calculada para la película delgada de  $\text{SnSe}_2$

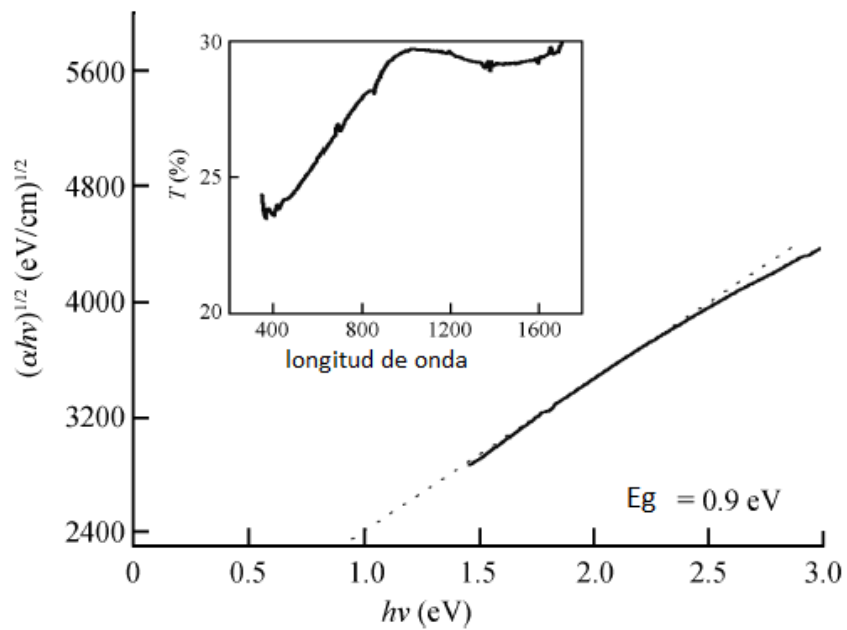


Figura 2.8: Brecha de energía calculada para la película delgada de  $\text{SnSe}$

Tabla 2.1: Propiedades eléctricas de las películas delgadas depositadas en la solución acuosa

Temp. °C	Compuesto	Conductividad $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Movilidad $\text{cm}^2/\text{V s}$	Densidad $\text{cm}^{-3}$	Portadores
200	amorfo	$2.42 \times 10^{-2}$	3762	$4.022 \times 10^{13}$	huecos
270	$\text{SnSe}_2$	$2.72 \times 10^{-2}$	382.5	$4.487 \times 10^{14}$	electrones
300	$\text{SnSe}_2$ y SnSe	$1.64 \times 10^{-2}$	159.2	$6.443 \times 10^{14}$	huecos
400	SnSe	muy resistiva			
450	SnSe	$5.64 \times 10^{-3}$	3221	$1.09 \times 10^{13}$	huecos
500	SnSe y SnO	$8.14 \times 10^{-4}$	6857	$4.54 \times 10^{12}$	huecos

Los resultados obtenidos muestran la posibilidad de usar estos precursores para obtener el material  $\text{SnSe}$  y utilizarlo como un absorbedor en una unión p-n. Incluso mejorando el precursor podrían mejorarse las propiedades eléctricas y esto podría remunerar en una mejor unión, por lo que se optó por usar un precursor comercial con un proceso mayor de purificación.

Después del cambio de precursor se volvió a variar la temperatura de depósito para caracterizar este nuevo precursor y así obtener el material requerido ( $\text{SnSe}$ ). En cuanto a las variables de la solución se utilizaron los valores anteriores, esto es, de estequiometría (1:1) y Molaridad (0.05 M para cada caso). Los valores de flujo de los rotámetros se obtuvieron empíricamente, al comparar visualmente las películas obtenidas. Las corridas variaron al variar también la disolución, que en un principio fue sólo acuosa (SA) pero que terminó siendo una solución mixta (SM) de metanol y agua.

En la Tabla 2.2 se observan las corridas depositadas, estos resultados se utilizaron para escoger la temperatura y el tipo de disolución que serían usados en la unión p-n. Estas corridas se sometieron a difracción de rayos-x para identificar cada compuesto y fases amorfas, también se obtuvieron resultados del tamaño promedio de grano cristalino (TPGC). En la Figura 2.9 se muestra un ejemplo de los difractogramas obtenidos y de donde se obtuvo información mostrada en la Tabla 2.2.

El tamaño de grano cristalino se midió usando la ecuación de Debye-Scherrer. Revisando los valores de la tabla 2.2 se observa que, temperaturas de depósito menores y hasta 300 °C son amorfas por lo que los difractogramas no muestran picos de difracción. Al ir aumentando la temperatura se observa que el compuesto  $\text{SnSe}_2$  (ICDD 01-089-2939) predomina y en algunas muestras sólo existe éste, mientras se sigue aumentando la temperatura se comienzan a observar varias fases en el material y, desde 400 hasta 425 °C el compuesto  $\text{SnSe}$  (ICDD 01-089-0233 y 01-075-1843) comienza a ser predominante, pero en todos los casos existe una mezcla de fases. A temperaturas desde 425 hasta 450 °C se observa la formación de  $\text{SnO}_2$  (ICDD 01-071-5329 y 01-075-9499) lo que significa que el selenio salió de la película y se comenzó a formar óxido de estaño.

De los resultados físicos obtenidos se puede observar que las temperaturas de entre 400 y 420 °C son las más adecuadas para obtener el compuesto  $\text{SnSe}$ . También se observa que en ningún caso se obtiene el compuesto puro, por lo que se posteriormente se buscó hacer un tratamiento térmico para “purificar” las películas.

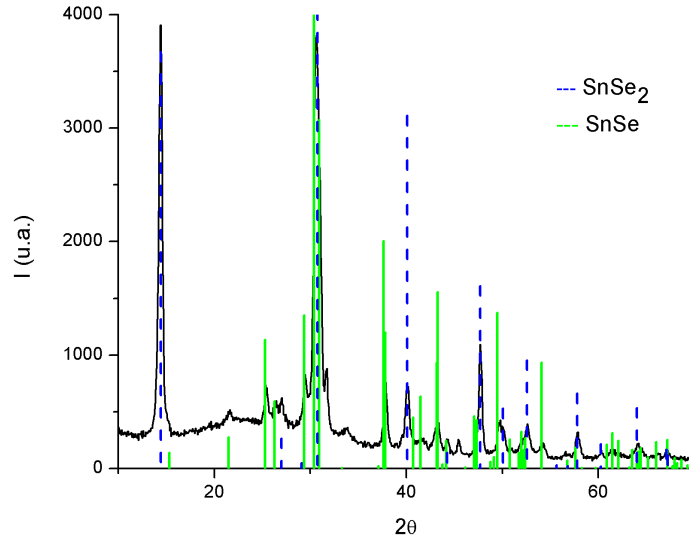


Figura 2.9: Difractograma de la película D5, depositada a 400 °C

En general se observa que, al ir aumentando la temperatura aumenta el tamaño promedio de grano cristalino y, el tamaño de grano para la temperatura deseada (para obtener la fase *SnSe* a 405 °C) es de 20 nanómetros que, al comparar con la bibliografía se encontró que los tamaños de grano cristalino medidos, usando la ecuación de Debye-Scherrer, van desde 15 nm [40] obtenido a 180 °C, hasta 28 nm [28] obtenido a 250 °C y en todos los casos la técnica de depósito fue distinta. Con lo anterior se puede inferir que, aunque el tamaño de grano esta relacionado con la temperatura también tiene una dependencia con la técnica de depósito utilizada, ya que dependiendo de ésta se pueden obtener monocristales o policristales, así como materiales más puros, dependiendo principalmente de si la técnica es en vacío o a presión atmosférica.

En el caso de las propiedades ópticas, los resultados obtenidos se graficaron y se muestran en la Figura 2.10. En la gráfica se observa que el coeficiente de absorción de casi todas las muestras es mayor a  $10^4$  lo cual es una indicación de que el material es un absorbedor idóneo para su uso en una celda solar.

Los valores de  $n$ , en este estudio resultaron ser transiciones directas permitidas en todos los casos. En la tabla 2.3 se colocan los valores de la brecha de energía calculada y su ajuste para las películas depositadas más representativas, en las figuras 2.11 y 2.12 se muestran las gráficas con mejor ajuste lineal, los cuales pertenecen a las muestras D5 y E1.

Al analizar los resultados obtenidos de la brecha de energía del material se observan tres posibles grupos de valores que están directamente relacionados con la fase predominante y con el estado cristalino de las películas:

(a) El primer grupo muestra una predominancia del compuesto *SnSe<sub>2</sub>*, como en el caso de las muestras A2 y A3 que tienen valores de 1.56 y 2.09 eV. respectivamente, al comparar estos valores con la literatura se encuentran valores para transiciones directas de 1.48 eV [48], 1.62 eV [17] y 1.97 eV [49] los cuales son cercanos a los valores medidos.

(b) El segundo grupo pertenece a las películas con predominancia del compuesto

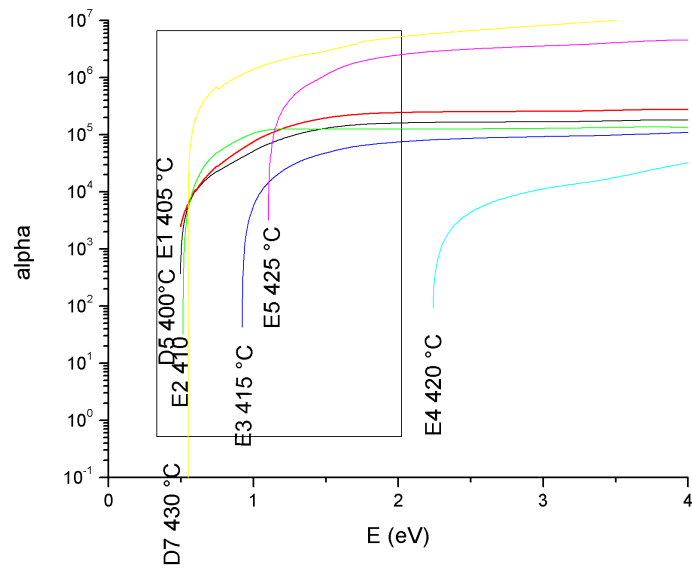


Figura 2.10: Coeficiente de absorción de varias muestras depositadas

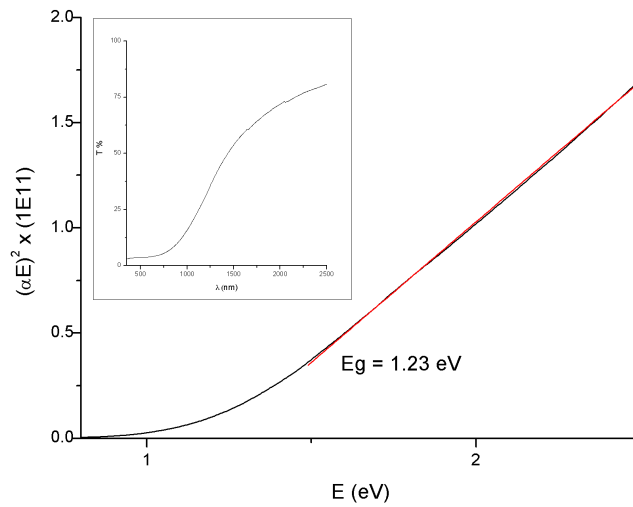


Figura 2.11: Gráfica para obtener la brecha de energía usando el modelo de Tauc y Transmitancia de la película depositada a 400 °C



Tabla 2.2: Depósitos realizados y compuestos encontrados en función de la temperatura y tipo de solución

Corrida	Nombre	Temperatura °C	Compuesto	TPGC (nm)
A (SA)	A1	300	Se	-
A (SA)	A2	350	$SnSe_2$	1.5
A (SA)	A3	400	$SnSe_2$	14
A (SA)	A4	450	$SnSe_2$ , SnSe, Se	16
B (SA)	B1	380	$SnO_2$	11.2
B (SA)	B2	390	SnSe, $SnSe_2$ , $SnO_2$	20.87
B (SA)	B3	400	SnSe, $SnSe_2$	6.95
B (SA)	B4	410	$SnO_2$ , $SnSe_2$ , SnSe	16.4
B (SA)	B5	420	SnSe, Se	20.78
B (SA)	B6	430	SnSe, Se	-
B (SA)	B7	440	$SnO_2$ , $SnSe_2$ , SnSe	18.72
B (SA)	B8	450	$SnO_2$ , SnSe, $SnSe_2$ , Se	19.38
C (SM)	C1	420	SnSe, $SnO_2$	20.12
C (SM)	C*	350	$SnSe_2$ , $SnO_2$	22.51
D (SM)	D1	300	$SnSe_2$ , SnSe	21.38
D (SM)	D2	330	$SnSe_2$ , SnSe	16.26
D (SM)	D3	360	$SnSe_2$ , SnSe, $SnO_2$	18.28
D (SM)	D4	390	$SnSe_2$ , SnSe	18.1
D (SM)	D5	400	SnSe, $SnSe_2$	19.72
D (SM)	D6	410	-	
D (SM)	D7	430	SnSe, $SnO_2$	19.53
D (SM)	D*	150	Amorfo	
E (SM)	E1	405	SnSe, $SnSe_2$ , Sn	20.60
E (SM)	E2	410	SnSe, $SnSe_2$ , Sn	19.36
E (SM)	E3	415	SnSe, $SnSe_2$ , Sn	22.30
E (SM)	E4	420	SnSe, $SnSe_2$ , Sn	1
E (SM)	E5	425	SnSe, $SnSe_2$ , Sn	11

$SnSe$ , las cuales son las que buscamos, las muestras son D5, E1, E2 y E3 donde las tres primeras muestras tienen un gap de 1.23 eV y la última muestra de 1.72 eV. Al comparar los valores con la literatura encontramos que para transiciones directas se tienen los valores de 1.25 eV [21], 1.26 [36], 1.24 eV [31], 1.41 eV [34], 0.83 eV [38], 0.92 eV [43], 1.22 eV [44] y 1.21 eV [45] con los cuales se observa una muy buena coincidencia para los tres primeros valores, sin embargo, la muestra E3 sale ligeramente del intervalo de valores.

(c) El tercer grupo está formado por altos valores de la brecha de energía en las películas depositadas y, que no corresponden a alguna fase o material buscado en este trabajo de investigación, tal es el caso de las muestras A1, A4, E4, E5 y D7.

Las propiedades eléctricas de las películas delgadas fueron obtenidas usando efecto Hall, esta prueba solo se aplicó a las películas en el intervalo de temperatura deseado (de 400 a 420 °C) las cuales mostraron tener predominancia por el compuesto SnSe, el cual se identificó usando difracción de rayos-x (DRX). Las mediciones de Efecto

Tabla 2.3: Brechas de Energía para las películas depositadas

Muestra	Temperatura °C	Brecha de Energía [eV]	Ajuste
A1	300	3.83	0.991
A2	350	1.56	0.984
A3	400	2.09	0.990
A4	450	4.16	0.923
D5	400	1.23	0.999
E1	405	1.23	0.999
E2	410	1.23	0.991
E3	415	1.72	0.991
E4	420	3.63	0.965
E5	425	1.73	0.997
D7	430	1.97	0.982

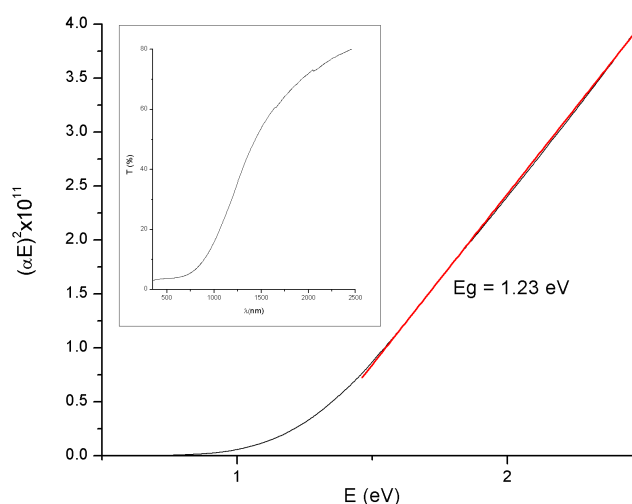


Figura 2.12: Gráfica para obtener la brecha de energía usando el modelo de Tauc y transmitancia de la película depositada a 405 °C

Hall fueron realizadas aplicando una corriente de  $1 \times 10^{-12}$  a  $1 \times 10^{-11}$  y un campo magnético de 0.16 T a las muestras medidas.

Los valores medidos y mostrados en la tabla muestran que los valores de resistividad varían hasta en tres ordenes de magnitud, lo cual no parece estar en desacuerdo con lo encontrado en la bibliografía ya que Agarwal et al.[38] midió una resistividad de  $2.1 \Omega \bullet cm$ , la cual resulta ser bastante pequeña en comparación a la medida por Sharma et al. [37] que tiene un valor de  $4.18 \times 10^8 \Omega \bullet cm$ , con lo que podemos concluir que no hay una medida única ni un orden de magnitud promedio en cuanto a la resistividad de este material.

Con respecto a la movilidad, se observa que en los valores medidos en nuestro trabajo de investigación siguen habiendo variaciones de tres ordenes de magnitud, al compararlos con la bibliografía se observa que Singh et al. [44] midió movilidades de  $100 cm^2/V \bullet s$  y Maier et al. [39] midió  $7 \times 10^3 cm^2/V \bullet s$ , por lo que otra vez se observan variaciones grandes, en este caso tres ordenes de magnitud.

Tabla 2.4: Efecto Hall aplicado a las películas depositadas

Muestra	$\rho[\Omega \text{ cm}]$	$\mu[\text{cm}/V \text{ s}]$	Densidad[ $\text{cm}^3$ ]	Portadores
A4	$4.11 \times 10^4$	$4.61 \times 10^4$	$3.29 \times 10^9$	electrones
C1	$4.45 \times 10^3$	$4.59 \times 10^5$	$3.05 \times 10^9$	huecos
D4	1.68	$1.93 \times 10^3$	$1.92 \times 10^{15}$	electrones
D5	4.95	$6.51 \times 10^3$	$1.94 \times 10^{14}$	huecos
D7	$1.02 \times 10^2$	$6.64 \times 10^2$	$9.22 \times 10^{13}$	electrones

En cuanto a la densidad de portadores de carga, otra vez encontramos una diferencia de varios ordenes de magnitud en los datos obtenidos y si los comparamos con la bibliografía vemos que Kumar et al. [28] obtuvo una densidad de  $6 \times 10^{13}/\text{cm}^3$  y por otro lado, Maier et al. [39] obtuvo una densidad de  $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ .

La variación de varios ordenes de magnitud, así como la diferencia en el tipo de portadores de carga en las propiedades eléctricas muestran una gran dependencia a la pureza del material, como era de esperarse, ya que en éstas muestras se observó una mezcla de compuestos mostrada en los difractogramas de rayos-x. En la bibliografía consultada se encontró poca variación en el tipo de portadores de carga, siendo mayoritaria lo portadores tipo-p [21, 23, 28, 29, 31, 34, 36, 38-41, 43-45] con respecto a los portadores tipo-n [22, 37].

Analizando los resultados obtenidos se observó que la mejor temperatura de depósito para obtener películas de SnSe, es de  $405 \text{ }^\circ\text{C}$ , ya que a esta temperatura se obtuvieron las películas con la brecha de energía más cercana al material, los picos de difracción del *SnSe* con mayor definición y una predominancia del compuesto buscado. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-x muestran que las películas depositadas tienen una mezcla de compuestos, por lo que, se buscó refinar las películas a través de un tratamiento térmico en un horno tubular con flujo de hidrógeno, esto con el objetivo de usar el hidrógeno para arrastrar el exceso de selenio en la película y así quitar el *SnSe<sub>2</sub>*, también al usar este gas de arrastre se evita la formación de *SnO<sub>2</sub>*.

Se realizó un tratamiento térmico en un horno tubular a las películas depositadas a  $405 \text{ }^\circ\text{C}$  con el fin de obtener solamente *SnSe* y se fijaron las variables de la siguiente manera: la temperatura de horneado se fijó en  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas en una atmósfera de *H<sub>2</sub>*, la cual se encontraba en flujo constante hacia un burbujeador para pasivar la posible formación de ácido selenhídrico. En la Figura 2.13 se compara la película con tratamiento térmico con las depositadas sin tratamiento, se observa que después del tratamiento térmico los picos de difracción del compuesto *SnSe<sub>2</sub>* casi desaparecen, por lo que se cumple con el objetivo de obtener el compuesto *SnSe* solamente. Con respecto al tamaño de grano cristalino se observó que existió crecimiento de grano después del tratamiento térmico ya que el promedio de los picos medido por la relación de Scherrer mostró que la película depositada tenía un promedio de 20 nm y la película después del tratamiento térmico muestra un promedio de tamaño de grano cristalino de 22.4 nm.

Después de confirmar que el tratamiento térmico logró el cometido, se buscó encontrar los valores eléctricos de la película depositada, para esto se usó el Efecto Seebeck (termoeléctrico). Este efecto consiste en aplicar una diferencia de tempera-

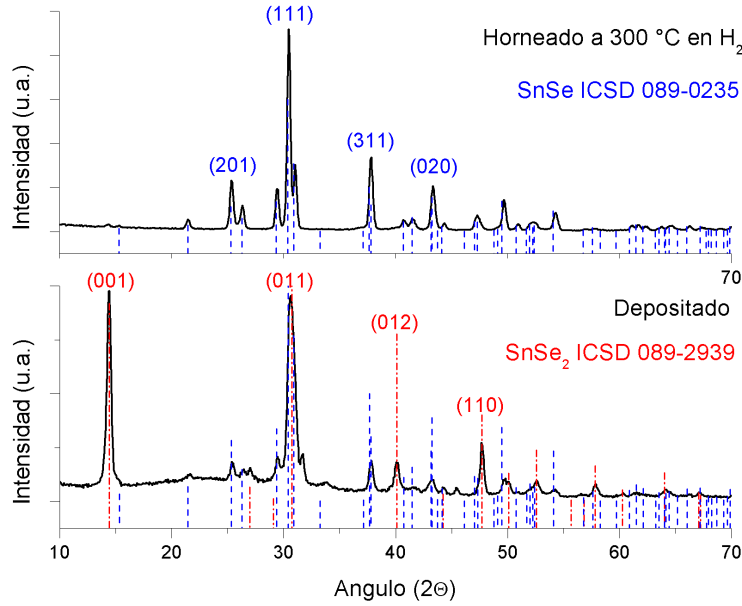


Figura 2.13: Difracción de Rayos-x aplicado a una película depositada a 405 °C y posteriormente horneada

turas al material (metales o semiconductores) y esto lleva al movimiento de cargas (huecos o electrones) que difunden de la parte caliente a la parte fría resultando en un corriente que fluye en el circuito. La siguiente ecuación muestra la relación de las variables para obtener el coeficiente de este efecto [50]:

$$S = \frac{K}{e} \left[ \frac{5}{2} - s + \ln N_v/p \right], \quad (2.3)$$

donde  $s = 5/2$ ,  $K$  es la constante de Boltzmann,  $e$  es la carga del electrón,  $N_v$  es la densidad efectiva de estados y  $p$  es la densidad de huecos en la película. Para calcular la densidad efectiva de estados  $N_v$  se utiliza la siguiente ecuación [51]:

$$N_v = 2 \left( 2\pi m_p \frac{KT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.4)$$

donde  $m_p$  es la masa efectiva de los huecos,  $h$  es la constante de Planck,  $T=300$  Kelvin. La aproximación utilizada para calcular la masa efectiva de huecos fue  $m_p = 0.15m_0$  [52], donde  $m_0$  es la masa en reposo del electrón libre.

El coeficiente de Seebeck medido para las películas de SnSe depositado y SnSe horneado fue positivo, lo que implica una conductividad tipo-p, los resultados se muestran en la Figura 2.14. Se determinó que la densidad de huecos en la película depositada es de  $p_d = 2.92 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  y para la película horneada  $p_h = 4.23 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ . Se observa un aumento en los portadores de carga, probablemente debido a la disminución del compuesto  $SnSe_2$  y el aumento del  $SnSe$ . Después de realizar un revisión bibliográfica del tema se observó que el valor del coeficiente de Seebeck varía de acuerdo a la dirección del cristal y en función de la temperatura, la literatura consultada en el mismo intervalo de temperaturas que este trabajo muestra los valores de  $S$  entre 450 y 550 [53] y  $\approx 500$  [27, 54, 55]. Estos resultados de la literatura difieren de los obtenidos hasta por casi 5 veces, ya que los resultados medidos en este trabajo de investigación muestran un coeficiente de Seebeck de entre 100 y 150

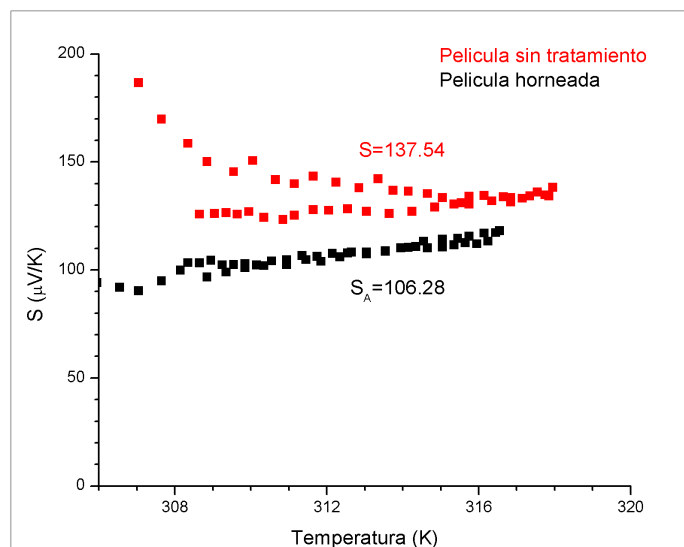


Figura 2.14: Coeficiente de Seebeck medido para una muestra depositada a 405 °C y otra con tratamiento térmico

$\mu V/K$  lo que lo hace menos eficiente que los consultados en la literatura. Esto se debe en gran parte a que estas películas son policristalinas, lo que hace que tenga un comportamiento eléctrico más pobre que en monocristales, y de querer mejorar en esta área se deben hacer algunos tratamientos para lograr estructuras altamente texturizadas y un rendimiento eléctrico fuertemente anisotrópico [53]. En los últimos dos años se encontró que este material tiene un gran rendimiento termoeléctrico, por lo que una línea de investigación hacia este fenómeno podría ser una buena idea.

Con respecto a la caracterización óptica de la muestra horneada, se midió la transmitancia y la reflectancia para calcular el coeficiente de absorción y posteriormente, la brecha de energía prohibida. Se encontró que la brecha de energía prohibida es menor a la película sin tratamiento térmico, esto puede ser debido a que ahora la fase SnSe es mucho más dominante que la fase  $SnSe_2$ , además el tamaño de grano cristalino creció, lo que suele llevar a que la brecha de energía prohibida del material sea menor. En la Figura 2.15 se muestra el cálculo de la brecha de energía prohibida y la transmitancia, la brecha resultó ser de 1.09 eV y, al igual que las anteriores, la brecha es directa permitida.

## 2.4. Películas delgadas de CdS

El depósito de esta película delgada fue llevado a cabo usando la técnica de depósito por baño químico y se utilizó el método experimental desarrollado por Nair y colaboradores, del Instituto de Energías Renovables (IER, UNAM). Éste método experimental se publicó en [56] y ha sido utilizado en múltiples uniones, que han generado artículos, algunos de ellos son [8, 57-60], por lo que se ha demostrado a través de los años el buen funcionamiento de esta película utilizada como ventana en las uniones p-n.

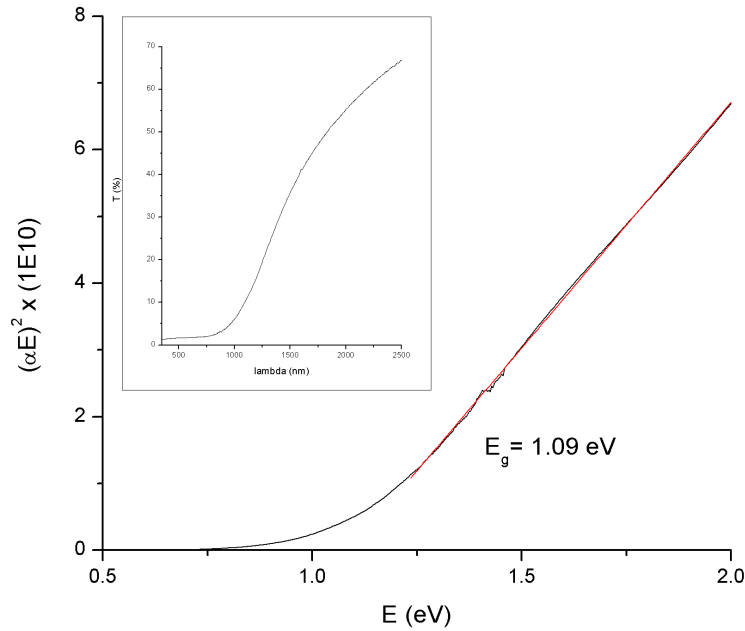


Figura 2.15: Cálculo de la brecha de energía prohibida para una película con tratamiento térmico en presencia de  $H_2$

#### 2.4.1. Depósito de la capa ventana *CdS*

La película delgada de CdS fue colocada sobre vidrio y sobre SnSe siguiendo el siguiente procedimiento, el cual fue preparado en un volumen de 100 ml de una solución mezcla: se agregó de manera secuencial 3ml a 0.1M de acetato de cadmio, 12 ml a 1M de citrato de sodio, 15-30 ml a 1.5M de  $NH_3$  acuoso y 5 ml a 1M de tiourea. Las soluciones se prepararon en agua desionizada y para obtener el volumen de 100 ml de la mezcla se agregó esta misma agua. La solución se colocó en un vaso de precipitado en donde se colocaron los sustratos de manera perpendicular y pegados a las paredes del vaso, después el vaso se colocó en un recipiente con temperatura constante de 80 °C durante una hora. Después de este tiempo los sustratos se enjuagaron con agua destilada y se dejaron secando.

#### 2.4.2. Resultados y análisis

Se midió el espesor de las películas depositadas utilizando perfilometría, se encontró que las películas con un tiempo de depósito de 60 minutos tienen un espesor promedio de  $\approx 100 \text{ nm}$ , esto concuerda con lo esperado y reportado con anterioridad en [56]. En un principio se buscó fabricar una celda solar tipo superestrato, por esta razón las primeras películas de CdS se depositaron sobre FTO (óxido de Estaño impurificado con Flúor). Se buscó entender cómo es que las películas de CdS reaccionaban a cada condición de depósito del SnSe, por esta razón se hornearon a una temperatura de 450 °C (temperatura ligeramente mayor a la de depósito del SnSe) y se rociaron con una solución mixta (agua desionizada-metanol), así como con sales de  $SnCl_2$ ; éstas películas fueron sometidas a DRX con el fin de conocer su comportamiento.

En la Gráfica 2.16 se observan las fases del *CdS* obtenidas al rociar sólo con la

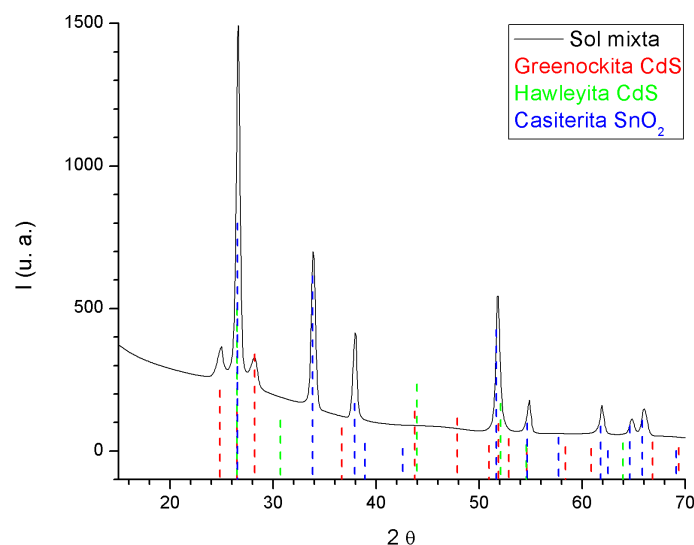


Figura 2.16: Difractograma de rayos-x aplicado a una película de CdS rociada con una mezcla de metanol y agua a 450 °C

solución mixta, en este caso, la película delgada es policristalina, además contiene dos fases del mismo material, uno hexagonal y otro cúbico; también se observa la presencia de  $SnO_2$  lo cual no es raro ya que el  $CdS$  se depositó sobre FTO. Para las películas rociadas con sales de  $SnCl_2$  que se observa en la Gráfica 2.17, muestra lo mismo que en la anterior con la diferencia de mayor cantidad de óxido de estaño. En la Gráfica 2.18 se puede observar la comparación de ambos difractogramas y es claro que la película rociada con sales muestra picos mejor definidos, sin embargo es difícil concluir algo en particular ya que las diferencias son pequeñas y podrían deberse a que se pudo haber formado  $SnO$  sobre la superficie al rociar  $SnCl_2$ , por lo que al aplicar DRX ésta capa sería mucho más visible por su posición en la película.

En el caso del tamaño de grano cristalino calculado con el promedio de la suma de los tamaños de grano por pico, se observa que en el caso del CdS rociado con solución mixta su tamaño promedio de grano cristalino es 20 nm. En el caso del CdS rociado con una solución que contiene  $SnO_2$ , el tamaño promedio de grano cristalino es 19 nm. Con este resultado observamos que el tamaño promedio de grano cristalino es casi el mismo, así que podríamos decir que el rocío parece no afectar el tamaño del grano cristalino.

Una parte importante de la construcción de la celda es ver que el ensamble de las distintas películas delgadas cumplan con su cometido, por esta razón se buscó que la interacción entre el contacto y el CdS fuera de tipo Ohmico, es decir, que no se comportara como un absorbedor. Para poder medir este comportamiento, se colocaron contactos de plata sobre el CdS y se hizo pasar un voltaje (variable independiente) del contacto al CdS y después se midió la corriente (variable dependiente) que salía a través de los contactos de plata, si la gráfica es lineal, entonces se tiene un comportamiento Ohmico. La interacción entre el contacto y el CdS resultó ser ohmico, por lo que este pequeño objetivo se logró.

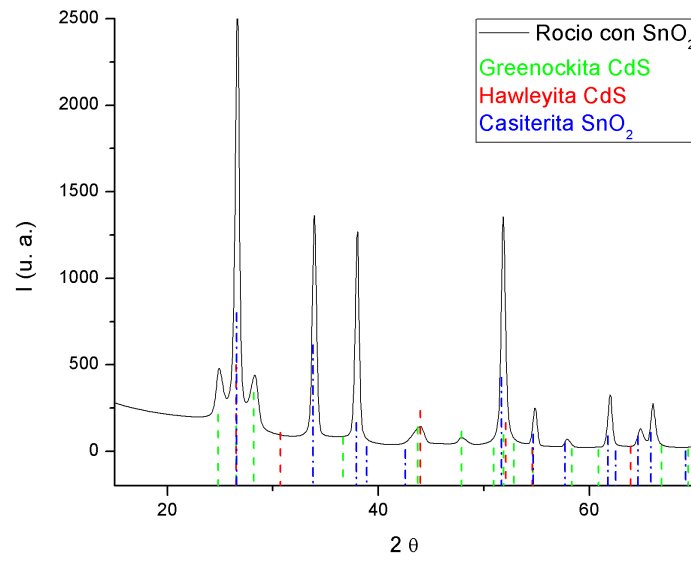


Figura 2.17: Difractograma de rayos-x aplicado a una película de CdS después de ser rociada con una solución de metanol, agua y 0.05 M de  $SnCl_2$

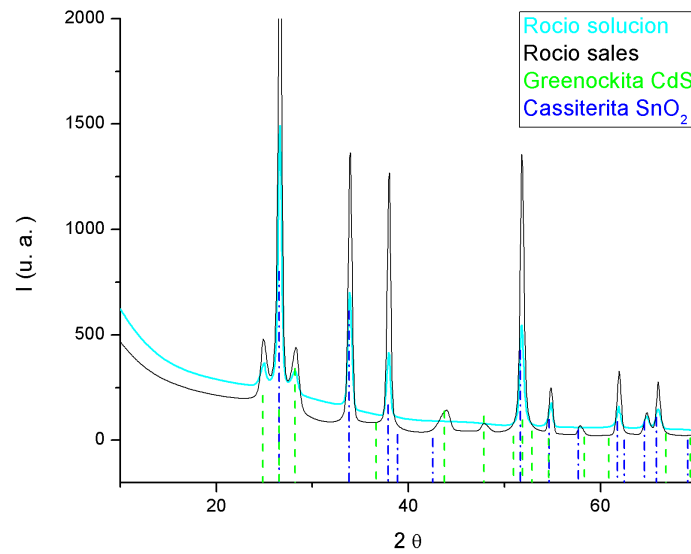


Figura 2.18: Comparación de difractogramas después de un tratamiento térmico y rocío de soluciones



## 2.5. Películas delgadas de $ZnO$

El óxido de Zinc es un material que ha sido obtenido por casi todos los métodos conocidos ya que es muy útil en diversos campos de estudio, como la catálisis o hasta el talco de pies. Este semiconductor pertenece al grupo II-VI y sus portadores de carga mayoritarios son electrones, es decir, es de tipo-n. Algunas de las propiedades de este material son la transparencia, alta movilidad de electrones, una brecha de energía prohibida de 3.4 eV y una alta densidad de estados efectivos.

La película de  $ZnO$  usada en este trabajo de investigación fue elaborada por la técnica de Sputtering de radio frecuencia por magnetrón usando valores experimentales similares, y previamente obtenidos por [59]. El blanco de  $ZnO$  usado fue comprado a Kurt Lesker y es el material directamente. Esta película bajo estos parámetros de depósito también han sido utilizados en otros trabajos del mismo grupo, por lo que su efectividad ya ha sido probada.

### 2.5.1. Depósito de la capa ventana $ZnO$

La capa ventana  $ZnO$  se deposita sobre la película de SnSe tapando con cinta teflón las esquinas y los contactos traseros. El sustrato se coloca en un disco giratorio de manera vertical, dentro de una cámara de alto vacío, en donde se encuentran los blancos montados en el magnetrón. El equipo se cierra y debe llegar a un alto vacío  $\approx 10^{-5}$  Torr, después se inyecta Argón hasta llegar a una presión de 6mTorr y se usa una potencia de 180 W, se debe observar la creación de plasma (color azul-morado) de Argón, el shutter o compuerta que cubre el blanco se deja cerrado 5 minutos para limpiar la superficie del blanco, después se abre el shutter y se deposita durante 30 minutos.

### 2.5.2. Resultados y análisis

El depósito de  $ZnO$  intrínseco bajo las condiciones antes descritas, da como resultado una película de ZnO con un espesor  $\approx 180$  nm. También se midieron algunos valores eléctricos de las películas depositadas y se encontró que la resistividad es  $\sigma = 0.5 \Omega \cdot cm$ , movilidad  $\mu = 2.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y una concentración de portadores de carga  $5.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Estas mediciones fueron hechas con una corriente de  $10 \mu A$  y un campo magnético de 0.54 T. No se realizaron más caracterizaciones ya los parámetros usados ya habían sido probados anteriormente [8].

## 2.6. Características del contacto trasero

Debido a que, en un principio se pensó hacer la celda solar tipo superestrato, se utilizó vidrio con un recubrimiento de óxido de estaño impurificado con flúor ( $FTO$ ) que se fabrica comercialmente (TEC 15,  $15 \Omega \text{ cm}$  de resistividad, NSG-Pilkington, Toledo, USA) como contacto delantero y sustrato. Sin embargo, después de varios intentos infructuosos se decidió construir la celda tipo sustrato, por lo que el contacto trasero se volvió el primero en ser depositado y este debería de tener ciertas características. Se optó por usar Molibdeno (Mo) ya que el material es conocido por

tener una función de trabajo cercana a los 5 eV lo que lo hace un perfecto candidato para este uso. Se comenzó el estudio y depósito de este material por la técnica de Sputtering de corriente directa. Los estudios del material y la búsqueda de los parámetros de depósito comenzaron a dar resultados positivos, ya que la película depositada mostró reproducibilidad, homogeneidad, adherencia y buenos valores eléctricos.

### 2.6.1. Depósito del contacto trasero

El material utilizado como contacto trasero fue Molibdeno y se depositó usando la técnica de sputtering de corriente directa. En un comienzo, se usaron condiciones similares a las usadas en otro equipo de Sputtering, sin embargo, el equipo usado para este depósito es muy distinto en dimensiones (la cámara de vacío es de menos de la mitad del tamaño) así como el magnetrón ya que este usa corriente directa en lugar de radio frecuencia. Se comenzó con un vacío de  $\approx 10^{-6}$ Torr, después una presión de Argón de  $\approx 10^{-3}$ Torr con un voltaje de 260 V. Los parámetros se fueron variando en función de los resultados, hasta llegar a los obtenidos y utilizados para depositar la película, estos fueron: un voltaje de 315 V, una presión de Argón de  $10^{-3}$ Torr y una tasa de depósito de  $1\text{\AA s}^{-1}$ .

### 2.6.2. Resultados y análisis

Al final se logró obtener una película con gran adherencia al sustrato de vidrio usando los parámetros antes descritos. En el caso de la conductividad, se comenzaron con valores mayores a  $60\ \Omega\text{ cm}$  y se terminaron en valores promedio debajo de los  $3\ \Omega\text{ cm}$ , incluso se lograron mediciones de  $\approx 10^{-3}\ \Omega\text{ cm}$ . Con estos valores medidos se puede decir que se logró este objetivo específico.

## 2.7. Características del contacto delantero

Como sucedió en el caso del contacto trasero, el contacto delantero también cambió al cambiar el tipo de acomodo en la celda (de superestrato a sustrato). En un principio se utilizó TEC 15, con el cambio en el acomodo de la celda a tipo sustrato se comenzó a utilizar ZnO:Al, del cual, se contaba con un blanco marca Kurt Lesker, así como con el equipo de Sputtering y los parámetros experimentales para su depósito.

### 2.7.1. Depósito del contacto delantero

Como se mencionó anteriormente, los parámetros utilizados para depositar esta película se tomaron de [59] y se aplicaron de la siguiente manera: Se colocan los sustratos en el sujeta sustratos del equipo de Sputtering y se cierra la cámara, después se enciende la bomba mecánica hasta lograr un vacío intermedio, a continuación se enciende la bomba turbo-molecular para lograr un alto vacío, después de lograrlo se permite la entrada de gas Argón hasta lograr una presión de  $2\ mTorr$ , a continuación se comienza a aplicar una potencia sobre el blanco hasta llegar a 280 W y se mantiene la compuerta cerrada del blanco algunos minutos para limpiar alguna posible impureza,

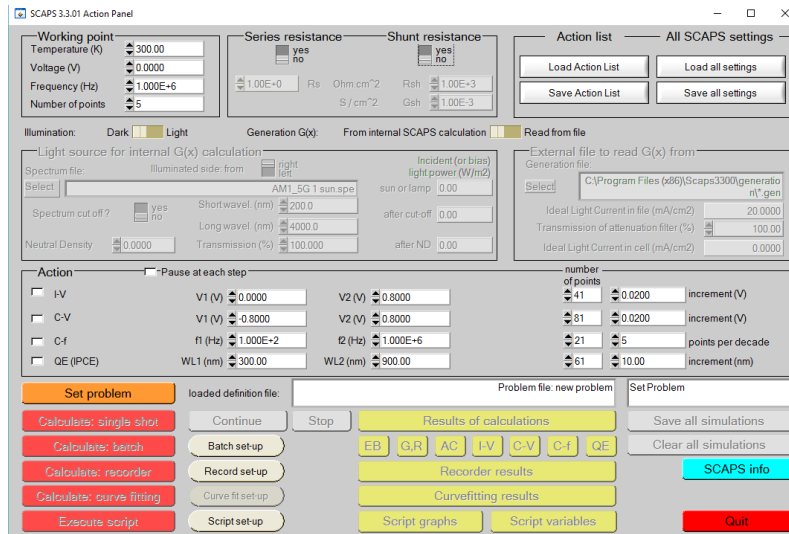


Figura 2.19: Muestra del panel de control del programa SCAPS

después de cierto tiempo se abre la compuerta y se comienza a tomar el tiempo de depósito, que en este trabajo fue de 30 minutos.

### 2.7.2. Resultados y análisis

Debido a que las películas delgadas depositadas usan los parámetros, así como el equipo previamente utilizado para este fin, estos depósitos fueron una reproducción del antes citado, por lo que sólo se cuidó que tuviera el espesor requerido ( $\approx 450\text{nm}$ ) y una buena conductividad (menor a  $20 \Omega\text{cm}$ ) medido en la superficie. Con estos requerimientos se procedió a la construcción de la celda.

## 2.8. Simulación de las uniones SCAPS

Debido a que en la búsqueda bibliográfica encontramos pocas uniones n-p usando seleniuro de estaño como absorbedor y CdS como capa ventana, y ningún artículo publicado de SnSe-ZnO se necesitaba un punto de comparación confiable con los resultados obtenidos, por lo que se recurrió a la simulación usando un programa de cuasi libre acceso, ya que sólo se le tenía que pedir al creador. Este programa tiene el nombre de SCAPS(Sollar Cell Capacitance Simulator) lo que significa: simulador de celdas solares de capacitancia.

El programa fue desarrollado por Marc Burgelman y colaboradores en el Departamento de Electrónica y sistemas de Simulación de la Universidad de Gante, Bélgica [61]. El programa esta basado en la ecuación de Poisson en una dimensión, originalmente fue desarrollado para simular estructuras de la familia de  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{TeCd}$ . Desde los desarrollos del 2012, el simulador puede ser usado en celdas solares cristalinas (de distintos materiales) y amorfas (principalmente a-Si y Si micromorfo). En la Figura 2.19 se muestra el panel de control del programa, desde donde se puede acceder a casi todas las propiedades del programa.

La última versión del programa (2012) incluye:

- Capas de más de siete semiconductores (tandem)
- Casi todos los parámetros pueden moverse ( $E_g$ ,  $\chi$ ,  $\epsilon$ , NC, NV,  $v_{thn}$ ,  $v_{thp}$ ,  $\mu_n$ ,  $\mu_p$ , NA, ND, todas las trampas y defectos Nt) ya que estos suelen depender del tipo de depósito.
- Mecanismos de recombinación: banda a banda (directa), Auger, tipo SRH.
- Niveles de defectos: en bulto o en una interfase, su estado de carga y recombinación.
- Tipo de carga de los materiales: sin carga (idealización), monovalente (donador o aceptor), bivalente (doble donador, doble aceptor o anfótero) o multivalente (definido por el usuario).
- Distribución de energía: nivel único, uniforme, Gauss, de cola o combinaciones.
- Propiedades ópticas: excitación directa posible por luz (efecto fotovoltaico impuro, IPV).
- Defectos meta estables: transiciones entre configuraciones de aceptor y donador para defectos meta estables en CIGS, también transiciones meta estables personalizadas.
- Contactos: función de trabajo o bandas planas, filtro de propiedades ópticas (reflexión y transmisión).
- Tunelaje: tunelaje en la misma banda (en la banda de conducción o en la de valencia), tunelaje hacia y para estados de interfase.
- Generación: ya sea desde cálculo interno o proveído por el usuario (archivo  $G(x)$ ).
- Iluminación: variedad de estándares y espectros incluidos ( AM0, AM1.5D, AM1.5G, monocromática, etc.).
- Iluminación: desde el lado  $p$  ó  $n$ , corte de espectro y atenuación.
- Punto de trabajo para calculadoras: voltaje, frecuencia y temperatura.
- El programa calcula Bandas de energía, concentraciones y corrientes para un punto dado, características de J-V, características de  $ac(C$  y  $G$  como función de la frecuencia y la corriente) y respuesta espectral.
- Cálculo de posibles mezclas de materiales: presentación de resultados en función de los parámetros.
- Guardar y salvar todas las especificaciones.
- Interfase del usuario muy intuitiva.
- Facilidad para correr SCAPS desde un archivo script, todas las funciones son accesibles y se pueden graficar desde el script.
- Ajuste de curva en el programa.

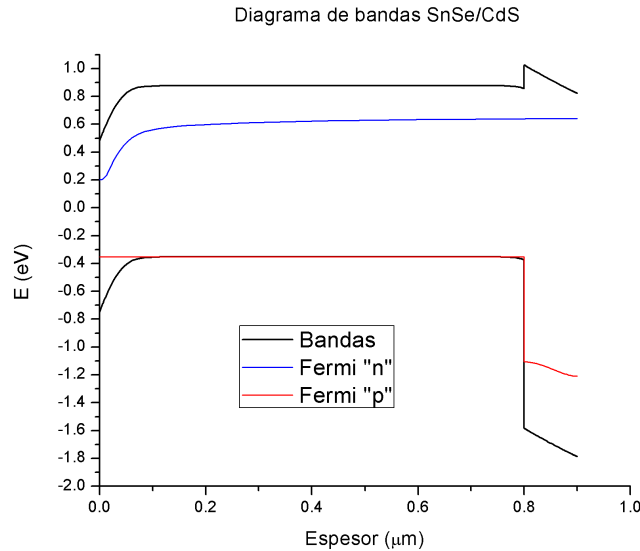


Figura 2.20: Diagrama de bandas de la unión SnSe-CdS

- Panel para la presentación y entrada de mediciones.

Como se puede observar es un programa muy completo y altamente programable para obtener lo deseado. En este trabajo de investigación se buscó mostrar el potencial de estas uniones por lo que se trabajó para obtener modelos ideales, es decir, modelos en los cuales las uniones presentadas muestren su máxima capacidad, sin tomar en cuenta pérdidas por resistencia en serie y paralelo.

Para comenzar a hacer simulaciones en presencia de luz se usaron las condiciones estándares de prueba (STC por sus siglas en inglés) que a continuación se mencionan.

- Espectro de masa de aire igual a 1.5 (AM 1.5) para celdas en la Tierra y cero (AM 0) para celdas en el espacio.
- Irradiancia de 100 mW/cm<sup>2</sup> (1 KW/m<sup>2</sup>, un sol de iluminación)
- Temperatura de celda de 25 °C ( $\approx$  300 K)

### 2.8.1. Creación de la simulación *SnSe/CdS*

Para la creación de esta simulación se requirió la creación de una capa *SnSe*, ya que el programa no cuenta con una, y la obtención de varios parámetros. Algunos de los parámetros utilizados se midieron directamente a las películas depositadas, otros parámetros, que son más complicados de medir directamente (como la función de trabajo) se buscaron en libros especializados que contienen tablas de distintos materiales y los datos buscados se encontraron en [17]. Después de cargar las capas se procedió a hacer la unión y correr el programa para observar el comportamiento.

En el Diagrama de bandas del *SnSe/CdS* mostrado en la Figura 2.20 se observa que la interfase entre los materiales no es perfecta, ya que se forma un pico en la banda de conducción, lo que implica que existirá una barrera de potencial que deben vencer los electrones foto-generados, ya sea por tunelaje o adquiriendo una energía

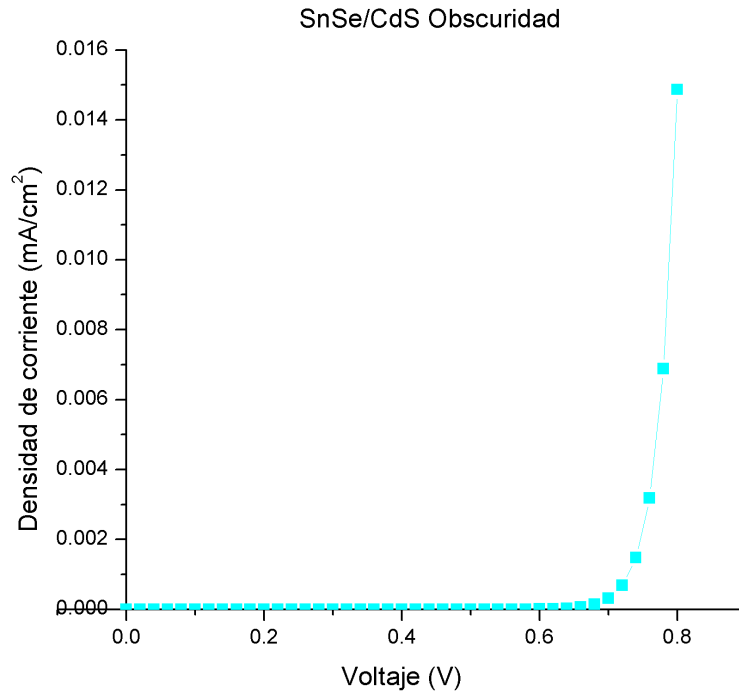


Figura 2.21: Simulación de curva J-V de la unión SnSe/CdS en oscuridad

cinética mayor. Por otro lado, se observa que los huecos “flotan” hacia el absorbedor sin ningún inconveniente hasta que llegan al contacto trasero donde, de nuevo, existe un potencial que se debe vencer para regresar al estado de mínima energía.

En el caso de la simulación de la curva J-V en oscuridad mostrada en la Figura 2.21 se observa un comportamiento casi perfecto de como debería de verse una unión p-n en oscuridad, es decir, en ausencia de resistencia en serie y en paralelo, en donde no existen mecanismos de pérdida de portadores de carga por recombinación o por trampas y donde toda la energía cinética es aprovechada por los portadores de carga.

En el caso de la curva J-V en presencia de luz que se muestra en la Figura 2.22 se observa que los valores obtenidos son realmente buenos, tanto como los que se tiene en una celda solar de silicio monocristalino. Debe quedar claro que estos son meramente ideales, por lo que resultaría bastante complicado llegar a ellos, incluso en un periodo de 20-30 años (si tomamos en cuenta el tiempo que llevó al Si llegar a los valores actuales desde los sesentas)

### 2.8.2. Creación de la simulación *SnSe/CdS/ZnO*

En trabajos anteriores experimentales de colaboradores, se observó que es complicado crecer el espesor del *CdS* más de 100nm, lo que puede generar micro cortos circuitos en la unión si el absorbedor es muy rugoso, así que nos dimos a la tarea de simular esta unión que incluye *ZnO*, ya que se buscó suplir el espesor del *CdS* con una capa de *ZnO* y así evitar posibles micro cortos circuitos en la unión física. El diagrama de bandas mostrado en la Figura 2.23 muestra un muy buen acoplamiento entre los materiales tipo-n ya que no se forma ningún tipo de barrera de potencial

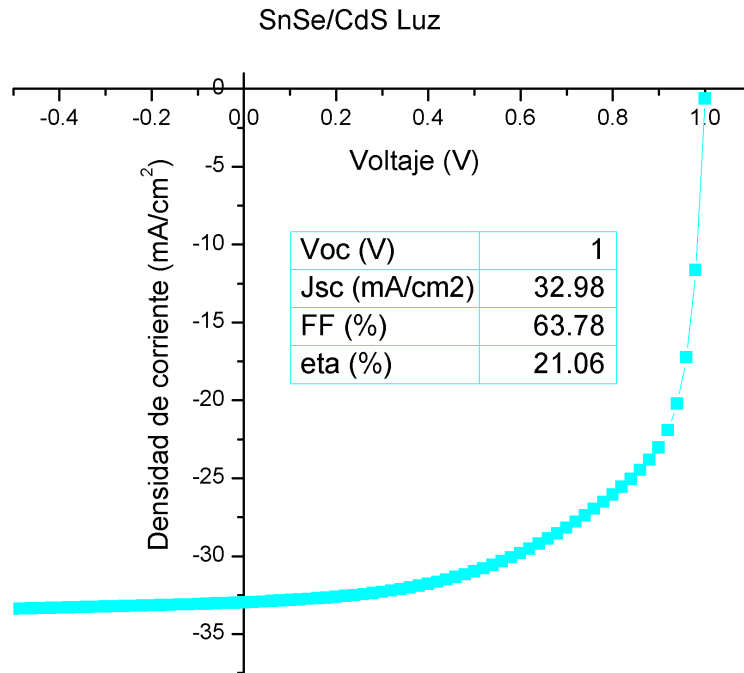


Figura 2.22: Simulación de la curva ideal J-V de la unión SnSe/CdS en presencia de luz

y, por el contrario, forma un escalón que permite que los huecos “floten” con más facilidad hacia el contacto trasero.

En el caso de las mediciones en oscuridad que se muestran en la Figura 2.24 se observa un comportamiento perfecto de diodo. El diodo en condiciones ideales de iluminación que se observa en la Figura 2.25 muestra una resistencia en paralelo ( $R_{sh}$ ) menor a la observada en la unión *SnSe/CdS*, además disminuye su factor de forma así como su eficiencia, esto también puede deberse al mayor espesor total de esta unión.

### 2.8.3. Creación de la simulación *SnSe/ZnO*

Como en el caso anterior, se creó una simulación de la unión *SnSe/ZnO* que básicamente se trata de sustituir al *CdS* por *ZnO*. Existen muchas buenas razones para probar esta unión, por ejemplo que ambos materiales son amigables con el medio ambiente, sus constituyentes son abundantes y se puede construir. En la Figura 2.26 se muestra el diagrama de bandas de la unión *SnSe/ZnO* donde se puede apreciar un pico que genera una barrera de potencial en la banda de conducción, muy parecida a la del *CdS*. Este pico puede causar que los electrones deban sobreponerse a esta barrera de potencial y de no lograrlo podrían recombinarse.

En el caso de la curva I-V en oscuridad mostrada en la Figura 2.27 se observa que la unión se comporta perfectamente como un diodo, por lo que muestra la posibilidad de construir una unión p-n con estos materiales. Lo que se observa en la Gráfica 2.28 de la curva J-V bajo iluminación es que la posible unión p-n funciona muy bien y los parámetros fotovoltaicos ideales muestran que, aunque el voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito es menor a la observada en la celda que tiene *CdS*,

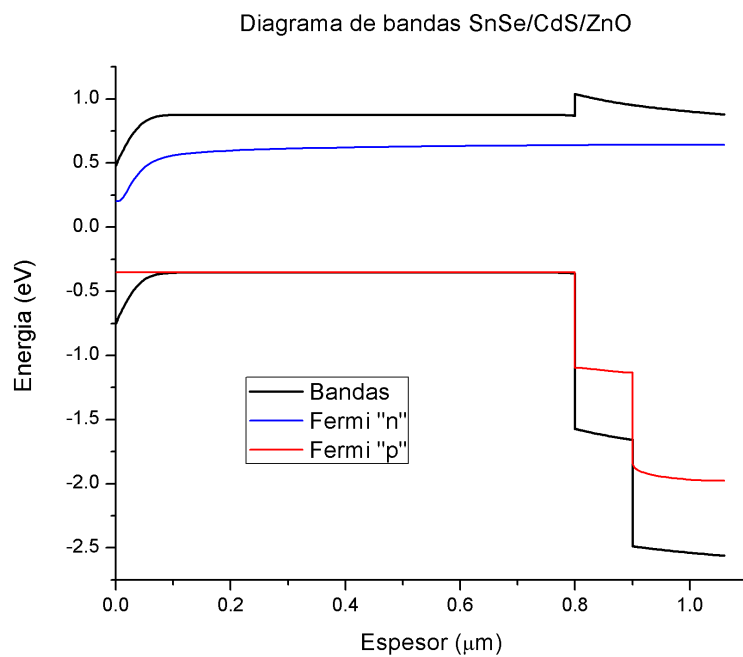


Figura 2.23: Diagrama de bandas formado por los materiales SnSe-CdS-ZnO

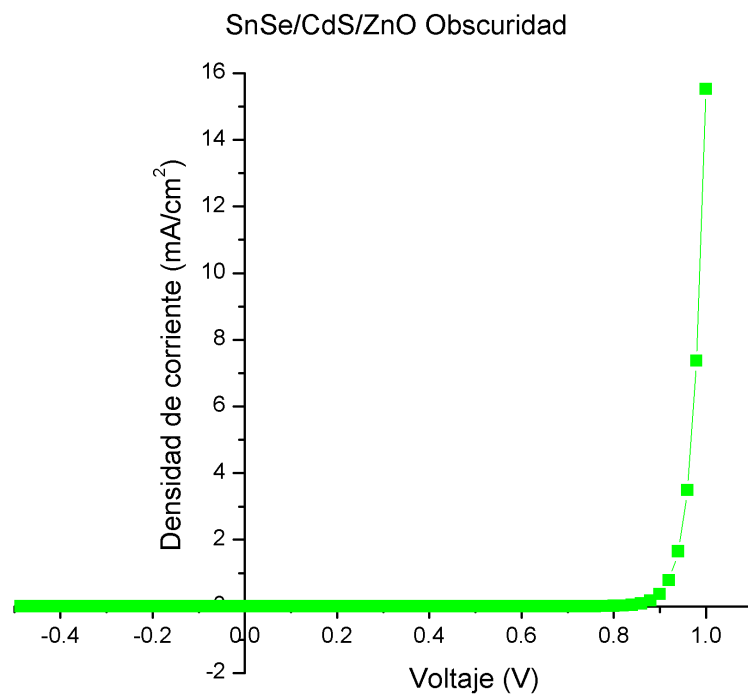


Figura 2.24: Curva I-V ideal de los materiales SnSe-CdS-ZnO en oscuridad



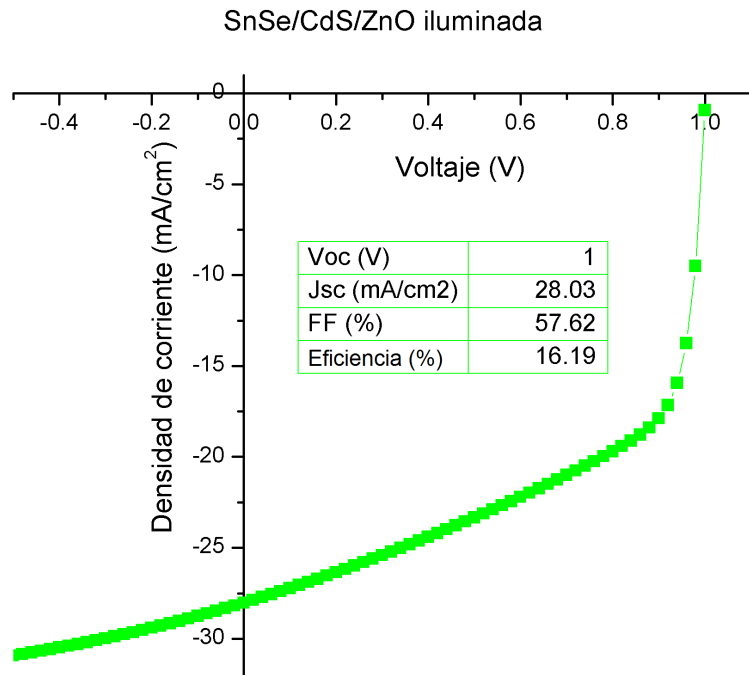


Figura 2.25: Curva I-V ideal de la unión SnSe-CdS-ZnO bajo condiciones ideales de iluminación

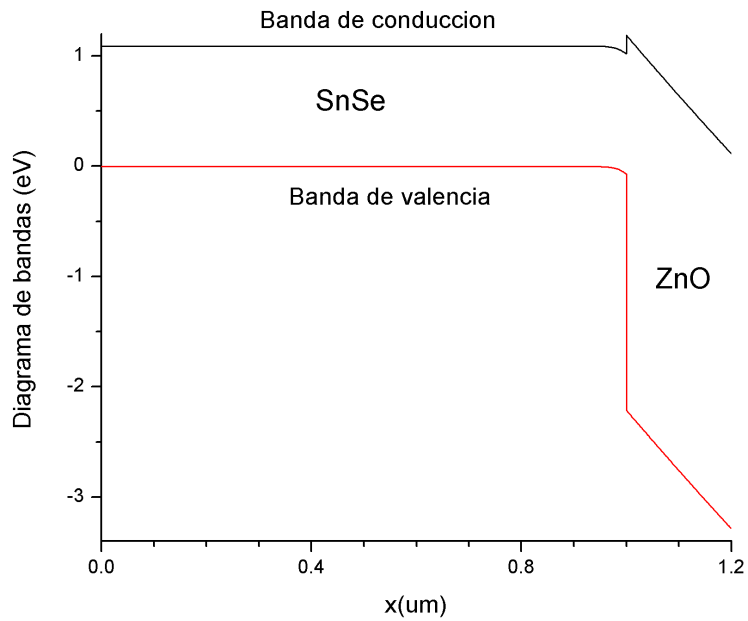


Figura 2.26: Diagrama de bandas para la unión SnSe-ZnO

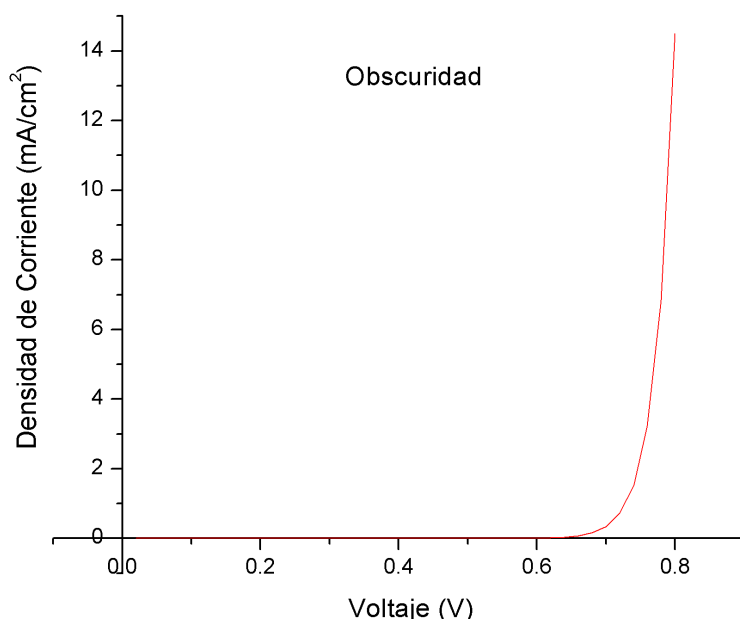


Figura 2.27: Curva J-V en oscuridad simulada para la unión SnSe-ZnO

puede ser un serio sustituto del *CdS* ya que el cadmio produce efectos tóxicos en los organismos vivos, aun en concentraciones muy pequeñas, a diferencia del *ZnO*.

Por lo antes comentado creemos que esta unión tiene muchos más méritos que sólo el buen funcionamiento de la unión, ya que sus partes por separado son amigables con el medio ambiente, abundantes en la naturaleza y relativamente económicas.

Si se observan las tres simulaciones es evidente que la unión con mejores propiedades fotovoltaicas es *SnSe/CdS*, sin embargo, debemos tomar en cuenta otras circunstancias como la toxicidad y la abundancia de los materiales en el ambiente. Por la razón anterior es que se debería priorizar en un futuro, la mejora de la unión *SnSe/ZnO* ya que, aunque sus propiedades fotovoltaicas no son las mejores, los componentes son amigables con el medio ambiente y abundantes, además si se logra mejorar lo suficiente puede competir con tecnología como la del silicio policristalino.

## 2.9. Construcción de celdas solares

Después de mostrar los valores ideales de las uniones, comenzaremos con las celdas reales y construidas utilizando diferentes técnicas de depósito de películas delgadas. La unión construida llevó varios intentos para que funcionara, ya que en un principio se intentó depositar como tipo superestrato, sin embargo, en cada ocasión la celda se fue a corto, es decir, se comportó de manera óhmica y no como un diodo. Al observar que los resultados no se comportaban como un diodo se decidió cambiar la unión a una tipo sustrato, como se muestra en la Figura 2.1, en la cual la luz pasa a través del contacto delantero hasta llegar al absorbedor, e incluso puede reflejarse en el contacto trasero y regresar al absorbedor. Creemos que la razón por la cual las uniones tipo superestrato no funcionaron fue debido a la movilidad del selenio, por lo que, al tener energía cinética por la temperatura aplicada, pudo difundirse a la capa ventana y llegar hasta el contacto delantero, lo cual generó que existieran

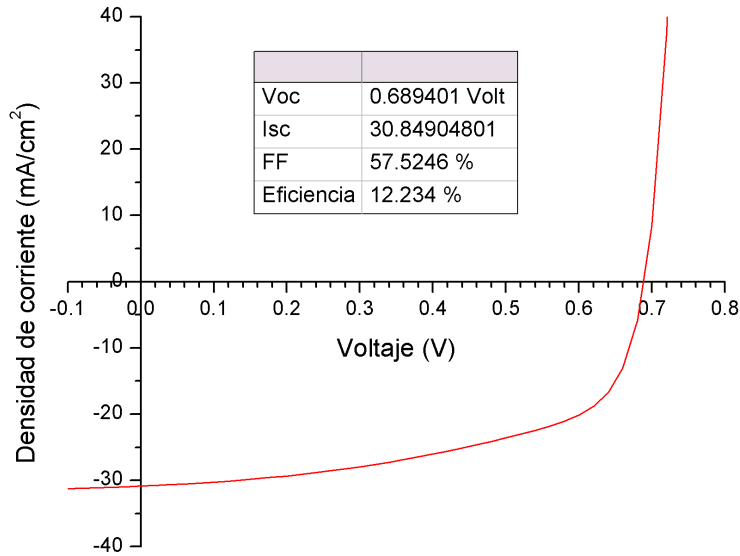


Figura 2.28: Curva J-V bajo condiciones estándar de iluminación para la unión SnSe-ZnO

caminos de menor resistencia y se generaran circuitos de conducción óhmica en la unión. Se decidió construir la unión como tipo sustrato con la idea de evitar que el selenio se difundiera sobre las otras películas.

En la tabla 2.5 presentamos los parámetros fotovoltaicos de las celdas solares que usan *SnSe* como material absorbedor encontrados en la literatura, se puede observar que hay una variación en cuanto al tipo de absorbedor y celda ya que algunas son hechas con materiales nanocristalinos, puntos cuánticos, celdas orgánicas e incluso celdas sensibilizadas de películas delgadas. Los resultados son muy variados, se observan bajos valores de  $V_{oc}$  ([7]) y  $J_{sc}$  ([33]), hasta valores cercanos a las tecnologías que se venden hoy en día ([65]). Con esta información pretendemos dar una visión lo suficientemente amplia para poner en contexto este trabajo de investigación y tener un punto de comparación. A continuación les presentamos las uniones construidas así como sus resultados y análisis.

Tabla 2.5: Celdas Solares usando al SnSe como capa absorbidora

heterounión	$V_{oc}$ [mV]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	$\eta$ %	Referencia
Se/SnSe	410	9.2	0.49	2.30	[62]
PTCDI/SnSe:PPV	455	0.39	0.36	0.06	[40]
P3HT/SnSe-nano	540	0.046	0.35	-	[33]
CdS/SnSe	140	0.7	-	-	[7]
CdS/SnSe	215	1.7	-	0.1	[8]
CdS/SnSe nano	370	5.37	0.30	0.8	[9]
CdS/SnSe nano	630	6.34	0.34	1.4	[9]
Si/SnSe	425	17.23	-	6.44	[65]
CdO:Sn/SnSe	273	0.993	0.69	0.59	[63]
TiO <sub>2</sub> /SnSe Q-dots	540	0.70	0.71	0.33	[64]

### 2.9.1. Celdas Solares de *SnSe/CdS*

Esta celda ha sido la más investigada y construida de todas, a continuación se mencionan las celdas solares encontradas en la literatura y que corresponden a esta unión. Comenzamos con la unión obtenida por Mathews usando la técnica de electro-depósito [7] que fue publicada en 2012 en la cual se usó la configuración *FTO(TEC15)/CdS/SnSe/pasta de carbón*, esta celda solar obtuvo un  $V_{oc} = 140mV$  y una  $J_{sc} = 0.7mA/cm^2$ . Shinde et al. en el 2014 también usó la técnica de electro-depósito [9] con la que obtuvo nanocristales de SnSe y formó una unión con la configuración *ITO/CdS/SnSe/Au*, esta celda obtuvo un  $V_{oc} = 370mV$  y una  $J_{sc} = 5.37mA/cm^2$ . La siguiente unión fue fabricada por Barrios-Salgado et al. en el 2014 usando la técnica de baño químico [8] con una configuración *FTO(TEC15)/CdS/SnSe/pintura de grafito coloidal*, esta unión obtuvo los parámetros fotovoltaicos  $V_{oc} = 215mV$  y  $J_{sc} = 1.7mA/cm^2$ . Después de hacer una revisión bibliográfica del tema, incluido el “review” [35] los artículos mencionados anteriormente fueron los únicos encontrados usando esta unión.

#### Depósito y creación de la unión

En un sustrato de vidrio se deposita una película delgada de molibdeno por la técnica de sputtering con un espesor de entre 500 nm a 1000 nm, con una baja resistividad de entre 3 a 20  $\Omega/cm^2$ , esta película es el contacto trasero de la celda. Después se deposita una película de SnSe por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico con un espesor de entre 800 a 1000 nm, la cual funciona como el absorbedor y material tipo-p en la unión. A continuación se deposita CdS por la técnica de baño químico con un espesor aproximado de 100 nm, esta película es la capa ventana y el material tipo-n en la unión. Para terminar la construcción del dispositivo se debe colocar el contacto delantero de la celda, se usa *ZnO:Al* que es un semiconductor degenerado mejor conocido como óxido conductor transparente (OCT), este material es depositado por la técnica de sputtering y tiene un espesor aproximado de 450 nm. Al depositar este último material se puede decir que la celda está terminada.

#### Resultados y análisis

En la tabla 2.6 se encuentran los mejores valores de cada lote de celdas solares construidas, donde el primer número significa la celda y el segundo, el número total de celdas en el lote. Se puede observar que las celdas construidas con la configuración de superestrato no funcionaron y se comportaron de manera óhmica, es decir, existió un corto circuito entre las uniones.

Tabla 2.6: Celdas solares de la unión SnSe/CdS

Lote	# y área de celdas	Tipo	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [ $mA/cm^2$ ]
6	1-8 ( $0.25\text{ cm}^2$ )	sustrato	133	$2.4 \times 10^{-9}$
6	8-8 ( $0.50\text{ cm}^2$ )	sustrato	60	0.125
10	4 ( $0.08\text{ cm}^2$ )	superestrato	corto	corto

Con respecto a la curva J-V de la celda 1-8 realizada en oscuridad e iluminación

que se muestra en la Figura 2.29, se observa que la unión se comporta como un diodo así que se le puede llamar celda solar, las mediciones realizadas bajo iluminación muestran el  $V_{OC}$  más alto obtenido en esta investigación y, comparado con las celdas reportadas en la literatura se observa que está casi a la par de la celda construida por Mathews, debajo de Barrios-Salgado et al. y Shinde et al., este comportamiento tan por debajo del valor ideal se puede deber principalmente a la recombinación de cargas en la heterounión por lo que hay espacio de mejora en esta área.

Con respecto al  $J_{SC}$  se observa un valor limitado y podría deberse a impurezas en el material lo que ocasiona que existan trampas, las cuales generan recombinación en el material absorbedor.

EL  $FF=0.24$  de la unión es 6 % menor al reportado por Shinde et al. y nos indica que se debe mejorar la potencia de nuestra celda.

La resistencia en paralelo  $R_{sh} = 6.45 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$  muestra un valor alto y debería tender al infinito, sin embargo esto se debe a que la corriente es demasiado pequeña, por lo que este valor se debe tomar con cautela. En el caso de la resistencia en serie se observa que  $R_S = 3.2 \times 10^7 \Omega \text{cm}^2$  es demasiado alto, ya que este valor debería ser prácticamente cero. Observando las resistencias podemos concluir que los contactos metálicos de esta celda deben de mejorarse ya que existe una gran pérdida de corriente debido a la resistencia entre el material y los contactos.

En la celda 8-8 mostrada en la Figura 2.30 también se observa un comportamiento de diodo en la curva J-V, incluso más claro que en la anterior. En el caso de la gráfica bajo iluminación se observa que la medición de  $V_{OC} = 60 \text{mV}$  se reduce sustancialmente con respecto a la celda anterior lo que significa una heterounión con más defectos. En el caso de  $J_{SC} = 0.125, \text{mA}/\text{cm}^2$  se observa una mejora con respecto a la celda anterior y se explica por la disminución de la resistencia en serie en el absorbedor. Ninguno de los valores medidos se encuentran cerca de los valores encontrados en la literatura para esta celda, por lo que sigue siendo un área de oportunidad de mejora.

El  $FF = 0.19$  es menor respecto de la celda anterior y nos muestra que la curva es menos cuadrada que la anterior, por lo que la potencia podría ser menor.

En cuanto a las resistencias de esta celda, podemos observar que la  $R_{sh} = 959.23 \Omega \text{cm}^2$  es baja, lo que podría significar que hay trampas en el absorbedor y una interfase rugosa con la capa ventana, lo que impacta en el voltaje de circuito abierto y en la corriente de corto circuito. El valor de  $R_S = 905.1 \Omega \text{cm}^2$  es muy alto ya que este valor debe tender a cero, esto implica que hay una gran resistencia en las interfaces, se requiere disminuir este valor.

### 2.9.2. Celdas Solares de $\text{SnSe}/\text{CdS}/\text{ZnO}$

Esta unión no ha sido reportada en la literatura hasta donde sabemos por lo que los resultados no se pueden comparar directamente con otros, sin embargo, los cambios realizados con respecto a otras celdas son pequeños ya que sólo se agrega una capa de  $\text{ZnO}$  por lo que, indirectamente podemos comparar los resultados obtenidos en esta celda con los obtenidos en las otras uniones construidas y darnos una buena idea de su funcionamiento y puntos a mejorar.

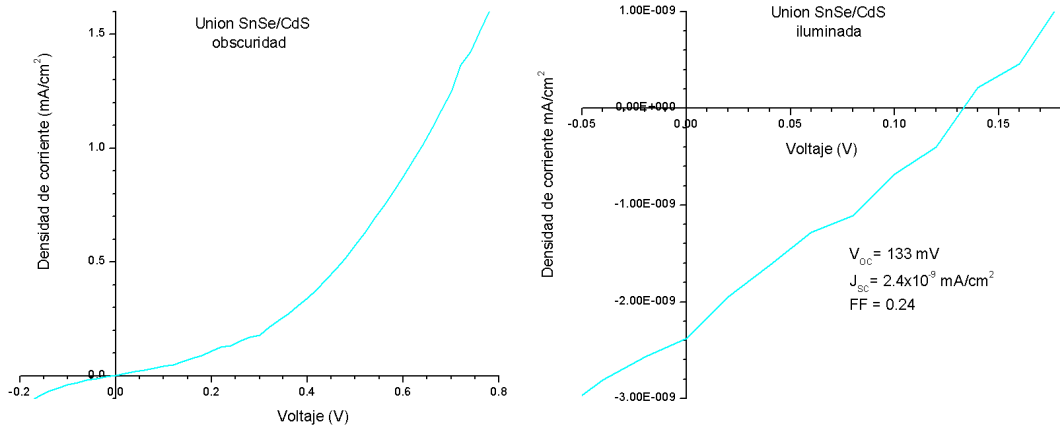


Figura 2.29: Curva J-V de la celda 1-8 elaborada para la unión SnSe/CdS en obscuridad y bajo condiciones estándar de iluminación.

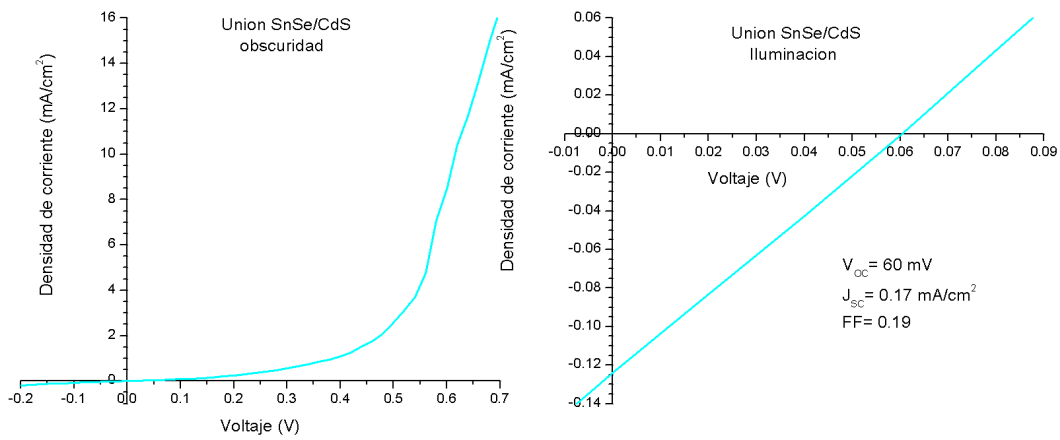


Figura 2.30: Curva J-V de la celda 8-8 elaborada para la unión SnSe/CdS en obscuridad y bajo condiciones estándar de iluminación

## Depósito y creación de la unión

Se comenzó depositando molibdeno como contacto trasero ya que tiene una función de trabajo cercana a 5 eV. Después se depositó el  $SnSe$  a una temperatura de 405 °C usando 0.3 g de 1,1 dimetil-2 selenourea diluido en 40 ml de metanol y 0.45 g de dicloruro de estaño penta-hidratado diluido en 40 ml de  $H_2O$  desionizada. A continuación se depositó CdS sobre el SnSe usando la técnica de baño químico, sobre esta capa se depositó  $ZnO$  intrínseco a manera de segunda capa ventana y para evitar posibles micro-cortos, usando la técnica de sputtering. Al final se depositó el contacto delantero  $ZnO:Al$ , usando la misma técnica de depósito que el  $ZnO$ , con lo cual se terminó de construir el diodo. El tiempo aproximado de construcción de cada una de las celdas fue de al menos una semana, ya que se requieren de tres técnicas distintas de depósito, así como del acceso a los equipos.

## Resultados y análisis

En la tabla 2.7 se observan las celdas construidas así como los mejores resultados obtenidos de cada una de los lotes construidos. En esta tabla se observa claramente que ninguna unión tipo superestrato funcionó y que los mejores resultados se obtuvieron en la celda 4, con un  $V_{oc} = 90mV$  y  $J_{sc} = 1.67mA/cm^2$ , en particular con el  $J_{sc}$  se obtuvo el valor más alto de todo este trabajo de investigación.

Con respecto a la resistencia en paralelo, se observa que  $R_{sh} = 63.7\Omega cm^2$  tiene un valor pequeño y esto podría deberse a imperfecciones en el absorbedor así como en la unión de los semiconductores, en el caso de  $R_S = 59.59\Omega cm^2$  es un valor que sigue siendo alto considerando que buscamos que este valor sea  $R_s \leq 1$ .

Podemos observar que el  $V_{oc}$  obtenido tiene un amplio margen de mejora y esta se puede lograr al mejorar el contacto en la heterounión haciendo que todo el proceso sea en condiciones de vacío y buscando depositar todas las capas en el menor tiempo posible. Con respecto al  $J_{sc}$  se observa que el valor obtenido es pequeño si se compara con la simulación ideal y cerca de la media si se compara con los artículos reportados para celdas fotovoltaicas usando el mismo absorbedor en forma de película delgada.

Tabla 2.7: Celdas solares de la unión SnSe/CdS/ZnO

Lote	# y área de celdas	Tipo	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [ $mA/cm^2$ ]
1	4	superestrato	corto	corto
2	4	superestrato	corto	corto
3	11	superestrato	corto	corto
4	2 ( $1.00 cm^2$ )	sustrato	90	1.67
7	4	sustrato	-	-
8	12 ( $0.36 cm^2$ )	sustrato	50	0.1
9	18 ( $0.08 cm^2$ )	sustrato	40	0.1
10	4	superestrato	corto	corto

En la Figura 2.31 se observa la curva I-V en oscuridad de la celda 4, donde se muestra que la unión se comporta como un diodo rectificador, lejano de los valores ideales. En la Figura 2.32 se observa la curva I-V en iluminación de la celda 4 y de

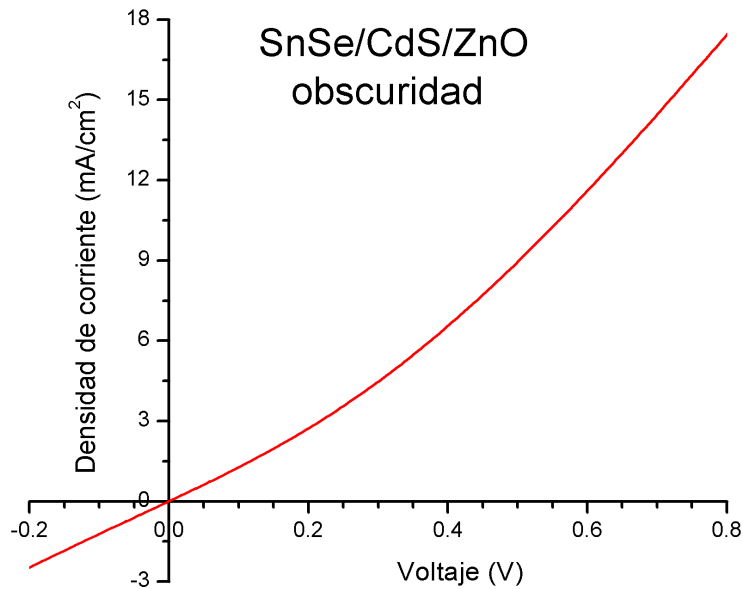


Figura 2.31: Curva J-V de la celda 4 que corresponde a la unión SnSe/CdS/ZnO en oscuridad

ahí de pueden calcular las resistencias, si se toma en cuenta que la resistencia en serie debe ser lo más cercana posible a cero y la resistencia en paralelo debe tender a infinito, podemos comenzar a analizar los resultados.

En esta celda se obtuvo un valor de  $R_s = 59.6 \Omega \text{ cm}$  se observa una alta resistencia en serie, como se mencionó al final del Capítulo 1, esta se podría deber a la resistencia de contacto entre los contactos metálicos (y posibles formaciones de óxidos) y el semiconductor. La resistencia en paralelo mostró un valor de  $R_{sh} = 63.7 \Omega \text{ cm}$  el cual es un valor muy pequeño.

Con respecto al  $FF=0.23$  se puede observar que el área debajo de la curva es la mitad de la ideal, esto implica que se pierde mucha potencia y podría deberse a la  $R_s$  y a la  $R_{sh}$  que se encuentran relacionadas por la ecuación 1.57 mostrada en [77], este es un punto importante a mejorar en estas uniones.

### 2.9.3. Celdas Solares de *SnSe/ZnO*

Como en el caso anterior, de toda la literatura buscada y consultada, esta unión no ha sido reportada por lo que este trabajo será el primero en documentarla y construirla. Esta unión está hecha entre materiales relativamente abundantes en la tierra y que no son tóxicos, por lo que contiene un extra con respecto a las otras y justo se encuentra en la línea actual en la que se está moviendo la investigación de materiales aplicados a energía solar.

#### Depósito y creación de la unión

Como en los casos anteriores, se comenzó depositando sobre un sustrato de vidrio, una capa de molibdeno la cual funciona como contacto trasero, sobre el molibdeno se depositó SnSe que funciona como absorbedor y sobre éste se depositó *ZnO*, para



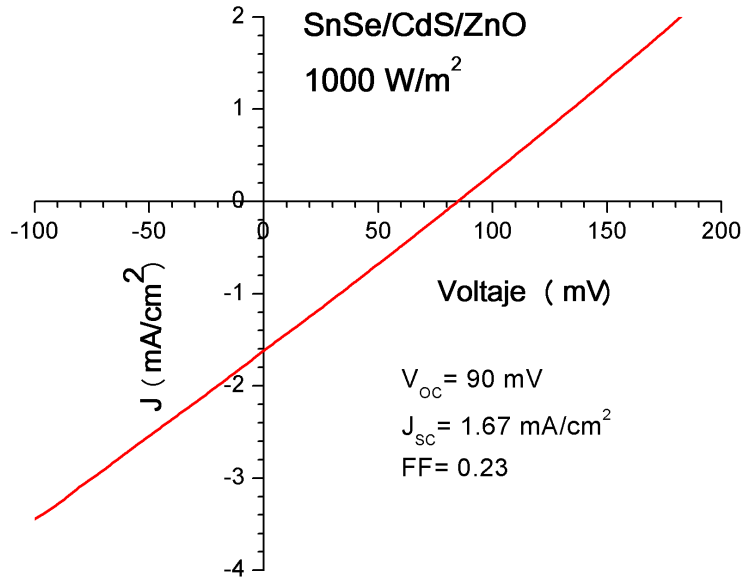


Figura 2.32: Curva J-V de la celda 4 que corresponde a la unión SnSe/CdS/ZnO bajo condiciones estándar de iluminación

terminar la unión se depositó *ZnO:Al* como contacto delantero.

## Resultados y análisis

En la tabla 2.8 se enumeran las celdas que se hicieron usando esta unión, en el lote 4 se observa la celda con mejor desempeño. En la Figura 2.33 se observa la curva J-V obtenida en obscuridad de esta unión, la cual muestra un comportamiento de diodo. En la Figura 2.34 se muestra la curva J-V obtenida en condiciones estándar de iluminación donde se puede observar que, aunque la corriente foto-generada es pequeña esta unión es una celda solar.

Con respecto a los parámetros fotovoltaicos, se observa que el  $V_{OC} = 87 \text{ mV}$  es pequeño, aunque la  $J_{SC} = 1.37 \text{ mA/cm}^2$  es mayor con respecto a las uniones reportadas en este trabajo de investigación y, la  $FF=0.25$  lo que nos indica que la unión está aún lejos del factor de llenado alcanzado en la simulación ideal ( $FF_s = 0.57$ ) y nos indican resistencias altas en caso de la  $R_S$  y bajas en caso de la  $R_{Sh}$ .

Después de observar estos datos se calcularon las resistencias obteniendo una  $R_S = 60.6 \Omega \text{ cm}$  y una  $R_{Sh} = 63.7 \Omega \text{ cm}$ , como en el caso de las uniones anteriores, los valores de resistencia nos indican que existen problemas de recombinación en el material y en la interfase, así como problemas en la unión de los contactos metálicos y las películas semiconductoras. Este mismo problema nos lleva a la solución planteada anteriormente que consiste en mejorar las interfases entre las distintas capas al disminuir su rugosidad y evitar exponer a las películas a tiempos prolongados en el medio ambiente antes de colocar la siguiente capa, ya que se ha observado que el contacto trasero (Mo) forma una capa de óxido con relativa facilidad al estar en contacto con el medio ambiente.

Tabla 2.8: Celdas solares de la unión SnSe/ZnO

Lote	# y área de celdas	Tipo	$V_{OC}$ [mV]	$J_{SC}$ [ $mA/cm^2$ ]
4	2 ( $1.00\text{ cm}^2$ )	sustrato	87	1.37
5	3	sustrato	corto	corto
9	5-20 ( $0.08\text{ cm}^2$ )	sustrato	20	$3.9 \times 10^{-3}$

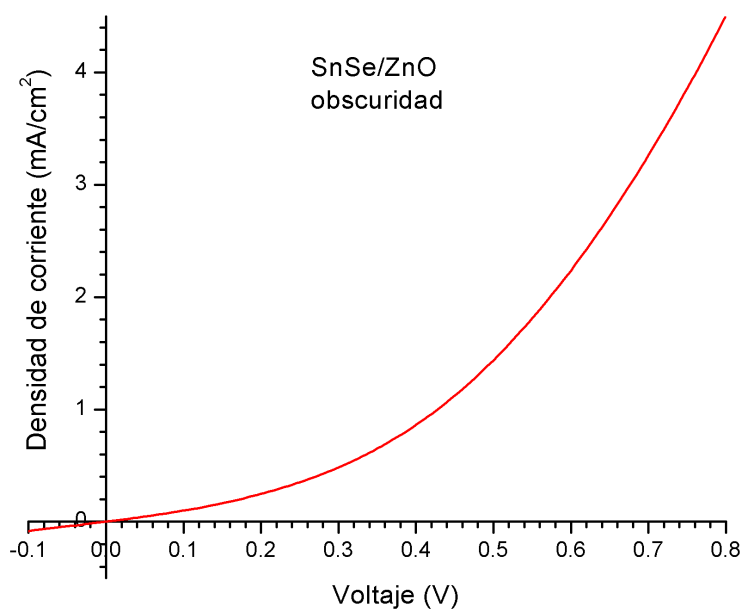


Figura 2.33: curva J-V realizada en oscuridad de la unión SnSe/ZnO

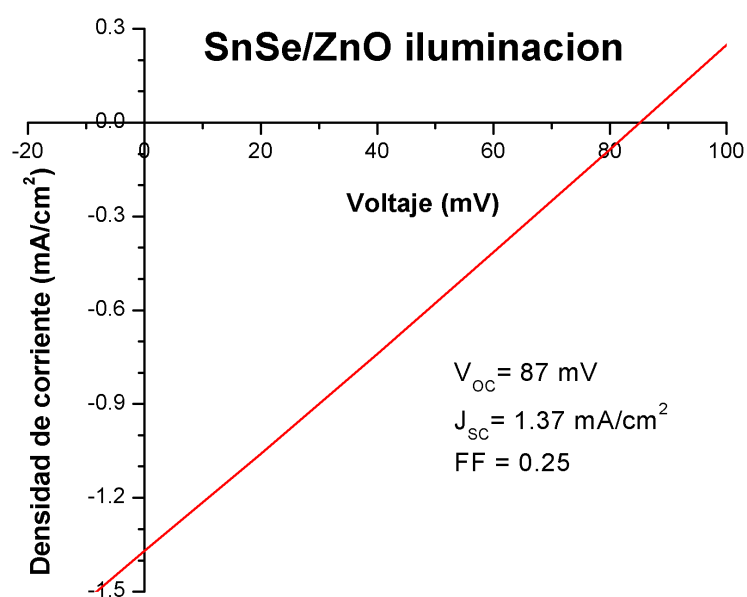


Figura 2.34: Unión J-V obtenida bajo condiciones estándar de iluminación de la unión SnSe/ZnO

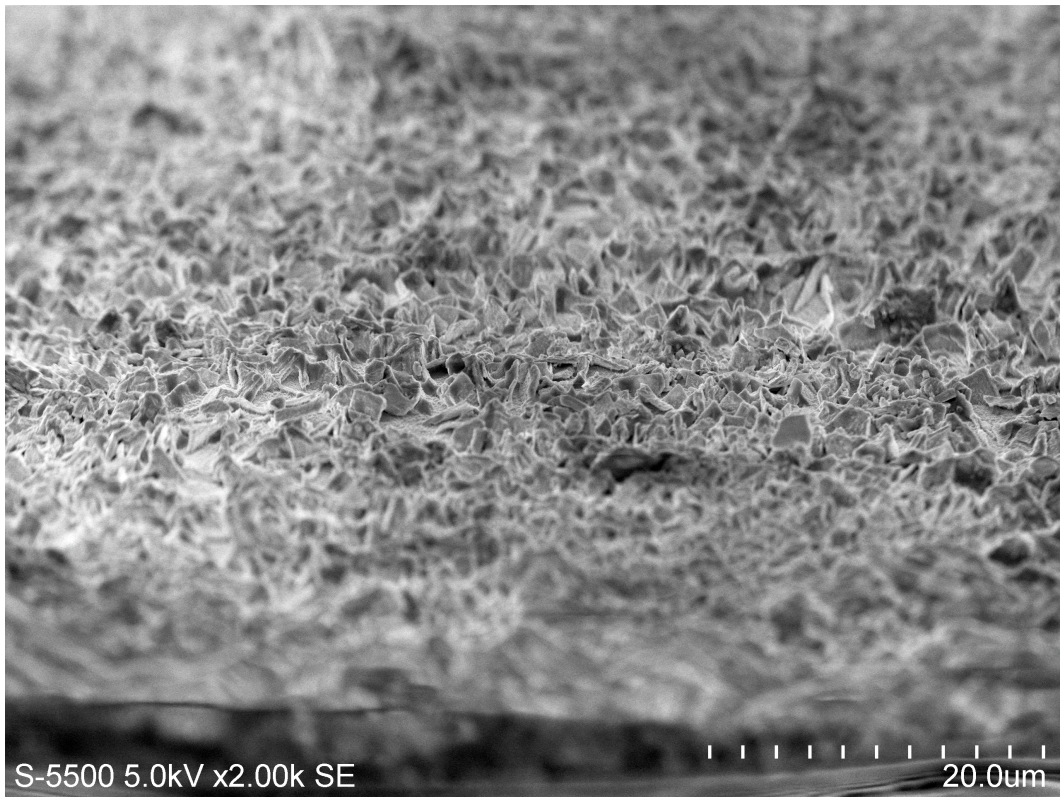


Figura 2.35: Vista superficial de la celda terminada

#### 2.9.4. Análisis estructural por Microscopia Electrónica de Barrido

A manera de comprobación de los problemas observados en las celdas solares se realizó un análisis estructural superficial y transversal de las celdas solares usando el microscopio electrónico de barrido marca Hitachi, modelo S5500. La Figura 2.35 se observa la micrografía que nos muestra una vista superficial en la celda solar terminada, la imagen observada muestra el crecimiento del absorbedor en forma de hojuela lo que genera una gran rugosidad que no permite distinguir la capa ventana ( $CdS$ ), capa buffer ( $ZnO$ ), ni el óxido conductor transparente ( $ZnO:Al$ ). En la Figura 2.36 se observa la micrografía que muestra parte de la superficie y el corte transversal de la celda solar donde se puede observar parte del sustrato, así como la película delgada de  $Mo$  que es el contacto trasero de la celda, la línea horizontal que se observa sobre el absorbedor podría deberse al microscopio o a la película de  $CdS$  depositada como capa ventana. En la Figura 2.37 se observa la micrografía del corte transversal de la celda solar donde se distingue claramente el sustrato de vidrio, el contacto trasero de  $Mo$  y el absorbedor  $SnSe$  con un crecimiento desordenado.

Se realizó una prueba de elementos en la celda usando espectroscopia de energía dispersa de rayos-x (EDS por sus siglas en inglés) donde se usó el equipo Bruker Nano GmbH. Los resultados se muestran en la tabla 2.9 donde se puede observar que los valores de selenio y estaño son casi iguales, que es lo que se esperaría obtener, en cuanto al cadmio y azufre se observa que hay prácticamente el doble del segundo, por lo que debe existir alguna otra fuente de azufre en la celda. La prueba se realizó sobre una vista superficial la celda examinada, la cual fue cortada en un pedazo de 3

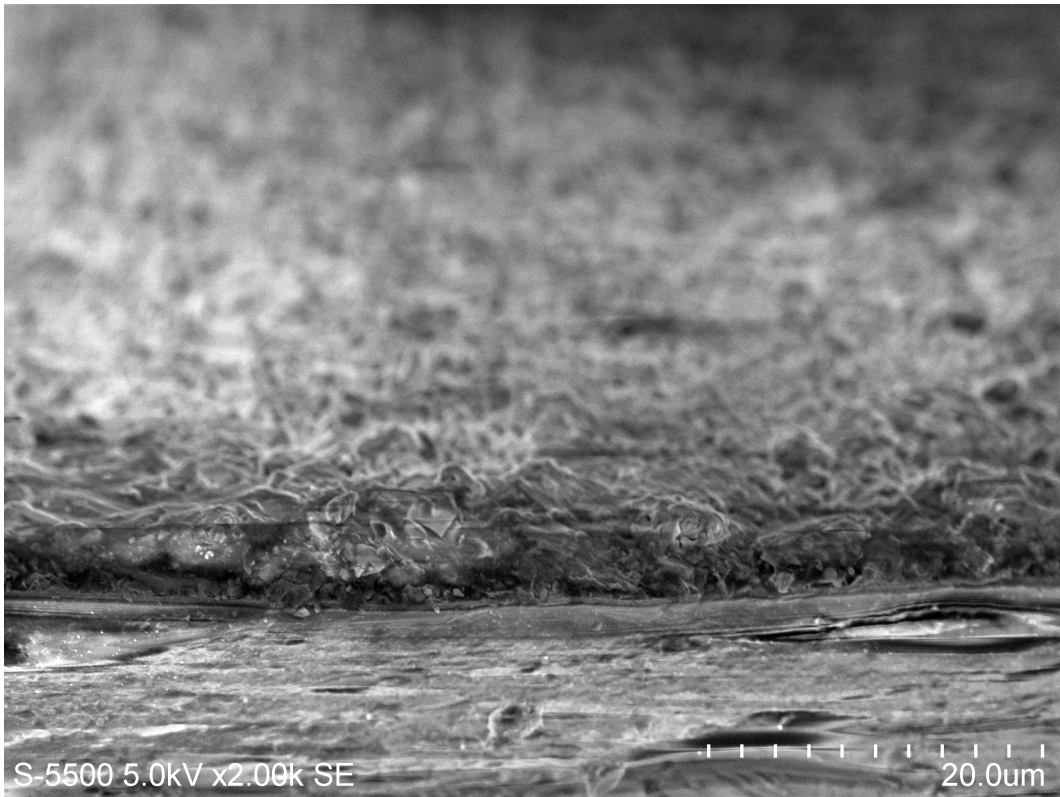


Figura 2.36: Vista transversal y superficial de la celda solar

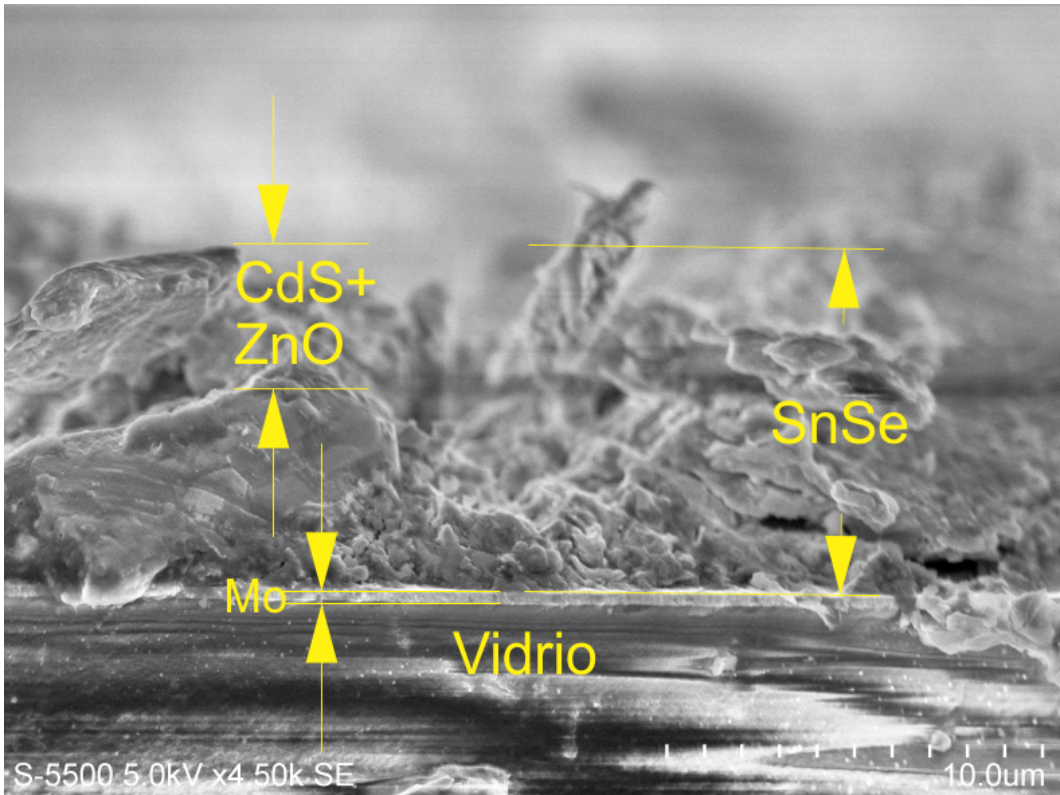


Figura 2.37: Micrografia del corte transversal de una celda solar

x 5 mm. Debido a la rugosidad de la capa absorbadora, el análisis por capas no fue posible ya que las distintas películas se interfieren.

Tabla 2.9: Análisis elemental realizado a la celda solar

Elemento	# atómico	p. at. norm. (%)	átomos norm.(%)	sigma
Estaño	50	47.53960443	34.90999557	0.300505
Selenio	34	29.83993117	32.9436877	0.270637
Zinc	30	11.14559068	14.85844248	0.107490
Azufre	16	4.317537876	11.73742696	0.062039
Cadmio	48	7.157335836	5.550447294	0.07712
suma		100	100	

## Capítulo 3

# Conclusiones

En este capítulo se hará una revisión de cada etapa realizada en este trabajo de investigación donde se construyeron películas delgadas y dispositivos fotovoltaicos usando el seleniuro de estaño como capa absorbidora. Se cerrará con una conclusión general del tema y trabajos que se pueden hacer a futuro.

### 3.1. Revisión de etapas realizadas

Este trabajo de investigación comenzó con el depósito del *SnSe* usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y se encontró que las condiciones de depósito no fueron suficientes para elaborar un solo compuesto, es decir, se producen mezclas de compuestos, por lo que se decidió aplicar un tratamiento térmico a la película depositada.

El tratamiento térmico cumplió con lo esperado ya que eliminó los compuestos no deseados, además de hacer crecer el tamaño de grano cristalino en la película.

Con el trabajo del absorbedor terminado se comenzó a trabajar en las capas ventana que, en colaboración con un equipo de trabajo grande a cargo de los doctores Nair en el IER se pudieron reproducir el *CdS* y el *ZnO* usados por ellos en otros dispositivos. En el caso del *CdS*, la técnica de depósito usada fue el baño químico y los depósitos realizados se hicieron bajo las condiciones previamente encontradas. En el caso del *ZnO*, la técnica de depósito utilizada fue el sputtering y estas fueron realizadas usando condiciones previamente encontradas.

El último y el primer componente de una unión son los contactos, en este trabajo de investigación se comenzó utilizando FTO comercial (TEC15) como contacto delantero y como trasero se usó pintura conductora de grafito, sobre ella un contacto también pintado con pintura de plata. Por razones que se explicarán más adelante, los contactos delanteros y traseros utilizados se tuvieron que cambiar por molibdeno y acero como contacto trasero, y óxido de zinc dopado con aluminio como contacto delantero. Al final se decidió usar el molibdeno como contacto trasero y se tuvo que trabajar para obtener parámetros de depósito usando la técnica de sputtering de corriente directa, esto se logró y se obtuvieron conductividades altas y películas especulares. En el caso del *ZnO:Al* ya se tenían los parámetros de depósito del sputtering de radiofrecuencia, así que el uso de este contacto fue más sencillo.

Teniendo la información y el material necesario se comenzó con la fabricación de la celda tipo superestrato con la siguiente configuración  $FTO/CdS/SnSe/Gr-Ag$ , los resultados de esta unión mostraron que el dispositivo estaba en corto circuito. Se hicieron más celdas para descartar un error humano en la construcción de la celda, también se buscó poner películas resistivas entre el  $CdS$  y el  $SnSe$ , sin embargo ninguna celda construida tipo superestrato funcionó. Creemos que se debió a la temperatura de depósito del  $SnSe$  sobre el  $CdS$  ya que esta es de más de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y el  $Se$  tiene una alta movilidad por lo que, con la energía cinética de la temperatura se pudo difundir hasta el contacto delantero creando rutas de menor resistencia, lo que pudo originar los cortos circuitos.

Después del fracaso obtenido construyendo las celdas tipo superestrato, se cambió la configuración de la celda al tipo sustrato, esto con el fin de depositar primero el  $SnSe$  a altas temperaturas y evitar el posible corto circuito. Debido a este cambio se debieron de usar otros contactos, se sabe que el molibdeno y el acero tienen funciones de trabajo cercanas a los  $5\text{ eV}$  por lo que son los candidatos ideales para este fin. En un principio se lograron conseguir sustratos de acero y películas conductoras de  $Mo$  sobre vidrio, por lo que se comenzó la prueba con ambos contactos. La configuración de las celdas fueron  $acero/SnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al$ ,  $acero/SnSe/ZnO/ZnO:Al$ ,  $Mo/SnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al$  y  $Mo/SnSe/ZnO/ZnO:Al$ . Todas las configuraciones mostraron un comportamiento tipo diodo, por lo que se acertó al cambiar a la configuración tipo sustrato, en cuanto a los parámetros obtenidos, se observaron marcadas discrepancias entre las celdas construidas, pero en cuanto a los sustratos se observó que el  $Mo$  se comportaba ligeramente mejor y además este contacto sería más fácil de obtener en el futuro.

Se comenzó la construcción de más celdas solares usando la configuración tipo sustrato y se construyeron las siguientes uniones  $Mo/SnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al$ ,  $Mo/SnSe/CdS/ZnO:Al$  y  $Mo/SnSe/ZnO/ZnO:Al$ . Para el caso de la unión que incluye más capas  $Mo/SnSe/CdS/ZnO/ZnO:Al$  se obtuvieron los mejores resultados de densidad de corriente ( $J_{SC} = 1.62\text{ mA/cm}^2$ ) del trabajo de investigación, incluso mejores que los esperados para la configuración  $Mo/SnSe/CdS/ZnO:Al$  ya que la simulación mostró mejor potencial, sin embargo el voltaje a circuito abierto más alto de la investigación lo obtuvo esta configuración ( $V_{OC} = 133\text{ mV}$ ). En cuanto a la configuración  $Mo/SnSe/ZnO/ZnO:Al$  se encontraron valores respetables de densidad de corriente ( $J_{SC} = 1.37\text{ mA/cm}^2$ ), y al igual que la primera configuración  $V_{OC}$  menores a  $100\text{ mV}$ . Con respecto a las celdas reportadas en la bibliografía, sólo hay configuraciones con  $SnSe/CdS$  y los valores de densidad de corriente obtenidos fueron extrañamente bajos en esta configuración para este trabajo de investigación, por lo que se requiere mejorar en este aspecto, con respecto al  $V_{OC}$  el valor obtenido es casi igual al reportado por [7]. Las demás configuraciones no han sido reportadas, por lo que se generó nuevo conocimiento al respecto.

El rendimiento de las celdas solares es pequeño con respecto a las simulaciones ideales, esto se debe principalmente a la superficie entre capas que se observó con SEM en distintas vistas. El absorbedor es demasiado rugoso, esto hace que las películas depositadas sobre el absorbedor tiendan a caerse y esto genera micro cortos en la interfase, los micro-cortos hacen que la unión pierda corriente. Entonces si se quieren mejorar los dispositivos se tienen que depositar películas delgadas de  $SnSe$  especulares o al menos con una rugosidad de la mitad del espesor de la capa ventana. Por esta razón se cree que la unión  $SnSe/CdS$  mostró una baja corriente ya que la

capa de CdS es más delgada que la suma de las capas, por lo que debió presentar más micro-cortos circuitos.

Las celdas solares cada vez son más reconocidas y buscadas por lo que se podría decir que hoy en día van en pleno ascenso. Una de las mayores razones de éste crecimiento es el encarecimiento de los precios de combustibles fósiles, además que generan muchos problemas en el medio ambiente. Así que hoy más que nunca se debe de apostar por estas tecnologías y buscar materiales que cumplan, no solo con las características necesarias para formar una celda solar sino que también el material que las constituye sea abundante en la Tierra, que sea amigable con el medio ambiente y estable a lo largo del tiempo. Por estas razones creo que al menos una de las celdas estudiadas en este trabajo de investigación cumplen con todas las características mencionadas, por lo que no se puede negar la importancia de comenzar con el pie derecho una investigación que podría volverse crucial en estos tiempos de necesidad energética. Aún hay mucho trabajo por hacer, éstas celdas solares se deben mejorar para obtener valores que puedan competir con las tecnologías actuales, así que espero que éste trabajo de investigación sirva de base para lograr éste gran objetivo.

### **3.2. Trabajos a futuro**

Con respecto a éste trabajo de investigación se deben lograr películas delgadas de SnSe que sean mucho menos rugosas y más especulares sin perder sus otras propiedades. Para este fin se debe de re configurar el equipo de rocío pirolítico ultrasónico, ya que debido a la temperatura y a que los gases se encuentran confinados, se generan turbulencias cerca del sustrato debido al choque de temperaturas y a que no existe lugar al cual se vayan los gases muy calientes. Por esta razón se debe de evitar el confinamiento o aumentar la extracción de los gases resultantes de la reacción, otra posible solución sería disminuir la temperatura de deposito y buscar que el material se forme completamente en un tratamiento térmico. Estas acciones deben de disminuir la rugosidad del material, con lo cual debe de aumentar el rendimiento de las uniones fabricadas en este trabajo de investigación.

También existe otra ruta de acercamiento para disminuir la rugosidad del material, esta película puede ser tratada con plasma para devastar el exceso de rugosidad, incluso este trabajo tendría mayor facilidad de realizarse y podría generar un protocolo de trabajo para devastar películas delgadas de calcogenuros de metal por plasma.



# Bibliografía

- [1] H. Hovell. *Solar Cells*. New York: Academic Press, 1975.
- [2] Stephen J. Fonash. *Solar Cells Device Physics*. second. Burlington, Ma.: Academic Press, 2010.
- [3] Chiara Candelise, Mark Winkler y Robert J.K.Gross. «The dynamics of solar PV costs and prices as a challenge for technology forecasting». En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 26 (2013), págs. 96-107.
- [4] M. Calixto-Rodríguez y col. «Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis». En: *Thin Solid Films* (2008).
- [5] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver y A. Ortíz. «Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis». En: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52.3 (1998), págs. 301-311.
- [6] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver y A. Ortíz. «Fabrication of  $SnS_2$ -SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition». En: *Thin Solid Films* (2005), págs. 452-456.
- [7] N.R. Mathews. «Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications». En: *Solar Energy* 86 (2012), págs. 1010-1016.
- [8] Enue Barrios-Salgado, M. T. S. Nair y P. K. Nair. «Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application». En: *Journal of Solid State Science and Technology* 3 (2014), págs. 169-175.
- [9] Dipak V. Shinde y col. «Photovoltaic properties of nanocrystalline SnSe–CdS». En: *Materials Letters* 115 (2014), págs. 244-247.
- [10] Jorge Sergio Narro-Rios y col. «Ultrasonic spray pyrolysis deposition of SnSe and  $SnSe_2$  using a single spray solution». En: *Journal of Semiconductors* 34 (2013).
- [11] John P. McKelvey. *Física del estado sólido y de Semiconductores*. México, D.F.: Editorial Limusa, 1980.
- [12] Alan L. Fahrenbruch y Richard H. Bube. *FUNDAMENTALS OF SOLAR CELLS*. New York: Academic Press, 1983.
- [13] Kasturi Lal Chopra y Suhit Ranjan Das. *Thin Film Solar Cells*. New York: Plenum Press, 1983.
- [14] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita y B. Rezig. «Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique». En: *Thin Solid Films* (2005), págs. 439-442.

- [15] B Thangaraju y P Kaliannan. «Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and  $SnS_2$  thin films». En: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), págs. 1054-1059.
- [16] A. Banerjee y col. «Sun: Mankind Future Source of Energy». En: *Proc. 7th. Int Solar Energy Congress, Nueva Delhi.* 1978, pág. 698.
- [17] O. Madelung y R. Poerschke. *Semiconductors*. Berlin–Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag Press, 1992.
- [18] Z. D. Jastrzebski. *The Nature and Properties of Engineering Materials*. third. John Wiley y Sons, 1987.
- [19] W. D. Callister. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. fifth. John Wiley y Sons, 2001.
- [20] J. Bardeen, F.J. Blatt y L.H. Hall, eds. *Proceedings of the Photoconductivity Conference of Atlantic City*. New York, 1956.
- [21] Z Zainal y col. «Chemical bath deposition of tin selenide thin films». En: *Materials Science and Engineering: B* 107.2 (mar. de 2004), págs. 181-185. ISSN: 09215107.
- [22] K Bindu y P K Nair. «Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se–Sn layers». En: *Semiconductor Science and Technology* 19.12 (1 de dic. de 2004), págs. 1348-1353. ISSN: 0268-1242, 1361-6641.
- [23] B. Subramanian y col. «Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films». En: *Thin Solid Films* 357.2 (1999), págs. 119-124.
- [24] V E Drozd y col. «ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 42.12 (21 de jun. de 2009), pág. 125306. ISSN: 0022-3727, 1361-6463.
- [25] R. Mariappan, M. Ragavendar y G. Gowrisankar. «Growth and characterization of SnSe thin films prepared by spray pyrolysis technique». En: *Chalcogenide Lett* 7.3 (2010), pág. 211.
- [26] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani y K. R. Murali. «Electrical and photoelectrical properties of vacuum deposited SnSe thin films». En: (2000).
- [27] Ye-Mao Han y col. «Thermoelectric performance of SnS and SnS–SnSe solid solution». En: *J. Mater. Chem. A* 3.8 (2015), págs. 4555-4559. ISSN: 2050-7488, 2050-7496.
- [28] Vipin Kumar y col. «Growth and characterization of tin selenide films synthesized by low cost technique for photovoltaic device applications». En: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27.4 (abr. de 2016), págs. 4043-4049. ISSN: 0957-4522, 1573-482X.
- [29] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja y M. Jayachandran. «Brush plating of tin (II) selenide thin films». En: *Journal of Crystal Growth* 234.2 (2002), págs. 421-426.
- [30] Biljana Pejova e Ivan Grozdanov. «Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin(II) selenide in thin film form». En: *Thin Solid Films* 515.13 (mayo de 2007), págs. 5203-5211. ISSN: 00406090.
- [31] N. kumar y col. «Effect of Film Thickness on Optical Properties of Tin Selenide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation for Photovoltaic Applications». En: *American Journal of Materials Science* 2.1 (1 de feb. de 2012), págs. 41-45. ISSN: 2162-9382.

- [32] Kyung-Min Chung y col. «Investigation of SnSe, SnSe<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alloys for phase change memory applications». En: *Journal of Applied Physics* 103.8 (2008), pág. 083523. ISSN: 00218979.
- [33] Sheng Liu y col. «Solution-Phase Synthesis and Characterization of Single-Crystalline SnSe Nanowires». En: *Angewandte Chemie International Edition* 50.50 (9 de dic. de 2011), págs. 12050-12053. ISSN: 14337851.
- [34] P. K. Nair, E. Barrios-Salgado y M. T. S. Nair. «Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber: Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber». En: *physica status solidi (a)* 213.8 (ago. de 2016), págs. 2229-2236. ISSN: 18626300.
- [35] Vasudeva Reddy Minnam Reddy y col. «Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review». En: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27.6 (jun. de 2016), págs. 5491-5508. ISSN: 0957-4522, 1573-482X.
- [36] G. Hema Chandra y col. «Preparation and characterization of flash evaporated tin selenide thin films». En: *Journal of Crystal Growth* 306.1 (ago. de 2007), págs. 68-74. ISSN: 00220248.
- [37] J. Sharma y col. «Preparation and characterization of SnSe nanocrystalline thin films». En: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7.4 (2005), págs. 2085-2094.
- [38] Ajay Agarwal y col. «Semiconducting behaviour and pressure dependence of electrical resistivity in tin monoselenide single crystals grown by a modified direct vapour transport technique». En: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 5.5 (1994), págs. 287-290.
- [39] H. Maier y D. R. Daniel. «SnSe single crystals: Sublimation growth, deviation from stoichiometry and electrical properties». En: *Journal of Electronic Materials* 6.6 (1977), págs. 693-704.
- [40] Matthew A. Franzman y col. «Solution-Phase Synthesis of SnSe Nanocrystals for Use in Solar Cells». En: *Journal of the American Chemical Society* 132.12 (31 de mar. de 2010), págs. 4060-4061. ISSN: 0002-7863, 1520-5126.
- [41] T. Subba Rao y A. K. Chaudhuri. «Study of long-period relaxation in photoconduction in SnSe films». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 19.5 (1986), pág. 861.
- [42] Biljana Pejova y Atanas Tanuševski. «A Study of Photophysics, Photoelectrical Properties, and Photoconductivity Relaxation Dynamics in the Case of Nanocrystalline Tin(II) Selenide Thin Films». En: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.10 (mar. de 2008), págs. 3525-3537. ISSN: 1932-7447, 1932-7455.
- [43] Ajay Agarwal. «Synthesis of laminar SnSe crystals by a chemical vapour transport technique». En: *Journal of crystal growth* 183.3 (1998), págs. 347-351.
- [44] J. P. Singh y R. K. Bedi. «Tin selenide films grown by hot wall epitaxy». En: *Journal of Applied Physics* 68.6 (1990), pág. 2776. ISSN: 00218979.
- [45] K. J. John, B. Pradeep y E. Mathai. «Tin selenide (SnSe) thin films prepared by reactive evaporation». En: *Journal of materials science* 29.6 (1994), págs. 1581-1583.

- [46] J. Tauc. «Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si». En: *Materials Research Bulletin* 3.1 (1968), págs. 37-46. ISSN: 00255408.
- [47] R.K. Saini, R. Kumar y Garima Jain. «Optical studies of SnTexSe<sub>1-x</sub> sintered films». En: *Optical Materials* 32.2 (), págs. 297-301. ISSN: 09253467.
- [48] L. Amalraj, M. Jayachandran y C. Sanjeeviraja. «Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique». En: *Materials Research Bulletin* 39.14 (dic. de 2004), págs. 2193-2201. ISSN: 00255408.
- [49] B. L. Evans y R. A. Hazelwood. «Optical and electrical properties of SnSe<sub>2</sub>». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 2.11 (1969), págs. 1507.
- [50] R. A. Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press, 1978, págs. 153.
- [51] S. M. Sze y Kwok K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. third. New Jersey: John Wiley y Sons, 2007, págs. 19.
- [52] N.K. Abrikosov y col. *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI Compounds*. firsth. New York: Plenum Press, 1969, págs. 110.
- [53] Yajie Fu y col. «Enhanced thermoelectric performance in p-type polycrystalline SnSe benefiting from texture modulation». En: *J. Mater. Chem. C* 4.6 (2016), págs. 1201-1207. ISSN: 2050-7526, 2050-7534.
- [54] Yongsheng Zhang y col. «Pressure induced thermoelectric enhancement in SnSe crystals». En: *J. Mater. Chem. A* 4.31 (2016), págs. 12073-12079. ISSN: 2050-7488, 2050-7496.
- [55] Li-Dong Zhao y col. «Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals». En: *Nature* 508.7496 (16 de abr. de 2014), págs. 373-377. ISSN: 0028-0836, 1476-4687.
- [56] M. T. S. Nair y col. «Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction». En: *Journal of Applied Physics* 75.3 (1994), págs. 1557. ISSN: 00218979.
- [57] P. K. Nair y col. «PbSe Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells». En: *Journal of The Electrochemical Society* 157.10 (2010), págs. D528. ISSN: 00134651.
- [58] Sarah Messina, M. T. S. Nair y P. K. Nair. «Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells». En: *Journal of The Electrochemical Society* 156.5 (2009), H327. ISSN: 00134651.
- [59] A. R. Garcia-Angelmo y col. «Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure: Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure». En: *physica status solidi (a)* 212.10 (oct. de 2015), págs. 2332-2340. ISSN: 18626300.
- [60] Jesús Capistrán-Martínez y P. K. Nair. «Photoconductive thin films of AgSbS<sub>2</sub> with cubic crystalline structure in solar cells: Photoconductive thin films of AgSbS<sub>2</sub> in solar cells». En: *physica status solidi (a)* 212.12 (dic. de 2015), págs. 2869-2876. ISSN: 18626300.
- [61] Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Stefaan Degrave y Johan Verschraegen. *SCAPS*. Ver. 3.2. Abr. de 2012. URL: <http://scaps.elis.ugent.be/>.

- [62] J. P. Singh y R. K. Bedi. «FTO/SnSe Heterojunction for Photovoltaic Conversion». En: *Japanese Journal of Applied Physics* 29 (mayo de 1990), págs. 792-793. ISSN: 1347-4065.
- [63] N. E. Makori y col. «Characterization of SnSe-CdO: Sn PN Junction for Solar Cell Applications». En: *International Journal of Energy Engineering* 5.1 (2015), págs. 1-4.
- [64] Luting Ling y col. «Interfacial synthesis of SnSe quantum dots for sensitized solar cells». En: *RSC Adv.* 5.3 (2015), págs. 2155-2158. ISSN: 2046-2069.
- [65] K.F. Abd El-Rahman, A.A.A. Darwish y E.A.A. El-Shazly. «Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction». En: *Materials Science in Semiconductor Processing* 25 (sep. de 2014), págs. 123-129. ISSN: 13698001.
- [66] C. Guillén, J. Montero y J. Herrero. «Characteristics of SnSe and SnSe<sub>2</sub> thin films grown onto polycrystalline SnO<sub>2</sub>-coated glass substrates». En: *physica status solidi (a)* 208.3 (2011), págs. 679-683. ISSN: 1862-6319.
- [67] B Pałosz y E Salje. «Lattice parameters and spontaneous strain in AX<sub>2</sub> polytypes: CdI<sub>2</sub>, PbI<sub>2</sub> SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>». En: *Journal of Applied Crystallography* 22.6 (1989), págs. 622-623.
- [68] M Schlüter y Marvin L Cohen. «Valence-band density of states and chemical bonding for several non-transition-metal layer compounds: Sn Se 2, Pb I 2, Bi I 3, and GaSe». En: *Physical Review B* 14.2 (1976), pág. 424.
- [69] UV Waghmare y col. «First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb». En: *Physical Review B* 67.12 (2003), pág. 125111.
- [70] Li-Ming Yu y col. «Infrared optical constants of orthorhombic IV-VI lamellar semiconductors refined by a combined study using optical and electronic spectroscopies». En: *Physical Review B* 47.24 (1993), pág. 16222.
- [71] Kyung-Min Chung y col. «Investigation of SnSe, Sn Se 2, and Sn 2 Se 3 alloys for phase change memory applications». En: *Journal of applied physics* 103.8 (2008), pág. 083523.
- [72] Horst Frank. *Electromagnetic spectrum-es.svg*. 2012.
- [73] Jorge S Narro Ríos. «Elaboración y caracterización de películas delgadas basadas en el enlace Se-Sn preparadas por roció pirolítico». Tesis de mtría. México, D.F.: Universidad Nacional Autónoma de México, 2011.
- [74] Curtis Guild y col. «Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions». En: *Catalysis Today* 238 (dic. de 2014), págs. 87-94. ISSN: 09205861.
- [75] Pramod S. Patil. «Versatility of chemical spray pyrolysis technique». En: *Materials Chemistry and physics* 59.3 (1999), págs. 185-198.
- [76] Laszlo Solymar y Donald Walsh. *Electrical properties of materials*. 7. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 2004. 402 págs. ISBN: 978-0-19-926793-4.
- [77] A. Rothwarf y A.M. Barnett. *NSF/RANN/AER 72-03478 A 03/TR 75/4*. Inf. téc. Institute of Energy Conversion, University of Delaware, 1976.

# Apéndices

- Poster International Material Research Congress 2015
- Poster Congreso European Materials Research Society 2016, Spring meeting
- Artículo publicado