



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
MATERIALES ELECTRÓNICOS

Síntesis y caracterización de interfaces de Si/MoO_x para su uso en dispositivos fotovoltaicos.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

M. Sc. Ariel Domínguez Rodríguez

Comité Tutor:

Dr. Guillermo Santana Rodríguez (Instituto de Investigaciones en Materiales)

Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez (Instituto de Física)

Dr. Luis Rodríguez Fernández (Instituto de Física)



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice

Agradecimientos.....	4
Capítulo 1. Introducción	5
Óxido de molibdeno, características generales.....	5
Antecedentes	8
<i>Obtención de películas delgadas de MoO_x.</i>	8
<i>Aplicaciones y uso del MoO_x (celdas solares).</i>	9
Objetivos de la tesis	12
Justificación	12
Hipótesis	13
Capítulo 2. Técnicas de caracterización	14
Morfología.....	14
<i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>	14
<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	18
Composición química y fases cristalinas	22
<i>Difracción de Rayos X</i>	23
<i>Espectroscopía Raman</i>	26
<i>Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X</i>	29
Propiedades optoelectrónicas	34
<i>Espectroscopía UV-Visible</i>	35
<i>Curva I-V</i>	37
Capítulo 3. Composición de fase y conductividad eléctrica en óxidos de molibdeno: papel que juegan los tratamientos térmicos de reducción y oxidación.	44
Resumen.....	44
Desarrollo experimental.....	45
<i>Obtención de las películas</i>	45
<i>Tratamientos térmicos</i>	45
<i>Caracterización</i>	46
Resultados y discusión	46
Conclusiones.....	54
Capítulo 4. Física de las uniones p-n y metal-semiconductor. Acoplamiento de bandas de energía.	56
Introducción al capítulo.....	56
Determinación del nivel de Fermi.	57

Unión p-n.	60
Constancia del nivel de Fermi.	60
Resolución de la ecuación de Poisson en la región espacial de carga.	61
Unión metal-semiconductor	64
Diodo Schottky	64
Contacto óhmico	66
Capítulo 5. Síntesis de interfaces MoO_x/Si y análisis de su uso en dispositivos fotovoltaicos.	67
Resumen.....	67
Desarrollo Experimental	67
Obtención de las películas	67
Tratamientos térmicos	68
Caracterización	69
Resultados y discusión.....	70
Morfología	70
Composición química y fases cristalinas	73
Propiedades optoelectrónicas	80
Conclusiones.....	97
Bibliografía	100

Agradecimientos

Estos años de arduo trabajo investigativo han representado un proceso continuo de desarrollo y crecimiento humano y profesional, en el que he recibido numerosos apoyos de personas e instituciones a los que me gustaría agradecer.

De manera muy especial agradezco a mi asesor de tesis Dr. Guillermo Santana Rodríguez gran investigador y excelente ser humano por el gran aporte de su vasta experiencia, conocimientos y dedicación a la realización de este trabajo y por su apoyo y amistad.

A mi amigo, mentor y guía Dr. Osvaldo de Melo, un agradecimiento especial por haber sido mi asesor desde mis primeros años de física y ser prácticamente el cotutor de este trabajo de tesis.

Al Dr. Ateet Dutt por toda la ayuda brindada en la elaboración de este trabajo.

A los miembros de mi comité tutorial. A la Dra. Alicia Oliver y Gutiérrez y al Dr. Luis Rodríguez Fernández por el apoyo, los consejos, y las sugerencias que me impartieron a lo largo de casi todo este período de investigación.

A los técnicos académicos que me apoyaron en las mediciones y técnicas experimentales: Mtra. Adriana Tejeda, Fis. Josué Esaú Romero, Lic. Lázaro Huerta Arcos Ing. Carlos Flores Morales, Dr. Carlos Ramos Vilchis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado mediante de la beca para estudios de posgrado a nivel de doctorado.

Al proyecto PAPIIT IG100320 por el financiamiento parcial del proyecto de investigación.

Al Posgrado de Ciencias Físicas de la UNAM.

A mis compañeros y amigos del laboratorio.

A mi familia, mi madre querida, a ella debo todo lo que soy y seré, a mi hermano, mis tíos y a mis abuelos, gracias a todos por apoyarme, estar conmigo en todo tipo de circunstancias y confiar en mí. A mi esposa, gracias por todo ese amor, comprensión, dedicación y entrega que me ha dado a lo largo de todo este tiempo. Muchas gracias por ser parte de mi vida. A mi hija, fuente inagotable de amor, que desde el día en que nació rige y regirá mi sino, siendo mi mayor fuente de inspiración.

Capítulo 1

Introducción

Óxido de molibdeno, características generales.

Los óxidos de metales de transición (TMO) son materiales muy interesantes debido a sus aplicaciones tecnológicas en varios campos, como ventanas ópticas inteligentes, dispositivos de visualización electrocrómicos y sensores de gas [1], [2] y [3]. A la familia de los TMO pertenecen los óxidos de titanio, manganeso, tungsteno, zinc, cobre, vanadio, cobalto, rodio y molibdeno. Estos óxidos exhiben una amplia gama de propiedades electrónicas que van desde ser totalmente aislantes, hasta tener un comportamiento semiconductor y conductor. Curiosamente, la mayoría de sus propiedades podrían rediseñarse fácilmente cambiando sus condiciones de depósito, morfología y estequiometría [4].

Los TMO, son hoy en día de los materiales de mayor interés en el segmento fotovoltaico debido a sus excepcionales propiedades optoelectrónicas, siendo una de sus principales aplicaciones el ser utilizado como transportadores de electrones o de huecos. Particularizando, el óxido de molibdeno presenta dos fases estequiométricas: MoO_2 y MoO_3 .

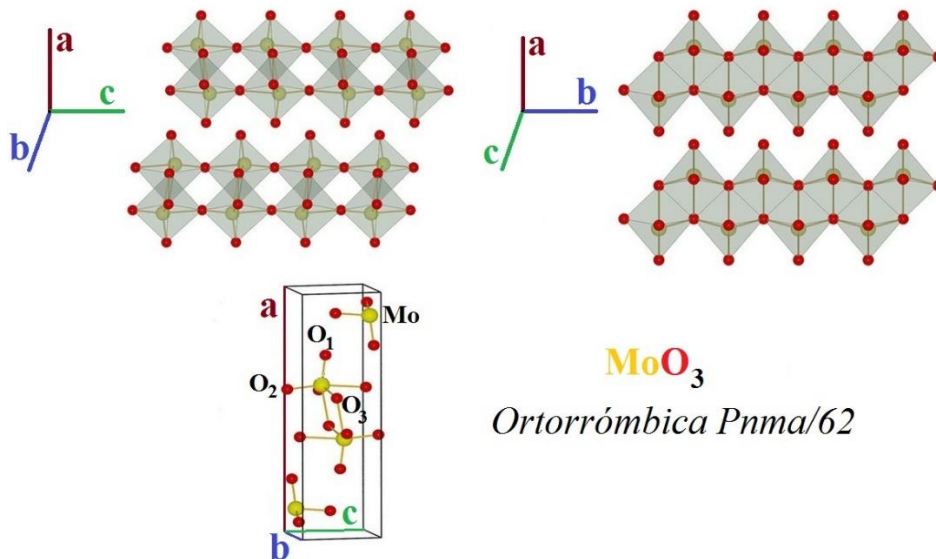


Figura 1.1: Estructura del cristal $\alpha\text{-MoO}_3$: a) átomos de oxígeno terminales y compartidos con dos octaedros, b) átomos de oxígenos terminales y compartidos con tres octaedros, c) celda unitaria.

Estas fases estequiométricas, que han sido las más estudiadas, son las termodinámicamente más estables. El trióxido de molibdeno estequiométrico (MoO_3) es el óxido nativo (fase más estable), pero debido a vacancias de oxígeno éste puede adoptar otras fases tales como MoO_x , con $2 \leq x < 3$. El MoO_3 es un compuesto bidimensional de color verde y puede cristalizar en dos fases: ortorrómbica ($\alpha - \text{MoO}_3$, fase más estable) o monoclinica ($\beta - \text{MoO}_3$). En la fase ortorrómbica cada átomo de Mo está enlazado con seis átomos de O coordinados octaédricamente dispuestos en capas dobles entrelazadas que se apilan a través de fuerzas de Van der Waals (ver Figura 1.1). Un vértice de cada octaedro forma enlaces de Van der Waals con la capa vecina, dos vértices son compartidos con dos octaedros vecinos y los tres restantes son compartidos con tres octaedros; por lo que se obtiene un total de tres átomos de O por un átomo de Mo. Es válido aclarar que el enlace entre dos octaedros pertenecientes a una misma capa (capa doble) es iónico/covalente, es por eso que este óxido lleva la denominación de material bidimensional.

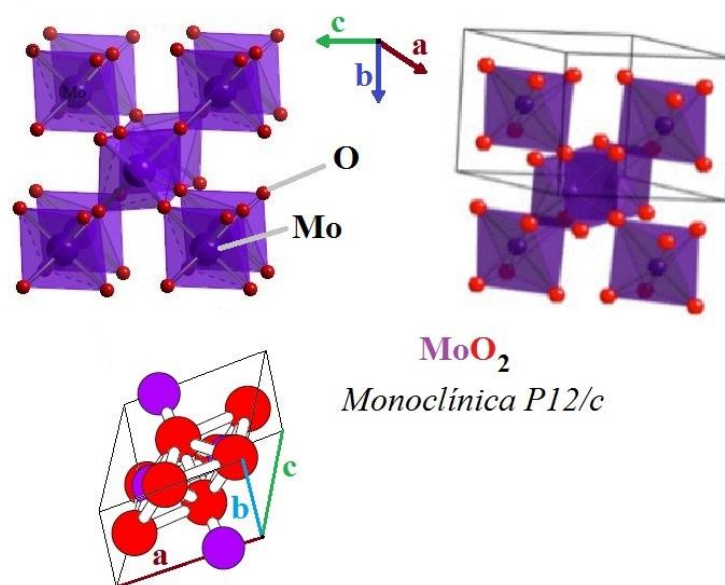


Figura 1.2: Estructura del cristal $\beta - \text{MoO}_2$: a) Estructura cristalina, b) Celda unitaria dentro de la red cristalina, c) Representación atómica de la celda unitaria.

Por otra parte, el dióxido de molibdeno (MoO_2) es en cambio un sólido de color violeta y cristaliza en una celda tetragonal o monoclinica, siendo esta última la más común. La fase monoclinica del MoO_2 presenta una estructura cristalina de rutilo distorsionado (TiO_2) (ver Figura 1.2), los octaedros están distorsionados y los átomos de Mo se encuentran fuera del

centro, lo que provoca que estos átomos no sean equidistantes, alternando distancias entre ellos más cortas y otras más largas. Las distancias más cortas entre dos átomos de molibdeno son de aproximadamente 251 pm, menor que en su fase metálica, donde se encuentran a una distancia de alrededor de 272.5 pm. El MoO_2 es además un material óptico y magnético blando y presenta una conductividad eléctrica similar a un metal. Sus peculiaridades han llevado a que tanto su obtención como caracterización sean de interés en la ciencia de materiales [5]. Por sus propiedades tiene disímiles usos, se utiliza en sensores, catálisis, dispositivos electrocrómicos y de grabación, entre otros.

Como se mencionó, el MoO_2 presenta una conductividad eléctrica similar a un metal (10^4S/cm), mientras que el MoO_3 es un compuesto bidimensional de capa cerrada que es prácticamente un aislante (10^{-7}S/cm), [6] y [7] posee una amplia banda prohibida ($\sim 3 \text{eV}$) y una afinidad electrónica ($\sim 6.7 \text{eV}$) y energía de ionización ($\sim 9.7 \text{eV}$) excepcionalmente grandes [6], [7], [8]. Sin embargo, el MoO_3 puede tener defectos en mayor o menor medida, los cuales son provocados por vacancias de átomos de oxígeno. Esto conlleva a la aparición de estados electrónicos dentro de la brecha prohibida (próximos a su banda de conducción) que a su vez producen cambios en sus propiedades optoelectrónicas, transformándolo en un semiconductor tipo n. Ahora bien, con el aumento de estas vacancias, el Mo^{6+} (MoO_3) se reduce al Mo^{5+} (MoO_x) y finalmente al Mo^{4+} (MoO_2). Los estados de oxidación correspondientes al Mo^{5+} son fases subestequiométricas MoO_x cuyas propiedades optoelectrónicas pueden variar en un amplio rango en dependencia del valor de x , $2 < x < 3$. De esta manera, en dependencia del óxido de molibdeno obtenido (o sea mezclas de fases) se pueden obtener un potencial químico de hasta $\sim 6.9 \text{eV}$ y demás propiedades mencionadas que varían gradualmente desde un semimetal hasta un aislante.

En [9] se proporciona una muy buena descripción de los parámetros estructurales laminares de las películas delgadas de MoO_x . Las fases MoO_2 y MoO_3 pueden coexistir con subóxidos ($\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$) [10]. Se ha encontrado anteriormente que cuando la superficie de MoO_3 (010) se expone a los haces de electrones o iones, podría reducir la superficie y formar especies de $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$; este efecto se correlaciona con la pérdida de oxígeno de la estructura [10], [11], [12] y [13]. Además, se ha encontrado que cuando hay una reducción en el estado de oxidación, se forma una banda de defectos por debajo de la banda de conducción que da como resultado el carácter semimetálico de las películas [14]. Además, se ha informado que la variación en la concentración de oxígeno induce modificaciones en la distancia interatómica [9], [10], [11], [12], [13] y [15]. Además, como se describe anteriormente por Chen et al. [16] las vacantes de oxígeno juegan un papel importante en la modificación de

las propiedades electrónicas y ópticas de las películas delgadas de MoO_x . Además, se informó anteriormente que podría ocurrir una variación en la conductividad de las películas delgadas de óxidos de molibdeno cuando ocurre la transformación de un estado aislante a un estado semimetálico [6], [7], [14], [17] y [18]. Como se presentó en una de las últimas revisiones, variar el estado de oxidación también podría ayudar a ajustar el intervalo de banda y, al mismo tiempo, podría superar la desventaja de la baja concentración de portadores de películas delgadas de MoO_3 , lo que las hará adecuadas para la fabricación de dispositivos electrónicos [19].

Un aspecto interesante en este óxido es que a pesar de ser un semiconductor tipo-n (MoO_x), tiene la habilidad de inyectar/extraer huecos en dispositivos optoelectrónicos en dependencia del acoplamiento de bandas en la frontera sobre el material depositado [6], [20], [21], [22] y [23]. Recientemente se ha venido empleando películas delgadas (~10nm) crecidas por evaporación térmica como capa selectiva de huecos en celdas solares de Si-c, donde una alta barrera energética bloquea el paso de los electrones a la vez que los huecos pueden moverse fácilmente a través de los estados electrónicos en la brecha prohibida provocados por vacancias de oxígeno [21], [22] y [23].

Antecedentes

Obtención de películas delgadas de MoO_x .

Las películas delgadas de MoO_x se han fabricado mediante diferentes técnicas, como la pulverización catódica, la ablación por láser pulsado, la electrodeposición, la evaporación térmica y pirólisis por aspersión, entre otras [24], [25], [26], [27], [28], [29] y [30]. La pulverización catódica de RF es generalmente la técnica preferida para el crecimiento de películas delgadas de óxido de molibdeno. Sin embargo, en el caso de una unidad de pulverización catódica para el crecimiento de películas delgadas de MoO_x , se requiere una potencia de RF muy alta (150W) y una temperatura del sustrato alta $\geq 300^\circ\text{C}$ [31] y [32]. Incluso utilizando estas condiciones de depósito específicas, como se reportó en la mayoría de los casos, se forman películas delgadas amorfas. Sin embargo, no ha sido muy estudiado la obtención de películas delgadas de MoO_x utilizando pulverización catódica de DC, que es un método de crecimiento que no necesita de altas temperaturas. Esta técnica tiene la ventaja de ser económica (tampoco necesita de alto vacío) y de tener un funcionamiento sencillo. Al mismo tiempo, también proporciona la escalabilidad en la

producción de películas delgadas de alta calidad cristalina con estequiometría controlada. Estas propiedades la hacen muy adecuada para su uso en producción a gran escala de dispositivos como celdas solares. Además, hasta la fecha, no se ha informado sobre el control de las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas de MoO_x en función de su espesor junto con el control sobre el estado de oxidación utilizando una técnica de pulverización catódica de DC. A. Domínguez et. al. [33], exploró por primera vez la formación de películas delgadas de MoO_x crecidas con el método de catódica DC (Sputtering DC) con diferentes espesores y estados de oxidación a baja temperatura del sustrato.

Aplicaciones y uso del MoO_x (celdas solares)

La separación espacial de los pares electrón-hueco generados por la luz es un aspecto de suma importancia para la funcionalidad de todos los dispositivos fotovoltaicos. En la mayoría de las celdas solares de silicio cristalino (c-Si) mejoran notablemente este aspecto introduciendo una alta concentración de dopantes (generalmente fósforo, aluminio o boro) en las regiones cercanas a la superficie de la oblea de c-Si. Las especies de dopantes aumentan la concentración (y por tanto la conductividad) de un portador de carga, mientras que tienen el efecto opuesto para el otro. Este proceso es particularmente ventajoso para la interfaz metal-silicio ya que en este tipo de interfaz se sufre tanto de una alta resistencia de portadores mayoritarios como de una alta recombinación de portadores minoritarios, lo cual puede reducirse significativamente con un alto dopaje superficial. Sin embargo, una alta concentración de portadores mayoritarios dentro de las regiones dopadas provoca una significativa recombinación de Auger, introduciendo un límite fundamental en la posible reducción de la recombinación. Los parámetros de recombinación más bajos (J_0 corriente inversa de saturación) para las regiones fuertemente dopadas y con contacto metálico se han encontrado experimentalmente a ser de 300 fA/cm^2 para el fósforo, [34] 400 fA/cm^2 para el boro, [35] y aún más altos para las regiones dopadas con aluminio [36] (concentración intrínseca de portadores utilizada ($n_i = 8.6 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$). Esta limitación ha estimulado el desarrollo de diseños de dispositivos, los cuales últimamente consisten en el depósito sobre la superficie del c-Si absorbente de una capa delgada de un material que se comporte como una barrera selectiva de portadores de carga, evitando de esta manera la recombinación de estos. Las celdas solares que utilizan dichos materiales han demostrado recientemente una eficiencia de récord mundial en c-Si (~25%) [37] y [38]. Por tanto,

encontrar materiales que tengan un desempeño adecuado en la separación de portadores de carga constituye un tema de mucha actualidad. Entre los materiales más empleados se encuentran polímeros orgánicos [39] y [40] y óxidos de metales de transición [8], [22], [41] y [42].

Entre los diversos TMO, los óxidos de molibdeno (MoO_x) han mostrado interesantes propiedades estructurales, ópticas y químicas para su utilización en celdas solares. Lo que es más importante, debido a su alta función de trabajo, se han utilizado como campo de superficie posterior en celdas solares modernas [43], [44] y [45]. El MoO_3 , que se observa comúnmente en fase ortorrómbica, es un óxido de metal de transición en capas con una banda prohibida grande (~ 3 eV) y una función de trabajo (~ 6 eV), propiedades que lo hacen útil como capa transparente de transporte de huecos (HTL) en celdas solares [8], [46] y otros dispositivos electrónicos [47].

Por otra parte, la selectividad del portador junto con la asimetría en la conductividad también ha establecido el óxido de molibdeno subestequiométrico $\text{MoO}_x(x < 3)$ como capas de contacto selectivas de carga [48], [22], [23]. La conductividad preferencial para un tipo de portador de carga (es decir, huecos) mientras bloquea el otro tipo (electrones) ayuda en la separación de portadores fotogenerados que se usa ampliamente para la fabricación de contactos especiales en las celdas solares modernas [23], [49] y [50]. También se ha demostrado recientemente que cuando estas películas se evaporan térmicamente, pueden proporcionar una buena pasivación superficial al c-Si [50].

A principios del año 2014, C. Battaglia et. al. reportaron celdas solares tipo HIT (heterounión con capa delgada intrínseca) de c-Si con eficiencias de conversión de energía de hasta 18.8%, [8] y [22] en las cuales en vez de realizar una típica juntura por difusión se empleaban películas delgadas de MoO_x ($x < 3$) como contacto selectivo de huecos la cual favorecía la separación de portadores de carga generados en la oblea de c-Si tipo n empleada como material absorbente. Las películas de MoO_x empleadas en estas celdas tenían un espesor de ~ 15 nm y fueron obtenidas por evaporación térmica a partir de polvo MoO_3 de alta pureza (99.95%). A partir de estos resultados obtenidos, J. Bullock et. al. comenzaron a estudiar las aplicaciones de películas delgadas de MoO_x (obtenidas por evaporación térmica) como contacto transportador de huecos en celdas solares de c-Si. [23]. Para ello diseñaron varias interfaces formadas por obleas de c-Si tipo n/p/p+ y películas delgadas de MoO_x de diferentes espesores (3-80 nm) para luego evaluar su eficiencia en la selectividad hacia los huecos mediante sus propiedades de recombinación y resistencia, las cuales están caracterizadas por la resistividad de contacto (ρ_c) y el

parámetro de recombinación de contacto (J_{oc}). En este estudio encontraron que la calidad de pasivación del contacto es prácticamente independiente del espesor de la película de MoO_x , sin embargo, ρ_c depende fuertemente del mismo, obteniéndose espesores óptimos para las películas de MoO_x de $\sim 10\text{nm}$ y de $10\text{-}40\text{nm}$ para c-Si tipo p y n respectivamente. Un año más tarde (2015), J. Bullock et. al. presentaban varios diseños de celdas convencionales de c-Si partiendo de obleas tipo n o p en las cuales demostraban el alto desempeño de las películas de MoO_x crecidas por evaporación térmica como contacto selectivo de huecos y una alternativa atractiva a la introducción de Al o difusión de B en la región p+. [51] y [52] Las eficiencias en conversión de energía fueron de 16.4% y de 20.4% en los diseños obtenidos de obleas de c-Si tipo p, mientras que en la celda obtenida a partir de una oblea de c-Si tipo n la eficiencia de conversión de energía reportada fue de 16.7%. Las películas de MoO_x empleadas en ambos casos presentaban un espesor de 15nm. A razón de los grandes beneficios que se reportan en la literatura respecto al uso de películas delgadas de MoO_x , desde el año 2015 en el grupo de investigación del Dr. Guillermo Santana Rodríguez comenzamos a obtener y caracterizar películas delgadas de dicho óxido para su uso en dispositivos fotovoltaicos. Las películas delgadas de MoO_x , las obtenemos mediante un equipo sencillo de sputtering de corriente directa (*Cressington Sputter Coater 108auto*) y un blanco de Mo metálico, a diferencia de la literatura, donde el proceso de crecimiento es más complicado y costoso.

Los óxidos de molibdeno, en general, son prometedores para aplicaciones en otras ramas tecnológicamente relevantes como el electrocromismo [53] o en catálisis [54]. Generalmente se acepta que el MoO_3 es un semiconductor de tipo n con muy baja conductividad y que las vacantes de oxígeno son responsables de la conductividad eléctrica observada en el MoO_3 no estequiométrico (frecuentemente llamado MoO_x) [55]. Sin embargo, a nuestro entender, hasta el momento no se han realizado estudios sistemáticos sobre la modificación de la conductividad en relación con la cantidad de vacantes de oxígeno en el MoO_3 .

Objetivos de la tesis

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar interfaces de Si/ MoO_x para su uso en dispositivos fotovoltaicos.

Objetivos específicos

- Sintetizar películas ultradelgadas de MoO_x sobre obleas de c-Si tipo n/p, vidrio o ITO con diferentes espesores y distintas velocidades de crecimiento (variando la corriente de crecimiento).
- Realizar tratamientos térmicos en condiciones de vacío, atmosfera de oxígeno o nitrógeno.
- Realizar un análisis de la morfología, así como de las propiedades optoelectrónicas de las películas obtenidas.
- Estudiar el acoplamiento de bandas en las interfaces Si/ MoO_x y MoO_x /Metal para optimizar el proceso de separación y transporte de portadores a través de las mismas.
- Determinar los parámetros de desempeño de celdas solares tales como corriente de cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y eficiencia de conversión de energía (η) por medio de curvas I vs V.

Justificación

El Sol es una fuente inagotable de energía y de libre acceso. La irradiancia que incide en un plano horizontal sobre la superficie terrestre un día claro al mediodía (teniendo en cuenta las pérdidas por reflexión, absorción, difusión, etc.) alcanza un valor máximo de 1 kW/m² aproximadamente, lo cual constituye una alternativa energética viable sobre todo para países con una alta incidencia de radiación solar. México tiene un promedio nacional de radiación solar diario de 5.5kWh/m² (equivaldrían a 5.5h diarias de sol pico), sin embargo, en ciertas zonas desérticas como las de Baja California, Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas e Hidalgo, la radiación solar es muy superior y podría generar alrededor de 2 mil 400 kWh por metro cuadrado al año. De ahí que en materia de futuro energético sea necesario apostar fuertemente por la investigación y desarrollo del sector fotovoltaico.

Actualmente la tecnología en celdas solares ha recibido un notable impulso para la obtención de dispositivos de alta eficiencia y largos tiempos de vida, sin embargo, el costo de su producción no ha sido redituable, lo que limita su comercialización general.

Las celdas solares de Si convencionales dominan hoy en día el mercado fotovoltaico y se han obtenido cifras de hasta un 25.8% de eficiencia de conversión de energía. Sin embargo, los costos implementados en procesos de dopaje por difusión para crear unión p-n plantean la necesidad de buscar nuevas alternativas para abaratar los precios de producción. En consecuencia, se ha comenzado la búsqueda de materiales que presenten propiedades selectivas de portadores de carga en una interfaz con Si, de tal manera que permitan el paso preferencial de un tipo de portador, contrarrestando la recombinación. Entre los materiales encontrados figuran los óxidos subestequiométricos de metales de transición (MoO_x , VO_x y WO_x), en los cuales, obtenidos por evaporación térmica, se ha podido observar un potencial químico de hasta $\sim 6.9\text{eV}$, valor mucho más alto que el de los metales elementales y que favorecen sus propiedades selectivas de portadores de carga en interfaces con determinados materiales. Entre estos tres óxidos, MoO_x tiene la ventaja adicional de un bajo punto de fusión, que ayuda a mantener un alto estado de oxidación y un bajo presupuesto térmico.

Hipótesis

Mediante la técnica de sputtering será posible obtener películas ultradelgadas de MoO_x ($\sim 10\text{ nm}$), modular sus características y a partir de ellas construir uniones p-n que faciliten el transporte de huecos en interfaces de c-Si tipo n o p. La modulación de las características del MoO_x permitirá obtener estructuras fotovoltaicas de menor costo y con eficiencias de conversión de energía adecuadas (del orden de 10%).

Capítulo 2

Técnicas de caracterización

Morfología

El análisis de superficies juega un papel muy importante en la fabricación de dispositivos de películas delgadas, catalizadores, materiales antirreflejantes del tipo lambertianas, etc. En ocasiones se requieren capas con superficie homogénea y muy baja rugosidad para lograr una buena interfaz entre dos materiales, en otros momentos es precisamente una superficie irregular y alto grado de rugosidad lo que se necesita, como cuando se fabrican capas antirreflejantes. Para estudiar la morfología de las películas se realizaron mediciones de topografía mediante AFM y barrido de superficie (normal y transversal) a través de un Microscopio Electrónico. Los fundamentos físicos de dichas técnicas, así como especificaciones de los equipos empleados serán expuestos a continuación.

Microscopía de Fuerza Atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica fue inventada en 1985 por Binnin, Quate y Gerber y desde entonces ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales, proporción dándonos imágenes 3D de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Esta técnica consiste en medir la interacción eléctrica entre una punta extremadamente delgada montada sobre un “cantilever” y la superficie de la muestra. La longitud típica de un cantilever está entre 100 y 200 μm , el tamaño de la punta integrada es de 10 μm y su radio de curvatura está entre 5 y 10 nm . Ahora bien, suponiendo el caso ideal en que la punta terminara en un átomo, el contacto de la punta con la superficie de la muestra en un área extremadamente pequeña generaría una fuerza interatómica de repulsión debido al solapamiento de las capas electrónicas de los átomos de la punta y la muestra. Estas fuerzas de repulsión son de corto alcance, lo cual es muy beneficioso a la hora de obtener una imagen de alta resolución de la superficie de la muestra. Las imágenes de superficie en AFM se obtienen midiendo la fuerza de repulsión interatómica mediante la deflexión que sufre el cantiléver mientras se realiza un barrido en línea de la superficie de la muestra (ver Figura 2.1). Las deflexiones del cantilever se miden mediante un sistema óptico en el cual un haz láser es reflejado en la parte posterior del cantilever y cualquier

cambio de deflexión en el cantilever cambia la posición del haz en el fotodiodo, obteniéndose una resolución de 0.01nm [56]. Los componentes básicos de un Microscopio de Fuerza Atómica son:

1. Punta “extradelgada” montada sobre un cantilever “suave”.
2. Sistema de detección para mediciones de deflexión del cantilever.
3. Actuador piezoeléctrico para mover la muestra respecto a la punta.
4. Sistema de realimentación encargado de mantener constante la deflexión del cantilever reajustando la altura de la muestra (modo fuerza constante).

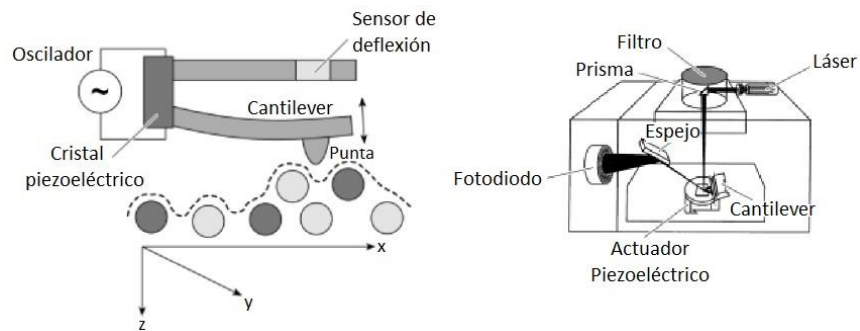


Figura 2.1: Representación esquemática de un equipo de AFM. Principios de la técnica (izquierda) y sistema de detección de deflexión (derecha).

Es importante destacar que a medida que la punta se acerca a la superficie de la muestra, aparecen otras fuerzas que a diferencia de las anteriores son de largo alcance (p.ej. fuerzas de Coulomb entre cargas, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de polarización, fuerzas de Van der Waals, etc.), las cuales pueden ser atractivas o repulsivas. Por tanto, ambos tipos de fuerza contribuyen a la deflexión total del cantilever, y entonces hay que tener en cuenta posibles fuerzas atractivas que empujen la punta hacia la superficie de la muestra que a su vez provocan un incremento local de la fuerza repulsiva, lo cual conlleva a resultados fallidos, los cuales pudieran ser ya sea por deformación o destrucción de la muestra por ralladuras con la punta o incluso la rotura de esta última. Por tanto, es importante minimizar estas fuerzas de largo alcance (p.ej. imágenes bajo líquidos) para medir fuerzas repulsivas muy bajas (del orden de nano Newtons o menos) en el área de contacto entre la punta y la muestra.

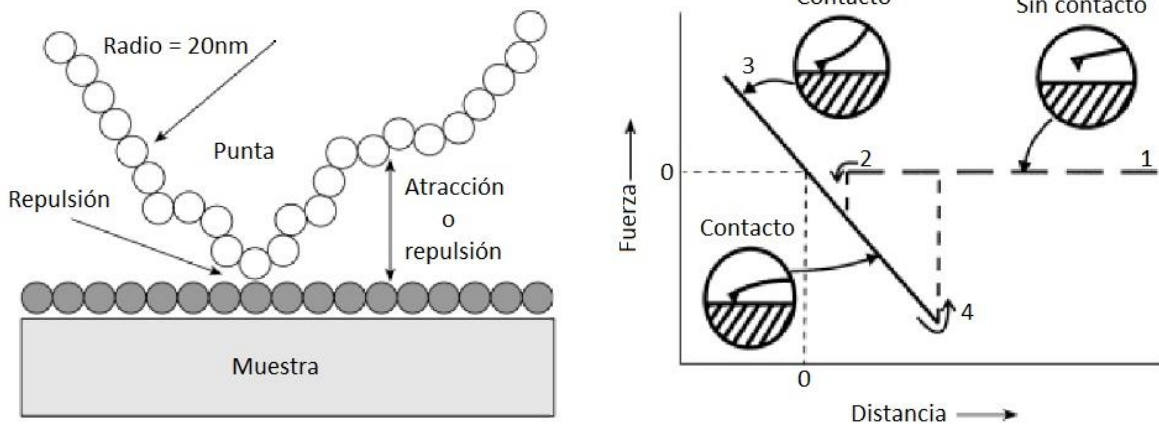


Figura 2.2: Representación esquemática de la interacción de la punta del equipo de AFM con la superficie de la muestra. Tipos de fuerza durante el contacto (izquierda) y curva de fuerza vs distancia determinada por la interacción (derecha).

En la Figura 2.2 se muestra la interacción entre punta y muestra mediante la curva de fuerza vs distancia. Como se aprecia en la figura, en el intervalo de 1 a 2, la punta y la superficie de la muestra están demasiado alejadas y se considera que no hay interacción (fuerza cero), sin embargo, en el punto 2 la punta experimenta fuerzas atractivas de Van der Waals y da un salto de aproximación a la superficie. A medida que la muestra se va aproximando a la punta las fuerza que actúa sobre el cantiléver se convierte en repulsiva hasta llegar al punto 3, luego la muestra se retrae y la fuerza se reduce según la línea del punto 3 al 4. Es válido resaltar que por debajo del cero la fuerza que actúa sobre el cantiléver se convierte nuevamente en atractiva y la punta continúa retenida a la superficie por adhesión hasta llegar el punto 4 donde la adhesión y la fuerza de flexión de la punta se equilibran y de continuar alejando la muestra ésta se separa de la superficie de la misma. El rango de operación de AFM es entre el punto 3 y 4.

Una opción frecuentemente usada para imágenes de superficie en AFM es el modo "tapping". En este modo el cantilever se hace oscilar cerca de su frecuencia de resonancia mediante un oscilador piezoeléctrico, de esta forma ocurre un contacto intermitente entre la punta y la superficie de la muestra. La información topográfica es recuperada posteriormente de la señal de amplitud de las oscilaciones del cantilever. La ventaja de este modo se debe especialmente al contacto intermitente, ya que así se eliminan las fuerzas de cizallamiento laterales, evitándose cualquier posible daño a la muestra.

Los equipos de AFM pueden operar en dos modos: fuerza o altura constantes. En el primero la deflexión del cantiléver se mantiene constante reajustando verticalmente la posición de la muestra, de esta forma áreas grandes y rugosas pueden ser barridas sin peligro de

destruir la punta o la superficie de la muestra. Sin embargo, las velocidades de barrido son relativamente bajas, ya que se debe dar tiempo a que el sistema ajuste constantemente la posición vertical de la muestra. A diferencia del modo anterior, en el modo de altura constante, la muestra se posiciona a una distancia fija y se mide la deflexión del cantilever durante el barrido de la superficie. La ventaja de este método es que permite altas velocidades de barrido, lo cual resulta ventajoso para eliminar el corrimiento térmico en imágenes de alta resolución, sin embargo, en este modo se deben evitar los análisis de grandes áreas para prevenir posibles accidentes con la punta.

Por otra parte, a diferencia de otras técnicas de caracterización de superficie (p.ej. SEM), AFM no requiere condiciones de vacío, lo que posibilita una observación directa de procesos a interfaces entre sólido-gas y sólido-líquido.

En este trabajo se obtuvieron imágenes de topografía de las muestras empleando un equipo de AFM marca Jeol, modelo JSPM-4210 (ver Figura 2.3). Las áreas analizadas fueron secciones cuadradas con dimensiones de $1\mu\text{m}$ y se midieron en modo tapping (contacto intermitente). Las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el programa WinSPM DPS 2.0.



Figura 2.3: Imágenes del equipo de AFM marca Jeol, modelo JSPM-4210.

Microscopía Electrónica de Barrido

El ojo humano no puede discriminar dos objetos situados a una distancia menor de 0.1mm mirando desde una distancia normal de 25cm. Esto significa un factor límite del ojo humano y cualquier detalle más pequeño que éste, debe ser aumentado para ser visto. El poder de resolución para un sistema óptico (R) -la distancia más estrecha entre dos puntos que puede observarse claramente en la imagen de un sistema óptico- viene dado por la siguiente expresión:

$$R = \frac{\lambda}{2N.A.} \quad (1.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz empleada para la iluminación y N.A. es la apertura numérica del sistema óptico, la cual no es más que el producto del índice de refracción “n” del medio que se encuentra delante del sistema y el seno del semiángulo “ σ ” de apertura de este sistema.

Debido al limitado poder de resolución del microscopio óptico se probaron varias fuentes de iluminación tales como rayos X ($\lambda = 0.5\text{nm}$) sin tener éxito, ya que no se pudo enfocar estos rayos. Pero años más tarde con las teorías de la dualidad onda-partícula, longitud de onda de De Broglie y experimentos de difracción de electrones, se sentaron las bases para la implementación del microscopio electrónico. La ventaja de emplear electrones radica en que acelerados a una diferencia de potencial de 50kV, estos tienen una longitud de onda de De Broglie asociada de 0.0055nm, por lo que si introdujéramos este valor en la expresión 1.1 y usando $N.A = 0.01$ obtenemos $R = 0.27\text{nm}$, valor 1000 veces menor que el mínimo que se puede obtener en un microscopio óptico iluminado con luz blanca. Actualmente, los microscopios electrónicos más avanzados obtienen valores del poder de resolución de hasta 0.1nm. La distancia de enfoque del objetivo en un microscopio electrónico de 100kV es de 1.1mm. Este factor mejora la profundidad del campo y es cientos de veces mayor que la conseguida por el microscopio óptico. El microscopio electrónico moderno está basado en los principios generales de la lente electromagnética.

Existen dos tipos de microscopios electrónicos: los de transmisión (TEM) y los de barrido (SEM). En este trabajo utilizamos el SEM, por lo que solamente nos limitaremos a describir brevemente a este último. El primer SEM fue desarrollado en Alemania en la década del 30 del siglo pasado y posteriormente fueron implementados en otros países como EUA e Inglaterra. El principio de funcionamiento del SEM consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado, lo cual se logra con un par de lentes magnéticas.

Producto de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra se emite una señal que puede registrarse en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos. Los principales componentes del SEM son (ver Figura 2.4).

- Generación y enfoque del haz de electrones.

La fuente de energía del SEM depende de varios factores importantes tales como el voltaje de aceleración, intensidad de la corriente y diámetro del haz. Es de suma importancia asegurar una alta estabilidad de la corriente durante una medición.

Por otra parte, en unos puntos el haz de electrones es desviado varias veces por los campos magnéticos de las bobinas deflectoras controladas por el generador de barrido. En consecuencia, el haz es movido sobre la superficie de la muestra y la señal es detectada por el colector de electrones. El colector se puede ajustar para detectar cualquier emisión como rayos X, radiación infrarroja y ultravioleta, etc.; aunque en la obtención de imágenes de superficie los electrones secundarios son los verdaderamente relevantes, ya que dan la señal de mayor resolución. En la Figura 2.5 se muestra los distintos tipos de señales obtenidos por la interacción de los electrones de alta energía con los átomos de la muestra.

Los nuevos microscopios SEM trabajan utilizando como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, lo que permite mejorar la resolución espacial y minimizar cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles. A estos microscopios se les denomina FE-SEM.

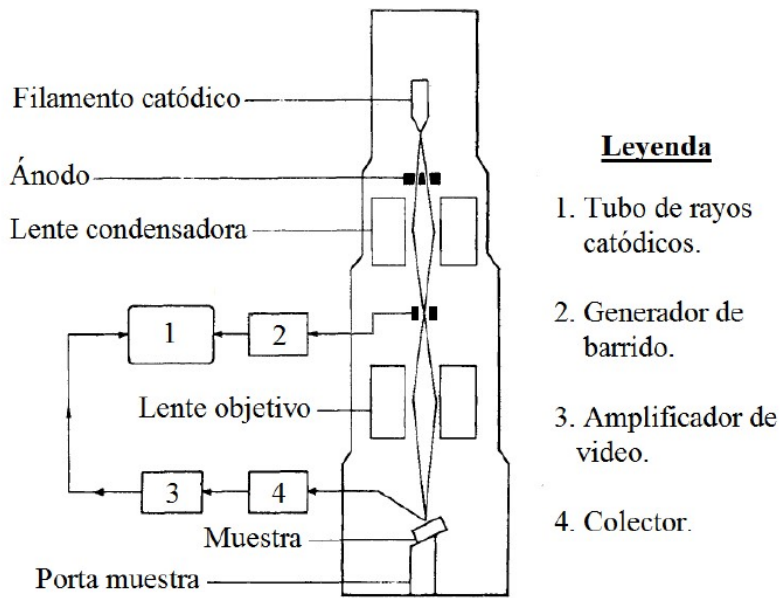


Figura 2.4: Componentes del microscopio electrónico de barrido.

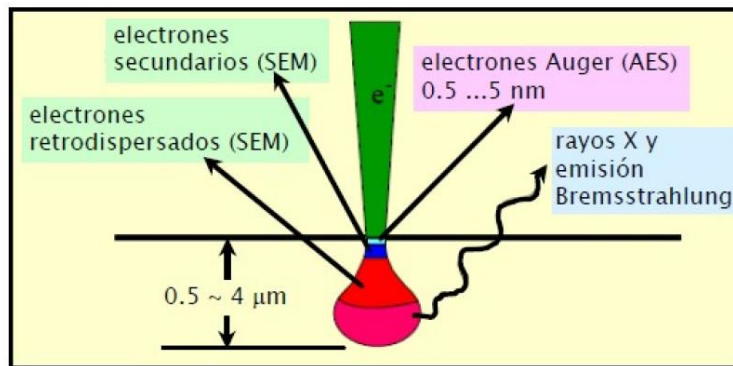


Figura 2.5: Interacción de electrones de alta energía con muestras sólidas.

- Portamuestra

Las muestras se depositan sobre un soporte el cual puede moverse en los tres ejes cartesianos. Además, en dependencia del tipo de muestra, así como del estudio a realizar, las mismas pueden ser calentadas, enfriadas o hasta deformadas dentro del SEM.

- Sistema de amplificación

El sistema de amplificación recibe y procesa las señales provenientes de la muestra al mismo tiempo que el haz de electrones realiza el barrido de la superficie de la misma. El generador de barrido está conectado al tubo de rayos catódicos garantizando que el haz de electrones en este tubo sea barrido de forma idéntica que el haz principal y poder reproducir en la pantalla una imagen de la superficie de la muestra. Sin embargo, la potencia de la corriente suministrada a la columna principal para el barrido puede ser atenuada mientras que el tubo de la pantalla es barrido sobre un área constante. Esto implica que cualquier reducción en el área de la muestra barrida da lugar a un aumento de la imagen, siendo este determinado por la relación del área de la pantalla del tubo (constante) respecto al área de la muestra barrida (variable).

Por otra parte, los parámetros más significativos del SEM son:

1. Poder de resolución

El poder de resolución del SEM depende de varios parámetros como son: dimensión del haz de electrones, difusión de este en la muestra antes de la emisión de electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. La dimensión del haz de electrones se puede reducir con una diferencia de potencial elevada y la difusión del haz de electrones en la muestra se puede prevenir aumentando la potencia de la corriente. Además, la alimentación de corriente debe ser muy estable para tener una alta resolución.

2. Profundidad del campo

La profundidad del campo es el parámetro que le da apariencia tridimensional a las imágenes de la muestra. La gran profundidad de campo viene dada por la siguiente expresión:

$$D = \frac{0.2\omega d}{AM} \quad (1.2)$$



Figura 2.6: Imagen del microscopio FE-SEM JEOL JSM-7600F.

Es importante destacar que tanto los SEM como los FE-SEM, presentan un sistema de alto vacío constituido por un conjunto de bombas: mecánica, turbo-molecular e iónica. Con este sistema de alto vacío se obtienen presiones de hasta 10⁻¹¹ mbar, lo cual es indispensable para garantizar el movimiento de los electrones dentro del microscopio electrónico sin que colisionen con partículas del ambiente. El microscopio electrónico empleado para medir las muestras presentadas en este trabajo fue un FESEM marca JEOL, modelo JSM-7600F (ver Figura 2.6).

Composición química y fases cristalinas

La determinación del grado de cristalización y las fases cristalinas presentes en las películas de MoO_x se llevaron a cabo mediante las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectroscopia Raman y Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). Todas estas técnicas de caracterización ofrecen información acerca de la composición y estados de oxidación de los elementos presentes en las películas. La complementación de los resultados obtenidos en dichas técnicas nos da una visión real de nuestras muestras, ya que, aunque ofrecen información

similar más o menos detallada, se basan en fenómenos físicos totalmente diferentes, como se explicará a continuación.

Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda entre 10 y 0.1nm, correspondiendo a frecuencias en el rango de 30 a 3000PHz (de 50 a 5000 veces la frecuencia de la luz visible). Esta radiación es muy energética e ionizante, lo cual le permite atravesar cuerpos opacos e imprimir películas fotográficas. La XRD es una técnica experimental basada en la difracción de los rayos X por materiales en estado cristalino empleada en el estudio y análisis de los mismos. La longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que el radio atómico, por lo cual la radiación en esta región del espectro electromagnético interactúa con los electrones que rodean los átomos a esas distancias. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En un cristal, donde la disposición de los átomos o moléculas se repite periódicamente, los haces de rayos X dispersados elásticamente por los átomos en ciertas direcciones resultan amplificados gracias al fenómeno de interferencia constructiva, dando lugar a un patrón de difracción. Los haces difractados son captados por detectores y su intensidad y posición analizadas por medios matemáticos para obtener una representación de las moléculas del material estudiado a escala atómica. A través de los difractogramas se puede determinar las estructuras de sólidos cristalinos e identificar las fases cristalinas de un material. Esta técnica está fundamentada en una ley demostrada por W. L. Bragg en 1913, denominada Ley de Bragg. Esta ley puede explicarse mediante un modelo muy simple en el que los rayos X se reflejan especularmente en los planos atómicos del cristal y determina las direcciones donde se producen las interferencias constructivas de los haces difractados por planos reticulares paralelos (Figura 2.7). Esta ley es además una consecuencia directa de las ecuaciones de Laue.

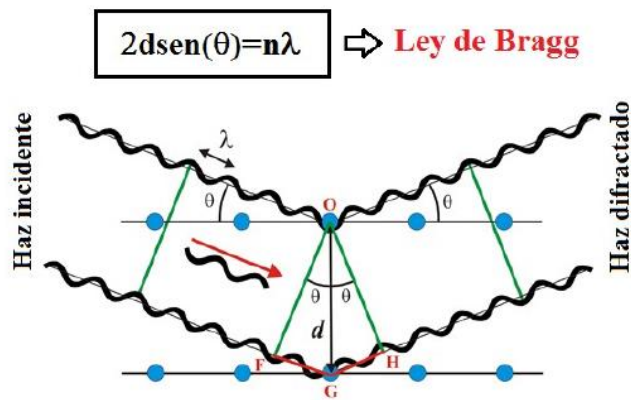


Figura 2.7: Representación esquemática de la condición de difracción.

Existen dos configuraciones geométricas para implementar la técnica de XRD: θ - 2θ y “rasante”. En la primera, la fuente y el detector se mueven de tal forma que garantizan que el ángulo entre haz incidente y el detector sea de 2θ , siendo θ el ángulo entre el haz incidente y el plano de la muestra.

La segunda en cambio transforma la geometría convencional de Bragg-Brentano en una geometría asimétrica de Bragg, fijando el ángulo de incidencia de los rayos X θ (0.5 – 5°), que pasan a través de un sistema de colimación de incidencia e inciden en la muestra. El brazo del detector se mueve según el ángulo 2θ , el haz difractado es transformado en un haz paralelo mediante las rendijas múltiples del colimador Soller y posteriormente llega el haz al monocromador y finalmente al detector (ver Figura 2.8). En esta última configuración la mayor parte de la longitud de camino óptico se recorre a profundidades cercanas a la superficie (del orden de micras o menores, dependiendo del material), lo cual es muy beneficioso en el caso de películas delgadas y además permite ver planos cristalinos que no sean paralelos al plano de la muestra, a diferencia de la configuración $\theta - 2\theta$.

Otro aspecto de interés de la configuración “rasante”, es que si se cumple que $\alpha \ll \theta$ la profundidad de análisis queda prácticamente fija durante el barrido, por lo que, realizando mediciones con distintos ángulos de incidencia y distintas longitudes de onda, es posible hacer un análisis de la muestra a distintas profundidades. Esto se puede aprovechar para realizar perfiles de concentración de fases en función de la profundidad.

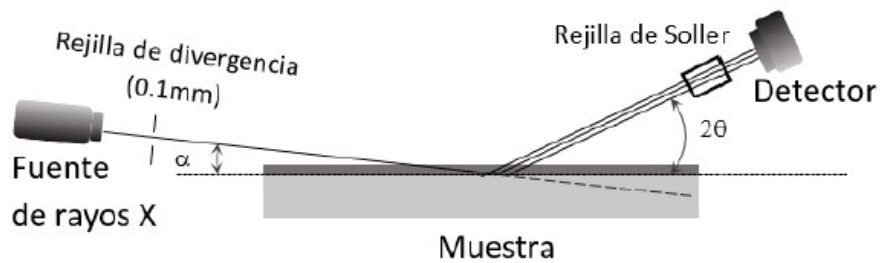


Figura 2.8: Representación esquemática de la configuración geométrica “rasante” en XRD.

Un aspecto importante que resaltar en la técnica XRD es el semiancho de los picos de intensidad en el difractograma. Es conocido que dicho semiancho está condicionado por una serie de factores, como son: tamaño de cristalita, efecto instrumental, imperfecciones y tensiones en la red cristalina, entre otros. Todos estos factores presentes en mayor o menor medida en nuestras películas afectan la intensidad y ancho de los picos de intensidad en los difractogramas. Si despreciamos los efectos de deformaciones, tensiones y defectos de las películas y suponemos que el semiancho de los picos se debe principalmente al tamaño de los granos presentes en las muestras, entonces podríamos obtener un valor estimado del tamaño de los mismos empleando una expresión sencilla que establece una relación entre el semiancho de los picos de intensidad, ángulo de Bragg, longitud de onda y tamaño de cristalita, denominada ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.3)$$

donde τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalita) (puede ser más pequeño o igual que el tamaño de grano real); K es un parámetro adimensional denominado factor de forma, con un valor próximo a la unidad (aproximadamente 0.9); λ es la de rayos X de longitud de onda; β es el semiancho del pico a la mitad del máximo de intensidad (FWHM por sus siglas en inglés), después de restar el ensanchamiento instrumental, en radianes y θ es el ángulo de Bragg (en grados). En este trabajo las películas de MoO_x fueron caracterizadas en un difractómetro Rigaku Ultima 4 (ver Figura 2.9), operando a 40kV/44mA y usando la línea $\text{Cu-K}\alpha$ en la configuración “rasante” en el intervalo de 10-70°. El indexado de los picos de intensidad en los difractogramas se realizó mediante el programa DIFRACC. EVA 4.2.



Figura 2.9: Difractómetro de películas delgadas Rigaku Ultima IV.

Espectroscopía Raman

Al incidir luz sobre una muestra, los fotones del haz dispersado pueden tener la misma energía que los del haz incidente, es decir mantienen la misma longitud de onda que el haz incidente. Esto es lo que ocurre en la mayoría de los casos y es conocido como dispersión elástica o de Rayleigh. Aunque la dispersión elástica es más probable también ocurre dispersión inelástica, conocida como dispersión Raman o simplemente Efecto Raman (ver Figura 3.13). En honor al físico de origen indio Chandrasekhara Raman, quien reportara este efecto junto a sus colaboradores en una serie de trabajos que datan de alrededor de los años 20's del siglo pasado. Trabajos que le hicieron alzarse con el Premio Nobel en 1930.

Con una descripción mecano-cuántica el Efecto Raman corresponde a la absorción y/o emisión de un fotón producida por el cambio de estado de un electrón. Al incidir el haz la molécula pasa por un estado excitado, al caer de este estado transitorio si lo hace al estado inicial el fotón emitido tiene la misma energía que el incidente, en este caso no estamos en presencia de la dispersión Raman, sino de la dispersión elástica. Por el contrario, si el nivel al que se mueve la molécula es inferior o superior al estado inicial, entonces sí tenemos efecto Raman. Las diferencias de energía han de ser iguales a las diferencias de los

estados vibracionales o rotacionales de la molécula. El efecto Raman sólo aparece en determinadas frecuencias. Al interactuar el fotón incidente con el material las moléculas de este pueden absorber energía pasando a un estado final más energético que el inicial y liberando un fotón de menor energía que el incidente. Esto es conocido como dispersión Stokes. Si por el contrario las moléculas liberan energía cayendo a un estado menos energético que el inicial y siendo la energía del fotón emitido mayor que la del incidente estaremos en presencia de una dispersión anti-Stokes. A pesar de ser diferentes los valores absolutos de ambos procesos, tanto Stokes como anti- Stokes, lo que hace que el espectro Raman sea simétrico respecto a la banda de Rayleigh. El espectro de la dispersión Stokes es más intenso debido a que el número de moléculas en los niveles bajos de energía está regido por una distribución de Boltzman:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1.4)$$

donde N_i es el número de moléculas en el estado de energía E_i y N_0 es el número de moléculas en el estado de energía E_0 (estado inicial); k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura en Kelvin y $\Delta E = E_i - E_0$.

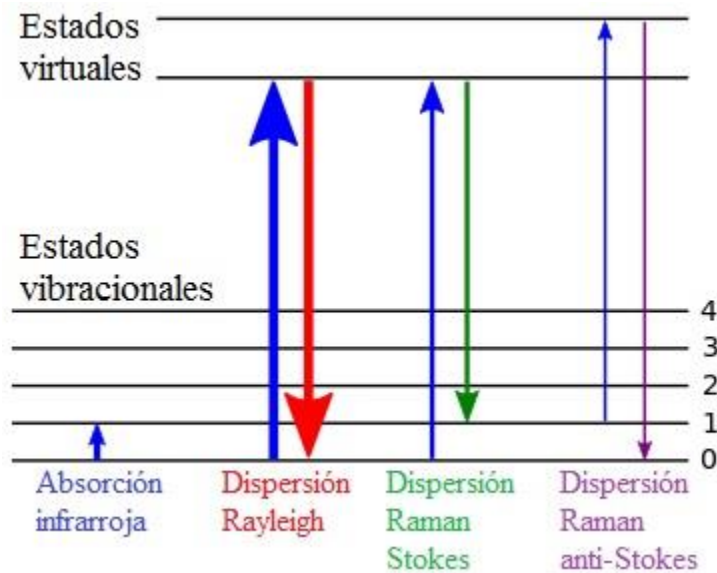


Figura 2.13: Diagrama de nivel de energía mostrando las distintas transiciones posibles debido a la dispersión de la luz por un sólido. El grosor de la línea es proporcional a la intensidad de las diferentes transiciones.

Como se puede apreciar en 1.15 la intensidad de la línea anti-Stokes se incrementa (o la intensidad de la línea Stokes disminuye) cuando la temperatura aumenta. La razón de la

línea anti-Stokes a la línea Stokes está directamente relacionada a la fracción de moléculas en un nivel de energía vibracional alto. La diferencia de energía incidente y emitida en el efecto Raman es igual a la diferencia de energía que sufre la molécula que ha cambiado de estado rotacional o vibracional. Por lo que el análisis de los espectros Raman aporta información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

Los espectrómetros Raman usan como fuente de radiación un láser, ya que éste es un haz altamente monocromático de alta densidad de energía, lo cual posibilita la observación del efecto Raman. En nuestro caso, las mediciones se realizaron con un espectrómetro Raman NTEGRA Spectra modelo NTMDT (ver Figura 2.14) equipado con un láser de 532nm de longitud de onda (color verde). Durante las mediciones la apertura del “pinhole” fue de 500nm, la temperatura de la cámara CCD fue de -60°C y los tiempos de exposición fueron de 30 y 10 segundos correspondientes a las muestras antes y después del tratamiento térmico respectivamente.

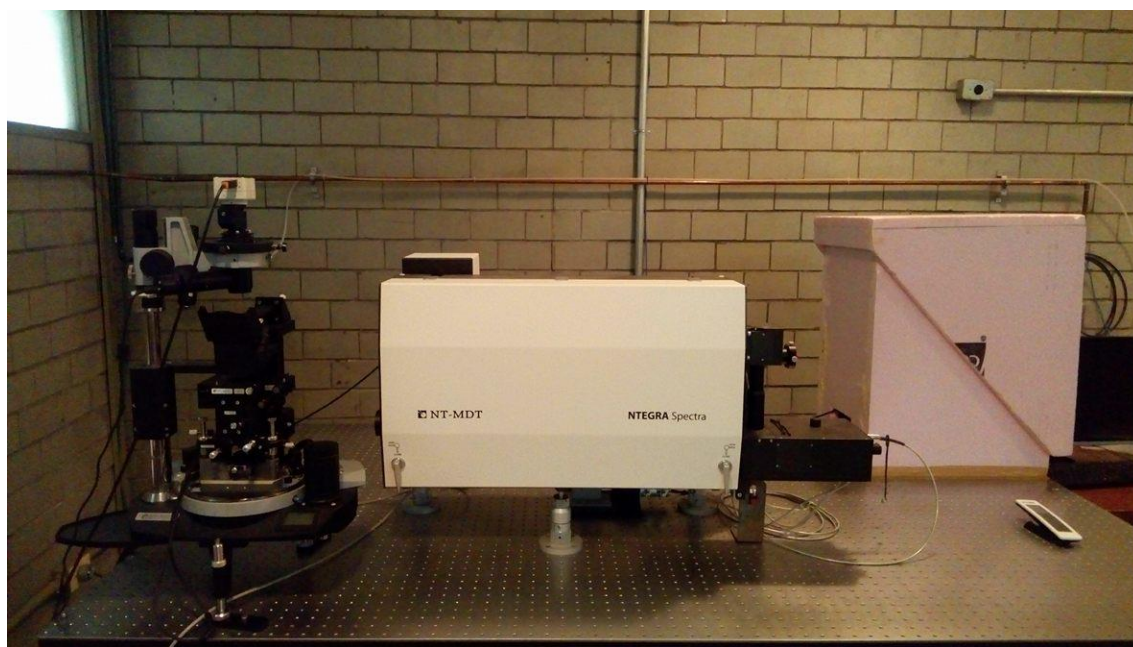


Figura 2.14: Espectrómetro Raman NTEGRA Spectra NT-MDT.

Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X

En la década de los 60's Kai Siegbahn y sus colaboradores desarrollaron una técnica denominada Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA por sus siglas en inglés), la cual se conoce hoy en día como Espectroscopía de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS). Desde entonces XPS se ha convertido en la técnica preferente para el análisis de superficie en sólidos y Kai Siegbahn recibió en 1981 el Premio Nobel de Física por el desarrollo de la misma.

El principio físico de esa técnica es esencialmente el efecto fotoeléctrico. La superficie por analizar se irradia con fotones de rayos X. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interactúa con un electrón en un nivel X que tiene una energía de enlace E_B (E_B es la energía E_K de la capa K en la Figura 2.15), toda la energía del fotón es transferida al electrón, lo cual provoca la salida de este del material en estudio. La energía cinética (E_C) con la que sale el electrón viene dada por la siguiente expresión:

$$E_C = h\nu - E_B - \Phi_S \quad (1.5)$$

siendo Φ_S la función de trabajo del material.

Obviamente $h\nu$ debe ser suficientemente grande como para vencer la función de trabajo y la energía de enlace. El electrón arrancado puede provenir de un nivel profundo o de estados ocupados de la banda de valencia, para XPS los electrones de niveles profundos son los más importantes, ya que cada elemento tiene su propio conjunto de energías de enlace. Como se puede ver en la ecuación (1.5) los cambios en la energía de enlace se ven reflejados en la energía cinética del electrón expulsado, por lo que XPS puede ser empleado para detectar elementos químicos en cualquier material, excepto hidrógeno y helio.

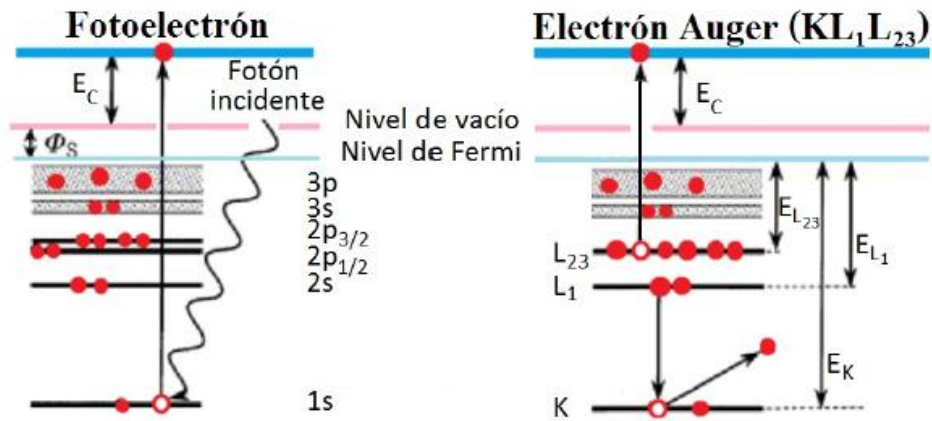


Figura 2.15: Representación esquemática de los procesos de emisión de fotoelectrones (izquierda) y electrones Auger (derecha). (Reproducida de [56].)

Ahora bien, XPS consiste en medir la energía cinética de los fotoelectrones y luego calcular su energía de enlace según la ecuación 3.16, suponiendo conocida la función de trabajo, además de los fotoelectrones, otros electrones también pueden ser expulsados del material por otros procesos, los cuales nos brindan un valor errado de la energía de enlace. En la Figura 3.15 se muestra un esquema de los eventos siguientes a la creación de un hueco en la capa K (1s). Como se puede observar este hueco puede ser llenado por electrones más externos que se acomodan para que el átomo se encuentre en el estado de mínima energía posible, por tanto, un electrón de la capa L1 (2s) viene a cubrir la vacancia en la capa K. La energía ($E_K - E_{L1}$) asociada con esta transición puede ser disipada con la emisión de un fotón característico de rayos X o con la expulsión de un electrón de la misma capa o superior, en nuestro caso de la Figura 2.15 (lado izquierdo) suponemos la emisión de un electrón de la capa no resuelta L23 (2p). Esta última posibilidad (emisión de electrones) es llamado procesos Auger debido a su descubridor, al electrón expulsado en estos procesos se le denomina electrón Auger y su energía cinética viene dada por:

$$E_C(KL_1L_{23}) = E_K - E_L - E_{L_{23}} - E_{\text{inter}}(L_1L_{23}) + E_r - \Phi_S \quad (1.6)$$

donde $E_{\text{inter}}(L_1L_{23})$ es la energía de interacción entre los huecos en las capas L_1 y L_{23} y E_r es la suma de las energías de relajación intra/extra-atómicas. Por tanto, la emisión de fotones de rayos X (fluorescencia de rayos X) y electrones Auger son procesos competentes entre sí, sin embargo, los electrones que participan en XPS son de niveles internos poco profundos, por lo que son más favorables los procesos Auger que los

procesos fluorescentes. De esta manera en todo espectro de XPS hay contribuciones de fotoelectrones y electrones Auger.

En XPS, las contribuciones Auger pueden ser útiles en algunos casos, pero no son los más importante en la técnica, mientras que en la Espectroscopía de Electrones Auger (AES por sus siglas en inglés) constituyen la base de esta. En XPS se emplea la notación espectroscópica mientras que en AES se utiliza la notación de rayos X, las dos se basan en el esquema denominado acoplamiento j-j que describe el movimiento orbital de un electrón alrededor de un núcleo atómico, en el cual el momento angular total del electrón se determina mediante la suma vectorial de sus momentos angulares, orbital y de "spin". De esta manera si l y s son los números cuánticos de los momentos orbital y de "spin" respectivamente, $j = l + s$ es el número cuántico del momento angular total, el cual sólo puede tomar valores semienteros $j = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$, debido a que l sólo puede tomar valores enteros positivos y $s = \pm 1/2$. El número cuántico principal n puede tomar valores 1, 2, 3... En la notación espectroscópica los estados con $l = 0, 1, 2, 3$ se designan por s, p, d, f respectivamente, y la letra está precedida por n ; los valores de j son añadidos como subíndices. De esta manera, los estados electrónicos se representan como nlj (ej. 1s, 2s, 2p $_{1/2}$, 2p $_{3/2}$, ...). Sin embargo en la notación de rayos X los estados con $n = 1, 2, 3, \dots$ se designan por las letras K, L, M. respectivamente y los estados con varias combinaciones de l y j son diferenciados con los subíndices 1, 2, 3... (ej. K,L1,L2,L3...) [56].

Se destaca de XPS que es una técnica de análisis superficial. Un electrón con energía cinética E moviéndose a través de una matriz sólida M tiene una probabilidad de viajar cierta distancia antes de perder toda o parte de su energía como resultado de las colisiones inelásticas. Sobre las bases de las probabilidades, se define el recorrido libre medio inelástico $\lambda_M(E)$ como la distancia media recorrida por el electrón antes de una colisión. Este parámetro es función tanto de M como de E , en la Figura 2.16 se muestra una compilación de mediciones de $\lambda_M(E)$ realizadas por Seah y Dench en 1979 [56], en términos de monocapas en función de la energía cinética. En una medición de XPS, el rango típico de energías es de 250-1500eV, el cual según la Figura 2.16 corresponden a un valor de $\lambda_M(E)$ alrededor de 4-8 monocapas.

En la Figura 2.17 se muestra el esquema de un espectrómetro de XPS y se señalan sus componentes principales. XPS es una técnica superficial muy sensible a la presencia de impurezas, por pocas que sean. Es de suma importancia que la muestra a medir tenga una superficie libre de impurezas, por eso antes de medir una muestra, esta se hace pasar a una precámara, donde se le realiza un decapado de unas cuantas décimas de nm mediante

un haz de iones de argón (Ar^+). Luego se pasa a la cámara principal, donde mediante un sistema de bombas (mecánica, turbo-molecular e iónica) se obtiene condiciones de ultra alto vacío (UHV por sus siglas en inglés). En condiciones de UHV la presión del sistema desciende al orden de 10^{-8} Pa. La necesidad de establecer UHV en la cámara de medición se debe a que los electrones expulsados del material deben llegar al detector sin colisionar durante su trayectoria con otras partículas, de lo contrario se obtendría una estimación errónea de su energía de enlace. Una vez arrancados los electrones estos pasan a través de un sistema de lentes electrónicas donde son enfocados hacia un analizador hemisférico, el cual selecciona el rango de energía cinética de los electrones (desvía fuera del detector los electrones que tengan una energía cinética fuera del rango de medición establecida por el usuario) y los separa en diferentes trayectorias según sus velocidades mediante un campo magnético. De esta manera los electrones, llegan al detector, el cual los contabiliza según sus valores de energía cinética. A continuación, la información se envía al ordenador para su procesamiento y construcción de los espectros. Por otra parte, un detalle importante en una medición de XPS, es la resolución energética de los fotones de rayos X, la cual debe ser de al menos 1 eV. Para ello a menudo los rayos X provenientes de la fuente pasan a través de un monocromador antes de incidir en la muestra. Generalmente las fuentes empleadas en un espectrómetro de XPS tienen blancos de aluminio o magnesio, y se selecciona la línea $K\alpha$, la cual tiene una resolución (ancho energético) de 0.85 y 0.70 eV, en el aluminio y el magnesio respectivamente.

En una medición de XPS primeramente se realiza un barrido energético amplio, el cual nos posibilita identificar los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra, indexando los picos del espectro mediante tablas reportadas en la literatura. A continuación, se realiza un barrido a mayor resolución en los intervalos energéticos de los picos indexados y se procede a hacer su deconvolución, lo cual nos permite ver cómo están enlazados los elementos presentes y sus proporciones, nuevamente se indexan según las tablas reportadas en la literatura los picos deconvolucionados.

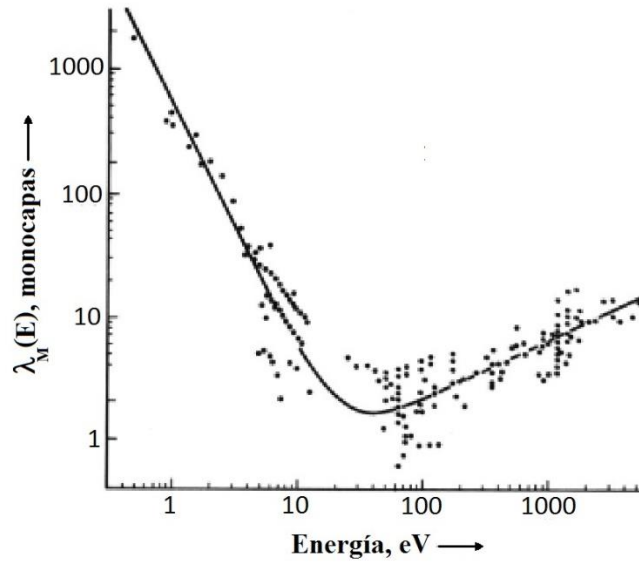


Figura 3.16: Representación esquemática de los procesos de emisión de fotoelectrones (izquierda) y electrones Auger (derecha). (Tomada de [56].)

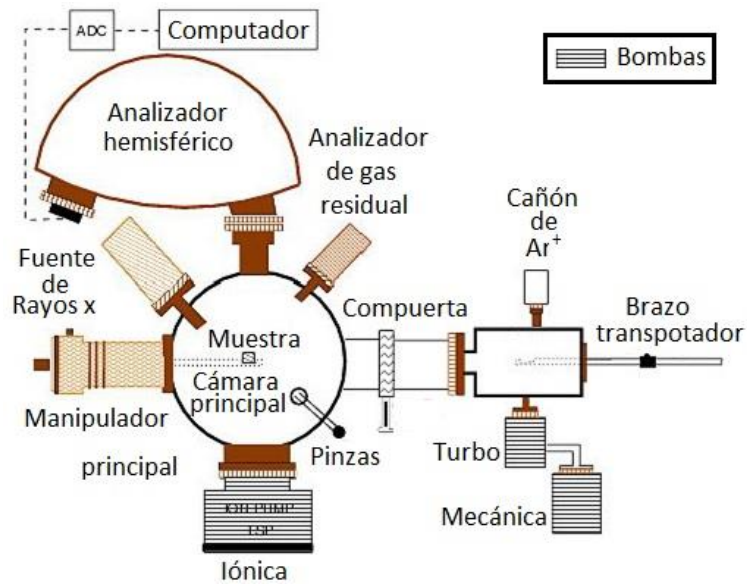


Figura 2.17: Esquema de un espectrómetro de XPS

A pesar de que hemos afirmado en varias ocasiones que XPS sólo brinda información superficial de las muestras medidas, hay una manera de obtener información de toda la película. La misma consiste en realizar una medición de la superficie y a continuación hacerle un decapado mediante el cañón de Ar^+ , luego se vuelve a medir y se repite el proceso. De esta manera podemos conocer como varían la composición elemental y la

existencia de diferentes estados químicos con la profundidad de la muestra. Para nuestras mediciones se utilizó un espectrómetro de XPS PHI 5000 VersaProbe II (Figura 2.18), el cual cuenta con un sistema UHV Physical Electronics, detector-analizador de 16 canales electrónicos y emplea como radiación monocromática de rayos X la línea K α del aluminio ($h\nu=1486\text{eV}$) con una potencia de 25W. La superficie de las muestras se erosionó con iones de Ar $^{+}$ con 1keV de energía y una densidad de corriente (haz) de 500nA/mm 2 . La presión del sistema durante las mediciones fue de $4\times 10^{-8}\text{Pa}$ y se obtuvieron con un ángulo de inclinación de 45° respecto de la normal a la superficie. Los espectros se analizaron con el programa SDP 4.1.



Figura 2.18: Fotografía de un espectrómetro de XPS PHI 5000 VersaProbe II.

Propiedades optoelectrónicas

Los sistemas optoelectrónicos están muy de moda en nuestros días por sus amplios márgenes de aplicación. Tanto es así que muchos trabajos investigativos centran su atención en el estudio de propiedades tales como rango de absorción y emisión óptica, determinación de la brecha prohibida entre otras. El estudio de las propiedades optoelectrónicas de las películas de MoO $_x$ se realizó mediante mediciones de Espectroscopía UV-Visible, Fotoluminiscencia (PL) y fotoconductividad. Los principios físicos de cada una de ellas son expuestos a continuación, así como el cálculo de magnitudes asociadas a las mediciones correspondientes.

Espectroscopía UV-Visible

La Espectroscopía o Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Visible) utiliza radiación electromagnética de las regiones visible (luz), ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, o sea, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro provoca transiciones electrónicas desde un orbital molecular de menor energía a uno de mayor energía. En materiales semiconductores, estos niveles corresponden a estados en la banda de valencia (BV) y estados en la banda de conducción (BC) del material, por lo que esta técnica es muy utilizada para determinar el borde o brecha de absorción (“gap” óptico) de dichos materiales. Una forma muy utilizada para determinar la brecha de energía prohibida o band gap de un semiconductor, es utilizando la denominada relación de Tauc, que se obtiene al suponer que la parte central en los bordes de las bandas de conducción y la de valencia es parabólica y viene dada por:

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1.7)$$

siendo α el coeficiente de absorción, B es una constante denominada pendiente de Tauc, n es una constante que depende del tipo de brecha de absorción del material en cuestión: directa (1/2) e indirecta (2), E_g es la brecha de absorción, h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación incidente.

Ahora bien, el coeficiente de absorción puede ser calculado mediante la Ley de Beer-Lambert:

$$A = -\log e^{\alpha x} = \log \frac{1}{T} \quad (1.8)$$

Donde A es la absorbancia, x es el espesor de la muestra y T es la transmitancia. La transmitancia se refiere a la fracción de la intensidad de la radiación que atravesó la muestra con respecto a la incidente.

Sus valores posibles son entre 0 y 1, pero habitualmente se multiplica por 100 para expresarla en tanto por ciento (%T).

A continuación, si despejamos el coeficiente de absorción de la ecuación 1.8, lo sustituimos en (1.7) y luego agrupamos adecuadamente obtenemos la siguiente expresión:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = \left(\frac{h\nu}{x} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right)^{\frac{1}{n}} = B(h\nu - E_g) \quad (1.9)$$

La expresión anterior nos brinda un método directo para determinar el gap óptico de la muestra, ya que al graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$ se obtendrá un comportamiento lineal en el borde de absorción y entonces el valor de E_g estará determinado por el intercepto de esta línea recta con el eje de las abscisas (eje de la energía). Por otra parte, el instrumento utilizado para las mediciones de UV-Visible se llama espectrofotómetro. Las partes básicas de un espectrofotómetro son:

- Fuente de luz (a menudo es una lámpara de tungsteno para las longitudes de onda visibles y una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta).
- Soporte para la muestra.
- Rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz.
- Detector (fotodiodo o CCD). Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

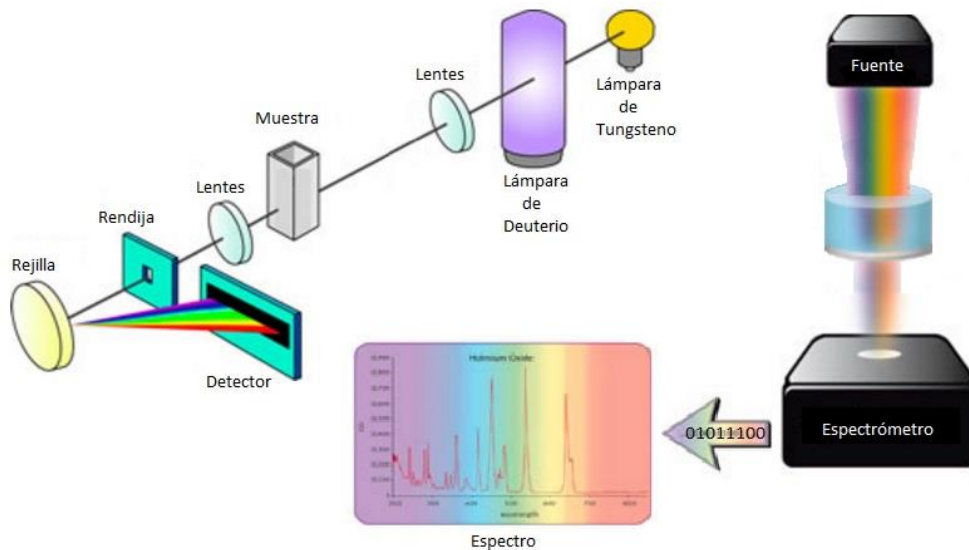


Figura 2.19: Esquema básico de un espectrofotómetro.

En la Figura 2.19 se muestra un esquema básico de un espectrofotómetro. Como se puede apreciar la luz emitida por la fuente pasa por un sistema de lentes para ser enfocada en la muestra, luego la luz que atraviesa la muestra es nuevamente enfocada por un sistema de lentes y pasa a través de una abertura para llegar a una rejilla de difracción (o monocromador), esta actúa como un prisma separando la luz en sus componentes

monocromáticas y estas son recogidas en el detector para luego construir el espectro de medición.

Los espectrofotómetros pueden ser de uno o de doble haz. En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la muestra y entonces I_0 (intensidad de la luz de la fuente más la radiación de fondo) debe medirse retirando la muestra. Este fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales. Por el contrario, en un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de la muestra y la del haz de referencia.

En nuestro caso las películas de MoO_x fueron crecidas sobre sobre vidrio y se les realizó la técnica de espectrometría UV-Visible en un espectrofotómetro de un sólo haz Filmetrics F10-RT (Figura 2.20) en el rango espectral contemplado desde 380-700 nm (longitud de onda). Este equipo cuenta con dos lámparas, una de deuterio (ultravioleta) y otra de halógeno (visible - NIR).

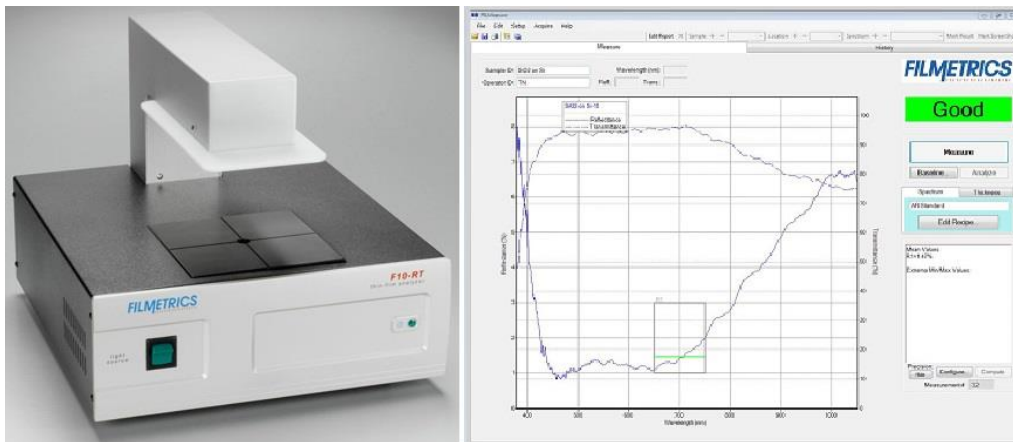


Figura 3.20: Imágenes correspondientes al espectrofotómetro Filmetrics F10-RT (izquierda) y espectro de UV-Visible en una medición (derecha)

Curva I-V

Una de las técnicas fundamentales para la caracterización de las celdas solares es la denominada I-V (corriente vs diferencia de potencial). La curva I-V de una celda solar

consiste en aplicar una diferencia de potencial en los contactos de la celda y medir la corriente que circula por esta. Esta diferencia de potencia irá cambiando de forma gradual desde un valor negativo (polarización inversa) hasta un valor positivo (polarización directa), los valores de los extremos son prefijados por el usuario. Para cada valor de tensión eléctrica, se obtiene una medición de corriente y posteriormente se realiza un gráfico de dispersión, siendo la tensión el eje de las coordenadas mientras que la corriente ocupa el eje de las ordenadas.

Las mediciones de I-V se suelen realizar bajo dos condiciones: oscuridad e iluminación. El efecto fotovoltaico en una celda solar se observa en el cuarto cuadrante del gráfico correspondiente a la curva I-V. Este comportamiento se debe a que inmediatamente de aplicar una polarización directa en la celda fotovoltaica aparece una corriente negativa producto de la generación y separación de portadores de carga dentro de esta. Al hacer incidir luz sobre la celda solar la curva I-V se desplaza hacia abajo en el cuarto cuadrante debido al aumento de la generación de portadores de carga. La corriente medida en este caso es la suma de la corriente normal “oscura” en la celda y una componente de corriente I_L producto de la iluminación; de esta forma, la ecuación de la corriente nos queda:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.10)$$

El término -1 en la ecuación anterior por lo general se puede omitir, esto se debe a que el término exponencial es usualmente mucho mayor que 1, excepto para tensiones inferiores a 100 mV, además, el término I_L es dominante para bajas tensiones eléctricas, por lo que el -1 puede ser despreciado en condiciones de iluminación.

Por otra parte, existen varios parámetros importantes que se utilizan para caracterizar las celdas solares, estos son la corriente de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) y todos ellos pueden ser determinados a partir de la curva I-V.

- Corriente de cortocircuito I_{sc}

La corriente de cortocircuito es la corriente cuando el voltaje a través de la célula solar es cero (es decir, cuando la celda solar está en cortocircuito). Por lo general se denomina I_{sc} y se encuentra representada en la gráfica de la curva I-V mostrada en la Figura 2.27.

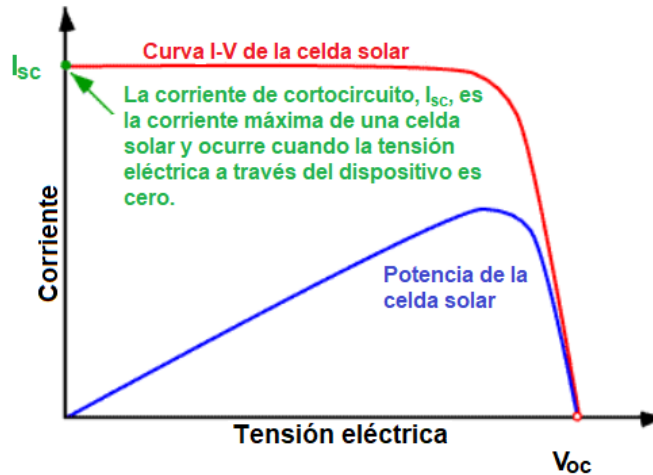


Figura 2.27: Curva I-V de una celda solar mostrando la corriente de cortocircuito.

La corriente de cortocircuito es debida a la generación y recogida de los portadores inducidos por la luz. Para una célula solar ideal, con los mecanismos de pérdidas resistivas más moderados, la corriente de corto circuito y la corriente inducida por la luz son idénticas. La corriente de cortocircuito depende de una serie de factores que se describen a continuación:

- ✓ El área de la célula solar. Para eliminar la dependencia del área de la célula solar, es común usar la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc} en mA/cm^2) en lugar de la corriente de cortocircuito;
- ✓ El número de fotones (es decir, la potencia de la fuente de luz incidente). La I_{sc} de una célula solar es directamente proporcional a la intensidad de la luz.
- ✓ El espectro de la luz incidente. En la mayoría de las mediciones de una celda solar, se utiliza el espectro estandarizado AM1.5.
- ✓ Las propiedades ópticas (absorción y reflexión) de la celda solar.
- ✓ La probabilidad de colección de la celda solar, esta depende principalmente de la pasivación de la superficie y el tiempo de vida de los portadores minoritarios.

Cuando se comparan celdas solares del mismo tipo de material, el parámetro más crítico es la longitud de difusión y la pasivación de la superficie. En una celda solar con superficie perfectamente pasivada y generación portadores de carga uniforme, la ecuación para la corriente de cortocircuito se puede aproximar a:

$$J_{sc} = qG(L_n + L_p) \quad (1.11)$$

donde G es la tasa de generación, L_n y L_p son las longitudes de difusión del electrón y hueco, respectivamente. Aunque esta ecuación hace varias suposiciones que no son verdad para las condiciones en la mayoría de las celdas solares, indica que la corriente de cortocircuito depende fuertemente de la tasa de generación y la longitud de difusión.

- Voltaje de circuito abierto V_{oc}

El voltaje de circuito abierto, V_{oc} , es la tensión eléctrica máxima disponible de una celda solar, y esto se produce a corriente cero. La tensión eléctrica en circuito abierto corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la juntura con la corriente generada por la luz. El voltaje de circuito abierto se muestra en la curva I-V de la Figura 2.28.

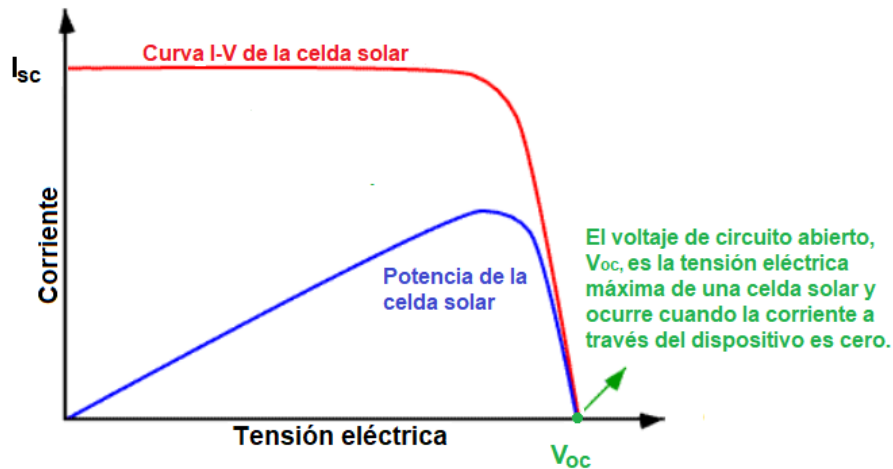


Figura 2.28: Curva I-V de una celda solar mostrando el voltaje de circuito abierto.

La ecuación para el V_{oc} se obtiene igualando la corriente neta a cero en la ecuación de la celda solar (1.10):

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (1.12)$$

La ecuación anterior muestra que el V_{oc} depende de la corriente de saturación de la celda solar y la corriente generada por la luz. Normalmente I_{sc} varía en un corto rango, sin embargo, la corriente de saturación puede variar en varios órdenes de magnitud. La

corriente de saturación I_0 , depende de la recombinación de portadores de carga en la celda solar, por tanto, el V_{OC} es una medida de la recombinación en el dispositivo. Las celdas solares de silicio monocristalino de alta calidad tienen voltajes de circuito abierto de hasta 730 mV bajo iluminación con espectro estándar AM1.5, mientras que los dispositivos comerciales de silicio multicristalino normalmente tienen voltajes de circuito abierto alrededor de 600 mV.

El V_{OC} también se puede determinar a partir de la concentración de los portadores de carga:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left[\frac{(N_A + \Delta n)\Delta n}{n_i^2}\right] \quad (1.13)$$

dónde kT/q es la tensión térmica, N_A es la concentración de dopaje, Δn es la concentración de portadores en exceso y n_i es la concentración de portadores intrínsecos.

- Factor de llenado FF

La corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto son la máxima corriente y tensión eléctrica, respectivamente, de una celda solar. Sin embargo, en ambos de estos puntos de funcionamiento, la potencia de la celda solar es cero. El factor de llenado, más conocido por su abreviatura FF, es un parámetro que, en conjunto con V_{OC} y I_{SC} , determina la potencia máxima de una celda solar. El FF se define como la razón entre la potencia máxima de la celda solar y el producto de V_{OC} y I_{SC} . Gráficamente, el FF es una medida de la "cuadratura" de la célula solar y también es el área del rectángulo más grande que se ajuste a la curva I-V. En la Figura 2.29 se ilustra el FF.

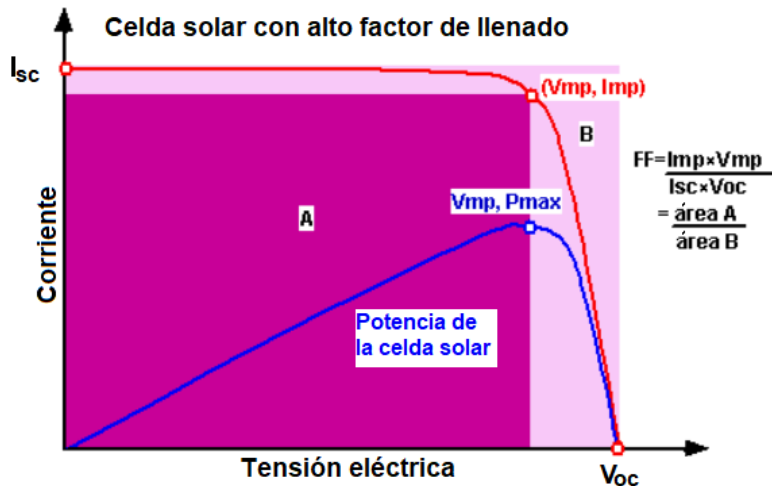


Figura 2.29: Curva I-V de una celda solar (línea roja) y la potencia (línea azul), como función de la tensión eléctrica. También se muestran los puntos de las corrientes de cortocircuito (I_{sc}) y la tensión eléctrica en circuito abierto (V_{oc}) así como el punto de máxima potencia (V_{mp} , I_{mp}).

El máximo FF teórico de una célula solar puede ser determinado mediante la diferenciación de la potencia de una celda solar con respecto a la tensión eléctrica y hallando donde éste es igual a cero. Sin embargo, el FF obtenido por este método representa el valor máximo posible (ideal), en la práctica el FF será menor debido a la presencia de pérdidas resistivas parasitarias. Por lo tanto, el FF se determina más comúnmente a partir de la medición de la curva I-V y se define como la potencia máxima dividida por el producto de I_{sc} y V_{oc} , o sea:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.14)$$

- Eficiencia de la celda solar η

La eficiencia es el parámetro más comúnmente utilizado para comparar el rendimiento de una celda solar respecto a otra. La eficiencia se define como la relación entre la producción de energía de la celda solar y la energía incidente del sol. Además de reflejar el rendimiento de la propia celda solar, la eficiencia depende del espectro y la intensidad de la luz solar incidente y la temperatura de la celda solar. Por lo tanto, las condiciones bajo las cuales se mide la eficiencia se deben controlar cuidadosamente con el fin de comparar el rendimiento de un dispositivo a otro. Las celdas solares terrestres se miden en condiciones AM1.5 y a

una temperatura de 25 °C, mientras que las celdas solares destinadas a su uso en el espacio se miden en condiciones AM0.

La eficiencia de una célula solar se determina mediante la razón entre la potencia máxima generada por la celda solar y la potencia luminosa incidente:

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1.15)$$

Generalmente, en la expresión anterior se emplea la densidad de corriente de cortocircuito J_{sc} en vez de I_{sc} , por lo que en este caso se debe sustituir la potencia incidente por la intensidad de la luz incidente.

- Medición experimental

En nuestro caso, las mediciones de I-V se realizaron mediante un simulador solar ABET Sun 3000 de clasificación AAA, con espectro estándar AM1.5 y un dispositivo medidor/fuente Keithley 2450 SourceMeter en régimen de cuatro puntas para un rango de diferencia de potencial de ± 1 V en condiciones de oscuridad e iluminación, ver Figura 2.30. Por otra parte, para el cálculo del área efectiva, y así determinar J_{sc} , se empleó una longitud de difusión aproximada de 0.5 mm alrededor del contacto superior de la celda solar.



Figura 2.30: Equipos de medición experimental para la obtención de las curvas I-V

Capítulo 3.

Composición de fase y conductividad eléctrica en óxidos de molibdeno: papel que juegan los tratamientos térmicos de reducción y oxidación.

Resumen

En este capítulo se mostrará como la composición de fases en películas de óxido de molibdeno juega un papel importante en la conductividad eléctrica, así como en sus propiedades optoelectrónicas. Para ello se crecieron películas de MoO_2 puro mediante la técnica de crecimiento *Transporte Químico de Vapor en Espacio Cerrado (CD-ICSVT*, por sus siglas en inglés), las cuales fueron posteriormente expuestas a diferentes tratamientos térmicos en atmósferas reductoras y oxidativas. El efecto de los tratamientos térmicos fue monitoreado en cada paso mediante el análisis de las mediciones de Difracción de Rayos X (*XRD*, por sus siglas en inglés) y la conductividad eléctrica en configuración de 4-puntas. En el caso de muestras parcialmente oxidadas, se observó que la conductividad esperada decrece con respecto al MoO_2 puro, sin embargo, se obtuvieron mediciones de conductividad eléctrica razonablemente altas siempre y cuando estuviera presente una mezcla de fases cristalinas $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ con una concentración de MoO_2 relativamente alta. Por otra parte, en el caso de muestras completamente oxidadas (MoO_3 puro), se observó una conductividad eléctrica muy baja que no se podía medir en nuestro dispositivo de medición en configuración de 4-puntas. Los resultados de estos experimentos, la comparación con una encuesta de datos de la literatura y las observaciones de los mapas químicos Raman se discuten en este capítulo para arrojar algo de luz sobre el origen de la conductividad eléctrica en los óxidos de molibdeno. Se encontró que la aparición de un compuesto $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ era crucial para obtener un material conductor. Los resultados presentados en este trabajo son relevantes para el uso de MoO_x como capa de transporte de huecos, óxido conductor transparente u otros dispositivos optoelectrónicos de última generación.

Desarrollo experimental

En esta sección explicaremos en detalle el proceso experimental empleado para la obtención y caracterización de las películas de óxido de molibdeno que analizaremos en este capítulo.

Obtención de las películas

Una técnica interesante que recientemente ha demostrado su uso en la obtención de películas delgadas de MoO_2 es la ya antes mencionada *CD-ICSVT*. El procedimiento utilizado para la obtención de nuestras películas de MoO_2 consistió en evaporar MoO_3 en polvo con un 99.9% de pureza en presencia de una mezcla de Ar/H_2 en una proporción de 80/20 respectivamente. Se emplearon dos configuraciones de temperatura y tiempo de crecimiento, estos fueron $715^\circ\text{C}/15\text{min}$ y $600^\circ\text{C}/30\text{min}$. El flujo de gas empleado (Ar/H_2) fue de $6.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ aproximadamente. El sustrato empleado para depositar las películas fue cuarzo de 1mm de espesor. En la Figura 3.1 se muestra una representación del proceso de crecimiento.

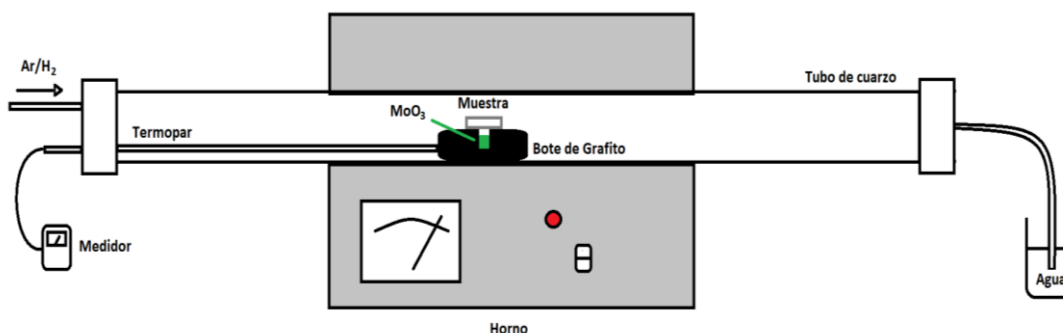


Figura 3.1. Representación esquemática del proceso de crecimiento de las películas de MoO_2 .

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos aplicados a las películas se dividen en dos grupos: oxidación y reducción. Una vez obtenidas las películas de MoO_2 , se les realizaron tratamientos térmicos consecutivos (a cada una de las películas crecidas) a diferentes temperaturas y tiempos de exposición en aire, para de esta forma ir oxidando a las películas y obtener una transición gradual hacia el MoO_3 . A continuación, a estas mismas muestras se les realizan tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos de exposición en presencia de

una mezcla de Ar/H₂ para realizar el proceso de reducción y obtener una transición gradual inversa al proceso anterior.

Caracterización

Después de cada crecimiento o tratamiento térmico, las películas obtenidas fueron sometidas a mediciones de conductividad eléctrica, transmitancia y XRD. XRD fue realizado en un difractor RIGAKU Ultima IV empleando la línea espectral K_α del cobre, 1.5418Å en configuración Θ -2 Θ . Para las mediciones de conductividad eléctrica se empleó un electrómetro programable Keithley 617 en configuración de 4 puntas. En el caso de la transmitancia se empleó un espectrofotómetro de un solo haz Filmetrics F10-RT y se midió en un rango de 200-1100nm.

Con el objetivo de obtener más información acerca de las causas de la conducción eléctrica en dependencia de la composición de fases, se realizó un análisis químico empleando un espectroscopio Raman INTEGRA Spectra de NT-MDT. El láser de excitación (λ =532nm) se focalizó sobre la muestra mediante un lente objetivo con una apertura numérica de 0.7 y magnificación de 100x. Los espectros e intensidades de dispersión Raman fueron obtenidos usando un detector de carga acoplada (Andor) enfriado a -70 °C y equipado con un espectrómetro de rejilla de difracción con 600 ranuras/mm. El tiempo de exposición fue de 30 s y la apertura del "pinole" se seleccionó en 100 μ m. Los mapas químicos de la superficie para los picos seleccionados se obtuvieron escaneando un área de 25 x 25 μ m; el número de líneas era igual a 50. Los resultados de la medición se procesaron mediante el software estándar "Image Analysis" (IA) del fabricante del dispositivo.

Resultados y discusión

Para la discusión de este capítulo presentaremos sólo dos de las seis series crecidas y sometidas a diferentes tratamientos térmicos. Estas dos muestras arrojaron espesores aproximados de 978nm (H-1) y 250nm (H-2) según mediciones realizadas en un perfilómetro. En la Tabla 3.1, se muestra un resumen del crecimiento y caracterización de las dos series que presentaremos en esta discusión.

Muestras	Proceso	Procedimiento	Composición	Trasmisión	Conductividad (S/cm)
H-1	Crecimiento	715 °C en Ar/H ₂ , 15min	MoO ₂	No transmite	6.80 * 10 ³
	Tratamiento térmico 1	400 °C en Aire, 60min	MoO ₂ /MoO ₃	No transmite	8.54 * 10 ²
	Tratamiento térmico 2	400 °C en Aire, 120min	MoO ₂ /MoO ₃	No transmite	7.72 * 10 ²
	Tratamiento térmico 3	400 °C en Aire, 120min	MoO ₂ /MoO ₃	No transmite	6.72 * 10 ²
	Tratamiento térmico 4	500 °C en Aire, 60min	MoO ₂ /MoO ₃	No transmite	No conduce
	Tratamiento térmico 5	500 °C en Aire, 60min	MoO ₃	No transmite	No conduce
	Tratamiento térmico 6	350 °C en Ar/H ₂ , 60min	MoO ₃	No transmite	No conduce
	Tratamiento térmico 7	400 °C en Ar/H ₂ , 60min	MoO ₃	No transmite	No conduce
	Tratamiento Térmico 8	450 °C en Ar/H ₂ , 60min	MoO ₂ /MoO ₃	No transmite	4.63 * 10 ⁻¹
H-2	Crecimiento	600 °C en Ar/H ₂ , 30min	MoO ₂	Transmite Semimetal	7.06 * 10 ³
	Tratamiento térmico 1	400 °C en Aire, 90min	----	Transmite	6.49 * 10 ⁻¹
	Tratamiento térmico 2	400 °C en Aire, 90min	MoO ₃	Transmite	No conduce
	Tratamiento térmico 3	400 °C en Ar/H ₂ , 60min	MoO ₂ /MoO ₃	Transmite	No conduce
	Tratamiento térmico 4	400 °C en Ar/H ₂ , 60min	MoO ₂ /MoO ₃	Transmite	5.57 No conduce 7.47 * 10 ²

Tabla 3.1. Resumen de los procesos de crecimiento, tratamiento térmico y caracterización de las muestras H-1 y H-2.

Como se puede observar en la Tabla 3.1, a medida que se realizan los tratamientos térmicos en aire la conductividad eléctrica va disminuyendo gradualmente a la vez que ocurre una conversión de MoO₂ a MoO₃ pasando por estados donde coexisten estas dos fases cristalinas. Se aprecia además que en la fase MoO₃ no se pudo obtener una medición de la conductividad debido al carácter aislante del mismo, sin embargo, este mismo comportamiento se observa aun cuando coexisten ambas fases, dando a entender que para obtener una conductividad apreciable es necesario que la concentración de MoO₂ esté por encima de cierto valor límite. Luego, en el proceso inverso de reducción, vemos cómo a

medida que se realizan los tratamientos térmicos en atmósferas reductoras de Ar/H₂ ocurre la conversión gradual de MoO₃ a MoO₂ llegando a un estado de coexistencia de ambas fases donde se logra obtener nuevamente valores de conductividad eléctrica. Los difractogramas asociados a estas muestras se pueden observar a continuación en la Figura 3.2. En la identificación de los picos de intensidades se emplearon las bases de datos JCPDS 01-073-1249 y 01-075-0912 para el MoO₂ y MoO₃ respectivamente.

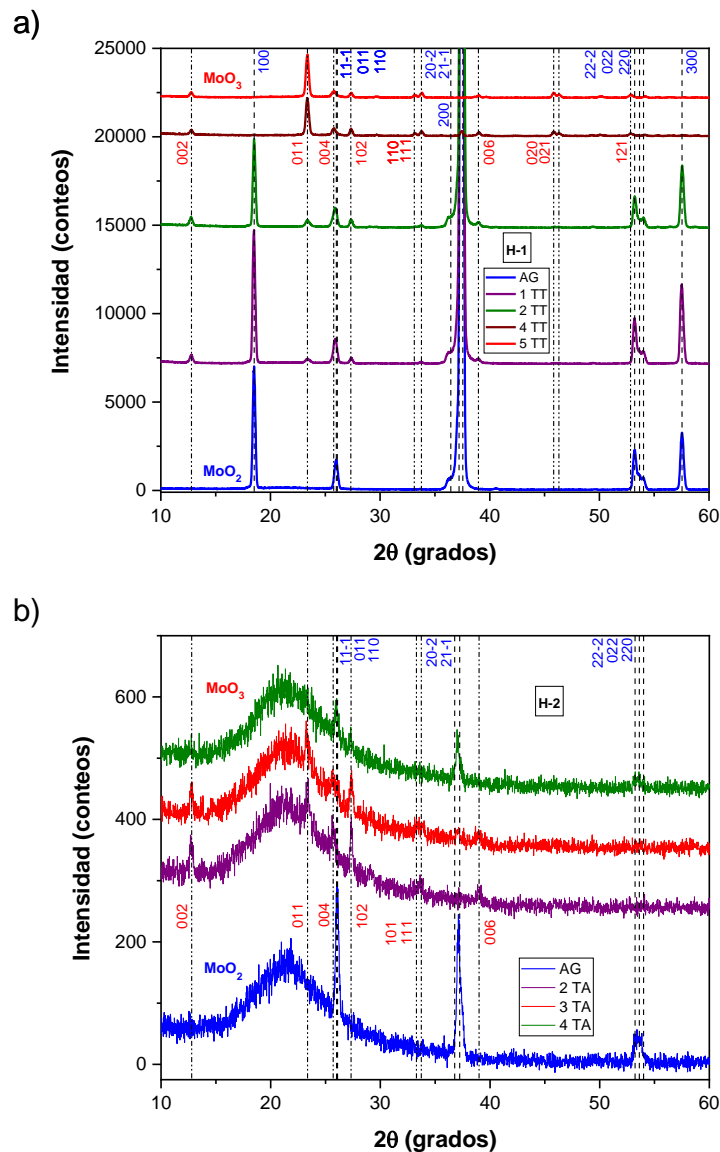


Figura 3.2. Difractogramas de las muestras H-1 a) y H-2 b)

Ahora bien, en cuanto a la transmitancia podemos observar que en el caso de la muestra H-1 la transmisión fue prácticamente nula en todos los casos, aun cuando se obtuvo la fase

MoO₃ puro. Esto pudiera deberse a que la película es relativamente gruesa (~1µm) y sumado a una posible alta rugosidad superficial, de tal manera que se tuviera una superficie muy dispersiva conllevando a una baja transmisión en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro. Sin embargo, en el caso de la muestra H-2, cuyo espesor es aproximadamente la cuarta parte del que presenta H-1, se logran obtener espectros de transmitancia razonables y estos se aprecian en la Figura 3.3. Es importante destacar que el espectro de transmitancia de la muestra H-2 AG muestra el comportamiento típico de un metal en concordancia con el conocido carácter semimetálico del MoO₂.

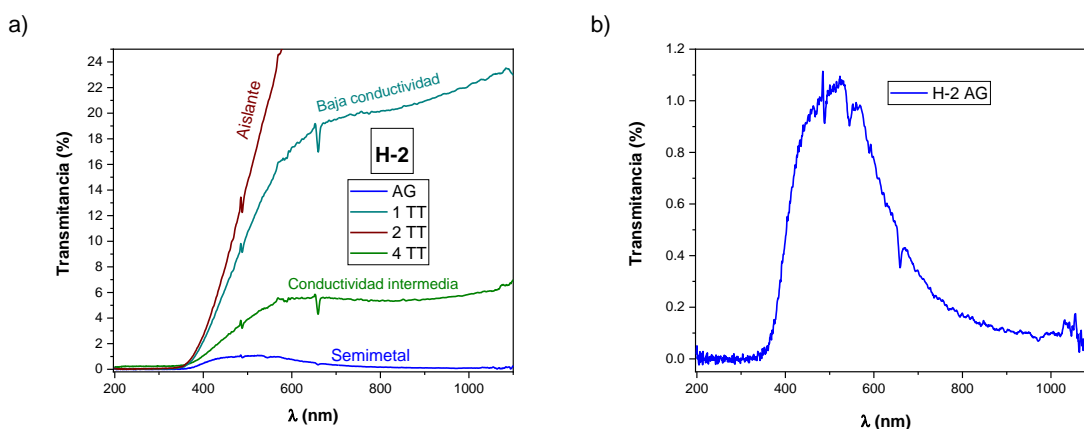


Figura 3.3. Espectros de transmitancia de la muestra H-2 después del crecimiento (AG) y de los tratamientos térmicos (TT). En la sección b) se muestra ampliado el espectro de transmitancia de la muestra H-2 AG.

Por otra parte, podemos apreciar de la Tabla 3.1 que la muestra H-2 presenta tres conductividades eléctricas diferentes después del cuarto tratamiento térmico. En la Figura 3.4 se muestra una imagen de la muestra H-2 luego del cuarto TT, en donde se pueden apreciar tres regiones de colores diferentes asociadas a cada una de las conductividades eléctricas reportadas. Se aprecia una región central de color blanco de alta resistividad, y a los lados tenemos una región oscura de una conductividad razonablemente alta y otra región gris que presenta una conductividad eléctrica intermedia. Por tanto, estas tres regiones presentan diferentes composiciones de fases y esta irregularidad podría deberse a variaciones de espesor y a un posicionamiento inclinado de la muestra dentro de la canastilla de cuarzo durante el TT de tal manera que algunas regiones quedaran más favorecidas que otras respecto al flujo de Ar/H₂ obteniéndose una reducción no homogénea. Ahora bien, a modo de comparación en la Tabla 3.2 se resume un estudio de los datos publicados en la literatura sobre la conductividad eléctrica para el MoO₂ y el MoO₃ obtenidos

con diferentes técnicas y que muestran varias morfologías. Solo hemos considerado informes de fases puras de MoO_3 o MoO_2 para evitar valores de conductividad atribuibles a fases de óxidos mixtos presentes en las muestras. Aparte de la dispersión de datos de medidas reportadas por diferentes autores, se puede notar que, en todos los casos, la conductividad del MoO_2 supera a la del MoO_3 en varios órdenes de magnitud.

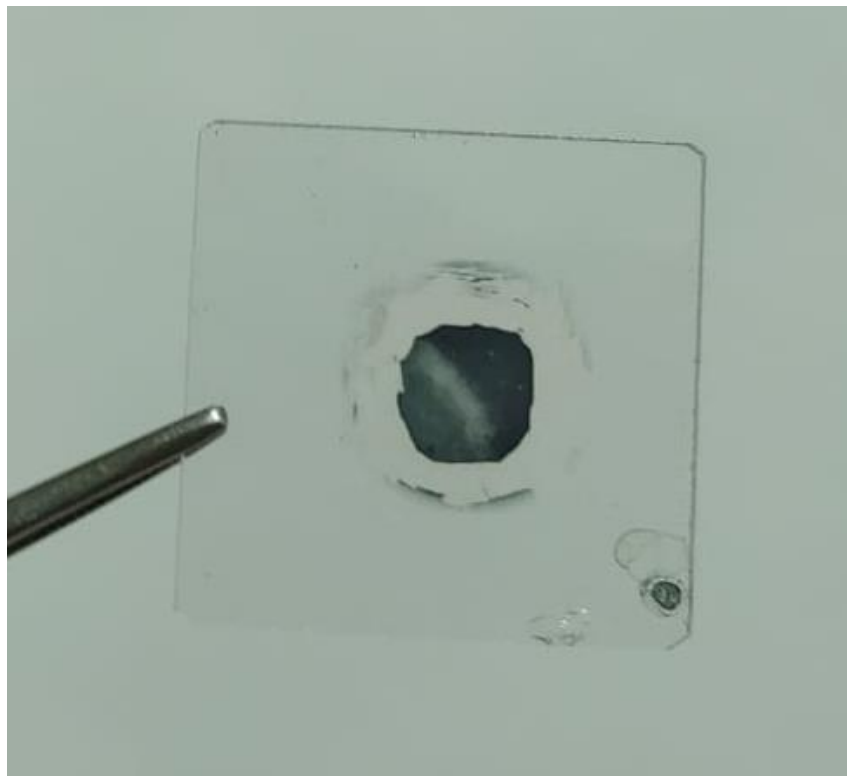


Figura 3.4. Fotografía de la muestra H-2 después del cuarto tratamiento térmico.

Fase	Morfología del óxido de Mo	Técnica de crecimiento	Rango de conductividad (S/cm)	Ref.
MoO ₂	Película delgada	CD-ICSVT	0.76 x 10 ⁴ S/cm	[8]
	Nanotubos	Deposición Química de Vapor (CVD)	6.04 x 10 ³	[9]
	Nanoláminas	CVD	(2.00 – 4.75) x 10 ²	[10]
	Nanoplacas	CVD	(2.4 ± 1) x 10 ³	[11]
MoO ₂	Nanoestructuras	Hidrogenación de estructuras α-MoO ₃	2.02 x 10 ³	[12]
MoO ₂ @MoS ₂	Nanotubos	CVD Presión atmosférica	6.04 x 10 ³	[13]
MoO ₃	Nanocintas [#]	Síntesis Hidrotérmica	10 ⁻⁴ to 10 ⁻² *	[14]
	Nanotubos	RF Magnetron Sputtering (MS)	3.8 10 ⁻¹¹	[15]
	Película delgada	DC-MS	8x10 ⁻⁶ to 1.2 x 10 ⁻⁴ S/cm	[16]
	Película delgada	Evaporación	1 x 10 ⁻⁷ S/cm	[17]
	Película delgada	Evaporation Térmica	2 x 10 ⁻⁵ S/cm	[18]
	Película delgada	DC-MS	(0.28 - 3.7) x 10 ⁻⁴ S/cm	[19]
	Película delgada	Spray Pyrolysis	10 ⁻¹³ S/cm*	[20]

Tabla 3.2. Valores de la conductividad eléctrica del MoO₂ y MoO₃ reportados en la literatura para diferentes morfologías y técnicas de crecimiento. (# Dopado con Li; * Dopado con Ru, la conductividad aumenta dos órdenes)

El papel del TT con aire en la estabilidad de las fases MoO₂ o MoO₃ se puede observar en la Figura 3.5, en la que se trazaron difractogramas seleccionados en función de la temperatura de recocido. (Los difractogramas se indexaron según los números PDF 01-073-1249 y 01-075-0912 para el MoO₂ y el MoO₃, respectivamente). A bajas temperaturas, la muestra crecida (similar a H-1) conserva su fase MoO₂ con el calentamiento hasta alrededor de 360°C. Por encima de esta temperatura se observa una coexistencia de fases hasta alrededor de los 400°C. Finalmente, la muestra se convierte completamente en MoO₃ a temperaturas superiores a 460°C (esta progresión se puede seguir observando, por ejemplo, el comportamiento de las intensidades de los planos cristalinos MoO₂(100) y MoO₃(110)). Es importante destacar que otras fases de óxido diferentes a MoO₂ y MoO₃ no fueron observadas en el rango de temperatura estudiado. Esto hace que merezca la pena analizar las modificaciones de la conductividad eléctrica durante la transformación de MoO₂

a MoO_3 sin la presencia de otras fases. Resultados similares con respecto a la transformación de fase en el TT con aire se encontraron en un artículo reportado en la literatura [8] utilizando medidas Raman, en lugar de XRD, en función de la temperatura.

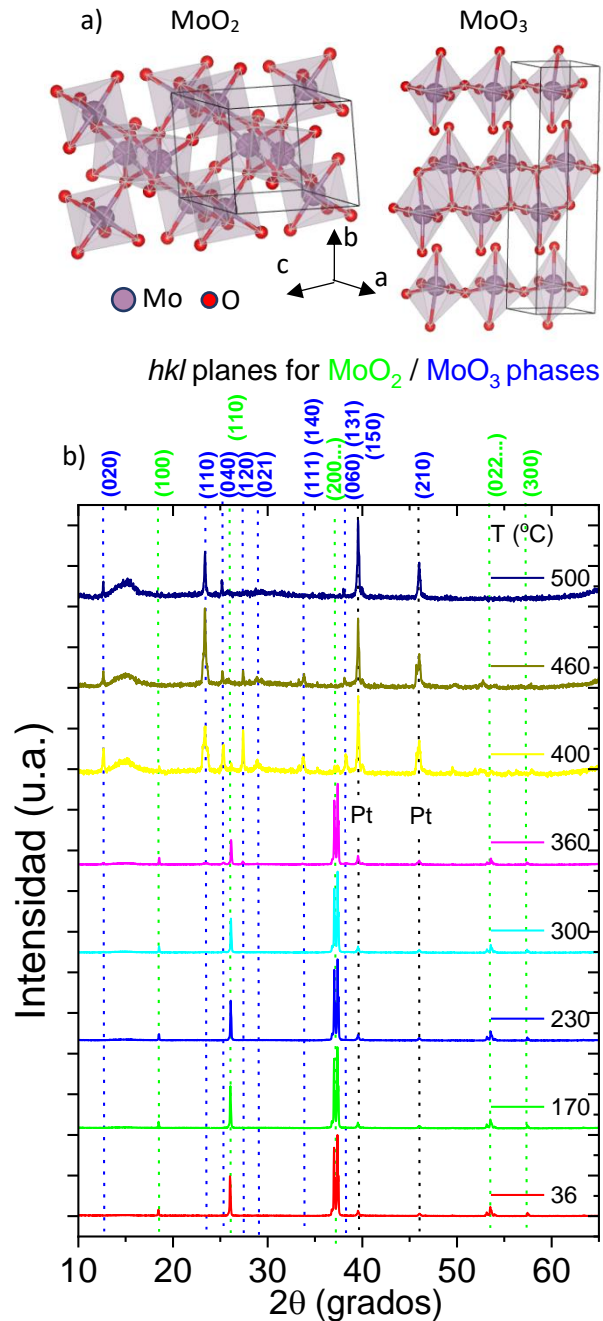


Figura 3.5. a) Estructuras cristalinas del MoO_2 y el MoO_3 . b) Difractogramas de una película de óxido de molibdeno en función de la temperatura.

De acuerdo con los resultados experimentales descritos anteriormente, concluimos que se observa una conductividad eléctrica apreciable en muestras con un compuesto mixto $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$. En este compuesto, una red de MoO_2 incrustada en el MoO_3 aislante puede ser responsable de la conductividad. Para ilustrar la presencia de este compuesto, se obtuvieron mapas químicos Raman para diferentes muestras.

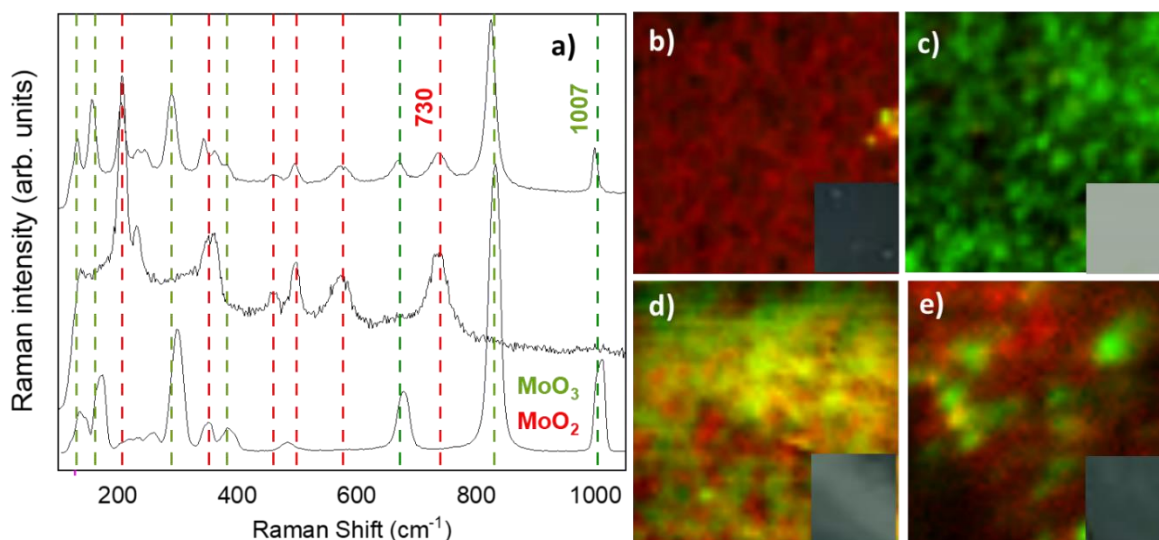


Figura 3.6. a) Espectros Raman para muestras de MoO_3 (debajo), MoO_2 (centro) y mezcla de $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ (arriba). Mapas Raman para las muestras con MoO_2 y MoO_3 puros (b,c); y para las muestras con mezcla de $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ (d,e). En los recuadros, se muestra la apariencia de las muestras a simple vista. Rojo/verde para $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ respectivamente.

Los espectros Raman para MoO_3 (abajo), MoO_2 (centro) y muestra mixta de $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ (arriba) se muestran en la Figura 3.6 a). Para determinar la distribución de las dos fases a lo largo del área de las muestras, la intensidad integrada de los espectros alrededor de los picos característicos de cada fase (730 cm^{-1} para MoO_2 y 1007 cm^{-1} para MoO_3) se representó en la Fig. 3.6 b) - e) con diferentes colores (rojo para MoO_2 y verde para MoO_3). El aspecto a simple vista de las muestras también se muestra en los recuadros. La muestra en b) mostró una alta conductividad de $7.1 \times 10^3 \text{ S/cm}$, que es típica del carácter metálico del MoO_2 ; la muestra en c) era bastante aislante en correspondencia con el comportamiento del MoO_3 . Las muestras mixtas d) y e) presentaron diferentes comportamientos eléctricos. La muestra en d) con un contenido relativamente alto de MoO_3 y con manchas separadas de MoO_2 , como se observa en el mapa, presentó un comportamiento aislante. En contraste, la muestra e) presentó una conductividad de 9.0 S/cm , tres órdenes de magnitud menor que

la muestra de MoO_2 puro, pero varios órdenes de magnitud mayor que el MoO_3 puro. El mapa Raman de esta muestra sugiere la presencia de regiones MoO_2 conectadas, que serían responsables de la conductividad. Esto lanza un enfoque diferente para modificar la conductividad del material MoO_x , abriendo oportunidades para diferentes aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Conclusiones

En resumen, a partir de MoO_2 puro obtenido por CD-ICSVT, se llevaron a cabo recocidos sucesivos en diferentes condiciones mientras se controlaba la estructura cristalina y las propiedades eléctricas en cada paso. Los TT en aire condujeron a la oxidación del MoO_2 y, según el tiempo, el espesor de la película o la temperatura de TT, las muestras se convirtieron parcial o totalmente en MoO_3 . Una vez que las muestras se convirtieron completamente a MoO_3 , se realizó un recocido reductivo en Ar:H_2 (80:20) hasta que se produjo una reducción parcial y volvió a emerger la fase MoO_2 .

Se observó una conductividad eléctrica relativamente alta del orden de 10^3 S/cm para la muestra de MoO_2 tal como creció. Se notó una disminución para las muestras parcialmente oxidadas en las que coexisten las dos fases, y la cantidad de MoO_2 fue relativamente grande. La oxidación adicional condujo a un material $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ o MoO_3 puro de alto aislamiento. Por otro lado, las muestras convertidas a MoO_3 puro y sometidas a sucesivos TT reductores fueron aislantes hasta que la presencia de MoO_2 fue significativa. Así, en toda la gama de condiciones de recocido, se obtuvo una conductividad eléctrica apreciable (y medible) solo cuando se detectó una mezcla de MoO_2 y MoO_3 con una cantidad relativamente grande de MoO_2 . No pudimos obtener muestras de MoO_3 puro con una conductividad razonablemente alta (medible).

La presencia de vacancias de oxígeno se ha demostrado en trabajos experimentales o teóricos y se ha relacionado con el TT reductivo/oxidativo de muestras de $\text{MoO}_3/\text{MoO}_2$ [22–24]. Se espera que nuestros procesos de TT induzcan la presencia de vacantes de oxígeno en muestras con composición cercana al MoO_3 puro. Sin embargo, dado que, independientemente del tipo de TT, nuestras muestras de MoO_3 siempre fueron altamente aislantes, concluimos que las vacantes de oxígeno no aumentan significativamente la conductividad de MoO_3 como generalmente ocurre en otros óxidos metálicos. En cambio, las conductividades apreciables observadas en los óxidos de molibdeno son consecuencia de la mezcla de MoO_3 con MoO_2 y no de un material MoO_{3-x} subestequiométrico. Un

compuesto $\text{MoO}_2/\text{MoO}_3$ con una red interconectada de MoO_2 parece ser el responsable de la conductividad. Los mapas químicos Raman respaldan esta suposición. Tal control de la conductividad a través de la composición de un compuesto ha sido observado en otros materiales como el sistema $(\text{CuS})_x(\text{ZnS})_x$ [25], por ejemplo.

Existen diferentes razones que pueden explicar el hecho de que las vacantes de oxígeno no promuevan una alta conductividad en el MoO_3 . Por ejemplo, se ha sugerido teóricamente que los estados de brecha prohibida asociados con las vacantes de oxígeno no son superficiales [57]. Pero, incluso si los estados de brecha fueran superficiales, la compensación inducida por otros defectos podría dificultar la actividad eléctrica de las vacancias de oxígeno. Estos hallazgos son relevantes para obtener materiales reproducibles con propiedades optoelectrónicas únicas para diferentes aplicaciones.

Capítulo 4

Física de las uniones p-n y metal-semiconductor. Acoplamiento de bandas de energía.

Introducción al capítulo

Los dispositivos de producción y almacenamiento de energía están formados por diferentes tipos de materiales e interfaces. Comenzamos nuestra discusión con metales y semiconductores, que están en el corazón de los modernos sistemas electrónicos y fotovoltaicos. Revisaremos algunas propiedades básicas de los semiconductores y diagramas de energía que se utilizan para describir y comprender la función operativa de los dispositivos. Las energías potenciales eléctricas están determinadas por las condiciones electrostáticas que dependen de la distribución de las cargas eléctricas. Este método es suficiente para describir energéticamente a los electrones en la medida en que estos residen en un material o fase que es químicamente homogéneo. Pero para hacer uniones en dispositivos, es necesario considerar diferentes fases, en contacto, y el electrón en tránsito a través de la interfaz experimentará una combinación de fuerzas químicas y eléctricas que no se pueden separar simplemente. Por lo tanto, la electrostática generalmente se limita a describir la energía de electrones, y uno debe tratar el sistema de electrones en términos de estados de equilibrio de la termodinámica. En este contexto, una serie de conceptos fundamentales como el Nivel de Fermi y el potencial químico serán cuidadosamente definidos y discutidos. Estos conceptos son establecidos en este capítulo en condiciones de equilibrio total. Toda esta representación matemática es importante conocerla y mostrarla pues son la base de los cálculos utilizados para establecer los modelos de estructuras de bandas formadas entre el silicio cristalino tipo p o n y las diferentes variantes de óxidos de molibdenos, ya sean para ser utilizados como transportadores de huecos o en la obtención de un campo eléctrico posterior (BSF) en una estructura fotovoltaica o en el establecimiento de una unión p-n de una celda solar del tipo $\text{MoO}_x/\text{c-pSi}/\text{c-p}^+\text{Si}$ u otras combinaciones.

Determinación del nivel de Fermi.

Los electrones dentro de un cristal semiconductor se distribuyen en diferentes estados etiquetados por el momento lineal y su espín. Según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones, que tienen espín 1/2, no pueden ocupar el mismo estado cuántico. La distribución de electrones en equilibrio térmico está determinada únicamente por la energía de los electrones, y no por su cantidad de movimiento. Cuando hay muchos estados cuánticos agrupados en el eje de la energía, los estados se describen mejor mediante una función continua, la densidad de estados (DOS), en lugar de por niveles discretos. Si el número de estados por unidad de volumen, en función de la energía, es $N(E)$, el DOS $D(E)$ definido como el número de estados por energía viene dada por:

$$D(E) = \frac{dN}{dE} \quad (4.1)$$

Cuando el momento del electrón aumenta, las posibilidades de ocupar una unidad de volumen en el espacio de momento se incrementan. Por lo tanto, el DOS aumenta con el aumento de la energía de los electrones, es decir, desde el borde de la banda de conducción hacia arriba, y el DOS para huecos aumenta desde el borde de la banda de valencia hacia abajo. Para electrones en una banda parabólica con masa efectiva m_e^* , se puede demostrar que el DOS tiene la forma:

$$D(E)dE = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (E - E_c)^{1/2}dE \quad (4.2)$$

La probabilidad de ocupación de un nivel de energía E viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac $f(E - E_F)$. La distribución de portadores en equilibrio depende tanto del nivel de Fermi, E_F (definido a continuación) como de la temperatura de la red, T . En un semiconductor, el nivel de Fermi generalmente se encuentra en la brecha prohibida, por lo que la banda de conducción estará vacía en $T = 0$ K, pero los electrones pueden excitarse térmicamente. La función de distribución de Fermi-Dirac tiene una cola a grandes energías, descrita por el factor de Boltzmann $f(E - E_F) = e^{(E_F - E)/kT}$, donde $k = 1,3806 * 10^{-23} J/K = 8.617 * 10^{-5} eV/K$ es la constante de Boltzmann. En equilibrio, los electrones ocupan la parte inferior de la DOS disponible en la banda de conducción, y los huecos ocupan la parte superior de los estados de la banda de valencia. El número de electrones correspondientes a un intervalo de energía dE en el DOS es:

$$dn(E) = f(E - E_F)D(E)dE \quad (4.3)$$

Entonces, la energía promedio de los electrones en la banda de conducción viene dada por:

$$\langle E \rangle = \int_{E_c}^{\infty} E f(E - E_F) D(E) dE = E_c + \frac{3}{2} kT \quad (4.4)$$

La ecuación (4.4) implica que la mayoría de los electrones están situados en un intervalo de energía del orden de $\frac{3}{2} kT$, desde el borde de la banda de conducción hacia arriba. A temperatura ambiente, $kT = 0.026 \text{ eV}$.

Ahora bien, para simplificar los cálculos de la densidad de electrones en la banda de conducción, la verdadera ocupación de DOS es igual a la ocupación térmica de un sólo nivel con una densidad efectiva de estados N_c y de forma similar para la banda de valencia, con una densidad efectiva de estados N_v . Entonces, integrando la ecuación (2) obtenemos:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.5)$$

Una expresión similar a la (4.5) puede ser obtenida para N_v , sólo que ahora se emplearía la masa efectiva de los huecos, m_h^* . En la Figura 4.1 se muestran los valores de algunos parámetros importantes de varios semiconductores ampliamente reconocidos.

Características de semiconductores cristalinos

Nombre	Símbolo	Ge	Si	GaAs
Brecha prohibida a 300 K	$E_g \text{ (eV)}$	0.66	1.14	1.424
Densidad	(g/cm^3)	5.33	2.33	5.32
DOS en la banda de conducción a 300 K	$N_c \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.02 * 10^{19}$	$2.82 * 10^{19}$	$4.35 * 10^{17}$
DOS en la banda de valencia a 300 K	$N_v \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$5.65 * 10^{18}$	$1.83 * 10^{19}$	$7.57 * 10^{18}$
Masa efectiva				
Electrones	m_n^*/m_o	0.55	1.08	0.067
Huecos	m_p^*/m_o	0.37	0.81	0.45
Afinidad electrónica	$\chi_n \text{ (eV)}$	4.0	4.05	4.07
Movilidad a 300 K (sin dopado)				
Electrones	$\mu_n \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	3900	1400	8800
Huecos	$\mu_p \text{ (cm}^2\text{/Vs)}$	1900	450	400
Constante dieléctrica relativa	ϵ	16	11.9	13.1

DOS: densidad de estados (por sus siglas en inglés)

Figura 4.1. Valores de los parámetros característicos correspondientes algunos semiconductores ampliamente reconocidos. Tomada de [58]

Por otra parte, la función de trabajo (ϕ), se define como la energía necesaria para llevar un electrón desde el nivel de Fermi hasta el nivel de vacío del material (E_{Fn}), o sea, arrancarlo fuera del mismo. Por tanto:

$$\phi = E_{vac} - E_{Fn} \quad (4.6)$$

En la Figura 4.2 se muestran los valores de ϕ a temperatura ambiente para algunos metales usualmente empleados como contactos. Es importante destacar que los valores de las funciones de trabajo pueden cambiar según la orientación de la cara del cristal, así como las condiciones de la superficie.

Free Electron Densities, Electric Conductivities, and Work Functions^a of Selected Metal Elements at 300 K

Ion	$n(10^{22} \text{ cm}^{-3})$	$\sigma(10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\Phi(\text{eV})$
Li	4.70 (78 K)	0.12	2.38–2.93
Na	2.65 (5 K)	0.23	2.35
Ba	3.15	0.017	2.49–2.7
Ca	4.61	0.30	2.80–2.87
Zn	13.2	0.18	3.63–4.9
Al	18.1	0.41	4.06–4.28
Cu	8.47	0.64	4.53–5.10
Ag	5.86	0.66	4.52–4.74
Au	5.90	0.49	5.1 (4.7–5.8)

Figura 4.2. Densidades de electrones libres, conductividades eléctricas y funciones de trabajo correspondientes a una selección de metales elementales a temperatura ambiente. Tomada de [59].

Ahora bien, el potencial electroquímico η_i de una especie con carga $z_i q$ ($z = \pm 1, 2 \dots$) está compuesto de la energía electrostática, $z_i q \phi$, y un potencial químico, μ_i , que incluye la energía de enlace del medio y una contribución entrópica. Por lo tanto, tenemos:

$$\eta_i = z_i q \phi + \mu_i \quad (4.7)$$

Para determinar la cantidad de trabajo necesario para llevar un conjunto de electrones Δn al semiconductor, necesitamos introducir una cantidad denominada nivel de Fermi de los electrones, E_{Fn} , que es igual al potencial electroquímico de los electrones, η_n . Para ser estrictos, el nivel de Fermi se define como $\eta_n(T = 0)$, pero la diferencia a temperaturas finitas puede ser despreciada. Por tanto, para un electrón:

$$E_{Fn} = -q\phi + \mu_n \quad (2.8)$$

Para el análisis de dispositivos semiconductores, usualmente se separa el potencial químico en una constante más otro término dependiente de la concentración de portadores de carga. En el caso de los electrones, obtenemos:

$$\mu_n = -\chi_n + kT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right) \quad (4.9)$$

En la ecuación (4.9), χ_n es la electroafinidad. Finalmente, combinando (4.8) y (4.9) obtenemos:

$$E_{Fn} = E_c + kT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right) \quad (4.10)$$

En la expresión anterior hemos definido la energía del borde inferior de la banda de conducción (E_c) como la suma de la electroafinidad (χ_n) y la energía de referencia ($q\phi$).

Para el caso de los huecos, se sigue un procedimiento similar al de los electrones y obtenemos la siguiente expresión análoga a la ecuación (4.10):

$$E_{Fh} = E_v - kT \ln\left(\frac{p}{N_v}\right) \quad (4.11)$$

En la expresión anterior hemos definido la energía del borde superior de la banda de valencia (E_v) como la suma de la energía de ionización (χ_p) y la energía de referencia ($q\phi$).

Unión p-n.

Constancia del nivel de Fermi.

En el caso de una unión p-n de semiconductores en equilibrio térmico, la corriente neta tanto de electrones como de huecos a través de la unión es cero. En consecuencia, para cada tipo de portador, la corriente de arrastre debida al campo eléctrico debe igualarse a la de difusión causada por el gradiente de concentración. Para la densidad de corriente de huecos en el caso unidimensional se cumplirá que:

$$\begin{aligned} J_p &= J_p(\text{arrastre}) + J_p(\text{difusión}) \\ &= q\mu_p p \left(\frac{1}{q} \frac{dE_i}{dx}\right) - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

A partir de ahora, nos referiremos a μ como la movilidad de portadores de carga. En la ecuación anterior se ha hecho uso de la ecuación del campo eléctrico y de la relación de Einstein.

La concentración de huecos viene dada por la siguiente expresión:

$$p = n_i e^{(E_i - E_F)/kT} \quad (4.13)$$

Sustituyendo (4.13) en la ecuación (4.12) obtenemos:

$$J_p = \mu_p p \left(\frac{dE_F}{dx}\right) = 0 \quad (4.14)$$

De manera similar podemos obtener una expresión para la densidad de corriente de los electrones:

$$J_n = \mu_n n \left(\frac{dE_F}{dx} \right) = 0 \quad (4.15)$$

La conclusión que se obtiene de las ecuaciones (4.14) y (4.15), derivado de la condición de flujo neto nulo de portadores (huecos y electrones) en la unión, es que el nivel de Fermi deberá ser constante (es decir, independiente de x), a lo largo de la muestra semiconductor p-n.

Resolución de la ecuación de Poisson en la región espacial de carga

Considerando despreciable la región de transición, el problema electrostático unidimensional (ecuación de Poisson) en las regiones situadas a ambos lados de la unión en las cuales hay una distribución espacial de carga viene dado por la siguiente expresión:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon} (N_A - N_D) \quad (4.16)$$

En la expresión anterior, ψ es el potencial electrostático, ϵ es la permitividad eléctrica del medio, N_A y N_D son las concentraciones de impurezas aceptoras y donoras de los semiconductores p y n respectivamente. De esta manera, podemos separar la ecuación (4.16) en dos ecuaciones, una para el semiconductor p y otra para el semiconductor n, suponiendo que sólo hay un tipo de impureza en cada uno de ellos. Por tanto, obtenemos que:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon} N_A \text{ para } -x_p \leq x \leq 0 \quad (4.17)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon} N_D \text{ para } 0 \leq x \leq x_n \quad (4.18)$$

En la Figura 4.3 se muestra cómo queda establecida la región de carga espacial en una unión p-n, así como la dirección del campo eléctrico y el potencial de contacto en el equilibrio térmico.

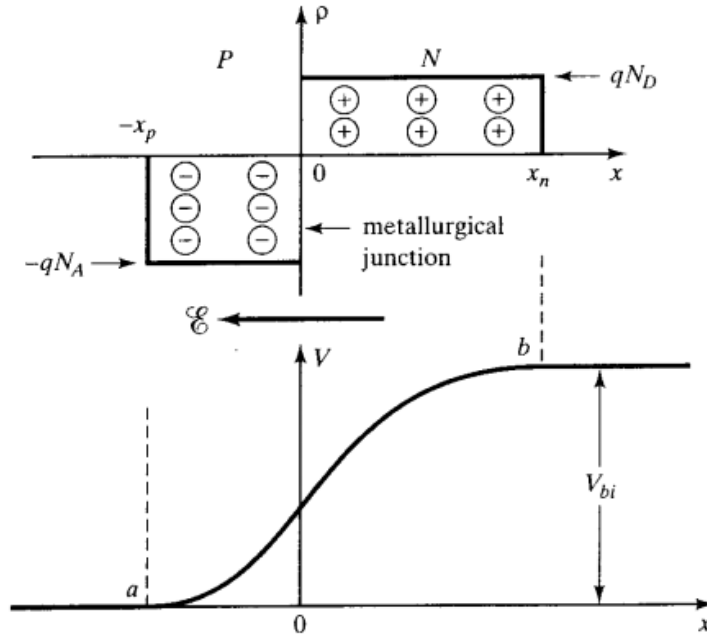


Figura 4.3. Región espacial de carga, sentido del campo eléctrico y potencial de contacto en equilibrio térmico. Tomada de [59].

Si suponemos la unión p-n abrupta, se pasa de una densidad constante de impurezas aceptoras N_A en la zona p a otra de valor constante también N_D de impurezas donoras en la zona n. La unión abrupta se dice que es simétrica si se cumple la igualdad $N_A = N_D$ y asimétrica o si $N_A \neq N_D$, en cuyo caso, si $N_A \ll N_D$ se dice que la unión es p-n+ y si $N_A \gg N_D$ la unión es p+-n. Cuando la concentración de impurezas en una zona de la unión es mucho mayor que en la otra (uniones p-n+ o p+-n) se dice que la unión es abrupta a un lado, siendo el caso más frecuente el de una unión p-n+.

La unión p-n se caracterizará finalmente especificando su potencial de contacto V_{bi} , la anchura de la región espacial de carga $W = x_p + x_n$, el valor máximo del campo eléctrico interno ε_{max} y la densidad de carga eléctrica Q .

Resolviendo las ecuaciones (4.17) y (4.18) para el campo eléctrico, asumiendo que este es cero en los extremos de la zona espacial de carga, obtenemos:

$$\varepsilon(x) = -\frac{q}{\varepsilon_p} N_A (x + x_p) \text{ para } -x_p \leq x \leq 0 \quad (4.19)$$

$$\varepsilon(x) = \frac{q}{\varepsilon_n} N_D (x - x_n) \text{ para } 0 \leq x \leq x_n \quad (4.20)$$

Es evidente que el campo eléctrico será máximo en la frontera $x = 0$, y además es continuo, por lo que:

$$|\varepsilon(0)| = \varepsilon_{max} = \frac{q}{\varepsilon_p} N_A x_p = \frac{q}{\varepsilon_n} N_D x_n \quad (4.21)$$

Notar, que la continuidad del campo en la frontera conlleva a la condición de equilibrio:

$$\epsilon_n N_A x_p = \epsilon_p N_D x_n \quad (4.22)$$

En la Figura 4.4 se muestran las distribuciones espaciales de carga y del campo eléctrico en una unión abrupta. Notar que el área bajo la curva del campo eléctrico es el potencial de contacto V_{bi} .

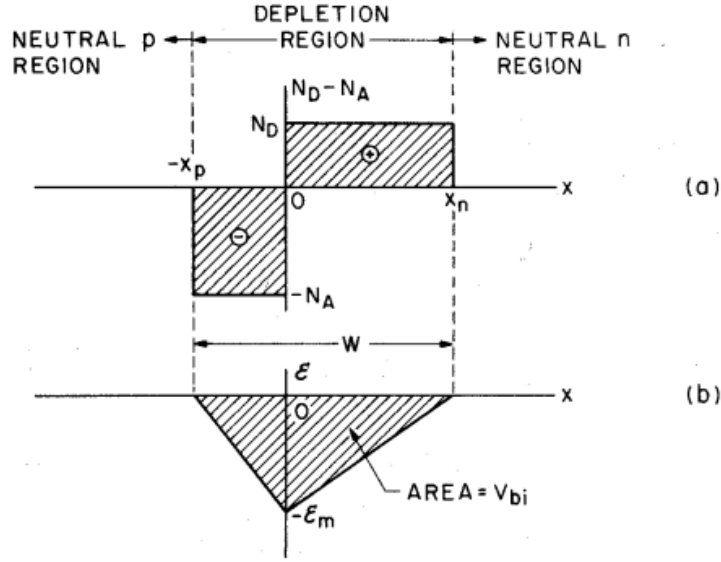


Figura 4.4. (a) Distribución espacial de carga en la zona de la unión en equilibrio térmico. (b) Distribución de campo eléctrico. Tomada de [59].

Entonces, el potencial de contacto nos queda:

$$V_{bi} = - \int_{-x_p}^{x_n} \epsilon(x) dx = \frac{q}{2\epsilon_p} N_A x_p^2 + \frac{q}{2\epsilon_n} N_D x_n^2 = \frac{1}{2} \epsilon_{max} W \quad (4.23)$$

Finalmente, combinando las ecuaciones (4.22) y (4.23), podemos obtener las siguientes expresiones:

$$\psi_p = \frac{N_D \epsilon_p}{(N_D \epsilon_p + N_A \epsilon_n)} V_{bi} \quad (4.24)$$

$$\psi_n = \frac{N_A \epsilon_n}{(N_D \epsilon_p + N_A \epsilon_n)} V_{bi} \quad (4.25)$$

$$x_p = \sqrt{\frac{2 N_D \epsilon_p^2}{q N_A (N_D \epsilon_p + N_A \epsilon_n)}} V_{bi} \quad (4.26)$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2 N_A \epsilon_n^2}{q N_D (N_D \epsilon_p + N_A \epsilon_n)}} V_{bi} \quad (4.27)$$

$$W = \sqrt{\frac{2V_{bi}}{q} \left(\frac{\epsilon_p}{N_A} + \frac{\epsilon_n}{N_D} \right)} \quad (4.28)$$

Unión metal-semiconductor

Diodo Schottky

Los diodos llamados Schottky son dispositivos formados mediante la unión de un metal y un semiconductor. En esta unión se crea una barrera de potencial (barrera Schottky) debido a la diferente concentración de electrones libres entre ambos elementos. La conducción se efectúa, por tanto, mediante portadores mayoritarios (electrones), al contrario que en los diodos de unión, lo cual permite una inmediata respuesta, muy útil en aplicaciones de conmutación rápida (lógicas digitales de alta velocidad).

En la Figura 4.5 se muestra el proceso de formación de la barrera de acuerdo con la teoría de Schottky-Mott. Vamos a suponer que el semiconductor es de tipo n y está uniformemente dopado. Figura 4.5 (a) muestra los dos componentes (metal y semiconductor tipo n) aislados el uno del otro. Se ha tomado como nivel de referencia de las energías el nivel superior que es el llamado nivel de vacío (E_{vac}), el cual representa la energía de un electrón en reposo fuera de los materiales. La función de trabajo $q \cdot \Phi_m$ (del metal) y $q \cdot \Phi_{sc}$ (del semiconductor), son la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi del material y, por tanto, representan la energía necesaria para llevar un electrón que está en el nivel de Fermi del material al nivel de vacío fuera de este. La afinidad electrónica del semiconductor $q \cdot \chi$ denota la diferencia energética entre E_c y E_{vac} . En un semiconductor determinado, $q \cdot \chi$ es independiente del nivel de dopado (magnitud constante), pero sin embargo $q \cdot \Phi_{sc}$ no lo es. Para que la unión metal-semiconductor tipo n se comporte como una unión rectificadora se ha de cumplir la relación $q \cdot \Phi_m > q \cdot \Phi_{sc}$. En caso contrario, los electrones pueden ser transferidos de un lado a otro con facilidad y el contacto es óhmico.

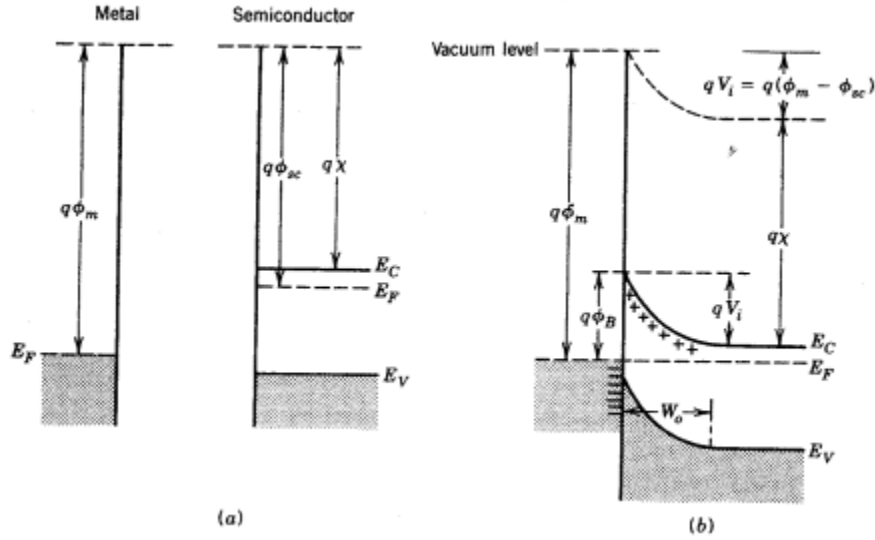


Figura 4.5. Diagrama de bandas de energía de un contacto metal-semiconductor de tipo N con $\Phi_m > \Phi_{sc}$. (a) De los dos materiales aislados el uno del otro. (b) Situación de equilibrio térmico después del contacto. Tomada de [58].

Cuando el metal es puesto en contacto con el semiconductor, los electrones de la banda de conducción del semiconductor (como $\Phi_m > \Phi_{sc}$, los electrones de la banda de conducción del semiconductor tienen una energía superior a la de los del metal) fluyen hacia el metal hasta que los niveles de Fermi en los dos materiales se alinean. Este paso se debe por tanto a una diferente densidad de electrones libres en los dos materiales. El diagrama de bandas resultante puede observarse en Fig.4.5 (b).

Esta transferencia de electrones deja en el semiconductor una carga positiva fija, debida a los iones sin compensar N_D^+ , creándose una carga negativa en el metal (debida a los electrones transferidos) que iguala a la positiva. Se forma, por tanto, una región de carga espacial de anchura W_0 en el semiconductor de tipo n. Sin embargo, la carga producida por los electrones en el metal es una carga cuyo espesor es despreciable y es, esencialmente, una carga superficial. La presencia de estas cargas establece un campo eléctrico en el sentido desde el semiconductor al metal. Una vez alcanzada la situación de equilibrio térmico, el flujo de electrones del semiconductor al metal es igualado por otro flujo de electrones del metal al semiconductor.

La diferencia entre las dos funciones de trabajo (del metal y del semiconductor) es el potencial de contacto $V_{bi} = \Phi_m - \Phi_{sc}$. La altura de la barrera para los electrones que fluyen desde el semiconductor al metal es qV_{bi} mientras que la altura de la barrera vista desde el metal hasta el semiconductor viene dada por:

$$q\phi_B = q(\phi_m - \chi) \quad (4.29)$$

Contacto óhmico

En el caso de un semiconductor de tipo N con $\phi_m < \phi_{sc}$, el diagrama de bandas de energía del metal y semiconductor con los dos materiales aislados el uno del otro se muestra en Figura 4.6 (a). Después del contacto, los electrones fluyen desde el metal hacia la banda de conducción del semiconductor hasta que se alcanza la situación de equilibrio térmico. Esto provoca una caída de potencial ($\phi_{sc} - \phi_m$) a través del semiconductor (Figura 4.6 (b)). La carga negativa de electrones que se acumulan en el semiconductor se confina en una zona de muy poco espesor y es, en esencia, una carga superficial. Idéntico resultado se obtiene para la carga positiva en el metal. Como no hay una región espacial de carga en el semiconductor, no existe ninguna barrera para la circulación de electrones bien del semiconductor al metal, bien del metal al semiconductor.

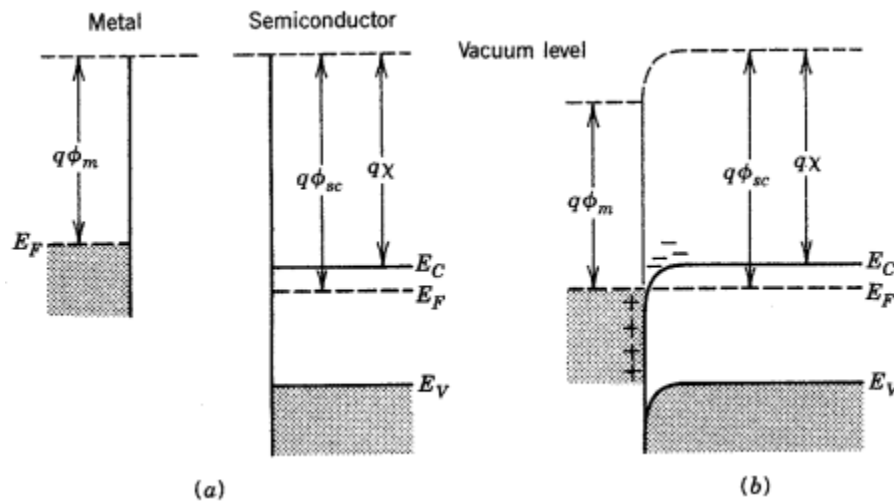


Figura 4.6. Diagrama de bandas de energía de una unión metal-semiconductor de tipo n con $\phi_m < \phi_{sc}$ (a) Materiales aislados el uno del otro (b) contacto en equilibrio térmico. Tomada de [58]

Para un contacto metal-semiconductor de tipo n se tiene por el contrario que:

$\phi_m < \phi_{sc}$: Unión rectificadora

$\phi_m > \phi_{sc}$: Contacto óhmico

Capítulo 5

Síntesis de interfaces MoO_x/Si y análisis de su uso en dispositivos fotovoltaicos.

Resumen

En este capítulo se hará un estudio de las propiedades optoelectrónicas en interfaces de MoO_x/Si , con $2 < x < 3$. Para esto se crecieron películas de óxido de molibdeno con espesores de 10, 15 y 20nm empleando la técnica de “Sputtering DC” sobre diferentes sustratos tales como vidrio, cuarzo y silicio cristalino tipo p/n, las cuales fueron sometidas a diferentes técnicas de caracterización. Se observa que las películas de MoO_x obtenidas pueden formar una unión p-n si se deposita en una oblea de Si-n o se comporta como una capa extracción de huecos (HTL) si se deposita sobre Si-p. Las propiedades de estas uniones muestran una mejora sustancial después de un tratamiento térmico a 200°C en alto vacío durante 30 minutos.

Desarrollo Experimental

En esta sección explicaremos en detalle el proceso experimental empleado para la obtención y caracterización de las películas de óxido de molibdeno que analizaremos en este capítulo.

Obtención de las películas

La técnica de crecimiento “Sputtering DC” constituye una alternativa viable para el crecimiento de películas delgadas a un bajo costo, con un espesor controlado y sin el empleo de altas temperaturas, lo cual pudiera significar una gran ventaja en distintos dispositivos como por ejemplo los basados en compuestos orgánicos. Las películas de óxido de molibdeno que presentaremos y estudiaremos en este capítulo se crecieron

mediante el equipo Cressington Sputter Coater 108auto DC empleándose un blanco de molibdeno policristalino (bcc) con 99.95% de pureza. En la Tabla 5.1 se muestran los sustratos empleados para crecer las películas de MoO_x.

Sustratos	Dopante	Espesor (μm)	Resistividad(Ωcm)	Orientación
Vidrio	—	1000±20	—	—
Cuarzo	—	1000±20	—	—
Si-n	Fósforo	280±25	1-5	100
		525±25	0.3-0.7	
Si-p	Boro	280±25	1-5	100
		525±25		

Tabla 5.1. Sustratos empleados para el depósito de las películas de MoO_x.

Los sustratos fueron clivados en cuadrados de 1.5cm (vidrio, silicio monocristalino) y 2.0cm (cuarzo) de aristas y a continuación sometidos en baños de tricloroetileno y acetona con ultrasonido durante tres minutos cada uno para finalmente ser introducidos en un baño de alcohol isopropílico hasta el momento del crecimiento de las películas.

Para realizar el crecimiento de las películas, primeramente, se realiza vacío con una bomba mecánica hasta alcanzarse una presión de 0.02mbar y a continuación se deja pasar un flujo de Ar hasta que la presión asciende a 0.1mbar. Luego de esperar unos cinco minutos, se comienza el crecimiento, el cual realizamos primeramente con dos tasas de depósito diferentes, en un caso se empleó una corriente de 40mA mientras que en el otro se empleó sólo 20mA.

Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos realizados a las películas de MoO_x se realizaron en alto vacío (~5*10⁻⁵mbar) o en atmósfera reductiva Ar/H₂ en proporción 80:20, ya que, al ser dichas películas muy delgadas, su oxidación estaba garantizada luego del crecimiento con un

predominio claro de MoO_3 , aunque como se verá a continuación, coexisten varias fases cristalinas. Recordemos que el MoO_3 es un compuesto de capa cerrada con una elevada energía de ionización ($\sim 9.7\text{eV}$) y ancha banda prohibida ($\sim 3\text{eV}$), por lo cual en un estado perfecto sería prácticamente un aislante y como se ha visto en la literatura son justo los defectos provocados por vacancias de oxígeno lo que provocan su utilidad en los dispositivos fotovoltaicos. Las temperaturas empleadas para estos tratamientos térmicos fueron 200°C y 300°C y se realizaron durante 30 minutos.

Caracterización

Las películas discutidas aquí fueron sometidas a diferentes técnicas de caracterización, las cuales pueden ser agrupadas en cuatro grupos: morfología, composición química, fases cristalinas y propiedades optoelectrónicas. En la morfología tenemos a AFM, SEM y perfilometría. Los mapas topográficos de AFM se realizaron mediante el equipo Jeol JSPM-4210 y las imágenes obtenidas fueron procesadas mediante el programa SPM DPS 2.0. El microscopio electrónico empleado para medir las muestras presentadas en este capítulo fue un FE-SEM JEOL JSM-7600F. Las mediciones de perfilometría se realizaron mediante un perfilador óptico ZYGO ZEGAGE™ Pro. En cuanto a la composición química y fases cristalinas tenemos XRD y XPS. Para las mediciones de XRD se empleó el mismo equipo de rayos x utilizado en la caracterización de las películas analizadas en el capítulo 3 sin embargo, debido al poco espesor de las películas se utilizó la configuración de haz rasante. El ángulo de incidencia rasante fue de 0.5° . Las mediciones de XPS se realizaron con un espectrómetro PHI 5000 VersaProbe II empleándose como radiación monocromática de rayos X la línea K_α del aluminio ($h\nu = 1486\text{eV}$) con una potencia de 25W. La superficie de las muestras se erosionó con iones de Ar^+ con 1keV de energía y una densidad de corriente (haz) de $500\text{nA}/\text{mm}^2$. La presión del sistema durante las mediciones fue de $4 \cdot 10^{-8}\text{Pa}$ y se obtuvieron con un ángulo de inclinación de 45° respecto de la normal a la superficie. Los espectros se analizaron con el programa SDP 4.1. Para el análisis de las propiedades optoelectrónicas realizamos mediciones de transmitancia mediante UV-Vis, resistividad e I-V. Las mediciones de UV-Vis y resistividad se realizaron con los mismos equipos mencionados en el capítulo tres. Para las mediciones de I-V se empleó un simulador solar Abet Technologies Model 11000 Class AAA y una fuente/medidor programable Keithley 2450 en configuración de 4 puntas. Estas mediciones se realizaron en condiciones de luz y oscuridad en un rango de diferencia de potencial de $\pm 1\text{V}$.

Resultados y discusión

Como se comentó en la sección anterior, la caracterización de las películas se puede dividir en cuatro grupos: morfología, composición química, fases cristalinas y propiedades optoelectrónicas. Es importante destacar que se realizaron muchos experimentos en materia de crecimiento y tratamientos térmicos de las películas para lograr una comparación y de esta manera poder obtener mejores resultados.

Las películas que presentaremos a continuación se crecieron sobre diferentes sustratos (ver Tabla X) y con tres espesores diferentes, estos son 10, 15 y 20nm. Por tanto, en lo adelante asignaremos la denominación M1, M2 y M3 para referirnos a las muestras con espesores 10, 15 y 20nm respectivamente.

Morfología

La morfología es un aspecto muy importante a tener en cuenta en la utilización de películas delgadas en dispositivos fotovoltaicos. La rugosidad, porosidad y espesor de las películas juegan un papel importante en la correcta implementación de las mismas en el correcto funcionamiento o mejoramiento del dispositivo donde sean implementadas.

En la Figura 5.1 se muestran imágenes superficiales y de sección transversal correspondientes a las muestras M1, M2 y M3 después del crecimiento. Estas muestras fueron crecidas sobre silicio (Si-n) y se empleó una corriente de crecimiento de 20mA para tener una velocidad de crecimiento moderada y obtener películas más uniformes. Posteriormente al crecimiento fueron clivadas para poder comprobar sus espesores mediante imágenes de sección transversal.

Como se puede apreciar en la Figura 5.1, se obtuvieron películas con espesores cercanos a los deseados, con alta rugosidad y granulares. Tal como se esperaba, la rugosidad y la granularidad disminuyen gradualmente con el aumento del espesor. Esto se debe principalmente a la naturaleza de la propia técnica de crecimiento, "Sputtering", al ser muy delgadas estas películas, no se logra una distribución suficientemente uniforme de las partículas provenientes del material del blanco depositadas sobre el sustrato, pudiendo incluso quedar espacios sin depósito provocando la formación de islas y no de una película.

Estos resultados obtenidos de las mediciones de FESEM, fueron corroborados mediante un perfilómetro óptico y los resultados se muestran en la Figura 5.2. Como se puede apreciar de la figura, en ambos casos, muestras M-1 y M-3, se observan películas bien definidas con espesores muy próximos a los deseados y en buena concordancia con los obtenidos en FESEM. Estas mediciones fueron de vital importancia para calibrar y verificar los parámetros del equipo de crecimiento de “Sputtering” y de esta manera obtener un control preciso sobre el espesor de las películas garantizándose la reproducibilidad de estas. Es importante destacar que las muestras empleadas en FESEM y en perfilometría fueron diferentes, pero crecidas de forma similar bajo las mismas condiciones por lo que nos referimos a ellas con el mismo nombre.

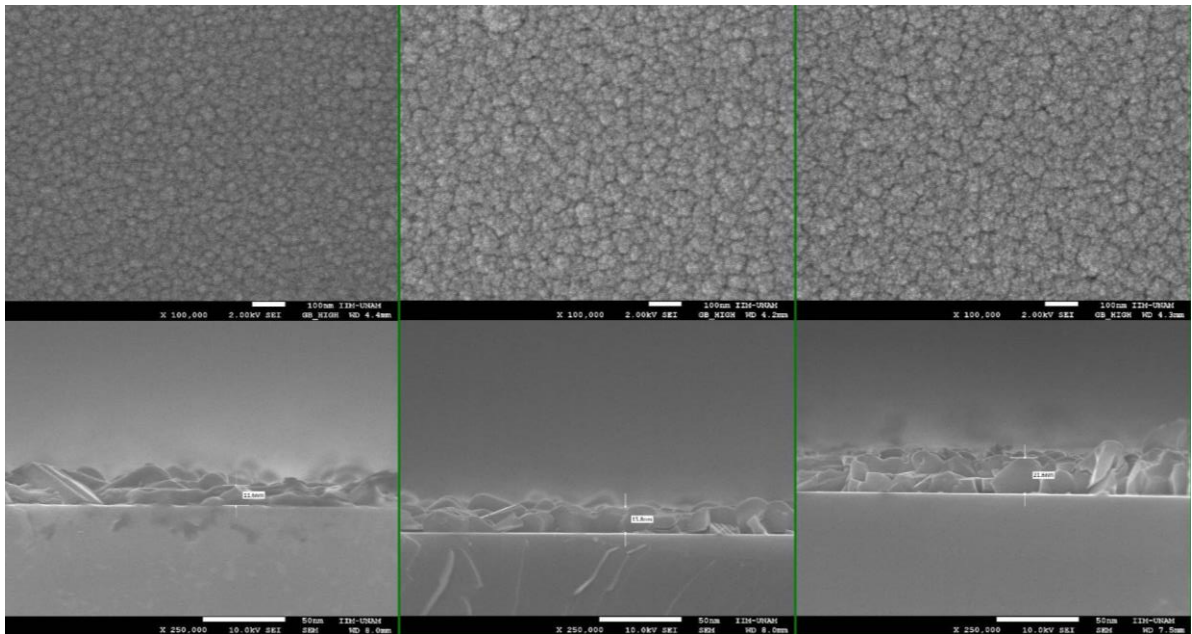


Figura 5.1. Mediciones de FESEM normal (arriba) y sección transversal (debajo) después del crecimiento: a) M-1, b) M-2, c) M-3. (20mA) (Figura inclinada 90°)

Ahora bien, en la Figura 5.1 pudimos observar que las películas presentan una alta rugosidad y granularidad, los cuales disminuyen gradualmente con el espesor. Es por ello por lo que realizamos un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos. Con esto buscamos obtener un mejor reordenamiento atómico en las películas y no afectar mucho el estado de oxidación de estas. En la Figura 5.3 se muestran imágenes topográficas de AFM correspondientes a las muestras M-1 y M-3 con diferentes velocidades de crecimiento, luego del tratamiento térmico en alto vacío.

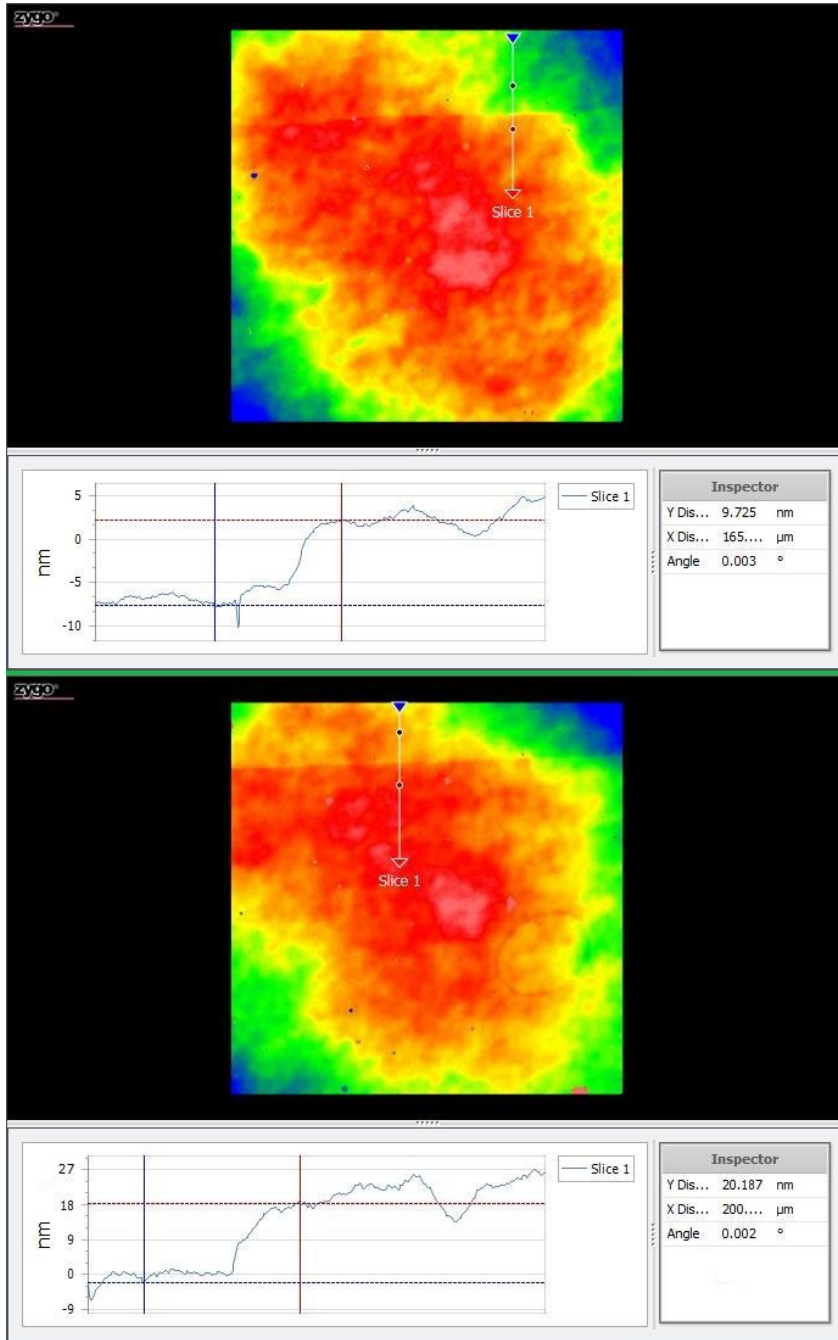


Figura 5.2. Imágenes de perfilometría de las muestras M-1 (arriba) y M-3 (debajo) después de un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos.

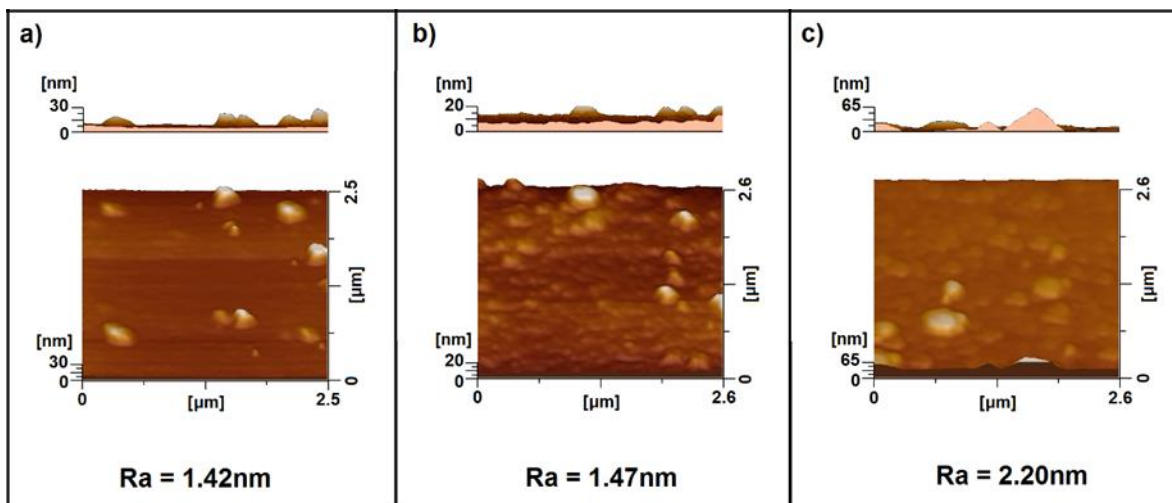


Figura 5.3. Imágenes topográficas de AFM correspondientes a las muestras M-1 y M-3 después de un tratamiento térmico en alto vacío ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) a 200°C durante 30 minutos: a) M-1 (40mA), b) M-3 (20mA), c) M-3 (40mA)

Como se aprecia en la Figura 5.3, la rugosidad promedio de las películas de MoO_x aumenta con el espesor después del tratamiento térmico. Esto se debe a que las películas más finas obtienen un mejor reordenamiento atómico luego del tratamiento térmico respecto a las películas más gruesas. Es importante destacar que la muestra M-3 obtenida con una menor tasa de crecimiento (20mA), tiene una menor rugosidad que su contraparte obtenida con una mayor tasa de crecimiento (40mA), lo cual es un resultado esperado que comentamos anteriormente. Según estos mapas, las películas presentan un espesor promedio cercano al valor esperado, aunque para obtener una mejor estimación de este deberíamos tener un escalón.

Composición química y fases cristalinas

Como bien se ha comentado a lo largo de este trabajo, el óxido de molibdeno puede ir desde un aislante hasta un semimetal, esto depende de su composición química y fases cristalinas que pudieran coexistir en nuestra película. En la Figura 5.4 se muestran los difractogramas de unas películas de MoO_x de distintos espesores y velocidades de crecimientos, crecidas sobre vidrio, antes y después de un tratamiento térmico realizado en alto vacío ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar) a 200°C durante 30 minutos.

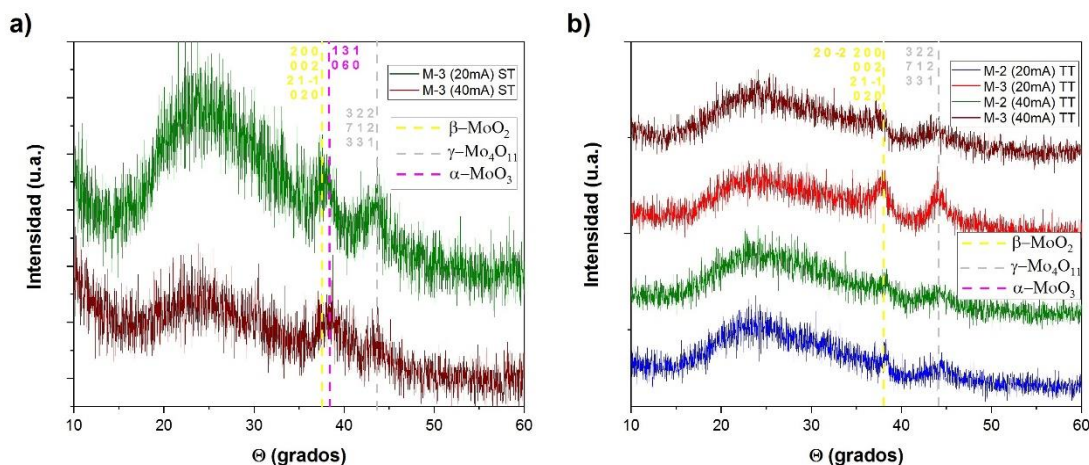


Figura 5.4. Difractogramas de las películas de MoO_x **a)** antes y **b)** después de un tratamiento térmico en alto vacío. Las muestras fueron crecidas sobre vidrio.

Como se logra apreciar en la Figura 5.4, en ambos difractogramas (antes y después del tratamiento térmico), los espectros son muy ruidosos y de baja intensidad, esto se debe al poco espesor de las películas, sin embargo, se pueden apreciar dos picos alrededor de 37-38° y 44-45° respectivamente. El primer pico se debe a la presencia de MoO₂ y MoO₃, mientras que el segundo es atribuido a la presencia de Mo₄O₁₁. Adicional a estos dos picos, se observa un pico muy ancho que se extiende desde 15-35° aproximadamente, y aunque en ese rango se pudieran encontrar los picos de mayor intensidad correspondientes a la mayoría de las fases cristalinas de óxidos de molibdeno existentes, lo cierto es que se corroboró que es un comportamiento característico en los difractogramas del sustrato, vidrio. Por tanto, en este caso, este pico ancho no nos aporta información sobre las películas y en lo siguiente se acordó realizar los difractogramas sobre otros materiales no amorfos, tal como el silicio monocristalino. Ahora bien, es válido destacar que no fue posible apreciar picos de intensidades en las muestras M-1 y M-2 antes del tratamiento térmico, así como de la muestra M-1 después del mismo. La razón de esto se debe a que estas películas son las de menor espesor y son muy difíciles de medir en nuestro difractómetro de películas delgadas. Sin embargo, después del tratamiento térmico en alto vacío, se puede observar picos de intensidades correspondientes a la muestra M-2, así como en general picos de intensidades ligeramente más intensos. El tratamiento térmico en alto vacío a baja temperatura se realizó para lograr un mejor reordenamiento atómico en las películas de MoO_x sin pretender alterar mucho el estado de oxidación de estas. Se empleó alto vacío y no un gas inerte porque queríamos propiciar la obtención de vacancias de oxígeno, las cuales potencian propiedades atractivas para este material. La velocidad de crecimiento

no aporta una diferencia sustancial en la composición de las películas, sin embargo, se puede observar que las películas crecidas con una menor tasa de depósito presentan picos de mayor intensidad, esto pudiera deberse a una menor rugosidad superficial y mayor reordenamiento atómico de dichas películas, volviéndolas una mejor opción para la incorporación en dispositivos fotovoltaicos. Otro aspecto importante que destacar de los difractogramas de la Figura 5.4, es que luego del tratamiento térmico en alto vacío se aprecia una disminución del grado de oxidación de las películas de MoO_x , favoreciéndose ligeramente la presencia de fases cristalinas tales como el MoO_2 y el Mo_4O_{11} . Para la identificación de las fases cristalinas asociadas a los picos de intensidades de los difractogramas se emplearon las bases de datos ICDS 96-101-1074, 96-152-1063 y 96-900-9091 para el MoO_3 , Mo_4O_{11} y MoO_2 respectivamente.

Los difractogramas mostrados en la Figura 5.4, muestran la presencia de mezclas de fases en nuestras películas de MoO_x , sin embargo, los difractogramas presentan picos de poca intensidad con mucho ruido y el vidrio imposibilita el reconocimiento de fases cristalinas en la principal región donde deberían encontrarse los picos más intensos y característicos de cada fase cristalina detectada en todas nuestras películas de MoO_x .

En la Figura 5.5 se muestran los difractogramas correspondientes a las películas M-1, M-2 y M-3 crecidas sobre silicio monocristalino tipo n, antes y después de dos tratamientos térmicos realizados en atmósfera de $\text{Ar}:\text{H}_2$ (80:20) a temperaturas de 200°C y 300°C durante 30 minutos. Las películas empleadas se obtuvieron mediante una baja tasa de crecimiento (20mA) para garantizar una menor rugosidad superficial y difractogramas con picos más intensos. Se escogió en este caso realizar los tratamientos térmicos en una atmósfera reductora para garantizar una mejor apreciación del proceso de reducción de las películas de MoO_x sin la necesidad de realizar muchos tratamientos térmicos ni emplear altas temperaturas en los mismos.

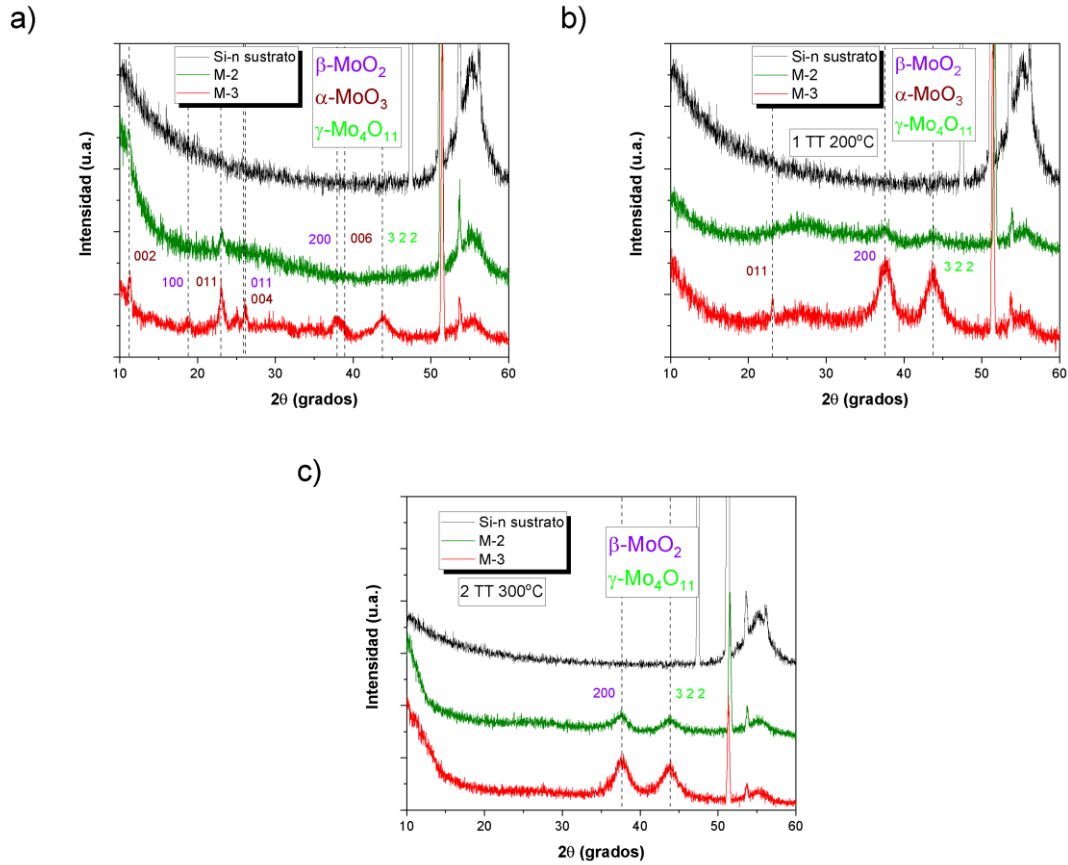


Figura 5.5. Difractogramas de las muestras M-1, M-2 y M-3 crecidas sobre Sic-n y sometidas a dos tratamientos térmicos en Ar:H₂ (80:20) durante 30 minutos a temperaturas de 200°C y 300°C respectivamente. a) Antes del tratamiento térmico, b) después del primer tratamiento térmico y c) después del segundo tratamiento térmico. (20mA)

Como se puede apreciar en la Figura 5.5, sólo se muestran los difractogramas de las muestras M-2 y M-3, esto se debe a que la muestra M-1 es la de menor espesor (~10nm) y no fue posible identificar fases cristalinas en sus difractogramas. Ahora bien, podemos observar que inmediatamente después del crecimiento en la muestra M-2 sólo se puede apreciar la fase cristalina $\alpha\text{-MoO}_3$ (ortorrómbico) mientras que en la muestra M-3 se observa una mezcla de fases cristalinas ($\alpha\text{-MoO}_3$, $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (ortorrómbico) y $\beta\text{-MoO}_2$ (monoclínico)) con un evidente predominio de MoO_3 . Es válido destacar que, aunque no podemos identificar en el difractograma a) otras fases cristalinas en la muestra M-2 no podemos asegurar que no exista una mezcla de ellas, ya que, debido a su espesor, los picos son muy poco intensos y pudieran no apreciarse otros picos correspondientes a otras fases cristalinas, no obstante, lo que si podemos afirmar independientemente que exista una mezcla de fases o no en la muestra M-2 después del crecimiento hay un claro predominio

de MoO_3 . Por otra parte, después del primer tratamiento en atmósfera reductora, podemos observar una apreciable disminución del grado de oxidación de las películas ya que ahora hay una presencia predominante de Mo_4O_{11} y MoO_2 respecto al MoO_3 en la composición de las mismas. Finalmente, luego del segundo tratamiento térmico la presencia de MoO_3 en las películas se ve muy disminuida o inexistente, de tal manera que no es posible identificarla en los difractogramas, por lo que sólo apreciamos una mezcla de MoO_2 y Mo_4O_{11} en las películas de MoO_x . Otro detalle que destacar es que el sustrato empleado está orientado en la dirección 1 0 0 y podemos apreciar una orientación de la película en la dirección preferencial del sustrato.

Ahora bien, una técnica muy importante y precisa a la hora de identificar fases cristalinas, así como sus porcentajes en la composición es XPS. Esta técnica tiene la desventaja de que solo puede medir hasta alrededor de 9-10nm de profundidad en las películas, pero en nuestro caso estamos empleando películas con espesores similares a su límite, por lo que podemos obtener información relevante de la composición y fases cristalinas presentes en nuestras películas. En la Figura 5.6 podemos apreciar los espectros de amplio aspecto o de reconocimiento correspondientes a las muestras M-1, M-2 y M-3 sin tratamiento térmico. Al igual que en el caso anterior, estas películas fueron obtenidas con una baja tasa de crecimiento, corriente de depósito de 20mA. Como es de esperar, se observan las bandas correspondientes al oxígeno, molibdeno y silicio(sustrato), pero también se aprecia la presencia de carbono, donde la presencia de este último es relativamente pequeña, siendo tal vez ligeramente mayor en la muestra M-1. Esta cantidad de carbono en la superficie de las muestras, a pesar de no ser muy grande pudiera reaccionar con el molibdeno y el oxígeno formando nuevos compuestos. La concentración de carbono superficial pudiera eliminarse en mayor grado realizando una erosión superficial con argón, pero en nuestra experiencia esta altera considerablemente los estados de oxidación en las películas, por lo cual, nuestra solución fue crecer las películas y medirles XPS cuanto antes. Ahora bien, mediante un barrido amplio sólo podemos obtener información acerca de los elementos presentes en nuestras películas, por tanto, es importante realizar un estudio a mayor resolución del pico de intensidad asociado al Mo 3d para identificar posibles compuestos de molibdeno presentes, así como sus porcentajes en la composición en las películas.

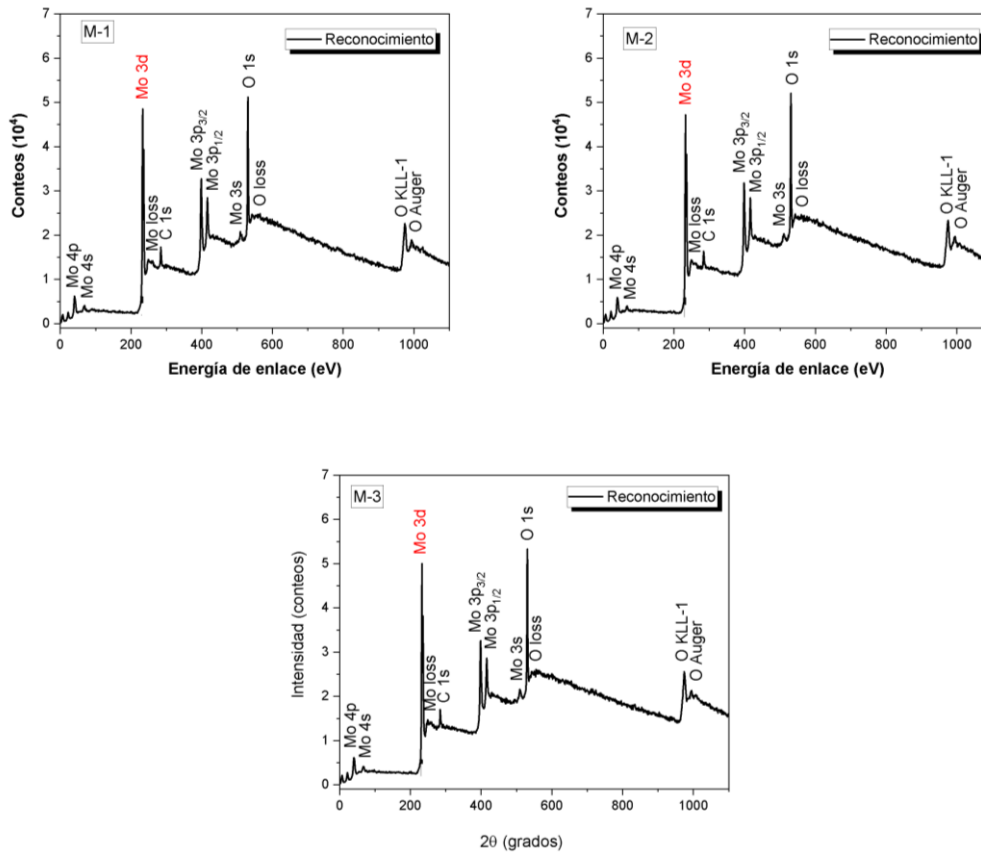


Figura 5.6. Espectros de XPS de barrido amplio correspondientes a las películas de MoO_x sin tratamiento térmico.

En la Figura 5.7 se muestran los espectros de XPS de la banda Mo 3d correspondientes a las películas de MoO_x sin tratamiento térmico con sus respectivas deconvoluciones. Como se esperaba, en los mismos se observa un predominio del compuesto α -MoO₃ y se evidencia en menor proporción la presencia de otra fase, γ - Mo₄O₁₁. La identificación de las fases cristalinas fue mediante las tablas de XPS reportadas por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés). Otro aspecto importante para destacar es que según los difractogramas de RX, en la muestra M-2 había presencia de MoO₂, sin embargo, ahora no vemos la presencia del mismo. Esto pudiera deberse al límite de volumen espacial que se puede medir con XPS, en el caso de la muestra M-2 el espesor es de ~20nm.

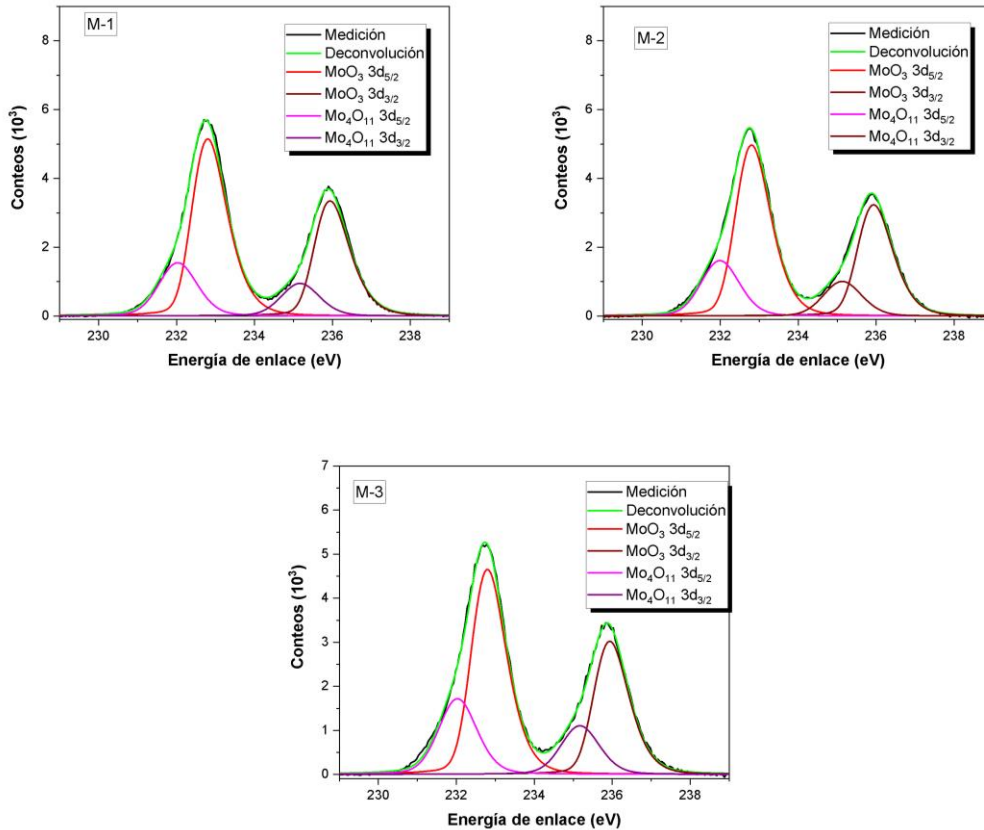


Figura 5.7. Espectros de XPS de la banda Mo 3d correspondientes a las películas de MoO_x sin tratamiento térmico y sus respectivas deconvoluciones.

En la Tabla 5.2 se muestran las concentraciones de las fases obtenidas al deconvolucionar la banda 3d del molibdeno. Tal como es de esperarse, hay una predominancia del compuesto MoO₃ en las películas MoO_x después del crecimiento, y esta va disminuyendo con el espesor de estas. Notar que los porcentajes de cada fase cristalina en las diferentes muestras varían en un corto rango (~5%), sin embargo, sólo en la muestra M-1 la medición de XPS puede analizar a toda la muestra en profundidad, por tanto, en el caso de la muestra M-2 y en especial en la muestra M-3, estos porcentajes pudieran ser un poco más diferentes, e incluso existir también otras fases cristalinas tal como el MoO₂.

Muestras	Fases cristalinas	
	MoO ₃	Mo ₄ O ₁₁
M-1	75.8%	24.2%
M-2	74.5%	25.5%
M-3	71.2%	28.8%

Tabla 5.2. Tabla de porcentajes de fases cristalinas en la composición de las películas de MoO_x sin tratamiento térmico.

Propiedades optoelectrónicas

La determinación de las constantes ópticas de un material es un procedimiento esencial a la hora de fabricar dispositivos optoelectrónicos, ya que la respuesta óptica y eléctrica del mismo lo ubica en un rango de potenciales aplicaciones dentro de estos dispositivos. Una de las técnicas básicas para la obtención de las constantes ópticas es la espectroscopía UV-Visible, la cual empleamos en este trabajo. En la Figura 5.8 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras M-1, M-2 y M-3 junto con sus respectivos gráficos de Tauc de transiciones indirectas antes y después de un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos. Estas muestras fueron crecidas sobre vidrio, el vidrio es un material que presenta una fuerte absorción en todo el espectro ultravioleta (lejano, medio y cercano) pero es transparente en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético y además es un material aislante eléctrico, lo cual resulta útil para realizar mediciones de resistividad de las películas de MoO_x. La absorción en el ultravioleta cercano por parte del sustrato pudiera generar un inconveniente para materiales con una amplia banda prohibida, tal como podría ser el caso del óxido de molibdeno, sin embargo, en ese entonces no teníamos otro sustrato transparente en el espectro visible e infrarrojo cercano, además, estas mediciones servirían de referencia para nuestro estudio.

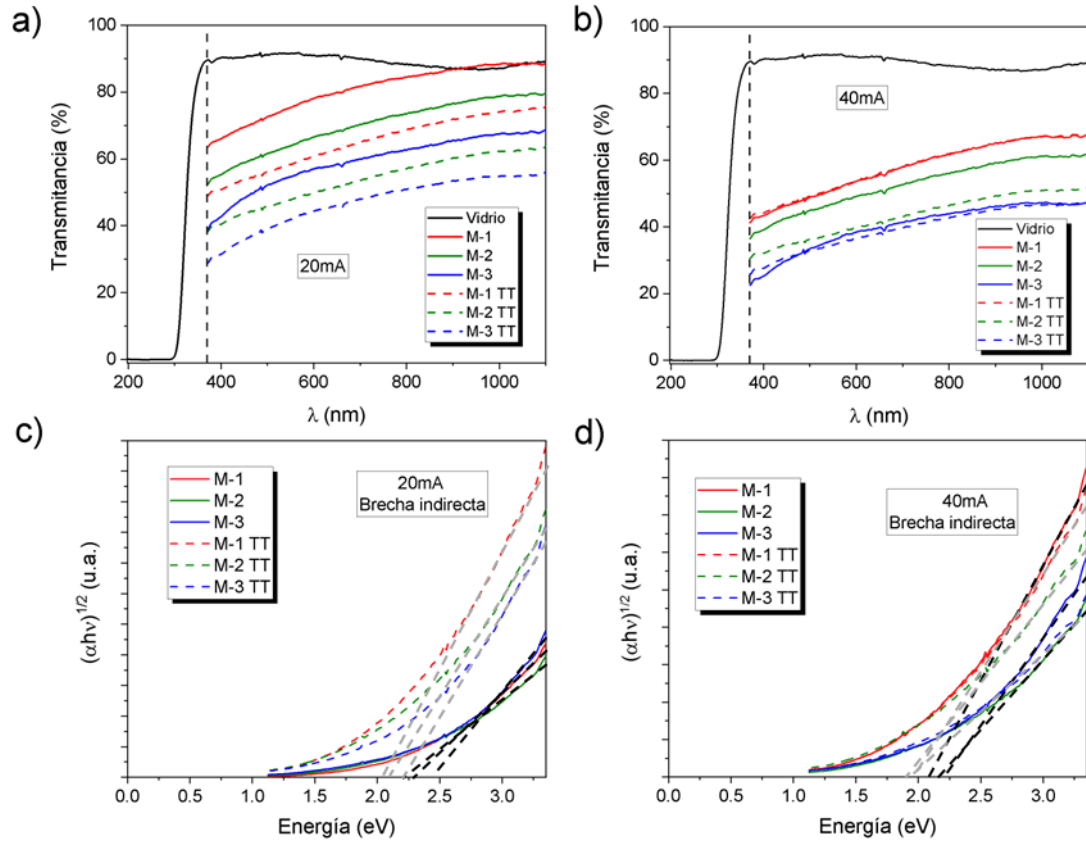


Figura 5.8. **(a)** y **(b)**) Espectros de transmitancia de las películas de MoO_x antes y después del tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos. **(c)** y **(d)**) Gráficos de Tauc de transiciones indirectas correspondientes a los espectros de transmitancia.

Como se logra observar de la Figura 5.8, antes del tratamiento térmico en alto vacío la intensidad transmitida disminuye con el espesor de las películas como es de esperar, siendo a la vez mayor en las películas con menor velocidad de crecimiento. Además, se nota un ligero corrimiento de la brecha prohibida a menores energías al aumentar la velocidad de crecimiento, lo cual indica una disminución en el grado de oxidación del Mo. Después del tratamiento térmico en alto vacío, en las películas obtenidas con una menor velocidad de crecimiento, se observa una disminución de la intensidad de luz transmitida, sin embargo, si se observa el comportamiento de las curvas en el modelo de Tauc se puede inferir que existe una disminución de la brecha prohibida, lo cual indica que producto del tratamiento térmico hubo un mejor reordenamiento atómico en la película a la vez que se produjo una reducción del Mo. Sin embargo, en las películas con una mayor velocidad de crecimiento, luego del tratamiento térmico en alto vacío, no se observa un cambio

apreciable en la intensidad de la luz transmitida (excepto en la de 15nm de espesor), sin embargo, hay un ligero corrimiento de la brecha prohibida a menores energías indicando esto también la reducción de molibdeno después del TT. Este comportamiento indica que prácticamente no hubo un reordenamiento atómico apreciable en estas películas (recordar que en AFM estas películas se observaban de un espesor mayor a su contraparte) sin embargo se aprecia ligera disminución en el grado de oxidación del Mo. Se observa, además, luego del tratamiento térmico en alto vacío el grado de oxidación del Mo aumenta con el espesor de las películas de MoO_x. La brecha prohibida de las películas se encuentra ~2.0eV, lo cual sugiere un buen comportamiento como material ventana en dispositivos fotovoltaicos basados en sustratos absorbentes de silicio con ancho de banda prohibido de 1,12 eV.

Ahora bien, es importante destacar que las mediciones originales se realizaron en un rango espectral más amplio, pero la fuerte absorción del vidrio en la región del ultravioleta cercano nos obligó a recortar el intervalo. Este inconveniente pudo haber afectado los resultados obtenidos en el modelo de Tauc, por lo que será conveniente repetir estas mediciones sobre otro sustrato con una baja absorción en el ultravioleta cercano tal como es el caso del cuarzo, el cual tiene un ancho de la brecha prohibida de ~6eV.

Otra de las mediciones realizadas a estas películas de MoO_x crecidas sobre vidrio, fue la resistividad eléctrica. La conductividad eléctrica es una propiedad de vital importancia para cualquier dispositivo electrónico, sabemos que el óxido de molibdeno puede ocupar un rango amplio de valores de esta todo ello en correspondencia con su ancho de banda prohibida y densidad de niveles de defectos dentro de esta. Es por ello que podemos interpretar y entender mejor los resultados obtenidos en los espectros de transmitancia basados en la conductividad eléctrica de las películas de MoO_x. En la Tabla 5.3 se muestran las mediciones de resistividad en configuración de cuatro puntas correspondientes a las películas de MoO_x antes y después del tratamiento térmico en alto vacío. Observamos en la tabla que antes del tratamiento térmico en alto vacío no se pudo medir resistividad de las películas con menor velocidad de crecimiento, el equipo fue incapaz de leer una corriente de al menos 1mA en una diferencia de potencial de 100V. Esto pudiera deberse a capas muy delgadas de morfología irregular (notable presencia de orificios) que impidiera el paso de la corriente a través de las mismas, además, según se observó en los gráficos de Tauc, las películas de MoO_x crecidas con una menor velocidad de crecimiento presentan una brecha prohibida ligeramente superior a sus contrapartes crecidas más rápidamente, esto sugiere que estas últimas pudieran tener un nivel de

oxidación menor, por tanto, mejor conductividad eléctrica. Por otro parte, luego del tratamiento térmico en alto vacío, ya se observan mediciones de resistividad, la cual disminuye con el espesor. Esto parece estar en contradicción con lo visto en los resultados anteriores, sin embargo, si tenemos en cuenta que las películas son muy delgadas, el tratamiento térmico ayuda a homogenizar la capa, disminuyendo la presencia de orificios, pero las más gruesas presentarían menor cantidad de orificios.

Muestras	20mA				40mA			
	ST	ρ (Ωcm)	TT	ρ (Ωcm)	ST	ρ (Ωcm)	TT	ρ (Ωcm)
M-1	0A	---	1mA	$7.54 \cdot 10^{-2}$	1mA	$7.49 \cdot 10^{-2}$	3mA	$1.75 \cdot 10^{-2}$
	---		16.646V		16.530V		11.575V	
M-2	0A	---	3mA	$3.63 \cdot 10^{-2}$	1mA	$6.62 \cdot 10^{-2}$	3mA	$2.51 \cdot 10^{-2}$
	---		16.025V		9.738V		11.086V	
M-3	0A	---	3mA	$2.30 \cdot 10^{-2}$	3mA	$4.59 \cdot 10^{-2}$	3mA	$4.97 \cdot 10^{-2}$
	---		7.620V		15.212V		16.450V	

Tabla 5.3: Mediciones de resistividad en configuración de cuatro puntas correspondientes a las películas de MoO_x antes y después del tratamiento térmico en alto vacío.

En el caso de las muestras obtenidas con una mayor velocidad de crecimiento, si observamos mediciones de resistividad antes del tratamiento térmico en alto vacío. Al parecer estas películas son ligeramente más gruesas y presentan menor cantidad de orificios, disminuyendo la resistividad con el aumento del espesor de estas. Después del tratamiento térmico en alto vacío, notamos que el comportamiento de la resistividad es al revés, esto pudiera deberse a que luego del tratamiento térmico en alto vacío hay un ligero reacomodamiento atómico en las películas pudiéndose rellenar los posibles agujeros en las películas, pero a la vez hay una mayor disminución promedio de los átomos de oxígeno en las películas más delgadas, por lo cual, ahora la resistividad aumentaría con el espesor de estas.

Continuando con el estudio de las propiedades optoelectrónicas de las películas de MoO_x , se realizaron interfaces de silicio monocristalino tipo n/p y MoO_x y estas fueron sometidas a un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos, tal como se había hecho anteriormente. En la Figura 5.9 se muestra un esquema de las interfaces de Si/ MoO_x sintetizadas, para más especificaciones del sustrato empleado ver Tabla 5.1.

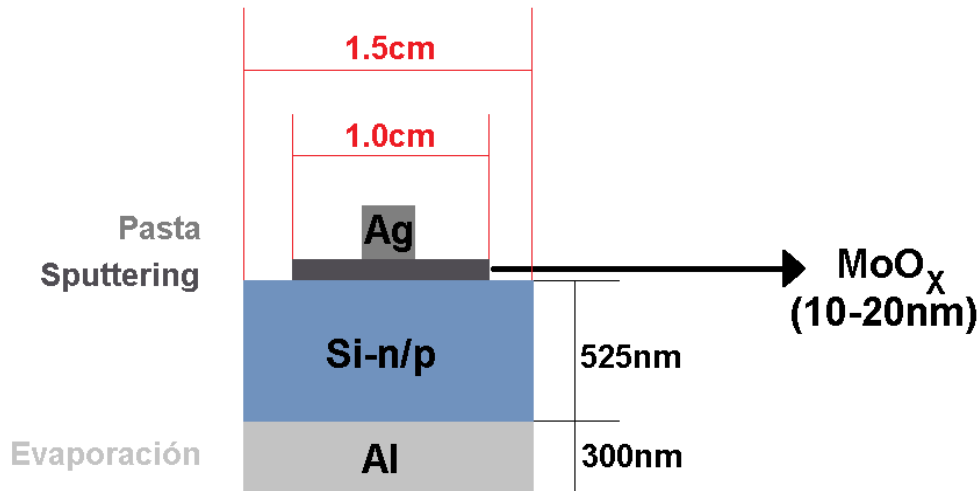


Figura 5.9. Representación esquemática de la síntesis de las interfaces de Si/MoO_x.

Para la obtención de las interfaces de Si/MoO_x primeramente se realizó la limpieza característica el sustrato (ver sección) y luego se evaporó aluminio en la superficie posterior de la oblea de silicio (~300nm). A continuación, se creció mediante sputtering la película de MoO_x (10-20nm) sobre la cara superior de la oblea de silicio (superficie pulida) empleando una mascarilla de abertura cuadrada con arista de 1.5cm. Finalmente, se obtuvo el contacto superior aplicando una gota de pasta de plata sobre la película de MoO_x.

En la Figura 5.10 se muestran las mediciones de I-V correspondientes a las interfaces de Si-n/MoO_x con diferentes espesores y velocidades de crecimiento, antes y después del tratamiento térmico en alto vacío. Como se logra apreciar en la figura obtenemos un mejor desempeño fotovoltaico luego del tratamiento térmico en alto vacío, sobre todo en las muestras más gruesas (20nm de espesor). El mejor desempeño fotovoltaico se observa después del tratamiento térmico en la interfaz con una película de MoO_x de espesor 20nm y menor velocidad de crecimiento, obteniéndose una corriente de cortocircuito de 60μA (I_{sc}) y un voltaje de circuito abierto de 247mV (V_{oc}). Ahora bien, se conoce de la literatura que el MoO_x es un semiconductor tipo n, esto se debe a las vacancias de oxígeno que introducen niveles energéticos cerca de la banda de conducción, sin embargo, aquí lo vemos comportándose como una capa que separa portadores, cumpliendo la misma función que una juntura p-n en una celda convencional de Si. Esto se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura para películas delgadas de MoO_x obtenidas por otros métodos y condiciones de crecimiento. Esto podría deberse a una transferencia de electrones del Si-n al MoO_x para igualar los niveles de Fermi, pero como las películas

de MoO_x son muy delgadas, estas podrían convertirse totalmente en una zona de carga espacial con carga negativa, lo cual generaría un campo eléctrico que separa los portadores de carga generados tal cual sucede en una juntura p-n.

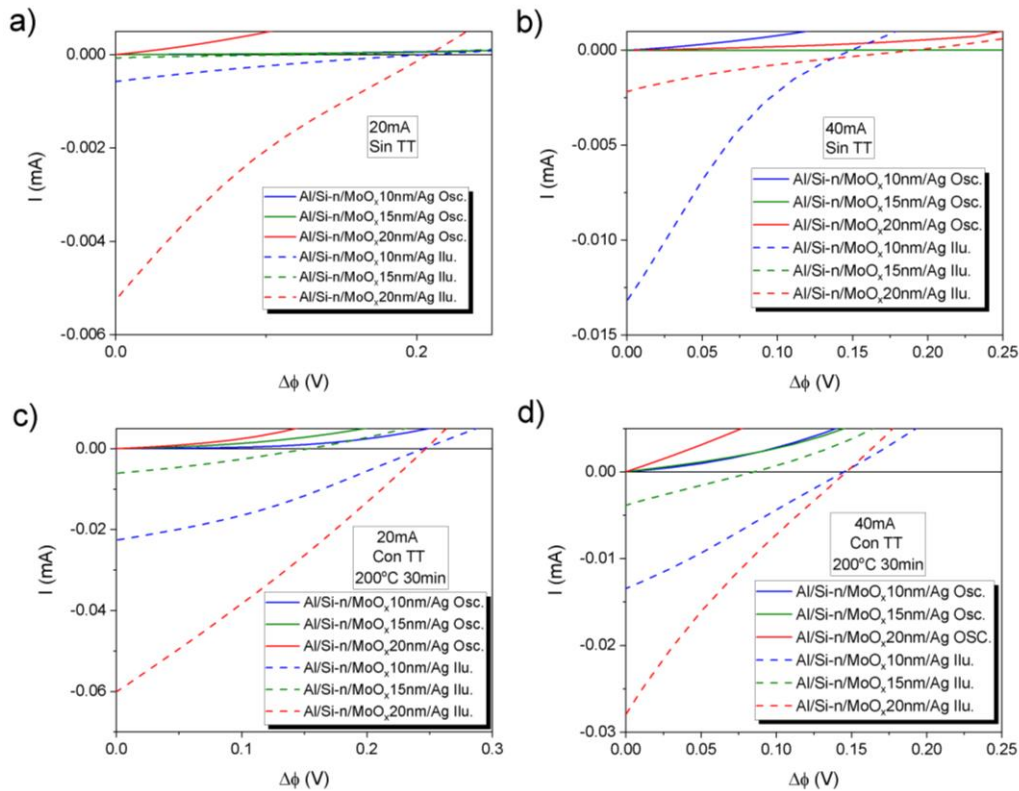


Figura 5.10. Mediciones de I-V correspondientes a interfaces de Si-n/ MoO_x **a)**, **b)** antes y **c)**, **d)** después de un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos.

En la Figura 5.11 se muestran las mediciones de I-V correspondientes a las interfaces de Si-p/ MoO_x con diferentes espesores y velocidades de crecimiento, antes y después del tratamiento térmico en alto vacío. No se muestra aquí, pero si ampliáramos el cuarto cuadrante en los gráficos de la Figura 5.11 no observaríamos prácticamente efecto fotovoltaico alguno, se observa una mejoría de este después del tratamiento térmico, pero aún así los resultados son muy pobres, incluso en el mejor de los casos: $I_{SC} = 7\mu\text{A}$ y $V_{OC} = 50\text{mV}$. No obstante, podemos observar un efecto rectificante de las películas en polarización inversa. En este caso, las películas de MoO_x se comportan como una capa extractora de huecos, lo cual coincide con lo reportado en la literatura para películas de MoO_x obtenidas por otros métodos y condiciones de crecimiento [60] y [61]. Creemos que el acoplarse las películas de MoO_x sobre Si-p, los niveles de fermi en ambos semiconductores pueden estar muy próximos, de tal manera que prácticamente no se

generaría un campo eléctrico que produzca una apreciable separación de portadores de carga, típico de una juntura p-n. No obstante, los electrones que se encuentran en los estados defectos del MoO_x podrían pasar fácilmente a la banda de valencia del Si-p, ocupando un hueco de la misma y dejando otro en la película de MoO_x .

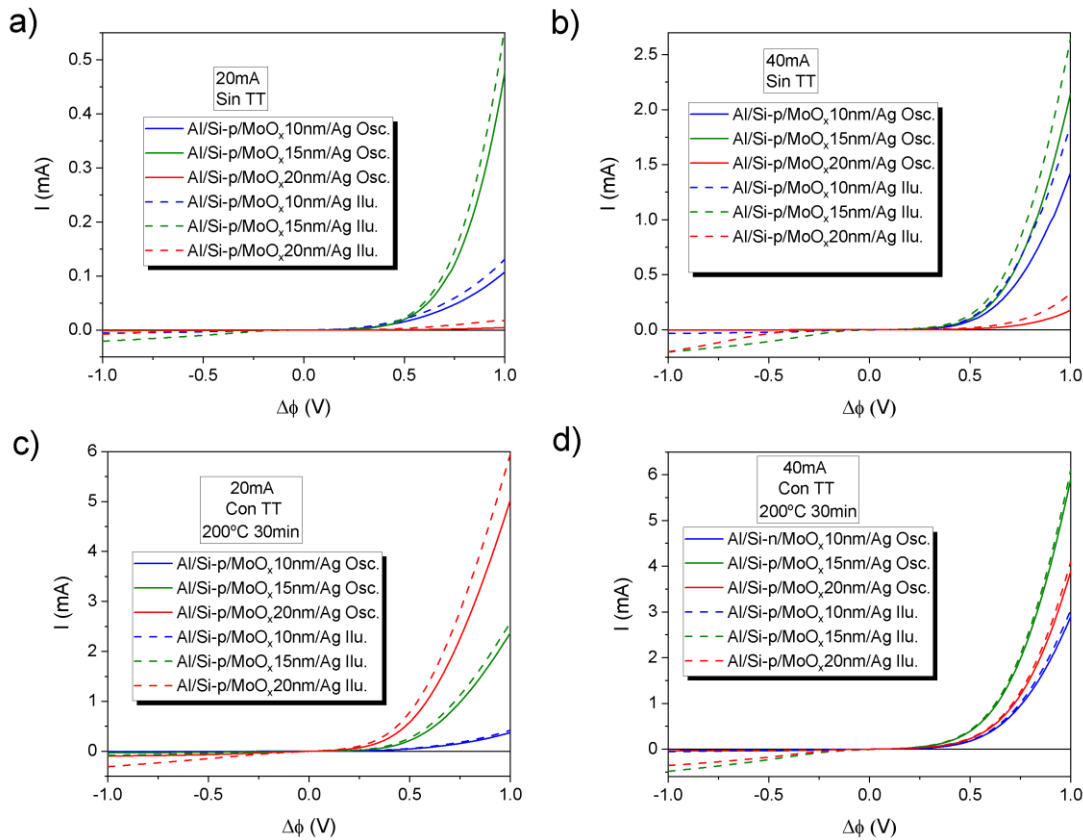


Figura 5.11. Mediciones de I-V correspondientes a interfaces de Si-p/ MoO_x **a)**, **b)** antes y **c)**, **d)** después de un tratamiento térmico en alto vacío a 200°C durante 30 minutos.

En este caso, los mejores resultados se obtienen después del tratamiento térmico en alto vacío en las películas de MoO_x con espesores de 20nm y 15nm con corrientes de 20mA y 40mA respectivamente. Si nos fijamos en los resultados mostrados anteriormente, podemos observar cierta similitud entre estas dos películas de MoO_x , esto pudiera justificar que las mismas tuvieran un comportamiento similar.

Ahora bien, estas primeras muestras (M-1, M-2 y M-3) crecidas sobre vidrio con diferentes velocidades de crecimiento, así como las respectivas interfaces con Si-n/p, nos han permitido conocer y entender el comportamiento de estas películas de MoO_x en cuanto a distintos aspectos a la vez que nos proporciona información relevante acerca del método y

los parámetros más relevantes para optimizar el potencial de estas películas. Por ejemplo, hemos apreciado que es conveniente usar como sustrato transparente al cuarzo en vez del vidrio, que las películas con una baja velocidad de crecimiento presentan una menor rugosidad y una brecha prohibida ligeramente más ancha que sus contrapartes con una mayor velocidad de crecimiento. Por tanto, como se ha hecho en cada caracterización de este capítulo, a continuación, mostraremos los resultados obtenidos con una nueva serie de muestras M-1, M-2 y M-3 así como de sus respectivas interfaces con Si-n/p basados en los conocimientos adquiridos a lo largo de todo el proceso de este proceso de experimentación.

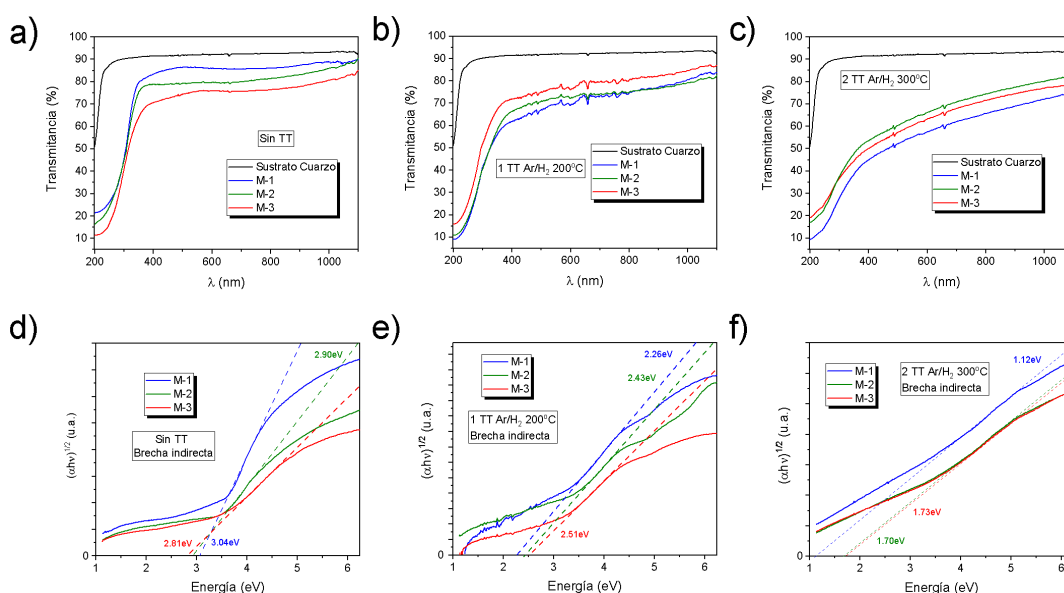


Figura 5.12. Espectros de transmitancia de las películas de MoO_x crecidas sobre cuarzo antes **a)** después del tratamiento térmico en Ar/H_2 a 200°C durante 30 minutos **c)** y posterior a un segundo tratamiento en Ar/H_2 a 300°C durante 30 minutos. Gráficos de Tauc de transiciones indirectas correspondientes a los espectros de transmitancia **(d)**, **e)** y **f)**). (20mA)

En la Figura 5.12 se muestran los espectros de transmitancia de las muestras M-1, M-2 y M-3 antes y después de los tratamientos térmicos en atmósfera reductiva de $\text{Ar}:\text{H}_2$ (80:20) a temperaturas de 200°C y 300°C respectivamente durante 30 minutos. Las películas de MoO_x fueron crecidas sobre cuarzo (ver Tabla 5.1) empleando la técnica de crecimiento “Sputtering” y una corriente de depósito de 20mA. Como se logra apreciar en la Figura 5.12, la zona de fuerte absorción del cuarzo se encuentra recorrida a mayores energías respecto al vidrio, esto nos permite observar correctamente donde termina la zona de fuerte absorción de nuestras películas de MoO_x y obtener una estimación más precisa de sus

brechas prohibidas. Antes de los tratamientos térmicos, la transmisión de las películas de MoO_x aumenta según disminuye el espesor de las mismas, también los bordes de absorción se recorren a mayores energías con la disminución del espesor. Este comportamiento sugiere que las películas más delgadas presentan un mayor grado de oxidación, lo cual es razonable, pues estas películas son relativamente sensibles a la oxidación incluso cuando son expuestas al aire a temperatura ambiente, sobre todo con espesores tan pequeños. Los valores aproximados del ancho de la brecha prohibida se encuentran en un rango de 2.81eV-3.04eV, lo cual sugiere una presencia mayoritaria o total del compuesto MoO_3 y un comportamiento de aislante eléctrico, esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos de las caracterizaciones analizadas previamente en la sección de Composición y Fases Cristalinas del capítulo. Después del primer tratamiento térmico, observamos que ahora las películas experimentaron un proceso de reducción, siendo las películas más delgadas las que experimenten mayores cambios en el grado de oxidación. La transmisión, así como los bordes de absorción de las películas de MoO_x experimentan una tendencia contraria a la obtenida antes del tratamiento térmico. Este comportamiento es totalmente normal, ya que las películas más delgadas deberían ser más susceptibles a los procesos de oxidación/reducción. Los valores aproximados del ancho de la brecha prohibida se encuentran en un rango de 2.26eV-2.51eV, lo cual sugiere una composición de mezcla de fases con un comportamiento ligeramente más próximo a un semiconductor y una conductividad eléctrica que en el caso de la muestra M-1 pudiera ser medida en nuestros equipos del laboratorio. Por último, luego del segundo tratamiento térmico, se sigue observando un proceso de reducción en las películas de MoO_x con respecto al primer tratamiento térmico, siendo nuevamente las películas con menor espesor más susceptibles a la disminución del grado de oxidación. Los valores aproximados del ancho de la brecha prohibida se encuentran en un rango de 1.26eV-1.73eV, este comportamiento sugiere una composición en las películas de mezcla de fases cristalinas, ahora con un predominio de fases del tipo MoO_{3-x} ($0 < x \leq 1$), y un comportamiento típico de un semiconductor, aunque ya debido a su gap (inferior a 2eV) ya no sería óptimo para un uso como material ventana. Este resultado se encuentra en plena concordancia con lo obtenido anteriormente en los difractogramas de RX correspondientes a estas muestras.

Muestras	ST		1 TT 200°C 30 min		2 TT 300°C 30 min	
	I(mA) $\Delta\Phi(V)$	ρ (Ωcm)	I(mA) $\Delta\Phi(V)$	ρ (Ωcm)	I(mA) $\Delta\Phi(V)$	ρ (Ωcm)
M-1	0	---	0	---	1	$6.57 \cdot 10^{-3}$
	---		---		1.45	
M-2	0	---	0	---	1	$2.68 \cdot 10^{-1}$
	---		---		39.4	
M-3	0	---	0	---	1	$5.19 \cdot 10^{-1}$
	---		---		57.3	

Tabla 5.4: Mediciones de resistividad en configuración de cuatro puntas correspondientes a las películas de MoO_x antes y después de dos tratamientos térmicos en atmósfera de Ar:H_2 (80:20). (Cuarzo, 20mA)

En la Tabla 5.4, se muestran los resultados obtenidos de las mediciones de resistividad de las muestras M-1, M-2 y M-3 crecidas sobre cuarzo (ver Tabla 5.1) y con una corriente de depósito de 20mA, antes y después de dos tratamientos térmicos en atmósfera de Ar:H_2 (80:20) a temperaturas de 200°C y 300°C respectivamente durante 30 minutos. Como se puede apreciar, las películas de MoO_x resultan ser muy resistivas para obtener algún valor con nuestros equipos del laboratorio, incluso después del primer tratamiento en atmósfera reductora. Sin embargo, después del segundo tratamiento térmico, las películas al parecer contienen suficiente MoO_2 como para realizar interconexiones entre las demás fases cristalinas y de esta forma permitir la conductividad eléctrica, tal como se pudo apreciar en el capítulo 3. En correspondencia con los resultados obtenidos en los resultados anteriores de UV-Vis, las películas más delgadas sufren una mayor reducción y esto a la vez se ve reflejado en un aumento de la conductividad eléctrica.

Finalmente, culminamos este estudio con la síntesis de las interfaces de Si-n/p y MoO_x , esta vez empleando solamente una corriente de depósito de 20mA y obleas de Si-n/p con un menor espesor a las empleadas (280nm, ver Tabla 5.1) en las interfaces sintetizadas anteriormente. Estas fueron sometidas a dos tratamientos térmicos en atmósfera de Ar:H_2 (80:20) de manera idéntica a los que fueron sometidas las muestras anteriores. En la Figura 5.13 se muestra un esquema de las interfaces de Si/ MoO_x sintetizadas, es muy similar al esquema empleado para las interfaces anteriores, sólo se implementaron algunas modificaciones para optimizar el proceso de extracción de portadores de carga. En el contacto posterior del Si-n se empleó oro en vez de aluminio, esto mejoraría el acoplamiento de bandas en la frontera metal-semiconductor favoreciendo una mejor extracción de electrones desde el semiconductor tipo n. Además, se emplearon obleas de silicio un poco

más delgadas con el objetivo de disminuir el recorrido de los portadores de carga generados y evitar la recombinación de los mismos. Para los contactos de las películas de MoO_x se optó por depositar una capa de oro de $\sim 200\text{nm}$ de espesor mediante “Sputtering” y luego se engrosó dicho contacto con pasta de plata. En el caso de los contactos de oro posteriores se empleó una mascarilla con una abertura cuadrada de 1.0cm de arista, mientras que para los contactos superiores se utilizó una mascarilla de abertura circular con un diámetro de 2mm .

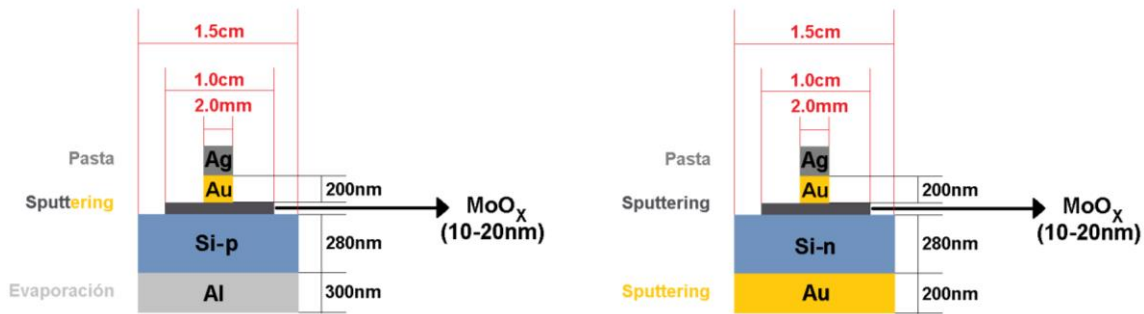


Figura 5.13. Representación esquemática de la síntesis de las interfaces de Si/MoO_x .

En la Figura 5.14 se muestran las mediciones de I-V correspondientes a las interfaces de $\text{Si-p}/\text{MoO}_x$ de diferentes espesores, antes y después de los tratamientos térmicos en atmósfera de $\text{Ar}:\text{H}_2$ (80:20). Las películas de MoO_x se obtuvieron mediante la técnica de “Sputtering” y se empleó una corriente de depósito de 20mA . Como se puede apreciar de la figura, no hay un efecto fotovoltaico apreciable en las interfaces, sin embargo, estas muestran un carácter rectificador en polarización inversa, a la vez que logra amplificar el paso de la corriente en una polarización directa, esto resultado se encuentra en concordancia con la literatura, donde diversos artículos han reportado las ventajas del MoO_x como capa extractora de huecos en dispositivos fotovoltaicos [60] y [61]. Otro aspecto a destacar es que los mejores resultados en cuanto al transporte selectivo fueron obtenidos en las interfaces sin tratamiento térmico, observándose una disminución progresiva en la corriente eléctrica a medida que se realizaron los tratamientos térmicos de reducción, siendo esta más significativa en las películas de menor espesor. Este comportamiento se debe a una disminución del grado de oxidación de las películas de MoO_x , dando lugar a un comportamiento cada vez más próximo a un semimetal (MoO_2) con una respectiva disminución de la función de trabajo y de la brecha prohibida, provocando una disminución del potencial de contacto en la interfaz y por tanto una mayor recombinación electrón-hueco.

Antes del tratamiento térmico, podemos observar que en la película de 15 nm el codo de la corriente en directa se encuentra corrido a una menor diferencia de potencial, sin embargo, la pendiente de su curva I-V es menor que en el caso de la interfaz con la película de 10 nm, lo cual denota la presencia de una mayor resistencia serie. La interfaz con la película de MoO_x de 10 nm presenta el codo de la corriente en polarización directa alrededor de los 500 mV, lo cual es un valor aceptable para celdas solares ($V_{OC} > 500\text{mV}$) y por tanto recomendamos preferentemente el uso de esta interfaz en el transporte selectivo de huecos.

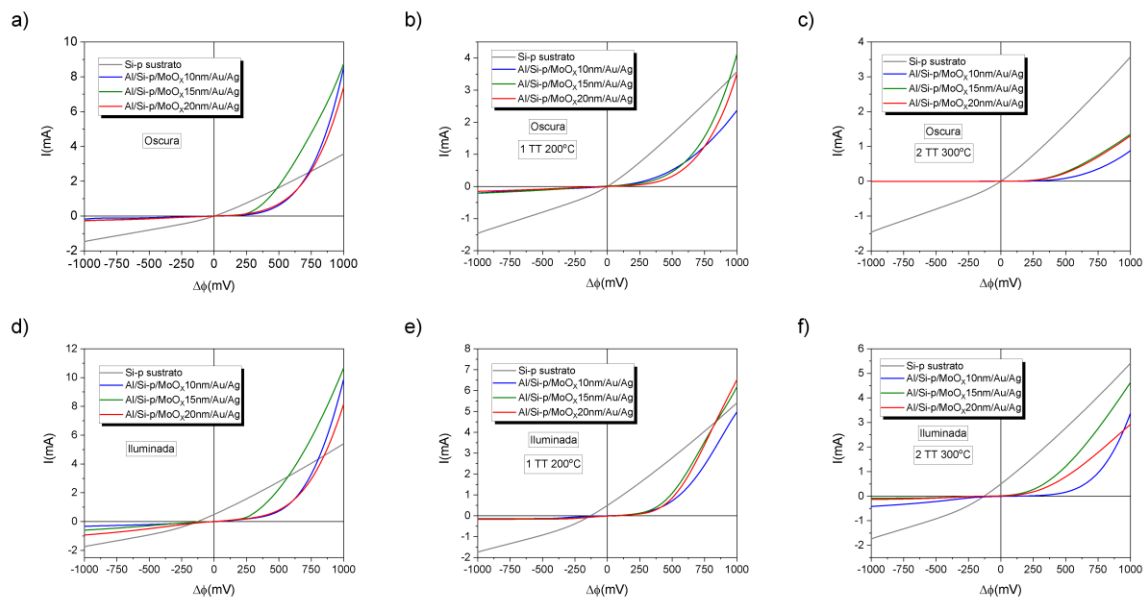


Figura 5.14. Mediciones de I-V correspondientes a interfaces de Si-p/MoO_x antes y después de dos tratamientos térmicos en Ar:H₂ (80:20) a temperaturas de 200 °C y 300°C durante 30 minutos. (20mA)

Ahora bien, intentemos entender los resultados obtenidos anteriormente simulando un acoplamiento de bandas de energía en una interface Si-p/MoO_x. Para determinar la concentración de impurezas aceptoras en nuestro Si-p con resistividad de 1-5 Ω cm, emplearemos las curvas de solubilidad de impurezas en el silicio que se muestran en la Figura 5.15. Entonces nuestro Si-p tiene una concentración de impurezas aceptoras de $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y el nivel de Fermi se encontraría aproximadamente a 4.94 eV por debajo del nivel de vacío.

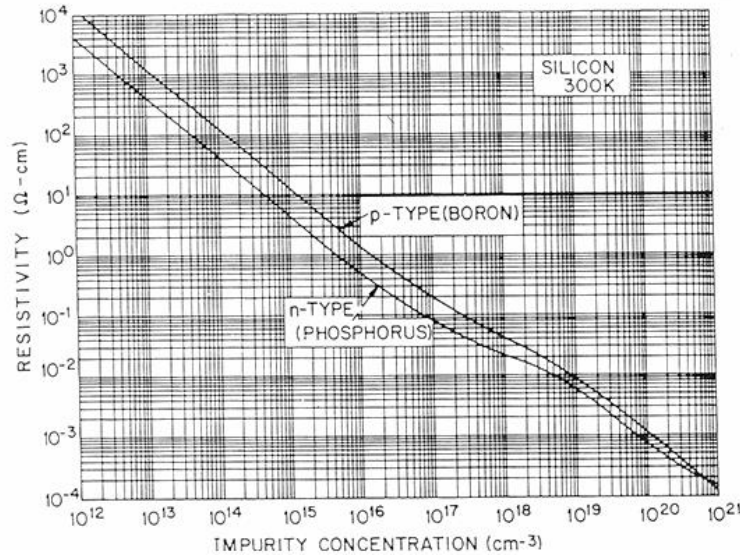


Figura 5.15. Curvas de solubilidad de impurezas en silicio tipo n/p [62].

En la Figura 5.16 se muestran los diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de Si-p/MoO_x. Los diagramas de la Figura 5.16 a) y b) corresponden a películas de MoO_x obtenidas mediante evaporación con un alto grado de oxidación, una elevada función de trabajo y una brecha prohibida muy ancha [63]. Por otra parte los diagramas de la Figura 5.16 c) y d) corresponden a las películas de MoO_x luego de un proceso de reducción en un tratamiento térmico en alto vacío [60]. En las interfaces empleamos el Si-p que utilizamos en nuestras interfaces obtenidas en el laboratorio con el objetivo de intentar justificar los resultados obtenidos anteriormente.

Como se logra apreciar en Figura 5.16 a) y b), hay una diferencia de 2.29 eV entre los niveles de Fermi de ambos materiales, por lo que pasaran electrones de la banda de valencia del Si-p a ocupar estados en el borde inferior de la banda de conducción del MoO_x así como de estados de defectos próximos al nivel de Fermi provocados por vacancias de oxígeno, hasta que los niveles de Fermi queden nivelados de ambos lados. Esto provocaría un campo eléctrico que impide el paso de electrones desde el Si-p al MoO_x a la vez que permite el paso de huecos en dicho sentido. Un aspecto importante para destacar es que un potencial de contacto grande genera una zona espacial de carga por lo que nuestras películas con espesores de hasta 20 nm quedarían totalmente dentro de dicha región de carga. Luego del tratamiento reductor, Figura 5.16 c) y d), se observa como disminuyó la diferencia energética entre los niveles de Fermi de ambos materiales, ahora 0.50 eV, esto conlleva a una disminución del potencial de contacto y de la zona de carga espacial, así

como de la barrera energética que impide el paso de electrones hacia el MoO_x, provocando una mayor recombinación y por ende una disminución en la corriente.

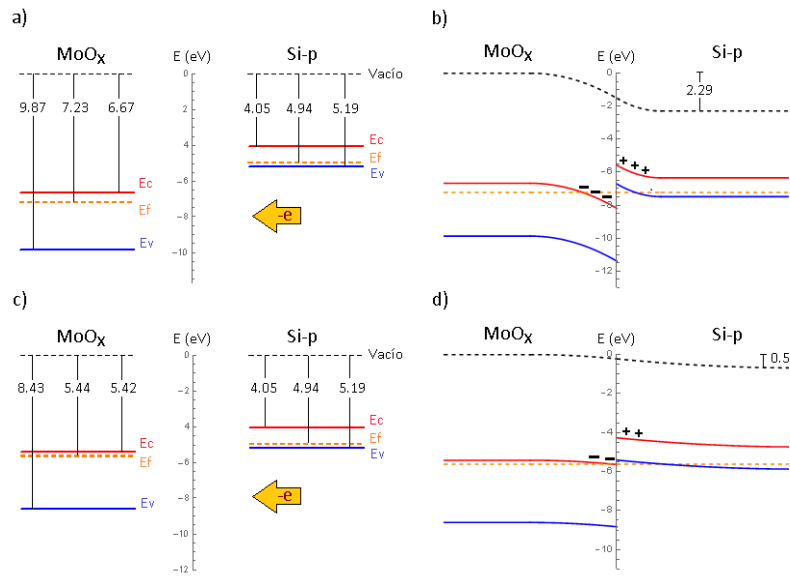


Figura 5.16. Diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de Si-p/MoO_x a), b) después del crecimiento y c), d) después de un proceso de reducción.

Por otro lado, en la Figura 5.17 se muestran las mediciones de I-V correspondientes a interfaces de Si-n/MoO_x antes y después de los tratamientos térmicos en atmósfera de Ar:H₂ (80:20) a temperaturas de 200°C y 300°C respectivamente. Como se logra apreciar de la figura, se obtuvo efecto fotovoltaico en estas interfaces, obteniéndose los mejores resultados luego del primer tratamiento térmico, especialmente en el caso de la película de MoO_x con espesor de 20 nm. En este caso, empleando la ecuación (1.15) se obtuvo una eficiencia de conversión máxima de 7.05 %, la cual se ve afectada por unos valores relativamente bajos del factor de llenado (FF = 0.25) y el voltaje de circuito abierto ($V_{OC} = 227$ mV). Pensamos que estos valores bajos se deban a una elevada resistencia serie derivada de la formación de un diodo Schottky en las interfaces de los contactos metálicos y a una baja resistencia paralelo debido a la fuga de portadores de carga en la interfaz Si-n/MoO_x.

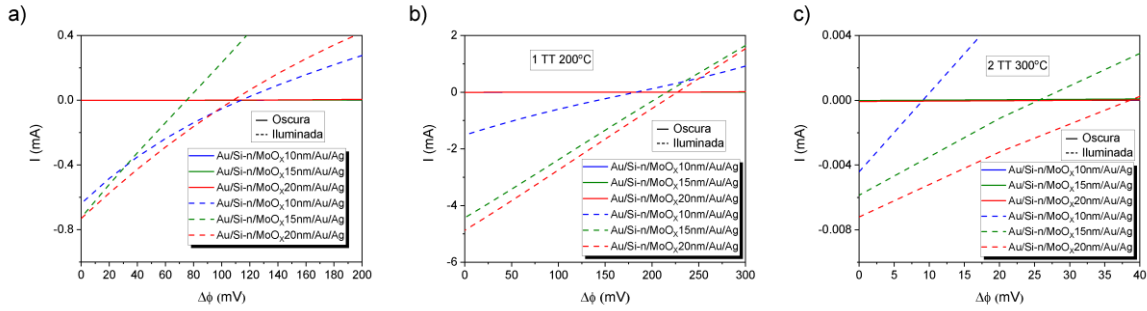


Figura 5.17. Mediciones de I-V correspondientes a interfaces de Si-n/MoO_x antes y después de dos tratamientos térmicos en Ar:H₂ (80:20) a temperaturas de 200 °C y 300°C durante 30 minutos. (20mA)

Ahora bien, de manera análoga a lo que realizamos en las interfaces Si-p/MoO_x simularemos un acoplamiento de bandas de energía en una interfaz Si-n/MoO_x. El Si-n empleado presenta una resistividad de 1-5 Ω cm, por lo que nuevamente empleando las curvas de solubilidad de impurezas en el silicio que se muestran en la Figura 5.15, se obtiene una concentración de impurezas dadoras de $1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y el nivel de Fermi se encontraría aproximadamente a 4.30 eV por debajo del nivel de vacío.

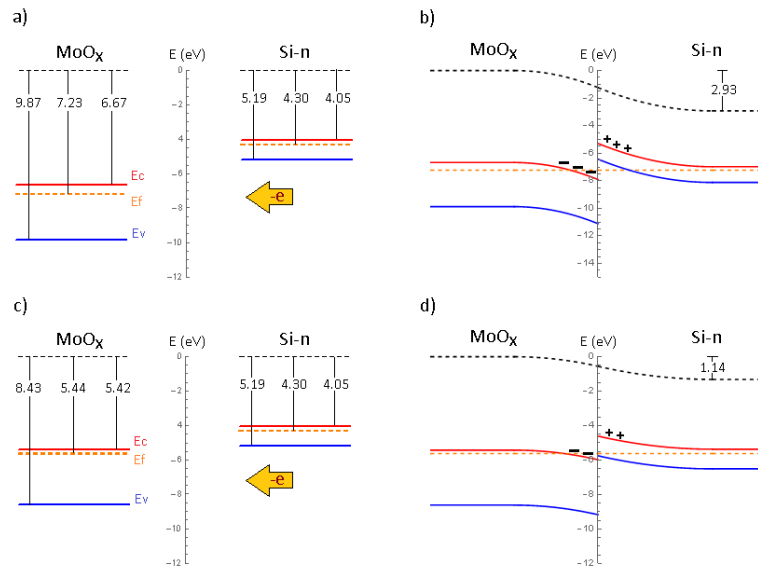


Figura 5.18. Diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de Si-n/MoO_x a), b) después del crecimiento y c), d) después de un proceso de reducción.

En la Figura 5.18 se muestran los diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de Si-n/MoO_x. Los diagramas de la Figura 5.18 a) y b) corresponden a películas de MoO_x obtenidas mediante evaporación empleadas en los diagramas de bandas de energía de la Figura 5.16 a) y b) [63]. Lo mismo ocurre con los diagramas de la Figura 5.18 c) y d), en los cuales se emplean películas de MoO_x luego de un proceso de reducción en un tratamiento térmico en alto vacío [60], mismas que fueron empleadas en la Figura 5.16 c) y d). En las interfaces empleamos el Si-n que utilizamos en nuestras interfaces obtenidas en el laboratorio con el objetivo de intentar justificar los resultados obtenidos anteriormente.

Como se logra apreciar en Figura 5.18 a) y b), hay una diferencia de 2.93 eV entre los niveles de Fermi de ambos materiales, por lo que pasaran electrones de la banda de conducción del Si-n a ocupar estados en el borde inferior de la banda de conducción del MoO_x, así como de estados de defectos próximos al nivel de Fermi provocados por vacancias de oxígeno, hasta que los niveles de Fermi queden nivelados de ambos lados. Esto provocaría un campo eléctrico que impide el paso de electrones desde el Si-n al MoO_x a la vez que permite el paso de huecos en dicho sentido. En este caso, el campo eléctrico extrae huecos del Si-n al MoO_x pasando electrones hacia el semiconductor el primero, donde los electrones son portadores de carga mayoritarios y tienen una menor probabilidad de recombinarse. Por otra parte, el MoO_x es también un semiconductor tipo n, sin embargo, al haber un potencial de contacto grande, la zona de carga espacial es mayor y esto indicaría que nuestras películas ultradelgadas quedarían completamente embebidas dentro la zona de carga espacial, por lo que los huecos extraídos desde el Si-n pasarían prácticamente sin recombinación a través de la película de MoO_x, acelerados por el campo eléctrico, pasando luego al contacto de oro, el cual forma una unión óhmica con nuestras películas de MoO_x, afirmación que puede ser corroborada en la Figura 5.19. Este comportamiento es el motivo por el cual observamos efecto fotovoltaico en nuestras interfaces de Si-n/MoO_x. Luego del tratamiento reductor, Figura 5.18 c) y d), se observa como disminuyó la diferencia energética entre los niveles de Fermi de ambos materiales, sin embargo, a diferencia que en la juntura Si-p/MoO_x, el potencial de contacto sigue siendo grande, ahora 1.14 eV, por lo que se mantiene el mismo comportamiento que antes del tratamiento térmico reductor. No obstante, ahora vemos una mejor alineación del borde de la banda de conducción y de los estados defectos de la película de MoO_x con el borde superior de la banda de valencia del Si-n luego de la desviación de las bandas en el equilibrio térmico. Esto pudiera justificar el hecho de que obtuviéramos un mejor efecto

fotovoltaico en la interfaz de Si-n/MoO_x de mayor espesor luego del primer tratamiento térmico reductivo en atmósfera de Ar:H₂ (80:20).

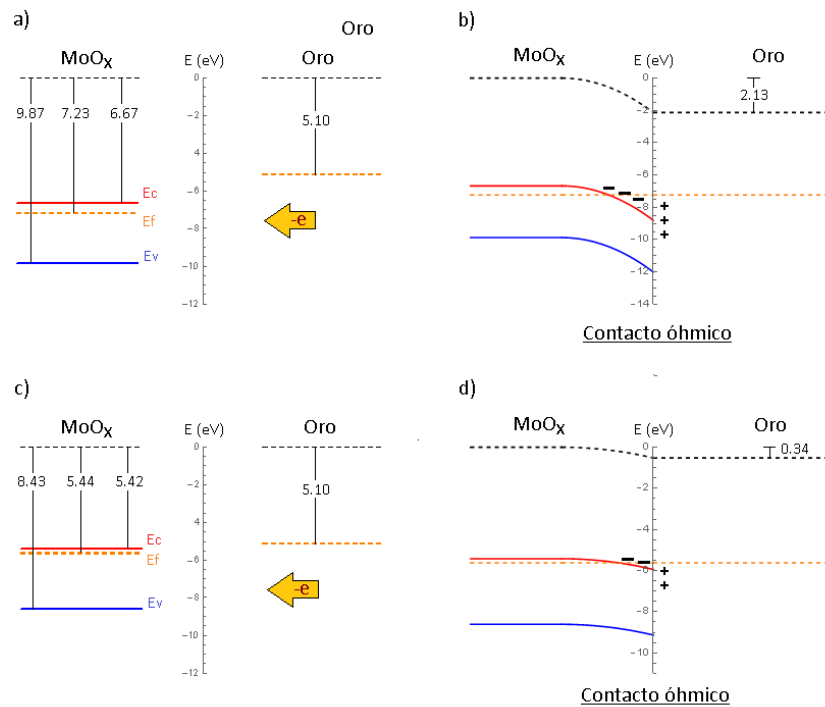


Figura 5.19. Diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de MoO_x/Oro a), b) después del crecimiento y c), d) después de un proceso de reducción. Contacto óhmico.

Finalmente, en la Figura 5.20 se muestran los diagramas de acoplamiento de bandas de energía correspondientes a interfaces de Si-n/Au y Si-p/Al. Tal como se puede apreciar de la figura, en ambos casos la interfaz se comporta como un diodo Schottky, o sea, presenta un comportamiento rectificador. En el caso de la interfaz Si-p/Al, vemos como ocurre una transferencia de electrones desde el metal hacia el semiconductor, de esta manera se crea un campo eléctrico que dificulta el paso de los huecos hacia el contacto metálico, añadiendo una gran resistencia serie. Esto concuerda con los resultados mostrados en la Figura 5.14, donde se tienen pendientes no tan pronunciadas como deberían ser en el caso de contar con un contacto óhmico metal-semiconductor. Para el caso de la interfaz Si-n/Oro, el Si-n le cede electrones al oro creándose un campo eléctrico que impide el paso de los electrones desde el semiconductor hacia el metal. Este resultado se encuentra en concordancia con la alta resistencia serie observada en las curvas de I-V de la Figura 5.17.

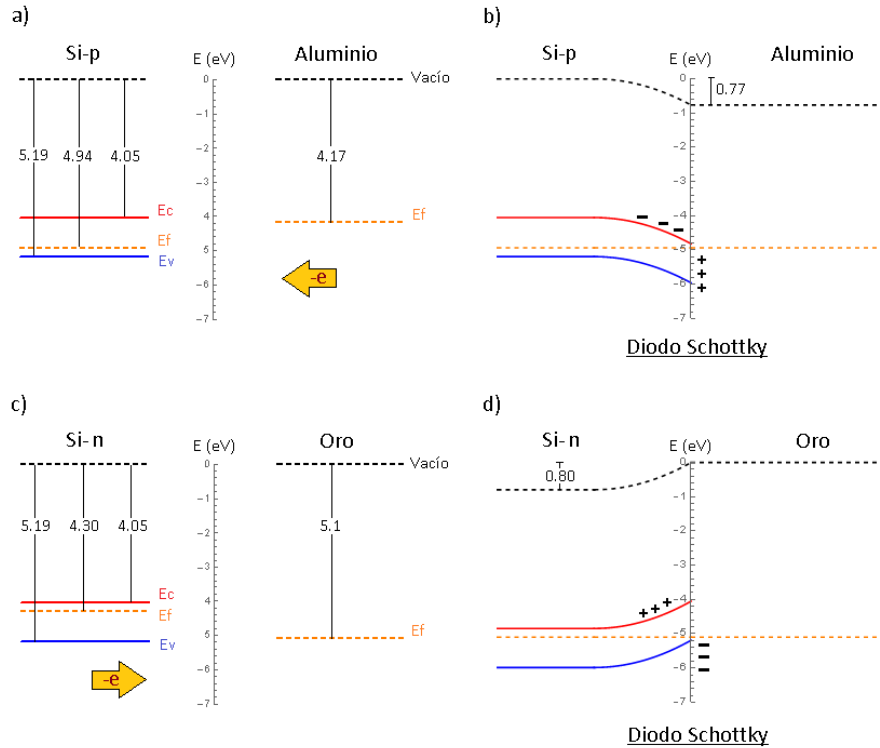


Figura 5.20. Diagramas de bandas de energía correspondientes a interfaces de a), b) Si-p/Al c), d) Si-n/oro. Diodo Schottky.

Una alternativa para mejorar los resultados obtenidos en las curvas de IV, sería reemplazar las interfaces Si-n/Au y Si-p/Al por interfaces de Si-n/Al y Si-p/Au respectivamente, de esta manera obtendríamos un contacto óhmico en ambos casos, disminuyendo la resistencia serie.

Conclusiones

Resumiendo, los principales resultados obtenidos del capítulo, tenemos primeramente que se lograron sintetizar y reproducir películas ultradelgadas de MoO_x con diferentes espesores tales como 10, 15 y 20 nm, mediante una técnica de crecimiento sencilla y de bajo costo como es el crecimiento mediante Sputtering DC. Esta técnica de crecimiento trae consigo las ventajas de que se puede tener control preciso del crecimiento de las películas, los crecimientos se realizan a bajas temperaturas y con un “bajo” vacío, por lo que no se necesitan equipamientos muy costosos, como grandes hornos o bombas de ultra-alto vacío. Además, el hecho de no emplearse altas temperaturas, estas películas pueden ser

implementadas sobre dispositivos fotovoltaicos de compuestos orgánicos sin que estos experimenten una fuerte degradación.

Las películas de MoO_x obtenidas con una menor velocidad de crecimiento (20 mA), presentan una menor rugosidad superficial y difractogramas de RX con picos de mayor intensidad que sus contrapartes crecidas a una mayor tasa de depósito (40mA). Además, las películas obtenidas con una mayor velocidad de crecimiento parecen ser ligeramente más gruesas y menos oxidadas que sus contrapartes obtenidas a una menor tasa de depósito (20 mA).

Por otra parte, las películas de MoO_x obtenidas, resultaron ser una mezcla de fases cristalinas tales como MoO_3 , Mo_4O_{11} y MoO_2 siendo la primera de ellas la predominante inmediatamente después del crecimiento. Después de los tratamientos térmicos en atmósfera reductora, comienzan a prevalecer paulatinamente las fases Mo_4O_{11} y MoO_2 sobre el MoO_3 , obteniéndose películas con una mayor conductividad eléctrica. Se observó que las películas más delgadas sufren mayor cambio en sus estados de oxidación durante los tratamientos térmicos.

Las películas de MoO_x obtenidas en el segundo experimento, empleando sustrato de cuarzo, presentan una brecha prohibida indirecta y un ancho de banda prohibida ~ 3 eV, el cual va disminuyendo paulatinamente con los tratamientos térmicos reductores, demostrándose la formación de fases secundarias interconectadas dentro de las películas.

Las películas de MoO_x depositadas sobre Si-p demostraron ser muy efectivas como capa selectiva y extractora de huecos. En este aspecto, los mejores resultados se obtuvieron en las películas sin tratamiento térmico y con menores espesores. Las películas crecidas con una menor velocidad (20 mA), demostraron arrojar mejores resultados que sus contrapartes (40 mA). Por otra parte, las películas de MoO_x depositadas sobre Si-n mostraron un efecto fotovoltaico significativo, obteniéndose valores de I_{sc} y V_{oc} de alrededor de 4.9 mA y 227mV respectivamente y una eficiencia de conversión de energía superior al 7%. Es válido destacar que estas interfaces no contaban con texturizado, capa antirreflejante, contacto metálico transparente que ayudara a recolectar portadores de carga de una mayor superficie en la muestra. En nuestro caso, el área efectiva era apenas el 3.9% del total de la superficie de la interfaz. Los mejores resultados fueron obtenidos en las películas de MoO_x crecidas con una menor velocidad de crecimiento (20 mA) luego de un tratamiento térmico a 200°C durante 30 minutos en atmósfera de Ar:H_2 (80:20). Particularmente, el

mejor desempeño se obtuvo en la interfaz con la película de óxido de molibdeno de 20 nm de espesor.

En las mediciones de I-V correspondientes a las interfaces de Si-n o p/MoO_x se observó una significativa resistencia serie, lo cual, luego del análisis del acoplamiento de bandas de energía se demostró que podría deberse en gran medida a la formación de diodos Schottky en las interfaces Si/metal del contacto posterior.

Bibliografía

- [1] C. Granqvist, Handbook of inorganic electrochromic, Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [2] K. Hinokuma, A. Kishimoto y T. Kudo, *J Elec Electrochem*, vol. 141, nº 4, p. 876–879, 1994.
- [3] S. Subbarayudu, V. Madhavi y S. Uthanna, «Growth of MoO₃ Films by RF magnetron sputtering: studies on the structural, optical, and electrochromic properties.,» *Condens Matter Phys*, p. 806374, 2013.
- [4] S. Walia, S. Balendhran, H. Nili, S. Zhuiykov, G. Rosengarten, Q. H. Wang, M. Bhaskaran, S. Sriram, M. S. Strano y K. Kalantarzadeh, «Transition metal oxides—thermoelectric properties.,» *Prog Mater Sci*, vol. 58, p. 1443–1489, 2013.
- [5] N. Dukstiene, D. Sinkeviciute y A. Guobiene, «Morphological, structural and optical properties of MoO₂ films electrodeposited on SnO₂ |glass plate,» *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, nº 4, p. 1106–1118, 2012.
- [6] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl y A. Kahn, «Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications,» *Adv. Mater.*, vol. 24, nº 40, p. 5408–5427, 2012.
- [7] S. Chuang, C. Battaglia, A. Azcatl, S. McDonnell, J. S. Kang, X. Yin, M. Tosun, R. Kapadia, H. Fang, R. M. Wallace y A. Javey, «MoS₂ p-type transistors and diodes enabled by high work function MoO_x contacts,» *Nano Lett.*, vol. 14, nº 3, p. 1337–1342, 2014.
- [8] C. Battaglia, S. M. d. Nicolas, S. D. Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif y A. Javey, «Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact,» *Appl. Phys. Lett*, vol. 104, nº 11, p. 113902, 2014.
- [9] A. Alsaif y M. Manal, «Tunable plasmon resonances in twodimensional molybdenum oxide nano flakes.,» *Adv Mater*, vol. 26, p. 3931–3937, 2014.
- [10] D. E. Diaz-Droguett, A. Zúñiga, G. Solorzano y M. V. Fuenzalida, «Electron beam-induced structural transformations of MoO₃ and MoO₃2x crystalline nanostructures.,» *J Nanopart Res.*, vol. 14, pp. 1-9, 2012.
- [11] H. T. Fleisch, F. Zajact, O. Schreiner y G. Mains, «An XPS study of the UV photoreduction of transition and noble metal oxides.,» *Appl Surf Sci*, vol. 26, 1986.
- [12] R. K. Grasselli, «Advances and future trends in selective oxidation and amoxidation catalysis.,» *Catal Today*, vol. 49, p. 141–153, 1999.
- [13] J. Haber y E. Lalik, «Catalytic properties of MoO₃ revisited.,» *Catal Today*, vol. 33, p. 119–137, 1997.

- [14] J. Bullock, A. Cuevas, A. Allen y A. Battaglia, «Molybdenum oxide MoOx: a versatile hole contact for silicon solar cells.,» *Appl Phys Lett*, vol. 105, p. 232109, 2014.
- [15] A. Alsaif y M. Manal, «High-performance field effect transistors using electronic inks of 2D molybdenum oxide nanoflakes.,» *Adv Funct Mater*, vol. 26, p. 91–100, 2016.
- [16] C. Chen, Y. Li y D. X. Tang, «Evidence of oxygen vacancy and possible intermediate gap state in layered a -MoO₃ single-crystal nanobelts.,» *Phys B Condens Matter*, vol. 481, p. 192–196, 2016.
- [17] S. McDonnell, A. Azcatl, R. Addou, C. Gong, C. Battaglia, C. Chuang, C. Cho, A. Javey y W. R., «Hole contacts on transition metal dichalcogenides: interface chemistry and band alignments.,» *ACS Nano*, vol. 8, nº 6, p. 6265–6272, 2014.
- [18] G. M. T, L. Chai, L. M. Helander, W. M. Tang y Z. H. Lu, «Transition metal oxide work functions: the influence of cation oxidation state and oxygen vacancies.,» *Adv Funct Mater*, vol. 22, nº 21, p. 4557–4568, 2012.
- [19] C. I. A, «Molybdenum oxides—from fundamentals to functionality.,» *Adv Mater*, vol. 29, p. 1701619, 2017.
- [20] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky y A. Kahn, «Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films.,» *Appl. Phys. Lett*, vol. 91, p. 123301, 2009.
- [21] L. Ding, S. P. Harvey, G. Teeter y M. I. Bertoni, «Operando XPS characterization of selective contacts: the case of molybdenum oxide for crystalline silicon heterojunction solar cells.,» *IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2016.
- [22] C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace y A. Javey, «Hole selective MoOX contact for silicon solar cells.,» *Nano Lett*, vol. 14, p. 967–971, 2014.
- [23] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen y C. Battaglia, «Molybdenum oxide MoOx: A versatile hole contact for silicon solar cells.,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 232109, 2014.
- [24] S. T. Sian y B. G. Reddy, «Stoichiometric amorphous MoO₃ films: a route to high performance electrochromic devices.,» *J Appl Phys*, vol. 98, p. 026104, 2005.
- [25] R. Sivakumar, R. Gopalakrishnan, M. Jayachandran y Sanjeeviraja, «Characterization on electron beam evaporated -MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature.,» *Curr Appl Phys*, vol. 7, p. 51–59, 2007.
- [26] V. C. Ramana y C. M. Julien, «Chemical and electrochemical properties of molybdenumoxide thin films prepared by reactive pulsed-laser assisted deposition.,» *Chem Phys Lett*, vol. 428, p. 114–118, 2006.

- [27] V. Nirupama y S. Uthanna, «Investigations on morphological and electrical studies of sputtered MoO₃ films.,» *J Mater Sci Mater Electron*, vol. 27, p. 3668–3674, 2016.
- [28] T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu y M. Nishibori, «Preparation of layered organic-inorganic nanohybrid thin films of molybdenum trioxide with polyaniline derivatives for aldehyde gases sensors of several tens ppb level.,» *Sens Actuators B*, vol. 28, p. 512–520, 2008.
- [29] M. Balaji, J. Chandrasekaran, M. Raja y S. Rajesh, «Structural, optical and electrical properties of Ru doped MoO₃ thin films and its P–N diode application by JNSpyrolysis technique.,» *J Mater Sci Mater Electron*, vol. 27, p. 11646–11658, 2016.
- [30] C. S. Hsu, C.-C. Chan, H.-T. Huang, C.-H. Peng y X.-C. Hsu, «Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films.,» *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 4839–4844, 2008.
- [31] W. C. Chang, X. Qi, J. C. Kuo, S. C. Lee, Ng, S. K y D. Chen, «Post-deposition annealing control of phase and texture for the sputtered MoO₃ films.,» *Cryst Eng Comm*, vol. 13, p. 5125–5132, 2011.
- [32] S. Hussain, M. A. Shehzad, D. Vikraman, M. F. Khan, J. Singh, D.-C. Choi, Y. Seo, J. Eom, W.-G. Lee y J. Jung, «Synthesis and characterization of large-area and continuous MoS₂ atomic layers by RF magnetron sputtering.,» *Nanoscale*, vol. 8, p. 4340–4347, 2016.
- [33] A. Domínguez, A. Dutt, O. Melo, L. Huerta y G. Santana, «Molybdenum oxide 2-D flakes: role of thickness and annealing treatment on the optoelectronic properties of the material.,» *J Mater Sci*, vol. 53, p. 6147–6156, 2018.
- [34] D. Cuevas y A. Yan, «Empirical determination of the energy band gap narrowing in highly doped n+ silicon,» *J. Appl. Phys.*, vol. 114, nº 4, p. 044508, 2013.
- [35] D. Cuevas y A. Yan, «Empirical determination of the energy band gap narrowing in p+ silicon heavily doped with boron,» *J. Appl. Phys.*, vol. 116, p. 194505, 2014.
- [36] S. Altermatt, Y. Steingrube, C. Yang, T. Sprodowski, S. Dezhdar, B. Koc, S. Veith, R. Herrman, K. Bock, J. Bothe, Schmidt y R. Brendel, «Highly predictive modelling of entire Si solar cells for industrial applications,» *Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009.
- [37] M. Taguchi, A. Yano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita y E. Maruyama, «24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer,» *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, nº 1, pp. 96-99, 2014.
- [38] M. S. K. Masuko, T. Hashiguchi, D. Fujishima, M. Kai, N. Yoshimura, T. Yamaguchi, Y. Ichihashi, T. Mishima, N. Matsubara, T. Yamanishi, T. Takahama, M. Taguchi, E. Maruyama y S. Okamoto, «Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell,» *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 4, nº 6, p. 1433–1435, 2014.

- [39] D. Zielke, A. Pazidis, F. Werner y J. Schmidt, «Organic-silicon heterojunction solar cells on n-type silicon wafers: The BackPEDOT concept,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 131, pp. 110-116, 2014.
- [40] J. Schmidt, V. Titova y D. Zielke, «Organic-silicon heterojunction solar cells: Open-circuit voltage potential and stability,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, nº 18, p. 183901, 2013.
- [41] S. Avasthi, W. E. McClain, G. Man, A. Kahn, J. Schwartz y J. C. Sturm, «Hole-blocking titanium-oxide/silicon heterojunction and its application to photovoltaics,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, nº 20, p. 203901, 2013.
- [42] J. Jhaveri, S. Avasthi, K. Nagamatsu y J. Sturm, «Stable lowrecombination n-Si/TiO₂ hole-blocking interface and its effect on silicon heterojunction photovoltaics,» *IEEE 40th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 2014.
- [43] J. Scarminio, A. Lourenco y A. Gorenstein, «Electrochromism and photochromism in amorphous molybdenum.,» *Thin Solid Films*, vol. 302, p. 66–70, 1997.
- [44] K. Prasad, A. Kubinski y P. Gouma, «Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection.,» *Sens Actuators B*, vol. 93, pp. 25-30, 2003.
- [45] G. Gretener, J. Perrenouda y L. Kranza, «Development of MoO_x thin films as back contact buffer for CdTe solar cells in substrate configuration.,» *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 193-197, 2013.
- [46] R. García-Hernansanz, E. García-Hemme, D. Montero, J. Olea, A. Prado, I. Mártil, J. Voz, L. G. Gerling, J. Puigdollers y R. Alcubilla, «Transport mechanisms in silicon heterojunction solar cells with molybdenum oxide as a hole transport layer .,» *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, vol. 8, pp. 61-65, 2018.
- [47] A. J. Molina-Mendoza, J. L. Lado, J. O. Island, M. A. Niño, L. Aballe, M. Foerster, F. Y. Bruno, A. López-Moreno, L. Vaquero-Garzon, H. S. J. vande Zant, G. Rubio-Bollinger, N. Agraït, E. M. Pérez, J. Fernández-Rossier y A. Castellanos-Gomez, «Centimeter-Scale Synthesis of Ultrathin Layered MoO₃ by van der Waals Epitaxy,» *Chem. Mater.*, nº 28, p. 4042–4051, 2016.
- [48] J. Tong, Y. Wan, Y. Cui, Y. Lim, N. Song y A. Lennon, «Solution-processed molybdenum oxide for hole-selective contacts on crystalline silicon solar cells.,» *Appl Surf Sci*, vol. 423, p. 139–146, 2017.
- [49] L. Gerling, S. Mahato, C. Voz, R. Alcubilla y J. Puigdollers, «Characterization of transition metal oxide/silicon heterojunctions for solar cell applications.,» *Appl Sci*, vol. 5, p. 695–705, 2015.
- [50] P. Wurfel, de *Physics of solar cells*, Weinheim, Wiley, 2005, p. 113–114.

- [51] J. Bullock, D. Yan, A. Cuevas, C. Samundsett y Y. Wan, «n- and p-type silicon solar cells with molybdenum oxide hole contacts,» *5th International Conference on Silicon Photovoltaics, Energy Procedia*, vol. 15, p. 446 – 450, 2015.
- [52] J. Bullock, C. Samundsett, A. Cuevas, D. Yan, Y. Wan y T. Allen, «Proof-of-Concept p-Type Silicon Solar Cells With Molybdenum Oxide Local Rear Contacts,» *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 5, nº 6, November 2015.
- [53] K. Gesheva, T. Ivanova y G. Bodurov, «Transition metal oxide films: Technology and “Smart Windows” electrochromic device performance.,» *Prog. Org. Coat.*, vol. 74, pp. 635-639, 2012.
- [54] Y. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Yan y K. Sun, «Synthesis of MoS₂ and MoO₂ for their applications in H₂ generation and lithium ion batteries: a review,» *Sci. Technol. Adv. Mater.*, nº 14, p. 043501, 2014.
- [55] Y. Guo y J. Robertson, «Origin of the high work function and high conductivity of MoO₃,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 222110., 2014.
- [56] H. Bubert y H. Jenett, *Surface and thin film analysis: Principles, instrumentation, application.*, British Librery, 2002.
- [57] Inzani, T. Grande, F. Vullum-Bruer y S. Selbach, «A van der Waals Density Functional Study of MoO₃ and Its Oxygen Vacancies.,» *J. Phys. Chem. C.*, vol. 120, p. 8959–8968, 2016.
- [58] B. V. Zeghbroeck, «Principles of Semiconductor Device,» 2011..
- [59] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Florence: Thomson Learning, 1976..
- [60] H. Ali, S. Koul, G. Gregory, J. Bullock, A. Javey, A. Kushima y K. Davis, «n Situ Transmission Electron Microscopy Study of Molybdenum Oxide Contacts for Silicon,» *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 216, nº 7, pp. 1800998-1800998, 2019.
- [61] D. J, J. Q. J. Cattin, J. Haschke, L. Antognini y C. Ballif, «23.5%-efficient silicon heterojunction silicon solar cell using molybdenum,» *Nano Energy*, vol. 7, p. 104495, 2020.
- [62] W. E. Beadle, J. C. C. Tsai y R. D. Plummer, *Quick Reference Manual for Silicon Integrated Circuit Technology*, New York: Wiley, 1985.
- [63] I. I, A. J. Turinske, Z. Bao y Y. Gao, «Work function recovery of air exposed molybdenum oxide thin films,» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 101, p. 093305, 2012.