

93074

UNIVERSIDAD NACIONAL 2
AUTÓNOMA DE MÉXICO 20j



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONALES Y DE
POSGRADO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
LABORATORIO DE ENERGÍA SOLAR
Maestría en Energía Solar

FALLA DE ORIGEN

DESARROLLO DE MATERIALES OPTO-ELECTRÓNICOS EN
FORMA DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE
IMPURIFICARON IN-SITU Y SERIGRAFÍA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRA EN ENERGÍA SOLAR (fotovoltaic)
P R E S E N T A (cd)
MARICELA OCAMPO MORENO



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Desarrollo de materiales optoelectrónicos en forma de películas delgadas por el método de impurificación *In-situ* y serigrafía.

por

Maricela Ocampo Moreno

Realizada en el Grupo de Fotovoltaicos
y finalizada en Marzo de 1995, de acuerdo a los
requerimientos para obtener el grado de
Maestra en Energía Solar

RESUMEN

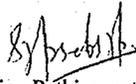
El objetivo de este trabajo fue desarrollar materiales optoelectrónicos en forma de películas delgadas por impurificación química *In-Situ* y mezclas ternarias de películas (MTP). Las películas que se analizaron son: CdS, CdO, CdS:Cu y ZnCdS. Su caracterización optoelectrónica se evaluó para su aplicación en estructuras de celdas solares, detectores de luz visible e infrarrojo (IR) y diodos emisores de luz (LED).

Las propiedades optoelectrónicas de las películas de CdS depositadas químicamente se modificaron por tratamientos post-depósito o impurificación química *In-Situ* con la finalidad de mejorarlas para su uso en dispositivos. La impurificación *In-situ* se hizo con la finalidad de cambiar al CdS a p-CdS:Cu.

El CdO es un material fotovoltaico que se considera tiene propiedades ópticas y electrónicas con útiles aplicaciones. La brecha de energía prohibida del CdO es de 2.45 eV y tiene alta transmitancia óptica. La preparación de películas conductoras transparentes de CdO con una técnica de bajo costo, se obtuvo por medio del depósito en baño químico de Cd(OH)₂ y hornéandose posteriormente para eliminar los hidróxidos, con la consecuente conversión del hidróxido de cadmio a óxido de cadmio. La brecha de energía de este material por la técnica empleada aquí es de 2.2 eV, con una alta transmitancia y baja reflectancia.

Recientemente se ha usado el MTP como una técnica de preparación de bajo costo para películas semiconductoras ternarias. En este caso se obtuvieron películas de ZnCdS de películas binarias de CdS:ZnCl₂ depositada por serigrafía y mezclada por medio de un tratamiento térmico a altas temperaturas, arriba de la temperatura de fusión de uno de los materiales.

Estas películas se caracterizaron por técnicas estructurales (rayos X), morfológicas (SEM), ópticas (reflectancia y transmitancia) y optoelectrónicas (fotorrespuesta corriente-tiempo (I-t), corriente-Voltaje (I-V), corriente-Temperatura (I-T). También se estudio la influencias de los parámetros de impurificación sobre las propiedades optoelectrónicas, estructurales y morfológicas de las películas para optimizarlas y obtener película de calidad adecuada para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.



Dr. Sebastian Pathiyamatton Joseph
Asesor de Tesis
Inv. Tit. A t.c.

*Con mucho cariño a mi sobrina Melissa
A Eduardo
A mi padre, Carlos
A mis hermanos Stanacio, Amador, Carlos, Mario
A mis hermanas Elizabeth, Ma. de la Luz e Ivonne
A la memoria de mi madre Aurelia*

Agradezco profundamente al Laboratorio de Energía Solar del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México por permitir realizar este trabajo de tesis dentro de sus instalaciones, muy especialmente al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph por la dirección de la misma y al coordinador de la Maestría en Energía Solar.

Agradecimientos

Deseo expresar mi agradecimiento al Doctor P.J. Sebastian del Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del IIM-UNAM por la dirección y valiosa cooperación, que hicieron posible este trabajo, a los integrantes del jurado: Hailin Hu, José Campos, Omar Solorza y especialmente a Antonio del Río por el tiempo dedicado a esta tesis y sus comentarios. De igual manera agradezco la colaboración de Oscar Gómez-Daza, José Campos y a los integrantes del grupo de fotovoltaicos, a Leticia Baños por su asistencia en los estudios de XRD, a José Guzmán por los análisis de SEM del IIM-UNAM. Quiero agradecer muy especialmente a Eduardo Lugo por su incalculable ayuda y apoyo. Igualmente quiero dar gracias a Miguel Robles por su colaboración en la edición de figuras en este trabajo y comentarios al mismo y a todos aquellos que involuntariamente he olvidado y que en diferentes aspectos me apoyaron para la elaboración de esta tesis.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1	
TEORÍA DE PELÍCULAS DELGADAS	4
1.1 Introducción	4
1.2 Películas Delgadas Semicondutoras	4
1.2.1 Propiedades de los Semiconductores	5
1.2.1.1 Movilidad	5
1.2.1.2 Efectos Cuánticos de Tamaño	9
1.2.2 Propiedades Ópticas	10
1.2.2.1 Reflexión y Transmisión en la Interfase	10
1.2.2.2 Películas Multicapas	11
1.2.2.3 Absorción Óptica	12
1.3 Fotoconductores	17
1.3.2 Fotoconducción en Películas Semicondutoras	19
1.3.2.1 Procesos de Activación	19
1.3.2.2 Fotoconductividad Debido a Impurezas	19
1.4 Celdas Solares Policristalinas de Película Delgada	20
1.4.1 Celdas Solares de Película Delgada	20
1.4.2 Mecanismo Fotovoltaico en Celdas Solares. Conversión Ideal	25
CAPITULO 2	
TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y TEORÍA DE MEDICIÓN	27
2.1 Introducción	27
2.2 Técnica Experimental de Depósito Químico (Crecimiento en Solución) de Materiales Semiconductores	28
2.2.1 Depósito Químico de CdS	28
2.2.2.1 Depósito Químico de CdO	29
2.2.2 Impurificación In-Situ por Depósito Químico	29
2.2.2.1 CdS:Cu por Depósito Químico	30
2.2.3 Serigrafía como Técnica de Depósito de Películas Semicondutoras	30
2.2.3.1 Depósito de Películas de ZnCdS por Serigrafía	32
2.3 Caracterización de las Películas	32
2.3.1 Caracterización Optoelectrónica	32

2.3.1.1 Mediciones de respuesta Corriente-Voltaje (I-V)	34
2.3.1.2 Medición de respuesta Corriente-Tiempo (I-t)	34
2.3.1.3 Mediciones de respuesta Corriente-Temperatura (I-T)	34
2.3.2 Caracterización Estructural y Morfológica	36
2.3.2.1 Difracción de Rayos X	36
2.3.2.2 Análisis de SEM	38
2.3.3 Caracterización Óptica	41
2.3.3.1 Brecha de Energía	42
CAPITULO 3	
ANÁLISIS DE RESULTADOS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS, CdS:Cu Y CdO POR DEPÓSITO QUÍMICO Y ZnCdS POR SERIGRAFÍA	43
3.1 Introducción	43
3.2 Depósito Químico	45
3.2.1 Sulfuro de Cadmio	45
3.2.1.1 Depósito Químico de las Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio	46
3.2.2 Resultados de las Películas de CdS Obtenidas por Depósito Químico	47
3.2.2.1 Influencia de la Concentración del Amonio, TEA y TU en la Morfología de las Películas	47
a) Influencia del NH ₃ en la Morfología de las Películas	48
b) Influencia del TEA en la Morfología de las Películas	48
c) Influencia del TU en la Morfología de las Películas	50
3.2.2.2 Estructura y Morfología y Transmitancia Óptica de las Películas	51
3.2.2.3 El efecto del Crecimiento en la Morfología de la Película	54
3.2.3 Efecto del Horneado sobre las Películas de CdS	56
3.2.3.1 Efecto del Horneado al Vacío en la Fotoconductividad y la Conductividad en la Oscuridad y el Decaimiento de la Fotocorriente	56
3.2.3.2 Influencia del Horneado en Aire sobre σ_p , σ_d , σ_p/σ_d , Decaimiento de la Fotocorriente y Propiedades Ópticas	58
3.2.4 Óxido de Cadmio	61
3.2.4.1 Resultados de las películas de CdO Obtenidas por Depósito Químico	61
3.2.4.2 Depósito Químico de la Películas Delgadas de Oxido de Cadmio	61
3.2.4.3 Estructura y Morfología y Transmitancia Óptica de las Películas	62
3.3 Impurificación In-Situ	66
3.3.1 p-CdS:Cu	66

3.3.1.1 Impurificación <i>In Situ</i> con Cu de Películas Delgadas de CdS Depositadas Químicamente	67
3.3.1.2 Influencia de la Concentración de los Iones de Cu en la Estructura de las Películas	67
3.4 ZnCdS por Serigrafía	71
3.4.1 Detalles Experimentales	72
3.4.2 Horneado y Sinterizado	72
3.4.3 Caracterización y Resultados	72
3.4.3.1 Caracterización Óptica, Eléctrica y Estructural	72
3.4.3.2 Caracterización de la fotocorriente y la influencia de RPF, tiempo y temperatura de sinterizado	76
CAPITULO 4	
CONCLUSIONES	82
REFERENCIAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.1 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a 0 K.	5
Figura 1.2 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.	6
Figura 1.3 Absorción óptica directa (a) una transición directa típica de la banda de valencia a la banda de conducción. El mínimo de energía para que ocurra la transición de la banda de energía prohibida E_g^d . (b) Variación de la constante de absorción óptica α con energía del fotón para una transición directa.	13
Figura 1.4 Absorción óptica indirecta (a) una transición indirecta típica de la banda de valencia a la banda de conducción. El mínimo de energía para que ocurra es la transición de la banda de energía prohibida $E_g^i - E_p$. (b) Variación de la constante de absorción óptica α con energía del fotón para una transición indirecta.	14
Figura 1.5 Fotoconductividad: (a) intrínseco; (b) y (c) fotoconducción debido a impurezas; (d) Luz cayendo sobre un fotoconductor que produce C pares electrón-hueco.	18
Figura 1.6 Esquema de una celda solar de película delgada de CdS (Barnett et al)	21
Figura 1.7 Diagrama de Bandas de Energía de una celda solar $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ (Burton et al)	21
Figura 1.8. Dependencia de la corriente de corto circuito sobre el tamaño del grano en CdS/CuInSe_2 . Dentro de la figura se muestra el diagrama de bandas de energía (Kazmerski et al)	22
Figura 1.9 Diagramas esquemáticos de varias estructuras de celdas solares de a-Si. (Carlson)	23
Figura 1.10 Configuración idealizada de una celda solar de película delgada (a) en equilibrio en la oscuridad y (b) bajo iluminación (Zse p 389).	24
Figura 1.11. Diagrama de banda de Energía de una celda solar unión $p-n$ bajo irradiación solar.	25
Figura 1.12. Circuito equivalente idealizado de una celda solar.	26
Figura 2.1 Esquema del equipo necesario para el depósito químico.	30
Figura 2.2. Dispositivo empleado para el depósito de películas por serigrafía.	31
Figura 2.3 Diagrama del sistema de adquisición, control y proceso automático de datos optoelectrónicos.	33
Figura 2.4 Geometría y configuración de los contactos de plata.	34
Figura 2.5 Diagrama del sistema de adquisición, control y proceso automático de datos optoelectrónicos. Mediciones de I-V e I-t.	35
Figura 2.6 Diagrama esquemático de la difracción de rayos X obtenida con la técnica de Laue	37
Figura 2.7 Representación de Bragg de una difracción de rayos X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl).	37
Figura 2.8. Diagrama esquemático mostrando los principales componentes de un microscopio de barrido electrónico (SEM).	39

Figura 2.9 (a) El haz de electrones rastreando una traza de lado l sobre el espécimen con una traza de lado L barrida sobre el CRT. (b) Las trazas también pueden verse como arreglos de fotografías de puntos.	40
Figura 2.10 Esquema de las señales que pueden emplearse en SEM	40
Figura 3.1 Amplificación de 100x para películas de CdS, la razón molar de Cd:NH ₃ es de (a) 1:17.28 y (b) 1:57.6 en el baño químico donde la razón molar de Cd:TEA:TU permanece en 1:3.75:1.	48
Figura 3.2 La morfología de las películas de CdS influenciadas por la concentración de TEA, que corresponden a razones molares del Cd:TEA de (a) 1:0.75, (b) 1:3.75 y (c) 1:5.625, con la razón molar de Cd:NH ₃ :TU (1:14.4:0.5) permaneciendo igual en todos los casos.	49
Figura 3.3 Microfotografías de CdS con cambio en la concentración de TU que corresponden a las razones molares de concentraciones (a) 1:1, (b) 1:2 y (c) 1:4 respectivamente. La razón molar en el baño de Cd:TEA:NH ₃ permaneció de 1:3.75:14.4	50
Figura 3.4 Espectros de XRD para una película de CdS (a) antes y (b) después de un tratamiento en ácido acético diluido. Estructura standard del CdS.	52
Figura 3.5 Micrografía con una amplificación de 100x en el límite de la región para (a) sin tratamiento y (b) tratada de la película correspondiente a la figura 4.	53
Figura 3.6 Transmitancia óptica de la película (a) antes y (b) después del tratamiento en ácido acético diluido.	53
Figura 3.7 Respuesta a la fotocorriente para las muestras de CdS (a) como se depositaron y (b) después de un tratamiento	54
Figura 3.8 Micrografías con una amplificación de 100x para las películas de CdS con tiempos de depósito de (a) 30 min, (b) 2, (c) 3, y (d) 6 horas y la temperatura del baño de 60 °C.	55
Figura 3.9 Amplificación SEM de 30000 x donde se observa: (a) una vista del plano y (b) de la sección transversal respectivamente de una película que alcanzó el espesor final.	56
Figura 3.10 Fotocorriente de películas delgadas de CdS horneadas al vacío. La curva CdS se observa también una película sin hornear.	57
Figuras 3.11 Fotorespuesta de películas delgadas de CdS depositadas químicamente y horneadas a diferentes temperaturas variando de 100 a 450 °C y el tiempo de horneado fue de 1 hora. En una atmósfera de aire.	59
Figura 3.12 Transmitancia óptica y el pico de absorción de una película de CdS con tratamiento térmico.	60
Figura 3.13 Patrones de XRD para una película de (a) Cd(OH) ₂ antes y (b) CdO después de hornearse a 400 °C.	62
Figura 3.14 Microfotografías (SEM) de las películas de (a) Cd(OH) ₂ (sin hornear) y (b) CdO (horneada a 300°C en una atmósfera de Argón).	63

Figura 3.15 Espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular en el intervalo de 350 a 2500 nm para las películas sin hornear de Cd(OH) ₂ y las horneadas de CdO.	63
Figura 3.16 El band gap (alrededor de 2.2 eV) de las películas de CdO calculado gráficamente de α^2 (coeficiente de absorción) contra $h\nu$.	64
Figura 3.17 Respuesta de la corriente en oscuridad a la temperatura de las películas calentado en una atmósfera de oxígeno.	65
Figura 3.18 Curvas de XRD de las películas delgadas de CdS no-impurificadas e impurificadas con Cu correspondiente a diferentes cantidades, entre 1 a 15 ml, de solución de CuCl ₂ usadas en el baño químico.	68
Figura 3.19 Curvas de transmitancia óptica (T) y la reflectancia especular (R) para películas de CdS no impurificada e impurificada con Cu.	69
Figura 3.20 Gráfica α^2 vs $h\nu$. De donde se obtiene el band gap de las películas de CdS (2.35 eV) y CdS:Cu (2 eV).	69
Figura 3.21 Fotorrespuesta de una muestra iluminada con luz de 600 Wm ² durante 150 s, con 100 s en la oscuridad, donde se observa el decaimiento de la fotocorriente.	70
Figura 3.22 Curvas de difracción de rayos X (XRD) para películas de CdS y ZnCl ₂ sinterizadas y recocidas con una relación (RPF) de 0.2.	73
Figura 3.23 Espectro de reflectancia difusa entre 190 y 810 nm para las películas de CdS:ZnCl ₂ sinterizadas y recocidas con RPF de 0.2.	74
Figura 3.24 Fotorespuesta (Ip/Id) de las películas de CdS:ZnCl ₂ recocidas a 400 °C durante 2 horas cada una.	75
Figura 3.25 Influencia del RPF sobre la estructura y las impurezas presentes en la película	76
Figura 3.26 Influencia del RPF sobre la fotorespuesta de la estructura CdS/ZnCdS	77
Figura 3.27 Efecto de la temp. de sinterizado sobre la fotorespuesta de la estructura CdS/ZnCd.	78
Figura 3.28 Fotorespuesta de la estructura de CdS/ZnCdS dependiendo del tiempo de sinterizado.	80
Figura 3.39 La estructura de banda de ZnCdS mostrando varios niveles de impurezas.	81
Figura 3.30 Fotorespuesta de una estructura CdS/ZnCdS fotodetectora.	81
Tabla 3.1. Razón de concentración molar de los diferentes baños químicos para el depósito de películas delgadas de CdS	47
Tabla 3.2. Parámetros de fotoconductividad y conductividad en la oscuridad de películas delgadas de CdS horneadas al vacío. (CdS corresponde a una película sin hornear).	58
Tabla 3.3 Parámetros de fotoconductividad y conductividad en la oscuridad de películas delgadas de CdS horneadas en aire (A corresponde a una película sin hornear).	60

INTRODUCCIÓN

El uso eficiente de energéticos, ha sido una de las principales preocupaciones de los gobiernos de muchos países, así como el desarrollo de fuentes no convencionales como medio alternativo de obtención de energía. Se busca que estas fuentes alternas de energía sean económicamente competitivas con las convencionales y no contaminantes del medio ambiente. Entre otras fuentes de energía no-convencional se encuentra la energía solar, que en las últimas décadas se han desarrollado programas de investigación de aprovechamiento de esta, logrando grandes avances.

Las celdas solares son dispositivos utilizados para el aprovechamiento de la energía solar, por lo que se han buscado materiales apropiados para la fabricación de dichas celdas solares. Y los semiconductores son materiales básicos para este objetivo, debido a sus propiedades optoelectrónicas.

El objetivo de este trabajo fue desarrollar materiales optoelectrónicos en forma de películas delgadas por impurificación química *In-Situ* y mezclas ternarias de películas (MTP). Las películas que se analizaron son: CdS, CdO, CdS:Cu y ZnCdS. Su caracterización optoelectrónica se evaluó para su aplicación en estructuras de celdas solares, detectores de luz visible e infrarrojo (IR) y diodos emisores de luz (LED).

CdS, ZnCdS y CuInSe₂ son unos de los más importantes materiales usados para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, principalmente los dos primeros. Sus propiedades optoelectrónicas son adecuadas para construir dispositivos como celdas

solares, detectores de luz visible e IR y LED's. CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂, ZnCdS/CuInSe₂, son las más eficientes estructuras de celdas solares policristalina (Ermer et al, 1993; Basol, 1988; Meyers, 1988; y Morris et al, 1992), en particular las estructuras de ZnCdS. Las estructuras de CdS y ZnCdS tienen también aplicaciones en detectores de luz visible e IR y LED y continúan siendo desarrolladas y estudiadas empleando varios métodos de preparación (Sebastian² et al, 1992). Generalmente estos materiales pueden depositarse usando las técnicas de evaporación térmica al vacío, espurreo magnético, depósito de evaporación química (CVD), rocío pirolítico, electrodeposición, depósito químico, serigrafía, etc. Cabe mencionar que las técnicas de depósito químico, serigrafía, electrodeposición son los métodos de preparación de películas más económicos y sencillos.

Las películas de CdS depositadas químicamente son casi estequiométricas por naturaleza. Sus propiedades optoelectrónicas se modificaron por tratamientos post-depósito (Sebastian et al^{1,2}, 1993) o impurificación química *In-Situ* con la finalidad de mejorarlas para su uso en dispositivos solares o de detección. Los tratamientos post-depósito modifican la estructura y crean superficies con defectos. Estos cambios alteran las propiedades físicas de la película. Es aconsejable impurificar las películas con impurezas tipo *n* o tipo *p* cuando se depositan (*In-Situ*) con la finalidad de modificar las propiedades optoelectrónicas para su posterior uso en los dispositivos deseados.

Las propiedades optoelectrónicas, de las películas de CdS depositadas químicamente, han sido modificadas para optimizar su uso en dispositivos, por medio de la impurificación de las mismas. La impurificación química *In-Situ* es una técnica adecuada para obtener películas de buena calidad para nuestros propósitos. En el presente trabajo se probó impurificar con diferentes iones metálicos; pero únicamente se obtuvieron resultados razonablemente buenos con los iones de Cu. Estas películas presentan posibilidades de aplicación en celdas solares y fotodetectores por su alta fotosensibilidad. Las películas se caracterizaron por técnicas estructurales y optoelectrónicas. También se estudio la influencias de los parámetros de impurificación sobre las propiedades físicas, estructurales y morfológicas de las películas manteniendo la idea de optimizarlas y obtener películas de calidad adecuada para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

Por otro lado, las películas conductoras transparentes de óxidos son bien conocidas por sus aplicaciones en diferentes dispositivos semiconductores (Champnes et al, 1981; Chu et al, 1983; Ishih et al, 1982). El CdO es un material que se considera tiene propiedades ópticas y electrónicas útiles para las aplicaciones fotovoltaicas. La brecha de energía prohibida del CdO es de 2.45 eV y su alta transmitancia óptica (Kocka y Konak, 1971; Sravani et al, 1992) lo hace adecuado para aplicaciones en celdas solares. Se han hecho grandes esfuerzos para obtener películas de CdO de baja resistencia por diversas

técnicas de depósito como rocío pirolítico, depósito físico por evaporación, erosión iónica, y otras (Sravani et al, 1992; Chu y Chu, 1990; Kunioka y Saki, 1968). Pero todas estas técnicas han producido películas de áreas relativamente pequeñas y con el inconveniente de ser costosas. La preparación de películas conductoras transparentes de CdO con una técnica de bajo costo, se puede hacer por medio del depósito en baño químico de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y posteriormente un horneado para eliminar los hidróxidos, con la consecuente conversión del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a CdO.

En la búsqueda de la aplicación óptima del ZnCdS para su uso en dispositivos optoelectrónicos se han depositado películas por varios métodos. Para estas películas generalmente se usa el método de depósito químico que es de bajo costo. Otro método de preparación igualmente de bajo costo es la mezcla térmica de películas (MTP) que recientemente se ha empleado con éxito para la formación eficiente de películas semiconductoras ternarias. Con esta técnica se obtuvieron películas de ZnCdS de películas binarias de $\text{CdS}:\text{ZnCl}_2$ depositada por serigrafía y mezclada por medio de un tratamiento térmico a altas temperaturas, arriba de la temperatura de fusión de uno de los materiales. Como finalmente se requieren las propiedades físicas de las películas de CdS, CdS:Cu, CdO y ZnCdS, se utilizaron diferentes métodos de caracterización.

La organización del trabajo es la siguiente: En el primer capítulo se proporcionan una introducción a los principios teóricos de las propiedades físicas de los materiales semiconductores, como son las propiedades ópticas, de transporte y morfológicas. Así como las propiedades que determinan sus posibles aplicaciones en celdas solares y fotoconductores.

En el capítulo dos se describen las técnicas experimentales que se emplearon en este trabajo para la obtención de las películas y los métodos de caracterización de las mismas.

El desarrollo experimental y análisis de resultados se presentan en el capítulo tres. Donde se muestran diagramas de difracción de rayos X, microfotografías de SEM, curvas de fotorrespuesta corriente-tiempo (I-t), corriente-Voltaje (I-V), corriente-Temperatura (I-T), transmitancia y reflectancia, etc. de las muestras de los materiales CdS, CdO, CdS:Cu y ZnCdS, que se obtuvieron.

Finalmente en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones de esta investigación que resultaron satisfactorias para nuestros objetivos, puesto que se logró obtener películas con características adecuadas para su aplicación en celdas solares y detectores de luz visible e IR. El trabajo presentado aquí ya ha sido publicado parcialmente (Ocampo¹ et al, 1993; Sebastian y Ocampo¹, Ocampo² et al, 1993; Sebastian y Ocampo², 1995; Ocampo y Sebastian¹, 1993; Ocampo y Sebastian², 1994; Sebastian³ et al, 1993).

TEORIA DE PELÍCULAS DELGADAS

1.1 Introducción

La gran importancia que los materiales semiconductores se debe a sus aplicaciones en dispositivos de estado sólido, que en la actualidad son primordiales para el desarrollo tecnológico. Las propiedades fotoconductoras de los semiconductores han sido bastante estudiadas por investigadores como Smith, Adams, Day, Hall, Gudden y Pohl entre otros (Chopra, 1969). Debido a esto se ha desarrollado un amplio campo de investigación tanto para la obtención del material semiconductor ya sea en forma de película, como en su forma volumétrica, también la búsqueda se ha dirigido hacia semiconductores intrínsecos como extrínsecos y/o combinaciones de ambos, por muchos métodos, sencillos o de tecnología sofisticada. Es en este capítulo donde se introduce un marco teórico sobre las propiedades de estos materiales en forma de película delgada, que son las de nuestro interés.

1.2 Películas Delgadas Semiconductoras

Los fenómenos de transporte superficiales tienen una fuerte influencia sobre las propiedades electrónicas de las películas semiconductores de $1 \mu\text{m}$ de espesor, en éstas la concentración de portadores puede llegar hasta $\sim 10^{18}/\text{cm}^3$. La importancia de dichos

fenómenos resultan del hecho de que, cuando ocurre un transporte a través de un espécimen delgado, los portadores están sujetos a efectos de dispersión por las fronteras superficiales además de la dispersión normal en el volumen. Esta dispersión adicional reduce la movilidad efectiva de portadores, con respecto al valor volumétrico.

1.2.1 Propiedades de los Semiconductores

Un semiconductor tiene una estructura de bandas de energía en donde la banda de valencia está completamente llena a la temperatura cero y está separada de otra, la banda de conducción, que se encuentra totalmente vacía. Esta estructura de banda de energía se ilustra esquemáticamente en la figura 1.1. En el cero absoluto el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas de energía parcialmente llenas. A temperaturas un poco más elevadas, algunos electrones de la banda de valencia pueden "saltar" a la banda de conducción, dejando estados vacíos (huecos) en la banda de valencia (McKelvey), ver figura 1.2 .

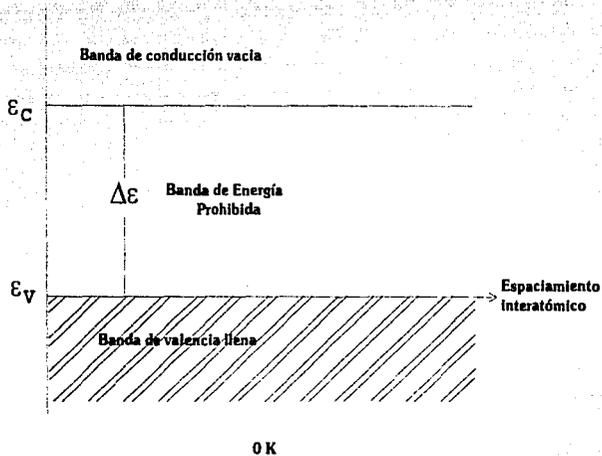


Figura 1.1 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a 0 K.

1.2.1.1 Movilidad

La movilidad μ de una partícula, se define como la magnitud de la velocidad promedio de arrastre por unidad de campo. El análisis del efecto del tamaño en semiconductores se modifica con respecto a los metales debido a la introducción de una característica de carga de espacio superficial y de aquí surge la barrera de potencial

(Schrieffer). La influencia de la cuantización del movimiento transversal de los portadores en las ecuaciones de transporte en semiconductores de película delgada ya se ha estudiado (Tavger).

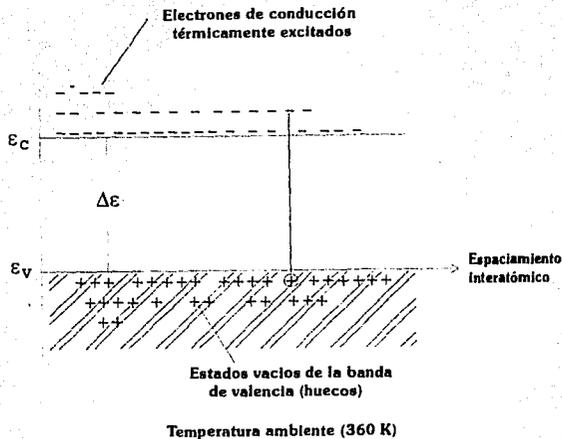


Figura 1.2 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

Para el análisis (Chopra, 1969), se considera un sistema de un portador, correspondiente a un semiconductor tipo-*n* (extrínseco) en forma de película delgada de espesor *t*, que se considera es comparable con la trayectoria libre media (t_{lm}) de los portadores. Se considera que los bordes de las bandas son planos continuos hasta la superficie, la densidad electrónica *n* es uniforme por toda la muestra e igual al valor volumétrico *n_B*. El efecto de dispersión superficial será introducido como un promedio de tiempo de colisión τ_s , con una dispersión volumétrica caracterizada por el tiempo de relajación τ_B , (generalmente $\sim 10^{-12}$ seg.). Si se considera que los procesos de dispersión volumétrico y superficial son aditivos, entonces el tiempo promedio de relajación τ_F para electrones en la película delgada está dado por (Chopra, 1969):

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_S} + \frac{1}{\tau_B} \quad (1.1)$$

Como una estimación de τ_S , se toma la distancia media *l* de un portador de la superficie dividida por la velocidad media unidimensional v_s , tal que (Chopra, 1969):

$$\tau_s = \frac{l}{v_z} = \frac{l}{l} \tau_n = \gamma \tau_n, \quad (1.2)$$

donde l es la tlm definida por $l = \tau_n v_z$ y $\gamma = l/l$. La tlm está dada por (Chopra, 1969):

$$l = \mu_n \frac{h}{e} \left(\frac{3}{8\pi} n_B \right)^{1/2}, \quad (1.3)$$

donde μ_n es la movilidad de los portadores en todo el volumen, e es una unidad de carga eléctrica y h es la constante de Planck. Para $\mu_n = 1000 \text{ cm}^2/\text{V-seg}$ y $n_B = 10^{18}/\text{cm}^3$, el valor de l es $\sim 200 \text{ \AA}$ y es típico de películas delgadas semiconductoras (Chopra, 1969).

La movilidad promedio del electrón μ_F está dada como $\mu_F = e\tau_F/m^*$, análogamente para la movilidad de volumen $\mu_B = e\tau_n/m^*$, donde m^* es la masa efectiva. Usando la ecuación (1.1) y (1.2), se obtiene:

$$\mu_F = \frac{\mu_B}{1 + \gamma}, \quad (1.4)$$

La movilidad promedio, disminuye cuando decrece el espesor de la película, mientras que si $\gamma \gg 1$, μ_F tiende a su valor volumétrico. La ecuación (1.4) es válida para i) películas delgadas en la aproximación de bandas planas, e ii) Para películas suficientemente delgadas de tal forma que l sea pequeña comparada con la longitud efectiva de Debye L_D , que está dada (Chopra, 1969) para un semiconductor por

$$L_D = \left[\frac{4\pi\epsilon kT}{e^2(n_B + p_B)} \right]^{1/2}, \quad (1.5)$$

Aquí ϵ es la constante dieléctrica, y n_B y p_B son las densidades de portadores negativos y positivos respectivamente. Para $n_B = 10^{16}/\text{cm}^3$, $p_B = 0$ y $\epsilon = 10$ el valor de L_D es $\sim 350 \text{ \AA}$. El caso (ii) se alcanza porque el potencial en películas ultra finas ($l \ll L_D$) será esencialmente constante a pesar del potencial superficial V_s . Sin embargo, la densidad de electrones uniforme considera un valor de n_B para $V_s = 0$ (aproximación de banda plana) diferente de n_B para $V_s \neq 0$ (bandas no periódicas).

El recíproco de τ_s expresa la probabilidad de que un electrón se disperse por la superficie por unidad de tiempo. Ya que p el coeficiente de dispersión, es la probabilidad de que un electrón sea reflejado especularmente, solo una fracción $(1-p)$ de los electrones será dispersado difusamente, i.e. con una pérdida de memoria, tal que $1/\tau_s$ deba reemplazarse por $(1-p)/\tau_s$. Esto es equivalente a reemplazar l en la ecuación (1.2) por $l(1-p)$. La movilidad promedio (ecuación 1.4) será entonces (Chopra, 1969):

$$\mu_F = \frac{\mu_B}{1 + \frac{(1-p)}{\gamma}} \quad (1.6)$$

En películas gruesas ($t \gg L_D$), el transporte de portadores está dominado por el efecto del tamaño a causa de la carga de espacio superficial. Se esperaría que la movilidad superficial esté determinada por el tamaño de la curva de la banda (Caída de potencial superficial) y el cociente l/L_C , donde L_C es la distancia efectiva de carga de la superficie al centro del espacio de carga. El parámetro L_C está relacionado con L_D por $L_C = (|v_s|/F_S)L_D$, donde $v_s = eV_S/2kT$ es el valor normalizado de la caída de potencial superficial V_S , k es la constante de Boltzman, y F_S es una función de distribución espacio-carga, la cual decrece rápidamente con el incremento del valor de v_s , para v_s pequeños (bandas planas) $L_C \sim L_D$.

Con la acumulación de capas y barreras de potencial simétricas en las dos superficies, los portadores pueden considerarse como si se movieran en una película delgada con una superficie $z=0$, una dispersión difusa y la otra en $z=L_C$, una reflectancia especular. La energía cinética de los electrones se incrementa porque el potencial de superficie V_S , termina con su caída. Tomando esto en cuenta, la movilidad superficial de los electrones está dada (Chopra, 1969) por:

$$\mu_s = \frac{\mu_B}{1 + (l/L_C)(1 + v_s)^{1/2}} \quad (1.7)$$

La misma relación se obtiene para huecos cambiando el signo de v_s . Si la reflexión de electrones es parcialmente especular, L_C sería reemplazada por $L_C/1-p$, así que (Chopra, 1969):

$$\mu_s = \frac{\mu_B}{1 + (l/L_C)(1-p)(1 + v_s)^{1/2}} \quad (1.8)$$

Por lo que μ_s está en función de la disminución de la altura de la barrera. Nótese que $\mu_s/\mu_B \rightarrow 1/(1+(l(1-p)))L_C$ como $v_s \rightarrow 0$ (i.e. no hay curvas en la banda).

La expresión (Chopra, 1969) para la conductividad de películas delgadas en la aproximación de banda plana es:

$$\sigma_F = en_B \mu_B \left(1 - \frac{3l}{8\gamma} \sin^4 \theta_0 \right) \quad (\gamma \gg t), \quad (1.9)$$

y

$$\sigma_F = en_H \mu_H \left[\frac{2}{3} \cos \theta_0 \left(1 - \frac{\cos^2 \theta_0}{3} \right) \right] \quad (\gamma \ll t), \quad (1.10)$$

Donde se introduce una condición de frontera, tal que los portadores incidentes en ángulos menores que θ_0 a la superficie normal están dispersos difusamente y todo lo que incide a ángulos mayores son reflejados especularmente (Parrot, Chopra, 1969).

1.2.1.2 Efectos Cuánticos de Tamaño

Los efectos cuánticos de tamaño (Chopra, 1969; Sebastian, 1990) aparecen en películas semiconductoras y semimetales cuando sus espesores son comparables o más pequeños que el tlm y la longitud de onda efectiva de de Broglie de los portadores. A causa del espesor finito de una película, la componente transversal del cuasi-momentum es cuantizado. Consecuentemente, los estados del electrón consideran cuasi-discretos los valores de la energía en una película delgada. La cuantización de estos niveles serán evidentes solo si el espacio ΔE entre las subbandas es mayor que la anchura de la subbanda es del orden de kT debido a la dispersión térmica, y del orden de \hbar/τ_B debido a los diversos mecanismos de dispersión. La anchura es pequeña para películas de espesor $t \sim 1000 \text{ \AA}$ y un portador de masa efectiva $m^* \sim 0.01 m_e$, cuando la movilidad de bulto excede $10^3 \text{ cm}^2/\text{V-seg}$.

Como un resultado de la cuantización, el fondo de la banda de conducción y el tope de la banda de valencia están separados por una cantidad adicional ΔE . Una estimación de ΔE está dado por (Chopra, 1969):

$$\Delta E \approx \frac{\hbar^2}{8m^*t^2}, \quad (1.11)$$

Para obtener esta relación se consideró un semiconductor degenerado obedeciendo una ley de dispersión cuadrática ($\Delta E = p^2/2m^*$), y además portadores en movimiento libre paralelo a la superficie de la película. Hacia arriba de ΔE puede tener un efecto profundo sobre las propiedades eléctricas y ópticas de un material que en el volumen tiene un traslape comparable entre la conducción de las bandas de valencia. Esta condición se puede satisfacer por semimetales como el Bi y el Sb.

Cuando las condiciones para la ocurrencia de los efectos cuánticos de tamaño se satisfacen, se puede demostrar (Tavger y Demikhovskii, 1967; Chopra, 1969) que todas las propiedades de transporte exhiben comportamientos oscilatorios como función del espesor de la película con un periodo:

$$\Delta t = \frac{h}{\sqrt{8m^* \zeta}}, \quad (1.12)$$

donde $1/m^* = 1/m_c^* + 1/m_h^*$ y $\zeta = (\zeta)_c + (\zeta)_h$. Los subíndices de e y h corresponden a electrones y huecos y las ζ 's corresponden a las energías de Fermi.

1.2.2 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de películas delgadas se puede desarrollar de un tratamiento derivado de la teoría electromagnética (Stratton, 1941) donde el problema de la determinación de la reflectancia, transmitancia y absorbancia de una sola película o películas multicapas se reduce básicamente a la solución del problema de valores de frontera, la determinación de las amplitudes de los vectores en las interfaces alcanzadas por una onda de luz incidente con ciertas características.

1.2.2.1 Reflexión y Transmisión en la Interface

Si un haz de luz incide en un ángulo ϕ_1 en la interface η_1/η_0 separando en medio de índices de refracción η_1 y η_0 y es reflejado en un ángulo ϕ_0 en el segundo medio, entonces los cocientes de amplitud entre los haces incidente/reflejado (r_i) y transmitido/incidente (\hat{i}_i) están dadas por las siguientes relaciones (Chopra, 1969):

$$r_{ip} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1}, \quad (1.13)$$

$$r_{is} = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1}, \quad (1.14)$$

$$\hat{i}_{ip} = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_0}, \quad (1.15)$$

$$\hat{i}_{is} = \frac{2n_1 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_1 + n_0 \cos \phi_0}. \quad (1.16)$$

Estos cocientes son llamados coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de Fresnel para componentes plano-polarizadas en que el vector eléctrico dirigido es paralelo (p) y perpendicular (s) al plano incidente. La ecuación (1.13) y (1.14) se pueden re-escribir usando la ley de Snell $n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1$. Para incidencia normal, estas ecuaciones se simplifican ya que la distinción entre los planos de polarización desaparece.

La reflectancia R de una interface se define como el cociente de la energía reflejada entre la energía incidente. Ya que el haz incidente y reflejado están en el mismo medio (Chopra, 1969):

$$R_p = R_s = r_p^2 = r_s^2. \quad (1.17)$$

Similarmente, la transmitancia T puede definirse como el cociente de la energía incidente entre la transmitida. Pero aquí los dos haces se encuentran en medios diferentes, así que:

$$T_p = \frac{n_0}{n_1} \hat{t}_p^2, \quad (1.18)$$

y

$$T_s = \frac{n_0}{n_1} \hat{t}_s^2. \quad (1.19)$$

Para incidencia normal en la interface n_1 / n_0 ,

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2, \quad (1.20)$$

y

$$T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_1 + n_0)^2}. \quad (1.21)$$

Si el sustrato es un medio absorbente, el índice de refracción n_0 se reemplaza por $n = n_0 - ik_0$, donde k_0 es el coeficiente de extinción, así que:

$$R_p = R_s = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k_0^2}{(n_1 + n_0)^2 + k_0^2}. \quad (1.22)$$

Las películas en general, muestran un comportamiento anisotrópico. El tratamiento teórico para estas películas es muy complejo, y generalmente no existe un método sencillo para evaluar directamente su comportamiento.

1.2.2.2 Películas Multicapas

Una película delgada multicapas es una combinación finita de capas simples con diferentes constantes ópticas y espesores. Debido a la amplia variedad de aplicaciones ópticas de películas delgadas basadas en películas delgadas multicapas, el cálculo de propiedades de reflexión, transmisión y absorción de una multicapas como función de la longitud de onda de luz para cualquier ángulo arbitrario de incidencia se han desarrollado

La reflectancia R de una interface se define como el cociente de la energía reflejada entre la energía incidente. Ya que el haz incidente y reflejado están en el mismo medio (Chopra, 1969):

$$R_p = R_s = r_p^2 = r_s^2. \quad (1.17)$$

Similarmente, la transmitancia T puede definirse como el cociente de la energía incidente entre la transmitida. Pero aquí los dos haces se encuentran en medios diferentes, así que:

$$T_p = \frac{n_0}{n_1} \hat{t}_p^2, \quad (1.18)$$

y

$$T_s = \frac{n_0}{n_1} \hat{t}_s^2. \quad (1.19)$$

Para incidencia normal en la interface n_1 / n_0 ,

$$R_p = R_s = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2, \quad (1.20)$$

y

$$T_p = T_s = \frac{4n_0n_1}{(n_1 + n_0)^2}. \quad (1.21)$$

Si el sustrato es un medio absorbente, el índice de refracción n_0 se reemplaza por $n = n_0 - ik_0$, donde k_0 es el coeficiente de extinción, así que:

$$R_p = R_s = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k_0^2}{(n_1 + n_0)^2 + k_0^2}. \quad (1.22)$$

Las películas en general, muestran un comportamiento anisotrópico. El tratamiento teórico para estas películas es muy complejo, y generalmente no existe un método sencillo para evaluar directamente su comportamiento.

1.2.2.2 Películas Multicapas

Una película delgada multicapas es una combinación finita de capas simples con diferentes constantes ópticas y espesores. Debido a la amplia variedad de aplicaciones ópticas de películas delgadas basadas en películas delgadas multicapas, el cálculo de propiedades de reflexión, transmisión y absorción de una multicapas como función de la longitud de onda de luz para cualquier ángulo arbitrario de incidencia se han desarrollado

varias formulaciones matemáticas aplicables únicamente mediante el uso de sistemas digitales computarizados.

1.2.2.3 Absorción Óptica

La absorción óptica intrínseca de un fotón a través de la banda de energía prohibida de un semiconductor es el proceso de absorción óptica predominante en una celda solar. La absorción óptica por bordes en estados localizados en la banda de energías prohibidas puede afectar el transporte de carga, pero produce corrientes netas despreciables ya que los coeficientes de absorción asociados con absorción extrínseca son muchos órdenes de magnitud menores que para procesos intrínsecos.

La magnitud de absorción se describe en términos de una constante de absorción $\alpha(\lambda)$, que está en función de la longitud de onda de la luz. Si un flujo de fotones $\Gamma_0(\lambda)$ se presenta en $x = 0$ en el medio absorbente, entonces

$$\Gamma(\lambda, x) = \Gamma_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)x]. \quad (1.23)$$

El flujo Γ puede medirse en unidades de fotones $\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$ o en mWcm^{-1} . La velocidad de generación de portadores $G(x)$ por absorción óptica es:

$$G(\lambda, x) = -d\Gamma(\lambda) = \alpha(\lambda)\Gamma(\lambda, x)dx. \quad (1.24)$$

Para longitudes de onda de interés, α está en el intervalo de 10^3 - 10^5 cm^{-1} .

Hay dos tipos de procesos de absorción óptica intrínseca principal involucradas en determinar α , estos son llamadas absorción *directa* e *indirecta*. (Fahrenbruch y Bube 1983). La absorción óptica directa (ilustrada en la figura 1.3(a)) es un proceso de primer orden que involucra al fotón absorbido y puede representarse aproximadamente por una línea vertical en una gráfica de energía contra longitud de onda. La absorción de transición conserva la energía tal que $\Delta E = h\nu$ (donde $h\nu$ es la energía del fotón), si no hay cambio en k entre los estados inicial y final excepto por el pequeño momentum del fotón. La variación esperada de α con la energía del fotón cerca de la energía mínima para absorción E_g^d está dado por

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g^d)^{1/2}, \quad (1.25)$$

donde C es una constante. Como se indica en la figura 1.3(b) la gráfica de α^2 como una función de $h\nu$ produce una línea recta para absorción directa, con una intersección sobre el eje de la energía del fotón igual al tamaño de la banda de energía prohibida del material. Al principio de una absorción óptica directa, la absorción constante α aumenta rápidamente con el incremento de la energía del fotón para valores en el intervalo de 10^4 - 10^6 cm^{-1} . Para energías cuánticas (de los fotones) mayores, la absorción constante permanece alta y varía

sólo suavemente con la energía del fotón, dependiendo de los estados de transición sobre la base de la banda de conducción o bandas más altas.

Para semiconductores degenerados, los estados cerca de la base de la banda de conducción están llenos, permitiendo transiciones solo a estados en o sobre los niveles de Fermi degenerados. La aparente brecha de energía directa está recorrida a energías mayores E_g^d .

$$E_g^d = E_g^i + \left(\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \right) (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.26)$$

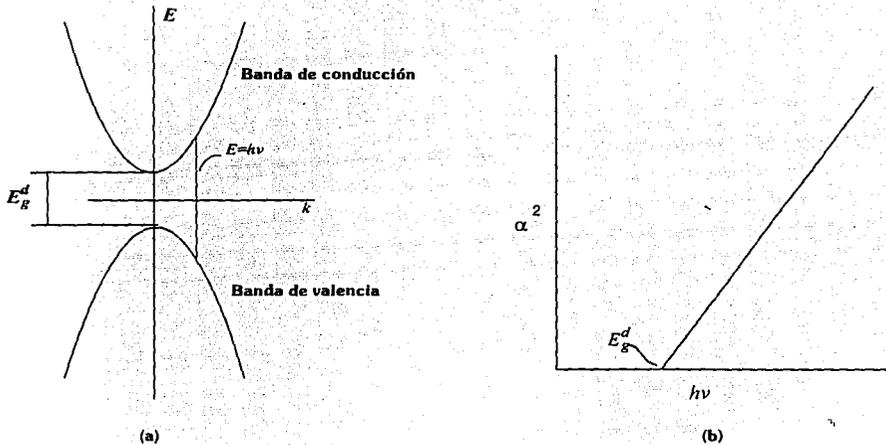


Figura 1.3 Absorción óptica directa (a) una transición directa típica de la banda de valencia a la banda de conducción. El mínimo de energía para que ocurra la transición de la banda de energía prohibida E_g^d . (b) Variación de la constante de absorción óptica α con energía del fotón para una transición directa.

Una transición óptica indirecta, figura 1.4(a), es un proceso de segundo orden involucrando la absorción de un fotón y simultáneamente absorbe o emite un fonón, que ocurre cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia tienen diferentes valores de vector de onda k . La absorción de transición conserva la energía que requiere que $\Delta E = \hbar\nu \pm E_\beta$, donde E_β es la energía del fonón y el cambio en k entre los estados inicial y

final Δk es igual al valor de k del fonón involucrado. La variación esperada del coeficiente de absorción indirecto α está dado por (Smith 1968)

$$\alpha_i = \frac{C}{(E_g^i)^2} \left\{ \frac{(h\nu - E_g^i - E_p)^2}{1 - \exp(-E_p/kT)} + \frac{(h\nu - E_g^i + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} \right\} \quad (1.27)$$

para $h\nu > E_g^i + E_p$,

$$\alpha_i = \frac{C}{(E_g^i)^2} \left\{ \frac{(h\nu - E_g^i + E_p)^2}{\exp(E_p/kT) - 1} \right\} \quad (1.28)$$

para $E_g^i - E_p < h\nu \leq E_g^i + E_p$

$$\alpha_i = 0 \quad (1.28)$$

para $h\nu \leq E_g^i - E_p$

y C es esencialmente constante.

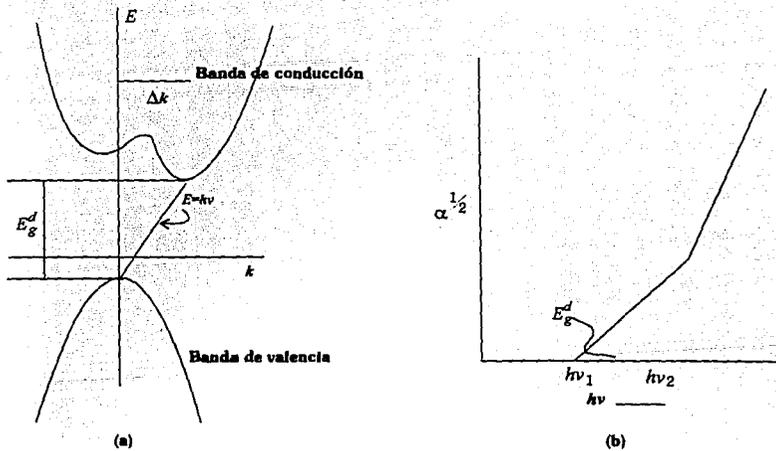


Figura 1.4 Absorción óptica indirecta (a) Transición óptica indirecta típica de la banda de valencia a la banda de conducción. La energía mínima para que la absorción ocurra es la brecha de energía indirecta ($E_g^i - E_p$). (b) La variación de la constante de absorción α con energía del fotón para una transición indirecta.

La energía del fotón es tal que si se gráfica $\alpha^{1/2}$ como función de la energía del fotón, se encuentran dos segmentos de líneas rectas como se observa en la figura 1.4(b). Un segmento de la línea con intersección en $h\nu_2$ sobre el eje de la energía del fotón corresponde a la emisión del fonón, mientras que la otra línea con intersección en $h\nu_1$ corresponde a la absorción de un fonón. La brecha de energía indirecta E'_i y la energía del fonón involucrada puede obtenerse de las intersecciones:

$$E'_i = \frac{1}{2}(h\nu_1 + h\nu_2) \text{ y } E'_e = \frac{1}{2}(h\nu_1 - h\nu_2). \quad (1.29)$$

La absorción de la radiación ocurre principalmente en el medio. La intensidad de la radiación generalmente se alterna en un forma exponencial del tipo e^{-Kx} , donde K es el coeficiente de absorción y está relacionado con la parte imaginaria k del índice de refracción por $K = 4\pi k/\lambda$. La absorción es un fenómeno de interés fundamental debido a su relación con la dinámica de los electrones y iones del medio bajo la influencia de radiación electromagnética. Un medio absorbente se caracteriza por una constante dieléctrica compleja $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = 1 + 4\pi\alpha$, y un índice de refracción complejo $n - ik$. Donde α es la suma de las polarizabilidades resultantes de los portadores libres y portadores de enlace, transiciones interbandas, etc. Siguiendo las ecuaciones de Maxwell que $(n - ik)^2 = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ (para el caso del electrón libre) de tal forma que (Chopra, 1969)

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ y } \epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (1.30)$$

donde ω es la frecuencia angular de la luz incidente y σ es la conductividad eléctrica (Chopra, 1969).

Si la absorción primeramente es debido a electrones libres o de conducción, como en el caso de metales, la teoría de Drude (Garbuny, 1965) llega a la siguiente relación para la constante dieléctrica en términos de la constante óptica.

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2}, \quad (1.31)$$

y

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{\omega_p^2 \omega_0}{\omega(\omega^2 + \omega_0^2)}, \quad (1.32)$$

donde

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n_0 e^2}{m} \right)^{1/2}, \quad (1.33)$$

Aquí ω_p es la frecuencia del plasma de oscilaciones colectivas del electrón libre, en el espacio libre, y

$$\omega_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{n_e e^2}{m^* \sigma} \quad (1.34)$$

Y ω_0 es la frecuencia de Lorentz-Sommerfeld de un gas de electrón-libre (metal) de conductividad σ y m^* es la masa efectiva y n_e la densidad de los electrones.

A lo largo de la longitud de onda en el lejano infrarrojo, $\epsilon_1 \rightarrow 0$ y $\epsilon_2 \rightarrow \infty$, entonces

$$n = k = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{2}} = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\omega}} \quad (1.35)$$

Esta relación se espera sea válida cuando $\omega < \omega_0$ ($\omega\tau_0 < 1$) se satisface. La longitud de onda correspondiente para metales típicamente es ~ 10 a $20 \mu\text{m}$. En este intervalo espectral, de una superficie metálica en aire, la reflectancia es:

$$R = 1 - \left(\frac{2\omega}{\pi\sigma} \right)^2, \quad (1.36)$$

que es la relación de Hagen-Rubens (Chopra, 1969).

Si la absorción se debe a los electrones de enlace con que una frecuencia natural de vibración de ω_n puede asociarse, se puede mostrar que:

$$\epsilon_1 = 1 + \omega_p^2 \frac{\omega_n^2 - \omega^2}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2 \omega^2} \quad (1.37)$$

y

$$\epsilon_2 = \omega_p^2 \frac{\omega_0 \omega}{(\omega_n^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2 \omega^2} \quad (1.38)$$

Se puede ver que hay un máximo en ϵ_2 en la absorción cuando $\omega = \omega_n$. Esta banda de absorción ocurre en el ultravioleta para la mayoría de los materiales. Si las transiciones interbandas tienen lugar, la relación se modifica considerablemente. De la constante óptica en la región espectral donde ocurre una fuerte absorción se obtiene información sobre la densidad y la masa efectiva óptica de los portadores.

Si el gas de electrones libres se encuentra de tal forma que $\omega\tau_0 \gg 1$ entonces $\epsilon_2 \rightarrow 0$ y la constante dieléctrica se obtiene como:

$$\epsilon_1 = n^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.39)$$

Si la conducción de electrones en un sistema dado alcanza la constante dieléctrica ϵ_{∞} en la frecuencia (suficientemente grande comparada con la resonancia iónica), entonces la constante dieléctrica está dada por:

$$\begin{aligned}\epsilon = n^2 &= \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \\ &= \epsilon_{\infty} - \frac{4\pi m_e e^2}{m^* \omega^2} \left(\text{de aquí que: } \omega_p^2 = \frac{4\pi m_e e^2}{m^* \epsilon_{\infty}} \right).\end{aligned}\quad (1.40)$$

Entonces la intersección y la pendiente de la línea graficada de ϵ_{∞} vs λ^2 en la región $\omega > \omega_p$ muestra los valores de ϵ_{∞} y n_c/m^* , respectivamente.

La profundidad de penetración óptica de la luz incidente es comparable con la trayectoria libre media de la conducción del electrón, el campo en que se mueven los electrones entre colisiones no es una longitud constante.

1.3 Fotoconductores

La utilidad de los fotoconductores proviene del hecho de que ellos permiten la conversión de radiación en corriente eléctrica. La fotoconductividad implica conductividad eléctrica asociada con la absorción de fotones. Estrictamente hablando cualquier material, un aislante o un semiconductor, es un fotoconductor si la absorción de energía de fotones aumenta la conductividad. En aislantes el número de portadores libres puede ser tan pequeño que su presencia no puede ser detectada de forma ordinaria; en un semiconductor el número de portadores libres puede ser tan grande que la conductividad del material se acerca a la de los metales. De aquí que se aproveche mejor esta propiedad de los semiconductores para utilizarse en dispositivos fotoconductores.

Ya se dijo que el proceso básico de fotoconductividad es la absorción de fotones por un material, cuando el fotón alcanza un electrón de la banda de valencia enviándolo a la banda de conducción (figura 1.5) produce un electrón libre y un hueco, se dice que hay fotoconducción intrínseca, ver figura 1.5(a). Cuando el fotón ioniza un donador o aceptor, se tiene fotoconducción por impurezas (figura 1.5(b) y (c)) En el último caso solo se produce un portador libre y la energía requerida es mucho menor que la energía de la brecha de energía prohibida del semiconductor.

La conductividad de un aislante o un semiconductor se puede expresar como:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (1.41)$$

donde n y p son las densidades de los electrones libres y huecos respectivamente, y μ_n y μ_p son las movilidades de electrones y huecos respectivamente.

En materiales homogéneos en que n y p son uniformes a través de todo el material, la fotoconductividad, resultado de la absorción de radiación, incrementa los valores de n y p :

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p). \quad (1.42)$$

En aislantes Δn y Δp son prácticamente corresponden a las densidades de portadores libres en la oscuridad n_0 y p_0 , por lo que sólo son de nuestro interés los semiconductores. En semiconductores esto no ocurre y el efecto de la radiación se puede considerar como una pequeña perturbación sobre la densidad de portadores en la oscuridad. En materiales no homogéneos, donde n y p no están distribuidos uniformemente, la fotoconductividad puede ser resultado de un mecanismo secundario. Debido a este efecto, la movilidad, μ , sufre un cambio, que se le denomina movilidad efectiva μ^* ; este cambio en la movilidad es ocasionado por barreras, que son zonas de baja conductividad cruzando por zonas de alta conductividad. Si estas barreras se consideran hipotéticamente uniformemente distribuidas por el material, la fotoconductividad tipo barrera se expresaría similarmente a la fotoconductividad homogénea:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu^*_{nm} + \Delta p\mu^*_{hp}). \quad (1.43)$$

En resumen la fotoconductividad puede simplificarse considerando:

- 1.- La conductividad está dominada por uno de los portadores, tal que la contribución de los otros puede ser efectivamente despreciable.
- 2.- El cristal permanece neutral durante el proceso de fotoconductividad sin una acumulación apreciable de cargas en el cristal; *i.e.*, $\Delta p = \Delta n$.

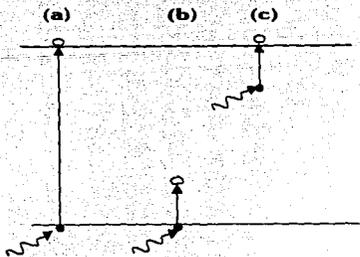


Figura 1.5 Fotoconductividad: (a) intrínseco; (b) y (c) fotoconducción debido a impurezas.

1.3.2 Fotoconducción en Películas Semiconductoras

La fotoconductividad en muchos compuestos (como los elementos de la familia II-VI y IV-VI) en forma de películas delgadas es de gran interés práctico. La gran área superficial uniforme de una película es útil en la preparación de dispositivos fotovoltaicos y fotoconductores, detectores de infrarrojo, intensificadores de imagen, pantallas de alta resolución de rayos catódicos, contadores digitales, dispositivos electroluminiscentes, etc. El dispositivo de nuestro interés conduce a una investigación muy extensa apuntando a la producción de películas fotosensibles de los varios compuestos de sulfuros, selenuros y telururos de Cd, Zn y Pb. Las sales de plomo fotoconductoras han sido las más investigadas (Padalka y Shklyarevskii 1959 y 1961).

1.3.2.1 Procesos de Activación

Las películas obtenidas por evaporación al vacío de los compuestos de la familia II-VI y IV-VI de los elementos de la tabla periódica depositados a temperatura ambiente, generalmente tienen estructura de grano pequeño y baja resistividad eléctrica, y exhiben poca o nada de fotoconductividad. Depositando estas películas a una temperatura adecuadamente elevada o un recocido después del depósito, aumentan el tamaño del grano y la resistividad. Las películas entonces muestran un pico en la fotoconductividad. Y se sensibiliza o activa por incorporación de ciertas impurezas (Chopra, 1969). Este último fenómeno se describirá a continuación.

1.3.2.2 Fotoconductividad Debido a Impurezas

La mayoría de las propiedades de fotoconductividad están relacionadas con los efectos producidos por las imperfecciones en los cristales. Las imperfecciones pueden ser cualquier tipo de desviación del arreglo atómico de un cristal perfecto. Las imperfecciones asociadas a la incorporación de átomos de elementos extraños al cristal, se les llama impurezas. Las imperfecciones asociadas con las desviaciones estructurales del arreglo atómico de un cristal perfecto se denominan defectos. Los defectos incluyen vacancias, átomos intersticiales, dislocaciones, etc.. Los efectos electrónicos producidos por ambas imperfecciones son similares.

La incorporación de imperfecciones en un cristal fotoconductor puede tener una o más de los siguientes efectos:

- (1) Cambio en la conductividad en la oscuridad. Las imperfecciones donadoras en un material tipo n, o aceptor tipo p, aumenta la conductividad. Los donadores en material tipo p o aceptores en material tipo n, disminuyen la conductividad.

(2) Cambio en la fotosensibilidad. Las imperfecciones que actúan como eficientes centros de recombinación disminuyen la sensibilidad. Las imperfecciones que tienen alta probabilidad de capturar un portador minoritario con una subsecuente pequeña probabilidad para capturar un portador mayoritario puede aumentar la sensibilidad.

(3) Cambia la velocidad de respuesta. Las imperfecciones que actúan como centros de atrapamiento, o que incrementan la sensibilidad, disminuyen la velocidad de respuesta. Las imperfecciones que disminuyen la sensibilidad incrementan la velocidad de respuesta.

(4) Extensión de la respuesta espectral. Ya que la excitación directa de un centro de imperfección con nivel situado en la banda prohibida requiere de menor energía de excitación para cruzar la banda prohibida, la respuesta espectral se extiende a longitudes de ondas mayores.

1.4 Celdas Solares Policristalinas de Película Delgada

Las celdas solares se consideran como los principales candidatos para obtener energía del sol como fuente de energía alterna, ya que puede convertir la luz solar directamente a potencia con costos de operación muy bajos y su uso virtualmente está libre de contaminación. Por lo que se ha desarrollado una gran investigación alrededor de las celdas solares, materiales semiconductores, dispositivos de película delgada, etc.

La primera celda solar fue desarrollada por Chapin, Fuller y Pearson en 1954 usando una unión $p-n$ de silicio. Después se desarrolló una celda solar de Sulfuro de Cadmio por Raynold *et al.* A la fecha, las celdas solares se han hecho con muchos otros semiconductores, usando varias configuraciones y empleando cristales simples, policristales, estructuras amorfas, etc.

1.4.1 Celdas Solares de Película Delgada

En celdas solares de película delgada, las capas semiconductoras activas son policristalinas o películas desordenadas que se han depositado o formado sobre sustratos eléctricamente pasivos o activos, tales como el vidrio, plástico, cerámica, metal, grafito o silicio metalúrgico. Una película delgada de CdS, Si, GaAs, InP, CdTe, y otros, pueden depositarse sobre el sustrato.

Si el espesor del semiconductor es mayor que el inverso del coeficiente de absorción, la mayoría de la luz sería absorbida; si la longitud de difusión es mayor que el espesor de la película, la mayoría de los portadores fotogenerados pueden colectarse.

La principal ventaja de las celdas solares de películas delgadas es la probabilidad de obtenerlas a bajo costo, debido a que los procesos sencillos, poco uso de energía, de bajo costo y el uso de materiales de relativo bajo costo. Las principales desventajas son la baja

eficiencia y la gran inestabilidad. La causa de la pobre calidad de los materiales semiconductores crecidos sobre grandes áreas de sustratos.

Un esquema de una celda solar de película delgada de CdS se muestra (Barnett *et al*) en la figura 1.6. Las celdas son fabricadas usando un sustrato de cobre electro-formado, cubierto con 0.5 μm de zinc. Una capa de CdS alrededor de 20 μm de espesor es evaporado sobre el sustrato caliente a 220 $^{\circ}\text{C}$. Reaccionando la película de CdS en una solución de iones cuprosos, forma una capa de Cu_2S de $\sim 1000 \text{ \AA}$. Un contacto transparente se deposita sobre el Cu_2S y se aplica una capa antirreflejante sobre el Cu_2S . La figura 1.7 muestra la banda de energía de la celda Cu_2S -CdS (Burton *et al.* 1977). Básicamente es una heterounión con una gran densidad de interface-atrapamiento. Frente a la iluminación, la mayoría de la luz es absorbida en el Cu_2S .

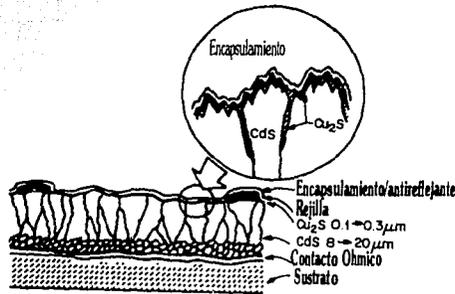


Figura 1.6 Esquema de una celda solar de película delgada de CdS (Barnett *et al*)

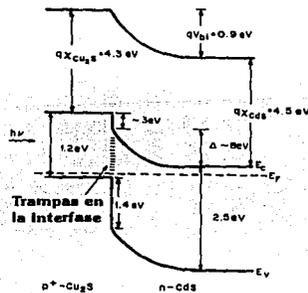


Figura 1.7 Diagrama de Bandas de Energía de una celda solar Cu_2S -CdS (Burton *et al*)

La respuesta espectral y fotocorriente están limitados por superficies de recombinación de gran velocidad, longitud de difusión corta y gran interface de recombinación. Estas celdas tienen eficiencias (Barnett *et al*, 1978) de conversión de cerca del 10 %. Se ha propuesto que una sustitución de Zn del 15 al 25 de cadmio incrementaría el voltaje y alcanzaría una eficiencia sobre el 14 %.

Otra celda solar de película delgada es la hetero-unión de $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$. El diagrama de bandas se muestra en la figura 1.8. La corriente de corto circuito y eficiencia depende el tamaño del grano. Como el radio del grano aumenta de $0.3 \mu\text{m}$ a cerca de $1 \mu\text{m}$, la eficiencia aumenta (Kazmerski *et al*, 1978) de 4 a 6.6 %. Varios compuestos ternarios son candidatos potenciales para celdas solares de bajo costo.

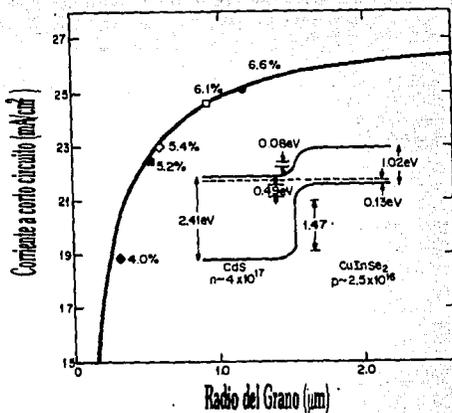


Figura 1.8. Dependencia de la corriente de corto circuito sobre el radio del grano en $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$.

Dentro de la figura se muestra el diagrama de bandas de energía (Kazmerski *et al*, 1978)

Otro material usado para celdas solares de película delgada es el silicio amorfo sobre un metal o sobre sustratos de vidrio cubiertos con ITO. La diferencia entre el silicio amorfo y el silicio cristalino respecto al bandgap es que para el primero es indirecto de 1.7 eV y para el segundo es directo de 1.6 eV (Sze, 1981). Las celdas solares se han preparado en uniones $p-n$ así como en forma de barreras Schottky sobre películas delgadas de $a\text{-Si}$ hidrogenado. En la figura 1.9 se muestran algunos diagramas esquematizados de varias estructuras de celdas solares. Ya que el coeficiente de absorción está en el intervalo de 10^4 a 10^5 cm^{-1} cruzando la porción del visible del espectro solar, muchos portadores son

fotogenerados con una fracción de una micra de la superficie iluminada. La longitud de difusión se estima que es cerca de $1 \mu\text{m}$, y la resistividad en la oscuridad es del orden de $100 \text{ M}\Omega\text{-cm}^2$, igual para una capa i de espesor de $1 \mu\text{m}$ en un dispositivo $p-i-n$. Por esta razón, la celda de barrera Schöttky con una barrera metálica ha dado los mejores resultados (eficiencia de $\sim 6\%$).

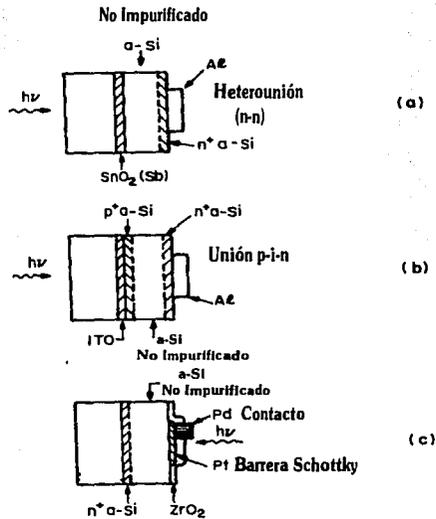


Figura 1.9 Diagramas esquemáticos de varias estructuras de celdas solares de $\alpha\text{-Si}$. (Carlson)

Para entender las propiedades permitidas de dispositivos de película delgada desordenada, se considerará la celda solar de película delgada idealizada mostrada en la figura 1.10 (Sze, 1981). La figura 1.10(a) muestra el diagrama de banda bajo equilibrio en la oscuridad. Esto consiste de una capa semiconductoras de espesor t entre dos electrodos metálicos de diferentes alturas de barrera, tal que sus niveles de Fermi están apuntando cerca de la banda de valencia y conducción en lados opuestos de la celda. Un electrón es suficientemente pequeño para permitir una penetración directa del espectro solar. La figura 1.10(b) sugiere que la luz es absorbida en una región del campo eléctrico fuerte, resultando una eficiente extracción de electrones y huecos.

Considerando que el semiconductor contiene una alta concentración de trampas, se puede estimar en que nivel de concentración las trampas degradarían fuertemente el

funcionamiento del dispositivo. En ausencia de trampas de carga, el campo eléctrico será uniforme, y estará dado por $\mathcal{E} = E_0/qt$: para un espesor de $1/\alpha$ ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) y $E_g=1.5 \text{ eV}$, el campo es de $1.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$. Cuando las trampas están presentes con una concentración n_t , la carga neta será n_c , donde $n_c > n_t$. Estos defectos de carga afectarán fuertemente al campo por $\mathcal{E} = qn_c t/\epsilon_s$. Considerando una constante dieléctrica de 4, se encuentra que $\Delta\mathcal{E} \ll \mathcal{E}$ si $n_c < 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, implicando que una concentración de trampas total de cargas 10^{17} cm^{-3} se puede aceptar sin serias perturbaciones en el campo eléctrico en el semiconductor. Un requerimiento adicional es que la corriente de carga-limitada será mayor de cerca 100 mA/cm^2 , substancialmente mayor que la densidad de corriente de corto circuito producida por la iluminación del sol. Para un espesor de $0.1 \mu\text{m}$, puede alcanzar para una densidad de trampas permisibles de $10^{17} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}$.

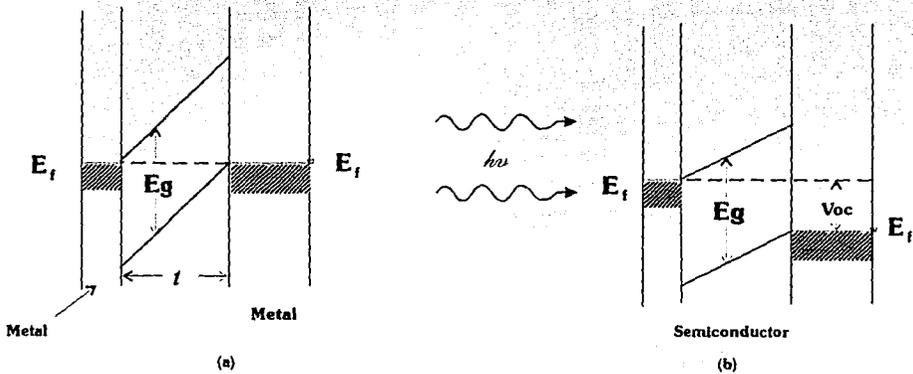


Figura 1.10 Configuración idealizada de una celda solar de película delgada (a) en equilibrio en la oscuridad y (b) bajo iluminación (Sze, 1981).

El campo eléctrico producirá que los electrones y huecos se muevan hacia los electrodos en un tiempo del orden de $t/\mathcal{E}\mu$, que es pequeño comparado con los tiempos de vida de recombinación $(n_c v A)^{-1}$, donde A es el área de sección transversal de captura ($\approx 10^{-14} \text{ cm}^2$), y v es la velocidad térmica ($\sim 10^7 \text{ cm/s}$). Esta condición se satisface si

$$\mu > \frac{n_c v A t}{\mathcal{E}} = \frac{n_c v A q t^2}{E_g} \approx 1 \text{ cm}^2 / \text{V} - \text{s}, \quad (1.37)$$

que no es difícil de lograrse.

1.4.2 Mecanismo Fotovoltaico en Celdas Solares. Conversión Ideal

La generación de un efecto fotovoltaico en un sólido requiere la existencia de una heterogeneidad que puede influir sobre el sistema de portadores libres, electrones y huecos, por medio de un campo interno. Los dispositivos fotovoltaicos pueden clasificarse de acuerdo al tipo de heterogeneidad existente: gradiente de impurezas, afinidad electrónica o ancho de banda prohibida. Las principales estructuras son homo-uniones $p-n$ y hetero-uniones $p-n$.

La celda solar convencional, por ejemplo, una unión $p-n$ tiene una solo ancho de banda E_g . Cuando la celda es expuesta al espectro solar, un fotón con energía menor E_g no contribuye al rendimiento de la celda (la absorción del fotón es despreciable). Un fotón con energía mayor que E_g contribuye con una energía E_g al rendimiento de la celda, y el exceso sobre E_g se pierde como calor. Para derivar la eficiencia de conversión ideal, se considera el diagrama de bandas de energía de una unión $p-n$ bajo radiación solar, mostrada en la figura 1.11. La celda solar se considera tener una característica I-V ideal. El circuito equivalente se muestra en la figura 1.12, donde una fuente de corriente constante está en paralelo con la unión. La fuente I_L resulta de la excitación de portadores en exceso por radiación solar: I_s es la corriente de saturación del diodo y R_L es la resistencia de carga.

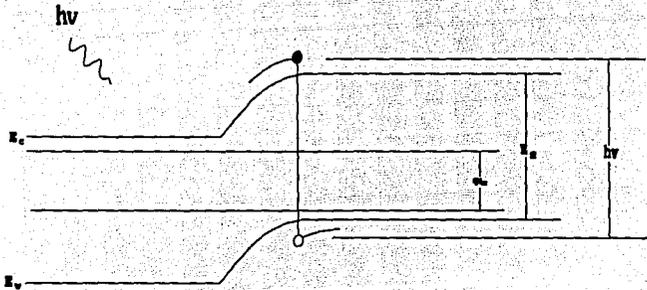


Figura 1.11. Diagrama de banda de Energía de una celda solar unión $p-n$ bajo irradiación solar.

Las características I-V de este dispositivo están dadas por:

$$I = I_s (e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (1.38)$$

$$J_s = I_s/A = qN_cN_v \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-E_g/kT} \quad (1.39)$$

donde A es el área del dispositivo, q es la magnitud de carga electrónica, J_s es la densidad de corriente de saturación, D_n es el coeficiente de portadores tipo n (electrones) y D_p el coeficiente de portadores tipo p (huecos), N_p y N_n densidad efectiva de los estados en la banda de conducción y de valencia respectivamente y N_A concentración de impurezasceptoras, τ_n y τ_p son el tiempo de vida de electrones y huecos respectivamente.

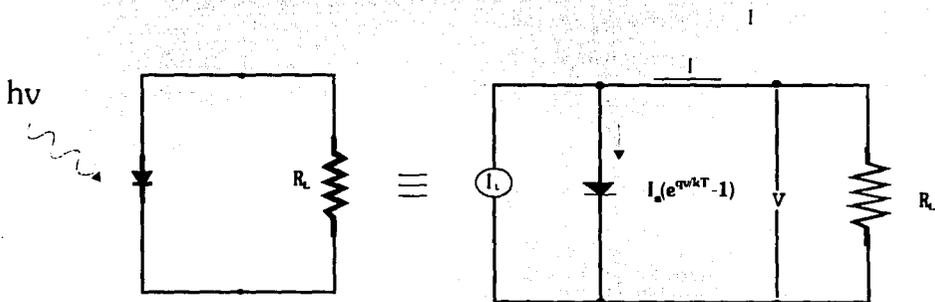


Figura 1.12. Circuito equivalente idealizado de una celda solar.

Las primeras empresas que hicieron celdas solares de película delgada fueron Clevite Corporation en Estados Unidos y S.A.T. en Francia a nivel planta piloto, aunque el mercado era potencialmente pobre. Actualmente los módulos de celdas solares de película delgada, principalmente de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, se siguen produciendo en plantas pilotos. Los principales procesos de obtención son de rociado y evaporación. De los materiales que se han utilizado para formar celdas solares de película delgada son: GaAs, $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, $\text{Cu}_2\text{S}/(\text{Cd},\text{Zn})\text{S}$, $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$, Si policristalino, a-Si, CdTe, CdS/CVDInP, $\text{Mg}/\text{Zn}_3\text{P}_2$.

Recientemente (Chopra y Das, 1983) se han obtenido celdas solares de películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{ZnCdS}$ y $\text{CuInSe}/\text{ZnCdS}$ con eficiencias arriba del 10 %, pero en áreas pequeñas. Aunque para los últimos años se han investigado más materiales que exhiben eficiencias bastante cercanas al 10 %. Las celdas solares de GaAs han alcanzado eficiencias hasta del 17%.

Es de gran importancia que el desarrollo experimental se lleve a cabo cuidadosamente, pues de éste depende alcanzar los objetivos marcados al inicio del trabajo de la investigación, con esta finalidad se repitieron varias veces los experimentos para la obtención de películas y se caracterizaron. En el siguiente capítulo se presenta el desarrollo experimental para la obtención de las películas, así como la descripción de como se llevó a cabo la caracterización.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y TEORÍA DE MEDICIÓN

2.1 Introducción

El desarrollo de este trabajo implica, tanto técnicas de obtención de películas delgadas, como técnicas de caracterización. Las últimas son relevantes ya que con éstas se puede determinar una utilidad práctica a las películas que se están desarrollando.

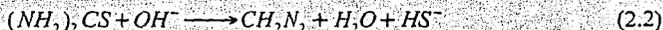
Las técnicas para la obtención de películas semiconductoras con aplicaciones en fotoconducción y fotodetección se han estado investigando desde hace varias décadas, sin embargo, hasta ahora se siguen aplicando técnicas sofisticadas para la formación de películas que resultan, en general inaccesible, debido al costo tan alto de la tecnología empleada y lo sofisticado de las mismas. Actualmente se intenta obtener las películas por métodos que resulten fáciles y económicos. Esto ha sido posible con algunas técnicas como el depósito químico, la serigrafía y algunas variantes del depósito químico y combinación de éstos. En este capítulo se describen las técnicas experimentales de obtención de películas por los métodos citados anteriormente; así como las técnicas experimentales para su caracterización.

2.2 Técnica Experimental de Depósito Químico (Crecimiento en Solución) de Materiales Semiconductores

La técnica de depósito químico de películas delgadas para los distintos materiales, básicamente es la misma, llevándose a cabo en una solución donde se encuentran los iones metálicos y iones calcogenuros. De acuerdo al principio del producto de solubilidad (SP), se obtiene un precipitado, siempre y cuando el PI exceda al PS (Ocampo, 1990). Esta reacción debe ser controlada para formar una película, con este fin se agrega un agente acomplejante X_x del ion metálico M_x que proporciona un número controlado de iones libres de acuerdo a la reacción de equilibrio del tipo (Anderson y Somnesa, 1975):



La producción lenta y homogénea de iones calcogenuro (C^{2-}) se logra teniendo el compuesto orgánico que proporciona el ion calcogenuro en solución acuosa alcalina, de acuerdo a la reacción:



El dispositivo experimental para depositar películas se muestra en la figura 2.1. Los sustratos se sumergen verticalmente en el baño químico, el cual se mantiene a la temperatura requerida por el material que se desea depositar, que en la mayoría de los casos es de aproximadamente 60 °C. A las condiciones apropiadas de concentración y temperatura, ocurre que el producto iónico (IP) de los compuestos metálicos y del calcogenuro exceden sus SP, formándose una película del calcogenuro correspondiente, en un proceso de condensación de ion por ion. A continuación se describe el desarrollo experimental del depósito químico de CdS, que es uno de los materiales que se investigaron.

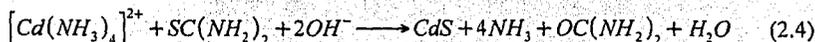
2.2.1 Depósito Químico de CdS

El depósito químico del sulfuro de cadmio se logra empleando el baño químico alcalino que contiene tiourea (el compuesto orgánico) y un ion complejo de Cadmio, siguiendo cualquiera de las siguientes reacciones (Mondal, 1983):

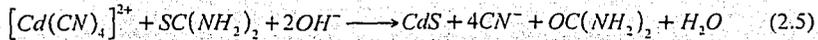
i) El método del trietanolamina (TEA), $N(CH_2CH_2OH)_3$,



ii) El método del complejo tetramina:



iii) Método del ciano-complejo:



donde Cd^{2+} en el baño químico lo proporciona la disociación de $Cd(CH_3COO)_2$ y los iones S^{2-} se obtienen de Tiourea en una solución acuosa alcalina, de acuerdo a la reacción (2.2).

El baño químico para la obtención de CdS, se puede preparar con Acetato de Cadmio 1M, trietanolamina (TEA) al 50%, Tiourea ($SC(NH_2)_2$) 1M, e Hidróxido de Amonio (NH_4OH) 14.4M y completando con agua destilada. Los sustratos de vidrio (porta objetos) limpios se colocan verticalmente dentro de los vasos de precipitados que contienen el baño químico, se obtienen películas en un lapso de tiempo de tres horas, a temperatura de $\approx 75^\circ C$, y se presentan con una coloración amarilla. Enseguida de obtenerse las películas se enjuagan y secan para después estudiarse.

2.2.2.1 Depósito Químico de CdO

La reacción química para la formación de $Cd(OH)_2$ se puede escribir de la siguiente forma:



Donde Cd^{2+} en el baño químico lo proporciona la disociación de $Cd(CH_3COO)_2$ y los iones de OH^- proviene del NH_4OH . Una vez formadas las películas de $Cd(OH)_2$ se calientan a altas temperaturas, en atmósferas inertes o de oxígeno, con el fin de deshidratar el material, es decir, producir el cambio de OH^- a O^{2-} , convirtiéndose en películas de CdO altamente conductivas con un ligero color café brillante.

La reacción química que se produce para la formación de CdO se escribe como sigue:



Esta reacción ocurre a altas temperaturas, arriba de $300^\circ C$.

2.2.2 Impurificación *In Situ* por Depósito Químico

Los materiales semiconductores de dispositivos optoelectrónicos, incluyendo celdas solares y fotodetectores como n -CdS/ p -CdTe, n -CdS/ p - Cu_xS , etc. Las propiedades optoelectrónicas de estos materiales pueden cambiarse, mejorando la conductividad eléctrica sometidas a un tratamiento post-depósito o por impurificación *in situ*.

El método químico donde se tiene lugar la reacción controlada de iones en solución acuosa e impurificando las películas por inmersión en un baño químico (*in situ*), con iones metálicos adecuados en la solución, que se encuentran a concentraciones muy bajas

(0.005M). El dispositivo empleado para este depósito es el mismo que el empleado para depósito químico (figura 2.1).

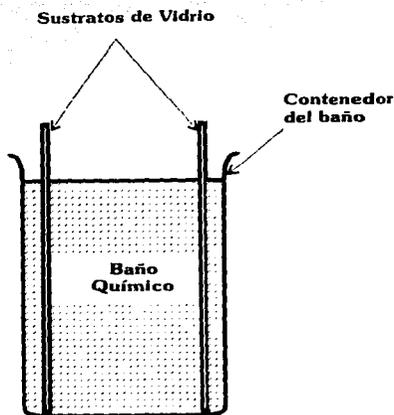


Figura 2.1 Esquema del equipo necesario para el depósito químico.

2.2.2.1 CdS:Cu por Depósito Químico

Las películas de CdS depositadas químicamente son semiconductores tipo *n*, al agregarse una impureza como Cu, se puede obtener una película semiconductor tipo *p*. Con este propósito, al baño químico para el depósito de películas de CdS, se le agregan pequeñas cantidades de solución CuCl 0.005M. El proceso químico para la formación de CdS como se ve en las reacciones (2.3) y (2.4).

Los iones de cobre forman un complejo con TEA y amonio, similar al de los iones Cd^{2+} y son liberados controladamente en el baño químico. Esto produce una sustitución de iones Cd^{2+} por iones Cu, ocupando sitios de la red. Las condiciones de temperatura y tiempo de depósito, son similares a los del depósito químico de CdS.

2.2.3 Serigrafía como Técnica de Depósito de Películas Semiconductoras

La serigrafía es una técnica sencilla y versátil, convencionalmente usada para la impresión de contactos metálicos en circuitos eléctricos y fotodetectores, ahora se ha empezado a usar para la fabricación de películas gruesas de semiconductores y dispositivos.

El método serigráfico para el depósito de películas gruesas requiere de una pasta, conteniendo los pigmentos del material deseado y un aglutinante, la cuál debe ser suave y tersa para aplicarse fácilmente sobre los sustratos adecuados para la preparación de estructuras de dispositivos semiconductores. Los sustratos después de la impresión serigráfica se someten a un horneado a temperatura y tiempo apropiadas para alcanzar el sinterizado de la película.

Los materiales semiconductores y fundentes empleados en serigrafía se eligen de tal forma que se obtengan películas binarias, ternarias y cuaternarias. El fundente (un semiconductor o un aislante) y un semiconductor (un compuesto binario o ternario) se mezclan a razones apropiadas de peso a peso (w/w), para formar una pasta agregándole un aglutinante (por ejemplo propilen glicol). La pasta se extiende en una malla, (que funciona como pantalla) la cuál está preparada para dejar pasar la pasta únicamente por las áreas que son de interés para el depósito, es decir, en áreas del tamaño de los sustratos.

En la figura 2.2 se puede ver esquemáticamente el dispositivo empleado para la impresión de las películas. Donde las áreas claras son precisamente las ventanas por donde pasa la pasta para su impresión. Las muestras impresas, se secan a temperatura por debajo del punto de fusión del fundente. Una vez secas las muestras se someten a sinterizado del fundente, para la recristalización del semiconductor y se recoce a temperaturas altas adecuadas a varios intervalos para obtener películas binarias, terciarias y cuaternarias con aplicaciones específicas.

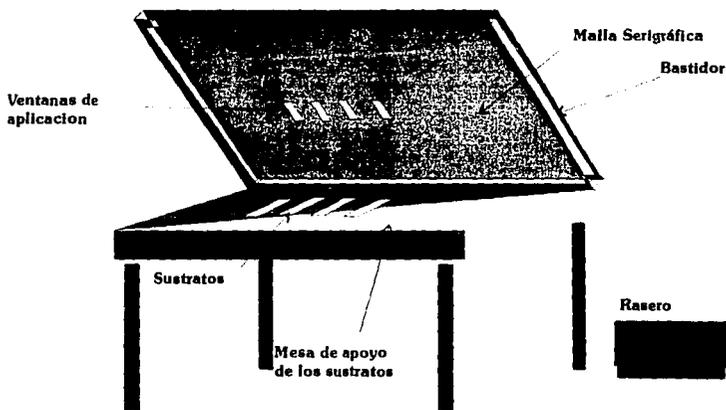
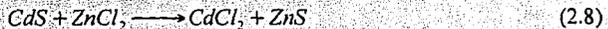


Figura 2.2. Esquema del dispositivo empleado para el depósito de películas por serigrafía.

2.2.3.1 Depósito de Películas de ZnCdS por Serigrafía

La obtención de películas de ZnCdS por medio de la serigrafía, requiere de una pasta que contenga el pigmento CdS y el fundente ZnCl₂ y un aglutinante (etilen glicol). Los compuestos se mezclan hasta producir una pasta suave y tersa, que se coloca en la malla extendiéndose sobre ésta para después imprimir sobre los sustratos, presionando la pasta sobre la malla de tal forma que se obtenga una película, la cuál debe ser uniforme, para después secarse al horno 100 °C. La malla debe tener un enrejado de ≈120T. Las películas deben secarse después de imprimirse. La reacción de intercambio iónico que se sugiere que se lleva a cabo es la siguiente:



y por último se someten a un tratamiento de sinterizado a 260 °C, al ocurrir la formación de las películas de ZnCdS se observa la reacción



con el cloro como impurificación tipo n situadas en lugar de S en ambos casos.

2.3 Caracterización de las Películas

Uno de los objetivos más importantes en este trabajo es la caracterización de las películas obtenidas, ya que proporcionan información acerca de las propiedades de las muestras y por consiguiente su aplicación en algún dispositivo de utilidad. La caracterización de las películas, se hace a través del estudio de algunas propiedades optoelectrónicas, estructurales, morfológicas y ópticas. Con la finalidad de caracterizar a las películas se hicieron análisis I-V, I-t, I-T, Difracción de rayos X, SEM, de Transmitancia y Reflectancia.

2.3.1 Caracterización Optoelectrónica

Con el objeto de conocer las propiedades optoelectrónicas, de las películas preparadas, se procedió a hacer caracterizaciones *i)* I-V (corriente-voltaje), *ii)* I-t (corriente-tiempo), *iii)* I-T (corriente-temperatura), estas mediciones se pueden hacer en el sistema de adquisición, control y procesamiento automático de datos optoelectrónicos (figura 2.3). Estas mediciones dan diferente información sobre las propiedades de los materiales.

Las muestras se introducen manualmente en la caja de mediciones y se colocan los electrodos de medición sobre los contactos. Este paso igual que los demás es importante, pues deben ajustar los electrodos de tal forma que no queden sueltos, pero tampoco apretados, ya que pueden perforar la película muestra.

Para realizar estas mediciones se requiere de preparar la muestra, colocándoles contactos metálicos, que se hace manualmente, generalmente de pintura de plata, se pueden

imprimir con un pincel fino y secarse con un flujo de aire caliente a temperatura menor a 80 °C. La geometría de los contactos es cuadrada (figura 2.4), o sea que la distancia de separación de los electrodos es la misma que la longitud de ellos.

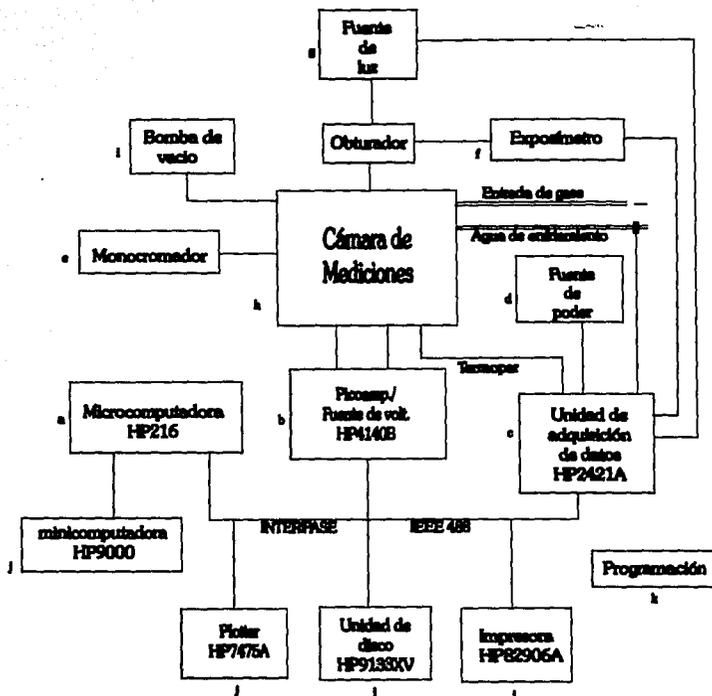


Figura 2.3 Diagrama del sistema de adquisición, control y proceso automático de datos optoelectrónicos.

Esta geometría se usa para medir la resistencia de cuadro. Después de la impresión de los contactos, se mide su resistencia. Para una interpretación correcta de los resultados, la resistencia de cada uno de ellos debe ser mucho menor que la resistencia de la muestra contenida entre los contactos. La colocación de los contactos es muy importante, pues debe ser precisa para obtener buenas mediciones.

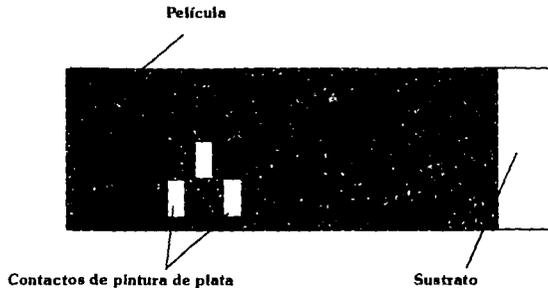


Figura 2.4 Geometría y configuración de los contactos de plata.

2.3.1.1 Mediciones de Respuesta Corriente-Voltaje (I-V)

Una medición de respuesta corriente voltaje (I-V), es aquella en la que se aplica una o más diferencias de potencial (o voltaje) V y se mide la corriente I que pasa a través del material muestra. Al graficar el voltaje aplicado y la corriente medida, se observa una curva, la cuál se denomina "característica I-V" de la muestra.

El equipo empleado es el representado en la figura 2.5, que consta de una microcomputadora, un picoamperímetro/fuente de voltaje (HP4140B), fuente de luz, cámara de mediciones, unidad de adquisición de datos y software. Este modo de resolución en la corriente es de 10^{-15} amp y 0.01 volts para el voltaje aplicado. Los rangos de medición son de 10^{-13} a 10^{-2} amp y de 0 a +/-100 volts.

2.3.1.2 Medición de respuesta Corriente-tiempo (I-t)

Las mediciones de respuesta corriente-tiempo, se emplean para conocer la fotoconductividad como los transitorios de la fotocorriente de las muestras. La técnica consiste en registrar los posibles cambios de la corriente, cuando la muestra se encuentra en la oscuridad primero e incidiendo luz durante t segundos y oscuridad nuevamente.

El equipo empleado es el mismo empleado para la medición de corriente-voltaje, que se muestra en la figura 2.5, agregándole el exposímetro. La resolución en la corriente es de 10^{-13} amp y 0.01 segundos en el tiempo.

2.3.1.3 Mediciones de respuesta Corriente-Temperatura (I-T)

Las mediciones I-T son utilizadas para efectuar las técnicas de medición conocidas como: 1) Energía de activación y 2) corriente térmicamente estimulada.

La respuesta I-T requiere de la medición simultánea de la corriente, el tiempo y la temperatura. Para la medición de la corriente es necesario aplicar a la muestra un voltaje; la aplicación del voltaje y la posterior medición de la corriente que pasa por la muestra, son efectuados por el picoampermetro HP4140B. La medición del tiempo lo hace internamente la computadora HP216. Por otra parte, la medida con un termopar tipo T, mediante la unidad de adquisición de datos HP3421A, la cual tiene un circuito integrado para la medición de la temperatura de referencia. Las mediciones y la conductividad térmica de la placa porta-muestras hacen que la temperatura en la superficie de la placa sea uniforme. Para asegurar que la temperatura medida sea la temperatura de la muestra, se utilizó un termopar plano.

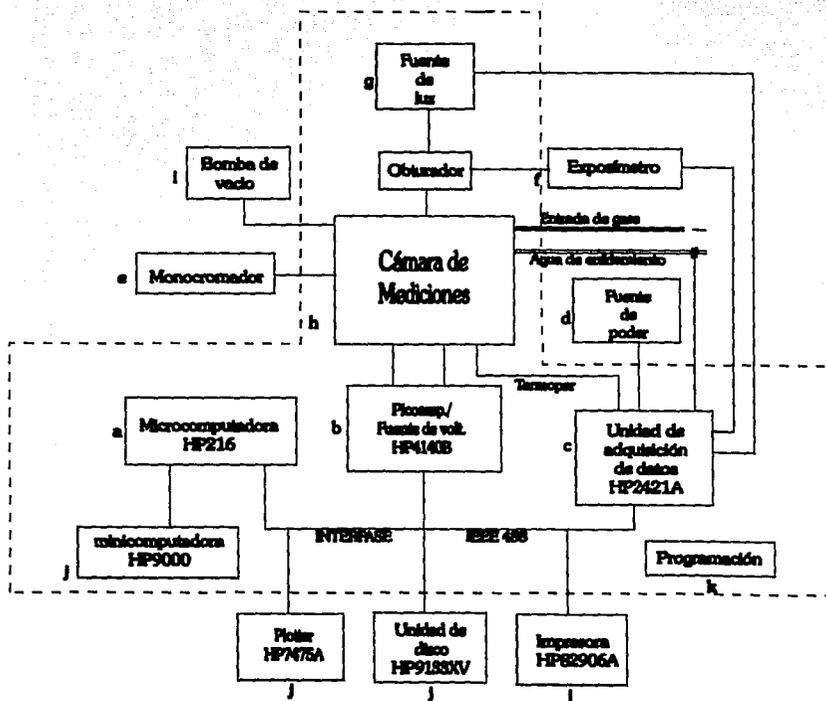


Figura 2.5 Diagrama del sistema de adquisición, control y proceso automático de datos optoelectrónicos. Mediciones de I-V. El equipo usado está encerrado en la recuadro de línea punteada.

El equipo utilizado para las mediciones I-T está configurado por los instrumentos marcados como a, b, c, d, f, g, h, i, j y k en la figura 2.5 que representa el equipo de medición empleado para las mediciones optoelectrónicas.

2.3.2 Caracterización Estructural y Morfológica

La caracterización de materiales de acuerdo a su estructura y morfología, se puede hacer a través del análisis de Difracción de rayos X y de análisis SEM.

2.3.2.1 Difracción de Rayos X

Una técnica para analizar la estructura de cristales, es la difracción de rayos X producida por los átomos de un cristal. En los espectros de la difracción de rayos X, se observan picos de mayor intensidad que son característicos del material analizado. Así el estudio estructural de las muestras se llevó a cabo a través de un análisis de difracción de rayos X, el cual se produjo en un sistema Siemens D500.

El uso de la difracción de rayos X como técnica para evaluar la estructura de los cristales data del descubrimiento de los efectos de rayos X en muestras de monocristales, efectuado por von Laue en 1942. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirían la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. La verificación de este trabajo se realizó pronto por Friedich y Knipping (Mckelvey 1987). En la figura 2.6 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental correspondiente. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada a base de un modelo muy simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos de los diversos sistemas (hkl) del cristal, y en el que los máximos de difracción solo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieren en forma constructiva, con diferencia de fase de $2\pi n$ radianes, en donde n es un entero.

Según este experimento, la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de onda de los difracción de rayos X. Sin embargo, esta diferencia de trayectoria, de acuerdo con la figura 2.7, es de $2d\text{sen}\theta$, en donde d es la diferencia del espaciamiento entre planos atómicos adyacentes y θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. Por lo tanto, los haces fuertemente difractados deben propagarse fuera del cristal, en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.11)$$

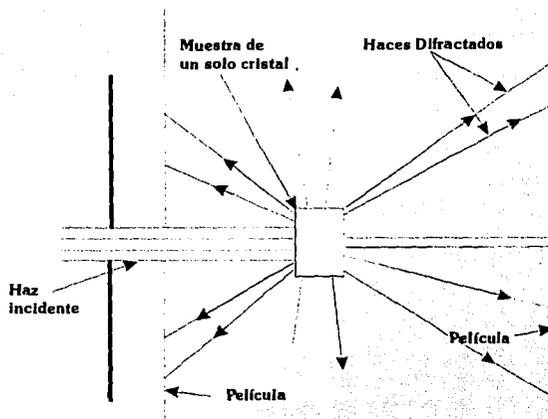


Figura 2.6 Diagrama esquemático de la difracción de rayos X obtenida con la técnica de Laue.

Los difracción de rayos X se producen fácilmente acelerando electrones con gran energía, que chocan contra un ánodo metálico que constituye el blanco. Los difracción de rayos X producidos así, poseen además de un espectro de fondo continuo, algunas líneas espectrales muy intensas y casi monocromáticas cuya frecuencia es característica del

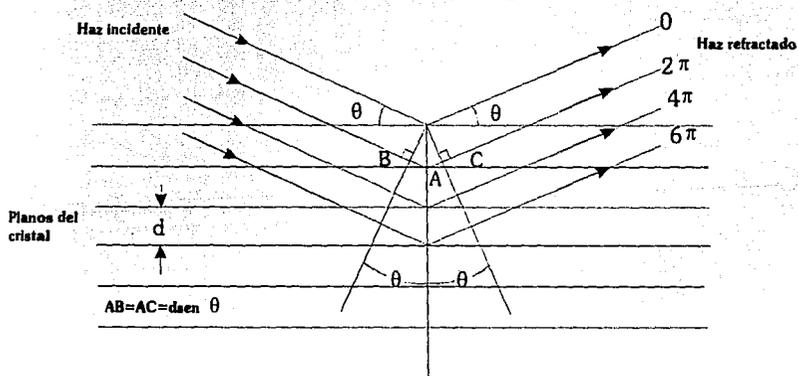


Figura 2.7 Representación de Bragg de una difracción de rayos X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl).

material del blanco. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía de los cuáles se apartan para volver al estado base original con la consecuente emisión de difracción de rayos X (Leighton, 1973).

Si existe un potencial V_0 entre el cátodo y el ánodo de un tubo de difracción de rayos X, los electrones adquieren una energía eV_0 al llegar al ánodo. El fotón de rayos X más energético que pueden producir tales electrones es aquel para el que la energía del cuanto $h\nu$ es igual a eV_0 . En consecuencia, para este fotón,

$$eV_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.12)$$

en donde h es la constante de Planck.

Para un voltaje de 10 kV, esto demuestra que la longitud de onda mínima de rayos X, que se puede excitar es 1.24×10^{-8} cm, esta magnitud es del orden de una distancia interatómica de cristales reales, y de acuerdo con la ecuación 2.11 es la apropiada para producir efectos de difracción observables. Por lo tanto, en un tubo de rayo X en el que los electrones se aceleran mediante un potencial de unas cuantas decenas de kilovolts, se puede considerar satisfactorio para producir rayos X apropiados para el trabajo de difracción cristalográfica.

2.3.2.2 Análisis de SEM

Para la microscopía de barrido electrónico, SEM (Scanning electron microscope) de las películas se usó un microscopio de transmisión con sistema de barrido JEOL mod. 120EX.

Para el análisis de SEM se emplea un haz de electrones dirigidas hacia el espécimen. Las imágenes producidas y amplificadas dan información sobre la superficie de la prueba. La figura 2.8 muestra un diagrama esquemático de los principales componentes y el modo de operación de un microscopio de barrido electrónico;

El cañón de electrones, la emisión termo-iónica usualmente con filamento de tungsteno produce electrones y los acelera a una energía entre 2 keV y 40 keV. Dos o tres lentes ópticas condensan el haz de electrones hasta que toca al espécimen, este puede tener un diámetro de 2-10 nm. El propósito de los lentes ópticos en SEM es producir un haz fino de electrones que incidan sobre el espécimen.

El haz de electrones barre toda la muestra por la espiral de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía u otra radiación detectada en cualquier punto de la superficie. Al mismo tiempo con un tubo de rayos catódicos (CRT), se barre a través de la pantalla, mientras se modula el brillo de la mancha

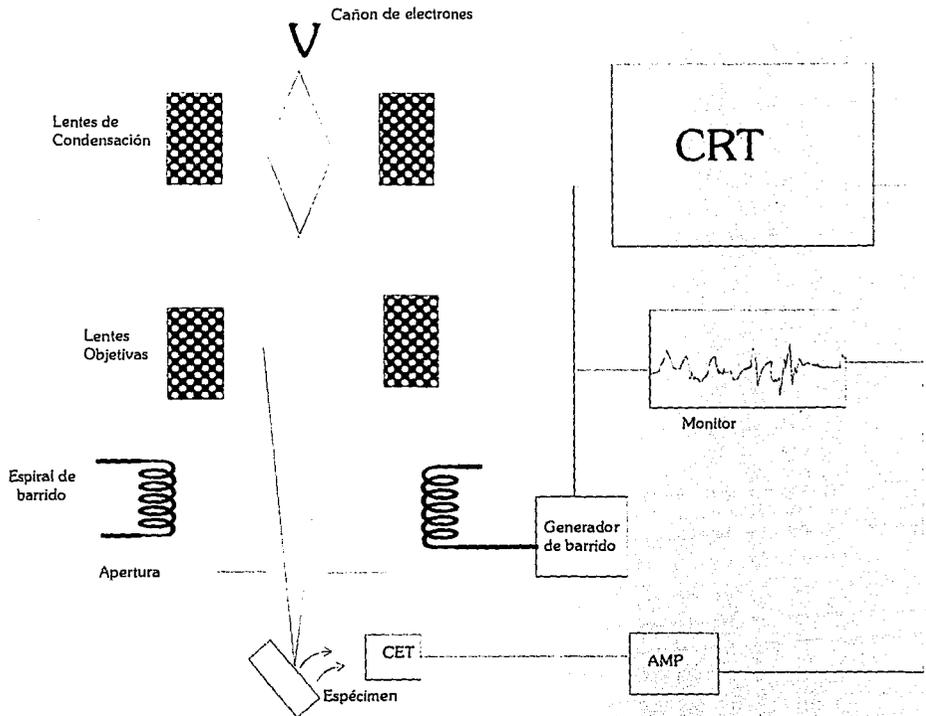


Figura 2.8. Diagrama esquemático mostrando los principales componentes de un microscopio de barrido electrónico (SEM).

detectada por la corriente amplificada del detector. El haz de electrones y la mancha del CRT se barren de forma similar a un receptor de televisión, que es en un equipo rectangular de líneas fuertes conocidas como trazador. El mecanismo por el que la imagen es amplificada es muy simple. El trazador de barrido por el haz de electrones sobre el espécimen se hace más pequeño que el trazador desplegado sobre el CRT. La amplificación lineal es el lado de la longitud del CRT (L) dividido por el lado de la longitud (l) del trazador de sobre la muestra (figura 2.9).

Por ejemplo si el haz de electrones está hecho para barrer una traza de $10 \mu\text{m}$ $10 \mu\text{m}$ sobre la muestra y la imagen se despliega sobre una pantalla de CRT de $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, la amplificación lineal será de $100\times$.

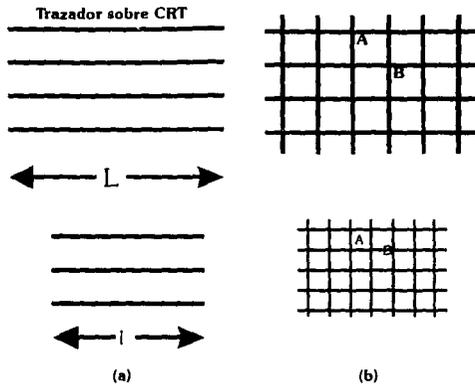


Figura 2.9 (a) El haz de electrones rastrea una traza de lado l sobre el espécimen con una traza de lado L barrida sobre el CRT. (b) Las trazas también pueden verse como arreglos de fotografías de puntos.

Una de las características principales del SEM es que, en principio cualquier radiación del espécimen o cualquier cambio medible en la muestra puede usarse para proporcionar la señal modulada al CRT y proporcionar contraste en la imagen. Cada señal es el resultado de alguna interacción entre los electrones incidentes y el espécimen, y puede proporcionar diferente información sobre el espécimen.

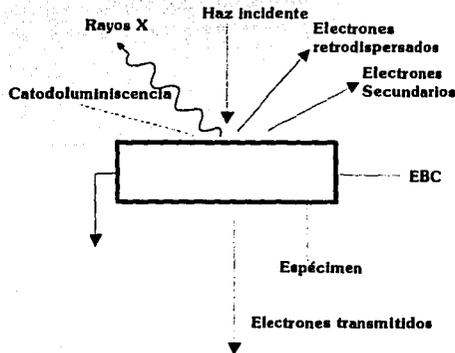


Figura 2.10 Esquema de las señales que pueden emplearse en SEM

La figura 2.10 muestra esquemáticamente algunas de las señales que pueden usarse para SEM. Todos los microscopios de barrido electrónico tienen la facilidad de detectar electrones secundarios y electrones retrorreflejados. Las otras radiaciones como los rayos X se usan principalmente para análisis químico.

2.3.3 Caracterización Óptica

Los estudios ópticos se hicieron usando un espectrofotómetro Shimadzu UV365. De este análisis se obtuvieron gráficas de transmitancia óptica y reflectancia del material. Con este dispositivo también se puede determinar la región en la que el material es absorbedor de la energía. El ancho de banda de las películas se puede calcular graficando el coeficiente de absorción (α^2) contra $h\nu$.

Se hace una breve descripción del método experimental espectrofotométrico. Método de Jacquinet.

Cuando la luz blanca es reflejada en una película delgada ($t > \lambda/4$), la reflectancia muestra máximos y mínimos en varias longitudes de onda en el espectro.

Para $n_0 < n_1 < n_2$ o $n_0 > n_1 > n_2$

$$R_{max} = \left(\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2 \quad \text{en } \lambda_{max} = \frac{2n_1 t}{m} \quad (2.13)$$

$$R_{min} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad \text{en } \lambda_{min} = \frac{4n_1 t}{2m+1} \quad (2.14)$$

$n_0 < n_1 > n_2$ o $n_0 > n_1 < n_2$

$$R_{max} = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_2}{n_1^2 + n_0 n_2} \right)^2 \quad \text{en } \lambda_{max} = \frac{4n_1 t}{2m+1} \quad (2.15)$$

$$R_{min} = \left(\frac{n_2 - n_0}{n_2 + n_0} \right)^2 \quad \text{en } \lambda_{min} = \frac{2n_1 t}{m} \quad (2.16)$$

La posición de tales puntos, que están determinados por el espesor óptico efectivo de la película relativo a la longitud de onda de la luz, permite la determinación de la constante óptica de la película (o el espesor de la película si el índice es conocido). Si hay dispersión en la película, los valores en turno, no mayores ocurren exactamente a mitad y al cuarto de onda del espesor de la película, tal que la corrección por la dispersión será tomada

en cuenta. En la práctica, las ecuaciones de dispersión aplicadas a dos o más máximos produce una primera aproximación a los valores de n y la dispersión $dn/d(1/\lambda)$. Estos valores son usados además para refinamientos por aproximaciones sucesivas.

Es difícil determinar precisamente la longitud de onda correspondiente al extremo en el método espectrofotométrico. Giacomo y Jacquinot han usado una técnica de espejo-vibrante para medir la razón de cambio de la reflectancia, más que la reflectancia misma, de tal modo que se incremente la sensibilidad del detector extremo. La señal CA además permite mediciones automáticas electrónicas con un alto cociente de rechazamiento hacia el fondo. El método es aplicable a películas de espesor mayor a $\lambda/4$. Para películas más delgadas, Abeles sugiere que dos mediciones de reflexión en incidencia normal a dos diferentes longitudes de onda se pueden usar para calcular el índice así como el espesor de la película.

Películas absorbedoras. Para películas absorbedoras sobre un sustrato transparente, la expresión general para R y T en incidencia normal sería usada para calcular los índices.

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\delta}{1 + r_1^2r_2^2 + 2r_1r_2 \cos 2\delta_1} \quad (2.17)$$

$$T = \frac{n_0}{n_2} \frac{\hat{i}_1^2 \hat{i}_2^2}{1 + 2r_1r_2 \cos 2\delta_1 + r_1^2r_2^2} \quad (2.18)$$

donde r_1 , r_2 , \hat{i}_1 y \hat{i}_2 son los coeficientes de Fresnel en las interfaces n_0/n_1 y n_1/n_2 . $\delta_1 = (2\pi/\lambda)n_1t \cos \phi_1$ es el espesor de la face de la película y λ es la longitud de onda en vacío.

2.3.3.1 Brecha de energía

La brecha de energía prohibida para un semiconductor de absorción directa se puede calcular usando la relación 1.25. Experimentalmente, el coeficiente de absorción α está dado por:

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln \left[\frac{T\%}{100 - R\%} \right] \quad (2.19)$$

Graficando α^2 vs $h\nu$ y ajustando mediante mínimos cuadrados en la parte más lineal.

Con todas estas mediciones estructurales, morfológicas, ópticas, electrónicas y optoelectrónicas se puede obtener información suficiente acerca de las propiedades de las películas para darles una aplicación útil en dispositivos optoelectrónicos. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las películas que se produjeron y que resultan muy interesantes.

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS, CdS:Cu Y CdO POR DEPOSITO QUÍMICO Y ZnCdS POR SERIGRAFÍA

3.1 Introducción

Las celdas solares (Chopra y Das, 1983) basadas en hetero-uniones de películas semiconductoras han sido estudiadas con el fin de desarrollar dispositivos optoelectrónicos de bajo costo. Sin embargo, hasta hoy la mayoría de los estudios hechos a estos dispositivos se han enfocado a estructuras obtenidas por medio de técnicas como la evaporación, dispersión magnética, depósito químico de fase vapor (CVD), etc.

Las técnicas de área grande y de relativo bajo costo, tales como el depósito químico, electrodeposición y serigrafía-sinterizado, están teniendo buena aceptación en la fabricación de celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicos.

Con estas técnicas se pueden preparar películas delgadas y gruesas de metales y semiconductores para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. La técnica de depósito químico es uno de los primeros procesos empleados para la obtención de películas delgadas. La investigación en películas delgadas semiconductoras depositadas químicamente (Bube, 1960), se remonta a los 30's, cuando Brückman obtuvo películas delgadas de PbS por este método. Otros investigadores como Kicinski y Pick siguieron usando la misma técnica. En este capítulo se presentan los resultados del depósito químico

de las películas de CdS y CdO, así como los estudios para la caracterización óptica, optoelectrónica, estructural y de morfología superficial hechos a estas películas.

Una estructura altamente fotosensible de ZnCdS/CdS, se formó por impresión de polvos de CdS y ZnCl₂ seguida de un sinterizado a altas temperaturas. El sinterizado de la película a altas temperaturas resulta en la formación de una capa superficial de ZnCl₂ sobre CdS por una reacción de intercambio iónico seguido de una reacción de estado sólido. La fotosensibilidad de la estructura depende de los parámetros de la composición inicial de la película (FPR), temperatura de sinterizado y tiempo de sinterizado.

La técnica de serigrafía es convencionalmente usada en la preparación de contactos metálicos en circuitos electrónicos y fotodetectores (Croitoru y Jakobson, 1979; Nakayama *et al.*^{1,2}, 1976; Fu *et al.*, 1985) y recientemente ha sido usada en la fabricación de celdas solares de hetero-unión, con ella se han preparado estructuras de *p*-CdTe/*n*-CdS (Matsumoto *et al.*, 1984; Nakano *et al.*, 1986; Ikegami, 1988; Arita, 1991) o *p*-CuInSe₂/*n*-CdS (García, 1983) con contactos apropiados con los que se han alcanzado eficiencias del 10% al 15%. Las películas de ZnCdS crecidas por otros métodos como evaporación térmica muestran alta fotoconductividad (Torres y Gordillo, 1992; Gordillo, 1992). Kim (1992) reporta las propiedades fotovoltaicas que por el método de serigrafía se aprecian en las estructuras de celdas solares Zn_xCd_{1-x}S/CdTe en donde la capa de ZnCdS fue formada a base de técnicas serigráficas con una pasta que contiene polvos de CdS, ZnS y CdCl₂. Se reporta, en este capítulo, la preparación de las películas de ZnCdS altamente fotoconductoras a partir de una pasta que contiene pigmentos de CdS y ZnCl₂ por una técnica muy versátil y económica como serigrafía-sinterizado. También se hace un estudio de las propiedades optoelectrónicas de las películas.

Las aplicaciones de la película de CdS bien conocidas, son en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos. La investigación continua de sus usos en dispositivos semiconductores ha llevado a estudiar celdas solares de hetero-uniones como *n*-CdS/*p*-CdTe, *n*-CdS/*p*-CuInSe₂, *n*-CdS/*p*-Cu_xS, etc. Pero las películas delgadas semiconductoras *p*-CdS no se han usado como dispositivos optoelectrónicos.

Estos materiales se han preparado en forma de película delgada por varias técnicas incluyendo depósito por baño químico. La conductividad eléctrica de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente pueden mejorarse por medio de un tratamiento post-depósito o una impurificación *in-situ* con iones metálicos dentro del baño químico. Por lo que en este capítulo se estudian las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de *p*-CdS impurificadas con iones metálicos, obtenidas por impurificación *In-situ*. Las perspectivas de aplicación de estas películas de alta conductividad son en celdas solares de película delgada.

Los estudios ópticos se hicieron usando un espectrofotómetro Shimadzu UV365 y la difracción de rayos X se hizo con un sistema Siemens D500. Para las microfotografías (SEM) de las películas se usó un microscopio electrónico de transmisión con sistema de barrido JEOL mod. 120EX. La caracterización eléctrica y opto-electrónica de las películas se produjo en un equipo experimental detallado en el capítulo dos.

3.2 Depósito Químico

Como ya se dijo antes la técnica de depósito químico es uno de los procesos más antiguos, empleados para la obtención de películas delgadas y que se ha seguido usando debido a la facilidad tanto técnica como económica que ofrece. En 1947, se dio aplicación en fotodetección a las películas obtenidas por este método de depósito químico. Chopra (1983) reporta el uso de películas delgadas obtenidas por depósito químico en energía solar.

3.2.1 Sulfuro de Cadmio

Los pioneros en el depósito químico de las películas delgadas de CdS fueron Mokrushin y Tkachev y Kitaev *et al* y subsecuentemente han sido estudiadas por otros: Nagao y Watanabe, 1968; Pavaskar *et al*, 1977; Kaur *et al*, 1980; Call *et al*, 1980; Mondal *et al*, 1983 y Danaher *et al*, 1985.

El CdS es uno de los fotoconductores más sensibles (Bube, 1960) y las películas policristalinas de CdS se han usado para producir celdas solares de película delgada (Sze, 1981). El CdS tiene una banda de energía óptica de 2.45 eV. Otro uso del CdS es como material ventana en celdas solares de hetero-uniones de película delgada. Algunas otras aplicaciones opto-electrónicas (Chopra, 1969) del CdS incluyen fotoceldas y dispositivos fotoconductores, intensificadores de imagen, dispositivos electroluminiscentes y fosforescentes, detectores de radiación, transistores de película delgada y diodos (Sze, 1981; Chopra, 1969; Chopra y Das, 1983; Bube, 1960).

Hasta la fecha, se han reportado varios métodos (Pavaskar *et al*, 1977; Mondal *et al*, 1983; Torres *et al*, 1992) de preparación de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio por depósito químico, los cuales se distinguen principalmente por el agente controlador usado. El método más común consiste en utilizar tetraamina como agente controlador. Para el estudio de la presente tesis, se empleó trietanolamina para la obtención de las películas delgadas de CdS, pues en estudios previos se encontró que las películas delgadas preparadas con este método tuvieron mejores propiedades, para nuestros propósitos, que aquellas preparadas con otros agentes acomplejantes.

A continuación se dará una descripción de la preparación de películas delgadas de CdS variando los parámetros de depósito para observar como influyen estos cambios en la

morfología, en las propiedades opto-electrónicas y estructurales de las películas. Los parámetros que se variaron son:

- i) *Concentración de Amonio*
- ii) *Concentración de TEA*
- iii) *Concentración de TU*
- iv) *Tiempo de depósito*
- v) *Tratamiento post-depósito con ácido acético diluido*
- vi) *Horneado de las películas a diferentes condiciones de:*
 - a) *tiempo*
 - b) *temperatura y*
 - c) *atmosféricas.*

3.2.1.1 Depósito Químico de las Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio

El depósito químico de películas delgadas de CdS es una técnica de crecimiento que Kaur *et al* (1980) encontró que tiene las siguientes características.

- a) El crecimiento de la película se lleva a cabo ion por ion, por la condensación de iones de Cd^{2+} y S^{2-} o por la adsorción de cúmulos de CdS formados en la solución.
- b) El crecimiento ion por ion produce películas delgadas adherentes, uniformes y con reflexión de la luz especular, y el crecimiento por adsorción de cúmulos produce películas gruesas, sin adherencia y con reflexión de luz difusa.
- c) El espesor y adherencia de las películas están determinadas por la temperatura durante el depósito, la concentración relativa de los reactantes en la solución y la limpieza del sustrato.
- d) Las diferentes fases (cúbica, hexagonal o mezclas de ambas) se obtienen bajo diferentes condiciones de preparación.

El depósito químico de Sulfuro de Cadmio se logró empleando el baño alcalino que contiene tiourea y un ion complejo de Cadmio, siguiendo el método (Mondal *et al*) de la (TEA) Trietanolamina [$N(CH_2CH_2OH)_3$] de acuerdo a la reacción de la ecuación 2.3.

De la ecuación 2.3, los iones de Cd^{2+} en el baño químico son proporcionados de la disociación de $Cd(CH_3COO)_2$ y los iones S^{2-} se obtienen de tiourea en una solución acuosa alcalina, según la reacción 2.2.

Los varios baños químicos para la obtención de CdS se prepararon con soluciones acuosas de Acetato de Cadmio 1M, Trietanolamina (TEA_{aq}) 3.75M, Tiourea ($SC(NH_2)_2$) e Hidróxido de Amonio (NH_4OH) 14.4M. Los diferentes baños químicos se hicieron cambiando las razones molares de Cd:TEA: NH_4OH :TU. Ésto se logró variando los volúmenes agregados de cada componente al volumen total del baño y aforando a 50 ml

con agua desionizada. Los sustratos de vidrio limpios de dimensiones 76 mm. x 25 mm. x 1 mm. se colocaron verticalmente dentro de los vasos de precipitados que contenían el baño químico a temperaturas de entre 25 °C y ≈75 °C dentro de un horno. Las películas se dejaron crecer a diferentes tiempos de depósito, 24 horas para los baños a temperatura ambiente ó tres horas a 75 °C. Enseguida se enjuagaban y secaban para después estudiarse.

3.2.2 Resultados de las Películas de CdS Obtenidas por Depósito Químico

Las películas delgadas de CdS obtenidas, se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y técnicas opto-electrónicas para estudiar la influencia de los parámetros de la concentración de los componentes del baño, así como la temperatura y el tiempo de depósito del baño y los tratamientos post-depósito en su morfología, estructura y propiedades opto-electrónicas.

3.2.2.1 Influencia de la Concentración del NH₄OH, TEA y TU en la Morfología de las Películas

El efecto que producen los parámetros del baño, se estudió agrupando varios baños con diferentes razones de concentración molar de Cd:TEA:NH₄OH:TU. En la tabla 3.1 se presentan las razones de concentración molar de los componentes del baño químico para el depósito de CdS, donde se observa la diferencia entre los baños, para discutir más adelante los resultados de estas diferencias. Se ha observado que la naturaleza granular de las películas depositadas químicamente dependen de la composición del baño. El efecto de la composición del baño en la morfología de la película se muestran en las figuras 3.1-3.3.

Tabla 3.1. Razón de concentración molar de los diferentes baños químicos para el depósito de películas delgadas de CdS

Muestra	Cd:TEA:NH ₄ OH:TU	Temp. del baño (°C)	Tiempo de depósito (h)	Espesores de las películas (µm)
A	1:3:75:17.28:1	25	24	0.8
B	1:3:75:57.6:1	25	24	0.2
C	1:3:75:14.4:1	25	24	0.9
D	1:3:75:14.4:2	60	4	1.2
E	1:3:75:14.4:4	60	4	1.2
F	1:0.75:14.4:0.5	25	24	0.4
G	1:3:75:14.4:0.5	25	24	0.2
H	1:5.625:14.4:0.5	25	24	0.2

a) Influencia del NH_4OH en la Morfología de las Películas

Se observó que la abundancia y tamaño de las partículas de CdS en la película aumentan con el incremento de la concentración del NH_4OH en el baño químico. La figura 3.1(a) y 3.1(b), corresponde a la microfotografía con amplificación de 100x para películas crecidas en baño químico con razones molares de $\text{Cd}:\text{NH}_4\text{OH}$ de 1:17.28 y 1:57.6 respectivamente. En ambos casos la razón molar de $\text{Cd}:\text{TEA}:\text{TU}$ permaneció de 1:3.75:1. Las figuras 3.1(a) y 3.1(b) muestran que la película con mayor concentración de amonía está casi completamente cubierta con las partículas (granos), mientras que la otra película contiene muy pocas partículas. El hidróxido de amonio empleado para las muestras anteriores es concentrado, i.e. 14.4M, y no proporciona películas debido a la rápida precipitación del CdS en el baño, las partículas que se observan en las microfotografías se caen fácilmente.



1(a)

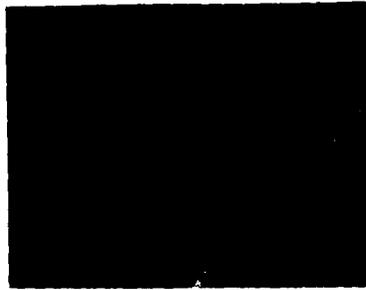


1(b)

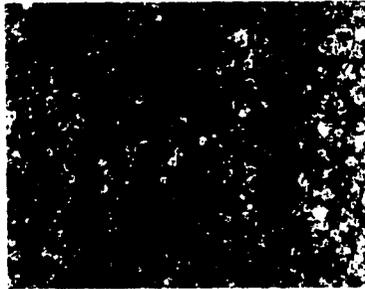
Figura 3.1 Amplificación de 100x para películas de CdS, la razón molar de $\text{Cd}:\text{NH}_4\text{OH}$ es de (a) 1:17.28 y (b) 1:57.6 en el baño químico donde la razón molar de $\text{Cd}:\text{TEA}:\text{TU}$ permanece en 1:3.75:1.

b) Influencia del TEA en la Morfología de las Películas

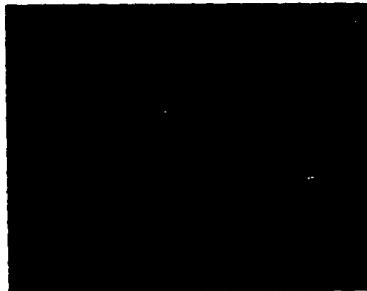
La influencia de la concentración del TEA en el baño sobre la morfología de la película se dan en las figuras 3.2(a), 3.2(b) y 3.2(c) que corresponden respectivamente a razones molares del $\text{Cd}:\text{TEA}$ de 1:0.75, 1:3.75 y 1:5.625, con la razón molar de $\text{Cd}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{TU}$ (1:14.4:0.5) permaneciendo igual en todos los casos. La figura 3.2(b) indica que la mayor concentración de TEA en la solución da como resultado unas películas son pocas y más pequeñas partículas. Pero por arriba de una cierta cantidad mínima de TEA en el baño, se obtienen películas muy delgadas debido al alto grado de complejos (TEA con



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2 La morfología de las películas de CdS influenciadas por la concentración de TEA , que corresponden a razones molares del Cd:TEA de (a) 1:0.75, (b) 1:3.75 y (c) 1:5.625, con la razón molar de Cd:NH₄OH:TU (1:14.4:0.5) permaneciendo igual en todos los casos.

iones de Cd) en el baño químico. Los resultados anteriores podrían explicarse considerando la acción acomplejante del TEA sobre los iones de Cd en la solución. A concentraciones bajas de TEA en el baño da como resultado una formación pobre de complejos de TEA con iones Cd, que hacen el número de iones libres de Cd en el baño. Por consiguiente se pueden formar más partículas coloidales de CdS y adherirse al sustrato en estas condiciones.

c) Influencia del TU en la Morfología de las Películas

El efecto de la concentración de la TU en el baño químico en la naturaleza granular de las películas de CdS se observa en las microfotografías mostradas en las figuras 3.3(a)-3.3(c). En todos los tres casos anteriores en la razón molar de Cd:TEA:NH₄OH permaneció a 1:3.75:14.4. Las figuras 3.3(a), 3.3(b) y 3.3(c) corresponden a las razones molares de concentraciones 1:1, 1:2 y 1:4 respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3 Microfotografías de CdS con cambio en la concentración de TU que corresponden a las razones molares de concentraciones (a) 1:1, (b) 1:2 y (c) 1:4 respectivamente. La razón molar en el baño de Cd:TEA:NH₄OH permaneció de 1:3.75:14.4

Con el incremento de la concentración de la TU en el baño se incrementan las partículas en la superficie de la película. La superficie de la película se encuentra casi completamente cubierta con partículas de CdS corresponde al baño químico cuya razón de Cd:TU es 1:4. Se ven muy pocas partículas en la superficie de la película de baño químico de razón molar 1:1. A altas concentraciones de TU en el baño químico, se hace posible la disponibilidad de más iones libres de S²⁻ en el baño, que favorecen la formación de partículas coloidales de CdS en el baño y la película contenga más granos de CdS.

En los resultados anteriores se muestra que la naturaleza granular de la superficie de las películas se controla por la composición del baño químico. Esta situación permite elegir apropiadamente la composición del baño.

3.2.2.2 Estructura y Morfología y Transmitancia Óptica de las Películas

La figura 3.4 muestra los espectros de XRD para una película de CdS (a) antes y (b) después de un tratamiento en ácido acético diluido. Las líneas verticales en la figura corresponden a la estructura standard del CdS (JCPDS 10-0454). En la figura se observa que hay algunos picos adicionales, que no corresponden al CdS, en el espectro de XRD, por debajo de 2θ en el caso de la película sin tratamiento. Pero la película tratada no muestra estas reflexiones adicionales. La anchura del pico en $2\theta=25^\circ$ indican que la película es relativamente delgadas. Se observó que la presencia de las impurezas organo-metálicas en

las películas afecta la transmitancia óptica de las películas y de aquí el impedimento de su aplicación como película ventana en estructuras para celdas solares.

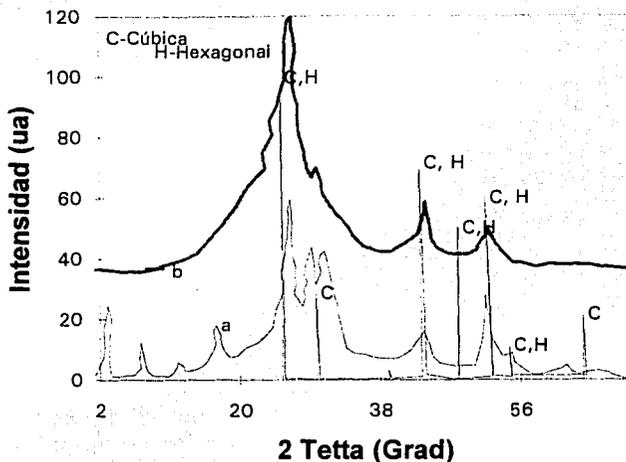


Figura 3.4 Espectros de XRD para una película de CdS (a) antes y (b) después de un tratamiento en ácido acético diluido. Las líneas verticales en la figura corresponden a la estructura standard del CdS.

La figura 3.4 no muestra la presencia de ninguna partícula en la fase cristalina de la impureza en los espectros de XRD de la película tratada. Los resultados anteriores confirman que estas partículas pertenecen a CdS y no a la fase de impurezas.

La figura 3.5 muestra la microfotografía con una amplificación de 100 x en el límite de la región para (a) sin tratamiento y (b) tratada de la película correspondiente a la figura 3.4. La figura 3.5 muestra claramente la reducción en el tamaño de la partícula en la región tratada, que todavía contiene la naturaleza de partículas. La influencia de la fase impurificada en la transmitancia óptica se muestra en la figura 3.6 donde (a) y (b) corresponden respectivamente a la transmitancia óptica de la película antes y después del tratamiento en ácido acético diluido. En este caso es espesor de la película es de cerca del 0.5 μm y no es apreciable la variación en el espesor de la película después del tratamiento en ácido diluido.

En la figura 3.6 se observa que se incrementa un 20% la transmitancia óptica de la película después del tratamiento. Para películas ideales de CdS la transmitancia óptica es

de alrededor del 80% para longitudes de onda sobre la banda prohibida. El restante 20% corresponde a la reflectancia y muy poca a la absorción óptica.

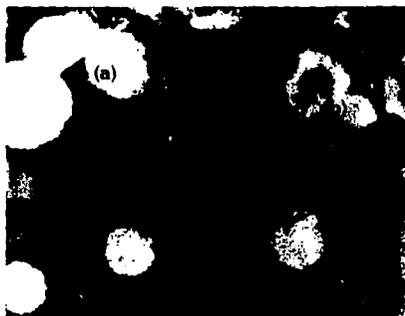


Figura 3.5 Microfotografía con una amplificación de 100 x en el límite de la región para (a) sin tratamiento y (b) tratada de la película correspondiente a la figura 4.

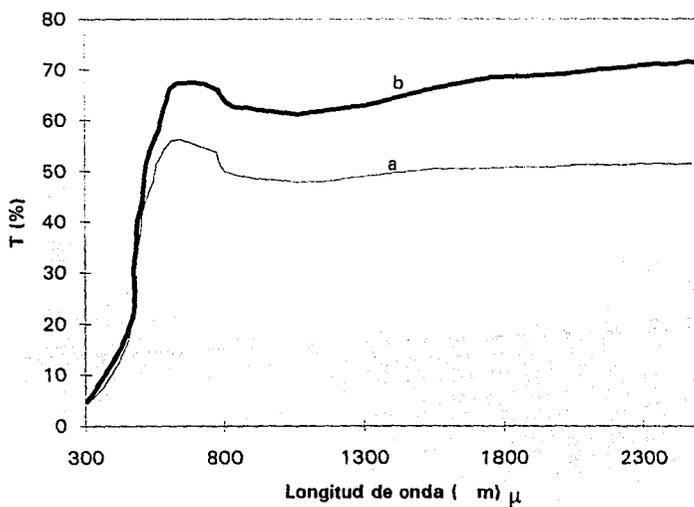


Figura 3.6 Transmitancia óptica de la película (a) antes y (b) después del tratamiento en ácido acético diluido.

Ya que el CdS se forma por depósito de ion-por-ion así como por partículas coloidales de CdS adheridas al sustrato, cerca del 10% de la luz incidente se dispersa debido a la estructura de partículas de la película de CdS. De aquí que la transmitancia óptica de la película no se incrementara al nivel ideal aún después de remover las impurezas organo-metálicas de la película con un tratamiento en ácido diluido.

La figura 3.7 muestra la respuesta a la fotocorriente para las muestras (a) como se depositaron y (b) después de un tratamiento. En esta figura se muestra que no hay una variación apreciable en la fotorrespuesta en oscuridad y con luz de las películas antes y después del tratamiento en ácido acético diluido. De aquí que sea posible remover las impurezas organo-metálicas de las películas sin afectar adversamente sus propiedades opto-electrónicas.

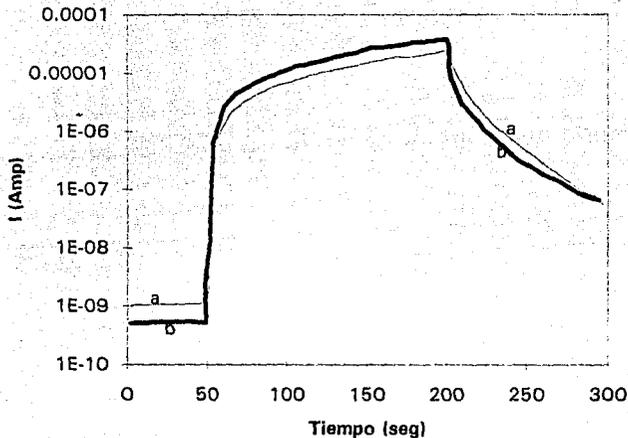


Figura 3.7 Respuesta a la fotocorriente para las muestras de CdS (a) como se depositaron y (b) después de un tratamiento

3.2.2.3 El efecto del Crecimiento en la Morfología de la Película

Se ha dicho que el crecimiento del depósito químico de las películas de CdS se lleva a cabo por una condensación de ion-por-ion así como partículas coloidales de CdS adhiriéndose al sustrato (Kaur *et al*, 1980; Call *et al*, 1980; Danaher *et al*, 1985). Para caracterizar la naturaleza granular de la superficie de la película, se estudiaron las diferentes etapas de crecimiento de las películas usando un microscopio óptico.

Las figuras 3.8(a) a 3.8(d) dan las microfotografías con una amplificación de 100 x para las películas con tiempos de depósito de 30 min, 2, 3, y 6 horas respectivamente y la temperatura del baño de 60 °C. Se puede ver que la naturaleza granular de las películas de CdS aparece aun en etapas tempranas del crecimiento. Estas partículas crecen de tamaño conforme pasa el tiempo y alcanzan un tamaño máximo cuando las películas alcanzan el espesor terminal en cerca de 4 horas a 60 °C o 18 horas a 25 °C.

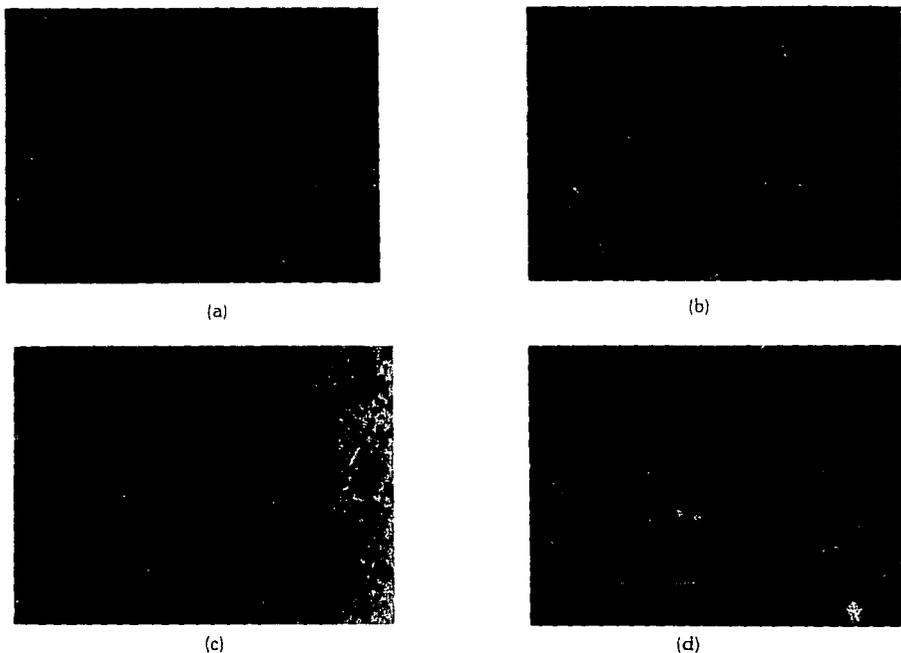


Figura 3.8 Microfotografías con una amplificación de 100 x para las películas de CdS con tiempos de depósito de (a) 30 min, (b) 2, (c) 3, y (d) 6 horas y la temperatura del baño de 60 °C.

En la figura 3.9 (a) y (b) se observa una vista del plano y de sección transversal respectivamente de una película que alcanzó el espesor final. La amplificación del SEM es de 100 x. La parte oscura de la figura 3.9(b), corresponde al sustrato de vidrio y en la parte superior de la microfotografía. En la figura 3.9(a) y (b) se observa una vista del plano y de la sección transversal se puede ver una porción iluminada que corresponde a la película y la

estructura granular. El espesor de la película calculado usando el Alpha Step y SEM es de cerca de $0.5 \mu\text{m}$. El tamaño de la partícula de CdS es de ≈ 10 a $15 \mu\text{m}$.

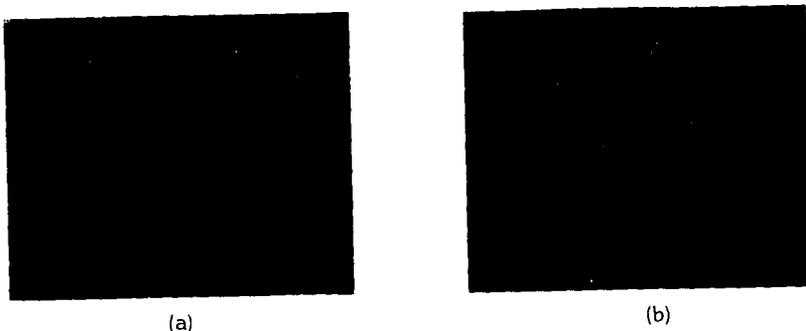


Figura 3.9 Amplificación SEM de 100 x donde se observa: (a) una vista del plano y (b) de la sección transversal respectivamente de una película que alcanzó el espesor final. La parte oscura de la figura 9(b), corresponde al sustrato de vidrio

3.2.3 Efecto del Horneado sobre las Películas de CdS

Las películas se hornearon a diferentes temperaturas en dos condiciones de atmósfera diferentes: en vacío y en aire durante una hora afectando la conductividad en la oscuridad y la fotocorriente como se observará enseguida.

3.2.3.1 Efecto del Horneado al Vacío en la Fotoconductividad y la Conductividad en la Oscuridad y el Decaimiento de la Fotocorriente

El efecto del horneado al vacío de las películas por 1 hora a varias temperaturas (100 - $400 \text{ }^\circ\text{C}$) sobre la conductividad en la oscuridad y la fotocorriente se muestra en la figura 3.10. En la tabla 3.2 se muestran los parámetros de: fotoconductividad (σ_p) después de 150 seg de iluminación, la conductividad en la oscuridad (σ_d), el cociente σ_p/σ_d después de 150 seg de iluminación y los tiempos de decaimiento de la fotocorriente en el primero y segundo orden después de 150 seg de iluminación. En todas las mediciones las películas se mantuvieron en la oscuridad hasta que la corriente se estabilizara. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente ($30 \text{ }^\circ\text{C}$) como sigue: 50 seg en la oscuridad, 150 seg bajo iluminación y 100 seg en la oscuridad después de cortar la iluminación para medir el decaimiento de la fotocorriente. Respecto a la tabla 3.2 se puede elegir las condiciones

adecuadas de horneado para proporcionar películas de CdS para aplicaciones específicas tal como celdas solares, fotodetectores, etc.

Respecto a σ_p y σ_d , el que tiempo de decaimiento de la fotocorriente y σ_p/σ_d se observa en la figura 3.10 y la tabla 3.2, que dependen de la temperatura de horneado. También se observa que la conductividad en la oscuridad aumenta con el incremento en la temperatura de horneado y alrededor de 100 °C se muestra un valor máximo de $\approx 4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, que es de casi cinco órdenes de magnitud mayor que la conductividad en la oscuridad para las películas sin hornear; σ_d decrece con el incremento de la temperatura de horneado. El decaimiento de la fotocorriente es más lento para las películas horneadas a 100 °C (>100 seg para el primer decaimiento). El decaimiento de la fotocorriente es muy rápido cuando la temperatura de horneado se incrementa a 300 °C. Este es < 2 seg para el primer decaimiento para películas horneadas a 350 °C. Sin embargo, la razón σ_p/σ_d decrece para las películas horneadas conforme se incrementa la temperatura de horneado. La mayor conductividad en la oscuridad mostrada por las películas de CdS depositadas químicamente después de hornear a 100 °C en el vacío es útil hasta su aplicación como capa ventana en celdas solares de hetero-uniones. Lo ayuda a reducir la serie de resistencias de la estructura de la celda solar.

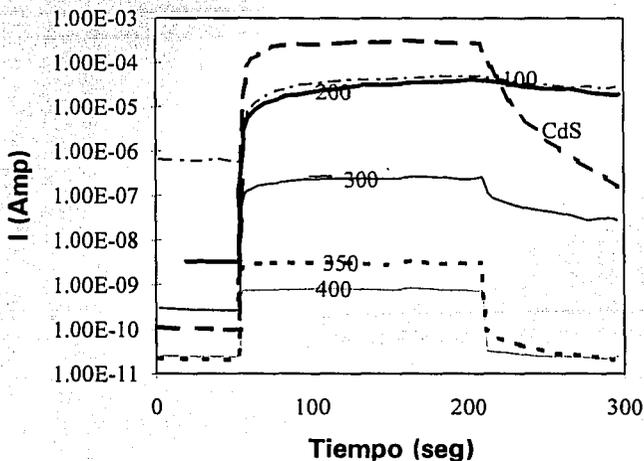


Figura 3.10 Fotocorriente de películas delgadas de CdS horneadas al vacío. La curva CdS se observa también una película sin hornear.

La mayor σ_d mostrada por las películas de CdS después del horneado en vacío a cerca de 100 °C puede relacionarse con la adsorción del oxígeno (quimisorción de oxígeno) de las fronteras de grano de las películas (Seto, 1975; Orton y Powell, 1980; Orton *et al*, 1982) debido al crecimiento del grano. Se sabe (Bube, 1960) que el oxígeno sufre una quimisorción en las películas de CdS que forman centros de recombinación (Bube, 1960; Mckelvey, 1987) y centros de atrapamiento. El equilibrio entre los centros de atrapamiento y centros de recombinación determina la fotorrespuesta de las películas bajo iluminación.

Tabla 3.2. Parámetros de fotoconductividad y conductividad en la oscuridad de películas delgadas de CdS horneadas al vacío. (El Primer renglón corresponde a una película de CdS sin hornear).

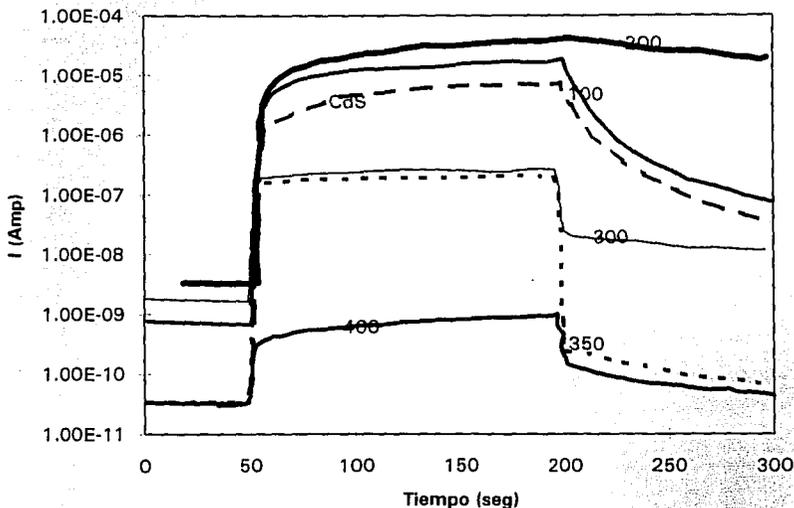
Horneado	Tiempo de Decaimiento						
	Temp. (°C)	Tiempo (min)	σ_d ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_p ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	σ_d/σ_p	1er tiempo (seg)	2º tiempo (seg)
CdS	-	-	8×10^{-9}	2.4×10^{-1}	3×10^7	12	36
100	60		4×10^{-4}	1.6×10^{-1}	4×10^2	>100	>100
200	60		8×10^{-7}	1.6×10^{-1}	2×10^5	>100	>100
300	60		4×10^{-8}	2.4×10^{-4}	6×10^3	56	>100
350	60		2.4×10^{-9}	1.6×10^{-6}	6.6×10^2	<2	8
400	60		2.4×10^{-9}	1.6×10^{-7}	6.6×10^1	<2	>98

3.2.3.2 Influencia del Horneado en Aire sobre σ_p , σ_d , σ_p/σ_d , Decaimiento de la Fotorcorriente y Propiedades Ópticas

La figura 3.11 muestra el efecto de hornear en aire sobre la fotorrespuesta de las películas. La temperatura de horneado se varió de 100 a 450 °C y el tiempo de horneado fue de 1 hora. Relacionando a las figuras 3.11 se ve que la conductividad en la oscuridad, la fotoconductividad, el tiempo de decaimiento de la fotorcorriente y la fotorrespuesta de las películas depende la temperatura de horneado. En las figuras anteriores, la curva CdS corresponde a las películas sin hornear, las demás curvas se identifican de acuerdo a la temperatura de horneado.

Se observa que si la temperatura de horneado se incrementa sobre 100 °C, se incrementa la conductividad en oscuridad mostrando un máximo a cerca de 200 °C de horneado, y entonces decrece con aumentar la temperatura de horneado. Igual que en las películas horneadas al vacío, las películas horneadas en aire también mostraron una rápida fotorrespuesta después de hornearse a cerca de 350 °C, se observó una reducción en la fotosensibilidad a altas temperaturas y muy lentos decaimientos de fotorcorriente para

películas con mayor conductividad en la oscuridad. Excepto para las películas horneadas en aire a temperatura de 200 °C, que muestran la mayor conductividad en la oscuridad del orden de $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, el comportamiento que presentaron las películas horneadas en vacío y en aire es similar.



Figuras 3.11 Fotorrespuesta de películas delgadas de CdS depositadas químicamente y horneadas a diferentes temperaturas variando de 100 a 400 °C y el tiempo de horneado fue de 1 hora, en una atmósfera de aire.

La figura 3.12 muestra la influencia del tratamiento térmico en la transmitancia óptica y el pico de absorción de las películas. Se observa que el horneado en aire de las películas por un mínimo de 10-15 min mejora la transmitancia óptica sobre el borde de la banda considerablemente. Se observa en esta figura las curvas de transmitancia óptica en el intervalo de 350-2500 nm para las películas: (A) sin hornear, y horneadas (100, 200 y 350 °C). En la tabla 3.3 se muestran los resultados de los cálculos hechos para la determinación de la fotoconductividad y la conductividad en la oscuridad. De esta figura 3.12 se puede evidenciar que el horneado de las películas incrementa la transmitancia óptica sobre el borde de la banda por un 10%-15%. Se observa también en la figura 3.12 que el pico de absorción de la película horneada a 200 °C está corrido hacia regiones de longitudes de

onda más largas comparada con la película sin hornear y la película horneara a 100 °C y 350 °C.

Tabla 3.3 Parámetros de fotoconductividad y conductividad en la oscuridad de películas delgadas de CdS hornearas en aire (El primer renglón corresponde a una película de CdS sin hornear).

Horneado		Tiempo de Decaimiento				
Temp. (°C)	Tiempo(min)	$\sigma_d (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\sigma_p (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	σ_d/σ_p	1º tiempo (seg)	2º tiempo (seg)
CdS	-	3.2×10^{-9}	8×10^{-3}	2.5×10^6	16	58
100	60	8×10^{-8}	1.6×10^{-2}	2×10^5	14	46
200	60	3.2×10^{-2}	3.2×10^{-1}	1×10^1	>100	>100
300	60	1.6×10^{-7}	3.2×10^{-5}	2×10^2	<2	>100
350	60	3.2×10^{-9}	2.4×10^{-5}	7.5×10^3	<4	<4
400	60	4×10^{-9}	8×10^{-8}	2×10^1	20	>100

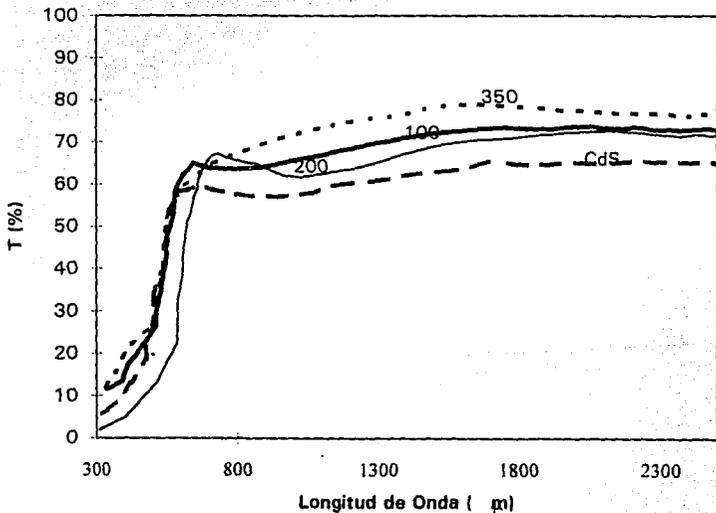


Figura 3.12 Transmisancia óptica y el pico de absorción de una película de CdS con tratamiento térmico.

3.2.4 Oxido de Cadmio

Las películas conductoras transparentes de óxidos son bien conocidas por sus aplicaciones en diferentes dispositivos semiconductores, como detectores de IR, celdas solares de película delgada, entre otras. El CdO es un material fotovoltaico que se considera tener propiedades ópticas y electrónicas útiles para su aplicación en el área fotovoltaica (Champness *et al.*, 1981; Chu *et al.*, 1983; Ishih *et al.*, 1982). La brecha de energía prohibida del CdO es de 2.45 eV y su alta transmitancia óptica (Kocka y Konak, 1971; Sravani *et al.*, 1992) que lo hace adecuado para aplicarse en celdas solares. Se han hecho grandes esfuerzos para obtener películas de CdO de baja resistencia por diversas técnicas de depósito como rocío pirolítico, depósito físico por evaporación, erosión iónica, etc. (Sravani *et al.*, 1992; Chu y Chu, 1968; Kunioka y Saki, 1968). Pero todas estas técnicas han producido películas de áreas relativamente pequeña y los costos son altos. La preparación de películas conductoras transparentes de CdO con una técnica de bajo costo, se hace por medio del depósito en baño químico. En este caso el CdO se forma por la conversión de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ depositado químicamente.

3.2.4.1 Resultados de las Películas de CdO Obtenidas por Depósito Químico

Las películas de CdO depositadas químicamente poseen características con ventaja sobre aquellas preparadas por otros métodos físicos de depósito, que se presentan en los siguientes párrafos.

3.2.4.2 Depósito Químico de la Películas Delgadas de Oxido de Cadmio

El baño químico para la obtención de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se preparó con Acetato de Cadmio 1M, Hidróxido de Amonio 14.4 M aforando a 50 ml con agua destilada. Las concentraciones molares de estos depósitos se muestran en la tabla 4. El depósito de la películas se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 48 horas. Los sustratos de vidrio se colocaron verticalmente dentro de los vasos de precipitados que contenían el baño químico. Enseguida de obtenerse las películas se enjuagaron y secaron para después estudiarse.

La reacción química para la formación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se puede ver en la sección 2.2.2.1 en la ecuación 2.6. Para la obtención de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se prepara un baño químico con 3 ml de Acetato de Cadmio 1M y 4 ml de Hidróxido de Amonio 14.4 M completando hasta 50 ml con agua destilada. El depósito de la película se puede llevar a cabo a temperatura ambiente durante 48 horas. Los sustratos de vidrio limpios se colocaron verticalmente dentro de los vasos de precipitados que contienen el baño químico. Enseguida de obtenerse las películas se enjuagan y se secan para ser estudiadas. La reacción química que se llevó a

cabo para la formación de CdO se observa en la ecuación 2.7, la que se encontró que se produce arriba de los 300 °C.

3.2.4.3 Estructura y Morfología y Transmitancia Óptica de las Películas

La figura 3.13 muestra los patrones de XRD para una película de Cd(OH)₂ antes y CdO después de hornearse a 400 °C. Estas figuras muestran que las películas no horneadas

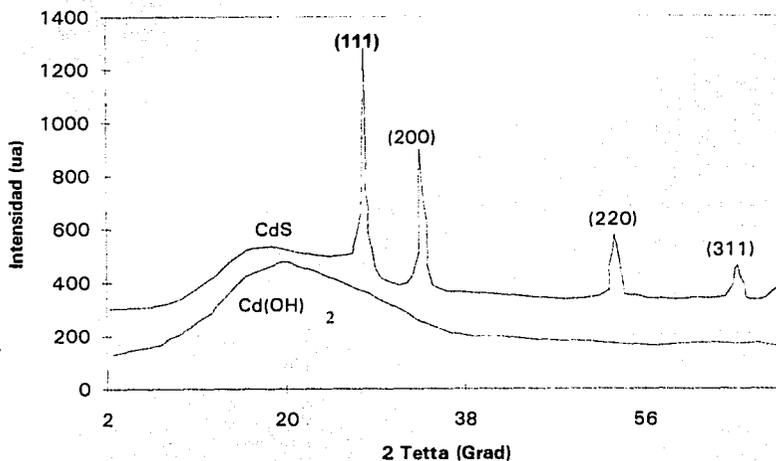


Figura 3.13 Patrones de XRD para una película de (a) Cd(OH)₂ antes y (b) CdO después de hornearse a 400 °C.

son Cd(OH)₂ amorfas, después de hornearse a altas temperaturas, se transforma a una de CdO cristalina. También se observan las reflexiones de XRD que corresponden a la estructura del CdO igual a la del NaCl. La figura muestra los principales picos en la XRD correspondientes a las direcciones (111), (200), (220) y (311). El parámetro de red calculado de los datos de XRD es $a=4.68 \text{ \AA}$.

La figura 3.14(a) y 3.15(b) muestran respectivamente las microfotografías (SEM) de las películas de Cd(OH)₂ (sin hornear) y CdO (horneada a 300°C en una atmósfera de Argón). Estas figuras muestran las dos distintas morfologías de una película sin hornear (Cd(OH)₂) y horneadas (CdO). Se puede observar en la figura 3.14b el crecimiento de una columna del CdO cristalino.

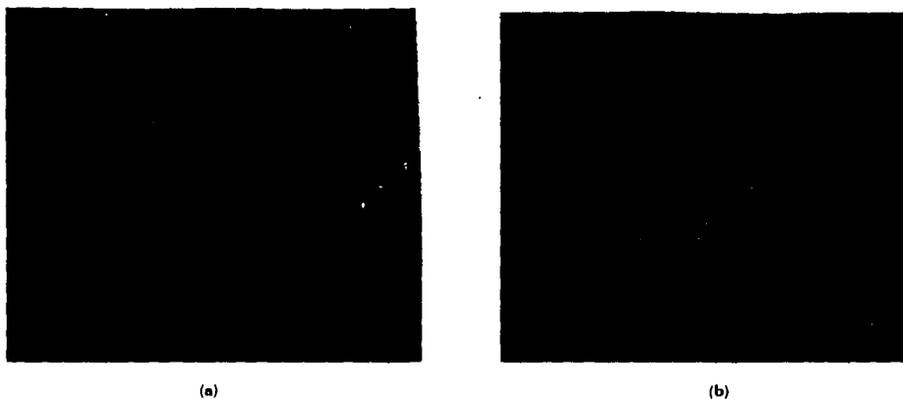


Figura 3.14 Microfotografías (SEM) de las películas de (a) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (sin hornear) y (b) CdO (hornada a 300°C en una atmósfera de Argón).

La figura 3.15 muestra la transmitancia óptica y la reflectancia especular en el intervalo de 350 a 2500 nm para las películas sin hornear y las horneadas. Se puede observar un corrimiento en el pico de absorción para las películas horneadas hacia la región de longitudes de onda mayores. También se observa que la transmitancia óptica es de aproximadamente el 90% sobre el pico de absorción. Este resultado indica la aplicación de

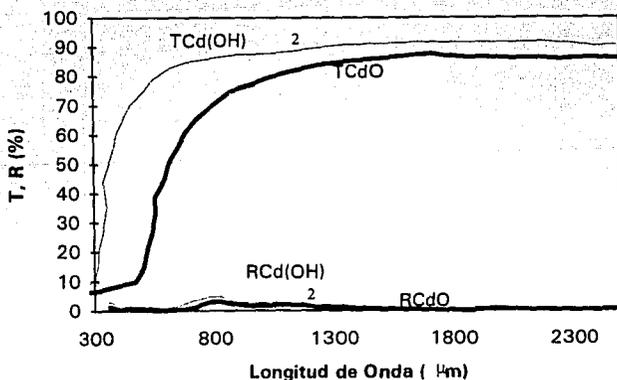


Figura 3.15 Espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular en el intervalo de 350 a 2500 nm para las películas sin hornear de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y las horneadas de CdO .

las películas depositadas químicamente como contacto transparente, detector de IR etc. La brecha de energía prohibida de las películas de CdO se calculó de la gráfica de α^2 vs $h\nu$ (coeficiente de absorción contra $h\nu$), que se muestra en la figura 3.16. Esta figura muestra que la brecha de energía prohibida de las películas de CdO depositadas químicamente es de alrededor de 2.2 eV.

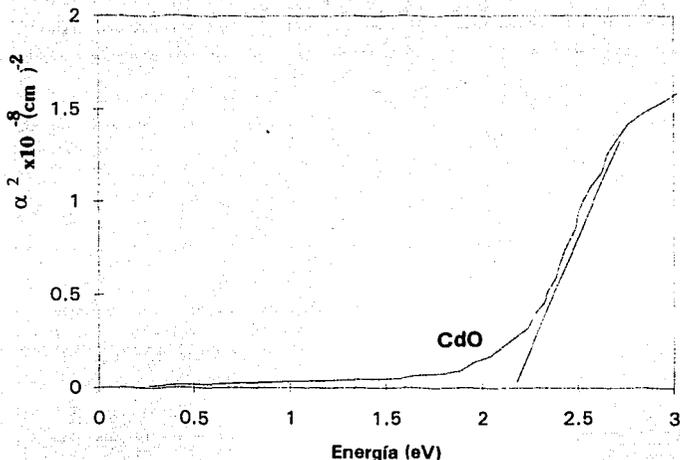


Figura 3.16 La brecha de energía prohibida (alrededor de 2.2 eV) de las películas de CdO calculado gráficamente de α^2 (coeficiente de absorción) contra $h\nu$.

La caracterización eléctrica de las películas de CdO mostraron que son conductoras tipo n. Para esta medición se usó el método de punta caliente. Las muestras de Cd(OH)_2 exhiben una conductividad eléctrica del orden de $10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Pero las películas de CdO muestran una alta conductividad eléctrica del orden de $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Este incremento de 10 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica de las películas de Cd(OH)_2 al hornearse se atribuye a su conversión a CdO como muestra la reacción química de la ecuación 3.4 y concuerda muy bien con los resultados de XRD. Las películas de CdO resultaron no estequiométricas con deficiencia de oxígeno, de aquí que se exhiba la conducción tipo n.

Para correlacionar la conversión química y la conductividad eléctrica de las películas de CdO, las películas de Cd(OH)_2 se calentaron en atmósferas de aire, oxígeno y argón, se hizo un monitoreo de la corriente en oscuridad durante dos ciclos de calentamiento y enfriamiento de las películas. La figura 3.17 muestra la respuesta de la

corriente en oscuridad a la temperatura de las películas calentado en una atmósfera de oxígeno. El voltaje aplicado es de 1 V y la temperatura máxima es de 300 °C. Las curvas muestran que con el incremento de la temperatura, la corriente en oscuridad aumenta entre 275 y 300 °C se observa un incremento rápido de la corriente. Durante este proceso las películas cambiaron el color blanco por un café amarillento (correspondiendo al aspecto del CdO). De aquí se infiere la conversión química descrita en la ecuación 3.4 llevándose a cabo entre los 275 y 300 °C. La ocurrencia de este proceso se confirmó por el comportamiento de los ciclos de calentamiento y enfriamiento que le siguieron. Después del primer ciclo de calentamiento la película muestra una alta corriente en oscuridad (conductividad eléctrica del orden de $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y la corriente no regresó a los valores originales. Después de los ciclos de calentamiento y enfriamiento no se aprecia una variación considerable en la corriente con la temperatura.

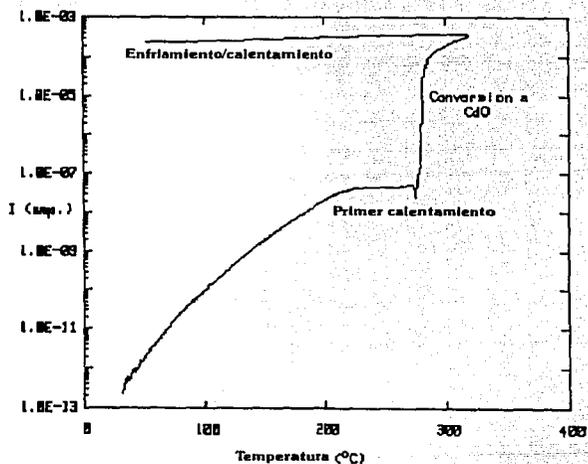


Figura 3.17 Respuesta de la corriente en oscuridad a la temperatura de las películas calentado en una atmósfera de oxígeno.

Las películas de CdO depositadas químicamente poseen las siguientes características con ventaja sobre aquellas preparadas por otros métodos físicos de depósito.

1) La técnica de depósito es muy simple y la inversión de capital es poca, a la vez que se obtienen grandes áreas de depósito.

2) Alta conductividad eléctrica y transparencia.

Las características anteriores de las películas de CdO depositadas químicamente son adecuadas para su aplicación en celdas solares de películas delgadas de bajo costo como "ventana", detectores de IR y otros dispositivos optoelectrónicos. Se están haciendo estudios acerca del tamaño de grano, composición de la película, concentración de portadores y sus posibles aplicaciones en celdas solares de película delgada como n-CdO/p-CdTe, n-CdO/p-CuInSe₂, etc.

3.3 Impurificación *In-situ*

Las impurezas en las películas pueden introducirse si se agregan al baño químico los reactivos químicos necesarios para impurificar, formando compuestos insolubles bajo las mismas condiciones de depósito y proporcionar sus productos iónicos que excedan al producto de solubilidad correspondiente. Pocas impurezas satisfacen estas condiciones (Bube).

3.3.1 p-CdS:Cu

Las aplicaciones de la película de CdS son bien conocidas, como ya se mencionó en la sección 3.2, en una gran variedad de dispositivos optoelectrónicos (Bube, 1960) incluyendo celdas solares de película delgada y fotodetectores (Stanley 1975). La investigación continua de sus usos en dispositivos semiconductores (Balakrishnan y Rastogi, 1980; Deshmukh *et al.*, 1990; Grodillo, 1986; Torres y Gordillo, 1992) ha llevado a estudiar celdas solares de hetero-uniones como n-CdS/p-CdTe, n-CdS/p-CuInSe₂, n-CdS/p-Cu_xS, etc. Pero las películas delgadas semiconductoras p-CdS no se han usado como dispositivos optoelectrónicos.

El CdS como ya se ha dicho con anterioridad, es un material fotosensible, y el Cu funciona como un aceptor en el CdS. Las características de fotorrespuesta de las películas de CdS están muy influenciadas por las impurezas de Cu (Bube, 1960, Sebastian *et al.*, 1995). Lokhande ha reportado la fabricación de celdas fotoelectroquímicas de almacenamiento con fotoánodos de CdS:Cu.

Estos materiales se han preparado en forma de película delgada por varias técnicas incluyendo depósito por baño químico (Nagao y Watanabe, 1968; Pavaskar *et al.*, 1977). La conductividad eléctrica de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente pueden mejorarse por medio de un tratamiento post-depósito (Sebastian *et al.*) o una impurificación *In-situ* con iones metálicos dentro del baño químico. Por lo que corresponde ahora estudiar las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas de p-CdS impurificadas con iones metálicos, obtenidas por impurificación *In-situ*. Las perspectivas de aplicación de estas películas de alta conductividad son en celdas solares de película delgada.

3.3.1.1 Impurificación *In-situ* con Cu de Películas Delgadas de CdS Depositadas Químicamente

Las películas de *p*-CdS impurificadas con Cu se obtuvieron agregando iones de Cu al baño químico para obtener películas de CdS. En la sección 3.1.1.1 se describe el baño químico para la obtención de películas de CdS no-impurificadas, para impurificar estas películas con Cu, se agregaron diferentes cantidades de CuCl 0.005M. El proceso químico llevado a cabo para la formación de las películas de CdS se describe en las ecuaciones (3.1) y (3.2). Los iones de cobre agregado al baño químico forman un complejo con el TEA y amonio similar a los iones Cd, y se liberan controladamente en el baño químico.

La temperatura del baño químico se mantuvo a 60 °C y el tiempo de depósito fue de 2 horas. Los substratos de vidrio perfectamente limpios se introdujeron verticalmente en el baño químico. Las películas se lavaron con agua destilada y se secaron para posteriormente estudiarse.

La concentración de las soluciones componentes del baño químico, igual que para las películas de CdS es: acetato de cadmio 1M, Trietanolamina (TEA) 3.5M, de NH₄OH 14.4M y tiourea 1M, de las que se agregaban 2.5 ml de cada una. Como último componente se agregaba CuCl 0.005M en diferentes volúmenes para los diferentes baños.

3.3.1.2 Influencia de la Concentración de los Iones Cu en la Estructura de las Películas

Los resultados del análisis estructural de las películas delgadas de CdS no-impurificadas e impurificadas con Cu por XRD se muestran en la figura 3.18. Las diferentes curvas se puede observar que corresponden a diferentes cantidades de solución de CuCl usadas en el baño químico. Se observó que la concentración alta de CuCl propiciaba la precipitación de Cu₂S en el baño químico, lo que provocaba la formación de una película muy delgada. Se puede ver en la figura 3.18 que la cantidad de CuCl se incremento de 1 a 15 ml de la solución 0.005M, que daba como resultado películas más amorfas que las no-impurificadas.

Respecto a la película obtenida con el baño químico con 15 ml de CuCl, se observó que era muy delgada debido a la rápida precipitación de Cu₂S. Se encontró que la concentración de CuCl (0.005M) de entre 12-15 ml era la más apropiada para obtener películas de CdS impurificadas con cobre con alta conductividad. La transformación estructural de CdS Hawelita (standard) a amorfa demuestra que la impurificación del CdS con cobre ocurre por sustitución de iones de Cd por iones Cu en la red, más que ocupar los iones Cu^{x+} sitios intersticiales.

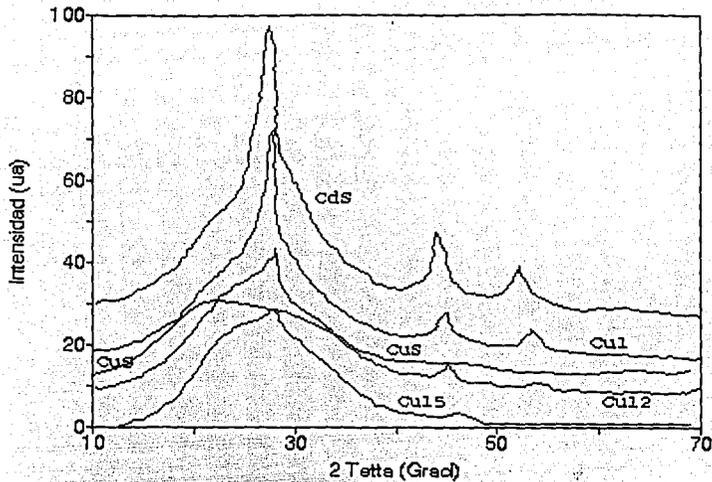


Figura 3.18 Curvas de XRD de la películas delgadas de CdS no-impurificadas e impurificadas con Cu correspondiente a diferentes cantidades, entre 1 a 15 ml, de solución de CuCl usadas en el baño químico.

La figura 3.19 muestra las curvas de transmitancia óptica (T) y la reflectancia especular de (R) para películas de CdS no impurificada e impurificada. La figura indica que la transmitancia se redujo en aproximadamente un 20% y la reflectancia (R) en un 15% en la región del infrarrojo por las películas impurificadas con Cu con respecto de las no impurificadas de CdS, donde se aprecia que hay un corrimiento del pico de absorción hacia longitudes de onda mayores. Este resultado indica un cambio en la brecha de energía de las películas después de la impurificación con Cu. La brecha de energía se calculó de graficar α^2 vs $h\nu$ como se puede ver en la figura 3.20, donde se muestra claramente el decrecimiento en la brecha de energía prohibida de las películas de CdS de 2.35 a 2 eV después de la impurificación. La disminución del T y el incremento de R en la región del IR para las películas de CdS impurificadas con Cu son características apropiadas para su aplicación como cubiertas de las ventanas en climas cálidos.

El efecto producido por la impurificación con Cu sobre las propiedades eléctricas de las películas delgadas de CdS son:

- 1) Un incremento de 9 ordenes de magnitud en la conductividad eléctrica.

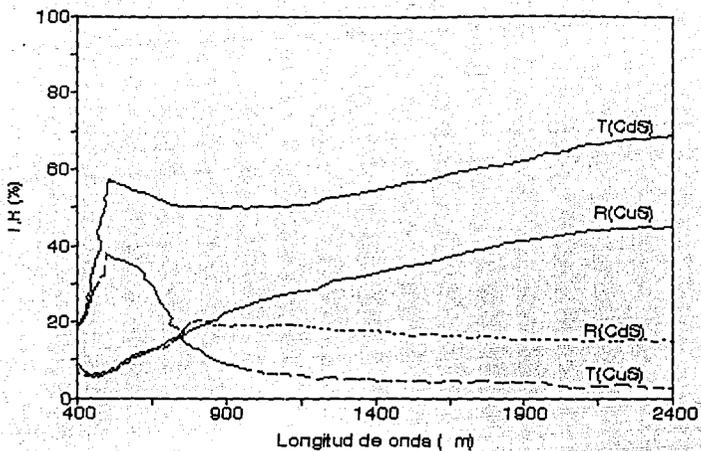


Figura 3.19 Curvas de transmittancia óptica (T) y la reflectancia especular de (R) para películas de CdS no impurificada e impurificada con Cu.

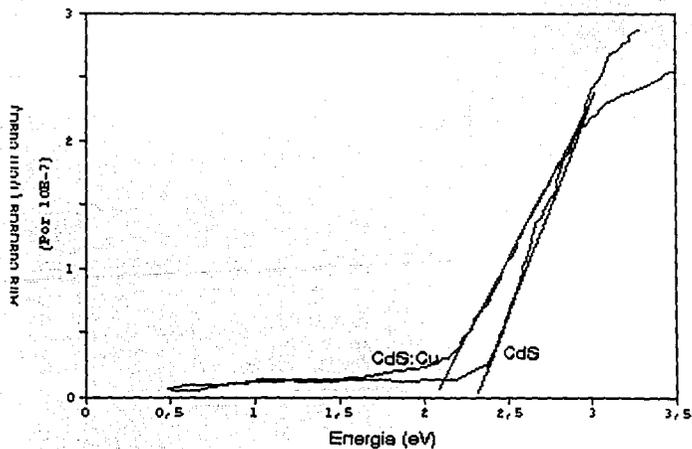


Figura 3.20 Gráfica α^2 vs $h\nu$. De donde se obtiene la brecha de energía prohibida de las películas de CdS (2.35 eV) y CdS:Cu (2 eV).

2) El tipo de conductividad de las películas de CdS:Cu cambia de tipo *n* a tipo-*p* cuando las solución del baño contiene entre 12 y 15 ml de solución CuCl 0.005M :

La influencia concentración de Cu en el baño químico de CdS:Cu en la fotocorriente y la corriente en la oscuridad de las películas impurificadas se observa en la figura 3.21, dónde las películas se mantuvieron 50 seg en oscuridad para alcanzar la estabilidad de las películas y entonces se iluminaban durante 150 seg con una lámpara de Tungsteno-halógeno (600 Wm^{-2}) para alcanzar una fotocorriente dada, que es máxima, para esa potencia de iluminación y finalmente 100 seg para observar el decaimiento de la fotocorriente. La figura 3.21 muestra que las bajas y altas concentraciones de Cu en el baño químico la respuesta de la fotocorriente es muy rápida, lo que indica el predominio de los centros de recombinación en las películas que es comparable con los estados de atrapamiento. Pero entre 12 y 15 ml de CuCl en el baño la corriente en la oscuridad se incrementa por 9 órdenes de magnitud y estas películas muestran las conductividad tipo *p* y una alta fotorrespuesta. Entre 12 y 15 ml de CuCl en la solución las películas mostraron una conductividad tipo *p*.

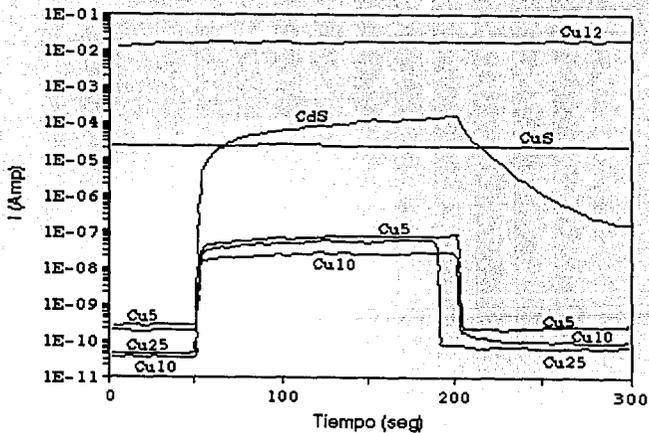


Figura 2.21 Fotorrespuesta de las muestras de CdS impurificadas con diferentes concentraciones de impurificaciones de Cu, iluminada con luz de 600 Wm^2 durante 150 seg, con 100 seg en la oscuridad.

Las observaciones anteriores sobre las propiedades eléctricas de las películas de CdS y CdS:Cu sugieren que la impurificación con Cu de los baños de depósito químico ocurrirían por la sustitución de Cd^{2+} por Cu^{1+} y de aquí que el cobre forme centros aceptores en la películas. El radio iónico tan parecido del Cd^{2+} (0.97 Å) y del Cu^{1+} (0.96 Å) hace probable la reacción de sustitución. Lo anterior concuerda con los estudios de XRD que muestran una estructura amorfa para el CdS impurificado con Cu debido a la reacción de sustitución.

3.4 ZnCdS por Serigrafía

Una estructura altamente fotosensible de ZnCdS/CdS, se formó por impresión de polvos de CdS y $ZnCl_2$ seguida de un sinterizado a altas temperaturas. El sinterizado de la película a altas temperaturas resulta en la formación de una capa superficial de $ZnCl_2$ sobre CdS por una reacción de intercambio iónico seguido de una reacción de estado sólido. La fotosensibilidad de la estructura depende de los parámetros de la composición inicial de la película (FPR), temperatura de sinterizado y tiempo de sinterizado.

Las películas de ZnCdS crecidas por otros métodos como evaporación térmica muestran alta fotoconductividad (Torres y Gordillo, 1992; Gordillo, 1992). Kim (1992) reporta las propiedades fotovoltaicas que por el método de serigrafía se aprecian en las estructuras de celdas solares $Zn_xCd_{1-x}S/CdTe$ en donde la capa de ZnCdS fue formada a base de técnicas serigráficas con una pasta que contiene polvos de CdS, ZnS y $CdCl_2$. Se reporta, en este capítulo, la preparación de las películas de ZnCdS altamente fotoconductoras a partir de una pasta de que contiene pigmentos de CdS y $ZnCl_2$ por una técnica muy versátil y económica como serigrafía-sinterizado. También se hace un estudio de las propiedades opto-electrónica de las películas.

Las celdas solares de hetero-uniones y fotoconductores basados en películas semiconductoras se han estudiado en un intento por desarrollar dispositivos optoelectrónicos a bajo costo. Pero la mayoría de los estudios se han concentrado en estructuras preparadas usando técnicas como PVD, CVD, "sputtering", etc. Las técnicas de relativo bajo costo y de gran área como depósito químico (Sebastian y Hu, 1994) electrodeposición (Sebastian *et al.*, 1995; A.M. Fernández *et al.*, 1994), y serigrafía (Das, 1993) están teniendo gran aceptación en la fabricación de celdas solares y estructuras fotodetectoras. La serigrafía convencionalmente usada en la preparación de contactos metálicos en circuitos electrónicos ha sido usado recientemente en la fabricación de películas activas semiconductoras y dispositivos (Croitoru y Jakobson, 1979; Nakayama *et al.*^{1,2}, 19776; Vojdani *et al.*, 1973; Fu *et al.*, 1985).

3.4.1 Detalles Experimentales

La pasta fue preparada mezclando pigmento de CdS obtenido mediante precipitación química, al polvo de CdS se agrega poco a poco propilen glicol como aglutinante, hasta obtener una pasta cuya densidad es adecuada para la impresión en serigrafía. Con esta pasta, se imprime a través de una malla de poliéster de 120T sobre un sustrato de vidrio (porta-objetos de vidrio de dimensiones 25 mm. x 70 mm. x 1 mm.). Las razones de peso fundente $ZnCl_2$ a peso pigmento CdS se varió de 0.1 a 1, las películas serigráficas se sinterizaron a varias temperaturas de 100 a 500 °C en aire.

3.4.2 Horneado y Sinterizado

Las películas impresas son puestas en un horno de secado a 100 °C durante 15 min. Posteriormente se someten a un proceso de sinterizado a temperatura del punto de fusión del fundente ($ZnCl_2$), 260 °C, para la recristalización del pigmento, y la reacción química que tiene lugar para la formación posible del sistema ternario de ZnCdS sobre la superficie de la película. Después la película sinterizada fue recocida a diferentes temperaturas, por diferentes periodos de tiempo.

3.4.3 Caracterización y Resultados

Igual que en los otros casos, de películas obtenidas por las técnica de depósito químico, e impurificación *in-situ*, las películas obtenidas por serigrafía, sinterizado y horneado, se caracterizaron óptica, eléctrica y estructuralmente.

Las características ópticas de las películas se llevaron a cabo mediante un espectrofotómetro de 200 a 2500 nm (UV-NIR) y los estudios de XRD se realizaron con la ayuda de un equipo Siemens D500. La morfología de las películas se estudiaron usando un microscopio de barrido electrónico JEOL.

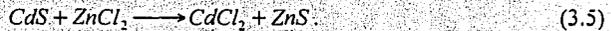
Las propiedades eléctricas de las películas se estudiaron usando un sistema de caracterización optoelectrónica computarizado, descrito en el capítulo dos. El nivel de iluminación fue de 600 Wm^{-2} para dimensiones de películas 0.5 x 0.5 cm. Las mediciones eléctricas se realizaron con electrodos de pintura de plata y el voltaje aplicado fue de 10 V.

3.4.3.1 Caracterización Óptica, Eléctrica y Estructural

Los resultados obtenidos de la caracterización de las películas de ZnCdS, se presentan en esta sección, empezando con los resultados de la difracción de rayos X. La figura 3.22 muestra los resultados de la difracción de rayos x para películas de RPF de 0.2

sinterizada a 260 °C y más tarde horneada a 400 °C en aire. Las curvas se identifican con la temperatura de sinterizado. La figura muestra que después de sinterizada a 260 °C, en la película se presentan reflexiones de XRD correspondientes a CdS (JCPDS 41-1049) y ZnCl₂ (JCPDS 10-0850), de CdCl₂ (JCPDS 27-0073) y ZnS (JCPDS 5-0566). Pero después de sinterizarse a 400 °C las reflexiones XRD de ZnS y ZnCl₂ desaparecen, pero hay líneas que corresponden a la fase Zn_{0,05}Cd_{0,95}S, (JCPDS 40-0834) además de las fases CdS y CdCl₂. También se puede ver que la intensidad de los picos de CdS se reducen apreciablemente después del sinterizado a 400 °C. Estos resultados pueden explicarse por medio el siguiente proceso químico tomando en cuenta la superficie de la película durante el sinterizado.

En la superficie se formaron ZnS y CdCl₂ durante el sinterizado a 260 °C, punto de fusión del ZnCl₂, por la reacción de intercambio iónico.



Pero una vez que la película fue recocida a temperaturas más altas, los picos de reflexión corresponden solo a la fase ZnCdS de la película, siguiendo la reacción de estado sólido

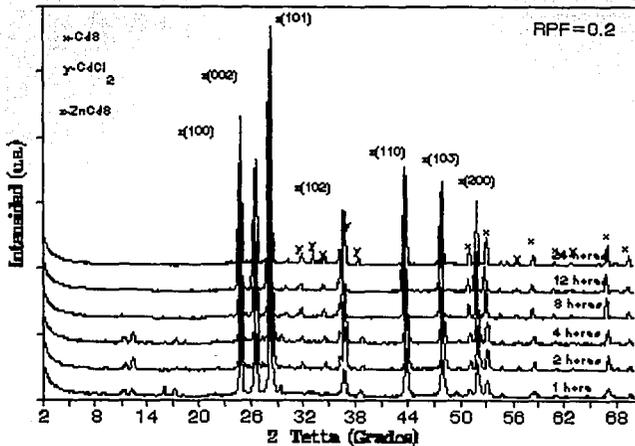


Figura 3.22 Curvas de difracción de rayos X para películas de CdS y ZnCl₂ sinterizadas y recocidas con una relación (RPF) de 0.2.

La formación de la fase ZnCdS se confirmó más tarde por un cambio abrupto en el color de la película de naranja a amarillo-verdoso en la superficie y el color naranja que permaneció del lado del sustrato. A altas temperaturas el ZnCl_2 se re-evapora de la película, dejando ZnCdS en la superficie de la película y CdS en la parte más baja de la película. El CdCl_2 funciona como fundente que enlaza las partículas de ZnCdS. Una vez que la película se fija a altas temperaturas, la cristalización se mejora por la recristalización y crecimiento del grano, que es evidente de los picos que muestran la XRD para las películas sinterizadas a altas temperaturas. Por lo que la estructura multicapa de ZnCdS/CdS que se obtiene por medio de la impresión serigráfica, puede ser útil como una estructura fotodetectora para un amplio intervalo espectral.

En vista de que las muestras impresas tienen una estructura basado en partículas, la luz incidente sufre una reflectancia difusa por la película. Por lo que la transmitancia óptica y la reflectancia especular son generalmente bajas. La reflectancia difusa de la luz incidente finalmente es absorbida en la película o transmitida dependiendo de la longitud de onda de la luz. La figura 3.23 muestra el espectro de reflectancia difusa entre 190 y 810 nm para las películas de CdS:ZnCl_2 sinterizadas y recocidas que corresponden a la figura 3.22.

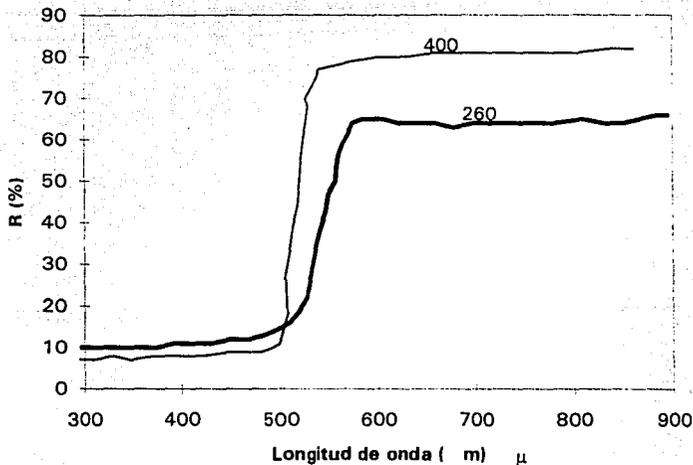
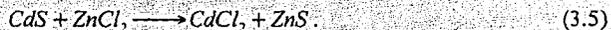


Figura 3.23 Espectro de reflectancia difusa entre 190 y 810 nm para las películas de CdS:ZnCl_2 sinterizadas y recocidas con RPF de 0.2.

sinterizada a 260 °C y más tarde horneada a 400 °C en aire. Las curvas se identifican con la temperatura de sinterizado. La figura muestra que después de sinterizada a 260 °C, en la película se presentan reflexiones de XRD correspondientes a CdS (JCPDS 41-1049) y ZnCl₂ (JCPDS 10-0850), de CdCl₂ (JCPDS 27-0073) y ZnS (JCPDS 5-0566). Pero después de sinterizarse a 400 °C las reflexiones XRD de ZnS y ZnCl₂ desaparecen, pero hay líneas que corresponden a la fase Zn_{0.05}Cd_{0.95}S, (JCPDS 40-0834) además de las fases CdS y CdCl₂. También se puede ver que la intensidad de los picos de CdS se reducen apreciablemente después del sinterizado a 400 °C. Estos resultados pueden explicarse por medio el siguiente proceso químico tomando en cuenta la superficie de la película durante el sinterizado.

En la superficie se formaron ZnS y CdCl₂ durante el sinterizado a 260 °C, punto de fusión del ZnCl₂, por la reacción de intercambio iónico.



Pero una vez que la película fue recocida a temperaturas más altas, los picos de reflexión corresponden solo a la fase ZnCdS de la película, siguiendo la reacción de estado sólido

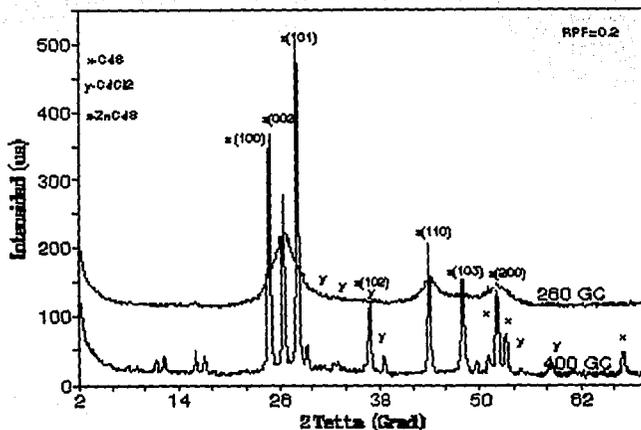


Figura 3.22 Curvas de difracción de rayos X para películas de CdS y ZnCl₂ sinterizadas y recocidas con una relación (RPF) de 0.2.

De la figura 3.24 se observa que para tiempos de sinterizado cortos a 300 °C, la fase $ZnCl_2$ está presente en la estructura. Pero cuando la estructura se sinteriza durante tiempos muy largos, la fase $ZnCl_2$ desaparece, probablemente por la re-evaporación, el punto de fusión del $ZnCl_2$ es 260 °C. Las reflexiones del $ZnCdS$ son muy profundas, indicando buena cristalización, y las reflexiones del CdS son de baja intensidad porque se forma en la base de la película durante el rastreo por rayos X.

La figura 3.25 muestra la influencia de la composición (RPF) sobre la estructura y las impurezas presentes en la película. Varios RPF se indican en la figura y la temperatura de sinterizado se mantiene en 300 °C. Dos tiempos de sinterizado se indican en la figura (12 y 24 horas) se usaron para todas las composiciones. La figura muestra claramente que a RPF bajos, el contenido de impurezas en la película es casi nulo a tiempos de sinterizado cortos, 12 horas. Pero las películas con alto RPF se sinterizaron durante tiempos muy largos para remover las impurezas presentes en la estructura. Una explicación de la presencia de impurificación con gran contenido de $ZnCl_2$ en la película con alto RPF, es que a mayor RPF más $ZnCl_2$ se introduce en la película impresa serigráficamente. Las reflexiones de XRD no identificadas para ángulos 2θ de 10 ° visto para películas de alto RPF se puede originar por el reactivo $ZnCl_2$ usado como fundente.

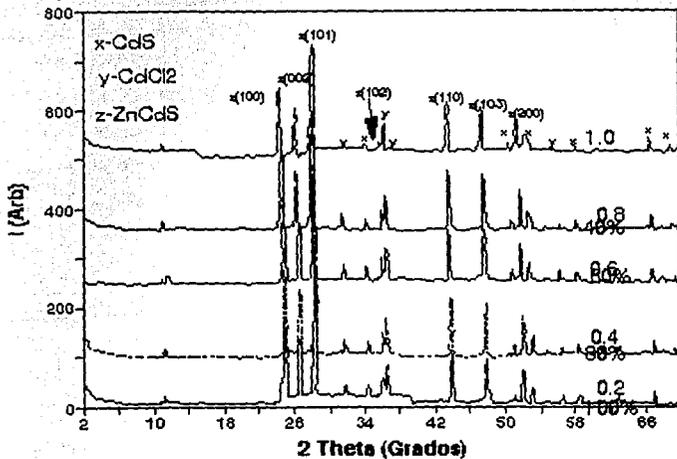


Figura 3.25 Influencia de la composición (RPF) sobre la estructura y las impurezas presentes en la película

3.4.3.2 Caracterización de la fotocorriente y la influencia de RPF, tiempo y temperatura de sinterizado

Las características de fotocorriente y corriente en la oscuridad de la estructura de ZnCdS/CdS están dadas en la figura 3.26, 3.27, 3.28 y 3.29. Se observa que la corriente en la oscuridad (I_d) y la fotocorriente (I_p) y la fotorrespuesta de la película depende del RPF, la temperatura y tiempo de sinterizado. La influencia del RPF en los parámetros anteriores se muestran en la figura 3.26 para las películas sinterizadas a 400 °C durante dos horas. Esta figura indica que la razón I_p/I_d disminuye y la I_d aumenta con el incremento del RPF, pero la fotocorriente decae y la fotosensibilidad se hace más lenta. Para RPF de 0.2 I_p/I_d es de cinco órdenes de magnitud y para razones de 0.75 la película casi pierde la fotosensibilidad. La figura 3.27 y 3.29 presentan el efecto de la temperatura y del tiempo respectivamente con I_p , I_d y la fotorrespuesta de las películas. En el caso el RPF es de 0.2. Respecto a la figura 3.27 es evidente que I_d aumenta con la temperatura, pero I_p/I_d disminuye para la película sinterizada a 400 °C. También se debe notar que la fotocorriente decae lentamente una vez que la película está sinterizada a 400 °C. Las mejores características para aplicaciones como fotodetector las mostraron las películas sinterizadas a temperatura de cerca de 400 °C durante 2 horas.

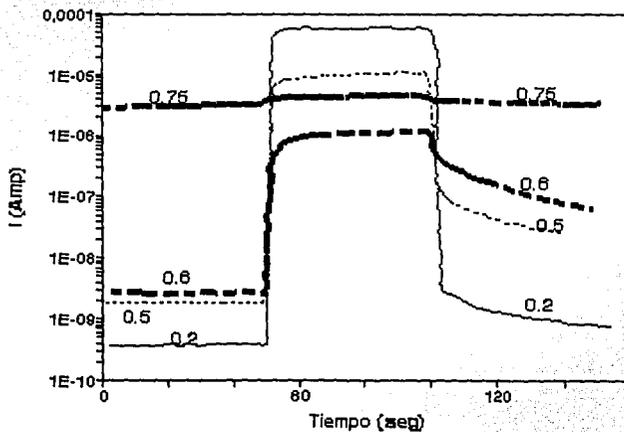


Figura 3.26 Influencia del RPF sobre la fotorrespuesta de la estructura CdS/ZnCdS

Los resultados de las figuras de 3.27 a 3.29 puede ser explicada si se considera la estructura de bandas de películas de ZnCdS y CdS. De estudios de fotoluminescentes del CdS y ZnS (Lee *et al.*, 1980) se establece que los defectos generados por las vacancias de Zn y Cd y complejos formados por los pares de vacancias-donadores metálicas de vecinos más cercanos alcanzan a aceptores más lejanos de estados localizados 1.1 eV sobre la banda de valencia. Por otro lado los estudios de fotoluminiscencia hechos a películas de ZnCdS (Gordillo, 1986) indica la presencia de aceptores más lejanos en estados localizados a 1.1 eV y 1.6 eV sobre la banda de valencia causado por las vacancias del Zn y Cd y donadores de estados localizados a 0.1 eV abajo de la banda de conducción debido a vacancias S. La estructura de banda representativa de ZnCdS se muestra en la figura 3.29, indicando los varios niveles de impurezas en la película, que actúa como centros de sensibilización para fotoconductividad en las películas.

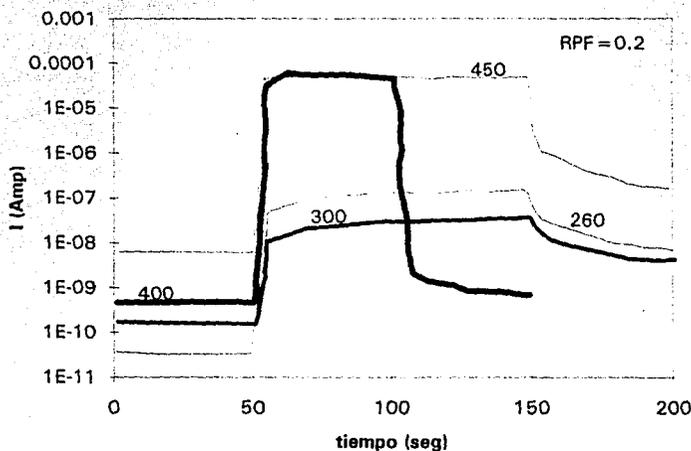


Figura 3.27 Efecto de la temperatura de sinterizado sobre la fotorrespuesta de la estructura CdS/ZnCdS

Respecto a la figura 3.26, la I_d mostrada por la película con un RPF alto se relaciona probablemente con la conversión de la superficie de la película de ZnCdS a una conductividad tipo-n con mayor concentración de Zn en muestra. Naturalmente los efectos debido a la fotoexcitación de los portadores de carga no es muy prominente cuando la película tiene una alta conductividad en la oscuridad. El decaimiento lento de la

fotocorriente y en cociente I_p/I_d tan bajo que es más notorio conforme aumenta el RPF se puede atribuir al incremento en la concentración de estados de impurezas profundas, o trampas. Como la concentración de Zn aumenta en la película, la concentración de vacancias de Zn aumenta, aumentando los centros aceptores más profundos debido al aumento de vacancias de Zn, así como la interacción de las vacancias donadoras metálicas de vecinos más cercanos (VD-MVMCI). El decaimiento lento de la fotocorriente y el bajo índice de I_p/I_d como se ve en la figura 3.27 a temperaturas por arriba de 400 °C puede también explicarse considerando el efecto de debido a VD-MVMCI. Se sabe que hay una cantidad considerable de S re- evaporado de la película a altas temperaturas, mayores de 400 °C (Sebastian y Ocampo!). Este proceso incrementa la concentración de estados donadores superficiales debido a las vacancias S. En otras palabras la concentración de estados de atrapamiento incrementa a temperaturas muy altas debido a la alta concentración de estados aceptores profundos formados por VD-MVMCI. Una explicación similar puede darse para el decaimiento de la fotocorriente y el bajo cociente I_p/I_d presentados por las muestras sinterizadas por tiempos muy largos de más de 2 horas, las películas mostraron menor fotosensibilidad, bajo I_p/I_d y decaimiento lento de la fotocorriente. En este caso, el sinterizado más prolongado a 400 °C puede alcanzar una pérdida considerable de S que resulta en el incremento de la concentración de impurezas en los niveles más profundos por el mecanismo VD-MVMCI.

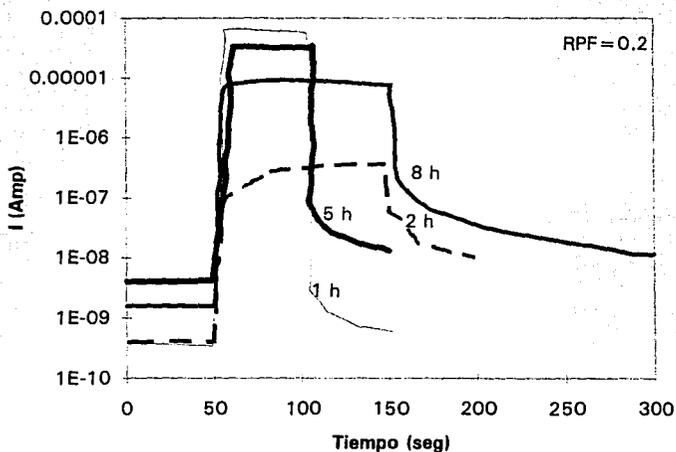


Figura 3.28 Fotorrespuesta de la estructura de CdS/ZnCdS dependiendo del tiempo de sinterizado.

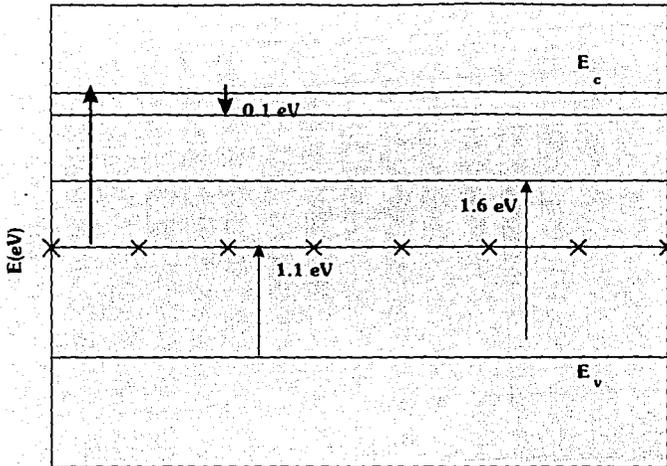


Figura 3.29 La estructura de banda de ZnCdS mostrando varios niveles de impurezas.

La fotorrespuesta medida en una configuración co-planar para una estructura fotodetectora de ZnCdS/CdS obtenida por serigrafía aplicándole 10 V como se muestra en la figura 3.30. Los resultados iniciales muestran que es una estructura a bajo costo muy prometedoras con un buen funcionamiento en la región VIS-NIR. Además los estudios siguen progresando para caracterizar la misma estructura en la dirección transversal.

Concluyendo, la estructura de ZnCdS/CdS fotodetectora se formó por serigrafía-sinterizado de CdS y ZnCl₂. A temperatura de sinterizado del orden de 300 °C se formó una película de Zn_{0.05}Cd_{0.95}S, sobre una superficie de CdS y ZnCl₂ impresa por serigrafía, por una reacción de intercambio iónico seguida de una reacción de estado sólido. Las propiedades estructurales y opto-electrónicas dependen de los parámetros de RPF, temperatura de sinterizado y tiempo de sinterizado. Las características de fotocorriente de la estructura relacionada con los parámetros anteriores, se puede explicar por la existencia de niveles de impureza profundos en las películas. Los resultados aquí obtenidos en primera instancia prometen ser aplicables en una gran variedad de dispositivos funcionables en un amplio intervalo de longitud de onda. Lo que seguiría a estos estudios sería desarrollar una estructura del tipo Metal/Semiconductor/Semiconductor tipo-n/Semiconductor/Metal.

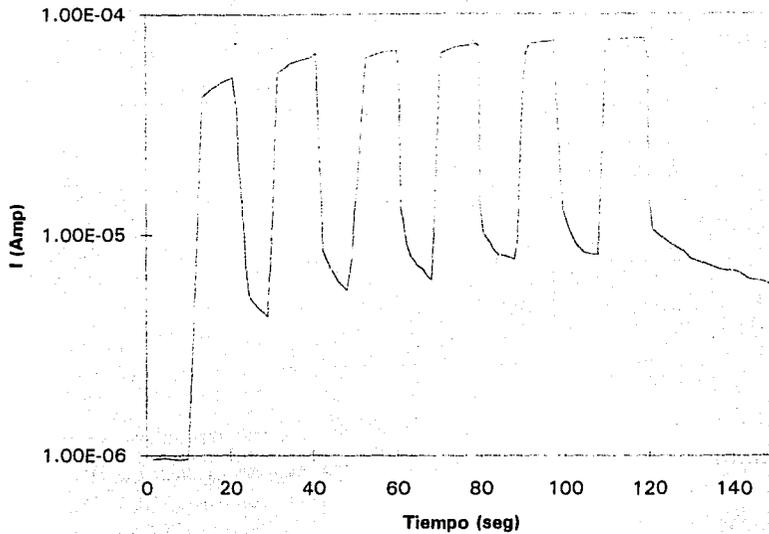


Figura 3.30 Fotorrespuesta de una estructura CdS/ZnCdS fotodetectora.

En resumen este capítulo muestra los resultados obtenidos de la investigación hecha sobre los materiales CdS, CdO, CdS:Cu, ZnCdS/CdS, que como se ha visto, tienen una gran posibilidad de aplicarse en dispositivos optoelectrónicos. El capítulo siguiente presenta las conclusiones a que se llega de esta investigación.

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se usaron diversas técnicas para producir películas semiconductoras. Con el método de depósito químico se obtuvieron películas de CdS y CdO. Una variante de esta técnica es la impurificación *In-Situ*, la cual es muy sencilla como se describió en el capítulo 2. Usando este método de crecimiento de películas se obtuvieron películas de CdS:Cu.

También se empleó la serigrafía como método de obtención de películas gruesas. Este método es igualmente sencillo y económico como el depósito químico. Por esta técnica se obtuvieron películas de ZnCdS.

Con el objeto de organizar las conclusiones, a continuación se describen los resultados para cada película producidas (CdS, CdS:Cu, CdO y ZnCdS).

CdS

Las propiedades morfológicas y optoelectrónicas de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente se investigaron con respecto a la composición del baño y tratamiento post-depósito. En las películas sin tratamiento post-depósito se presentaron impurezas organo-metálicas en la superficie que se pudieron remover con un tratamiento en

ácido acético diluido. La caracterización de las películas usando microscopía electrónica de barrido y óptica muestran que se adhieren al sustrato partículas coloidales de CdS del baño químico. La naturaleza no homogénea de la superficie de CdS debido al depósito coloidal puede controlarse eligiendo la composición adecuada del baño. Las razones molares de Cd:TEA:NH₄OH:TU determinan la homogeneidad de la superficie de la película. Una razón molar de Cd:TEA:NH₄OH:TU de aproximadamente 1:3.75:14.4:1 parece ser encontraron adecuada para obtener películas de buena calidad para aplicaciones optoelectrónicas.

Se observó que los tratamientos post-depósito de horneado en vacío y aire influyen en la fotoconductividad y decaimiento de la fotocorriente y las propiedades ópticas de las películas delgadas de CdS. El horneado a ~100 °C al vacío de las muestras aumento la conductividad en la oscuridad en cinco órdenes de magnitud. El horneado en el aire a 200 °C produjo un aumento de la conductividad en la oscuridad y en la fotoconductividad por siete y dos órdenes de magnitud respectivamente. Esto se atribuye a la desorción del oxígeno que antes había quimisorbido la película. Para temperaturas de horneado de ~300 °C, las películas exhiben una fotorrespuesta rápida y menos fotosensibilidad causada por la formación de CdO- y CdSO₄-. Las películas horneadas a 350 °C en aire por 2-5 min muestran una rápida fotorrespuesta con un cociente de σ/σ_0 de 10⁵, que puede aprovecharse para su aplicación como fotodetector.

La alta transmitancia óptica que exhiben las películas horneadas se atribuye a la descomposición de las impurezas orgánicas presentes en las películas horneadas. Un corrimiento en el pico de absorción hacia la región de longitud de onda mayores para las películas horneadas a 200 °C comparada con aquellas horneadas a 100 y 350 °C y las películas sin hornear se relaciona con la desorción del oxígeno quimisorbido. De estos resultados se puede seleccionar aquellas condiciones de horneado requeridas para obtener las películas delgadas de CdS depositadas químicamente con alta conductividad (10⁻⁴ Ω⁻¹cm⁻¹), fotorrespuesta rápida (σ/σ_0 de 10⁵) y alta transmitancia (80%) para su aplicación en celdas solares y dispositivo fotodetector.

CdO

La formación de películas conductoras transparentes tipo n de CdO por depósito químico muestran una transmitancia óptica y una conductividad eléctrica mayor que las películas de CdO preparadas por otros medios físicos. Estas presentan una transmitancia óptica de más de 90% arriba del pico de absorción. Se observó un corrimiento en el pico de absorción de las películas horneadas respecto de las películas sin hornear hacia la región de

longitudes de onda mayores. La brecha de energía prohibida calculada (α^2 contra $h\nu$) de datos ópticos es cerca de 2.2 eV.

Las muestras de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ exhiben una conductividad eléctrica del orden de $10^{-7} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$. Pero las películas de CdO muestran una alta conductividad eléctrica del orden de $10^3 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$. Este incremento en la conductividad eléctrica por 10 ordenes de magnitud de las películas al hornearse se atribuyen a la conversión de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a CdO como lo indican los resultados de XRD. Las películas de CdO resultaron no-estequiométricas con deficiencia de oxígeno, exhibiendo una conducción tipo n .

Durante el tratamiento térmico que se les dio a las películas, cambiaron el color de blanco transparente a café amarillento (es el aspecto del CdO), lo que indica la conversión química de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a CdO . Después de este proceso de calentamiento la película mostró una alta corriente en oscuridad (conductividad eléctrica del orden de $10^3 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$) sin notarse cambios en la conductividad al bajar la temperatura.

La alta conductividad, $10^3 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$, de las películas delgadas de $n\text{-CdO}$ depositadas químicamente, la transmitancia óptica de 90 % y la brecha de energía prohibida de 2.2 eV son características adecuadas para su aplicación en celdas solares de películas delgadas de bajo costo como contacto transparente, detectores de IR y otros dispositivos optoelectrónicos.

CdS:Cu

Las películas de CdS tipo- p se formaron impurificando con cobre el baño químico por el método de depósito químico. Este proceso ocurre cuando el Cu va a los centros aceptores en el CdS . La impurificación con Cu ocurre a bajas concentraciones de CuCl (0.005 M) en el baño químico. La impurificación con cobre forma dos tipos de películas CdS:Cu . Cuando la impurificación se hace a bajas concentraciones de Cu en el CdS , las películas son casi estequiométricas con la característica de tener rápida fotorrespuesta. Con altas concentraciones de Cu , las películas CdS muestran una alta conductividad tipo p del orden de $2 [\Omega \text{ cm}]^{-1}$, también muestran una naturaleza amorfa y la brecha de energía prohibida óptica cambio de 2.35 eV a 2 eV. Controlando la concentración de Cu en las películas de CdS pueden usarse en celdas solares y fotodetectores de un amplio intervalo NIR.

ZnCdS

La serigrafía es una técnica sencilla y versátil, que ahora se ha empleado para la preparación de películas gruesas de ZnCdS de una pasta de CdS y pigmentos ZnCl_2 . Los estudios de XRD de las películas preparadas por serigrafía y sinterizadas a 260 °C (el punto

de fusión del ZnCl_2) indican la presencia de CdCl_2 y ZnS en la película así como CdS y ZnCl_2 . Sin embargo las películas horneadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se transforman a películas de ZnCdS . Las películas horneadas adecuadamente con respecto a tiempo y temperatura muestran características interesantes para su aplicación en celdas solares, también es prometedora su alta fotoconductividad para uso en fotodetectores debido a que presentan una razón de corriente luz/oscuridad de cinco ordenes de magnitud y muy rápida fotorrespuesta. Las mediciones de reflectancia difusa de las películas en la región del UV-VIS muestran un corrimiento en el borde de la banda hacia las longitudes de onda más cortas para las películas horneadas a mayor temperatura, $400\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponden a películas de ZnCdS .

Con estos resultados llegamos a la conclusión de que estos materiales son potencialmente útiles para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos como fotodetectores. También con gran posibilidad de emplearse como componentes en las celdas solares.

El siguiente paso que se propone es fabricar multicapas de los materiales aquí estudiados por las técnicas empleadas en este trabajo. Es importante tener en cuenta las propiedades químicas de cada material como sus productos de solubilidad y productos iónicos a la hora de preparar los baños químicos principalmente. Debido a que es usual intentar emplear reactivos que resultan ser buenos solventes de los materiales que ya se tienen depositados, disolviendo la película que ya existe sobre los sustratos. La técnica que parece más segura, para evitar la disolución de las películas que ya se tienen como base, es la serigrafía y por este camino ya se están intentando en este laboratorio (de Energía Solar, Grupo Fotovoltaico) el desarrollo de una estructura con M/SC tipo-p/SC-i/SC tipo-n/M.

REFERENCIAS

- Anderson P. y Somnasa A.J.; Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos; Ed. Limusa, México, 1975.
- Arita T., Hanafusa A., Ueno N., Nishiyama Y., Kitamura S. y Murozono M., *Solar Energy Mater*, **23**, 371 (1991).
- Atkins K.R. *Physics*, ed. Wiley, 1966.
- Balakrishnan K. y Rastogi A.C., *Solar Energy Mater*, **2**, 417 (1980).
- Basol B.M., *Solar Cells* **23**, 69 (1988).
- Blatt F.J., *Solid State Film*, Ed. Academic Press Inc. New York, **4**, 199 (1957).
- Barnett A.M. Bragagnolo J.A., Hall R.B., Phillips J.E. y Meakin J.D., "Achievement of 9.15% Efficiency in Thin-Films CdS/Cu₂S Solar Cells" Conf. Rec. 13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, New York, 1978. p. 419.
- Brückman G., *Kolloid-Z*, **65**, 148 (1933)1.
- Bube R.H., *Photoconductivity in Solids*, Ed. Willey Sons, New York, (1960).
- Burton L.C., Baron B., Devaney W., Hench T.L., Lorenz y Meakin J.D., "Studies Related to Zn_xCd_{1-x}S-Cu₂S Solar Cells" Conf. Rec. 13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., IEEE, New York, 1977. p. 526.
- Call R.L., Jaber N.K., Seshan K. y Whyte J.R. Jr., *Solar Energy Mater*, **2**, 373 (1980).
- Carlson A.E., *Research on Semiconductor Films (WADC. Tech. Rep. Clevite Corp. USA)*
- Carlson A.E., Shiozava L.R. y Finegan J.D.
- Champness C.H., Fukuda S. y Jater S., *Solar Energy Mater*, **5**, 391 (1981).
- Chapin D.M., Fuller C.S. y Pearson G.L., "A New Silicon Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power", *J. Appl. Phys.*, **25** 676 (1954).
- Chu T.L., Chu S.S., Pauleau Y., Murthy K., y Stokes E.D., *J. Appl. Phys.* **54**, 398 (1983).
- Chu² T.L., Chu S.S., *J. Electronic Mater.*, **19**, 1003 (1968).
- Chopra K.L. *Thin Film Phenomena*, ed. McGraw-Hill (1969).
- Chopra K.L. Das S.R., *Thin films solar cells*, Plenum Press, (1983).
- Croituru N. y Jakobson S., *Thin Solid Films*, **56**, L5. (1979).
- Danaher W.J., Lyons L.E. y Morris G.C., *Solar Energy Mater*, **12**, 137 (1985).
- Das S.K., *Solar Energy Mater, Solar Cells*, **29**, 277 (1993).
- Deshmukh L.P., Palwe A.P. y Sawant V.S., *Solar Energy Mater*, **20**, 341 (1990).
- Drude P. *Ann., Phys. Leipzig*, **34**, 489 (1888).
- Ermer J., Gay R., y Tarrant D., *J. Vac. Sci. Technol.*, (1993).
- Fahrenbruch A.L. y Bube R.H., *Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 2a. ed., Ed. Academic Press, 1983.

- Fernández A.M., Sebastian P.J., Campos J. Gomez-Daza O., Nair P.K. y Nair M.T.S., *Thin Solid Films*, **237**, 141 (1994).
- Fu S.L., Wu T.L. y Houg M.P., *Solar Energy Mater.*, **12**, 309 (1985).
- Garbuny, *Optical Physics*. Academic Press Inc., New York, (1965).
- García F.L. y Tomar M.S., *Japan J. Phys.*, **22**, 535 (1983).
- Gordillo G., *Solar Energy Mater.* **13**, 37 (1986).
- Gordillo² G., *Solar Energy Mater.* **25**, 41 (1992).
- Ikegami S., *Solar Cells*, **23**, 89 (1988).
- Ishih I., Jater S., Champnes C.A. y Liria A. *Solar Cells* **7**, 357 (1982).
- Kazmerski L.L., Ireland P.J., White F.R. y Cooper R.B., "The performance of Cooper-Ternary Based Thin-Film Solar Cells.", *Conf. Rec. 13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, IEEE, New York, 1978. p. 185.
- Kaur I., Pandya D.K. y Chopra K.L., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 743 (1980).
- Kicinski F., *Chem. and Ind.*, **54**, (1948).
- Kim H.S., Im H.B. y Moon J.T., *Thin Solid Films*. **214**, 207 (1992).
- Kitaev G.A., Uritskaya A.A. y Mokrushin S.G., *Russ. J. Phys. Chem.*, **39**, 1101 (1965).
- Kocka J. y Konak C., *Phys. Stat. Sol. (b)* **43**, 731 (1971).
- Kunioka A., y Saki Y., *Japan. J. Appl. Phys.* **7**, 1138 (1968).
- Lee K.M., Dang L.S. y Watkins G.D., *Solid State Commun.*, **35**, 527 (1980).
- Leighton W.H., *J. Appl. Phys.*, **44**, 5011 (1973).
- Lokhande C.D., Uplane M.D. y Pawar S.H., *Solid State Commun.* **43**, 623 (1982).
- Mckelvey J.P., *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*, Ed. Limusa, (1987).
- Matsumoto H., Karibayashi K., Uda H., Komatsu Y., Nakano e Ikegami S., *Solar Cells*, **11**, 233 (1984).
- Matsumoto H., Nakayama N. e Ikegami S., *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 129 (1980).
- Meyers P.V., *Solar Cells* **23**, 69 (1988).
- Mondal A., Chauhuri T.K. y Pramanik P., *Solar Energy Mater.*, **7**, 431 (1983).
- Morris G.C., Das S.K. y Tanner P.G., *J. Cryst. Growth* **117**, 992 (1992).
- Mokrushin S.G. y Yu D. Tkachev, *Colloid J. USSR*, **23**, 336 (1961).
- Nagao M. y Watanabe S., *Japan J. Phys.*, **7**, 684 (1968).
- Nakayama N., Matsumoto H., Yamaguchi K., Ikegami S. y Hioki y., *Japan J. Appl. Phys.* **15**, 2281 (1976).
- Nakayama N., Matsumoto H., Nakano A., Ikegami S. Uda H. y Yamashita T., *Japan J. Appl. Phys.* **19**, 703 (1976).
- Nakano A., Ikegami S., Matsumoto H., Uda H. y Komatsu Y., *Solar Cells*, **17**, 233 (1986).

- Ocampo M.; Depósito químico de películas delgadas de sulfuro de plomo. Caracterización y aplicación; tesis que para obtener el título de I.Q. (1990), p.19-23.
- Ocampo¹M, Fernández A.M. y Sebastian P.J., "Transparent conducting CdO films formed by chemical bath deposition". **M. Semicond. Sci. Technol.** **8** (1993) 750-751.
- Ocampo² M., Sebastian P.J. y Campos J., "Chemically Deposited n-CdO Thin Films for Solar Cells Applications", **M. Phys. Stat. Sol. (a)**, **143** K29 (1993).
- Ocampo¹ M. y Sebastian P.J., Depósito Químico de películas delgadas conductoras transparentes de CdO para aplicación en energía solar; Proc. XVII, **Reunión Nacional de Energía Solar**, Oct. 1993, Colima.
- Ocampo M. y Sebastian P.J., Desarrollo de fotoconductores de ZnCdS por serigrafía, Proc. XVIII, **Reunión Nacional de Energía Solar**, Oct. 1994, Hermosillo Sonora.
- Orton J.W., Goldsmith B.J., Chapman J.A. y Powell M.J., **J. Appl. Phys.**, **53**, 1602 (1982).
- Orton J.W., y Powell M.J., **Rep. Prog. Phys.**, **43**, 1263 (1980).
- Pavaskar N.R., Menezes C.A., Sinha A.P.B., **J. Electrochem. Soc.**, **124**, 743 (1977).
- Petriz R.L., **Phys. Rev.**, **104**, 1508 (1956).
- Pick H., **Ann. Physics** **3**, 225 (1948).
- Raynolds C., Leies G., Antes L.L. y Marburger R.E., **Phys. Rev.**, **96**, 533 (1954).
- Saravani C., Reddy K.T.R., y Reddy P.J., **Semicond. Sci. Technol.** **6**, 1036 (1992).
- Sebastian P.J., **Appl. Phys. Letters**, **62**, 2956 (1993).
- Sebastian¹ P.J., Campo J. y Nair P.K., **Thin Solid Films** **227**, 190 (1993).
- Sebastian¹ P.J., Gomez-Daza O., y Nair P.K., **J. Phys. D: Appl. Phys.** **25**, 1848 (1992).
- Sebastian² P.J. y Nair P.K., **Advanced Mater. Optics & Electron.** **1**, 211 (1992).
- Sebastian² P.J. y Ocampo M., Modification of the conductivity type in chemically deposited CdS thin films by Cu doping, **J. Applied Phys.** **77**(1995) en prensa.
- Sebastian¹ P.J. y Ocampo M., "Wide range ZnCdS/CdS Photodetector structure formed by screen printing and sintering of CdS and ZnCl₂", **J. Phys. D: Appl. Phys.** (enviado).
- Sebastian² P.J., Sánchez A., y Nair P.K., **Advanced Mater. Optics & Electron.** **2**, 133 (1993).
- Sebastian P.J. y Hailin Hu, **Advanced Mater Opt. & Electron.** **4**, 407 (1994).
- Sebastian P.J., Hailin Hu, Sanchez A., Fernández A.M., Campos J., Gomez-Daza O. y Ocampo M., Low cost thin films for solar energy applications, Reporte interno de Laboratorio de Energía Solar, IIM-UNAM, Agosto 1993, Temixco, Morelos
- Sebastian P.J., Fernández A.M. y Sánchez A., **Solar Energy Mater., Solar Cells** (en imprenta) (1995).
- Seto J.Y.W., **J. Appl. Phys.**, **46**, 5247 (1975).
- Smith J.F., Arosen A.J. Chen D. y Class W.H., **Thin Solid Films**, **72**, 469 (1980).

- Schrieffer J.R., Phys. Rev. **97**, 641 (1955).
- Stanley A.G. in R. Wolfe, ed., Cadmiun Sulfide Cells, Applied Solid State Science 15. Academic Press, New York, USA (1975).
- Stratton J.A., Electromagnetic Theory, McGraw-Hill. (1941).
- Sze S.M., Physics of Semiconductor Devices., Ed. Willey (1981).
- Tavger B., Phys., Chem. Solids, **22**, 31 (1967).
- Tavger B.A. y Demikhovskii V.Y., Soviet Phys., Solid State Englis Transl., **5**, 469 (1963).
- Torres J. y Gordillo G., Thin Solid Films, **207**, 231 (1992).
- Vojdani S., Sharifinai A. y Doroudian M., Electron. Lett., **9**, 128 (1973).