

00358



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS BASADAS EN  
 $Sb_2S_3$  Y  $Sb_2Se_3$  POR DEPOSITO QUIMICO PARA  
APLICACIONES EN ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

**T E S I S**  
PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
**(CIENCIA DE MATERIALES)**  
P R E S E N T A  
**YAMILET RODRIGUEZ LAZCANO**

DIRIGIDA POR: DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA

MEXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

*A mi mamá*

*A la memoria de mi abuela y mi tía*

*... por todo lo que significan en mi vida.*

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: YAMILLET RODRIGUEZ  
ZACCAÑO

FECHA: 28/9/04

FIRMA: [Firma]

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a mi asesora, la Dra. Nair ya que sin su guía no hubiera sido posible la realización de esta tesis, así como por todo el apoyo brindado desde el punto de vista personal. También agradezco al Dr. Nair por los mismo motivos.

Mi agradecimiento muy especial a la Dra. Julia Tagueña por ser parte de mi comité tutorial y por su tiempo en la revisión de la tesis, así como sus valiosas sugerencias.

Agradezco a los miembros del jurado de tesis: Dr. Armando Ortiz, Dr. Stephen Muhl, Dr. Eligio Orozco, Dr. José M. Saniger, Dr. Aarón Sánchez y Dr. Juan Carlos Alonso, por sus valiosas sugerencias y por el tiempo dedicado.

Un agradecimiento especial al Centro de Investigación en Energía (CIE), UNAM por haberme brindado la posibilidad de utilizar sus instalaciones, así como a todo el personal del mismo.

También le agradezco especialmente a Alfredo Quiróz, de cómputo del CIE, por su valiosa ayuda en todo momento y en todo lo relacionado con la computadora.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), UNAM por brindarme la posibilidad de hacer mi doctorado en el postgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y por permitirme usar sus instalaciones.

Agradezco a DGEP-UNAM, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado; a PAEP-UNAM, por el apoyo económico para la compra de materiales y participación en congresos; al SNI por el apoyo económico como “Ayudante de Investigador” de la Dra. M. T. S. Nair, así como a los proyectos de DGAPA-UNAM y CONACyT.

Muchas gracias al Dr. Vera, coordinador del Postgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y a Lilia y Gris, por la ayuda brindada en todo momento.

Agradezco sinceramente a la M. C. Leticia Baños, al Dr. José Guzmán y al M. C. Lázaro Huerta del IIM-UNAM por la ayuda brindada en las mediciones de Difracción de Rayos X, SEM y XPS, respectivamente.

Muchas gracias a los compañeros y amigos del departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM: Oscar, José Campos, Airel, Ovidio, Vero, María Luisa, Sarah, David, Felipe, Rogelio, Aarón, Yola, Donají, Victor Manuel García, Cecilia, Eva, Betty, Bindu,

Conny, Betty, Manuela, Roberto Hernández, José Ortega, Gil, Ana Lilia, Rocío, Pantoja, Moreira, Luis, Adrián (\*c513RB), Wenceslao, Sergio Gamboa, Dr. Arturo Fernández, Dr. Sebastián, Dra. Hailin.

Gracias a todos los amigos, que aún si pertenecer a mi grupo de trabajo me han brindado su ayuda de muchas formas: Jorge Andaverde, Janet, Fernando Velazco, Carlos Rivera, Adrián Vidal, Carlos Pérez, Lulú, Celso, Patty, Ana María Ramírez, Oscar Laguna, Nicolás, Fabio Manzini, Isaac Pilatowky, Dr. Roberto Best, Sra. Eréndida, Guillermo, Rosenberg, Claudia, Alina, Orlando, (del CIE); Miguel, Rose Mary, Isa (del CINVESTAV); Tamara y Flori, Roque, Inti, Bernardo, Elsa, Carmen, Aimeé, Cano, familia de Eva, Roiz, Epifanio, Elsi, José Luis Mazariego, Fandiño, Frida, Luis Carlos, David Quesada, Ileana, Diana.

Gracias a mi familia: mamá, tío, Felipe, a mi hermano, papá, Lolita, tía Nydia, tía, abuela, a mi primo y mis sobrinos, Silvita, Tere, Elizabeth y demás.

Agradezco a mi familia mexicana: Sra. Flérida, Rosa, Mimis, Velia, Alan. También a la Sra. Celina y familia.

También agradezco a la Universidad de La Habana, Facultad de Física - IMRE, Cuba, y a todos mis profesores y demás personal, ya que hicieron posible mi formación como profesional.

Agradezco infinitamente a México por permitirme no solamente realizar mi doctorado, sino por todo lo que ha significado en mi vida poder vivir en este país.

## ABSTRACT

Thin films were prepared by chemical bath deposition (CBD) and CBD followed by vacuum evaporation. The structural, optical, electrical and compositional properties are presented.

Antimony sulfide thin films were prepared using a bath containing antimony trichloride and sodium thiosulfate. The optical, electrical and structural properties of the samples were studied before and after annealing in a nitrogen atmosphere, obtaining an increase of the grain size as a function of thickness. The optical band gap and the electrical conductivity were around 1.75 eV and  $10^{-9} \text{ W}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , respectively.

Antimony selenide thin films were obtained from chemical baths containing two different soluble complexes of antimony and sodium selenosulfate as the source of selenium. In the first one antimony (III) chloride and sodium citrate were used, while in the second, antimony tartrate and triethanolamine. The films deposited showed an optical band gap corresponding to indirect transition in the range of 1.21 to 1.47 eV depending on the composition of the bath used. Well defined  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  peaks by X-rays diffraction are obtained after annealing in selenium presence.

Multilayers of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -In were prepared, by means of indium evaporation on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  substrates previously grown by chemical bath deposition and heated with the purpose of causing the inter-diffusion of the materials. The results are presented as a function of the quantity of evaporated indium. The right conditions to obtain InSb were determined.

Multilayers of antimony sulfide and antimony selenide were combined with CuS, all obtained by chemical deposit and heated in a nitrogen atmosphere. A study was made varying the relative thickness of both layers. The formation of *p*- type  $\text{CuSbS}_2$  was established, with an optical band gap of 1.5 eV and an electrical conductivity of  $2.9 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ .

A photovoltaic structure using  $\text{CuSbS}_2$  as the absorber material was developed. The structure is  $\text{CdS}:\text{In}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{CuSbS}_2$ , where all the layers are grown by chemical deposition, except indium, which is evaporated. An open-circuit voltage and a short-circuit current of 345 mV and  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ , respectively were found.

## RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas por depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) o mediante una combinación de CBD y evaporación al vacío. Se presentan las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y de composición.

Se crecieron películas de sulfuro de antimonio utilizando un baño químico con tricloruro de antimonio y tiosulfato de sodio. Las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las muestras fueron estudiadas sin hornear y horneadas en una atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un aumento del tamaño de grano en función del espesor. La brecha de energía prohibida y la conductividad se mantuvieron alrededor de 1.75 eV y  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Se obtuvieron películas delgadas de selenuro de antimonio mediante dos baños diferentes variando la fuente de antimonio y el agente complejante y manteniendo el selenosulfato de sodio como la fuente de selenio. La primera utilizando cloruro de antimonio y citrato de sodio y la segunda, tartrato de antimonio y trietanolamina. Se obtuvo una brecha de energía prohibida indirecta que varía entre 1.21 y 1.47 eV dependiendo de la fórmula. Se obtuvieron picos bien definidos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por difracción de rayos X cuando las muestras son horneadas en una atmósfera en presencia de selenio.

Se realizaron multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -In, mediante la evaporación de In sobre sustratos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  previamente crecidos por depósito químico y se hornean con el fin de provocar la interdifusión de los materiales. Se presentan los resultados obtenidos en función de la cantidad de indio evaporado. Se determinaron las condiciones óptimas de obtención de InSb.

Se combinaron multicapas de sulfuro y selenuro de antimonio con CuS, todas obtenidas por depósito químico y horneadas en una atmósfera de nitrógeno. Se hizo un estudio variando los espesores relativos de ambas capas. Se estableció la formación de  $\text{CuSbS}_2$  tipo *p*, con una brecha de energía prohibida de 1.5 eV y una conductividad eléctrica de  $2.9 \times 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$ .

Se desarrolló una estructura fotovoltaica usando  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor. La estructura es  $\text{CdS:In-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuSbS}_2$ , donde todas las capas son crecidas por depósito químico, excepto el In que es evaporado. Se encontró un voltaje a circuito abierto y una corriente de corto circuito de 345 mV y  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente.

# ÍNDICE

<b>ABSTRACT</b> .....	<i>i</i>
<b>RESUMEN</b> .....	<i>ii</i>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<i>vii</i>
<b>CAPÍTULO I: Conceptos básicos y Antecedentes</b> .....	1
I.1.- Semiconductores .....	1
I.2.- Depósito químico .....	12
I.3.- Evaporación al vacío .....	19
I.4.- Difusión .....	22
I.5.- Caracterizaciones .....	27
I.6.- Heterouniones .....	30
I.6.1.- Estado actual de la tecnología fotovoltaica .....	39
I.7.- Conclusiones del capítulo .....	44
<b>CAPÍTULO II: Películas delgadas de sulfuro y selenuro de antimonio</b> .....	45
II.1.- Películas de sulfuro de antimonio .....	46
II.1.1.- Introducción .....	46
II.1.2.- Detalles experimentales .....	47
II.1.2.1.- Materiales empleados .....	47
II.1.2.2.- Depósito químico de las películas .....	47
II.1.2.3.- Horneado de las películas .....	49
II.1.2.4.- Caracterización .....	49
II.1.3.- Resultados y Discusión .....	51
II.1.3.1.- Crecimiento de las películas de sulfuro de antimonio .....	51
II.1.3.2.- Caracterización .....	53

---

II.2.- Películas de selenuro de antimonio .....	70
II.2.1.- Introducción.....	70
II.2.2.- Detalles experimentales.....	71
II.2.2.1.- Materiales empleados .....	71
II.2.2.2.- Depósito químico de las películas .....	72
II.2.2.3.- Horneado de las películas .....	73
II.2.2.4.- Caracterización .....	74
II.2.3.- Resultados y Discusión.....	74
II.2.3.1.- Crecimiento de las películas de selenuro de antimonio.....	74
II.2.3.2.- Caracterización .....	76
II.3.- Conclusiones del capítulo.....	91
<b>CAPÍTULO III: Películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-In .....</b>	<b>93</b>
III.1.- Introducción .....	93
III.2.- Detalles experimentales.....	94
III.2.1.- Materiales empleados .....	94
III.2.2.- Obtención de las películas.....	95
III.2.3.- Horneado de las películas.....	95
III.2.4.- Caracterización.....	95
III.3.- Resultados y Discusión .....	96
III.3.1.- Espesores de las películas de In .....	96
III.3.2.- Caracterización.....	97
III.4.- Conclusiones del capítulo .....	119
<b>CAPÍTULO IV: Multicapas de sulfuro y selenuro de antimonio con sulfuro de cobre .....</b>	<b>121</b>
IV.1.- Introducción .....	121
IV.2.- Películas de sulfuro de antimonio combinadas con sulfuro de cobre .....	125
IV.2.1.- Detalles experimentales .....	125
IV.2.1.1.- Materiales empleados.....	125

IV.2.1.2.- Depósito químico de las películas.....	125
IV. 2.1.3.- Horneado de las películas .....	126
IV.2.1.4.- Caracterización.....	126
IV.2.2.- Resultados y Discusión .....	126
IV.3.- Películas de selenuro de antimonio combinadas con sulfuro de cobre .....	140
IV.3.1.- Detalles experimentales .....	140
IV.3.1.1.- Materiales empleados.....	140
IV.3.1.2.- Depósito químico de las películas.....	140
IV.3.1.3.- Horneado de las películas .....	140
IV.3.1.4.- Caracterización.....	140
IV.3.2.- Resultados y Discusión .....	141
IV.4.- Aplicación de la película de $CuSbS_2$ como material absorbedor en celdas Solares .....	148
IV.4.1.- Detalles experimentales .....	150
IV.4.1.1.- Materiales empleados.....	150
IV.4.1.2.- Obtención de la estructura fotovoltaica .....	150
IV.4.1.3.- Caracterización.....	151
IV.4.2.- Resultados y Discusión .....	152
IV.5.- Conclusiones del capítulo .....	154
<b>CONCLUSIONES GENERALES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO .....</b>	
	<b>156</b>
<b>APÉNDICES .....</b>	
	<b>159</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	
	<b>164</b>
<b>LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DEL TRABAJO DE TESIS DOCTORAL.....</b>	
	<b>174</b>

## INTRODUCCIÓN

Se estima que la población del planeta aumente el doble a mitad del siglo XXI. También se espera que el desarrollo económico siga creciendo. Por estas razones la demanda de energía se espera que se incremente 1.5-3 veces para el 2050. Adicionalmente, también aumentarán los problemas ambientales como la lluvia ácida, la disminución de la capa de ozono y los cambios climáticos.

Desde la crisis del petróleo en los años 70, ha habido una gran actividad de investigación y desarrollo en el campo de las fuentes de energía renovable. Las tecnologías basadas en energía renovable producen energía mediante la conversión de un fenómeno natural en energía útil. Estas tecnologías utilizan la energía inherente a la luz solar y sus impactos directos e indirectos sobre la tierra (fotones, aire, cascadas de agua, efecto de calentamiento y crecimiento de plantas), las fuerzas gravitacionales (las mareas) y el calor proveniente del interior de la tierra (geotérmico) como fuentes a partir de las cuales se produce energía. Estas fuentes representan un potencial masivo de energía. Sin embargo, el problema de la producción de la energía renovable no es su magnitud, sino que estas fuentes están generalmente difusas y no son completamente accesibles, algunas son intermitentes y todas presentan el problema de que su disponibilidad es regional. Estos aspectos inherentes a la propia naturaleza de estas fuentes aumenta las dificultades para su masiva inserción en la vida diaria. No obstante, las investigaciones y el desarrollo de las fuentes de energía renovable se han expandido durante las dos décadas pasadas y se han obtenido avances significativos en áreas como: eficiencias de conversión, costos iniciales, fiabilidad y aplicabilidad.

Un desarrollo sustentable demanda un suministro de energía que esté disponible a largo plazo, a un costo razonable y que pueda ser utilizada para todas las tareas que se requieran sin causar impactos negativos en la sociedad. Los combustible fósiles (petróleo, carbón y gas natural) y el uranio son finitos; otras fuentes como la luz solar, el viento y las cascadas de agua son considerados fuentes de energía renovable. Las actividades que degradan el ambiente no son sustentables, o sea, el impacto acumulativo en el ambiente de

tales actividades conducen a problemas de salud y ecológicos. Una gran porción del impacto ambiental en una sociedad está asociado con la utilización de las fuentes de energía. Es importante no perder de vista el hecho de que no todas las fuentes de energía renovable son inherentemente limpias.

De todas las fuentes posibles de energía renovable, la energía solar ha atraído mucho la atención en los últimos años. La energía solar es gratis, abundante y limpia; además de que la mayoría de los países subdesarrollados están generosamente dotados de ella. La energía solar puede convertirse directamente en calor, energía química y electroquímica, en biomasa y en electricidad. El uso de dispositivos fotovoltaicos para obtener energía eléctrica a partir la luz solar tiene grandes ventajas, como son:

- Es una tecnología sustentable y libre de contaminantes
- El costo de mantenimiento es mínimo
- Los dispositivos son portátiles y de fácil ensamblado en casi cualquier lugar y en poco tiempo
- Las celdas solares tienen un tiempo de vida largo
- Es factible el monitoreo y control remoto de la instalación

Las celdas solares para aplicaciones terrestres de películas delgadas que presentan mayores eficiencias en la actualidad, son las que tienen como material absorbedor CdTe o  $\text{CuIn(S/Se)}_2$ . Existen muchos métodos para la obtención de las películas delgadas. Sin embargo, el método más común para la obtención de celdas solares de alta eficiencia basadas en CdTe es sublimación por espacio cercano (CSS) y para  $\text{CuIn(S/Se)}_2$ , sulfuración o selenuración de la capa precursora, la cual se prepara por evaporación térmica de los diferentes compuestos. Estas celdas presentan la desventaja de la toxicidad del CdTe y del alto costo del  $\text{CuIn(S/Se)}_2$ , debido al indio. Además de que los métodos de crecimiento de las capas son relativamente costosos.

La hipótesis de esta tesis se basa en que mediante la técnica de depósito químico se pueden obtener películas delgadas semiconductoras con características apropiadas para ser utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas. Esto nos da la posibilidad de encontrar nuevos materiales para aplicaciones en celdas solares de heterounión.

Teniendo en cuenta la problemática acerca del estado de las celdas solares, así como de las posibilidades que pueden brindar los compuestos de sulfuro y selenuro de antimonio tanto como otros compuestos basados en ellos, es que se proponen los siguientes objetivos generales para este trabajo:

1. Obtención y caracterización de películas delgadas de sulfuro y selenuro de antimonio crecidas por depósito químico.
2. Obtención y caracterización de películas delgadas basadas en sulfuro y selenuro de antimonio (Cu-Sb-S(Se) y Sb-S-In).
3. Verificar aplicación en estructuras fotovoltaicas de los compuestos obtenidos.

Para esto la tesis se ha dividido en cuatro capítulos. En el primer capítulo se hace una compilación de los principales aspectos teóricos de la técnica de depósito químico, la evaporación al vacío, la difusión, así como los aspectos básicos sobre semiconductores y heterouniones. Además se hace un resumen acerca del estado actual de la tecnología fotovoltaica. En el capítulo II se presentan los detalles experimentales de la obtención del sulfuro y del selenuro de antimonio, así como las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas. En el capítulo III se discuten los resultados de la evaporación de diferentes cantidades de indio sobre las películas de  $Sb_2S_3$ . Se analiza la formación de nuevos compuestos, así como la evolución de las propiedades de las películas en función del espesor de In y de los tratamientos térmicos. En el capítulo IV se aborda el tema de la formación de compuestos ternarios (Cu-Sb-S) y cuaternarios (Cu-Sb-S-Se) a partir de la interdifusión de dos compuestos binarios,  $Sb_2S(Se)_3$  y CuS. Además se presentan los parámetros de la celda solar CdS:In- $Sb_2S_3$ -CuSbS<sub>2</sub>, la cual fue obtenida utilizando como material absorbedor el CuSbS<sub>2</sub>, película desarrollada previamente. Finalmente se presentan las conclusiones generales de la tesis y las sugerencias para trabajos futuros.

## **CAPÍTULO I: Conceptos básicos y Antecedentes**

Las celdas solares basadas en películas delgadas policristalinas son consideradas una buena opción en la implementación de la tecnología fotovoltaica para aplicaciones terrestres en área grande. En una celda solar, el fenómeno esencial del efecto fotovoltaico es la absorción de fotones con la consecuente aparición de un par electrón-hueco. Cuando la capa absorbidora es una película delgada semiconductor, como en el caso que nos ocupa, de las celdas solares basadas en películas delgadas policristalinas, las propiedades de los materiales, tales como, la energía de la brecha prohibida, el tipo de conductividad, la estructura cristalina, juegan un papel muy importante en la eficiencia de conversión de las estructuras fotovoltaicas. Además estas propiedades dependen del método de preparación. Existen diferentes métodos físico-químicos para preparar películas delgadas, como evaporación al vacío, espurreo catódico, epitaxia de haces moleculares, rocío pirolítico, electrodeposición, sol-gel, depósito por baño químico, entre otras. De esta manera, el conocimiento de la relación de las propiedades de las películas con el método utilizado para su crecimiento es importante para desarrollar estos materiales. En este capítulo se tratan los conceptos básicos relacionados con el tema de la tesis, así como una revisión bibliográfica sobre los mismos.

### **I. 1.- Semiconductores**

#### *Conceptos generales*

Por sus propiedades electrofísicas todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: metales, semiconductores y aislantes. La más simple es la clasificación por su resistividad. En los metales esta magnitud oscila entre los  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , por ejemplo, la resistividad de la plata a temperatura ambiente es igual a

$1.58 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ . El grupo de sustancias de resistividad comprendida entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  pertenecen a los semiconductores, por ejemplo, la resistividad del CdS a la temperatura ambiente y según la tecnología de elaboración se encuentra entre los  $10^8$  y  $10^{12} \Omega \text{ cm}$ , mientras que la del germanio, varía desde los  $5 \cdot 10^{-4}$  hasta los  $47 \Omega \text{ cm}$ . Por último, las sustancias de resistividad mayor que  $10^{10} \Omega \text{ cm}$  corresponden al grupo de los dieléctricos, por ejemplo, a  $200^\circ\text{C}$  la resistividad de la mica, según su composición, es de  $10^{13} - 10^{16} \Omega \text{ cm}$ , la del vidrio,  $10^8 - 10^{15} \Omega \text{ cm}$  [1].

Además de lo mencionado anteriormente la característica más distintiva de un semiconductor es el comportamiento de la conductividad eléctrica en función de la temperatura, o sea, el aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura a diferencia de los metales. La figura I. 1 muestra este comportamiento.

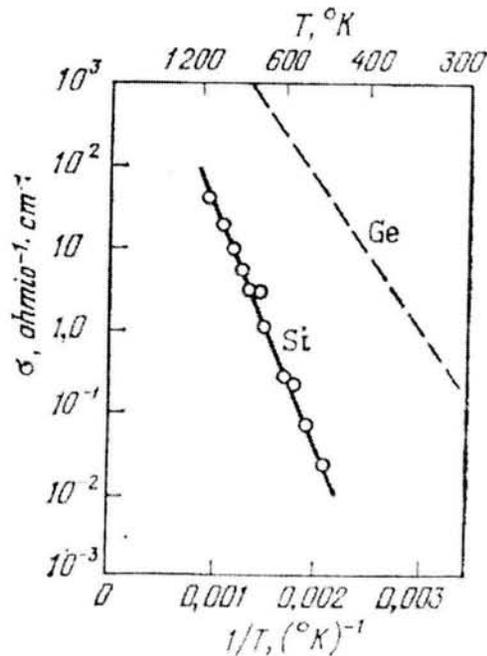


Figura I. 1.- Ejemplo del comportamiento de la conductividad con la temperatura para los semiconductores, en el caso del Si y Ge (figura tomada de la ref. [1, p. 17]).

El semiconductor en el que a causa de la ruptura de los enlaces de valencia producto de una perturbación externa se forma una cantidad igual de electrones libres y de huecos, se llama intrínseco. A la temperatura ambiente la concentración de electrones libres y de huecos en el germanio es del orden de  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  y en silicio de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  [1].

Un semiconductor que se llama por *exceso* o tipo *n* tiene impurezas que entregan electrones para la conducción, llamada donadoras. La cantidad de electrones desprendidos de la impureza será bastante mayor que la cantidad de electrones y huecos formados por la ruptura de los enlaces de valencia. Debido a esto, los electrones tendrán un papel dominante en la conductividad del material y por eso se llaman portadores de carga mayoritarios, mientras que los huecos, portadores de carga minoritarios.

Un semiconductor con impurezas aceptoras se llama por *defecto* o tipo *p*. En este caso se dice que la impureza se apodera de los electrones y se llama aceptora. Para la formación del hueco libre gracias al salto del electrón del átomo de la sustancia base al átomo de impureza se requiere bastante menor energía que para la ruptura de los enlaces de valencia del átomo de la sustancia base. Debido a esto, la cantidad de huecos puede ser bastante mayor que el número de electrones libres, por lo que la conducción será por huecos en el material. En este semiconductor los portadores de carga mayoritarios son los huecos; y los electrones, los minoritarios.

La teoría electrónica de los sólidos está basada fundamentalmente en la teoría de bandas. Los estados electrónicos de un semiconductor se dividen fundamentalmente en tres bandas; la banda de valencia, la banda o brecha de energía prohibida y la banda de conducción. Esto se puede caracterizar mediante el diagrama energético mostrado en la figura I. 2. La  $E_C$  es la energía mínima que puede tener un electrón libre. Los valores posibles de la energía de los portadores libres forman una banda, llamada banda de conducción. La magnitud  $E_V$  es la energía máxima de los electrones en un enlace completo. Debajo de  $E_V$  se encuentra el espectro de energías de todos los electrones de valencia ligados y esta se llama banda de valencia. La magnitud  $E_g$  caracteriza el ancho

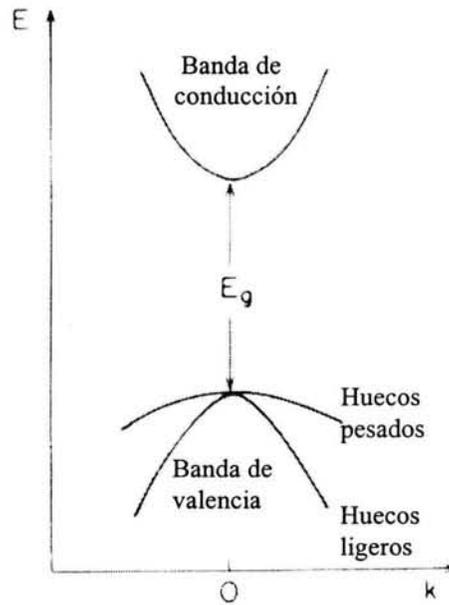


Figura I. 2.- Representación esquemática de la estructura de bandas de un semiconductor (figura tomada de la ref. [2, p. 20]).

de la banda de energía prohibida de un semiconductor. Para romper el enlace del par electrónico se necesita energía. La ruptura del enlace del par electrónico provoca el salto del electrón de la banda de valencia a la de conducción, quedando un hueco en la de valencia. El ancho de la banda prohibida depende del enlace químico y a su vez de los átomos que forman la red cristalina. La existencia de impurezas en la red del semiconductor hace que aparezcan niveles energéticos en la banda prohibida. Si la impureza es donadora el nivel se sitúa cerca de la banda de conducción, por el contrario si la impureza es aceptora el nivel se sitúa cerca de la banda de valencia. El diagrama de bandas de los semiconductores tipo *n* y *p* se muestran en la figura I. 3.

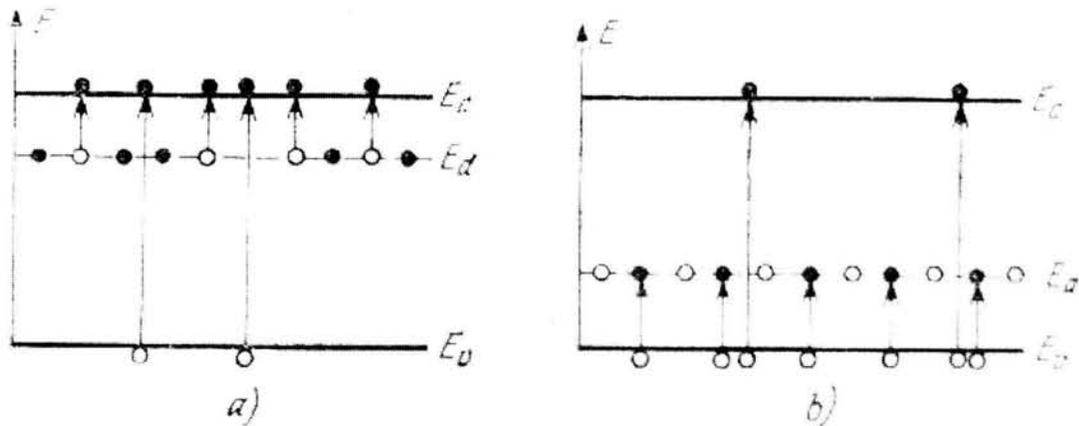


Figura I. 3.- Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor extrínseco (a) tipo n y (b) tipo p (figura tomada de la ref. [1, p. 23]).

Las expresiones que describen la concentración de electrones ( $n$ ) y huecos ( $p$ ) en un semiconductor intrínseco son:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right), \quad (\text{I. 1})$$

y

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right), \quad (\text{I. 2})$$

donde  $N_C$  y  $N_V$  son las densidades efectivas de estado en las bandas de conducción y de valencia, respectivamente,  $E_F$  es la energía del nivel de Fermi y  $E_C$  y  $E_V$  son las energías correspondientes al fondo de la banda de conducción y al tope de la de valencia, respectivamente. Para los semiconductores intrínsecos  $n = p = n_i$ , por lo que  $np = n_i^2$ .

Para un semiconductor extrínseco no degenerado el producto de las concentraciones de electrones y huecos libres en equilibrio térmico es una constante igual al cuadrado de la concentración de portadores del semiconductor intrínseco a la temperatura dada.

Para un semiconductor tipo  $n$ , la concentración de electrones está dada por:

$$n = \frac{N_D}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)}, \quad (\text{I. 3})$$

donde  $N_D$  es la concentración de impurezas donadoras y  $E_D$  es la energía de los niveles donadores

y

$$E_F = E_C - k_B T \ln\left(\frac{N_C}{n}\right). \quad (\text{I. 4})$$

Análogamente para un semiconductor tipo  $p$ , la concentración de huecos es:

$$p = \frac{N_A}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_F - E_A}{k_B T}\right)}, \quad (\text{I. 5})$$

donde  $N_A$  es la concentración de impurezas aceptoras y  $E_A$  es la energía de los niveles aceptores

y

$$E_F = E_V - k_B T \ln\left(\frac{N_V}{p}\right). \quad (\text{I. 6})$$

Si se supone que todas las impurezas están ionizadas para cualquier temperatura (excepto las más bajas) y para cualquier concentración de impurezas, la condición de neutralidad eléctrica queda:

$$p + N_D = n + N_A. \quad (\text{I. 7})$$

### *Propiedades ópticas*

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón) con energía igual o mayor que el ancho de su banda prohibida, los electrones de la banda de valencia adquieren una energía suplementaria que permite que transiten a la banda de conducción. Tal absorción se llama intrínseca o fundamental.

Al estudiar la absorción intrínseca de un semiconductor hay que tener en cuenta la estructura de sus bandas de energía. De acuerdo con la configuración de las bandas de energía los semiconductores se dividen en dos tipos fundamentales.

En el primero de estos tipos la energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda  $\mathbf{k}_{\min}$  y la energía máxima de la banda de valencia, determinada por el vector de onda  $\mathbf{k}_{\max}$ , están dispuestas en un mismo punto de la zona de Brillouin, o sea,  $\mathbf{k}_{\min} = \mathbf{k}_{\max}$ . Este semiconductor se dice que presenta una brecha de energía directa.

En el segundo tipo de semiconductores, los extremos de la banda de conducción y de la banda de valencia se localizan para diferentes vectores de onda, por lo que en este caso  $\mathbf{k}_{\min} \neq \mathbf{k}_{\max}$ , por lo que se requiere de la participación de fonones para conservar el momento debido al cambio en el vector de onda del electrón. Estos semiconductores presentan una brecha de energía indirecta. La figura I. 4. muestra los diagramas de bandas para el Si y el GaAs, materiales con brecha de energía prohibida indirecta y directa, respectivamente.

La relación entre la transmitancia ( $T$ ) y la reflectancia ( $R$ ) de la luz cuando una onda luminosa incide sobre un cuerpo sólido está dada por la ley de Lambert-Bourguer [1]:

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d), \quad (\text{I. 8})$$

donde:  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $d$  es el espesor de la muestra; siempre que se cumpla que  $T + R + A = 1$ , donde  $A$  es la absorbancia

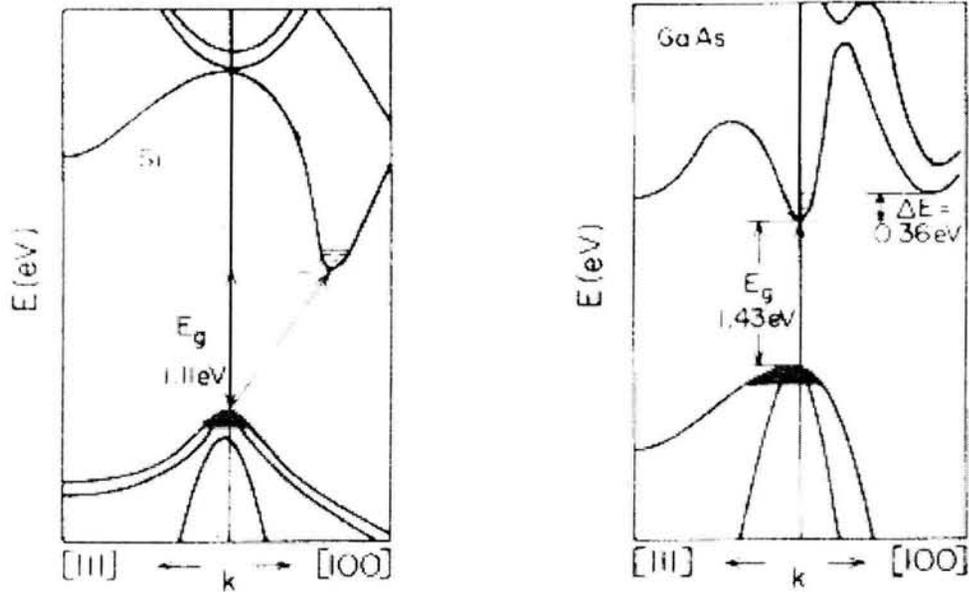


Figura I. 4.- Estructura de bandas para el Si, brecha de energía indirecta y el GaAs, brecha de energía directa (figura tomada de la ref. [2, p. 20]).

$$y \quad T = \frac{I_T}{I_o}, \quad (I. 9)$$

siendo  $I_T$  la intensidad luminosa del rayo transmitido e  $I_o$  la intensidad del rayo incidente

y

$$R = \frac{I_R}{I_o} \quad (I. 10)$$

siendo  $I_R$  la intensidad luminosa del rayo reflejado.

Para el caso de una película delgada depositada sobre un sustrato hay que considerar que como se tienen dos interfaces se producen reflexiones múltiples. No

obstante, se considera que la reflectancia de la primera interfaz (aire - película), es la dominante por lo que definimos una transmitancia corregida  $T_c$  dada por:

$$T_c(\lambda) = \frac{T(\lambda)}{(100 - R(\lambda))} * 100\%. \quad (\text{I. 11})$$

Dado el modelo de bandas parabólicas, el coeficiente de absorción óptica,  $\alpha$ , del material se determina a partir de los valores de la transmitancia ( $T\%$ ) y la reflectancia ( $R\%$ ) como:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T_c(\%)}\right). \quad (\text{I. 12})$$

Para un semiconductor con brecha de energía directa su coeficiente de absorción óptica está dado por [1]:

$$\alpha = A(h\gamma - E_g)^{1/2}, \quad (\text{I. 13})$$

donde A es una constante que depende de la probabilidad de transición, entre otros factores.

Teniendo en cuenta esta relación, se puede obtener el valor de la brecha de energía directa si se grafica  $\alpha^2$  vs.  $h\gamma$  y se extrapola la parte lineal interceptándola con el eje de las abscisas.

Si el semiconductor tiene brecha de energía indirecta el coeficiente de absorción está dado por [1]:

$$\alpha = A \left[ \frac{(h\gamma + (E_p - E_g))^2}{\exp(E_p / k_B T) - 1} + \frac{(h\gamma - (E_p + E_g))^2}{1 - \exp(-E_p / k_B T)} \right], \quad (\text{I. 14})$$

donde el primer término representa la contribución debido a la absorción del fonón y el segundo la contribución debido a la emisión del mismo y  $E_p$  es la energía del fonón.

Si se grafica  $\alpha^{1/2}$  vs.  $h\gamma$  se obtendrán dos líneas rectas que corresponden a la absorción y a la emisión del fonón, las cuales se extrapolan al eje de las abscisas. El

valor medio de las dos extrapolaciones corresponderá al valor de la brecha de energía indirecta.

Para los materiales policristalinos, si el tamaño de grano es más pequeño que el diámetro de Bohr de las cargas (excitón) del material monocristalino (entre 2 y 20 nm para muchos materiales) se produce el efecto de confinamiento cuántico. El efecto de confinamiento cuántico se manifiesta como un incremento en el valor de la brecha de energía prohibida, conocido como corrimiento hacia el azul, además de la separación de las bandas de energía en estados discretos, debido a que cuando el tamaño de los granos disminuye, las cargas (electrones y huecos) dentro de los granos se confinan en un volumen pequeño [3, p. 76].

El valor de la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) se ve afectado debido al confinamiento cuántico de la siguiente manera:

$$E_g = E_{g_0} + \Delta E, \quad (\text{I. 15})$$

donde:  $E_{g_0}$  es el valor de la brecha de energía prohibida para el material monocristalino y  $\Delta E$  es el incremento en la brecha de energía prohibida debido al efecto de confinamiento cuántico y viene dado por [3, p. 342]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.79e^2}{\epsilon R}, \quad (\text{I. 16})$$

donde:  $R$  es el radio del grano,  $\mu$  es la masa efectiva reducida y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor.

### *Propiedades eléctricas*

Para un semiconductor la conductividad ( $\sigma$ ) viene dada por:

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p), \quad (\text{I. 17})$$

donde:  $q$  es la carga del electrón,  $n$  y  $\mu_n$  son la concentración y la movilidad de los electrones, respectivamente y  $p$  y  $\mu_p$ , lo son para los huecos.

Para semiconductores policristalinos, dependiendo de la naturaleza eléctrica de las fronteras de grano (siempre que se forme una barrera de potencial para los portadores mayoritarios), la movilidad está regida por la relación [2]:

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-\phi_b}{k_B T}\right), \quad (\text{I. 18})$$

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

Cuando el semiconductor se ilumina se obtiene una variación en la conductividad dada por:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_{\phi_b}, \quad (\text{I. 19})$$

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

Además:

$$\Delta\sigma_n = q\mu\Delta n, \quad (\text{I. 20})$$

donde  $\Delta n$  es el número de portadores fotogenerados,

$$\text{y} \quad \Delta n = G_n \tau_n. \quad (\text{I. 21})$$

Por lo que:

$$\Delta\sigma_n = qG\tau\mu, \quad (\text{I. 22})$$

donde G es la tasa de generación de portadores y  $\tau$  es el tiempo de vida medio.

Adicionalmente:

$$\Delta\sigma_{\phi_b} = qn\Delta\mu = qn\mu_o \exp\left(\frac{-\Delta\phi_b}{k_B T}\right). \quad (\text{I. 23})$$

El valor de la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , se puede obtener a partir de medir experimentalmente el valor de la corriente en Ampere,  $I$  (A); que circula por la película cuando se le aplica un voltaje en Volt,  $V$  (V). Teniendo en cuenta que  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  y que la resistividad,  $\rho$ ; se expresa a través de la ley de Pouillet como  $\rho = R \frac{A}{l}$  donde  $R$  es la resistencia ( $V = I * R$ , ley de Ohm);  $A$  es el área por la que atraviesa la corriente ( $A = b * d$ , donde  $b$  (cm) es la longitud de los contactos eléctricos y  $d$  (cm) es el espesor de la muestra); y  $l$  (cm) es la separación entre los contactos; la expresión de la conductividad queda como:

$$\sigma = \frac{I l}{V b d}, \quad (\text{I. 24})$$

Una de las formas de obtener experimentalmente el tipo de conductividad es mediante el método de la punta caliente. Esta técnica se basa en el efecto termoeléctrico y consiste en calentar un extremo del semiconductor y medir la diferencia de potencial que se produce debido a la difusión de los portadores mayoritarios producto del gradiente de temperatura [1]. Si el semiconductor es tipo  $n$  en el extremo caliente de la muestra surge una carga volumétrica positiva, ya que los electrones difunden del extremo caliente al frío. Si el semiconductor es tipo  $p$ , en el extremo caliente se origina una carga volumétrica negativa.

## I. 2.- Depósito químico de películas delgadas

El método de depósito por baño químico o simplemente depósito químico (CBD, por sus siglas en inglés, chemical bath deposition) es una de las técnicas más sencillas y económicas para preparar películas delgadas uniformes sobre áreas grandes de cualquier geometría. Los principios básicos que rigen la deposición por baño químico de semiconductores, así como los primeros trabajos sobre este tema fueron presentados en un artículo resumen en 1982 [5, p. 201]. El posterior avance en esta área está contenido

en un artículo del año 1991 [6], con una lista de más de treinta y cinco compuestos preparados por esta técnica. Las condiciones óptimas para el depósito químico de películas delgadas de varios compuestos están dadas en la ref. [7]. Actualmente se ha renovado el interés en esta técnica para depositar películas semiconductoras delgadas para aplicaciones en conversión de energía solar.

En principio, la técnica de depósito químico puede ser usada para depositar cualquier compuesto que satisfaga cuatro puntos básicos [3]:

- El compuesto debe ser insoluble en la solución usada, la cual comúnmente es agua.
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- El compuesto debe obtenerse por simple precipitación. Generalmente, se forma un compuesto estequiométrico mediante una reacción iónica.
- Si la reacción es vía un ión libre, dicho ión debe liberarse lentamente para prevenir una rápida precipitación. Si la reacción se produce por la descomposición de un complejo, la descomposición del complejo del metal debe ocurrir similarmente de manera lenta.

Existen otros factores importantes que hay que tener en cuenta para el depósito químico, particularmente que el compuesto pueda formar una película adherente sobre el sustrato usado. No obstante, los cuatro factores anteriores son de requerimiento general.

El depósito químico se remonta a 1835 cuando se reportó la obtención de plata usando una solución química [3]. Los primeros compuestos en obtenerse por este método fueron el PbS y el PbSe como detectores en el infrarrojo, en Alemania, durante la Segunda Guerra Mundial [3]. No fue hasta aproximadamente el 1961 que se reportó formalmente la obtención del CdS, material que es actualmente el más ampliamente estudiado de los obtenidos por depósito químico. A partir de los años 80 se extendió el uso de esta técnica obteniéndose sulfuros y selenuros ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{TlS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{TlSe}$ ,  $\text{ZnSe}$ ) y óxidos ( $\text{CdO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). El depósito

químico recibió su mayor impulso después de que se probara que la eficiencia de las celdas solares en base a CdTe aumentaba cuando el CdS se crecía por este método, en comparación a cuando el CdS era evaporado. En 1991 celdas solares de CdTe/CdS, en las cuales el CdS fue obtenido por depósito químico, lograron eficiencias de más de 14.5%; así mismo, celdas del tipo CdS/CuInSe<sub>2</sub> lograron eficiencias de 10.6% en esos años. En nuestros días el depósito químico es usado para obtener CdS para aplicaciones en celdas solares de películas delgadas de CdTe y CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> [3].

Desde 1985 se ha trabajado en el Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM utilizando el método de depósito químico en la obtención de diferentes materiales semiconductores, tales como: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, SnS, PbS, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, CuS, etc. [8].

El crecimiento de películas por depósito químico se obtiene sobre sustratos que son inmersos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones hidróxido, azufre o selenio.

El proceso de depósito químico es un caso especial del proceso de precipitación de sólidos en soluciones. De acuerdo al principio del producto de solubilidad, el producto iónico (PI) de un compuesto poco soluble,  $A_xB_y$  en una solución saturada en equilibrio con sus iones



viene dado por:

$$PI = [A]^x [B]^y. \quad (\text{I. 26})$$

En condiciones de equilibrio químico el PI tiende a una constante, que depende únicamente de la temperatura y se denomina producto de solubilidad, PS.

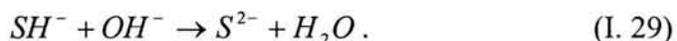
El equilibrio químico se obtiene si  $PI = PS$ . Cuando el  $PI$  excede al  $PS$  se produce la precipitación, mientras que si  $PI$  es menor que  $PS$  la fase sólida se disuelve hasta que se alcance el equilibrio.

Para el caso del crecimiento por baño químico es necesario eliminar la precipitación espontánea para facilitar la formación de la película delgada mediante la condensación ión por ión de metales y calcogenuros. Para controlar esta precipitación se utilizan complejos solubles de metales, los cuales suministrarán un número controlado de iones de acuerdo con la siguiente reacción en equilibrio:



donde  $C$  es el ligando o agente acomplejante y  $M$  el ión de metal o catión.

Así mismo, se controla la concentración de iones calcogenuros a través del uso de sustancias orgánicas que contiene estos iones, por ejemplo, la tiourea:



La cinética de crecimiento de las películas delgadas obtenidas por depósito químico está determinada por el depósito ión por ión. Inicialmente la velocidad de crecimiento de la película es muy pequeña ya que se requiere un período de incubación para la formación de centros de nucleación. Una vez que la nucleación ocurre sobre el sustrato, crece la película y así el espesor aumenta hasta que  $PI = PS$ , por lo que se llega a un espesor final o terminal.

En años recientes se propuso un modelo matemático para simular las curvas de crecimiento obtenidas experimentalmente, en función de la concentración inicial de los iones de metales, la temperatura y la duración del depósito [9]. En este modelo se asume una reacción de primer orden, en donde la tasa a la cual la concentración de los iones de metal se disocian se describe por la siguiente ecuación:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t), \quad (\text{I. 30})$$

donde la constante de la velocidad de la reacción,  $k$ , viene dada por:

$$k = A \exp(-E_a / RT), \quad (\text{I. 31})$$

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

La concentración de los iones metálicos que no reaccionan se obtiene integrando la ecuación anterior y queda:

$$C(t) = C_i \exp(-kt). \quad (\text{I. 32})$$

Consecuentemente, la concentración de los iones metálicos que reaccionan es:

$$C_r(t) = C_i[1 - \exp(-kt)]. \quad (\text{I. 33})$$

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

$$C_r(t) = C_f(t) + C_p(t), \quad (\text{I. 34})$$

o lo que es lo mismo:

$$C_f(t) = C_i[1 - \exp(-kt)] - C_p(t). \quad (\text{I. 35})$$

Finalmente la concentración de iones de metales que conforman la película viene dada por:

$$C_f(t) = C_i[1 - \exp(-\alpha s)] \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right) \right] \left[ 1 - \exp\{-k(t - t_i)(1 - \gamma)\} \right], \quad (\text{I. 36})$$

donde  $C_i$  es la concentración inicial de los iones de metales; el primer término toma en cuenta el factor geométrico, siendo  $\alpha$  una constante que depende de la configuración de los sustratos y  $s$  es la relación entre el área de superficie de los sustratos y el volumen de la solución.

El segundo y tercer términos se relacionan con el período de inducción;  $t_c$  es el período de inducción para la formación de la capa catalítica y  $t_i$  es el período de inducción para la formación del precipitado en el baño, quedando:

$$t_c = t_i + \frac{\varepsilon}{C_i T^{1/2}}, \quad (\text{I. 37})$$

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

$$y \quad t_i = \frac{\delta}{C_i T^{1/2}}, \quad (\text{I. 38})$$

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

En el cuarto término interviene el factor  $\gamma$ , el cual es la fracción de la cantidad de iones metálicos formados como precipitado y viene dado como:

$$\gamma = \gamma_o C_i^\beta T^{1/2}, \quad (\text{I. 39})$$

donde  $\beta$  y  $\gamma_o$  son constantes que dependen de la composición del baño.

Los autores llegaron a la conclusión de que para obtener grandes espesores terminales ( $> 0.5 \mu\text{m}$ ) en un solo depósito es necesario combinar una relativamente alta concentración inicial de los iones de metales con una temperatura de depósito relativamente baja (los valores usados comúnmente están en el intervalo entre 0.01 y 0.1 mol/dm<sup>3</sup>, para la concentración y de 10 a 80°C para la temperatura). De manera similar, para obtener películas muy delgadas ( $\sim 0.05 \mu\text{m}$ ) se necesita una solución muy diluida y una temperatura de depósito relativamente alta, lo cual garantizaría un rendimiento del baño de más del 50%.

Es necesario mencionar que en el proceso de crecimiento de las películas las concentraciones de todos los reactantes juegan un papel importante. Desde el punto de vista experimental este aspecto ha sido discutido para el CdS [10]. A medida que aumenta la concentración de cadmio (en el intervalo estudiado y manteniendo la concentración de los demás reactivos constantes) se obtiene un aumento en la tasa de

crecimiento, al igual que cuando se aumenta la concentración de la tiourea. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de amonio se produce una disminución en la tasa de crecimiento.

El establecimiento de una separación óptima entre sustratos fue analizado para el caso del CdS [11], proponiéndose que existe una capa crítica que se crea cerca del sustrato. Esta capa crítica depende de la concentración instantánea de iones en el baño y de la temperatura. Los iones presentes en el espesor de la capa crítica tienen mayor probabilidad de condensarse sobre el sustrato y propiciar el crecimiento de la película, que los iones que están fuera de los límites de la capa crítica, los cuales contribuyen a la formación del precipitado en la solución. Adicionalmente, a medida que aumenta la separación entre los sustratos disminuye el rendimiento del baño, lo cual está en correspondencia con la suposición de que existe una capa crítica, llegando a la conclusión de que la misma es aproximadamente la mitad de la distancia entre sustratos a la cual se obtiene el 90% del máximo espesor posible de las películas. Una descripción detallada del cálculo del rendimiento con base a la concentración de los iones de metal se encuentra en la ref. [12], donde se obtuvo un 51.4% de rendimiento para el  $Tl_2S$  bajo condiciones específicas de depósito. Los autores definen el rendimiento como la razón entre la cantidad de iones de metal (moles por unidad de área de sustrato) presentes en la película (cuando alcanza su máximo espesor) y la cantidad inicial de dichos iones presentes en el baño.

Cuando el tiempo de depósito es muy grande ( $t \rightarrow \infty$ ) y se obtiene el espesor final, la concentración de los iones de metales que participan en la formación de la película se hace independiente del tiempo:

$$C_f(t \rightarrow \infty) = C_i[1 - \exp(-\alpha s)](1 - \gamma). \quad (I. 40)$$

A una temperatura constante de depósito y para una concentración inicial dada:

$$C_{f_\infty} = const \cdot C_i[1 - \exp(-\alpha s)]. \quad (I. 41)$$

Por lo que el rendimiento ( $\eta$ ) para  $t \rightarrow \infty$  queda:

$$\eta(s) = \frac{C_{f\infty}}{C_i} = \text{const.}[1 - \exp(-\alpha s)]. \quad (\text{I. 42})$$

Teniendo en cuenta que la relación entre la superficie de los sustratos y el volumen de la solución es inversamente proporcional a la separación ( $x$ ) entre los sustratos:

$$\eta(x) = \eta_{\max} \left[1 - \exp\left(-\frac{b}{x}\right)\right], \quad (\text{I. 43})$$

donde  $b$  es una separación entre sustratos característica y  $\eta_{\max}$  es el rendimiento máximo para  $x \rightarrow 0$ .

Adicionalmente, basados en resultados experimentales se propone un ajuste para el espesor de las películas [11], dado por:

$$d(x) = d_{\max} [1 - \exp(-\zeta x)], \quad (\text{I. 44})$$

donde  $\zeta$  es una constante que depende de las condiciones del baño específico y  $d_{\max}$  es el espesor máximo.

Consecuentemente se puede tener una separación entre sustratos de tal manera de obtener un 90% del espesor máximo posible para una composición y temperatura del baño específicas.

### I.3.- Evaporación al vacío

La técnica de evaporación al vacío es un método de crecimiento de películas delgadas. Este método consiste en el calentamiento indirecto del material a evaporar a través de un filamento o bote. La elección del material del cual está hecho el filamento o bote depende de la temperatura de evaporación y de la resistencia a formar aleaciones y/o la reactividad química con el material a evaporar. La evaporación de un material requiere que éste sea calentado a una temperatura suficientemente alta de tal manera que se produzca la presión de vapor deseada.

Esta técnica se ha utilizado con el objetivo de impurificar diversos materiales. La evaporación de In sobre películas de CdS crecidas por depósito químico y el posterior tratamiento térmico hace que el CdS que es un semiconductor intrínseco se convierta en tipo n [13], [14] y [15]. Similarmente, películas de CdSe y ZnSe obtenidas por depósito químico, son convertidas a tipo n cuando se le evapora una película delgada de indio y se someten posteriormente a tratamiento térmico [16] y [17].

La razón de evaporación de átomos de vapor desde una superficie limpia por unidad de área en vacío está dada por la ecuación de Langmuir-Dushman [2]:

$$N = \frac{3.513 \cdot 10^{22} P}{(MT)^{1/2}}, \quad (\text{moléculas cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{I. 45})$$

donde P es la presión de vapor en equilibrio en Torr del material que se evapora bajo la condición de vapor saturado a una temperatura, T; y M es la masa molecular de las especies de vapor.

Los átomos de vapor atraviesan el medio y se condensan sobre la superficie del sustrato para formar la película delgada. La razón condensación/depósito de los átomos de vapor depende de la geometría sustrato-fuente de vapor y del coeficiente de condensación sobre la superficie bajo las condiciones físicas dadas [2].

Debido a las colisiones con los átomos gaseosos del ambiente una fracción de los átomos de vapor aproximadamente igual a  $\exp(-\frac{d}{l})$  se pueden dispersar en direcciones aleatorias en una distancia igual a  $d$  durante su paso a través del gas [2]. La magnitud  $l$  es el camino libre medio de los átomos del gas. Para las moléculas de aire a 25°C a una presión entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$  Torr,  $l$  es de 45 y 4500 cm, respectivamente [18, p. 11]. Por esta razón son necesarias presiones menores a  $10^{-5}$  Torr para asegurar un camino en línea recta de la mayor cantidad posible de átomos de vapor emitidos, para una distancia fuente-sustrato de entre 10 y 50 cm [18, p. 11].

Holland [19] propuso una distribución de vapor para diferentes geometrías de la fuente, como por ejemplo, un punto, un alambre, una superficie pequeña. Para un caso

ideal de depósito desde una fuente puntual sobre un sustrato plano la tasa de depósito varía como  $\frac{\cos\theta}{r^2}$  (ley del coseno de Knudsen), donde  $r$  es la distancia radial de la fuente al sustrato y  $\theta$  es el ángulo entre el vector radial y la normal a la dirección del sustrato. Si  $t_0$  y  $t$  son los espesores depositados sobre el sustrato verticalmente sobre la fuente a una distancia igual a  $h$  y a una distancia horizontal  $x$  desde la línea vertical, respectivamente, entonces la distribución del depósito, asumiendo los mismos coeficientes de condensación es:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}}. \quad (\text{I. 46})$$

Si se asume una evaporación desde un área pequeña sobre un sustrato plano paralelo, la tasa de depósito es proporcional a  $\frac{\cos^2\theta}{r^2}$  y la distribución de espesor es:

$$\frac{t}{t_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x}{h}\right)^2\right]^2}. \quad (\text{I. 47})$$

Otro parámetro importante es la influencia de los gases del ambiente en las propiedades de la película. Para un vacío de entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$  Torr a  $25^\circ\text{C}$  el aire residual tiene un camino libre medio de entre  $510$  y  $5.1 \cdot 10^4$  cm;  $90$  y  $0.9$  colisiones por segundo,  $3.8 \cdot 10^{15}$  y  $3.8 \cdot 10^{13}$  moléculas por  $\text{cm}^2$  por segundo golpeando al sustrato y un depósito de  $4.4$  y  $4.4 \cdot 10^{-2}$  monocapas por segundo [18]. Estos valores demuestran que bajo las condiciones experimentales de vacío comúnmente empleadas ( $\sim 10^{-5}$  Torr) y velocidades de deposición ( $\sim 1 \text{ \AA/s}$ ) la proporción de bombardeo proveniente del aire residual es relativamente bastante grande y si el coeficiente de adherencia no es suficientemente pequeño puede ocurrir una adsorción considerable del gas.

#### I.4.- Difusión

La conversión del CdS a tipo n se realiza mediante la difusión térmica de In. George y colaboradores [13-15] han evaporado In sobre películas delgadas de CdS crecidas por depósito químico y posteriormente horneadas en aire, obteniendo conductividades de hasta  $2.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Este aumento en la conductividad no afecta las propiedades ópticas que definen a la película de CdS como material ventana para su uso en celdas solares. Los mismos autores han analizado el mecanismo de difusión, planteando que durante las etapas iniciales del tratamiento térmico la parte superior de la película de In forma una capa de óxido, evitando la oxidación del resto de la película de metal y permitiendo así su difusión en la matriz del CdS. Como la frontera de grano en las películas policristalinas proporciona un camino fácil para la difusión del metal, el In difunde rápidamente a través de la frontera de grano bordeando los granos, aunque también se produce la difusión dentro de los granos. El In en forma atómica puede ser distribuido en la frontera de grano o causar la impurificación del CdS dentro de los cristales de CdS por la sustitución de los sitios de Cd.

El fenómeno de la difusión también está presente en la obtención de materiales ternarios. La formación de materiales ternarios producto del horneado, bajo condiciones apropiadas, de dos compuestos crecidos por depósito químico, se produce debido a la interdifusión de ambos compuestos. Películas de  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  [20],  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  [21],  $\text{TlSbS}_2$  y  $\text{BiTlS}_2$  [22] han sido obtenidas por esta vía.

El mecanismo de la difusión química se describe a través de la primera ley de Fick como:

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_T, \quad (\text{I. 48})$$

donde  $J$  es el flujo de átomos o iones,  $C$  es la concentración de la especie,  $x$  es la distancia dentro de la muestra tomada paralelamente al gradiente de concentración y  $D$  es el coeficiente de difusión.

En tres dimensiones:

$$J = -D\nabla C. \quad (\text{I. 49})$$

El coeficiente de difusión depende de factores como: el mecanismo de difusión, o sea, si la difusión es intersticial o sustitucional; el tipo de estructura cristalina de la red matriz, por ejemplo, la estructura cristalina BCC que posee un factor de empaquetamiento de 0.68 ayuda a que la difusión sea mayor que en una red FCC que posee un factor de empaquetamiento de 0.74. Otros de los factores son la concentración de las especies que difunden y el tipo de imperfecciones cristalinas, por ejemplo, la difusión tiene lugar más rápidamente a lo largo de la frontera de granos que en el volumen del mismo. El coeficiente de difusión depende notablemente de la temperatura, de forma empírica se ha encontrado que esta dependencia puede ser expresada por una ecuación del tipo Arrhenius siempre que la concentración de impurezas sea baja, o sea, menor que la concentración de portadores intrínsecos a la temperatura de difusión [23, p. 69].

$$D = D_o \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (\text{I. 50})$$

donde  $D_o$  es el coeficiente de difusión extrapolado a temperatura infinita,  $E_a$  es la energía de activación de la especie en difusión,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura a la cual está ocurriendo la difusión.

La figura I. 5. muestra el comportamiento del coeficiente de difusión de diferentes metales en Ge, Si y GaAs en función de la temperatura.

Teniendo en cuenta consideraciones termodinámicas, la energía de activación de las especies en difusión se puede expresar como [24, p. 22]:

$$E_a = H_f + H_m, \quad (\text{I. 51})$$

$$y \quad D_o = A \exp\left(\frac{S_m + S_f}{k_B}\right), \quad (I. 52)$$

donde  $S_f$  y  $S_m$  son las entropías de formación y de movimiento de los defectos, y  $H_f$  y  $H_m$ , son los términos correspondientes a las entalpías. El factor A está relacionado con los saltos atómicos que se producen y que son los que conllevan a la difusión de la especie.

Además:

$$A = \frac{1}{6} a^2 z f \gamma, \quad (I. 53)$$

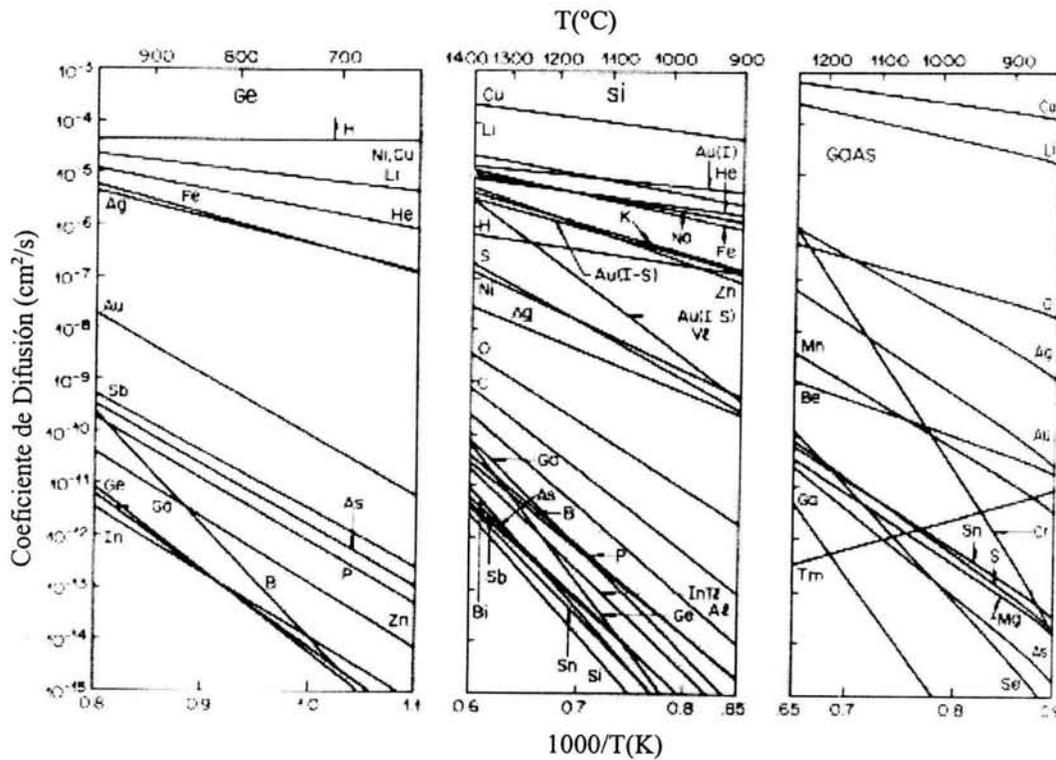


Figura I. 5.- Coeficientes de difusión de diferentes metales en función de la temperatura para Ge, Si y GaAs (figura tomada de la ref. [23, p. 68]).

donde  $a$  es la distancia al vecino más próximo,  $\gamma$  es la frecuencia de vibración atómica,  $z$  es el factor de coordinación que depende del tipo de material y  $f$  es el factor de correlación y se introduce debido al carácter no aleatorio de los saltos.

La segunda ley de Fick describe la difusión para una condición no estacionaria, o sea, cuando la concentración cambia con el tiempo, por lo que esta puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J = D\nabla^2 C. \quad (\text{I. 54})$$

Para una dimensión:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (\text{I. 55})$$

Para el caso en que evaporamos una película muy delgada de un metal sobre una película de un compuesto crecido por depósito químico y después hornearmos a una temperatura adecuada se produce la difusión del elemento a través del volumen de la película, siendo  $C$  la concentración del metal. Considerando la película del metal como una fuente "limitada" con un número total de impurezas  $S$ , la solución en una dimensión de la segunda ley de Fick es la función gaussiana [23, p. 67]:

$$C(x,t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (\text{I. 56})$$

En las estructuras homogéneas, o sea, libres de dislocaciones y frontera de granos; la difusión en la red ocurre solo debido a defectos por vacancias y átomos intersticiales. Los materiales policristalinos contienen defectos tales como: dislocaciones, defectos de apilamiento y fronteras de grano. La difusión a lo largo de estos defectos es comúnmente 6 o más órdenes de magnitud más rápida que en los materiales monocristalinos [24]. En la mayoría de las películas policristalinas la densidad de defectos estructurales, específicamente en la frontera de granos, es muy alta. En los materiales policristalinos la difusión dentro de los granos y a través de la frontera de grano ocurre simultáneamente.

Sin embargo, teniendo en cuenta que las temperaturas que se utilizan en la fabricación de estas películas son relativamente bajas  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ , los procesos de difusión en las películas delgadas son mayoritariamente controlados por la frontera de granos.

Para el caso en que la difusión se lleva a cabo a través de la frontera de grano [24, p. 39]:

$$D_o = \frac{1}{4} a^2 z \gamma f_b \exp(S_{fl} + S_{mb} - S_v^B), \quad (\text{I. 57})$$

y

$$E_a = H_{fl} + H_{mb} - H_v^B, \quad (\text{I. 58})$$

donde los subíndices  $b$  y  $l$  se refieren a las cantidades relacionadas con las fronteras de grano ( $b$ ) y con la red ( $l$ ),  $H_v^B$  es la entalpía de enlace entre la vacancia y la frontera de grano y  $S_v^B$  es el término correspondiente a la entropía. El factor  $1/4$  reemplaza al  $1/6$  (ecuación I.51) debido al carácter bidimensional de la difusión en el plano que forman las fronteras de grano y  $f_b$  es el factor de correlación en la frontera de grano.

Han sido propuestos [24] tres tipos de cinéticas de difusión que incluyen a los granos y a la frontera de granos en su análisis. Un primer tipo asume que los átomos de la red hacen excursiones a las fronteras de grano, por lo que existe un solapamiento. El segundo tipo asume que las fronteras de grano están aisladas y que la contribución de las fronteras de grano en la difusión es despreciable. El tercer tipo asume que la difusión en la red es despreciable y que el transporte atómico importante ocurre solamente en las fronteras de grano. Este es el mecanismo más significativo de transporte de masa en películas delgadas a bajas temperaturas.

El análisis de la difusión en la frontera de grano depende del espesor de la muestra, del tamaño de grano y de la contribución de la difusión dentro de los granos, lo cual va a estar determinado por la temperatura del tratamiento térmico.

### I.5.- Caracterizaciones

Además de las propiedades ópticas (donde se obtiene la brecha de energía prohibida del material, característica distintiva de los semiconductores) y eléctricas, se realizan otras caracterizaciones que nos permiten conocer las propiedades de las películas obtenidas. A continuación se hace referencia a alguna de ellas.

#### *Difracción de rayos X*

La identificación de un material se realiza, en primera instancia, mediante la Difracción de rayos X. Un breve resumen de esta técnica se encuentra en la ref. [25] . Además una descripción amplia del tema se encuentra en la ref. [26].

La difracción de rayos X consiste en irradiar una muestra con rayos X de longitud de onda entre 1 y 2 Å. Esta longitud de onda es aproximadamente igual a la distancia interatómica de los cristales, por lo que los átomos actúan como centros de dispersión de los rayos X. Ésta es una técnica no destructiva que se basa en el fenómeno de la difracción de los rayos X por los planos cristalinos de la muestra. El rayo difractado resultante se obtiene solamente cuando los rayos difractados provenientes de los planos cristalinos paralelos interfieren constructivamente. La condición de máximo de difracción está dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{I. 59})$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda empleada,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $n$  es el orden de reflexión y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red cristalina. En dependencia del material (acomodamiento atómico y tipo de átomos) algunas reflexiones son posibles y otras no. En dependencia del factor de estructura [27, p. 79], se pueden cancelar algunas reflexiones permitidas por la red espacial por lo que nos permite determinar la estructura cristalina del material.

El tamaño de grano de un material se puede calcular a través de los patrones de difracción de rayos X, utilizando la fórmula [26]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta}, \quad (\text{I. 60})$$

donde D es el ancho del pico del espectro de rayos X a la mitad de la altura menos el ancho determinado por la resolución del equipo, expresado en radianes,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $\lambda$  es la longitud de onda empleada.

### *Rugosidad*

La topografía de un material puede ser cuantificada por interferometría óptica o mediante un perfil con una aguja. Dentro de este último y dependiendo de la sensibilidad de la aguja se encuentra el microscopio de fuerza atómica y el perfilómetro [28, p.562].

Asumiendo el crecimiento de una película en la cual los átomos llegan perpendiculares al sustrato, el promedio de la altura de la columna de átomos nos da el espesor de la muestra. De la misma manera se obtiene una variación considerable en la altura de las columnas. Esta variación es descrita matemáticamente por una distribución gaussiana, cuya desviación estándar ( $\sigma$ ) es una medida de la rugosidad de la película [28, p. 162].

Si se toma el patrón obtenido en un perfilómetro y se realiza un ajuste lineal, la  $\sigma$  nos da el valor de la rugosidad de la muestra.

### *XPS*

La técnica de Espectrometría de Fotoelectrones por Rayos X (XPS) nos permite conocer la composición y los estados químicos presentes en las muestras. Cuando los materiales se someten a una decapado controlado, es posible conocer estas propiedades en todo el volumen de la muestra. Detalles de la técnica se pueden encontrar en las ref. [29 y 30].

El método de XPS consiste en irradiar las muestras con rayos X provenientes de Mg o Al. La interacción de la radiación con los átomos provoca la emisión de electrones debido al efecto fotoeléctrico. La energía cinética ( $E_C$ ) de los electrones emitidos viene dada por:

$$E_C = h\gamma - E_E - \phi, \quad (\text{I. 61})$$

donde:  $h\gamma$  es la energía de los fotones incidentes,  $E_E$  es la energía de enlace del orbital desde donde se originó el electrón y  $\phi$  es la función de trabajo del espectrómetro.

La energía de enlace depende no solamente de los electrones de valencia sino del ambiente químico que rodea al átomo. Es por esto que cuando este ambiente químico varía, se produce una variación en la energía de enlace. Por este motivo el cambio en la energía de enlace nos da información sobre el estado químico de la sustancia, o sea, si el elemento se encuentra puro o formando compuesto [31].

Nair y colaboradores [32] han utilizado XPS para analizar la evolución de oxígeno en muestras de CdSe recién preparadas, después de una semana de almacenaje y horneadas en aire a 450°C; así como la sustitución cadmio por mercurio y de selenio por cloro para las mismas películas tratadas en una solución de  $\text{HgCl}_2$  y la pérdida del Hg y Cl debido a un tratamiento térmico en aire. Mediante la misma técnica ha sido posible distinguir la presencia de Cr,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CrO}_3$  en películas de cromo por electrodeposición [33]. La homogeneidad de películas de CdS recién preparadas por depósito químico y la presencia bastante homogénea en todo el volumen de oxígeno se ha comprobado por XPS, así como la pérdida de azufre superficial y la formación de CdO superficial cuando se hornea a 450°C en aire [34]. También se ha analizado la homogeneidad de muestras de ZnS-CuS y PbS-CuS crecidas por depósito químico y posteriormente horneadas [35].

### *SEM- EDS*

Una de las técnicas para conocer la composición de una muestra es la Espectroscopía de Dispersión de Electrones (EDS) mediante el acoplamiento de un detector a un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

En la Espectroscopía de Dispersión de Electrones se hace incidir un rayo de electrones sobre la muestra. Los electrones que inciden sobre el material arrancan electrones de los átomos de éste. El nivel energético que deja vacío el electrón que sale del material, es ocupado por un electrón que estaba en un nivel energético superior (mayor energía). La diferencia de energía es radiada en forma de rayos X, característicos de cada elemento.

Los rayos X emitidos por un material producto de la incidencia de electrones, pueden ser usados para identificar los elementos presentes en dicho material. Usando esta técnica es posible realizar un análisis de composición química cuantitativo con una precisión del 1% en un volumen de aproximadamente  $10^{-12} \text{ cm}^3$  [36]. Para un análisis cuantitativo confiable es necesario tener un estándar. Un estándar es una sustancia homogénea que además de tener los elementos a identificar, su composición es conocida.

## I.6.- Heterouniones

Los conceptos relacionados con el efecto fotovoltaico y su aplicación en celdas solares están ampliamente analizados en la literatura [2, 4 y 23].

Los diagramas de bandas para dos semiconductores aislados, uno tipo *n* y otro tipo *p* y para la heterounión formada por ellos (unión *n-p*) se muestran en la figura I.6. (a) y (b), respectivamente. Se asume que los semiconductores tienen diferentes brechas de energía prohibida,  $E_g$ , diferentes permitividades,  $\epsilon$ , diferentes funciones de trabajo,  $\phi_m$  y diferentes electroafinidades,  $\chi$ . La diferencia en energía entre los bordes de las bandas de conducción ( $E_C$ ) y de valencia ( $E_V$ ) de ambos semiconductores se representan por  $\Delta E_C$  y  $\Delta E_V$ , respectivamente. Los niveles de Fermi ( $E_F$ ) también están representados, indicando que el semiconductor de la izquierda es tipo *n* y el de la derecha es tipo *p*. Cuando se unen los dos semiconductores figura I.6. (b), formándose la heterounión, el nivel de Fermi en equilibrio térmico se iguala a ambos lados de la unión, por lo que como el

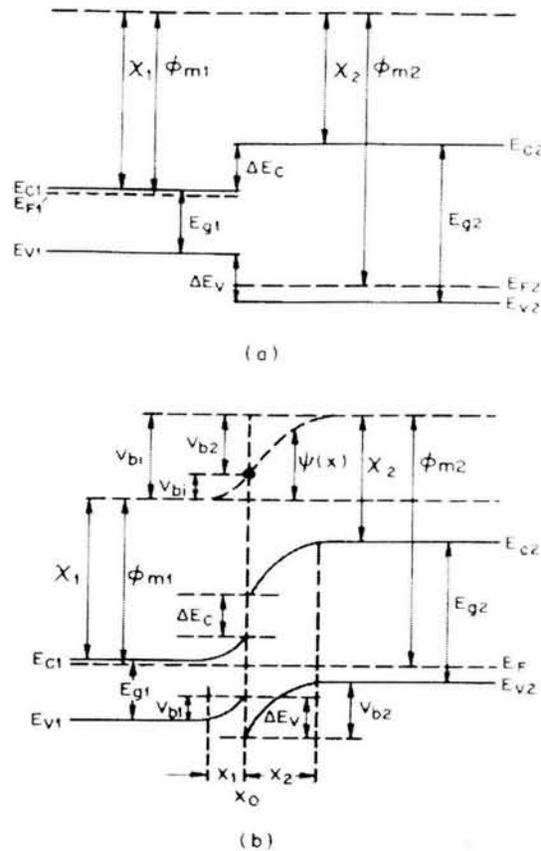


Figura I. 6.- Diagramas de bandas (a) para dos semiconductores aislados tipos  $n$  y  $p$  y (b) para una unión  $n$ - $p$  en equilibrio térmico (figura tomada de la ref. [23, p. 123]).

nivel de vacío es paralelo a las bandas y continuo, las bandas se doblan cerca de la unión. La diferencia entre la electroafinidad de ambos semiconductores produce la discontinuidad entre las bandas. La diferencia entre las funciones de trabajo de ambos semiconductores crea una barrera de potencial,  $\psi$ , que es igual a la carga por el potencial interno de la unión,  $V_{bi}$ . En la región cercana a la unión se forma una zona de agotamiento,  $X_0$ , debido a la interdifusión de electrones y huecos, que es igual a la suma de  $X_1$  y  $X_2$ .

Cuando un semiconductor tipo  $n$  y uno tipo  $p$  se ponen en contacto, se produce la difusión de huecos hacia el lado  $n$  y la difusión de electrones hacia el lado  $p$  hasta que se alcanza el equilibrio. De esta manera en la interfaz entre ambos materiales se crea un campo eléctrico. Cuando la luz incide sobre el material, los fotones absorbidos crean portadores fotogenerados que viajan, debido a un gradiente de concentración, hacia la unión en donde son separados por el campo eléctrico produciendo una corriente en el circuito exterior.

El funcionamiento de una celda bajo iluminación puede ser esquematizado mediante un circuito equivalente como el representado en la figura I. 7., donde el paso de la corriente a través de la estructura se comporta como un diodo rectificador. Las resistencias en serie,  $R_s$  y en paralelo,  $R_p$  deben ser minimizada y maximizada, respectivamente, ya que en caso contrario se reducen el voltaje y la corriente de salida, respectivamente.

De acuerdo al comportamiento de una unión n-p bajo iluminación descrito a través del circuito equivalente, la característica I-V de una celda solar está dada por:

$$I = I_o \left\{ \exp \left[ \frac{q(V - IR_s)}{k_B T} \right] - 1 \right\} + \frac{(V - IR_s)}{R_p}, \quad (\text{I. 62})$$

donde  $I_o$  es una constante,  $q$  es la carga del electrón,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $R_s$  y  $R_p$  son las resistencias en serie y paralelo, repectivamente.

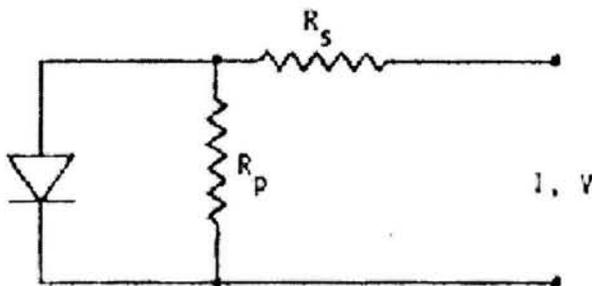


Figura I. 7.- Circuito equivalente de una celda solar (figura tomada de la ref.[4, p. 125]).

Cuando  $R_s$  es igual a cero y  $R_p$  a infinito:

$$I = I_s (e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) - I_L, \quad (\text{I. 63})$$

donde  $I_s$  es la corriente inversa de saturación e  $I_L$  es la corriente fotogenerada.

La densidad de corriente,  $J_s$  viene dada por:

$$J_s = \frac{I_s}{A} = qN_c N_v \left( \frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{\frac{-E_g}{k_B T}}, \quad (\text{I. 64})$$

donde  $N_v$  y  $N_c$  son la densidad efectiva de estados en la banda de valencia y de conducción, respectivamente;  $N_A$ ,  $D_n$  y  $\tau_n$  son la concentración de impurezas, el coeficiente de difusión y el tiempo de vida de los portadores minoritarios, respectivamente, en el material tipo p y  $N_D$ ,  $D_p$  y  $\tau_p$  son los correspondientes al material tipo n y A es el área de la celda.

De la ecuación I.63 se obtiene el voltaje a circuito abierto,  $V_{OC}$ , cuando la corriente es cero:

$$V_{OC} = \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s} + 1\right) \approx \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_s}\right) \quad (\text{I. 65})$$

La gráfica de la corriente en función del voltaje se muestra en la figura I. 8., donde  $V_{OC}$  es el voltaje a circuito abierto,  $I_{SC}$  es la corriente de cortocircuito,  $V_m$  y  $I_m$  son el voltaje y la corriente, respectivamente, a la máxima potencia ( $P_m$ ). Teniendo en cuenta estos valores se define el factor de llenado (ff) y la eficiencia ( $\eta$ ) de la celda solar como:

$$ff = \frac{I_m V_m}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_m}{I_{SC} V_{OC}}, \quad (\text{I. 66})$$

y

$$\eta = ff \frac{I_{SC} V_{OC}}{P_s} = \frac{P_m}{P_s}, \quad (\text{I. 67})$$

donde  $P_s$  es la potencia solar incidente en  $W/m^2$ , la cual se mide directamente con un piranómetro. Desde el punto de vista teórico ésta depende del área del dispositivo, del espectro solar (la más usada es AM1.5 que corresponde con un ángulo de incidencia de  $\sim 47^\circ$ , con respecto al zenit) y del número de fotones incidentes por centímetro cuadrado, por segundo y por unidad de longitud de onda.

Para obtener eficiencias entre 6 y 20%, es necesario tener voltaje de circuito abierto entre 0.5 y 0.8 V y densidad de corriente de corto circuito entre 10 – 40  $mA/cm^2$ , lo cual corresponde de un factor de llenado entre 0.6 y 0.8.

Los materiales que componen la celda deben de ser elegidos de manera que cumplan con ciertas características específicas. A continuación se mencionan algunas de las consideraciones más importantes a tener en cuenta.

El coeficiente de absorción óptico, el espesor y la longitud de difusión de los portadores minoritarios de la capa absorbidora de una celda solar están relacionados [2, p. 124]. El coeficiente de absorción es de 10 a 100 veces mayor para una

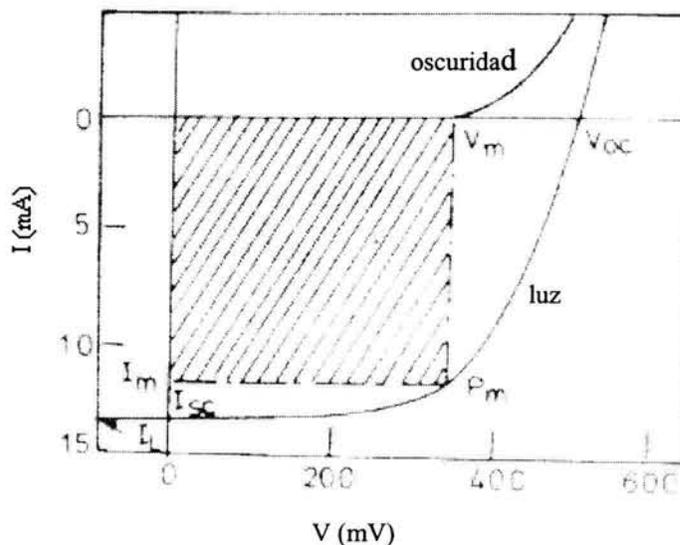


Figura I. 8.- Característica I-V de una celda solar (figura tomada de la ref. [2, p. 91]).

absorción directa que para una indirecta. El espesor de la capa absorbidora necesario para obtener una absorción del 90% de la luz incidente es de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  para las celdas solares de película delgada respecto a las convencionales de Si ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) [37]. Para celdas solares de CdS-CuInS<sub>2</sub> el espesor teórico del absorbedor para tener una absorción del 95% es de 0.3  $\mu\text{m}$ , sin embargo, se utilizaron películas de CuInS<sub>2</sub> de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , debido a que para espesores de 1  $\mu\text{m}$  o menores se presenta corto circuito [38]. Según Chopra y Das [2, p. 124] para obtener una absorción del 90% el espesor de la capa absorbidora debe variar desde 0.3  $\mu\text{m}$  para el Cu<sub>2</sub>S y el GaAs hasta más de 50  $\mu\text{m}$  para el Si. Para el Tl<sub>2</sub>S se ha calculado [12], que el espesor de esta capa debe de ser de 0.3  $\mu\text{m}$  para asegurar la absorción de un 95% de la radiación incidente. A mayor espesor se obtiene mayor generación de portadores como resultado de una absorción más completa. No obstante, los portadores de carga fotogenerados tienen que ser colectados y transportados a través de la unión y la eficiencia de colección está determinada por la longitud de difusión de los portadores. Para una colección suficiente de portadores es necesario que la longitud de difusión de los portadores minoritarios sea el doble del espesor del material absorbedor [2, p.125].

La movilidad es afectada significativamente por varios mecanismos de dispersión, como: dispersión por iones y/o átomos de impurezas, vibraciones de la red o fonones, vacancias y puntos de defectos, dislocaciones, frontera de granos, etc.; cada uno de ellos se hace particularmente importante dependiendo de la temperatura.

La movilidad de los portadores de carga se expresa como:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (\text{I. 68})$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva de los portadores,  $e$  es la carga del electrón y  $\tau$  es el tiempo de vida medio de los portadores.

La longitud de difusión (L) viene dada por:

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad (\text{I. 69})$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión.

Para el Si,  $\tau$  es aproximadamente  $1 \mu\text{s}$  en  $0.01 \Omega\text{cm}$  y hasta  $25 \mu\text{s}$  en  $10 \Omega\text{cm}$ , por lo que en celdas solares de Si se logra una buena eficiencia de colección con una capa activa de aproximadamente  $200 \mu\text{m}$ , obteniéndose la completa absorción de la luz [2]. En el GaAs y el  $\text{Cu}_2\text{S}$  se logra una gran absorción de fotones en un espesor de menos de  $10 \mu\text{m}$ , por lo que no son necesarios altos valores de  $L$  y  $\tau$ , siendo adecuado aproximadamente entre  $0.2$  y  $0.7 \mu\text{m}$  para el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y entre  $1$  y  $5 \mu\text{m}$  para el GaAs y aproximadamente  $10^{-9}$  s para el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $10^{-8}$  s para el GaAs [2, p. 125].

La frontera de grano en la capa absorbadora actúa como superficies internas con altas velocidades de recombinación, causando una reducción en la corriente de cortocircuito,  $J_{\text{SC}}$  y en el voltaje a circuito abierto,  $V_{\text{OC}}$ . La figura I. 9. muestra los valores calculados de  $J_{\text{SC}}$  y  $V_{\text{OC}}$  para una barrera Schottky y una celda solar de Si policristalino  $p^+/n$  como función del tamaño de grano. En Si policristalino  $\tau$  disminuye desde  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  s a medida que el tamaño de grano disminuye de  $1000$  a  $0.1 \mu\text{m}$  [2, p. 128].

En las heterouniones, el campo de dislocación en la interfaz entre los dos materiales debido a su desacople reticular puede actuar como una superficie de recombinación.

La velocidad de recombinación ( $S$ ) en la interfase viene dada por [2, p. 88]:

$$S = v\sigma \frac{\Delta a}{a^3}, \quad (\text{I. 70})$$

donde  $v$  es la velocidad térmica de los electrones,  $\sigma$  es la sección transversal de captura de los estados de interfase,  $\Delta a$  es la diferencia en la constante de red entre los dos materiales y  $a$  es la constante de red en el plano de la unión.

Más importante que el acoplamiento de las constantes de red es el acoplamiento de las electroafinidades. La altura de la barrera ( $\psi$ ) es reducida por el grado de acoplamiento de la barrera de acuerdo a [2, p. 133]:

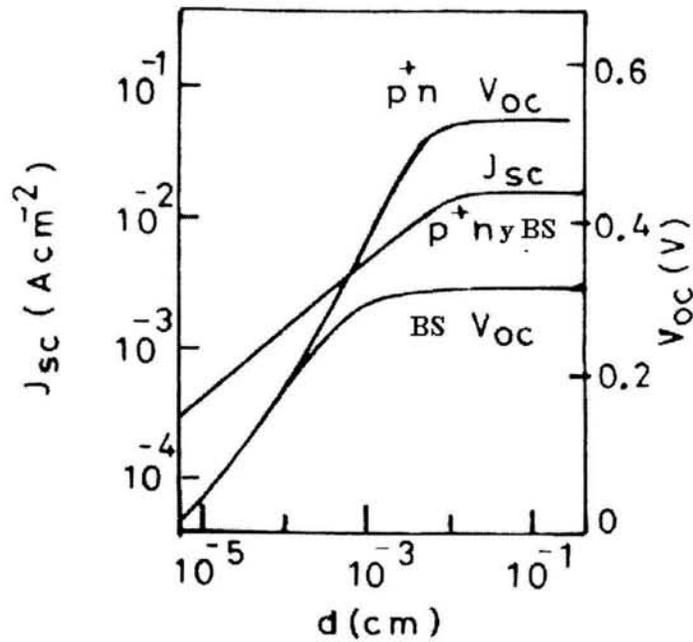


Figura I. 9.- Dependencia de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  en una barrera Schottky (BS) y una celda solar  $p^+n$  de Si policristalino en función del tamaño de grano (figura tomada de la ref. [2, p. 128]).

$$\psi = Eg_1 - \delta_1 - qV_{D1} - (\chi_2 - \chi_1), \quad (I. 71)$$

donde  $\chi_1$  y  $\chi_2$  son las respectivas electroafinidades,  $\delta_1$  es la separación entre el borde de la banda de valencia y el nivel de Fermi en el material absorbedor tipo  $p$  y  $V_{D1}$  es el voltaje de difusión en ese material.

Cuando la concentración de impurezas en un semiconductor cambia abruptamente desde un material aceptor con impurezas  $N_A$  a un donador con impurezas  $N_D$  se obtiene una unión abrupta. En particular si  $N_A \gg N_D$ , se obtiene una unión abrupta de un solo lado o unión  $p^+n$ .

Debido a que en equilibrio térmico el campo eléctrico lejos de la unión y a ambos lados de ésta debe ser cero, la carga total negativa por unidad de área en el lado  $p$  debe de ser igual a la carga total positiva en el lado  $n$ , se cumple que :

$$N_A X_p = N_D X_n, \quad (\text{I. 72})$$

donde  $X_p$  y  $X_n$  son el ancho de la región de agotamiento en el semiconductor tipo p y n, respectivamente.

El ancho total de la región de agotamiento ( $W$ ) está dado [23, p. 77] por:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left( \frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}}. \quad (\text{I. 73})$$

Si la unión es abrupta de un solo lado:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s V_{bi}}{q N_B}}, \quad (\text{I. 74})$$

donde  $N_B = N_D$  o  $N_A$  dependiendo si  $N_A \gg N_D$  o viceversa.

Además de las consideraciones generales mencionadas anteriormente, es importante destacar algunas características prácticas referentes al absorbedor y al material ventana. De esta manera, algunas de las propiedades que debe cumplir el material absorbedor son:

- ser preferiblemente tipo  $p$  ya que como el proceso está controlado por los portadores minoritarios, que son los electrones, estos tienen mayor movilidad y longitud de difusión que los huecos.
- el intervalo de la brecha de energía prohibida debe estar aproximadamente entre 1.0 y 1.8 eV, aunque lo recomendable es que esté lo más cercano posible a 1.4 eV. Si se aumenta la brecha de energía prohibida, disminuye la corriente fotogenerada pues es menor la porción del espectro solar que es absorbida. Si se disminuye la brecha de energía prohibida, disminuye el voltaje a circuito abierto ya que éste depende directamente de  $E_g$ .
- la brecha de energía debe ser preferiblemente directa ya que estos materiales presentan un coeficiente de absorción más alto que los de brecha de energía indirecta, por lo que se requieren menores espesores para que se absorba toda la radiación electromagnética.

Algunas de las propiedades que el material ventana de una celda solar debe cumplir son:

- alta transparencia ( $> 70\%$ ) en la región de longitudes de onda activas para el material absorbedor,
- la brecha de energía prohibida debe ser lo más grande posible.
- conductividad opuesta al absorbedor, o sea, tipo  $n$ .
- el espesor debe ser lo más delgado posible ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) para que permita que llegue toda la radiación al material absorbedor.

Otros aspectos que hay que tomar en cuenta para seleccionar los materiales para las celdas solares es su disponibilidad, o sea, que el suministro del material sea suficiente para permitir la producción celdas en áreas grandes; su costo, éste debe ser competitivo con los sistemas alternativo y su toxicidad, los materiales deben ser no tóxicos o al menos debe ser posible el control de su toxicidad. En el apéndice A se muestran la toxicidad, abundancia y producción de algunos de los elementos que componen las películas delgadas de las celdas solares más comunes.

### I.6.1- Estado actual de la tecnología fotovoltaica

El descubrimiento de los mecanismos básicos para la operación de una celda solar comenzó con el descubrimiento del selenio en 1817 por Berzelius; quien fue el primero en obtener Si sintéticamente; esto fue seguido por el descubrimiento del efecto fotovoltaico en celdas electrolíticas por Becquerel en 1839 y el descubrimiento de la fotoconductividad del Se en 1873 por Willoughby Smith [39]. Posteriormente, en 1876, Adams y Day observaron el efecto fotovoltaico en una estructura de selenio. En 1914 el efecto fotovoltaico fue por primera vez relacionado con la existencia de una barrera. Entre 1880 y 1940 se obtuvieron estructuras basadas en Se,  $\text{Tl}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ . En 1941 se

obtuvo un dispositivo fotovoltaico a base de Si cristalino, obtenido por el método de Czochralski. No obstante, no fue hasta 1958 que se obtuvo una eficiencia del 14% en este tipo de dispositivo, cuando ya se había avanzado en lo relacionado con la difusión de impurezas para formar la unión p-n. A partir de ese momento comenzó el desarrollo de otras estructuras basadas en CdS, CdTe y GaAs.

Se ha demostrado que el desarrollo de las películas ventana en base de CdS, así como de otros sulfuros y selenuros de In y Zn es un punto clave en el desarrollo de dos de las más prometedoras celdas solares de películas delgadas, las basadas en CdTe y en calcopiritas, tales como: CuInSe<sub>2</sub> (CIS) y CIS-Ga y aleaciones de azufre (CIGS) [40 y 41]. Se han obtenido eficiencias de aproximadamente 17% en celdas en base a Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> [42 – 47] y de 15.8% con CdTe [48].

A pesar de que el depósito por baño químico o por sus siglas en inglés, CBD (chemical bath deposition) ha sido utilizado para preparar películas desde 1910, la utilización de semiconductores depositados por esta técnica para aplicaciones fotovoltaicas es mucho más reciente. Ésta comenzó en 1990 con la integración de una capa ventana de CdS en combinación con el óxido de zinc (ZnO) por espurreo catódico a una nueva generación de celdas solares de alta eficiencia. Una de las ventajas de las películas de CdS por CBD para aplicaciones fotovoltaicas es el depósito de películas muy delgadas (<50nm). Esta característica produce un aumento en la fotocorriente del dispositivo, aumentando la absorción en el ultravioleta de la celda y el voltaje a circuito abierto, debido al mejoramiento de la interfase absorbedor/CdS. No obstante, existen problemas con el CdS debido a las implicaciones ambientales y a la aceptación pública de los productos que contienen cadmio. En aras de eliminar el Cd que es tóxico, Braunger y colaboradores [41] fabricaron una celda de 11.2% de eficiencia basada en CuInSe<sub>2</sub>, pero reemplazando el CdS por In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub>, con lo cual lograron aumentar la transmisión en el azul debido a que este material tiene una brecha de energía prohibida mayor que el CdS. El uso del Si en celdas solares ha sido uno de los más prometedores para obtener un buen funcionamiento y un bajo costo del dispositivo. Las primeras celdas que se realizaron fueron a base de Si monocristalino, pero desde hace varios años

se ha venido trabajando en el Si policristalino y en Si amorfo. Combinando Si policristalino y amorfo (a-Si:H/poli-Si/poli-Si) se han obtenido eficiencias del 12% [49]. También se ha obtenido más de 9% de eficiencia [50] utilizando estructuras tipo “tandem” basadas en Si amorfo (a-Si:H/ a-Si:H/).

Otras estructuras con las cuales se han obtenido buenos resultados son las basadas en GaAs, obtenido por epitaxia en fase líquida y difundiendo Cd en el GaAs tipo n para obtener una superficie tipo p, con lo cual se crea la unión p-n. El problema de este tipo de celdas es el alto costo, por lo cual solo se utilizan en aplicaciones espaciales. Una alternativa ha sido crear la estructura  $Ga_{1-x}Al_xGa/GaAs$ , con lo cual se ha logrado mejorar el funcionamiento de la celda.

Actualmente también se está trabajando en la obtención de celdas solares a base de películas orgánicas. La celda Al/PV/HD/MC, compuesta de tres películas orgánicas: PV (3,4,9,10-tetracarboxil-bis-bencimidazol perilen), HD (5,10,15,20-tetraporfirinatozinc fenil dimetoxi y 5, 10, 15-trifenil-20-(3-piridil) porfirin) y MC (3-metil-carboxi-5-[(3-etil-2(3H)-benzotiazolidine) etilidine]-2-tioxo-4-tiazolidinon), muestra una eficiencia de 3.5% [51].

También se ha trabajado en estructuras del tipo n-CdS/i-CdS/CuInSe<sub>2</sub> [52], donde el CdS intrínseco previno la formación de nódulos de cobre a través de la celda. Además se han reportado estructuras del tipo n-ZnO/i-CdS/p-CuInSe<sub>2</sub>/Mo-vidrio [53 y 54], en las cuales se ha obtenido un mejor funcionamiento en el caso del CdS depositado por CBD que por evaporación.

Las investigaciones para desarrollar celdas solares de alta eficiencia, incluyen una gran variedad de materiales, comenzando desde el Si como material elemental, así como combinaciones de éste. La mayoría de las celdas solares a base de Si o de compuestos III-V utilizan sustratos monocristalinos o policristalinos de granos grandes. Sin embargo, el trabajo sobre compuestos II-VI y I-III-VI<sub>2</sub> para celdas solares está centrado en películas policristalinas que son depositadas por técnicas de bajo costo, sobre sustratos de áreas grandes. Estos compuestos son buenos para dispositivos de películas delgadas debido a sus altos coeficientes de absorción ( $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los compuestos ternarios I-III-VI<sub>2</sub> y sus soluciones sólidas tienen la ventaja de que presentan un amplio intervalo en la brecha de energía prohibida y de valores de constante de red. La brecha de energía prohibida (directa) de los compuestos tipo calcopirita I-III-VI<sub>2</sub> está en un intervalo entre 0.96 (CuInTe<sub>2</sub>) a 3.49 eV (CuAlS<sub>2</sub>), por otro lado, la constante de red varía desde 5.3 hasta 6.4 Å. A pesar de esto, solo algunos ternarios basados en Cu, como: CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub> y CuGaSe<sub>2</sub> han sido estudiados para aplicaciones fotovoltaicas.

Las celdas solares basadas en CuInSe<sub>2</sub> (CIS) han sido estudiadas desde 1975 [55] cuando se obtuvo una eficiencia del 12 % en una estructura CdS/CIS. El sustrato más usado para este tipo de dispositivo es el molibdeno (Mo). La estructura CIS (tipo *p*) es depositada sobre el sustrato de Mo, el cual actúa como un contacto óhmico posterior. La unión rectificadora está formada entre la película *p*-CIS y la capa ventana (tipo *n*) que puede ser CdS(Zn) o Cd(Zn)S/TCO, el TCO es un óxido transparente y conductor. El corazón de una celda solar es su capa absorbadora. La calidad de esta capa es un factor muy importante para la heterounión. Las propiedades ópticas y eléctricas del material absorbador dependen de su composición y de los defectos químicos, los cuales están fuertemente relacionados con los parámetros del crecimiento.

En el Simposio de la Sociedad de Investigaciones en Materiales (primavera de 2001) se reportó un aumento de la eficiencia de 5.7 a 13.4% para estructuras basadas en CdTe al aplicarse un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> [56], el cual reduce la concentración de defectos de tipo dislocaciones y fallas de apilamiento. Otro trabajo [57] analiza la diferencia entre la concentración de defectos en celdas solares basadas en Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> y en el material absorbador específicamente, obteniendo que la concentración de defectos es espacialmente inhomogénea, con un aumento hacia la heterounión. También se estudiaron las características del sistema CIGS<sub>2</sub>, específicamente Cu<sub>0.99</sub>In<sub>0.92</sub>Ga<sub>0.08</sub>S<sub>2</sub> sobre sustratos flexibles [58], lográndose una eficiencia de 8.84%.

En los últimos cinco a diez años se ha estado trabajando en una nueva tecnología de celdas solares basadas en nanoestructuras. En este año se acaba de reportar una

eficiencia de 2.9% para una celda solar nanoestructurada del tipo  $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{In}_2\text{S}_3 / \text{CuInS}_2$  [59]. En esta celda se utiliza lo que se conoce como absorbedor extremadamente delgado (ETA, por sus siglas en inglés). El confinamiento de la capa absorbidora entre las capas transparentes tipo  $n$  y  $p$ , debe disminuir la recombinación volumétrica ya que dada la configuración los portadores se producen en las proximidades de las capas  $n$  y  $p$ ; no obstante, aumenta el área de la interfase, lo que conduce a un considerable aumento de la probabilidad de la recombinación en la interfase. Por este motivo, la pasivación de la interfase para disminuir la recombinación es de fundamental importancia en estos sistemas.

En la tabla I.1. se hace un resumen de las celdas solares con mayor eficiencia en la actualidad [60]. Las eficiencias reportadas son bajo condiciones de AM 1.5 (sin concentración) y a 25°C.

Tabla I. 1.- Celdas solares con mayor eficiencia ( $\eta$ ) en la actualidad.

Tipo de celda	$\eta$ (%)
Si cristalino	24.7
Si policristalino	19.8
Si amorfo	10.1
GaAs cristalino	25.1
CdTe película delgada policristalina	16.5
CuInGaSe <sub>2</sub> película delgada policristalina	18.4
GaInP / GaAS	30.3

Las celdas solares basadas en películas policristalinas presentan dos problemas fundamentales: la baja eficiencia de los dispositivos y su inestabilidad a largo plazo. El primero se debe a la aparición de barreras en las fronteras de grano, lo cual favorece la recombinación de los portadores, reduciendo la eficiencia de los dispositivos. El

segundo se debe a los fenómenos de difusión de iones y/o átomos, los cuales se favorecen por la presencia de la frontera de grano, lo cual hace que los dispositivos sean inestables.

Como es sabido, mediante el método de depósito químico se obtienen películas policristalinas, no obstante, al tener en cuenta las ventajas de esta técnica (utilización de poco material, bajo costo, facilidad de extender a áreas grandes, etc.) se hace interesante la obtención de los diferentes componentes de una celda solar, mediante ella. Sin embargo, los retos más importantes son la obtención de nuevos materiales, así como el mejoramiento de sus propiedades, para evitar los problemas mencionados anteriormente.

### I.7.- Conclusiones del capítulo

En este capítulo se expusieron los conceptos básicos que rigen los procesos de obtención y caracterización de las películas delgadas semiconductoras. El análisis de las propiedades de los materiales permite estar en posición de establecer estrategias de investigación. La revisión bibliográfica presentada nos permite conocer el estado actual de las películas delgadas obtenidas por Depósito Químico, así como los avances de la tecnología fotovoltaica.

## **CAPÍTULO II: Películas delgadas de sulfuro y selenuro de antimonio**

En general, el crecimiento de una película delgada sobre un sustrato es un proceso que envuelve los siguientes pasos [61]: (i) creación de las especies: iones, átomos o moléculas; (ii) transporte de las especies a través del medio y (iii) condensación de las especies sobre el sustrato. Los procesos a través de los cuales las especies son creadas y condensadas, así como los parámetros de crecimiento tienen un efecto característico en las propiedades físicas de las películas delgadas y en su microestructura [61]. Las celdas solares en base a películas delgadas para aplicaciones terrestres tienen que ser económicamente viables, por lo que es necesario explotar las técnicas de obtención de películas delgadas que satisfagan los criterios de bajo costo, uniformidad en áreas grandes y crecimiento controlado y que además presenten las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas adecuadas. El depósito por baño químico consiste en la obtención de películas delgadas sobre un sustrato a través de su inmersión en la solución adecuada. Este proceso tiene el potencial para ser empleado en la producción de películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas. Se ha reportado el crecimiento de compuestos de los grupos II-VI, IV-VI, V-VI [6, 8, 62 y 63], por medio de esta técnica.

A pesar de que existe una gran variedad de películas semiconductoras crecidas por depósito químico, el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  han sido relativamente menos estudiados. La brecha de energía prohibida de estos materiales está reportada como 1.88 eV para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y 1.11 eV para el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [64], siendo éste el intervalo de interés en cuanto al valor de la brecha de energía prohibida para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. De esta manera se define como objetivo principal de este capítulo presentar la preparación, así como las características estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crecidas por el método de depósito químico.

## II. 1.- Películas de sulfuro de antimonio

### II. 1. 1.- Introducción

El  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (estibnita) presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red:  $a = 11.299 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.310 \text{ \AA}$  y  $c = 3.8389 \text{ \AA}$  y una brecha de energía directa de  $1.88 \text{ eV}$  [64]. Varios autores han obtenido películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por spray pirólisis [65 y 66] y evaporación al vacío [67]. Savadogo y Mondal [68] han obtenido películas delgadas de sulfuro de antimonio por depósito químico. Ellos han utilizado una fórmula usando tartrato de antimonio y potasio, trietanolamina y tioacetamida. También han obtenido un aumento en la fotosensibilidad al agregar ácido silicontungsténico. Mandal y Mondal [69] lo obtienen usando tartrato de antimonio y potasio, trietanolamina, amoníaco y tioacetamida, con una brecha de energía prohibida de  $1.77 \text{ eV}$  y conductividad tipo n (resistividad de  $2.5 \cdot 10^2 \Omega \text{ cm}$ ), después de un tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno. Grozdanov [63] también ha obtenido el sulfuro de antimonio por depósito químico utilizando cloruro de antimonio, ácido acético y tiosulfato de sodio, obteniendo una brecha de energía prohibida de  $1.70 \text{ eV}$  y una resistividad del orden de  $10^7 \Omega \text{ cm}$ . Las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidas por depósito químico usando la fórmula descrita en [68] han sido utilizadas en celdas solares basadas en una barrera Schottky del tipo Pt-  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [70] y en celdas solares del tipo n-  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ / p-Ge [71] con eficiencias de conversión de 5.5 y 7.3 %, respectivamente.

En trabajos sobre sulfuro de antimonio realizados anteriormente en el Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM [21 y 72] se obtuvo un espesor máximo de  $0.2 \mu\text{m}$  para un tiempo de 4 h. Por esta razón se decidió que los depósitos fueran de 4 h, así como utilizar la fórmula reportada en dichos trabajos. Se hicieron depósitos de 4 h, dobles (4 h + 4 h) y triples (4 h + 4 h + 4 h) depósitos. Esto es con el objetivo de aumentar el espesor de las muestras. Las películas de sulfuro de antimonio podrían utilizarse como material intrínseco en celdas solares o combinar con otros materiales para formar compuestos ternarios para utilizarse como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas y para ello es necesario tener espesores de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$ .

Teniendo en cuenta las características del sulfuro de antimonio que lo sitúan como un material factible para su uso en dispositivos fotovoltaicos, así como el reporte previo de su utilización en los mismos, es que se propone como objetivo la obtención por depósito químico de películas delgadas con espesores mayores a  $0.2 \mu\text{m}$  y su caracterización óptica, eléctrica y estructural.

## II. 1. 2.- Detalles Experimentales

### II. 1. 2. 1.- Materiales empleados

#### *Reactivos químicos*

Para la obtención de las películas se empleó tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ), reactivo Fermont (99.0% de pureza), acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), reactivo analítico Baker (99.5% de pureza) y tiosulfato de sodio penta-hidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo analítico Monterrey (99.1% de pureza).

#### *Sustratos*

Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio tipo portaobjetos (marca Corning), con dimensiones de 25 mm de ancho, 75 mm de largo y 1mm de espesor. Los sustratos se limpiaron utilizando una solución de detergente, después se enjuagaron con agua corriente y posteriormente con agua destilada. Finalmente se secaron con una secadora comercial.

### II.1.2.2.- Depósito químico de las películas

Las películas de sulfuro de antimonio se depositaron usando un baño químico reportado previamente [21], el cual se describe a continuación.

Para la preparación del baño se disolvieron 1.3 g de tricloruro de antimonio en 5 ml de acetona, posteriormente se añadieron 50 ml de tiosulfato de sodio 1 M (10°C). Finalmente se completó un volumen de 100 ml con agua destilada (10°C). Todo este proceso fue realizado bajo una agitación continua a medida que se iban agregando los reactivos.

Una vez que se tiene lista la solución se introducen los sustratos, los cuales fueron previamente lavados. Los sustratos se colocan de manera vertical contra las paredes del vaso de precipitado.

Las películas se depositaron a la temperatura de 10°C poniendo el baño con los sustratos en un refrigerador, durante 4h. La temperatura se registró utilizando un termómetro marca Brannan que puede medir desde los -10°C hasta los 260°C con un error de  $\pm 1^\circ$ .

Debido al mecanismo de crecimiento por baño químico, los iones de la solución se agotan, por lo que para aumentar los espesores se realizaron depósitos múltiples, los cuales consisten en dobles y triples depósitos cada uno con una duración de 4 h. Para la realización de un doble depósito se toman las películas con depósito simple y se introducen en un baño nuevo (solución recién preparada) y se dejan crecer durante 4 h más. Para el triple depósito se toman las películas sometidas a doble depósito y se transfieren a otro baño nuevo y se dejan crecer por 4 h.

Cada vez que las películas se retiran de un baño se enjuagan con agua destilada, pasándoles un algodón suavemente para eliminar cualquier pequeña partícula o cristal que haya quedado sobre la superficie y se secan con una secadora. El lado de la película que queda hacia el centro del vaso de precipitado no presenta una buena calidad, debido a que como está inclinado, sobre este lado cae el precipitado. Por esta razón al final del último depósito se retira pasando sobre esta superficie un cottonete mojado en una solución diluida de ácido clorhídrico. Este procedimiento se realiza con sumo cuidado para evitar desprender el lado bueno de la muestra (lado que queda más cerca del vaso de precipitado). Además, al finalizar se enjuagan ambos lados con agua destilada y se secan con aire.

### *II. 1. 2. 3.- Horneado de las películas*

Una vez que se tienen las películas se someten a tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos se realizan en un horno al vacío marca T-M Vacuum Products, Inc.

El proceso de horneado se realiza de la manera siguiente: las muestras se colocan en el horno, se hace un vacío de hasta 10 mTorr. Cuando se alcanza el nivel de vacío se hace pasar N<sub>2</sub> (99.998% de pureza) con una presión de 50 mTorr. Seguidamente se comienza el calentamiento a la temperatura adecuada. El tiempo de tratamiento térmico se comienza a contar a partir del momento que se alcanza la temperatura deseada. Una vez que concluye el tiempo de tratamiento se comienza a enfriar el horno. Finalmente cuando el horno está a la temperatura ambiente se quita la atmósfera de N<sub>2</sub>, se apaga la bomba de vacío y se sacan las películas. Los tratamientos térmicos se realizan durante 1 h a diferentes temperaturas.

### *II. 1. 2. 4.- Caracterización*

El espesor de las películas fue medido con un equipo Alpha-Step 100, Tencor Instruments. Para esta medición se necesita hacer un escalón en la muestra. El escalón se realiza con una punta de acero inoxidable, rayando cuidadosamente y se verifica por inspección ocular el desprendimiento de la película. Con el rayado se logra formar un escalón entre el vidrio y la película, lo cual permite, tomando como referencia el vidrio, obtener el espesor de la película. La rugosidad de las muestras se determina en el Alpha-Step 100. La distancia recorrida por la aguja es de 3 mm a una velocidad de 0.1 mm/s. Se toma como referencia un vidrio corning 7059 (extra plano).

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizaron usando la radiación K<sub>α</sub> del Cu (1.54Å) en un difractómetro Rigaku D/MAX-2000, con una fuente de voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Los patrones se corren a una velocidad de 1°/min. Los valores de tamaño de grano reportados son calculados a partir del programa Jade 6.5, que forma parte del *software* del equipo de difracción de rayos X. Este programa calcula el tamaño de grano de cada pico a partir de la fórmula de Scherrer (ecuación I.60)

Los espectros de transmitancia y de reflectancia fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo entre los 250 y los 2500 nm. Para la transmitancia se utilizó como referencia un sustrato y para la reflectancia un espejo aluminizado.

La composición se obtuvo por la técnica de Espectroscopía de Dispersión de electrones (EDS) usando un detector acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Carl Zeis DMS 940A del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. El área de análisis es de aproximadamente  $300 \mu\text{m}^2$  para todas las mediciones.

Para las mediciones eléctricas se pintaron sobre las muestras electrodos de pintura de plata con una configuración coplanar (5 mm de largo por 5 mm de separación). Para asegurar que los contactos fueran óhmicos, para cada material se midió la característica I – V en un intervalo entre –1 y 1 V, obteniéndose en todos los casos una línea recta, lo que garantiza que se cumple la ley de Ohm, por lo que se decide utilizar la de plata como contacto para hacer las mediciones eléctricas. La corriente en oscuridad y bajo iluminación se midieron en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Todas las mediciones se realizaron manteniendo a la muestra durante 20 s en oscuridad, seguidamente 20 s bajo iluminación y finalmente otros 20 s en oscuridad. Las mediciones de fotocorriente fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica utilizando una lámpara de halógeno-tungsteno, que proporciona una intensidad de luz de  $700 \text{ W} / \text{m}^2$  sobre la superficie de las muestras. En el apéndice B se muestra el espectro de radiación de la lámpara medido en un espectrofotómetro y la densidad de energía del espectro solar para AM1 (incidencia normal considerando atmósfera). La conductividad eléctrica se obtiene a partir de los valores medidos de corriente y voltaje como se hace referencia en el capítulo I, epígrafe I.1.

## II. 1. 3.- Resultados y Discusión

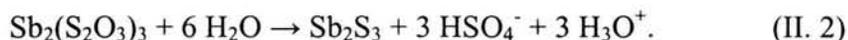
II. 1. 3. 1.- Crecimiento de las películas de sulfuro de antimonio.

*Reacciones de crecimiento propuestas:*

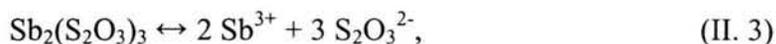
La formación del sulfuro de antimonio usando el baño descrito anteriormente puede ser descrita por las siguientes reacciones [21]:



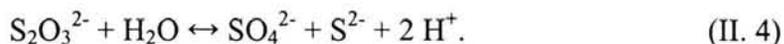
y



En el presente caso la disociación del tiosulfato de antimonio libera iones de  $\text{Sb}^{3+}$ :



y la hidrólisis del tiosulfato libera iones de  $\text{S}^{2-}$ :



Los iones de  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{S}^{2-}$  producidos se condensan sobre la superficie del sustrato formando las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### *Espesores de las películas*

La figura II.1. muestra la curva de crecimiento de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en función del tiempo de depósito. El espesor se midió en cinco lugares diferentes de una muestra, por lo que este resultado nos da una medida de la homogeneidad de las películas. Las películas crecidas durante 4 h tienen un espesor de  $(242 \pm 14)$  nm, para las muestras con dos depósitos consecutivos de cuatro horas cada uno el espesor final es de  $(465 \pm 26)$  nm y para tres depósitos consecutivos de cuatro horas cada uno el espesor final es de  $(619 \pm 47)$  nm, resultando en un error del 5.8, 5.6 y 7.6%, respectivamente.

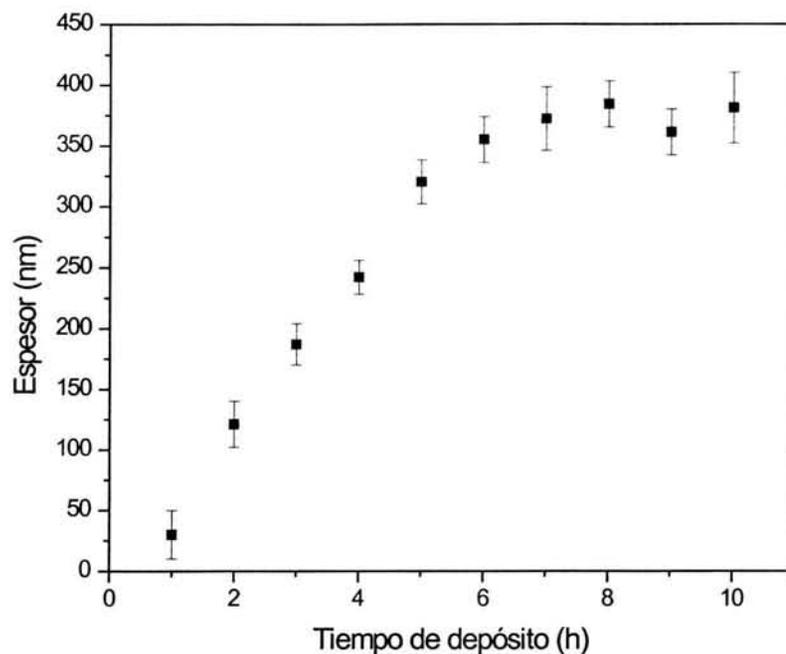


Figura II. 1.- Espesores de las películas de  $Sb_2S_3$  para un depósito simple desde 1 h hasta 10 h.

A las películas crecidas durante 4 h se les hizo un estudio para saber que tan repetitivo era el valor del espesor de un baño a otro. Para esto se tomaron cinco muestras crecidas en cinco baños diferentes y se les midió el espesor en aproximadamente el mismo lugar. Los resultados arrojaron un valor de  $(234 \pm 15)$  nm, lo que significa 6.4% de error.

Para calcular el error del espesor se utiliza la desviación media,  $\Delta$ , la cual viene dada por:

$$\Delta = \frac{\sum_{j=1}^n |X_j - \langle X \rangle|}{N}, \quad (\text{II. 5})$$

donde:  $\bar{X}$  es el valor promedio de las mediciones,  $N$  es el número total de mediciones y  $X_j$  es el valor de cada medición.

En el método por baño químico, el depósito de películas delgadas se produce pasando primero por una fase de incubación, luego por la fase de crecimiento y finalmente la fase terminal. En este caso se obtiene la primera indicación del crecimiento a la media hora de estar los sustratos en el baño, observándose por reflexión una ligera capa de color plateado. Esto sugiere un periodo de incubación de menos de media hora. Posteriormente las películas crecen hasta 6 h, y a partir de este momento el espesor se mantiene constante, indicando que se ha llegado a la fase terminal. Si las muestras se mantienen en la solución por un tiempo mayor de 15 h, se obtiene una reducción del espesor que puede ser debido a que la película se disuelve en el baño.

### *II. 1. 3. 2.- Caracterización*

#### *Caracterización estructural*

La figura II.2. muestra el patrón de difracción de rayos X para una muestra de  $Sb_2S_3$  sin hornear y horneada a 300°C durante 1 h en una atmósfera de  $N_2$  a 50 mTorr. Las películas sin hornear no muestran picos de difracción de rayos X. Otros autores [63 y 68] señalan que las películas de sulfuro de antimonio sin tratamiento térmico son amorfas. El patrón de difracción obtenido para las muestras con tratamiento térmico corresponde con el patrón estándar del mineral estibnita,  $Sb_2S_3$ , JCPDS 06-0474, lo cual corrobora que las muestras obtenidas son películas delgadas de  $Sb_2S_3$ .

La figura II.3. muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras de sulfuro de antimonio crecidas durante 2 – 8 h en un mismo baño y horneadas a 300°C durante 1 h con una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr, mientras que la figura II.4. muestra los patrones de difracción de rayos X para las muestras de sulfuro de antimonio crecidas con simple, doble y triple depósito y horneadas bajo las mismas

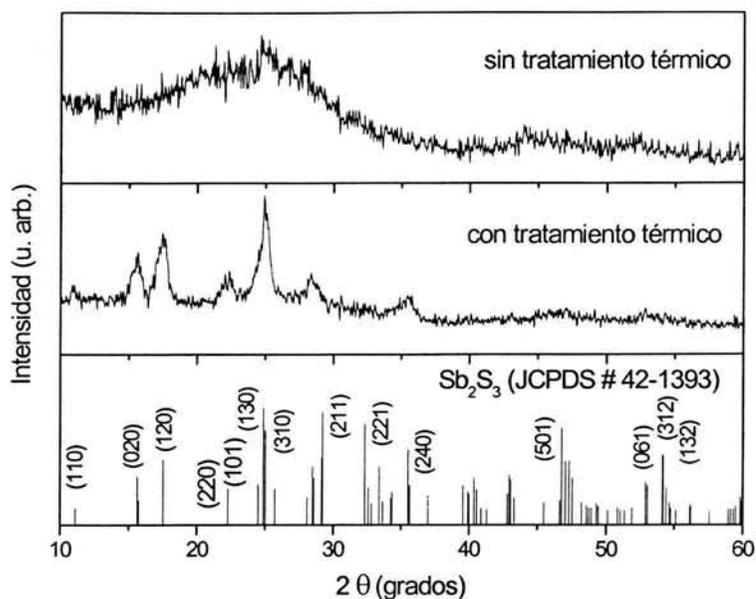


Figura II. 2.- Patrón de difracción de rayos X para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.24 \mu\text{m}$ ) sin y con tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 h y estándar de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

condiciones. El tamaño de grano de las películas se muestra en la tabla II.1.. Para estas películas se toma el pico correspondiente al plano (120) por ser el pico de mayor intensidad que no está combinado con otro pico.

Como se puede observar de la tabla II.1. el aumento del tamaño de grano no es significativo para las muestras crecidas usando el mismo baño, sin embargo, cuando se tiene doble y triple depósito el aumento del tamaño de grano se hace notable. Existen dos factores principales que afectan el tamaño de los cristales [3, p. 344]: el mecanismo y la temperatura de depósito. Cuando se realiza un depósito se crean centros de nucleación sobre el sustrato. Si estos centros de nucleación son muchos, el tamaño del grano de la película será pequeño. Cuando se realizan varios depósitos secuenciales la nueva película crece sobre los granos de la capa anterior; esto hace que se creen menos centros de nucleación y por tanto, los nuevos granos tendrán más posibilidad de crecer conjuntamente

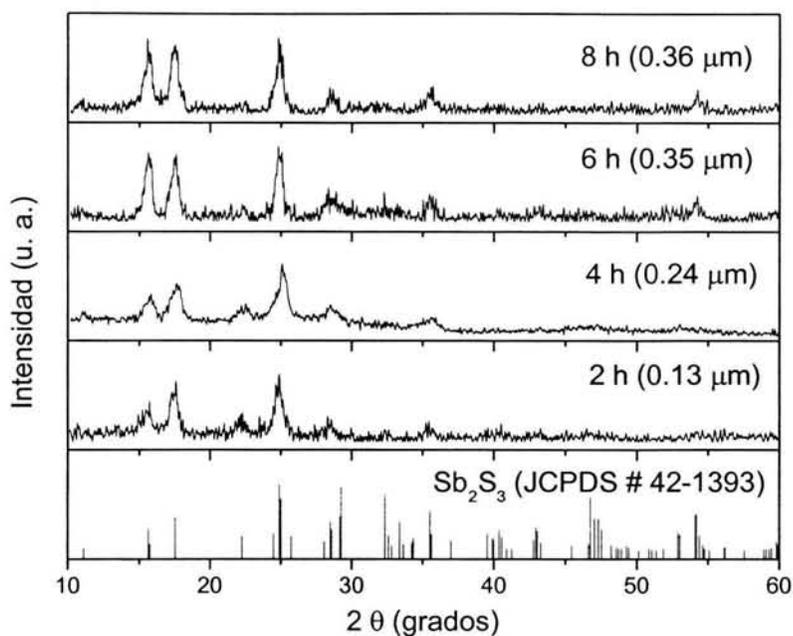


Figura II. 3.- Patrón de difracción de rayos X para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  crecidas durante 2 –8 h en un mismo baño y horneadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 h.

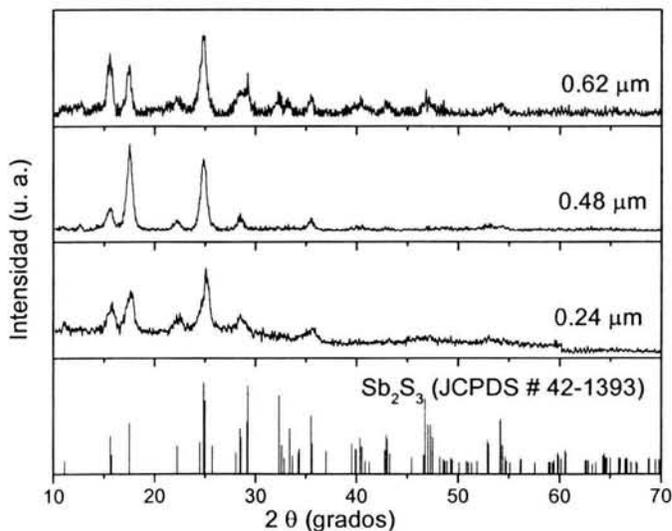


Figura II. 4.- Patrón de difracción de rayos X para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con simple, doble y triple depósito y horneadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 h.

Tabla II. 1.- Tamaño de grano y espesor de las películas de  $Sb_2S_3$  horneadas a  $300^\circ C$  durante 1h en dependencia del tiempo de crecimiento.

t crecimiento	Espesor (nm)	t grano (Å)
2h	121	154
4h	242	159
6h	355	163
8h	384	176
4h + 4h	465	352
4h + 4h + 4h	619	363

con los ya existentes. Además cuando aumenta el espesor de la película aumenta el tamaño de grano [3, p. 348]. Este resultado es importante ya que implica que se está mejorando la cristalinidad de las películas cuando se realizan múltiples depósitos.

De manera general, para todas las muestras obtenidas en el presente trabajo, no se observa la presencia de otros compuestos que no sean los deseados, ni por difracción de rayos X ni por XPS (para las muestras a las que se les realizó). Las impurezas de los materiales de partida pueden ser incorporadas a la película sólo si estas impurezas forman calcogenuros insolubles bajo las condiciones de depósito y además si su  $PI$  es mayor que la  $K_{ps}$ . Como pocos elementos satisfacen estas condiciones, el grado de pureza de los materiales de partida no es un factor determinante en la pureza de la película crecidas por depósito químico [2, p. 230].

#### *Análisis de composición*

La relación S/Sb para el  $Sb_2S_3$  es de 1.5. Para las muestras de sulfuro de antimonio sin tratamiento térmico se obtuvo una relación S/Sb de 1.2. Para las películas a las que se sometió a un tratamiento térmico a  $300^\circ C$  durante 1 h, la relación S/Sb es de 1.0. Estos

resultados sugieren una pérdida de azufre cuando las películas se someten a tratamiento térmico. Un resultado similar, obtenido por fluorescencia de rayos X se ha reportado para películas de CuS crecidas por depósito químico donde se ha obtenido una reducción de azufre del 50% cuando las muestras se someten a un tratamiento térmico en nitrógeno a 400°C [73]. También se ha obtenido, por fluorescencia de rayos X, una pérdida de azufre en películas de ZnS crecidas por depósito químico y horneadas en aire entre 300 y 500°C [74]. Es necesario aclarar que estos resultados de composición, así como los que se presentan posteriormente no los tomamos como absolutos, ya que no tenemos un estándar al cual referirnos, solamente hacemos notar las variaciones que se producen en dependencia de las condiciones específicas de cada muestra. Los resultados reportados son un promedio de la composición obtenida para dos películas elaboradas bajo las mismas condiciones.

#### *Rugosidad*

Se analizó la rugosidad de las muestras con uno, dos y tres depósitos antes y después de hornear a 300°C durante 1 h en nitrógeno. Los resultados se muestran en la figura II.5.. Se observa un aumento de la rugosidad a medida que aumenta el número de depósitos. Además el tratamiento térmico aumenta la rugosidad de las muestras, sin embargo, esto puede deberse a que durante el tratamiento térmico los granos de menor tamaño se evaporan quedando en la superficie los granos mayores, por lo que la aguja censa una mayor irregularidad.

#### *Caracterización óptica*

Las figuras II.6. – II.8. muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para las películas de sulfuro de antimonio con depósito simple, doble y triple, sin tratamiento térmico y horneadas con una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr durante 1 h a diferentes temperaturas. Las películas con depósito simple sin tratamiento térmico y horneadas a 200°C presentan un porcentaje alto de transmitancia (alrededor del 70 - 80%)

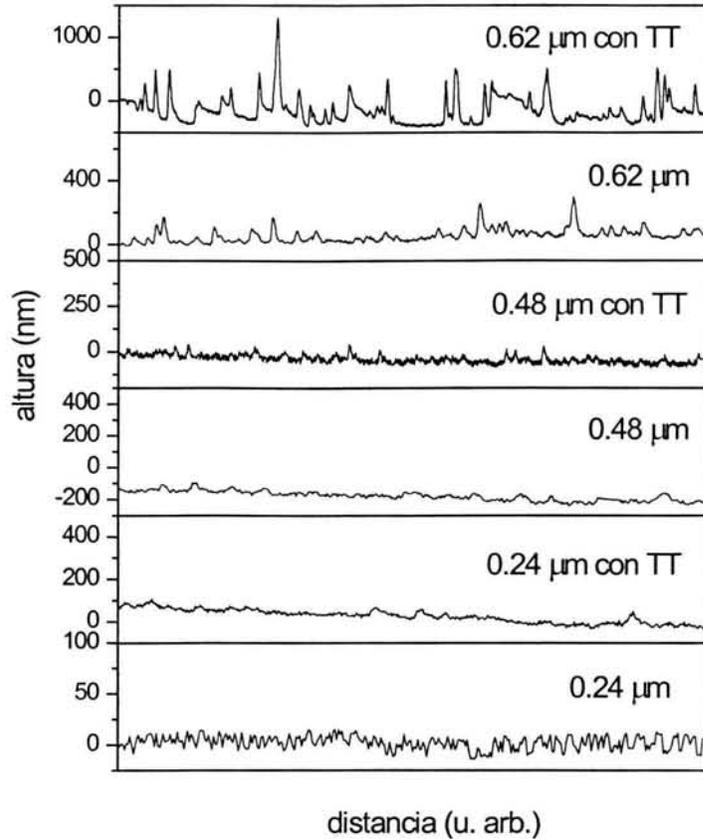


Figura II. 5.- Perfiles de rugosidad para las películas con uno, dos y tres depósitos secuenciales antes y después de hornear en nitrógeno a 300°C.

para longitudes de onda mayores de los 650 nm mientras que las películas horneadas a 250 y 300°C muestran un porcentaje menor de transmitancia (alrededor del 60%). El comportamiento similar para las muestras sin tratamiento térmico y las horneadas a 200°C se debe a que esa temperatura de horneado no es suficiente para producir ningún cambio significativo desde el punto de vista estructural, que conlleve a un cambio importante en las propiedades ópticas de las películas. Un aumento en la temperatura de horneado, en este caso a partir de los 250°C, produce un desplazamiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda mayores a medida que aumenta la temperatura de horneado (250

y 300°C). Este desplazamiento evidencia una disminución de la brecha de energía prohibida. La reflectancia de las muestras es menor del 50% en general. Las muestras sin hornear y horneadas a 200°C presentan menor reflectancia, lo cual corresponde con su mayor transmitancia. Para las películas horneadas a 250 y 300°C se obtiene un aumento de la reflectividad y la disminución de la transmitancia. Esto puede ser debido a pérdidas por dispersión en la superficie de las muestras [75] producto del aumento de la rugosidad con el tratamiento térmico. Además estos efectos en las propiedades ópticas se deben al proceso

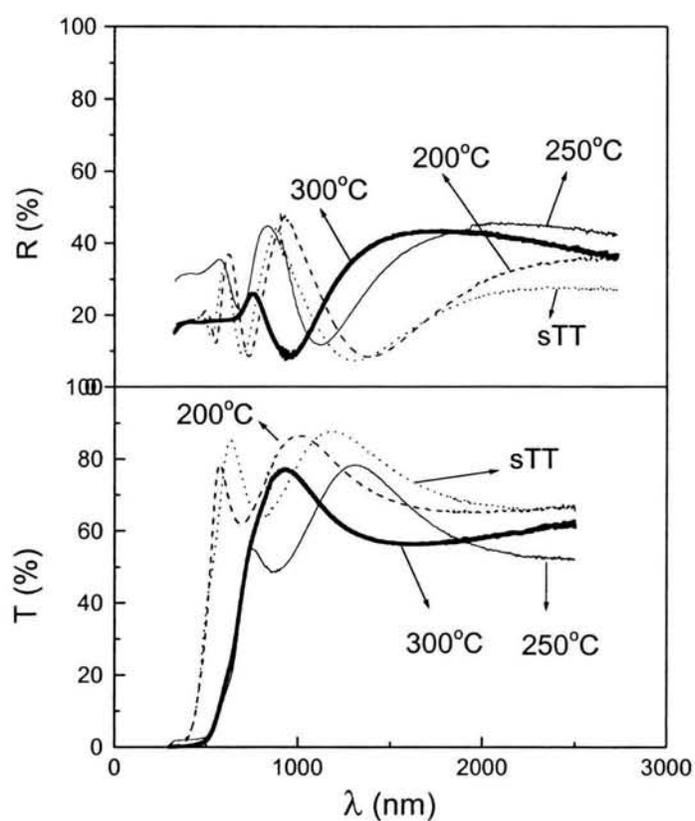


Figura II. 6.- Transmitancia y reflectancia para las muestras de un depósito simple de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0.24 μm) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

de recristalización de las películas que son notables a partir de los 250°C y más aún a los 300°C. Para las muestras con doble y triple depósito las propiedades ópticas tienen el mismo comportamiento que para las películas con depósito simple, lo cual nos permite tener películas con espesores mayores, que pueden ser utilizadas para aplicaciones fotovoltaicas ya que conservan las mismas propiedades.

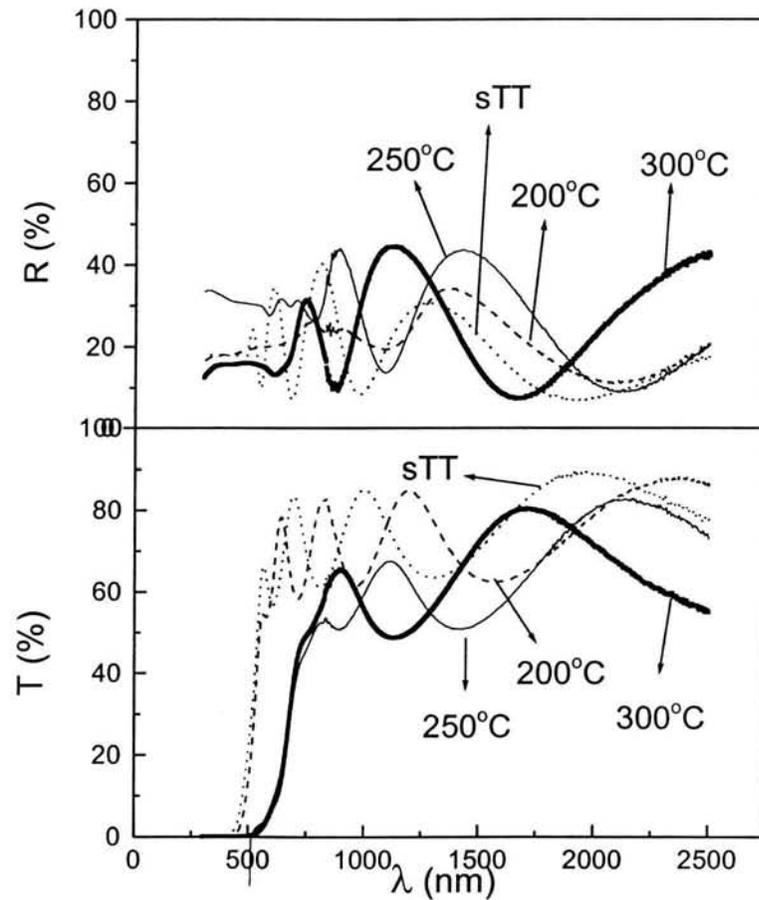


Figura II. 7.- Transmitancia y reflectancia para las muestras de doble depósito de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0.48 μm) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

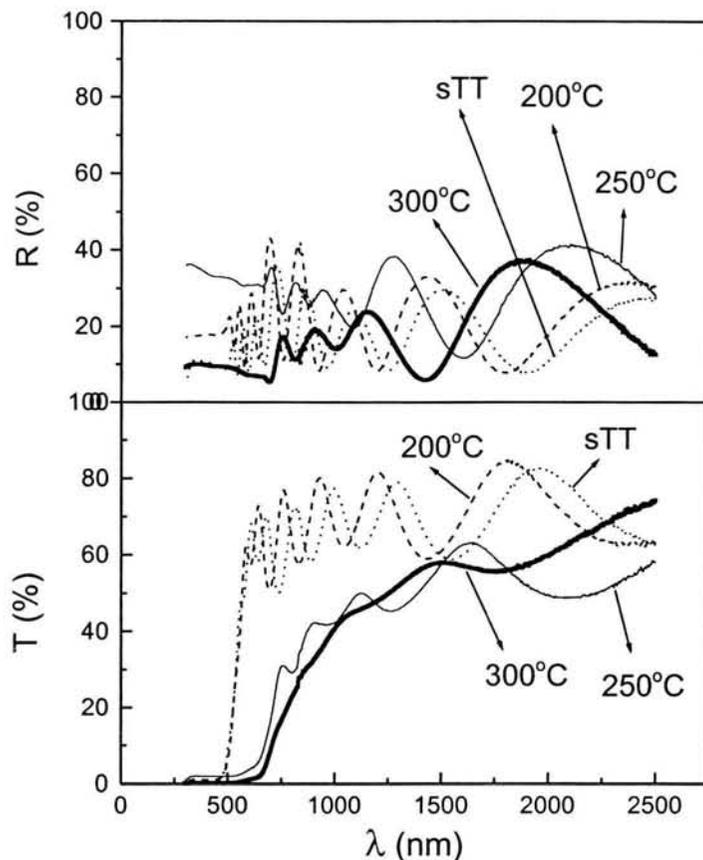


Figura II. 8.- Transmitancia y reflectancia para las muestras de triple depósito de  $Sb_2S_3$  ( $0.62 \mu m$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

Las figuras II.9. – II.11. muestran la transmitancia corregida ( $T_c$ ) para las muestras con simple, doble y triple depósito, sin hornear y horneadas durante 1 h a 200, 250 y 300°C en una atmósfera de nitrógeno. La transmitancia corregida se emplea para calcular la brecha de energía prohibida de las películas y se obtiene a partir de la transmitancia (T) y la reflectancia (R) utilizando la siguiente fórmula:  $T_c(\%) = \frac{T(\%)*100}{100 - R(\%)}$  (ver epígrafe I.1,

Capítulo I). Esta corrección toma en cuenta las pérdidas por reflexión en la interfaz película – aire. Los valores de  $T_c$  de más del 100% se producen debido a que el espejo refleja menos del 100%. Para las películas horneadas a 300°C es que se reporta el valor de la brecha de energía prohibida ya que éstas son las que presentan picos bien definidos por difracción de rayos X, lo que sugiere que la fase está bien definida.

Las brechas de energía ( $E_g$ ) de las películas se calcularon extrapolando la parte lineal de las curvas  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$  con el eje de las abscisas (ver las consideraciones analizadas en el Capítulo I, epígrafe I.1, acerca del coeficiente de absorción en los semiconductores de brecha de energía prohibida directa). El coeficiente de absorción se calcula a través de la

expresión:  $\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{100}{T_c(\%)}\right)$ , donde  $d$  es el espesor de la película y  $T_c$  es la transmitancia

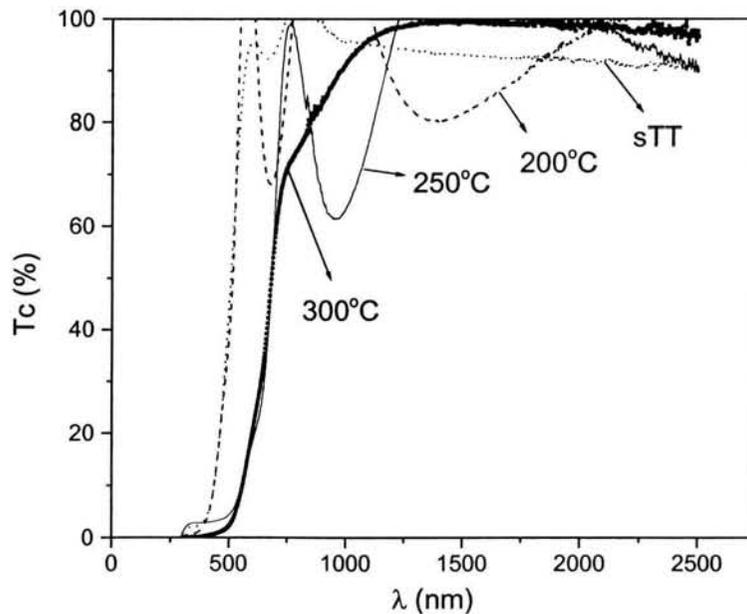


Figura II. 9.- Transmitancia corregida muestras de un depósito simple de  $Sb_2S_3$  (0.24  $\mu m$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

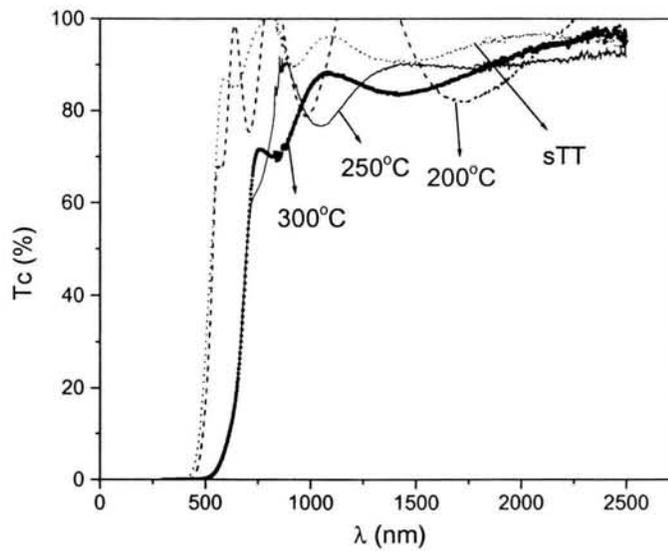


Figura II. 10.- Transmitancia corregida para las muestras de doble depósito de  $Sb_2S_3$  ( $0.48 \mu m$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

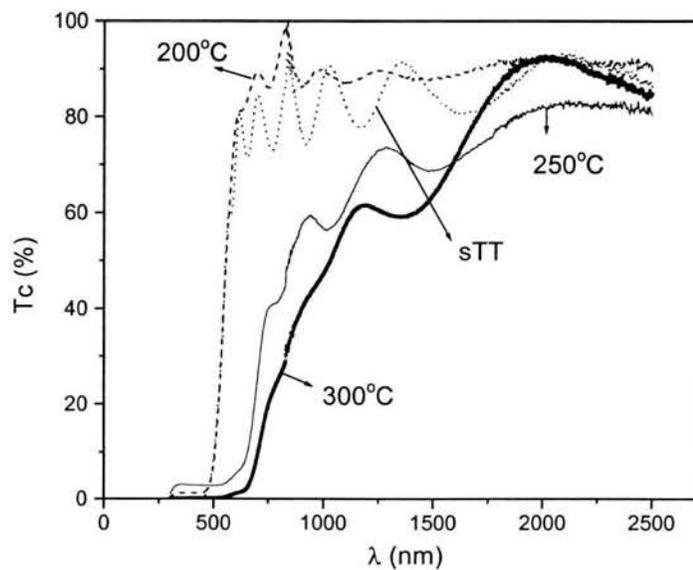


Figura II. 11.- Transmitancia corregida para las muestras de triple depósito de  $Sb_2S_3$  ( $0.62 \mu m$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

corregida. La figura II.12. muestra el valor de la brecha de energía prohibida para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con depósito simple sin tratamiento térmico y horneada a  $300^\circ\text{C}$  durante 1h con una atmósfera de  $\text{N}_2$  con una presión de 50 mTorr. La brecha de energía prohibida para la película sin tratamiento térmico es de 2.50 eV, valor mayor que el reportado en la literatura [64]. Esto puede deberse a que se producen efectos de confinamiento cuántico debido a que el tamaño de grano de los cristales que conforman la película es muy pequeño, menor que 150 nm (valor reportado en la tabla II.1. para la muestra de 2h). Si el tamaño de grano de los cristales que componen una película policristalina es del orden de los nanómetros se produce un efecto de confinamiento cuántico de los estados electrónicos. El confinamiento cuántico conduce a un corrimiento de la brecha de energía prohibida hacia valores de energía mayores [76]. Una técnica usada comúnmente para ilustrar los efectos de

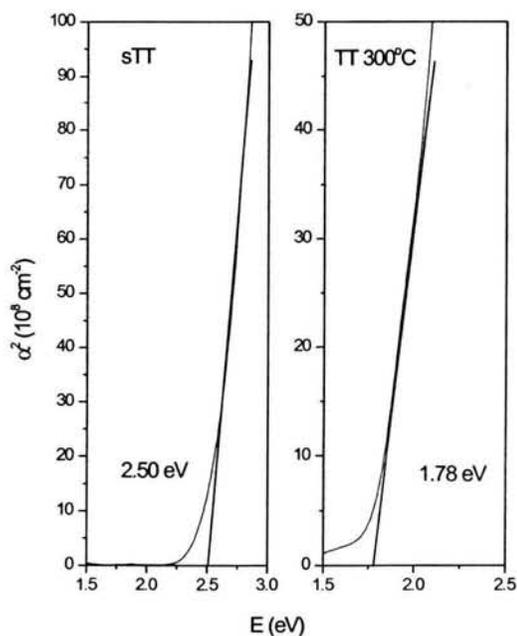


Figura II. 12.- Coeficiente de absorción al cuadrado vs. energía de los fotones para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con depósito simple sin tratamiento térmico (sTT) y horneada a  $300^\circ\text{C}$  durante 1h.

cuantización es hornear el material para aumentar el tamaño de grano [3, p. 351]. El resultado es un cambio gradual hacia el rojo en el espectro óptico hasta llegar al valor del material volumétrico, después del cual ya no hay cambios. En películas de CdS crecidas por depósito químico se ha reportado un corrimiento de 0.22 eV, comparado con el valor correspondiente al material cristalino [34]. También para películas delgadas de CdSe, crecidas por la misma técnica, se han reportado corrimientos de 0.35 y 0.56 eV, para películas crecidas utilizando dos fórmulas diferentes [77]. Para la película horneada a 300°C el valor de 1.78 eV para la brecha de energía prohibida es similar al reportado anteriormente para este material [21 y 72].

Para el cálculo de la brecha de energía prohibida se toma la parte lineal de la gráfica de absorción y se le hace un ajuste por el método de mínimos cuadrados. El error de la brecha de energía prohibida se calcula a través del error de los parámetros de la recta de ajuste. Se hizo un análisis para diferentes muestras y el mayor error obtenido es de 0.06 eV. El apéndice D muestra la propagación de errores para Eg.

Para las muestras con doble y triple depósito horneadas a 300°C durante 1h con una atmósfera de N<sub>2</sub> a una presión de 50 mTorr se obtienen valores de la brecha de energía prohibida de 1.72 y 1.70 eV, respectivamente. La figura II.13. muestra las curvas de  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$  para las películas con doble y triple depósito horneadas a 300°C.

La disminución de la brecha de energía prohibida de las muestras con doble y triple depósito comparado con un depósito simple, pudiera estar relacionada con el aumento del tamaño de grano (ver tabla II.1.).

### *Caracterización eléctrica*

La figura II.14 muestra la fotorrespuesta para las muestras de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (4h) sin hornear y horneadas durante 1h en una atmósfera de nitrógeno a una presión de 50 mTorr a diferentes temperaturas. De manera general la fotorrespuesta de las muestras es pequeña, no obstante, cuando las muestras son horneadas a 250 y 300°C se obtiene un poco más de un orden de magnitud de aumento de la fotocorriente.

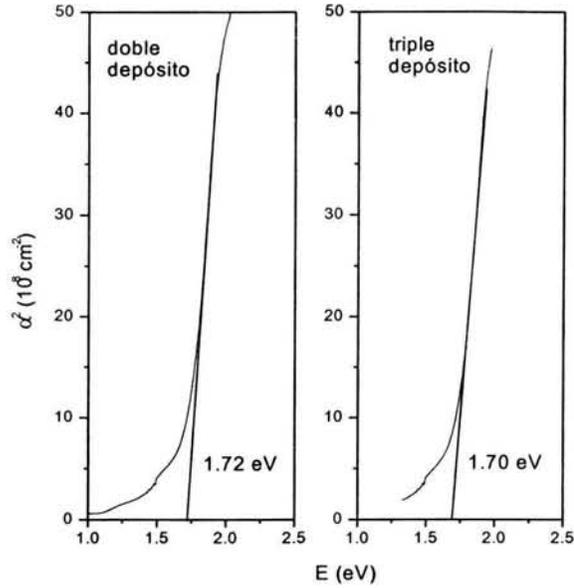


Figura II. 13.- Coeficiente de absorción al cuadrado vs. energía de los fotones para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con doble y triple depósito horneadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 1h.

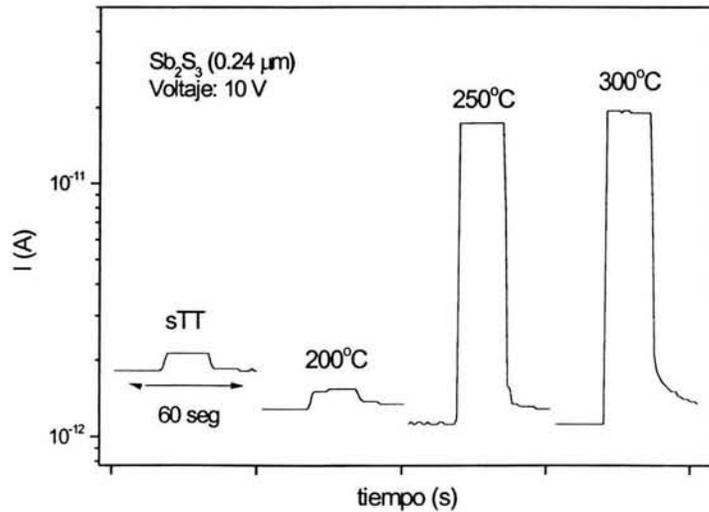


Figura II. 14.- Fotocorriente para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con un depósito simple sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

Las curvas de fotocorriente para las muestras de  $Sb_2S_3$  con doble y triple depósito sin tratamiento térmico y horneadas durante 1h con una atmósfera de  $N_2$  a una presión de 50 mTorr a diferentes temperaturas, se muestran en las figuras II.15. y II.16. Se puede observar que el comportamiento es similar al reportado para las muestras crecidas con depósito simple.

Para las películas con simple, doble y triple depósito se obtiene una disminución de la corriente en oscuridad con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico, así como un aumento de la fotocorriente. Las películas crecen con oxígeno adsorbido físicamente proveniente del baño. El proceso de horneado mejora la cristalinidad de las películas (ver resultados de difracción de rayos X), pero al mismo tiempo favorece la absorción química del oxígeno en la región intergranular [32 y 76], lo que conlleva a una disminución de la

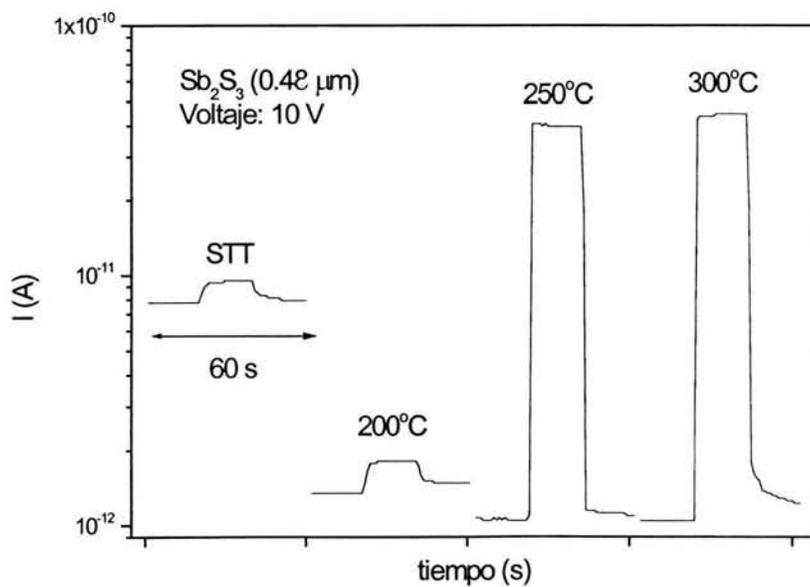


Figura II. 15.- Fotocorriente para las muestras de  $Sb_2S_3$  con doble depósito sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

corriente en oscuridad y a un aumento de la fotocorriente [78 y 79]. El proceso de iluminación conduce a la neutralización de la carga negativa presente en la región intergranular que contiene el oxígeno químicamente absorbido. Esta neutralización es debida al atrapamiento de los huecos fotogenerados, por lo que se produce una reducción de la barrera de potencial intergranular y al aumento de la movilidad del electrón [75]. La tabla II.2. muestra los valores de conductividad en oscuridad y bajo iluminación y fotosensibilidad ( $S$ ) para las películas de sulfuro de antimonio.

Para todas las muestras se observa que la corriente en oscuridad después que se retiró la iluminación no llega a su valor inicial (conductividad antes de iluminar) en el tiempo de medición (20 s). Esto puede deberse al mismo proceso de atrapamiento de los huecos en la barrera, lo que hace que los electrones se recombinen de forma gradual y por tanto, la disminución de la corriente es lenta.

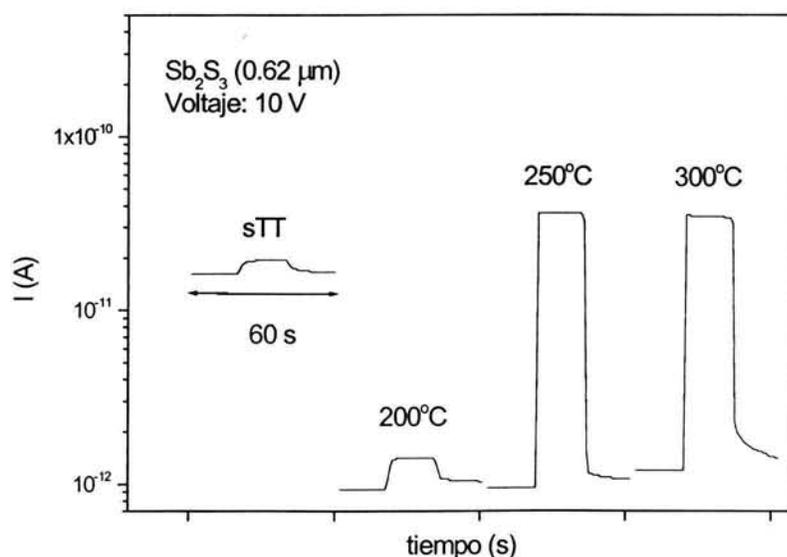


Figura II. 16.- Fotocorriente para las muestras de  $Sb_2S_3$  con triple depósito sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

Tabla II. 2: Valores de conductividad en oscuridad y bajo iluminación y fotosensibilidad ( $S$ ) para las películas de sulfuro de antimonio.

Muestra	$\sigma_{oscuridad}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$\sigma_{luz}$ ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	$S = \frac{\sigma_{luz}}{\sigma_{oscuridad}}$
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.24 $\mu\text{m}$ ) sTT	$7.5 * 10^{-9}$	$9.2 * 10^{-9}$	1.2
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.24 $\mu\text{m}$ ) TT 200°C	$5.4 * 10^{-9}$	$6.7 * 10^{-9}$	1.2
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.24 $\mu\text{m}$ ) TT 250°C	$4.6 * 10^{-9}$	$7.1 * 10^{-8}$	15
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.24 $\mu\text{m}$ ) TT 300°C	$4.6 * 10^{-9}$	$7.0 * 10^{-8}$	15
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.48 $\mu\text{m}$ ) sTT	$1.6 * 10^{-8}$	$2.0 * 10^{-8}$	1.3
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.48 $\mu\text{m}$ ) TT 200°C	$2.7 * 10^{-9}$	$3.8 * 10^{-9}$	1.4
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.48 $\mu\text{m}$ ) TT 250°C	$2.3 * 10^{-9}$	$8.1 * 10^{-8}$	35
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.48 $\mu\text{m}$ ) TT 300°C	$2.1 * 10^{-9}$	$9.2 * 10^{-8}$	43
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.62 $\mu\text{m}$ ) sTT	$2.6 * 10^{-8}$	$3.1 * 10^{-8}$	1.2
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.62 $\mu\text{m}$ ) TT 200°C	$1.5 * 10^{-9}$	$2.3 * 10^{-9}$	1.5
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.62 $\mu\text{m}$ ) TT 250°C	$1.5 * 10^{-9}$	$5.8 * 10^{-8}$	39
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (0.62 $\mu\text{m}$ ) TT 300°C	$1.9 * 10^{-9}$	$5.5 * 10^{-8}$	29

## II. 2.- Películas de selenuro de antimonio

### II. 2. 1.-Introducción

El  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [64] es un material que presenta una estructura ortorrómbica, con parámetros de red:  $a = 11.62 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.77 \text{ \AA}$  y  $c = 3.962 \text{ \AA}$ , una brecha de energía prohibida indirecta de aproximadamente 1.11 eV y movilidad de electrones y huecos de 15 y 42  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , respectivamente.

Varios autores han obtenido películas delgadas de selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) utilizando diferentes métodos de depósito, tales como: depósito por baño químico [62], electrodeposición [80 y 81], rocío pirolítico [82 y 83] y evaporación al vacío [84]. Mane y Lakhande [62] reportaron una resistividad para las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crecidas por depósito químico de  $10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$  y una energía de la banda prohibida de 1.88 eV. Las películas delgadas de selenuro de antimonio preparadas por electrodeposición [79] muestran una brecha de energía directa de 2.0 eV, el cual es un valor alto en comparación con el reportado de aproximadamente 1 eV [64] para el material volumétrico, pero esta diferencia es atribuida al pequeño tamaño de grano. Además para las muestras sin tratamiento térmico se obtuvieron regiones de material amorfo y regiones de material cristalizado, mientras que cuando son sometidas a tratamiento térmico se observa la naturaleza policristalina en toda la muestra. Usando el mismo método de crecimiento, o sea, electrodeposición, Torane y colaboradores [81] obtuvieron una brecha de energía directa de 1.55 eV. Ellos también analizaron la morfología de las películas por SEM, obteniendo una superficie rugosa con granos pequeños, los cuales crecen cuando la película se hornea a  $200^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno durante 1h. Rajpure y Bhosale [82] obtuvieron  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tipo p por rocío pirolítico, obteniendo una energía de la brecha prohibida de 1.26 eV y una resistividad de  $10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$ . Otros autores como Bacewicz y Cizek [85] han reportado una energía de la banda prohibida de 1.2 eV y una resistividad de  $10^8 \text{ } \Omega \text{ cm}$ , para cristales de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . El-Shair y colaboradores [86] han crecido  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por evaporación al vacío de antimonio y selenio, reportando una energía de la banda prohibida indirecta de 1.225 eV.

El  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  policristalino ha recibido una gran atención en los últimos años debido a sus buenas propiedades fotovoltaicas y termoeléctricas [79]. También es un fuerte candidato para almacenamiento óptico de datos [87]. Bhattacharya y Pramanik [88] estudiaron las propiedades de una celda fotoelectroquímica utilizando el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crecido por depósito químico como material fotoactivo, obteniendo una corriente de cortocircuito de  $0.45 \text{ mA/cm}^2$ , un voltaje a circuito abierto de  $0.37 \text{ V}$ , una eficiencia de  $0.06\%$  y un factor de llenado de  $0.52$ .

Este trabajo tiene como objetivo la preparación de selenuro de antimonio por depósito químico a partir de usar baños químicos con dos composiciones diferentes, así como su caracterización estructural, óptica y eléctrica

## II. 2. 2.- Detalles Experimentales

### II. 2. 2. 1.- Materiales empleados

#### *Reactivos químicos*

Para la obtención del selenuro de antimonio se emplea tricloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ ), reactivo Fermont (99.0% de pureza), citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo Monterrey (99.0% de pureza), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 30%, reactivo Baker (28.0-30.0% de pureza), tartrato de antimonio y potasio ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo Monterrey (99.5% de pureza), trietanolamina (TEA,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ), reactivo Baker (98.0% de pureza) y selenosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ ), preparado en el laboratorio.

Para la preparación del selenosulfato de sodio se emplea sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), reactivo Monterrey (98.0% de pureza) y selenio, Se, reactivo Aldrich (99.5% de pureza).

#### *Preparación del selenosulfato de sodio*

Para la preparación del selenosulfato de sodio se disuelven  $12.5 \text{ g}$  de sulfito de sodio en  $100 \text{ ml}$  de agua destilada y posteriormente se agregan  $4 \text{ g}$  de selenio. La mezcla se

mantiene a una temperatura de aproximadamente 80°C, bajo agitación continua. Seguidamente se le coloca al recipiente un sistema de eflujo para evitar la formación de selenio elemental al evaporarse el agua y consecuentemente la variación de la concentración de la solución. Bajo estas condiciones se mantiene la mezcla por espacio de 6 h hasta que la solución se vuelve casi clara, evidenciando la disolución del selenio. Finalmente se deja enfriar, obteniéndose una solución de selenosulfato de sodio de aproximadamente 0.4 M.

La formación del selenosulfato de sodio se lleva a cabo a través de la siguiente reacción [3]:



#### *Sustratos*

Para el crecimiento del selenuro de antimonio se utilizaron sustratos de vidrio, los cuales se sometieron al mismo proceso de limpieza que fue utilizado para el  $Sb_2S_3$ .

#### II.2.2.2.- Depósito químico de las películas

Las películas de selenuro de antimonio se crecieron utilizando dos baños químicos de composiciones diferentes. Estas fórmulas varían en la fuente de antimonio que se utiliza, así como en el agente complejante o ligante. En una de las fórmulas se utiliza el cloruro de antimonio como fuente de iones de antimonio y el citrato de sodio como agente complejante. En la segunda fórmula se utiliza el tartrato de antimonio y potasio como fuente de antimonio, además de que él por sí mismo es un complejo y la trietanolamina como agente complejante.

Para la fórmula #1 se mezclaron 1.3 g de cloruro de antimonio con 37 ml de citrato de sodio 1 M. Posteriormente se agregó 20 ml de hidróxido de amonio al 30% y seguidamente 24 ml de selenosulfato de sodio 0.4 M, completándose con agua destilada hasta alcanzar los 100 ml. Todo este proceso se realiza bajo agitación continua.

Para la fórmula #2 se le adicionaron 2.5 ml de trietanolamina al 50% a 15 ml de tartrato de antimonio y potasio 0.1 M. Seguidamente se adicionaron 15 ml de hidróxido de amonio al 30% y posteriormente 6.5 ml de selenosulfato de sodio. Finalmente se agregó agua destilada a completar 100 ml. La preparación de la solución se realiza bajo agitación continua.

Una vez que está lista la solución los sustratos se introducen en el vaso de precipitado y se colocan verticalmente contra las paredes del mismo. Para ambos casos las muestras se crecen a 30°C. La temperatura de depósito se controla colocándose los baños con los sustratos en una estufa. Para las películas utilizando las fórmulas #1 y #2, el crecimiento se realiza entre 1 h y 5 h y entre 2 h y 4 h, respectivamente. Cuando se cumple el tiempo de crecimiento las películas se retiran y se realiza el mismo proceso de lavado y secado que se describió para las películas de  $Sb_2S_3$ .

#### II.2.2.3.- Horneado de las películas

Se realizaron tratamientos térmicos en un horno con un vacío de 10 mTorr, al que se le hace pasar una atmósfera de  $N_2$  con una presión de 50 mTorr. El horneado se realiza durante 1h a diferentes temperaturas, de manera similar a como se realizaron para las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  (epígrafe II.1.2.3.).

También se realizaron tratamientos térmicos en una atmósfera de selenio. Los pasos para el horneado en una atmósfera de selenio fueron los siguientes: las películas delgadas de selenuro de antimonio se colocan en el horno en una caja “petri” junto con 5 mg de polvo de selenio. Seguidamente se comienza a hacer vacío. Cuando se alcanza el vacío de 10 mTorr se apaga la bomba y se hace pasar nitrógeno. Posteriormente se calienta el horno hasta la temperatura de 150°C durante 30 min. Después se calienta hasta 300°C por 15 min. Finalmente se pone a enfriar el horno. Cuando el horno está a la temperatura ambiente, se quita la atmósfera de  $N_2$  y se retiran las muestras.

#### II.2.2.4.- Caracterización

Las caracterizaciones realizadas al selenuro de antimonio son las mismas que se describieron para el sulfuro de antimonio, así como los equipos utilizados.

### II.2.3.-Resultados y Discusión

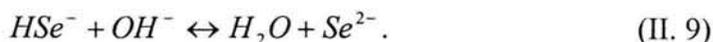
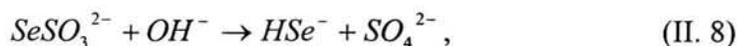
#### II.2.3.1.- Crecimiento de las películas de selenuro de antimonio.

##### *Reacciones de crecimiento propuestas:*

Para la formación del  $Sb_2Se_3$  se requiere de la existencia en el baño químico de iones de  $Sb^{3+}$  y  $Se^{2-}$ , los cuales propician el crecimiento ión por ión de la película delgada en toda la superficie que está en contacto con la solución. En la fórmula #1 donde se utiliza cloruro de antimonio y citrato de sodio los iones de  $Sb^{3+}$  son liberados de los iones complejos formados con el citrato de sodio, los cuales representamos de manera esquemática como:



El proceso de liberación de los iones  $Se^{2-}$  a partir del  $Na_2SeSO_3$  puede ocurrir a través de las siguientes reacciones de disociación:



En la fórmula #2 donde se utiliza tartrato de antimonio y potasio y trietanolamina, los iones de  $Sb^{3+}$  son liberados de los iones complejos con la trietanolamina de la siguiente manera:



También el propio tartrato es un complejo,  $Sb_2(C_4H_2O_6)_2^{2-}$ , del cual se pueden liberar iones  $Sb^{3+}$  [89]. La disociación del  $Na_2SeSO_3$  sigue los pasos anteriormente descritos.

*Espesores de las películas*

La figura II.17. muestra el espesor de las películas de selenuro de antimonio utilizando las dos fórmulas anteriormente mencionadas, o sea, con citrato y con TEA, en función del tiempo de crecimiento. Las películas obtenidas utilizando la fórmula #1 (cloruro de antimonio como fuente de Sb) tienen un espesor entre los 290 y 550 nm para un tiempo de crecimiento entre 1 y 5 h, mientras que las obtenidas usando la fórmula #2 (tartrato de antimonio y potasio como fuente de Sb) presentan espesores entre los 122 y 320 nm, para un intervalo entre 2 y 4 h de crecimiento. De los resultados observados se puede concluir que para las películas que se crecen utilizando citrato, el espesor para un mismo tiempo de crecimiento, es mayor que para las que utilizan la TEA. Este comportamiento puede deberse a la estabilidad de los complejos. El crecimiento lo detenemos a las 5 y 4 h para las fórmulas #1 y 2, respectivamente ya que empieza a observarse la formación de cristales en la superficie de la película, lo cual atenta contra la calidad de las mismas.

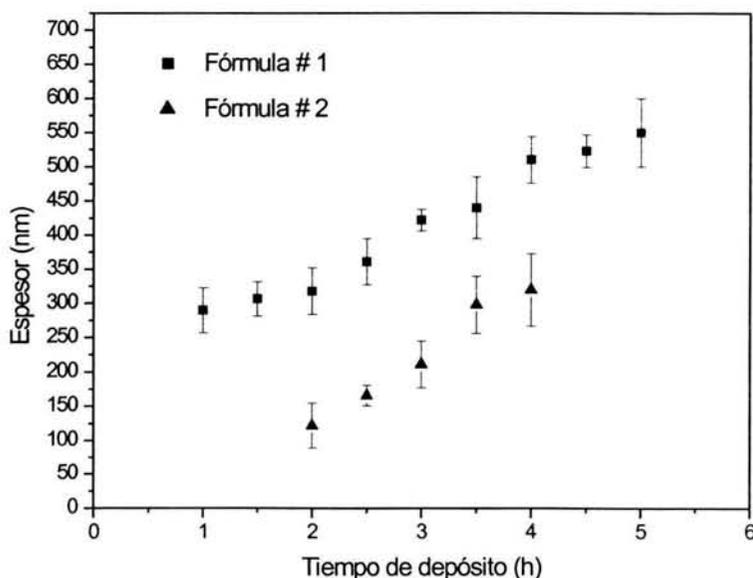


Figura II. 17.- Crecimiento de las películas de selenuro de antimonio utilizando ambas fórmulas.

El error en el espesor se calculó usando la desviación media, de la misma manera a como se reportó para el sulfuro de antimonio. Se midió el espesor en cinco lugares diferentes de cada muestra. Se obtiene una variación en el error para cada película, lo que indica que la uniformidad de las mismas varía, siendo menos uniformes que las películas de sulfuro de antimonio. A las películas que se crecen durante tres horas utilizando ambas fórmulas se les hizo un estudio de reproducibilidad midiendo los espesores de cinco muestras crecidas en cinco baños diferentes, aproximadamente en el mismo lugar. Los resultados son: fórmula #1,  $(436 \pm 53)$  nm y fórmula #2  $(218 \pm 22)$  nm, resultando en 9.9 y 9.2% de error, respectivamente.

### II.2.3.2.- Caracterización

#### *Caracterización estructural*

Los patrones de difracción de rayos X para las muestras de selenuro de antimonio sin tratamiento térmico no presentan ningún pico, lo cual puede ser debido al pequeño tamaño de los cristales de la película o a que el material obtenido sea amorfo. La figura II.18. muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas de selenuro de antimonio horneadas durante 1h a 300°C en una atmósfera de N<sub>2</sub> con una presión de 50 mTorr y los estándares de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS # 43-1071) y de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (JCPDS #15-0861). De estos resultados se observa la presencia de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras, lo cual conjuntamente con los resultados de análisis de composición demuestra que las películas crecen con una mezcla de selenuro de antimonio y óxido de antimonio.

Las películas se hornean en una atmósfera enriquecida con selenio con el objetivo de promover una fuente de selenio. Los patrones de difracción de rayos X para las películas delgadas que se someten a un tratamiento térmico en una atmósfera de selenio a 300°C durante 15 min. presentan picos que corresponden con el estándar de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (JCPDS #75-1462) y no se obtienen picos correspondientes a Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado se muestra en la figura II.19., por lo que se concluye que el horneado en una atmósfera enriquecida con Se

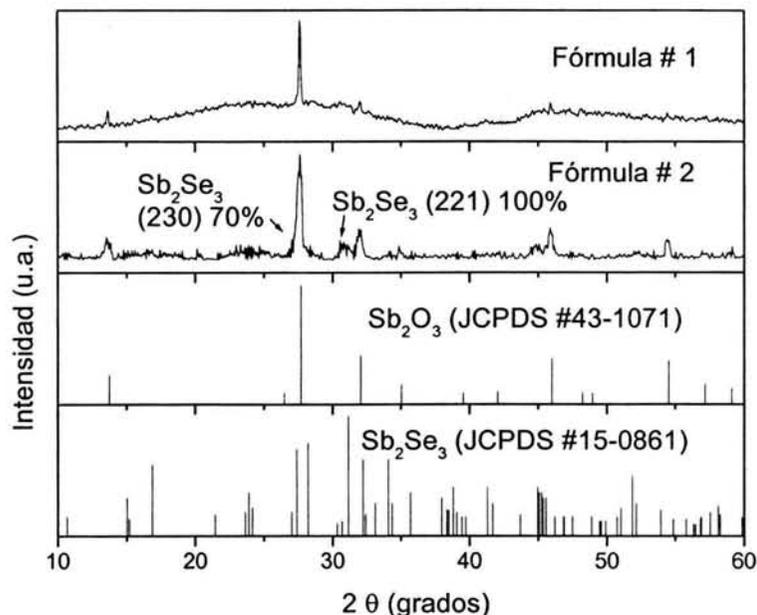


Figura II. 18.- Espectros de difracción de rayos X para las películas de selenuro de antimonio horneadas a 300°C durante 1 h.

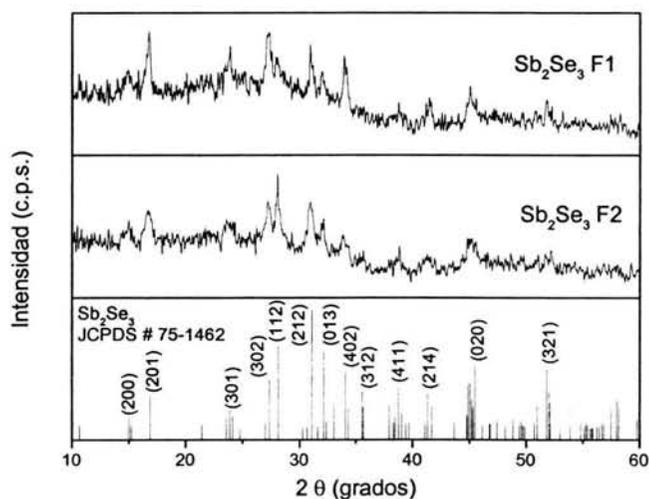


Figura II. 19.- Espectro de difracción de rayos X para las muestras de selenuro de antimonio usando las fórmulas #1 y #2 horneadas a 300°C durante 15 min. en una atmósfera de Se.

favorece que este elemento se incorpore a la película y con ello propicia la cristalización de la fase de  $Sb_2Se_3$ . El tamaño de grano es de 10 y 8 nm para las muestras usando la fórmula #1 y #2, respectivamente. El tamaño de grano reportado se calculó como el promedio de los tamaños de grano de los picos correspondientes a los planos (201) y (212).

*Análisis de composición*

La tabla II.3. muestra la razón molar Se/Sb, obtenida por Espectroscopía de Dispersión de electrones (EDS), para las películas de selenuro de antimonio bajo diferentes condiciones. La razón molar Se/Sb para el  $Sb_2Se_3$  es de 1.5.

De estos resultados se puede observar que las películas crecen con deficiencia de selenio. Esto, unido con los resultados de difracción de rayos X, sugiere que el óxido de las películas se incorpora durante el crecimiento en el baño químico. Este resultado podría ser debido a que el hidróxido de amonio que se utiliza en la preparación de las muestras facilite la formación del hidróxido de antimonio ( $Sb(OH)_3$ ) que se convierte a  $Sb_2O_3$  cuando las películas se hornean.

Tabla II. 3.- Razón molar Se/Sb, para las películas de selenuro de antimonio bajo diferentes condiciones.

Muestra	Se/Sb
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu$ m) sTT	0.9
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu$ m) TT 300°C	0.9
Selenuro de antimonio F 1 TT 300°C, atmósfera Se	1.3
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu$ m) sTT	1.1
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu$ m) TT 300°C	1.1
Selenuro de antimonio F 2 TT 300°C, atmósfera Se	1.6

Por fluorescencia de rayos X se ha reportado la pérdida de selenio en muestras de selenuro de bismuto y selenuro de zinc cuando son sometidas a tratamiento térmico a 300°C [90 y 91]. Según nuestros resultados, cuando se hornean en una atmósfera de nitrógeno a 300°C las películas de selenuro de antimonio esta pérdida no se produce (o pudiera ser mínima).

Cuando las muestras se someten a tratamiento térmico en una atmósfera de selenio, aumenta la razón molar Se/Sb, evidenciando la incorporación de Se en la película. Esto trae aparejado la aparición de los picos característicos del  $Sb_2Se_3$  en los patrones de difracción de rayos X. Teniendo en cuenta estos resultados concluimos que se obtiene el selenuro de antimonio aunque el material no sea estequiométrico.

#### *Rugosidad*

La figura II.20. muestra los perfiles de rugosidad para las películas de selenuro de antimonio usando las dos fórmulas diferentes (#1 y 2) antes y después de ser horneadas en una atmósfera de selenio a 300°C durante 15 min. El perfil de rugosidad de las películas sin tratamiento térmico corrobora la presencia de cristales en la superficie. Cuando las muestras se someten a tratamiento térmico desaparecen los cristales por lo que disminuye la rugosidad.

#### *Caracterización óptica*

La figura II.21. muestra los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h (0.45  $\mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #1 (cloruro de antimonio como fuente de antimonio) sin tratamiento térmico y horneadas durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr, en un intervalo de temperatura entre los 200 y 300°C. La transmitancia para las muestras sin tratamiento térmico y horneadas a 200 y 250°C para longitudes mayores del borde de absorción es de más del 60%, obteniéndose una disminución de la transmitancia cuando la temperatura del tratamiento térmico es de 300°C, correspondiendo con un aumento de la reflectancia. Este aumento en la reflectancia se debe al aumento en la conductividad [92], resultado que se mostrará en la sección de caracterización eléctrica.

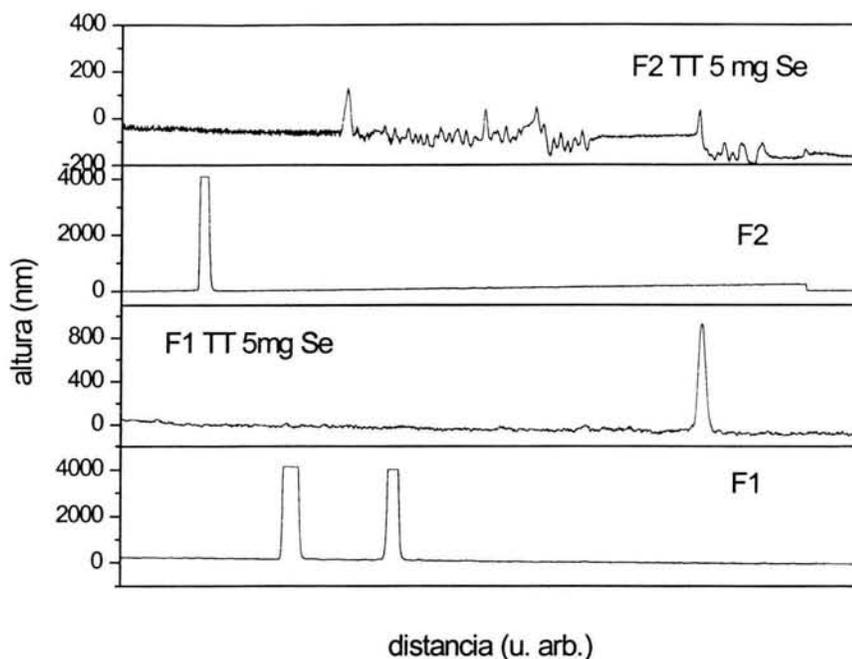


Figura II. 20.- Perfiles de rugosidad para las muestras de selenuro de antimonio (Fórmulas #1 y #2) antes y después de hornearse en una atmósfera de a 300°C durante 15 min.

La figura II.22. muestra los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.20 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #2 (tartrato de antimonio y potasio como fuente de antimonio) sin tratamiento térmico y horneadas durante 1h en una atmósfera de nitrógeno a una presión de 50 mTorr a diferentes temperaturas (200-300°C). Se observa que el valor de la transmitancia para longitudes de onda mayores que la correspondiente al borde de absorción no es muy sensible a la temperatura a la cual se realiza el tratamiento térmico. Sin embargo, se obtiene un desplazamiento en el borde de absorción hacia longitudes de ondas mayores cuando las muestras son horneadas a diferentes temperaturas, lo cual corresponde con una

disminución en el valor de la brecha de energía prohibida. Este comportamiento es típico de la mayoría de los materiales crecidos por depósito químico, ya que sin hornear el tamaño de grano es muy pequeño, por lo que se obtienen valores grandes de la brecha de energía prohibida y cuando se someten a tratamiento térmico, a medida que aumenta la temperatura se produce la cristalización de la muestra, por lo que la brecha de energía prohibida tiende al valor reportado en la literatura.

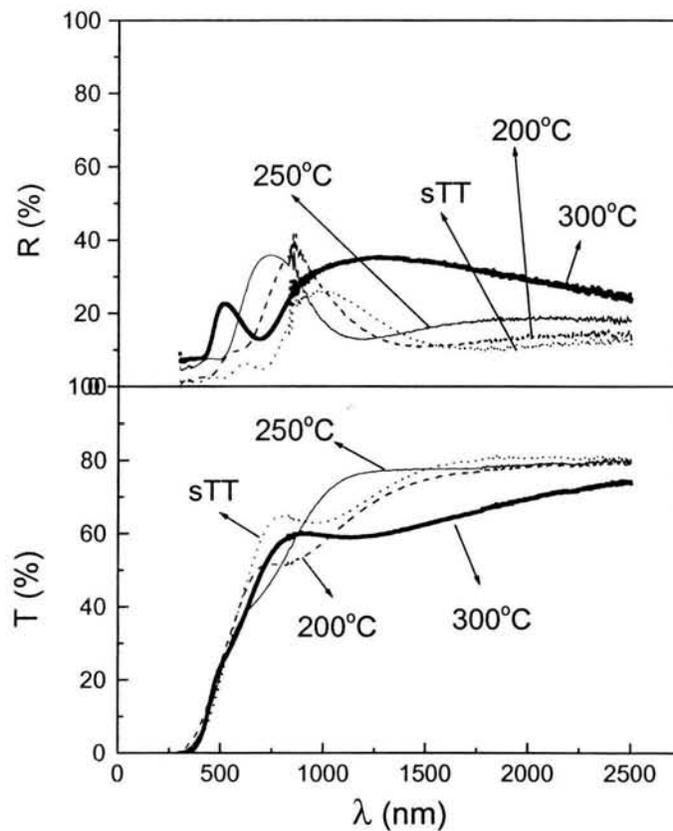


Figura II. 21.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.45 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #1 sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

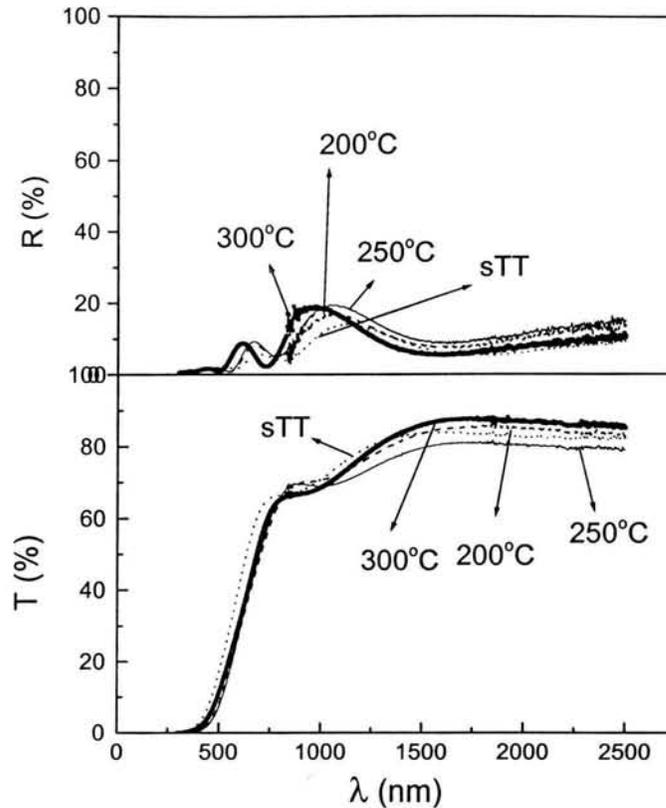


Figura II. 22.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.20 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #2 sin tratamiento térmico (sTT) y hornadas durante 1h a diferentes temperaturas.

Las figuras II.23. y II.24. muestran los espectros de transmitancia corregida para las películas de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h para ambas fórmulas sin tratamiento térmico y hornadas durante 1h en una atmósfera de nitrógeno a 50 mTorr a diferentes temperaturas.

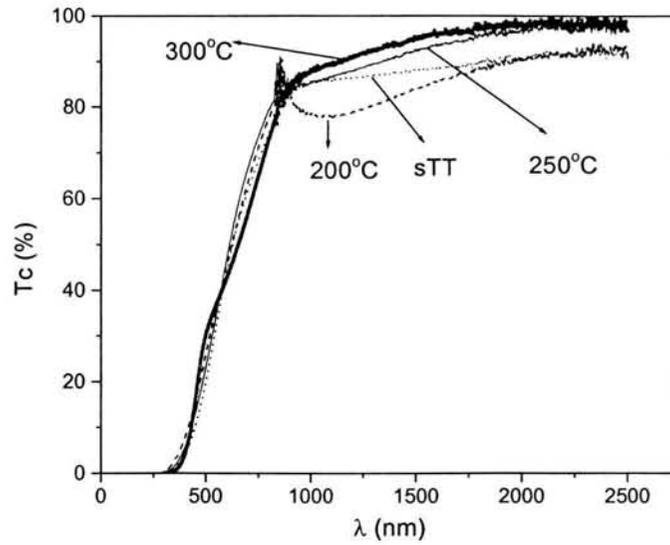


Figura II. 23.- Transmitancia corregida para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.45 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #1 sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

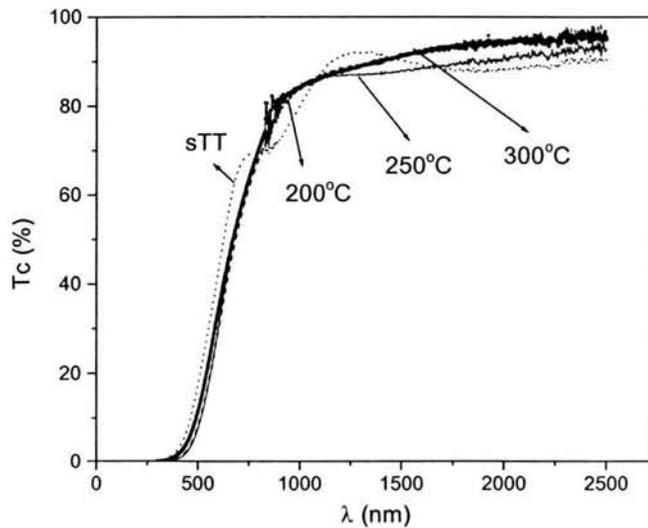


Figura II. 24.- Transmitancia corregida para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.20 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #2 sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

Para calcular el valor de la brecha de energía prohibida se grafica la raíz cuadrada del coeficiente de absorción en función de la energía de los fotones. Esta curva presenta dos partes lineales que se extrapolan hacia el eje de las abscisas y el valor medio nos representa el valor de la brecha de energía prohibida. Este comportamiento se obtiene para las muestras usando ambas fórmulas y demuestra que las mismas presentan una brecha de energía prohibida indirecta. Las películas de selenuro de antimonio (fórmula #1) presentan una brecha de energía prohibida de 1.21 eV (valor muy cercano al reportado por El-Shair y colaboradores [86]) cuando se hornean durante 1h a 300°C en una atmósfera de nitrógeno a una presión de 50 mTorr, mientras que para las muestras preparadas utilizando la fórmula #2 y horneadas bajo las mismas condiciones, el valor de la brecha de energía prohibida es de 1.47 eV. Estos resultados se muestran en la figura II.25.

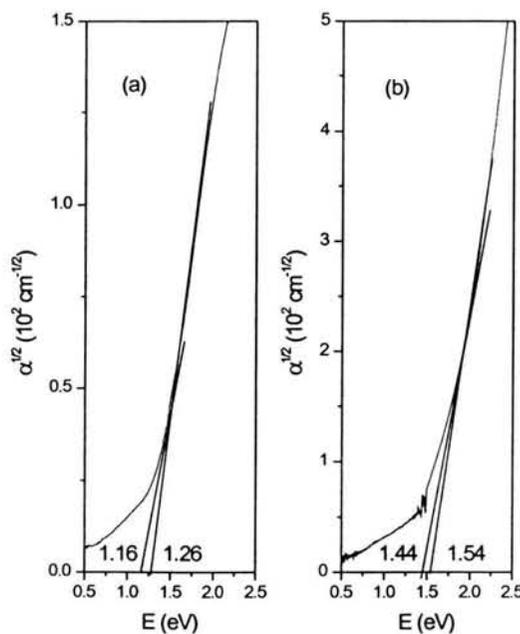


Figura II. 25.- Raíz cuadrada del coeficiente de absorción vs. energía de los fotones para las muestras de selenuro de antimonio horneadas durante 1h a 300°C y crecidas utilizando (a) la fórmula #1 (0.45  $\mu\text{m}$ ),  $E_g = 1.21$  eV y (b) la fórmula #2 (0.20  $\mu\text{m}$ ),  $E_g = 1.47$  eV.

Los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras utilizando las fórmulas #1 y 2, a las que se sometió a un tratamiento térmico a 300°C durante 15 min. en una atmósfera de selenio, se muestran en la figura II.26. Los espectros de transmitancia corregida también se muestran en la misma figura. A partir de la transmitancia corregida se calcula la brecha de energía prohibida, la cual se muestra en la figura II.27. Como se puede observar de los resultados obtenidos, el tratamiento térmico en una atmósfera de selenio disminuye la brecha de energía para las muestras utilizando ambas fórmulas ( $E_g(F1) = 0.94$  eV y  $E_g(F2) = 1.06$  eV). El valor reportado en la literatura para el selenuro de antimonio es de 1.1 eV [64], lo cual, unido con los resultados de difracción de rayos X donde se observa

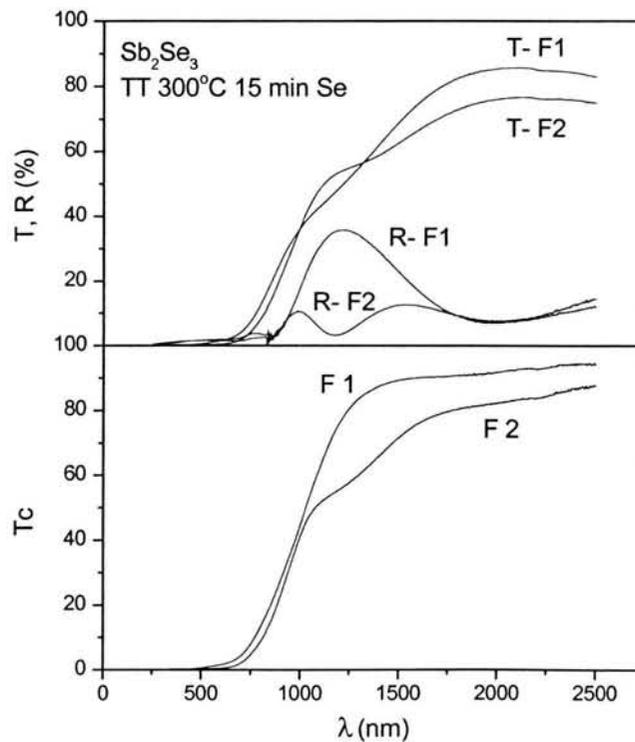


Figura II. 26.- Espectros de transmitancia (T%), reflectancia (R%) y transmitancia corregida (Tc%) para las muestras de  $Sb_2Se_3$  usando las fórmulas #1 y #2 (F1 y F2) horneadas a 300°C durante 15 min. en una atmósfera de Se.

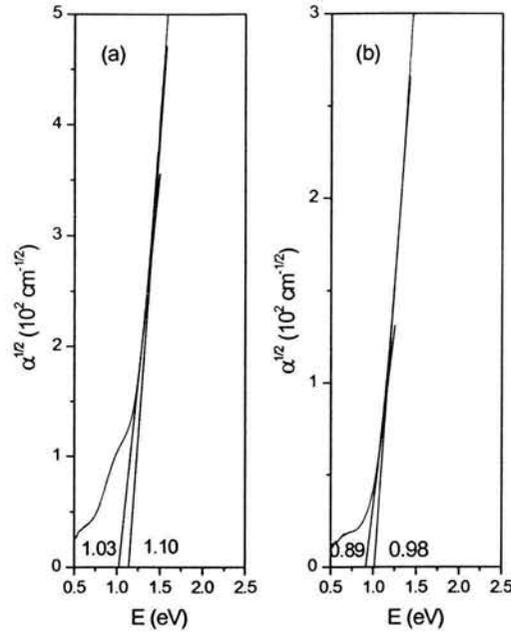


Figura II. 27.- Raíz cuadrada del coeficiente de absorción vs. energía de los fotones para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  horneadas a  $300^\circ\text{C}$  durante 15 min. en una atmósfera de Se, crecidas utilizando (a) la fórmula #2,  $E_g = 1.06$  eV y (b) la fórmula #1,  $E_g = 0.94$  eV.

la correspondencia entre el estándar y los espectros obtenidos para ambas fórmulas (ver Figura II. 19) corroboran el hecho de que el selenio se incorpora a la película, reaccionando con el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y permitiendo la formación de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  policristalino.

#### Caracterización eléctrica

Las figuras II.28. y II.29. muestran las curvas de fotocorriente para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h utilizando las fórmulas #1 y #2 sin tratamiento térmico y horneadas durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno a una presión de

50 mTorr y a diferentes temperaturas. Para las muestras utilizando la fórmula #1 se obtiene un ligero aumento de la fotocorriente con la temperatura del tratamiento térmico, mientras que para las películas que se crecen utilizando la fórmula #2 no se produce ningún cambio significativo de las propiedades eléctricas con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico.

El hecho de que la corriente después de que se quita la iluminación no llega al valor que tenía antes de aplicar la luz se debe al proceso de neutralización de carga en la región intergranular [75] explicado para el sulfuro de antimonio. El fenómeno del aumento suave de la fotocorriente con el tiempo de iluminación observado para las muestras utilizando la fórmula #2 también se puede explicar por el mismo proceso de neutralización de carga que hace que el aumento de la fotocorriente sea paulatino debido a la disminución progresiva de la barrera intergranular a medida que los huecos fotogenerados son atrapados en ella.

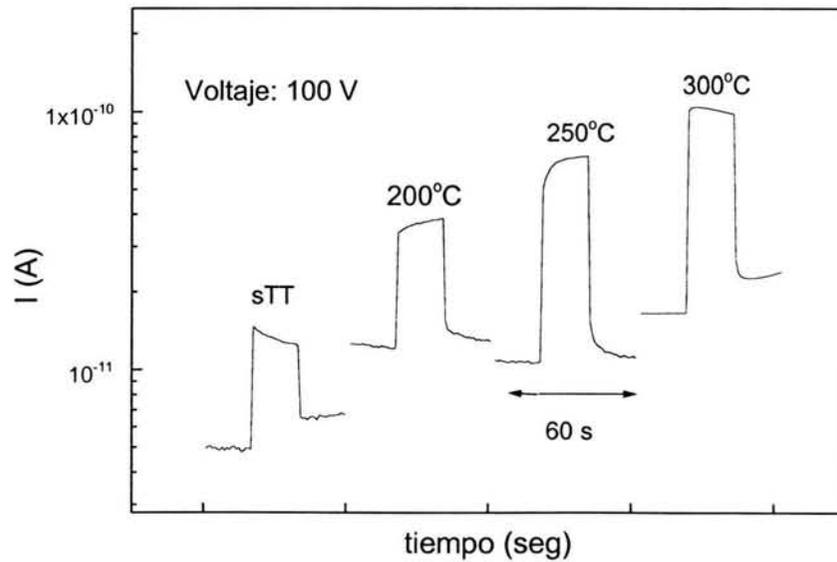


Figura II. 28.- Curvas de fotorrespuesta para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.45 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #1 sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h en una atmósfera de nitrógeno a 50 mTorr a diferentes temperaturas.

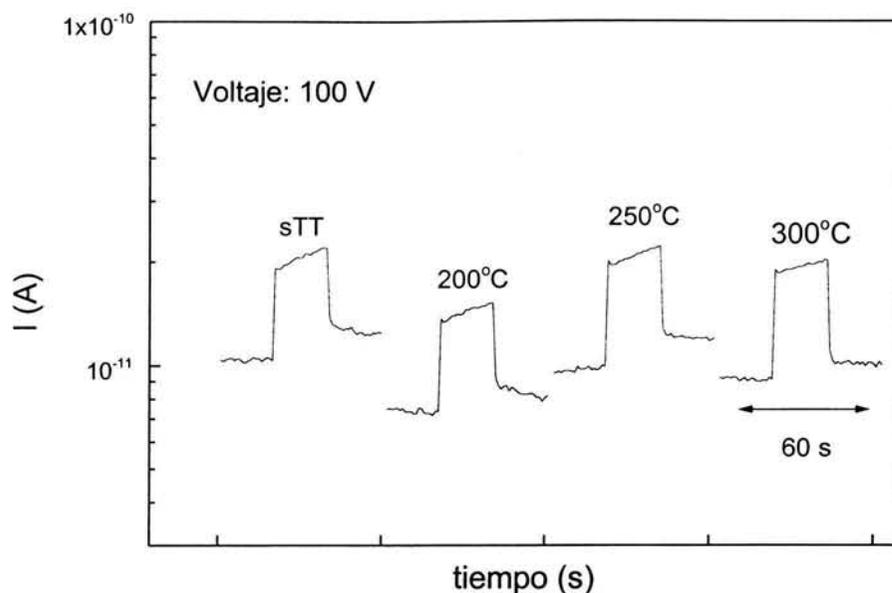


Figura II. 29.- Curvas de fotorrespuesta para las muestras de selenuro de antimonio crecidas durante 3 h ( $0.20 \mu\text{m}$ ) utilizando la fórmula #2 sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1h a diferentes temperaturas.

La figura II.30. muestra las curvas de fotocorriente para las películas crecidas utilizando ambas fórmulas y horneadas en una atmósfera de selenio durante 15 min. a  $300^{\circ}\text{C}$ , observándose un aumento considerable (más de un orden de magnitud) en la fotoconductividad. También se obtiene un aumento en la conductividad en oscuridad. La desadsorción del oxígeno en las fronteras de grano, provoca un aumento en la movilidad de los portadores [79]. Suponemos que el horneado de las películas en una atmósfera de selenio provoca la desadsorción del oxígeno en las fronteras de grano, por lo que se aumenta la movilidad de los portadores y consecuentemente la conductividad. La tabla II.4. muestra los valores de conductividad en oscuridad y bajo iluminación y fotosensibilidad ( $S$ ) para las películas de selenuro de antimonio.

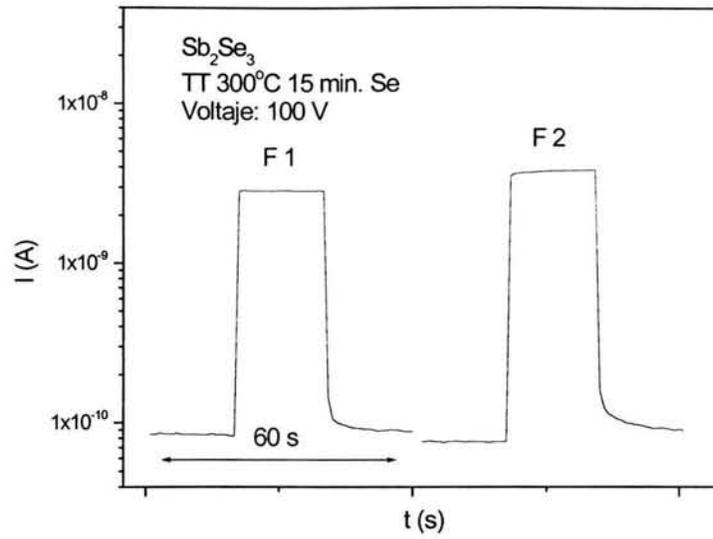


Figura II. 30.- Curvas de fotorrespuesta para las muestras de  $Sb_2Se_3$  crecidas usando las fórmulas #1 y #2 (F1 y F2) horneadas a 300°C durante 15 min. en una atmósfera de Se.

Tabla II. 4: Valores de conductividad en oscuridad y bajo iluminación y fotosensibilidad ( $S$ ) para las películas de selenuro de antimonio.

Muestra	$\sigma_{\text{oscuridad}} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{luz}} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$S = \frac{\sigma_{\text{luz}}}{\sigma_{\text{oscuridad}}}$
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu\text{m}$ ) sTT	$1.1 * 10^{-9}$	$2.8 * 10^{-9}$	2.5
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu\text{m}$ ) TT 200°C	$2.6 * 10^{-9}$	$1.5 * 10^{-8}$	58
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu\text{m}$ ) TT 250°C	$2.2 * 10^{-9}$	$1.4 * 10^{-8}$	64
Selenuro de antimonio F 1 (0.45 $\mu\text{m}$ ) TT 300°C	$3.6 * 10^{-9}$	$2.2 * 10^{-8}$	61
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu\text{m}$ ) sTT	$5.5 * 10^{-9}$	$1.1 * 10^{-8}$	2
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu\text{m}$ ) TT 200°C	$4.1 * 10^{-9}$	$7.7 * 10^{-9}$	1.9
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu\text{m}$ ) TT 250°C	$5.4 * 10^{-9}$	$1.0 * 10^{-8}$	1.8
Selenuro de antimonio F 2 (0.18 $\mu\text{m}$ ) TT 300°C	$4.9 * 10^{-9}$	$1.0 * 10^{-8}$	2.0
Selenuro de antimonio F 1 TT 300°C, atmósfera Se	$1.8 * 10^{-8}$	$6.2 * 10^{-7}$	34
Selenuro de antimonio F 2 TT 300°C, atmósfera Se	$4.2 * 10^{-8}$	$2.1 * 10^{-6}$	51

### II.3.- Conclusiones del capítulo

En este capítulo se describen los detalles del crecimiento de las películas delgadas de sulfuro y selenuro de antimonio. Las películas de  $Sb_2S_3$  se obtienen utilizando una fórmula que contiene cloruro de antimonio como fuente de Sb y tiosulfato de sodio como fuente de azufre. Las películas de selenuro de antimonio se obtienen mediante dos fórmulas: la primera de ellas utilizando el cloruro de antimonio como fuente de Sb y la segunda, el tartrato de antimonio y potasio. En ambos casos se utiliza el selenosulfato de sodio como fuente de Se. El hecho de utilizar reactivos diferentes hace que los mecanismos de crecimiento sean diferentes y por lo tanto, las cinéticas de crecimiento también lo son. Esto trae como consecuencia que las propiedades de las películas obtenidas utilizando ambas fórmulas presenten diferencias en cuanto a composición y propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

A las películas de  $Sb_2S_3$  se les realiza doble y triple depósito para aumentar su espesor, por lo que de  $0.24 \mu m$  para las muestras con un depósito simple se obtiene hasta  $0.62 \mu m$  para un depósito triple. Las características tanto ópticas como eléctricas se mantienen prácticamente invariables, por lo que podemos concluir que es factible aumentar el espesor de las muestras, sin que ocurran cambios significativos en las propiedades de interés.

Las películas de sulfuro de antimonio sin tratamiento térmico no muestran picos de difracción de rayos X, sin embargo, cuando éstas son sometidas a tratamiento térmico a  $300^\circ C$  durante 1 h en un horno con una atmósfera de nitrógeno se obtienen picos bien definidos. Se obtiene una variación de la brecha de energía prohibida entre 1.78 y 1.70 eV para las muestras según si tenemos simple, doble o triple depósito. Los valores de conductividad están en el orden de los  $10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$  para las muestras horneadas.

Las películas de selenuro de antimonio crecen con la presencia, en cantidades mayoritarias, de óxido de antimonio, lo cual ha sido comprobado por difracción de rayos X y análisis de composición. En ambas fórmulas se utiliza hidróxido de amonio y éste puede que propicie la formación de hidróxido de antimonio que se convierte a óxido de antimonio.

La formación de cristales en las películas delgadas de selenuro de antimonio atenta contra la calidad de las mismas. Esto hace que no se puedan obtener espesores mayores a 0.4 y 0.7  $\mu\text{m}$  para las muestras crecidas utilizando tartrato de antimonio y potasio y cloruro de antimonio, respectivamente.

El tratamiento térmico de las películas delgadas de selenuro de antimonio en una atmósfera de selenio permite la incorporación del selenio en el compuesto, permitiendo la aparición de picos bien definidos de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por difracción de rayos X. Estas muestras presentan energía de la brecha prohibida de aproximadamente 1.0 eV, así como conductividades del orden de  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Los análisis de composición realizados muestran que las películas crecen con deficiencia de selenio, mismo que es incorporado a las muestras cuando se someten a tratamiento térmico en una atmósfera de selenio. Este resultado es similar para ambas fórmulas.

Las películas delgadas de sulfuro y selenuro de antimonio obtenidas mediante la técnica de depósito químico usando las fórmulas descritas en este capítulo y posteriormente horneadas pueden ser usadas como capas intrínsecas en estructuras de celdas solares de heterouniones de películas delgadas.

## CAPÍTULO III: Películas delgadas de $Sb_2S_3$ -In

Este capítulo está dedicado a presentar los resultados obtenidos cuando se evaporan diferentes cantidades de indio sobre sustratos de sulfuro de antimonio, previamente crecidos por depósito químico y posteriormente se someten a tratamiento térmico. Las películas delgadas obtenidas se caracterizan desde el punto de vista estructural, óptico y eléctrico, así mismo se hizo un análisis en profundidad de la homogeneidad de los elementos que la componen.

### III.1.- Introducción

Muchos de los semiconductores obtenidos por la técnica de depósito químico son materiales intrínsecos. El  $Sb_2S_3$ , CdS, ZnSe,  $Bi_2Se_3$ , ZnS presentan resistividades de aproximadamente  $10^8$  [7],  $10^9$  [93],  $10^9$  [94],  $10^8$  [95],  $10^7$  [74]  $\Omega$  cm, respectivamente. Sin embargo, para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos se necesitan materiales con conductividad extrínseca. Para obtener las propiedades eléctricas adecuadas se utilizan diferentes métodos.

El CdSe crecido por depósito químico puede ser convertido a tipo  $n$  mediante la inmersión de la muestra en una solución de  $HgCl_2$  y su posterior tratamiento térmico a  $200^\circ C$  [96]. El tratamiento térmico post-depósito hace que la conductividad aumente a  $1 \Omega^{-1} cm^{-1}$  debido a que se obtiene una impurificación del CdSe mediante la sustitución de cloro en los sitios de selenio. Películas delgadas intrínsecas de CdS crecidas por depósito químico pueden ser convertidas a tipo  $n$  si sobre ellas se evapora indio y posteriormente se hornea. Si sobre el CdS de 300 nm de espesor se evapora una cantidad de indio correspondiente a 50 nm y finalmente se realiza un tratamiento térmico a  $300^\circ C$  en aire se obtiene una conductividad de  $18.9 \Omega^{-1} cm^{-1}$ , lo cual es debido a la difusión del indio en la película [97]. La formación de una estructura del tipo ZnSe- $In_2O_3$  es posible si se evapora

una película delgada de indio de 10 nm, aproximadamente, sobre una película de ZnSe de 0.16  $\mu\text{m}$  crecida por depósito químico y posteriormente horneada en aire a 250-300°C durante 15 min. [98]. En general, la evaporación térmica de indio sobre compuestos II-VI proporciona estructuras del tipo MX:In-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16, 97 y 98].

Las películas delgadas de  $Sb_2S_3$ , reportadas en el capítulo II de esta tesis son semiconductores intrínsecos, con conductividades del orden de  $10^{-9} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Los tratamientos térmicos post-depósitos no logran aumentar significativamente la conductividad en oscuridad. Sin embargo, para la obtención de celdas solares de tipo heterounión (estructuras n-p y n-i-p) es necesario tener materiales con conductividad extrínseca, o sea, tipo *n* y tipo *p*. Por esta razón es que se decide impurificar al  $Sb_2S_3$  con In. Para esto se evapora una película de In de diferentes espesores sobre el  $Sb_2S_3$  y posteriormente se somete a un tratamiento térmico post-depósito en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas.

El objetivo de este capítulo es presentar la evolución de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del  $Sb_2S_3$  al cual se le evaporó una película delgada de In y posteriormente se sometió a tratamiento térmico.

## III.2.- Detalles Experimentales

### III.2.1.- Materiales empleados

#### *Materiales*

Para la evaporación de In se utilizó un alambre de 1.0 mm de diámetro con una pureza del 99.99%, producto Aldrich. Los materiales utilizados para el crecimiento del  $Sb_2S_3$  fueron los mismos que se describen en el capítulo II.

### *Sustratos*

El In se evapora sobre sustratos de vidrio tipo portaobjetos a los cuales se les depositó previamente  $Sb_2S_3$  de 0.2 y 0.3  $\mu\text{m}$  de espesor, siguiendo los pasos descritos en el capítulo II.

### III.2.2.- Obtención de las películas

Para la obtención de las películas de  $Sb_2S_3$ -In se evaporan 5 – 20 mg de In, utilizando una evaporadora de alto vacío ( $10^{-6}$  mbars) sobre las películas de  $Sb_2S_3$ .

### III.2.3.- Horneado de las películas

A las películas de  $Sb_2S_3$ -In se les realiza tratamiento térmico bajo tres condiciones diferentes: en aire, en una atmósfera de nitrógeno y en un horno al cual previamente se le hace un vacío de 10 mTorr y posteriormente se le hace pasar una atmósfera de  $N_2$  con una presión de 50 mTorr. El tratamiento térmico se realiza en todos los casos durante 1 h en un intervalo de temperatura entre 200 y 300°C.

### III.2.4.- Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X se realizan bajo condición estándar y bajo condición de ángulo rasante. Para la condición estándar la fuente de rayos X se mueve desde 5 a 35 grados. Para la condición de ángulo rasante la fuente de rayos X se mantiene fija a 1.5°.

Las mediciones ópticas y eléctricas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones descritas en el capítulo II. El tipo de conductividad se obtiene mediante el método de la punta caliente, según lo expuesto en el capítulo I.

El análisis químico se realizó por XPS (espectrometría de fotoelectrones por rayos X) con un equipo VG Microtech Multi-Lab ESCA3000 usando una fuente de rayos X con radiación Mg  $K_{\alpha}$  ( $E = 1253.6$  eV). Para obtener el perfil en profundidad de los elementos que componen las películas se realiza un decapado con una fuente de iones de argón con energía de 3.5 keV y corriente entre 2 y 4 mA.

### III.3.- Resultados y Discusión

#### III.3.1.- Espesores de las películas de In

El espesor de la capa de In no se puede medir utilizando el equipo Alpha-Step 100 ya que la película se raya, por lo que se realizó un cálculo aproximado del espesor de la capa de In, tomando en cuenta la geometría del arreglo experimental del sistema de evaporación y la cantidad de In evaporada

Considerando la relación entre la masa y el volumen del material dada por la densidad del mismo ( $m = \rho V$ ) y que además el volumen se puede expresar como el producto del área ( $A$ ) por el espesor ( $d$ ), la expresión para el espesor del material que se evapora queda:

$$d = \frac{m}{\rho A}. \quad (\text{III. 1})$$

Según la geometría del equipo de evaporación y suponiendo que al evaporarse el metal, éste se distribuye formando una media esfera (área esfera =  $4\pi r^2$ ) donde  $r$  es la distancia de la fuente a los sustratos, finalmente el espesor del metal depositado sobre los sustratos vendrá dado por:

$$d = \frac{m}{2\pi\rho r^2}. \quad (\text{III. 2})$$

Resultando, 0.0076, 0.015, 0.02 y 0.03  $\mu m$  para 5, 10, 15 y 20 mg de indio, respectivamente.

### III.3.2.- Caracterización

#### *Caracterización estructural*

El patrón de difracción de rayos X de las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (5 mg) horneadas en nitrógeno a 300°C presenta solamente picos que corresponden a  $Sb_2S_3$  (JCPDS # 42-1393). Como se discutirá posteriormente por XPS, el In se encuentra en la superficie de las películas, lo que sugiere que esta cantidad de indio no es suficiente para formar un nuevo compuesto. Para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  con 10 y 15 mg de indio, horneadas a 300°C, se obtienen picos correspondientes al  $Sb_2S_3$  conjuntamente con InSb (JCPDS # 06-0208). A medida que aumenta la cantidad de indio se obtiene un incremento en la componente correspondiente al InSb. La muestra que contiene 15 mg de In presenta un aumento en la altura del pico (111), correspondiente al 100% de intensidad del estándar de InSb (JCPDS # 06-0208), en comparación con el pico (130) correspondiente al 100% del  $Sb_2S_3$  (JCPDS # 42-1393). Este resultado demuestra que a mayor cantidad de In se obtiene una mayor transformación de la película de  $Sb_2S_3$  - In a InSb, estando aún presentes cantidades importantes de  $Sb_2S_3$ . Estos resultados se muestran en la figura III.1. También hay que destacar que la difusión de indio en esas cantidades produce una amorfización de las muestras. Esto puede ser debido al proceso de acomodo del indio en la matriz del sulfuro de antimonio. Como se verá posteriormente, para 20 g de In se logra un acomodo de la red de tal manera que se obtienen películas de InSb.

Para la muestra de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (15 mg) horneada se calculó el tamaño de grano de la fase de  $Sb_2S_3$  a partir de los planos (130) y (211) correspondientes a  $2\theta = 24.8$  y  $29.2$  grados, resultando en 9 nm, mientras que para la fase de InSb los cristales son de 17 nm y se utilizó el pico (111), correspondiente a  $2\theta = 23.7$  grados.

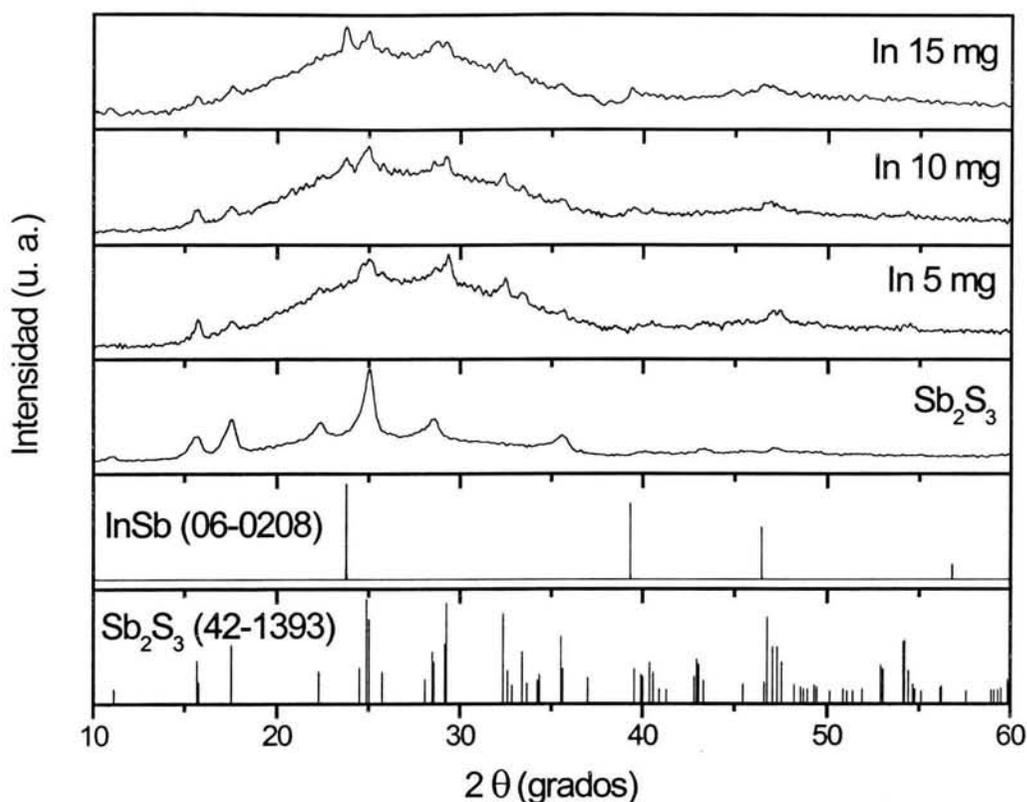


Figura III. 1.- Patrones de difracción de rayos X para las muestras de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In (5 – 15 mg) horneadas durante 1h a  $300^\circ C$ .

La figura III.2. muestra los patrones de difracción de rayos X usando condición estándar y condición de ángulo rasante ( $1.5^\circ$ ) para las muestras de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In (15 mg) horneadas con una atmósfera de nitrógeno durante 1h a  $300^\circ C$ . De estos resultados se puede observar que el pico de InSb correspondiente al 100%, plano (111) presenta un crecimiento mayor que el pico de  $Sb_2S_3$  correspondiente al 100%, plano (130), en la medición realizada bajo ángulo rasante, lo que indica que hay mayor formación de InSb en la superficie de la muestra.

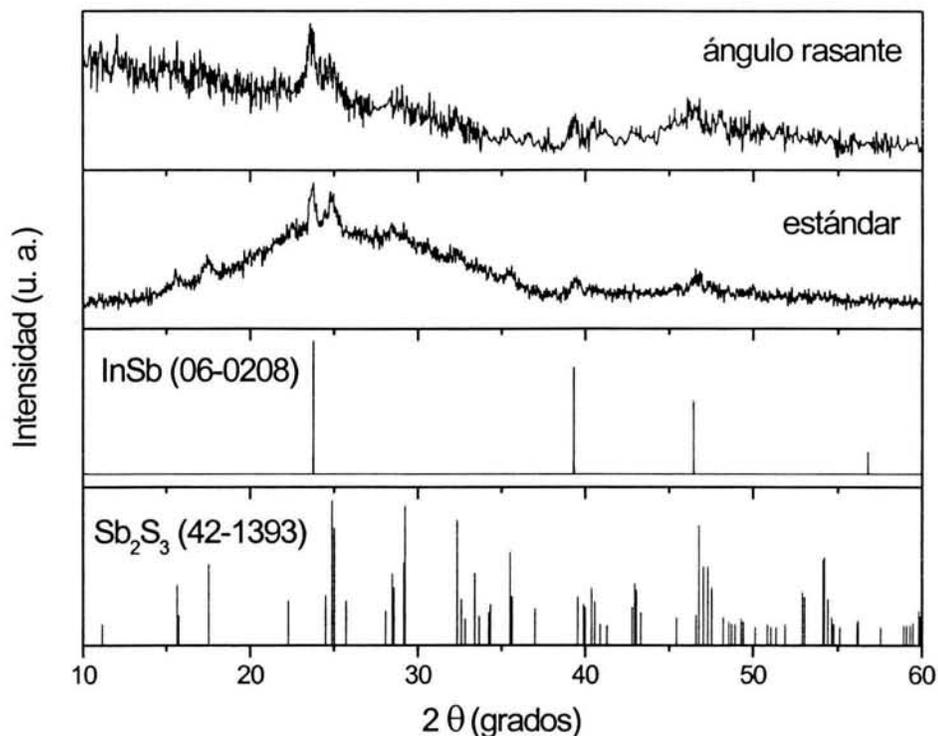


Figura III. 2.- Patrones de difracción de rayos X usando condición estándar y condición de ángulo rasante para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (15 mg) horneadas durante 1h a 300°C.

La figura III.3. muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas a 300°C con una atmósfera de nitrógeno durante 1 h. También se muestra el estándar del InSb (JCPDS # 6-0208). Bajo estas condiciones se obtiene la conversión de  $Sb_2S_3$  - In a InSb. No se observan picos correspondientes a  $Sb_2S_3$ ; sin embargo se observa un pico pequeño de  $In_2O_3$ . La formación del óxido puede deberse a que existe un exceso de indio que debido a la facilidad de éste para formar óxido con el oxígeno proveniente del ambiente, produce el óxido de indio.

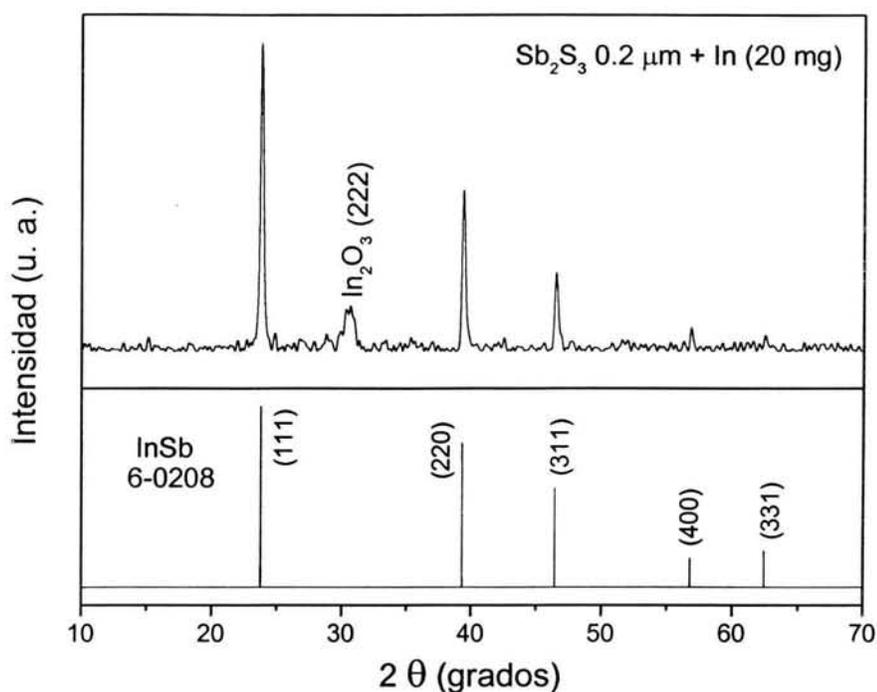


Figura III. 3.- Patrón de difracción de rayos X para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas a 300°C durante 1h.

El InSb es un material importante en la detección en el infrarrojo y como elemento magnetorresistivo en sensores de posición y velocidad [99]. Este material tiene una energía de banda prohibida de 0.17 eV y una alta movilidad de aproximadamente 8 m<sup>2</sup>/Vs [23]. Presenta estructura cúbica con constante de red:  $a = 6.47937 \text{ \AA}$  [100]. El InSb ha sido obtenido por varias técnicas, incluyendo epitaxia asistida por plasma [101], epitaxia de haces moleculares [102] y electrodeposito [99].

La formación del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debe a que existe un exceso de In en esta película. El exceso de indio puede reaccionar con el oxígeno que es liberado de la región intergranular de la película de  $Sb_2S_3$  o bien con el proveniente del ambiente. Esta película se encuentra en la superficie de la muestra y se puede eliminar mediante un ataque

químico como se verá posteriormente en las secciones de caracterización óptica y eléctrica. La intensidad relativa de los picos de InSb obtenidos corresponde con la observada en el estándar, por lo que podemos concluir que no existe un crecimiento preferencial en nuestras películas. El tamaño de grano de las películas de InSb es de 30 nm y se calculó como el promedio tomando los picos correspondientes a (111), (220) y (311).

La figura III.4. muestra el patrón de difracción de rayos X para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.3  $\mu\text{m}$  - In (20 mg) horneadas a 300°C durante 1h. Como se observa de la figura, al ser mayor el espesor del sulfuro de antimonio que en el caso anterior, se obtiene la formación de InSb conjuntamente con  $Sb_2S_3$ . Esto quiere decir que hay más  $Sb_2S_3$  que el necesario para combinarse con el In y formar InSb, por este mismo motivo es que no se observa la formación de óxido de indio.

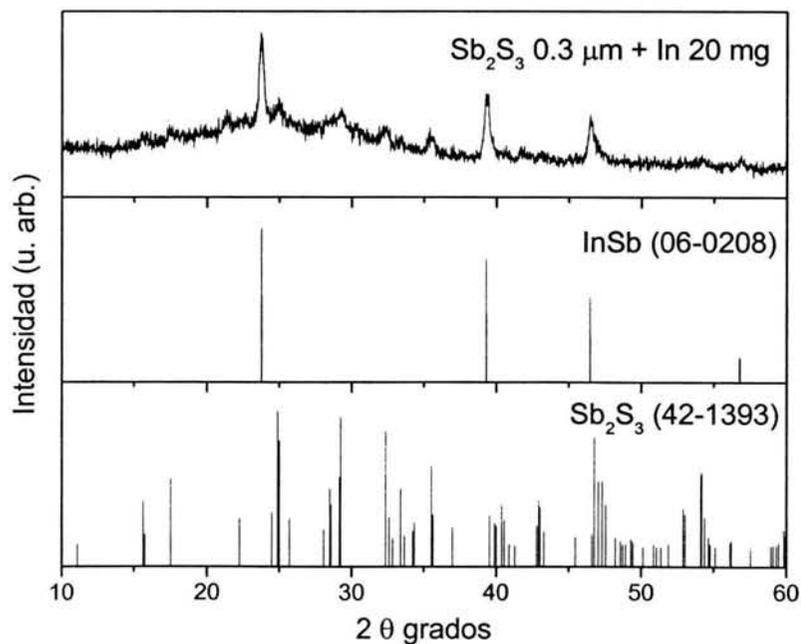


Figura III. 4.- Patrón de difracción de rayos X para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.3  $\mu\text{m}$  - In (20 mg) horneadas a 300°C durante 1h.

Los espesores de las películas de sulfuro de antimonio y de indio deben variar de tal manera que la razón molar  $Sb_2S_3$ :In debe ser cerca de 1:2. Esta relación es la que se requiere para satisfacer la reacción estequiométrica:



De esta reacción se puede calcular la cantidad de indio necesaria a partir de una cierta cantidad de sulfuro de antimonio para obtener antimonuro de indio. El apéndice C muestra estos cálculos, obteniéndose que el espesor de In necesario para que se produzca la conversión total a InSb a partir de  $0.2 \mu m$  de  $Sb_2S_3$  es de  $0.076 \mu m$ .

Para  $20 mg$  de In se obtuvo el espesor de la película por el método gravimétrico, resultando un valor de  $0.075 \mu m$ . Si se toma en cuenta este valor, se tiene que al hornear a  $300^\circ C$  durante  $1 h$   $0.2 \mu m$  de  $Sb_2S_3$  +  $0.075 \mu m$  de In se satisface la reacción estequiométrica, por lo que se produce la conversión total a InSb.

También se les realizó a las películas de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In ( $20 mg$ ) tratamiento térmico en aire a diferentes temperaturas, obteniéndose la formación de InSb y la presencia de  $Sb_2O_3$  cuando se hornea a la temperatura de  $300^\circ C$ . La figura III.5. muestra la evolución de estas películas con la temperatura del tratamiento térmico. A  $200^\circ C$  se obtiene la presencia de InSb,  $In_2O_3$  e In presente como metal. A los  $250^\circ C$  desaparece el indio metálico y comienza la formación del óxido de antimonio. A  $300^\circ C$  la presencia del  $Sb_2O_3$  predomina sobre el  $Sb_2S_3$ . El patrón de difracción de rayos X tomado bajo condición de ángulo rasante ( $1.5^\circ$ ) muestra un predominio de InSb en la superficie de la muestra, ya que se observa un crecimiento de los picos de InSb correspondientes a los planos (111) y (220), en relación al pico (222) correspondiente al 100% de  $Sb_2O_3$ . Este resultado se muestra en la figura III.6.

La figura III.7. muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In ( $20 mg$ ) con tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno durante  $1 h$  a diferentes temperaturas. Bajo estas condiciones se obtiene la formación de InSb, de  $Sb_2S_3$ , así como de  $Sb_2O_3$ . Como el tratamiento no se realiza en vacío, queda en el ambiente del horno, una cierta cantidad de aire residual, lo que provoca la formación del

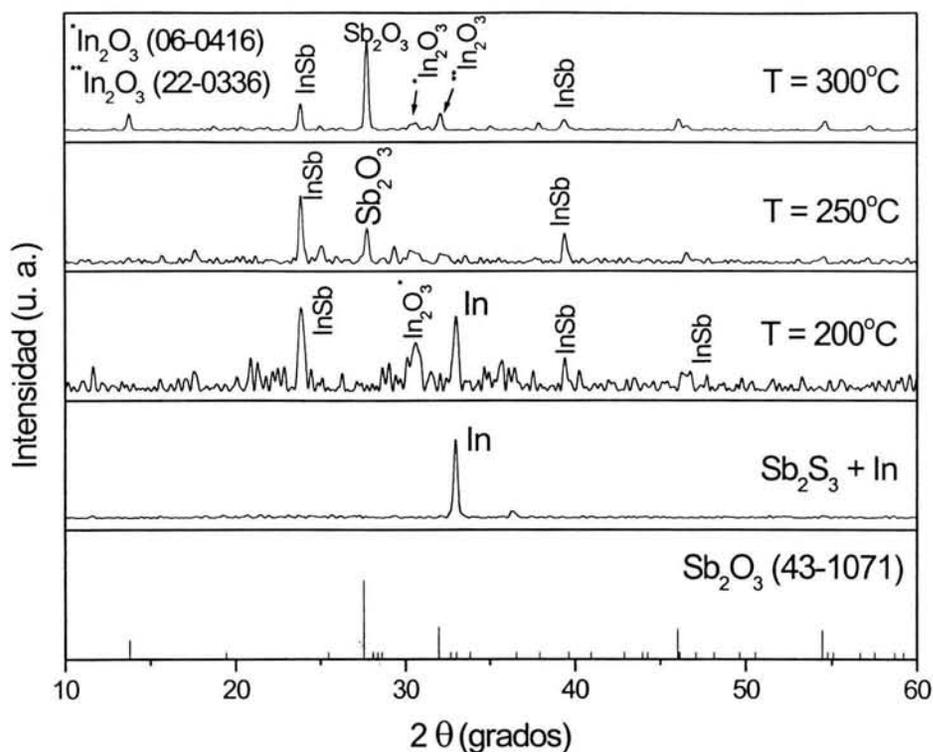


Figura III. 5.- Patrones de difracción de rayos X para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas en aire durante 1h a diferentes temperaturas.

óxido de antimonio. A la temperatura de tratamiento térmico de 200°C no se observa la presencia de picos de  $Sb_2S_3$  ya que a esa temperatura no ha cristalizado esta fase. A los 250°C se observa un mayor crecimiento de los picos correspondientes a  $Sb_2S_3$  comparado con los picos de InSb, sin embargo a 300°C, se invierte esta relación, prevaleciendo el InSb. Este resultado sugiere que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico se favorece la formación de la fase InSb.

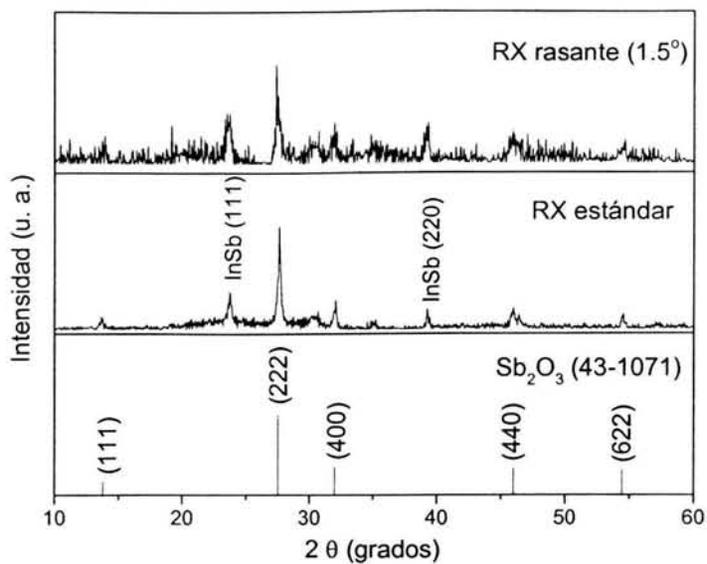


Figura III. 6.- Patrones de difracción de rayos X de películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas en aire a 300°C durante 1 h.

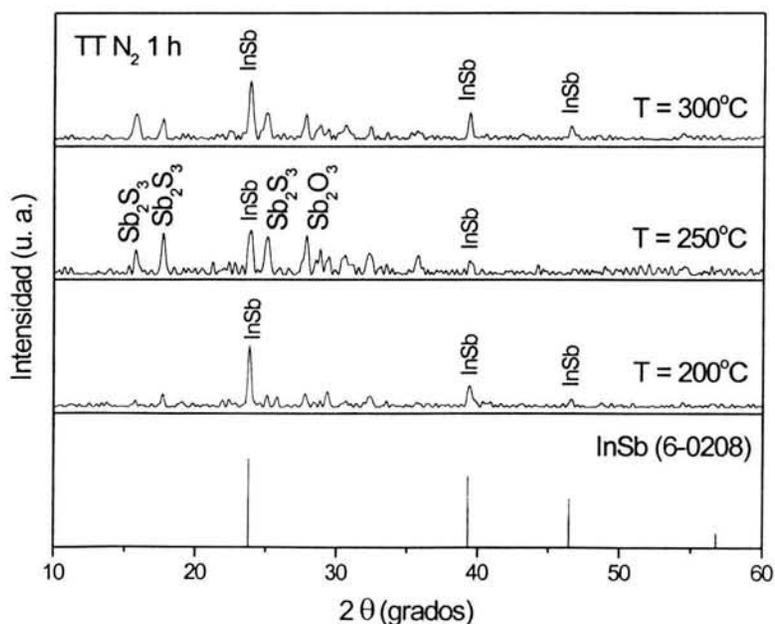


Figura III. 7.- Patrón de difracción de rayos X para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas en durante 1h a diferentes temperaturas.

La figura III.8. resume el comportamiento de las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas en diferentes atmósferas a 300°C durante 1 h. En esta figura se observa la influencia de la atmósfera en la cual se realiza el tratamiento térmico en la formación de los compuestos. En los tres casos se obtiene el InSb. El tratamiento térmico en aire provoca que el oxígeno proveniente del ambiente reaccione con la película de  $Sb_2S_3$  favoreciendo la formación del  $Sb_2O_3$ . Cuando las películas se someten a tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno donde previamente se realiza vacío se obtiene solamente InSb y solo una pequeña cantidad superficial de  $In_2O_3$ , sin embargo, si el horneado se realiza en una atmósfera de nitrógeno pero sin vacío previo, queda presente  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2O_3$ . El tratamiento térmico donde previamente se realiza vacío favorece la conversión de  $Sb_2S_3$ -In a InSb, además de que prácticamente no permite la reacción del oxígeno con los elementos que conforman la película.

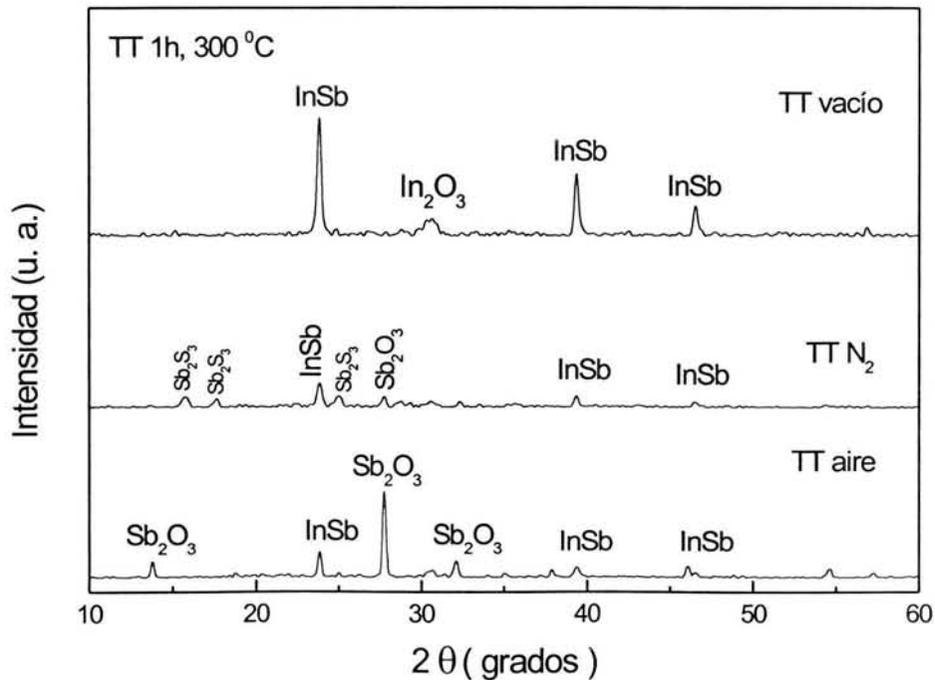


Figura III. 8.- Patrón de difracción de rayos X para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas en diferentes atmósferas durante 1h a 300°C.

*Perfil de profundidad de concentración atómica de las capas de  $Sb_2S_3$ -In horneadas*

A las capas de  $Sb_2S_3$ -In se les realiza Espectrometría de Fotoelectrones Generados por Rayos X (XPS) para conocer cualitativamente que tan homogéneos son los compuestos formados después de hornear. La figura III.9. muestra el perfil de concentración en profundidad para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (15 mg) horneadas durante 1 h a 300°C. Se obtiene que los picos correspondientes al In ( $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ ) disminuyen en altura a medida que nos acercamos al sustrato; en cambio, la altura de los picos de antimonio ( $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ ) aumenta hacia el sustrato. Esto nos demuestra que la distribución de ambos elementos no es homogénea en todo el volumen de la muestra, prevaleciendo el indio en la superficie. La altura del pico correspondiente al azufre (2p)

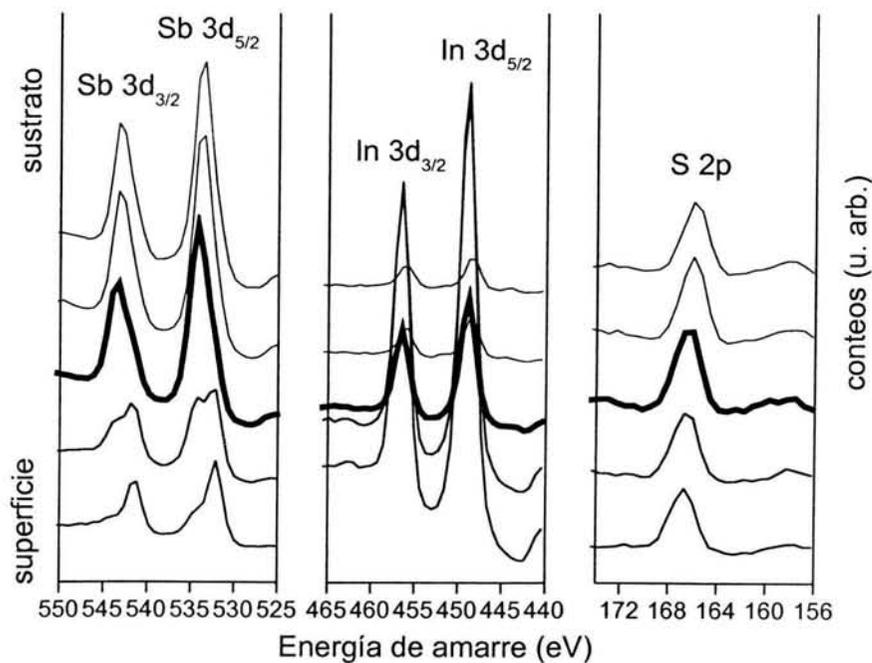


Figura III. 9.- Perfil por XPS de la película  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (15 mg) horneada durante 1 h a 300°C en nitrógeno.

se mantiene constante. Estos resultados se corroboran con los encontrados por difracción de rayos X donde se observa la formación de  $Sb_2S_3$  en el volumen y la prevalencia de InSb en la superficie.

La figura III.10. muestra el perfil de concentración de los elementos presentes en las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  – In (10 mg) y la figura III.11. para  $Sb_2S_3$  0.3  $\mu m$  – In (20 mg) horneadas durante 1 h a 300°C en función del tiempo de erosión. Para la muestra con 10 mg de In se obtiene que el indio solo se encuentra en la superficie de la película, mientras que el antimonio y el azufre se mantienen constantes en el volumen, este resultado se corrobora con los encontrados por difracción de rayos X donde se aprecia la presencia de  $Sb_2S_3$  y de InSb, pero este último, además de estar en la superficie, su pico

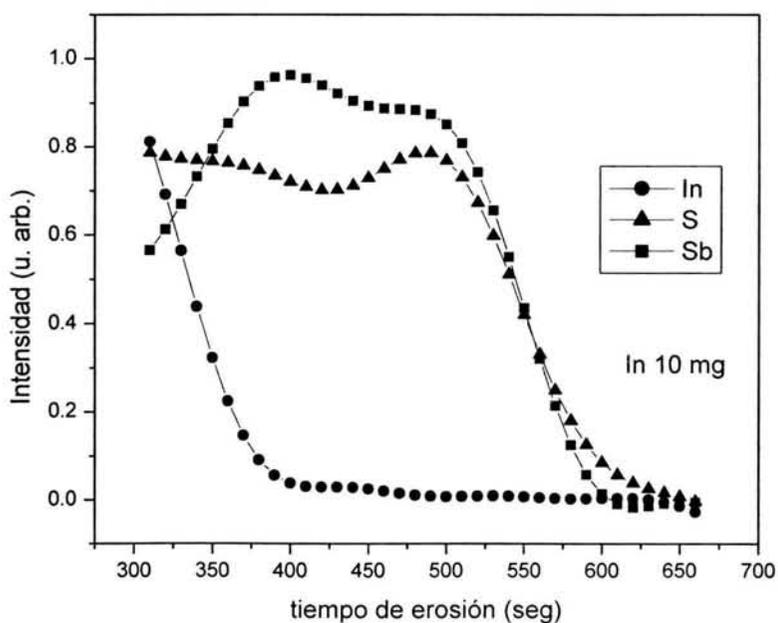


Figura III. 10.- Perfil de concentración de elementos para una película de  $Sb_2S_3$  – In (10 mg) horneadas durante 1 h a 300°C.

característico es menor que el correspondiente a la muestra con 15 mg de In. El perfil de concentración atómica de la película con 20 mg de In muestra una distribución bastante homogénea de indio y de antimonio en el volumen de la película, además de azufre. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X, donde se observa la formación de InSb y  $Sb_2S_3$  en menor proporción.

Para la película de  $Sb_2S_3$  0.3  $\mu m$  - In (20mg) se observa que alrededor de los 475 seg de erosión se llega al sustrato. El valor del espesor se obtuvo en el perfilómetro utilizando la misma muestra a la que se le hizo la medición por XPS, alcanzándose un espesor de aproximadamente 0.4  $\mu m$ .

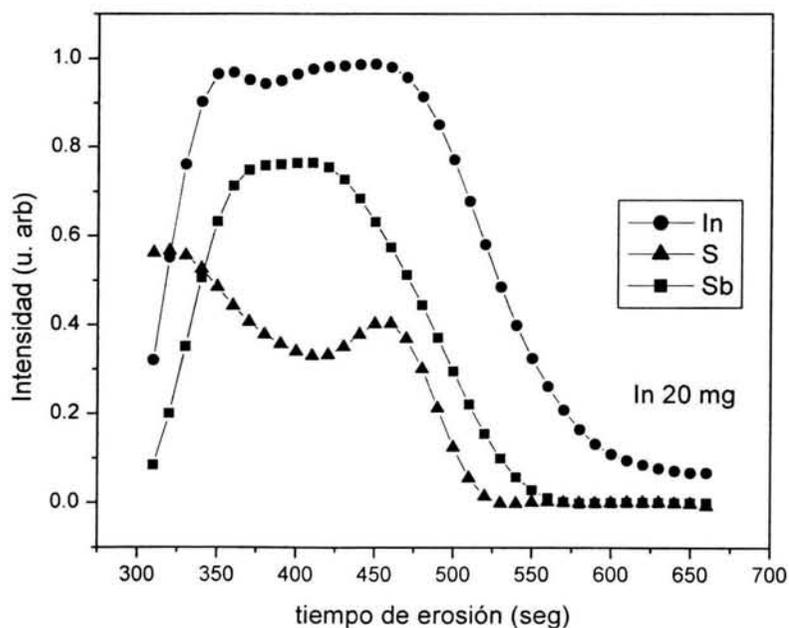


Figura III. 11.- Perfil de concentración de elementos para una película de  $Sb_2S_3$  0.3  $\mu m$  - In (20 mg) horneadas durante 1 h a 300°C.

*Caracterización óptica*

Las figuras III.12. y III.13. muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (5 - 15 mg) horneadas con una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr durante 1 h a 250 y 300°C, respectivamente. Solo se reportan los resultados del tratamiento térmico a 250 y 300°C ya que para temperaturas menores se observa la presencia de In metálico en las películas y a temperaturas mayores éstas se comienzan a desprender.

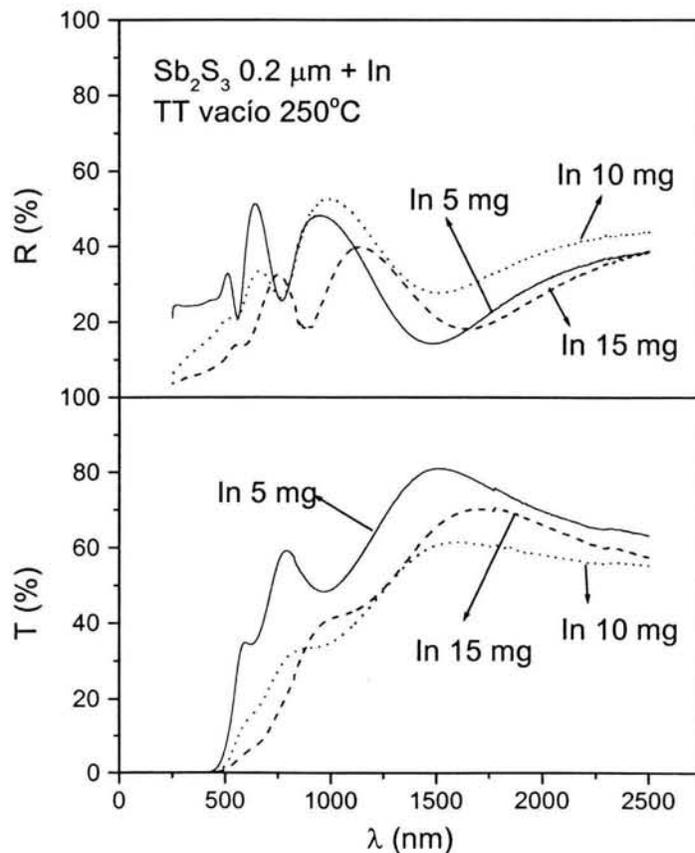


Figura III. 12.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (5 - 15 mg) horneadas durante 1h a 250°C.

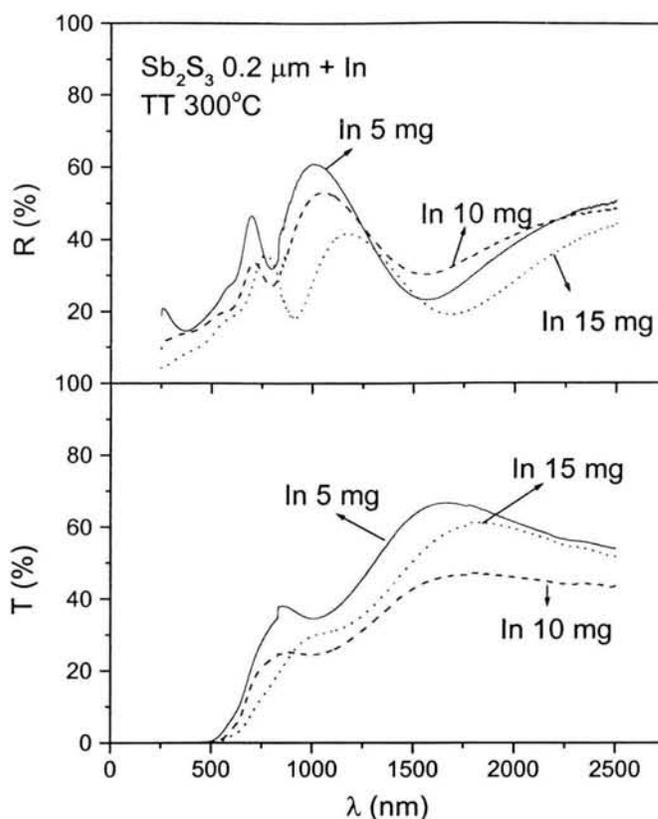


Figura III. 13.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  - In (5 - 15 mg) horneadas durante 1h a 300°C.

La figura III.14. muestra los espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  - In (20 mg) horneadas durante 1h en una atmósfera de  $N_2$  con una presión de 50 mTorr a 250 y 300°C. Las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  - In (20 mg) horneadas a 300°C conducen a la formación de InSb, como se constató por difracción de rayos X. En estas muestras además del InSb también se obtiene la presencia de  $In_2O_3$ . A estas películas se les realizó un ataque químico sumergiéndolas en una solución de HCl 1 M por 1 h. La figura III.15. muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de InSb e InSb- $In_2O_3$ . En este caso asumimos que el  $In_2O_3$  formado durante el

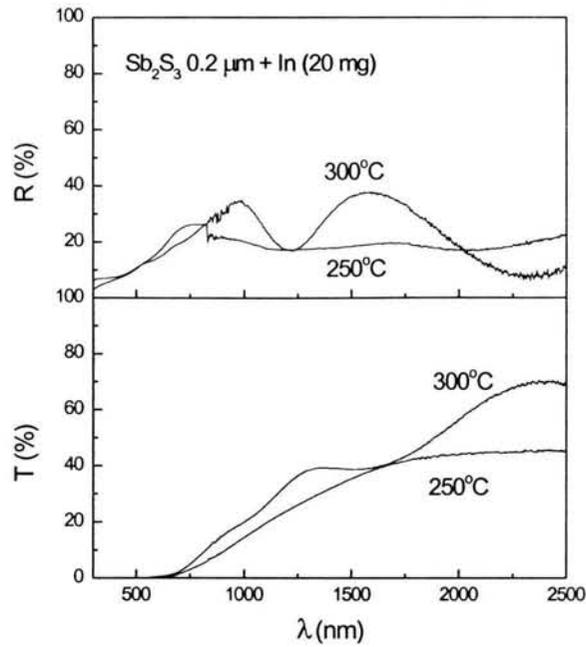


Figura III. 14.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las películas de  $Sb_2S_3$ -In (20 mg) horneadas a 250 y 300°C durante 1 h.

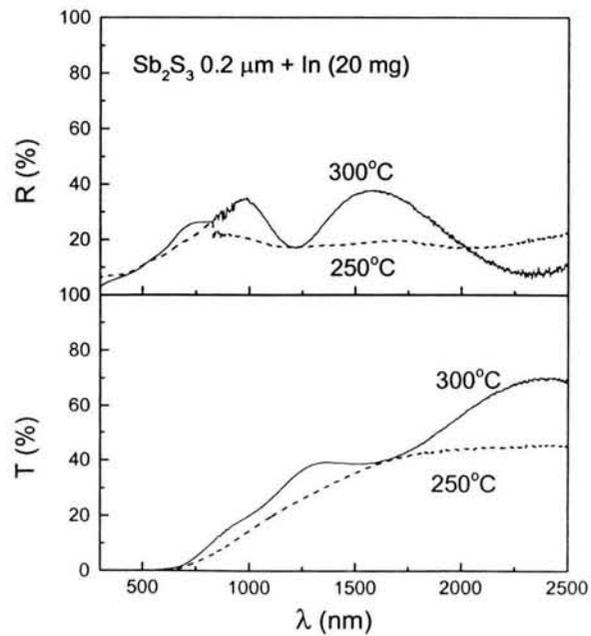


Figura III. 15.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las películas de InSb e InSb- $In_2O_3$ .

horneado forma una capa superficial, la cual es removida durante el ataque químico dejando solamente la película de InSb. Los resultados de las propiedades eléctricas que se muestran posteriormente corroboran la suposición de que la película de  $In_2O_3$  se forma solamente en la superficie. Como se observa no hay un cambio significativo en la transmitancia antes y después del ataque químico, lo cual es importante ya que podemos eliminar el óxido sin afectar los valores de la transmitancia para longitudes de onda mayores que la correspondiente a la brecha de energía prohibida.

A continuación se reportan los valores de la brecha de energía prohibida calculados. El coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) se determinó a partir de los valores de la transmitancia ( $T(\%)$ ) y la reflectancia ( $R(\%)$ ) a partir de la ecuación:  $\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln\left[\frac{100 - R(\%)}{T(\%)}\right]$ , donde  $d$  es el espesor de la muestra. Los valores de  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$  se grafican y se extrapola, al eje de las abscisas, la parte lineal de la curva.

La figura III.16. muestra la transmitancia corregida ( $Tc(\%) = \frac{T(\%)*100}{100 - R(\%)}$ ) para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In horneadas a 300°C en una atmósfera de  $N_2$  con una presión de 50 mTorr durante 1h en función de la cantidad de indio evaporada.

Los valores del coeficiente de absorción en función de la energía de los fotones para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  - In (5 - 15 mg) horneadas a 300°C durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr se muestran en la figura III.17. Los valores de la brecha de energía prohibida disminuyen a medida que aumenta la cantidad de indio. La película a la que se le evaporó 5 mg de indio tiene una brecha de energía prohibida de 1.76 eV, valor muy cercano al reportado para el  $Sb_2S_3$  horneado bajo las mismas condiciones (ver capítulo II). Para las muestras con 10 y 15 mg de In, los valores de la brecha de energía prohibida son de 1.70 y 1.57 eV, respectivamente. Esta disminución corresponde con una formación, en mayor cantidad, de InSb en las películas (ver figura III.1.).

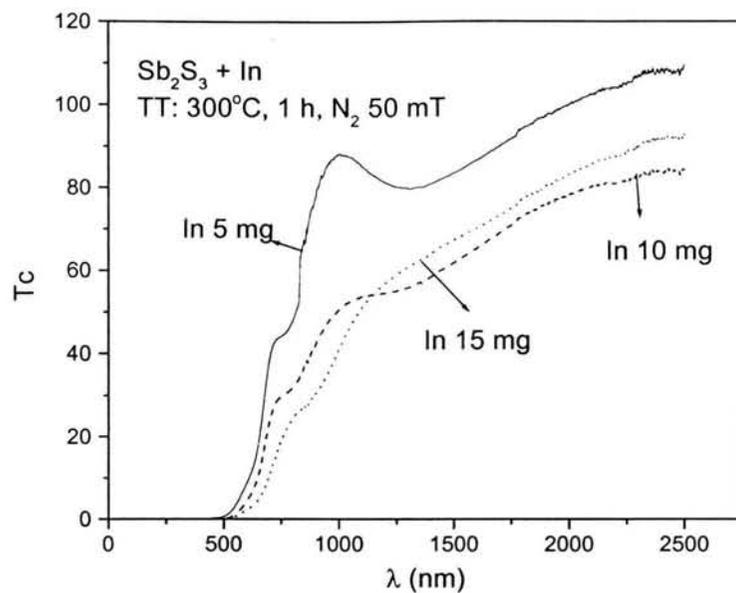


Figura III. 16.- Valores de transmitancia corregida ( $T_c$ ) para las películas de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In horneadas a  $300^\circ C$  durante 1h.

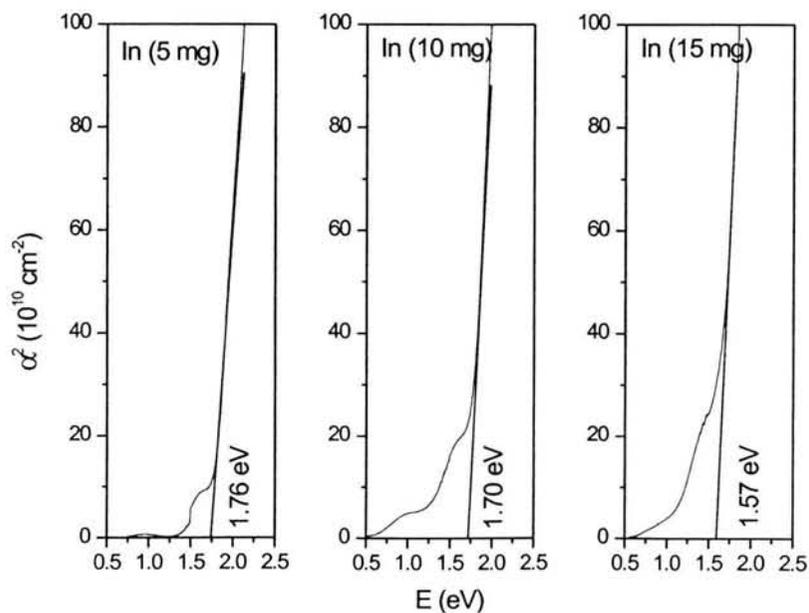


Figura III. 17.- Valores del coeficiente de absorción al cuadrado vs.  $h\nu$  para las películas de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In horneadas a  $300^\circ C$  durante 1 h.

La figura III.18. muestra los valores de la transmitancia corregida ( $T_c$ ) para la película de InSb (después de haberle realizado ataque químico). Los valores del coeficiente de absorción al cuadrado en función de la energía de los fotones incidentes para la película de InSb (sin óxido de indio) son graficados en la figura III.19. Se muestra la absorción en el rango entre 1 y 2 eV, observándose que el coeficiente de absorción es relativamente alto. Para la región de bajas energías, extrapolando los valores del coeficiente de absorción se obtiene una brecha de energía prohibida directa de 0.29 eV. Este valor es un poco mayor que el reportado en la literatura de 0.17 eV [23]. Este aumento en la brecha de energía prohibida es debido al pequeño tamaño de los cristales, 35 nm, que conforman la película de InSb. Para las muestras con  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu m$  + In 20 mg el valor de la brecha de energía prohibida es cercano al reportado en la literatura para el InSb debido a que se produce la conversión total a este compuesto. Para las películas con 10 mg de In hay mayor formación de  $Sb_2S_3$ , lo que se refleja en el valor de  $E_g$  más cercano al  $Sb_2S_3$ . Cuando tenemos 15 mg de indio, hay mayor formación de InSb, por lo que la brecha óptica disminuye. Para 5 mg de In el valor de  $E_g$  concuerda con el reportado para el  $Sb_2S_3$ .

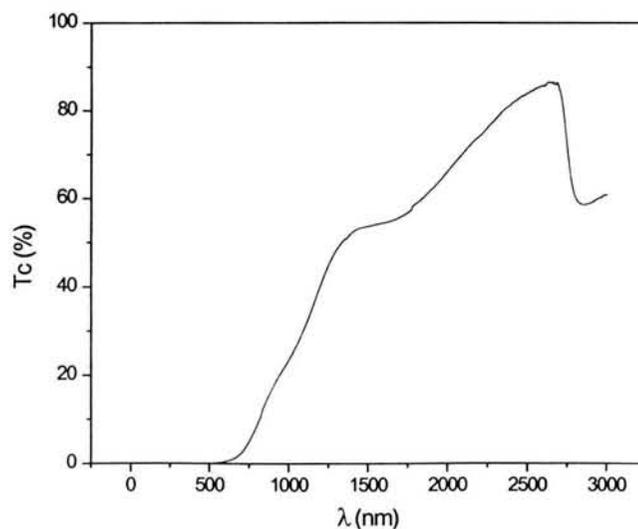


Figura III. 18.- Transmitancia corregida ( $T_c$ ) para la película de InSb.

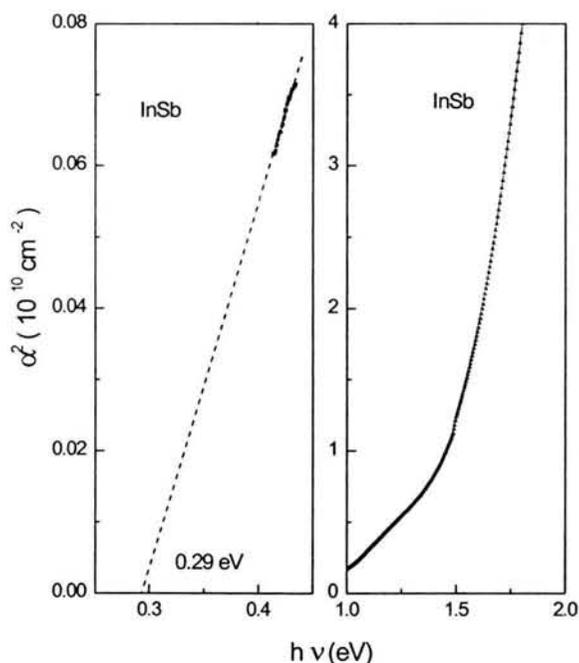


Figura III. 19.- Valores del coeficiente de absorción al cuadrado en función de la energía de los fotones para las películas de InSb.

#### Caracterización eléctrica

La figura III.20. muestra la fotocorriente para las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  - In (5 – 15 mg) horneadas durante 1 h con una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr a 300°C. Según revelan los resultados obtenidos por XPS (ver figura III.9. y III.10.) estas películas son inhomogéneas, con predominio en la superficie de indio. Esto quiere decir que en la superficie, tenemos una película con alta conductividad. A mayor profundidad tenemos  $Sb_2S_3$ , que como se reporta en el capítulo II, tiene una conductividad de  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  cuando es horneado a 300°C. La tabla III.1. muestra la resistencia superficial de las muestras de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  - In (5 – 15 mg) horneadas durante

1 h a  $300^{\circ}C$ . Los resultados demuestran un aumento de la corriente (o disminución de la resistividad) a medida que aumenta la cantidad de indio evaporada sobre los sustratos de sulfuro de antimonio.

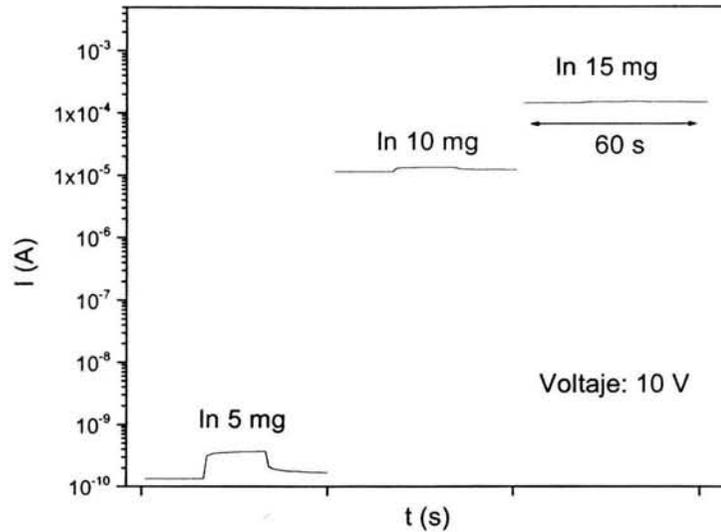


Figura III. 20. - Curvas de fotocorriente para las películas de  $Sb_2S_3$   $0.2 \mu m$  - In (5 – 15 mg) horneadas durante 1 h a  $300^{\circ}C$ .

Tabla III. 1.- Resistencia superficial para las películas de  $Sb_2S_3$  ( $0.2 \mu m$ ) con diferentes cantidades de In y horneadas a  $300^{\circ}C$  durante 1 h.

Muestra	$R_{\text{superficial}} (\Omega)$
$Sb_2S_3 + \text{In (5 mg)}$	$7.7 \cdot 10^{10}$
$Sb_2S_3 + \text{In (10 mg)}$	$9.1 \cdot 10^5$
$Sb_2S_3 + \text{In (15 mg)}$	$7.1 \cdot 10^4$

Las curvas de fotocorriente de las películas de  $Sb_2S_3$  0.2  $\mu\text{m}$  + In (20 mg) horneadas a 300°C durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr con y sin ataque químico se muestran en la figura III.21. La alta conductividad de estas películas se debe a la presencia de una capa de  $In_2O_3$  formada en la superficie (ver figura III.3.) durante el horneado de las películas. Este comportamiento es común en películas de CdS – In [97], CdSe – In [16] y ZnSe – In [98] horneadas en aire, donde el oxígeno proviene de la atmósfera donde se realiza el tratamiento térmico. En nuestro caso, el oxígeno proviene o bien del ambiente o bien de la región intergranular, reacciona con el indio, formando  $In_2O_3$ . Cuando se realiza un ataque químico en HCl 1 M durante 1 h, se obtiene que la corriente disminuye en 6 órdenes de magnitud por lo que podemos concluir que la capa de  $In_2O_3$  está localizada en la superficie de las muestras.

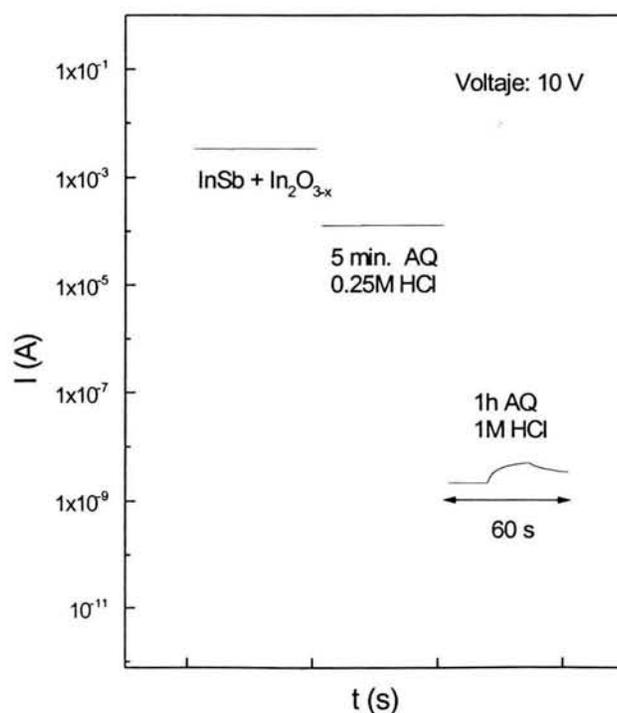


Figura III. 21.- Curvas de fotocorriente para las películas de InSb con y sin ataque químico (AQ).

El espectro de transmitancia para las muestras con y sin ataque químico en HCl demuestra que éste no afecta significativamente la transmitancia (ver figura III.15.), indicando que la capa de InSb se queda intacta durante el proceso de ataque químico. Esta capa de InSb presenta una conductividad de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Los mecanismos propuestos para la conversión parcial y total de las películas de  $Sb_2S_3$ -In a InSb, cuando estas se hornean a  $300^\circ\text{C}$  en vacío con una atmósfera de nitrógeno se representan esquematizados en la figura III.22. La formación de heteroestructuras del tipo  $Sb_2S_3$ -InSb- $\text{In}_2\text{O}_3$  o InSb-  $\text{In}_2\text{O}_3$  es posible dependiendo de los espesores relativos de  $Sb_2S_3$  y de In. Si se requiere, para una determinada aplicación, la capa superficial de óxido puede ser eliminada sometiendo la muestra a un ataque químico.

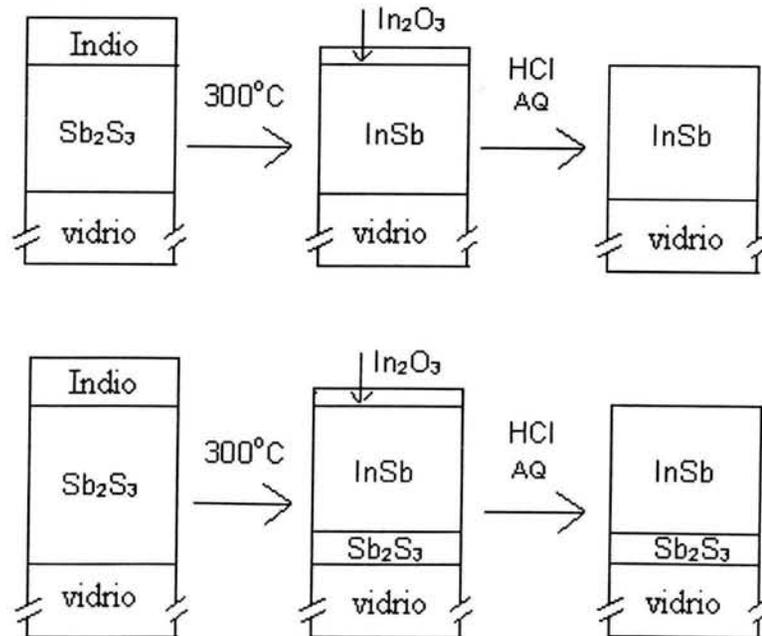


Figura III. 22.- Diagrama que muestra la conversión parcial y total de las películas de  $Sb_2S_3$ -In a InSb.

### III.4.- Conclusiones del capítulo

La evaporación de una película muy delgada de indio sobre las películas de  $Sb_2S_3$  crecidas por depósito químico y el posterior tratamiento térmico en diferentes atmósferas y a diferentes temperaturas conlleva a la variación de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras.

Variando el espesor relativo de las películas de  $Sb_2S_3$  y de In podemos obtener configuraciones del tipo,  $Sb_2S_3 - InSb - In_2O_3$  y  $InSb - In_2O_3$ . En dependencia del espesor de In podemos variar las propiedades ópticas y eléctricas de las muestras. Para una película de  $Sb_2S_3$  de  $0.2 \mu m$  a la cual se le evaporan 5, 10 y 15 mg de In y posteriormente se somete a tratamiento térmico a  $300^\circ C$  durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr, se obtienen valores de la brecha de energía prohibida de 1.76, 1.70 y 1.57 eV, respectivamente, así como conductividades de  $2.4 \cdot 10^{-4}$ ,  $1.3 \cdot 10^{-1}$  y  $2.4 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , respectivamente. Para  $0.2 \mu m$  de  $Sb_2S_3$ , cuando se le evaporan 5 mg de In, se forma una capa superficial impurificada. Esto trae como resultado  $Sb_2S_3$  tipo *n* en la superficie y  $Sb_2S_3$  intrínseco en el resto de la muestra.. Por esta razón, en el análisis por difracción de rayos X, solo se observan picos de  $Sb_2S_3$ . Al evaporar 10 mg de In se presenta la formación de InSb, conjuntamente con el  $Sb_2S_3$ ; para 15 mg de In la fase que prevalece es el InSb, aún cuando sigue presente el  $Sb_2S_3$ .

La conversión total a InSb se obtiene cuando a una película de  $Sb_2S_3$  de  $0.2 \mu m$  se le evaporan 20 mg de In y posteriormente se hornea a  $300^\circ C$  durante 1 h en una atmósfera de  $N_2$  con una presión de 50 mTorr. Para las películas de InSb se obtiene una brecha de energía prohibida de 0.29 eV y una conductividad de  $10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ .

Los análisis de perfil de profundidad de concentración atómica por XPS muestran que la evaporación de menos de 20 mg de indio (sobre  $Sb_2S_3$  de  $0.2 \mu m$ ), no es suficiente para una difusión en todo el espesor de la muestra, prevaleciendo el In en la superficie. Para 20 mg, la difusión se produce a través de toda la película.

La capa superficial de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se forma durante el proceso de horneado puede ser removida mediante un ataque químico durante 1 h en una solución de HCl 1 M, sin afectar las propiedades de la película de InSb, o puede ser mantenida para alguna aplicación específica.

El tratamiento térmico post depósito de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (0.2 μm) + In (20 mg) en una atmósfera de aire favorece la formación del óxido de antimonio, produciendo una estructura del tipo InSb-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## **CAPÍTULO IV: Multicapas de sulfuro y selenuro de antimonio con sulfuro de cobre**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al realizar tratamiento térmico a las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  y selenuro de antimonio con  $\text{CuS}$ , donde los compuestos binarios se obtienen por depósito químico. Se presentan las caracterizaciones ópticas, eléctricas y estructurales de las películas formadas. Se analizan particularmente las propiedades del  $\text{CuSbS}_2$  debido a la posibilidad de ser utilizado como material absorbedor en celdas solares

### **IV.1.- Introducción**

Las películas delgadas de calcogenuros de cobre, con composición ternaria y cuaternaria y energía de la brecha prohibida en el intervalo apropiado para lograr eficiencias de conversión altas son particularmente estudiadas como material absorbedor en celdas solares. Las estructuras fotovoltaicas con calcogenuros de cobre de composición ternaria presentan mayor estabilidad que en las que se utilizan estos compuestos con composición binaria. Esto es debido a que los iones de cobre emigran fácilmente a través de la unión.

El tratamiento térmico post depósito de multicapas de películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  y  $\text{SnS-CuS}$  producen la formación de  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  [103],  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  [21] y  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  [104], respectivamente. En el Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) se obtuvo el  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  [21] a partir de hornear las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.2 \mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  ( $0.07 \mu\text{m}$ ), crecidas por depósito por baño químico, a  $250^\circ\text{C}$  durante 1h en una atmósfera de nitrógeno. Análogamente, el tratamiento térmico a  $280^\circ\text{C}$  en aire de la multicapa  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $0.09 \mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  ( $0.3 \mu\text{m}$ ), donde los compuestos binarios se crecieron por la técnica de depósito químico, produce la formación del ternario  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  [103].

Varios autores han desarrollado celdas solares basadas en compuestos de Cu y Se como materiales absorbedores, tales como la estructura Mo-CuInSe<sub>2</sub>-CdS-ZnO que tiene un record de eficiencia de más del 17% [105]. Para las celdas solares basadas en CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, como material absorbedor, se han obtenido eficiencias de 12.3% [106] y recientemente de 15.4% [107]. El CuInS<sub>2</sub> tiene una brecha de energía prohibida de 1.5 eV [108], por esta razón otros autores también han trabajado en estructuras del tipo CdS/CuInS<sub>2</sub> y ZnO/CuInS<sub>2</sub> [109]. El CuInS<sub>2</sub> ha sido obtenido por rocío pirolítico para aplicaciones en celdas solares. Películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> y CuInSe<sub>2</sub> han sido obtenidas por depósito químico [62]. Para el depósito de CuInS<sub>2</sub> se mezclan CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, tiourea, trietanolamina y amoníaco [62].

Mediante el horneado de multicapas In-CuS/CuSe, donde el In ha sido evaporado sobre las películas de CuS/CuSe crecidas por depósito químico se han obtenido películas delgadas de CuInS<sub>2</sub> y CuInSe<sub>2</sub> [110]. El CuInSe<sub>2</sub> ha sido obtenido primeramente creciendo una película de selenio por depósito químico utilizando selenosulfato de sodio y ácido acético, después se le evapora secuencialmente una película de indio y de cobre y finalmente se someten a tratamiento térmico en vacío [111]. Se ha obtenido una eficiencia de 3.1% para la celda solar CuInSe<sub>2</sub>/CdS, donde ambos se obtuvieron por depósito químico, utilizándose para el CuInSe<sub>2</sub> una solución con citrato de cobre, citrato de sodio y selenosulfato de sodio [112]. En años anteriores se ha trabajado con las celdas Cu<sub>2</sub>S/CdS, pero éstas tienen el problema de que sufren degradación [113]; la conductividad iónica juega un importante papel cuando el Cu<sub>2</sub>S está en un campo eléctrico, el cual desplaza a los iones de Cu; la difusión del Cu hacia el CdS disminuye la conductividad (cuando la concentración de Cu disminuye, también disminuye el número de electrones-huecos generados en el Cu<sub>2</sub>S). La presencia de iones In<sup>3+</sup> y Ga<sup>3+</sup> inhibe el movimiento de los iones de Cu<sup>+</sup>, por lo que se garantiza la estabilidad de la celda. En la actualidad se está trabajando con materiales a base de Cu, ya que la deficiencia de Cu en los mismos, produce compuestos tipo *p* que pueden ser utilizados como absorbedores.

Realmente no existe una amplia bibliografía sobre los ternarios Cu-Sb-S(Se). Algunas investigaciones se han dedicado a la obtención de las diferentes fases del ternario

Cu-Sb-S a partir del estudio de su diagrama de fase. Hiroko y colaboradores [114] hicieron un estudio de las propiedades eléctricas del  $\text{CuSbS}_2$  y del  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ . El  $\text{CuSbS}_2$  se ha reportado como mineral en Túnez, Marruecos [115]. El material ha sido sintetizado mediante tratamiento hidrotérmico a  $200^\circ\text{C}$  [116]. También ha sido sintetizado por el método de cristalización congruente a  $552^\circ\text{C}$ , obteniendo una brecha de energía prohibida de 0.28 eV [117]. Estudios de conductividad eléctrica en función de la temperatura en cristales de  $\text{CuSbS}_2$  muestran que el material es ferromagnético con una transición de fase a 366 K y que presenta una conductividad de  $2 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  [118]. El  $\text{CuSbS}_2$  es un mineral llamado chalcostibita. La chalcostibita es gris o negra, con una densidad promedio de  $4.87 \text{ g/cm}^3$ ; la composición es de 25.57 % de Cu, 49.24 % de Sb y 26.36 % de S [119]. Además presenta estructura ortorrómbica con constantes de red:  $a = 14.501 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.019 \text{ \AA}$ , y  $c = 3.7968 \text{ \AA}$  [120]. El  $\text{CuSbSe}_2$  presenta una estructura ortorrómbica con constantes de red:  $a = 6.40 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.95 \text{ \AA}$  y  $c = 15.33 \text{ \AA}$ , energía de la brecha prohibida de 0.83 eV, una movilidad de  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y resistividad de  $0.25 \Omega\text{cm}$  [64]. El  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  presenta una brecha de energía prohibida de 0.46 eV y una estructura tipo zinc blenda con constantes de red:  $a = 5.385 \text{ \AA}$  y  $c = 10.754 \text{ \AA}$  [64]. También ha sido sintetizado el  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (famatinite) por el método de tubo evacuado, usando como materiales de partida cobre, antimonio y azufre de alta pureza en una proporción atómica adecuada; el tubo fue calentado por dos periodos largos a  $550^\circ\text{C}$  y mantenido a  $350^\circ\text{C}$  por un día y después enfriado en aire. Con esta técnica se obtiene un material de color violeta grisáceo oscuro con estructura tetragonal con constantes de red:  $a = 5.3853 \text{ \AA}$  y  $c = 10.7483 \text{ \AA}$  [121]. Para el  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  se reporta una brecha de energía prohibida entre 0.13 y 0.42 eV, una movilidad de huecos entre 50 y  $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , una concentración de huecos de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  y una estructura tetragonal (tipo zinc blenda) con constantes de red:  $a = 5.645 \text{ \AA}$  y  $c = 12.275 \text{ \AA}$  [64]. El  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  obtenido por el calentamiento de cobre, antimonio y azufre en una proporción de 3:1:3 a  $300^\circ\text{C}$  durante 257 días presenta estructura cúbica con constante de red:  $a = 20.848 \text{ \AA}$  [122]. También se ha obtenido el  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ , llamado skinnerita con estructura monoclinica y constantes de red:  $a = 7.815 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.252 \text{ \AA}$  y  $c = 13.27 \text{ \AA}$  y color gris, en forma de cristales sintéticos crecidos en fase de vapor de azufre a  $400^\circ\text{C}$  [123]. El  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , llamado tetrahedrite, ha sido

sintetizado por calentamiento a 30°C durante dos semanas en un tubo de silicio, obteniéndose una estructura cúbica con constante de red:  $a = 10.327 \text{ \AA}$ . Además se ha encontrado como mineral gris opaco en Boudjocloud, Constantine, Argelia [124]. El  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , también llamado tetrahedrite, presenta igualmente estructura cúbica con constante de red:  $a = 10.448 \text{ \AA}$  [125]. En la tabla IV.1. se resumen las diferentes fases reportadas en el sistema Cu-Sb-S(Se) y su correspondiente referencia JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Commission for Powder Diffraction System)

Una gran cantidad de compuestos binarios presentan mayor movilidad cuando forman selenuros, que cuando forman sulfuros [64]; por esto, resulta interesante combinar  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  con CuS ya que se podría obtener un material adecuado para su utilización como absorbedor en celdas solares.

Tabla IV. 1.- Fases reportadas para el sistema Cu-Sb-S(Se) y su referencia JCPDS.

Fase	# JCPDS
$\text{CuSbS}_2$	44-1417 y 24-0347
$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	35-0581
$\text{Cu}_3\text{SbS}_3$	26-1110
$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	24-1318 y 42-0561
$\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	42-0560
$\text{Cu}_3\text{SbS}_4$	25-0263

El objetivo de este capítulo es mostrar los resultados de la obtención de compuestos del tipo  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-CuS}$ , así como sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Además se presentan los resultados de la caracterización de la estructura fotovoltaica formada usando la película de  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor.

## IV.2.- Películas de sulfuro de antimonio combinadas con sulfuro de cobre

### IV.2.1.- Detalles Experimentales

#### IV.2.1.1.- Materiales empleados

##### *Reactivos químicos*

Para la obtención del sulfuro de cobre se empleó cloruro de cobre (II) dihidratado ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo Producto Químico de Monterrey (98.0% de pureza), tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), reactivo Producto Químico de Monterrey (98.0% de pureza) y 1,3-dimetil-2-tiourea (DMTU,  $\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$ ), reactivo Aldrich (98.0% de pureza).

Para la obtención del sulfuro de antimonio se utilizan los mismos reactivos que se mencionan en el capítulo II.

#### IV.2.1.2.- Depósito químico de las películas

Para la preparación del baño de  $\text{CuS}$  se mezclan 5 ml de cloruro de cobre 0.5 M con 9 ml de tiosulfato de sodio 1 M, después se le adicionan 10 ml de DMTU 0.5 M y finalmente se completa con agua destilada para obtener un volumen final de 100 ml. La mezcla de todos los reactivos se realiza bajo agitación continua. Los espesores del  $\text{CuS}$  crecido sobre sustratos de vidrio a la temperatura de  $70^\circ\text{C}$  son de 0.07, 0.15, 0.20, 0.26 y 0.50  $\mu\text{m}$  para 1, 2, 3, 4 y 5 h, respectivamente, coincidiendo con lo reportado en la ref. [126].

Las películas de  $\text{CuS}$  se depositan sobre películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que previamente fueron crecidas sobre sustratos de vidrio como se describe en el capítulo II. Los sustratos de vidrio

con las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se colocan verticalmente contra las paredes del recipiente que contiene el baño de  $\text{CuS}$  y se ponen en una estufa a  $70^\circ\text{C}$ . Al final del crecimiento se retiran las películas, se enjuagan con agua destilada y se secan.

#### IV. 2.1.3.- Horneado de las películas

El proceso de horneado se realiza en un horno al cual previamente se le hace vacío y después se le hace pasar una atmósfera de nitrógeno, de la misma manera como se describe en el capítulo II.

#### IV. 2.1.4.- Caracterización

Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizaron usando la radiación  $K_\alpha$  del  $\text{Cu}$  ( $1.54\text{\AA}$ ) en un difractómetro Rigaku D/MAX-2000. Los espectros de transmitancia y de reflectancia fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR. La corriente en oscuridad y bajo iluminación se midieron en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. El tipo de conductividad se obtiene a través del método de la punta caliente. El estudio de la concentración atómica se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) usando fuente de rayos X con radiación  $\text{Mg } K_\alpha$  ( $E = 1253.6 \text{ eV}$ ) en un VG Microtech Multi-Lab ESCA3000. Los detalles de las caracterizaciones realizadas a las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$ , así como los equipos utilizados, son los mismos que se describen en el capítulo II, epígrafe II.1.2.4.

### IV.2.2.- Resultados y Discusión

#### *Caracterización estructural*

La figura IV. 1. muestra los patrones de difracción de rayos X para la muestra  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.24 \mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  ( $0.07 \mu\text{m}$ ) horneada durante  $\frac{1}{2}$  h a  $300$ ,  $350$  y  $400^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{N}_2$  con una presión de  $50 \text{ mTorr}$  donde se aprecia una correspondencia con el  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

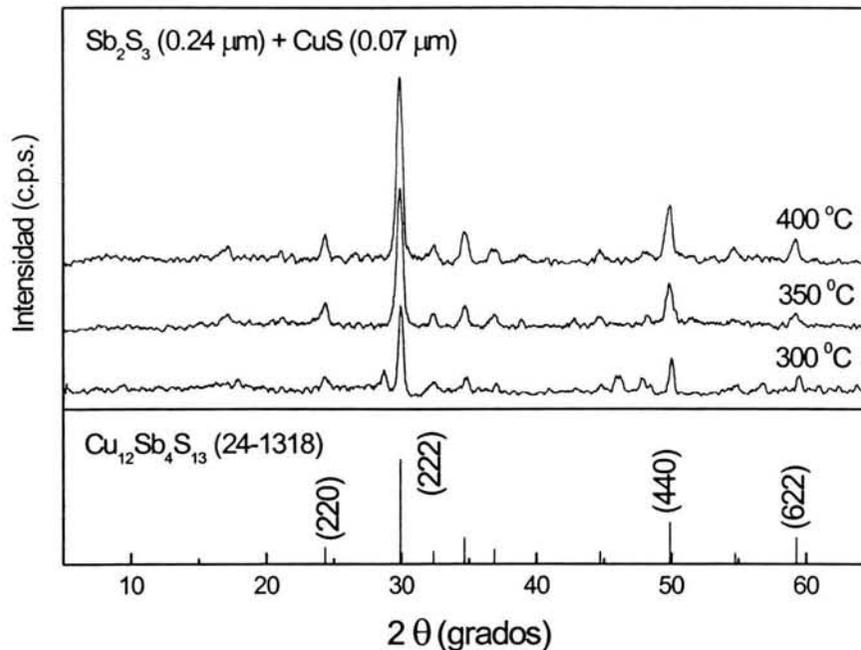


Figura IV. 1.- Patrones de difracción de rayos X para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (0.24  $\mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  (0.07  $\mu\text{m}$ ) horneadas durante ½ h a diferentes temperaturas.

(JCPDS # 26-1110). De manera similar, si se hornea la misma muestra a 400 °C y bajo las mismas condiciones pero durante 1 h se obtiene una correspondencia con el  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (JCPDS # 31-0450), como se muestra en la figura IV.2. Estos resultados podrían deberse a que mientras la muestra esté sometida a mayor tiempo de tratamiento térmico pierde más cantidad de azufre, no obstante recalamos que se hace difícil determinar con exactitud a que compuesto específico, de los mencionados anteriormente, corresponde cada muestra obtenida. El tamaño de grano para la muestra horneada durante ½ h es de 15 nm (calculado como el promedio para  $2\theta = 29.9$  y  $49.9$  grados), mientras que cuando se hornea durante 2 h se obtiene 18 nm (calculado como el promedio para  $2\theta = 29.7$  y  $49.6$  grados).

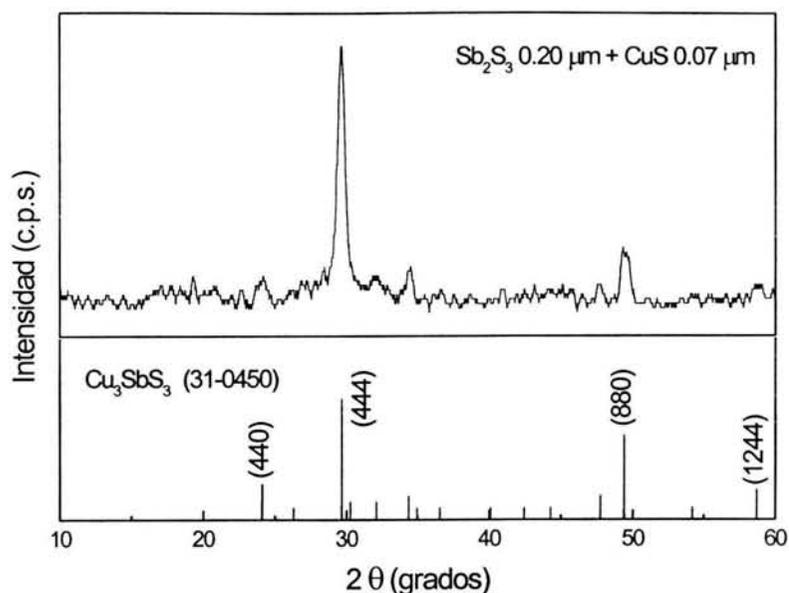
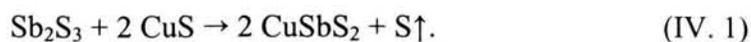


Figura IV. 2.- Patrón de difracción de rayos X para la muestra de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (0.24  $\mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  (0.07  $\mu\text{m}$ ) horneada durante 1 h a 400°C.

La figura IV.3. muestra el patrón de difracción de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (0.50  $\mu\text{m}$ ) -  $\text{CuS}$  (0.07  $\mu\text{m}$ ) horneadas a las temperaturas de 350 y 400 °C en una atmósfera de 50 mTorr de  $\text{N}_2$  durante ½ h. A la temperatura de 300 °C (no se muestra) no se tiene bien definida la formación del  $\text{CuSbS}_2$ , además de que existe  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  presente en la muestra. A 350°C se observa que comienza la formación del  $\text{CuSbS}_2$  y no se observa la presencia de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Las películas horneadas a 400°C corresponden de manera exacta con al estándar del  $\text{CuSbS}_2$  (JCPDS # 44-1417), o sea, se produce la conversión total a  $\text{CuSbS}_2$ .

Para tener una idea de los espesores de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuS}$  necesarios para obtener la conversión completa a un determinado compuesto ternario se hace un cálculo estequiométrico de manera similar al reportado en el capítulo III para la conversión total a  $\text{InSb}$ . Para el caso de la conversión total a  $\text{CuSbS}_2$  nos basamos en la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta la densidad y la masa molar para cada compuesto ( $\text{CuS}$ :  $\rho = 4.6 \text{ g/cm}^3$  y  $M = 95.6 \text{ g/mol}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :  $\rho = 4.1 \text{ g/cm}^3$  y  $M = 339.7 \text{ g/mol}$ ) se calculan los espesores de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuS}$  necesarios para que se obtenga la conversión total a  $\text{CuSbS}_2$ .

Según los cálculos estequiométricos, partiendo de un espesor de  $0.2 \mu\text{m}$  de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se necesitan  $0.1 \mu\text{m}$  de  $\text{CuS}$  para la conversión total a  $\text{CuSbS}_2$ . Si partimos de  $0.5 \mu\text{m}$  de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (como es nuestro caso), se necesitarían  $0.25 \mu\text{m}$  de  $\text{CuS}$  para la conversión total, sin

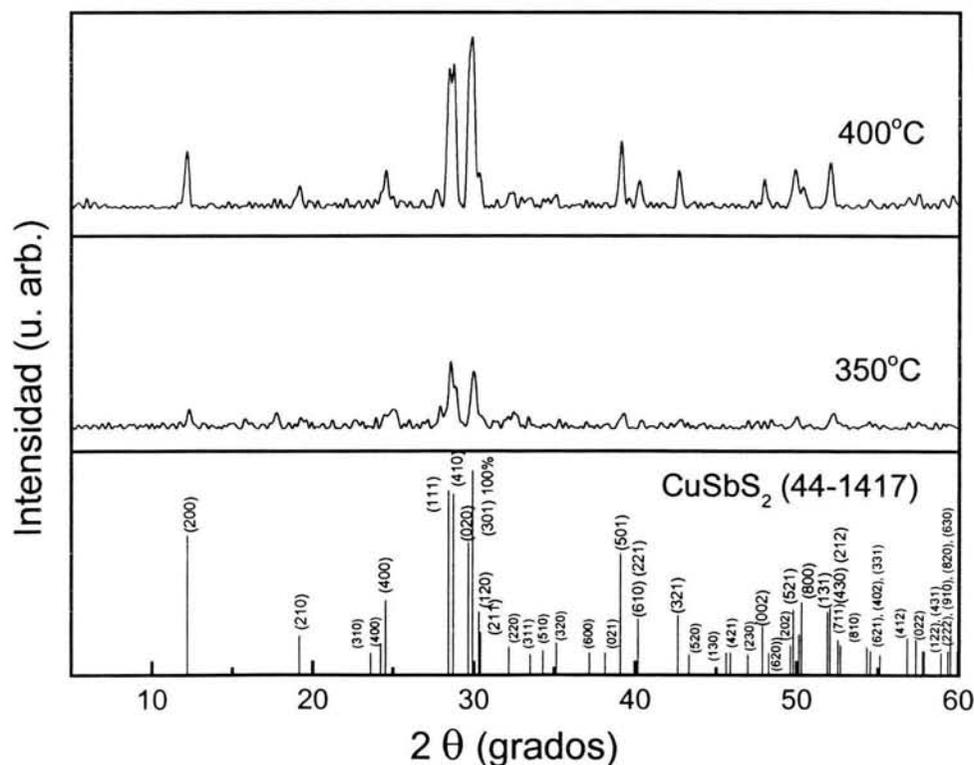


Figura IV. 3.- Patrones de difracción de rayos X para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.5 \mu\text{m}$ )- $\text{CuS}$  ( $0.07 \mu\text{m}$ ) horneadas a  $350$  y  $400^\circ\text{C}$  durante  $\frac{1}{2}$  h.

embargo, ésta se obtiene solamente con  $0.07 \mu\text{m}$  de CuS. Esto es posible debido a que se produce una disolución inicial de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cuando se introduce en el baño de CuS. Se realizaron mediciones del espesor de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  cuando se introduce en el baño de CuS a los 15, 30, 45 y 60 min. Se obtuvo una disminución del espesor con respecto al original, de aproximadamente un 25 y 30% a los 15 y 30 min., respectivamente, comenzando a aumentar a partir de los 45 min. Además, por otro lado, ocurre un rápido crecimiento del CuS al depositarse sobre la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (aproximadamente el doble) en comparación a cuando se deposita directamente sobre el sustrato de vidrio.

El tamaño de grano para  $\text{CuSbS}_2$  se calculó del espectro de difracción de rayos X mostrado en la figura IV.3. (espectro superior) utilizando los picos (200) y (501), obteniéndose un valor de 20 nm.

#### *Perfil de profundidad de concentración atómica del $\text{CuSbS}_2$*

La figura IV.4. muestra el perfil por XPS de la película de  $\text{CuSbS}_2$  en función del tiempo de erosión. Se obtiene uniformidad de los elementos Cu, S y Sb en el espesor de la película. Este resultado sugiere que la película formada es homogénea. Se observa que el Cu penetra en el sustrato, pudiendo decir que aproximadamente a los 600 seg que correspondería con los  $0.6 \mu\text{m}$  de espesor del  $\text{CuSbS}_2$  se erosionó todo el material. No se observa la presencia de oxígeno ni de ningún otro elemento a través de la muestra. Esto nos dice que no existen impurezas en cantidades detectables.

Como es sabido [127] la interfase se define como el intervalo en el cual se alcanza el 84 y el 16% de la concentración máxima de los elementos. Para las películas que se crecen sobre vidrio se puede tomar como referencia el silicio proveniente del sustrato. En este trabajo no nos detenemos a analizar la interfase, sólo que tan uniforme es la película formada a través de la muestra.

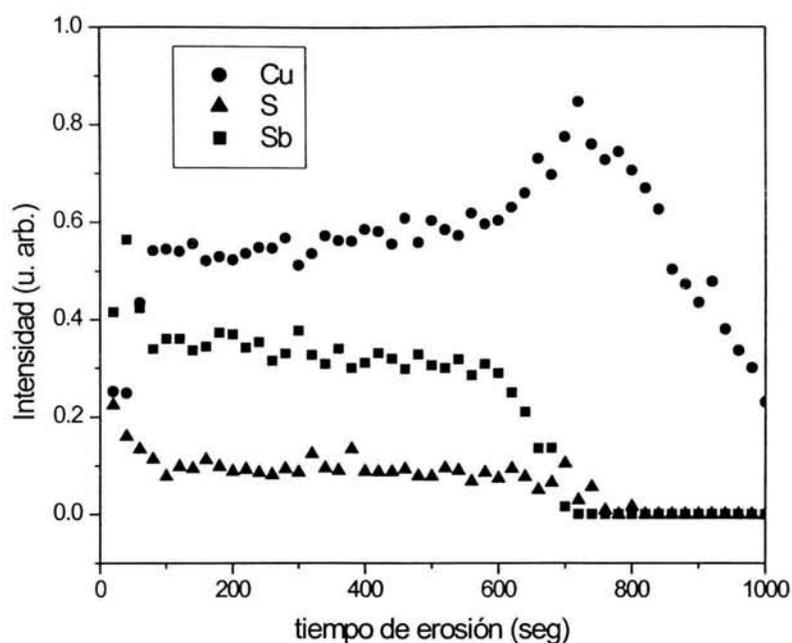


Figura IV. 4.- Perfil por XPS de la película de  $\text{CuSbS}_2$ .

#### Caracterización óptica

Las figuras IV.5 – IV.9. muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para las películas sin tratamiento térmico y horneadas durante 1 h a 350 y 400°C en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr, variando las cantidades relativas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y de  $\text{CuS}$ .

Se observa como comportamiento general que la transmitancia es menor del 60% para las muestras sin tratamiento térmico. Cuando las películas se someten a tratamiento térmico la transmitancia disminuye a menos del 40%. Para todos los casos se tiene que la transmitancia, cuando la muestra se somete a tratamiento térmico a 400°C es mayor que cuando la temperatura es de 350°C. Este resultado podría ser debido a que a la temperatura de 400°C está mejor definida la fase del compuesto ternario. También se obtiene un corrimiento del borde de absorción hacia energías menores cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico.

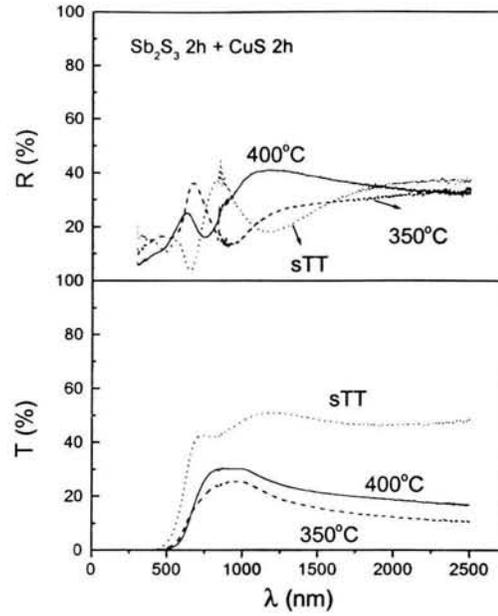


Figura IV. 5.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (2h) – CuS (2h) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas.

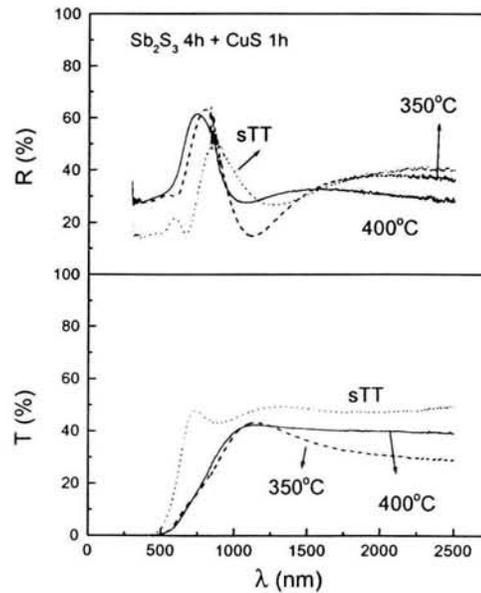


Figura IV. 6.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (4h) – CuS (1h) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas.

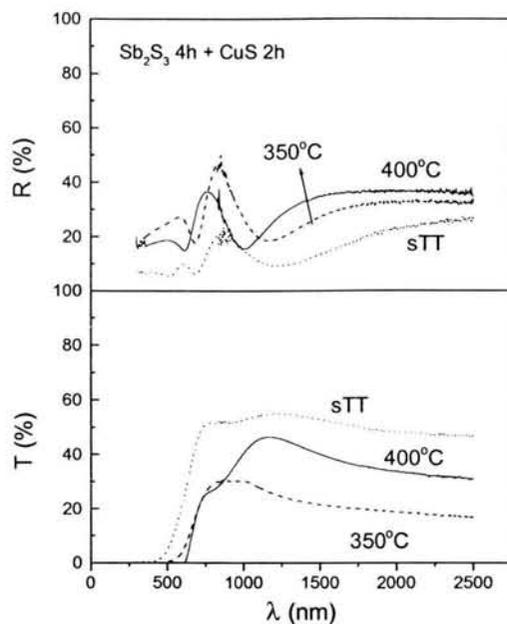


Figura IV. 7.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (4h) – CuS (2h) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas.

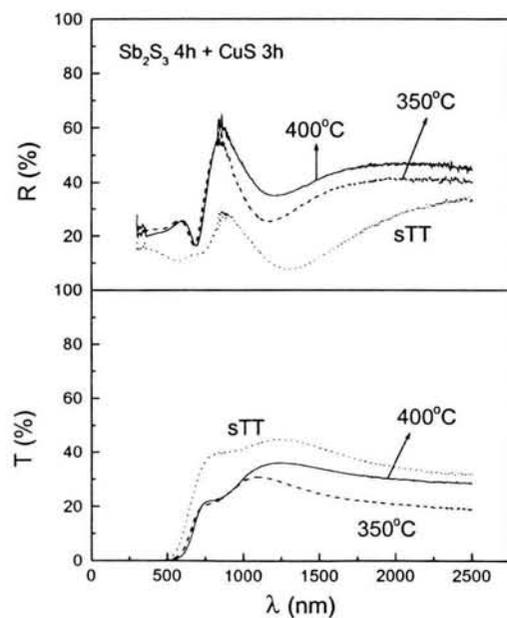


Figura IV. 8.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (4h) – CuS (3h) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas.

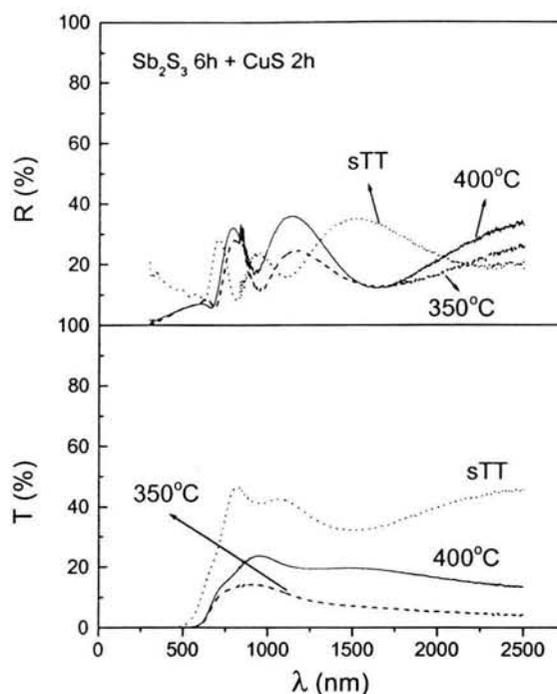


Figura IV. 9.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (6h) – CuS (2h) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante 1 h a 350 y 400°C.

La evolución de la transmitancia y la reflectancia para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (4h + 4h)-CuS (2h) sin tratamiento térmico y horneadas a 350 y 400°C en una atmósfera de  $\text{N}_2$  a 50 mTorr durante  $\frac{1}{2}$  h es mostrada en la figura IV.10. Es necesario hacer notar que la muestra horneada a 400°C corresponde al  $\text{CuSbS}_2$  por lo que los espectros de transmitancia y reflectancia mostrados son los de la película de  $\text{CuSbS}_2$ .

La figura IV.11. muestra el valor de la brecha de energía prohibida para la película delgada de  $\text{CuSbS}_2$ . Este valor es de 1.52 eV, correspondiendo con una longitud de onda de 816 nm. La gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción ( $\alpha^2$ ) en función de la energía de los fotones nos muestra una parte lineal, la cual indica que el material tiene una brecha de energía prohibida directa.

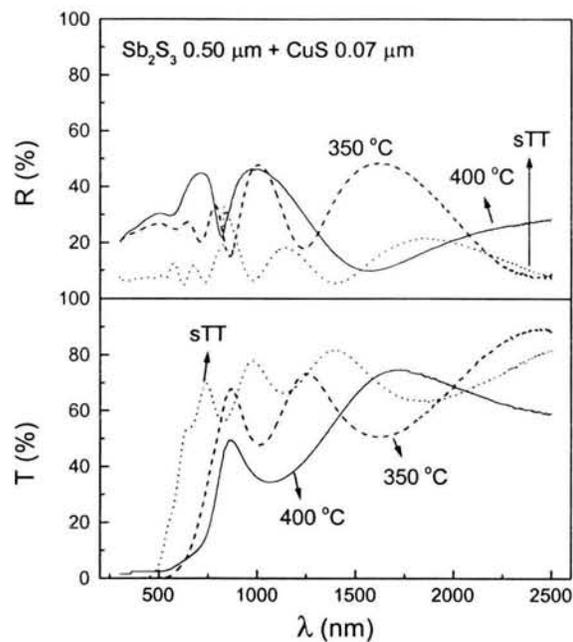


Figura IV. 10.- Espectros de T y R para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$  sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante  $\frac{1}{2}$  h a 350 y 400°C.

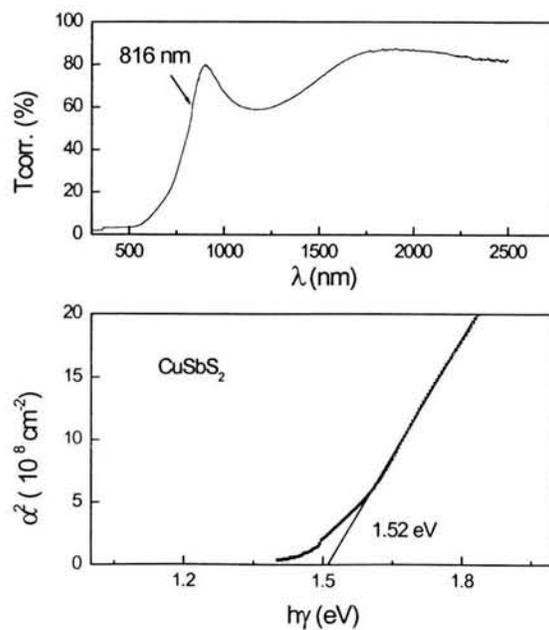


Figura IV. 11.- Espectro de transmitancia corregida ( $T_c$ ) y  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$  para la película de  $\text{CuSbS}_2$ .

En la literatura se reporta que el valor de la brecha de energía prohibida directa para el  $\text{CuSbS}_2$  puede estar entre 0.2 y 1.0 eV [128]. Se analizó la existencia de otra brecha de energía prohibida para longitudes de onda mayores de 816 nm, o sea, para energías menores de 1.52 eV, no encontrándose otro borde de absorción óptica. También se verificó que no existiera una brecha de energía prohibida indirecta, graficándose la raíz cuadrada del coeficiente de absorción ( $\alpha^{1/2}$ ) en función de la energía de los fotones.

El aumento en el valor de la brecha de energía prohibida del  $\text{CuSbS}_2$  en comparación con los valores reportados en la literatura para monocristales podría deberse a efectos de confinamiento debido al pequeño tamaño de los cristales (20 nm), así como al método de crecimiento empleado para obtenerlo. Es bien sabido que las propiedades de los materiales crecidos como películas delgadas dependen de los métodos y vías usadas para su obtención. Otro aspecto que también es bien conocido es que las propiedades de un material en forma de película delgada varían de las reportadas para el mismo material en forma volumétrica.

Los valores de la brecha de energía prohibida para las muestras variando las cantidades relativas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y de  $\text{CuS}$  horneadas durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno a 50 mTorr a las temperaturas de 350 y 400°C se reportan en la tabla IV.2.

Tabla IV. 2.- Valores de la brecha de energía prohibida directa para las muestras horneadas durante 1 h.

Muestra	$E_g$ (eV) a 350°C	$E_g$ (eV) a 400°C
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (2h) + $\text{CuS}$ (2h)	1.67	1.60
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + $\text{CuS}$ (1h)	1.82	1.58
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + $\text{CuS}$ (2h)	1.64	1.60
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + $\text{CuS}$ (3h)	1.76	1.60
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (6h) + $\text{CuS}$ (2h)	1.81	1.75
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h+4h) + $\text{CuS}$ (2h) (TT ½ h)	1.64	1.52

De la tabla IV.2. se observa que en todos los casos disminuye el valor de la brecha de energía prohibida cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico, lo cual podría deberse a un aumento en la cristalinidad. Es necesario aclarar que no estamos reportando los valores de la brecha de energía prohibida de una fase específica, sino que estamos reportando los valores que corresponden a la película obtenida; solamente en el caso de la formación del  $\text{CuSbS}_2$ , es que reportamos las propiedades de ese compuesto específico.

#### *Caracterización eléctrica*

La figura IV.12. muestra la fotorrespuesta de la multicapa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (0.50  $\mu\text{m}$ ) -  $\text{CuS}$  (0.07  $\mu\text{m}$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneada a 350 y 400°C durante ½ h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr. La muestra horneada a 400°C es la que corresponde con la conversión total a  $\text{CuSbS}_2$ . Se observa un aumento de la conductividad a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico post depósito. Para el caso de la película de  $\text{CuSbS}_2$  se tiene una ligera fotorrespuesta. La resistividad en oscuridad es de 35  $\Omega\text{cm}$ , valor muy cercano al reportado para la literatura [114]. La prueba de la punta caliente (ver capítulo I, epígrafe I.1.) confirma la conductividad tipo  $p$  del material, lo cual corresponde con lo reportado en las referencias [114 y 117].

Las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$  horneadas a 400°C son las que presentan mayor cristalinidad, como se puede apreciar de los resultados de difracción de rayos X; además los valores de la brecha de energía prohibida son menores para esta temperatura de tratamiento térmico, lo cual sugiere que para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos la temperatura de 400°C es la más adecuada. Teniendo en cuenta estos resultados se presentan en la tabla IV.3. los valores de resistencia superficial en oscuridad de dichas multicapas

Los valores de resistencia superficial que se obtienen para las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{CuS}$  horneadas a 400°C son altos, lo cual podría deberse a que están predominando las propiedades eléctricas del  $\text{CuS}$ , aún cuando éste se presente en cantidades muy pequeñas (película muy delgada superficial) que no son detectables por difracción por rayos X. Las

películas de CuS se convierten a  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  y  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  cuando son horneadas en vacío durante 1h a 300 y 400°C, respectivamente [129]. Estas películas son semiconductores tipo *p* y poseen una brecha de energía prohibida indirecta de 1.55 y 1.4 eV para el  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  y  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , respectivamente. Su conductividad es de aproximadamente  $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Teniendo en cuenta los altos valores de conductividad y la posibilidad de que pudiera existir una capa superficial de  $\text{Cu}_x\text{S}$  que estuviera influyendo en las propiedades eléctricas, a la multicapa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (4h) – CuS (2h) se le realizó un ataque químico en una solución de HCl 0.001 M durante 20 min. Estos resultados se muestran en la figura IV.13.

Como se observa de la figura IV.13. la corriente disminuye cuando se somete la muestra a un ataque químico. De una resistencia superficial de  $3.1 \cdot 10^4 \Omega$  antes del ataque químico pasa a una resistencia de  $4.3 \cdot 10^5 \Omega$  después del ataque químico. Este resultado

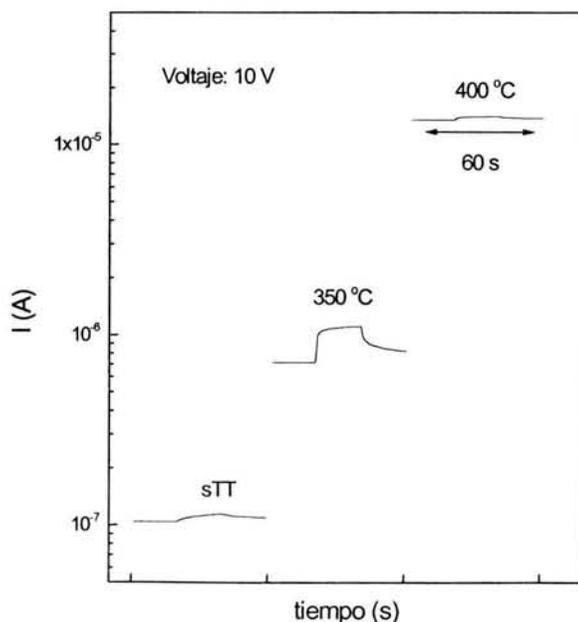


Figura IV. 12.- Fotocorriente para las muestras de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (0.50  $\mu\text{m}$ ) - CuS (0.07  $\mu\text{m}$ ) sin tratamiento térmico (sTT) y horneadas durante  $\frac{1}{2}$  h a 350 y 400°C.

Tabla IV. 3.- Valores de resistencia superficial para las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -CuS horneadas durante 1 h a  $400^\circ\text{C}$ .

Muestra	$R_{\text{superficial}} (10^4 \Omega)$
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (2h) + CuS (2h)	4.1
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + CuS (1h)	2.5
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + CuS (2h)	3.4
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (4h) + CuS (3h)	7.1
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (6h) + CuS (2h)	7.7

sugiere que la capa superficial tiene una conductividad más alta que el resto de la película. Conociendo que el  $\text{Cu}_x\text{S}$  presenta una alta conductividad, se concluye que se forma una capa muy delgada de  $\text{Cu}_x\text{S}$  en la superficie de la muestra.

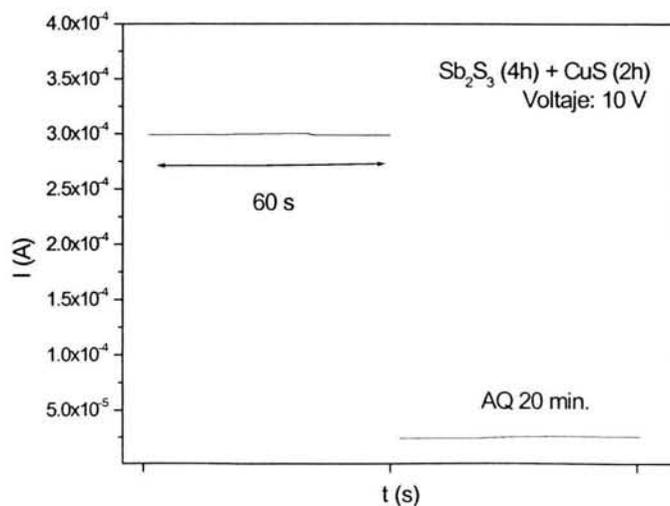


Figura IV. 13.- Valores de la fotorrespuesta de las muestras  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (4h) – CuS (2h) horneadas durante 1 h a  $400^\circ\text{C}$  antes y después del ataque químico (AQ) durante 20 min. en una solución de HCl 0.001 M.

### IV.3.- Películas de selenuro de antimonio combinadas con sulfuro de cobre

#### IV.3.1.- Detalles Experimentales

##### IV.3.1.1.- Materiales empleados

##### *Reactivos químicos*

Para la obtención de las películas de selenuro de antimonio se utilizaron los mismos reactivos descritos en el capítulo II, epígrafe II.2.1.1 y para el CuS, los descritos anteriormente en este capítulo.

##### IV.3.1.2.- Depósito químico de las películas

Para la obtención del selenuro de antimonio se utilizó la fórmula #2 (tartrato de antimonio y potasio como fuente de Sb), descrita en el capítulo II, epígrafe II.2.2.2. Una vez que se tiene listo este baño, se introducen los sustratos de vidrio. A las 3 h se retiran las muestras. A continuación y después de haber limpiado y secado las películas, éstas se introducen en el baño de CuS (ver epígrafe IV.2.1.2). El CuS se deja crecer a 70°C durante 1, 2 y 3 h y a 35°C durante 15, 30, 60 y 120 min. Al finalizar los tiempos de crecimiento se retiran las multicapas de selenuro de antimonio con CuS y se enjuagan y se secan, siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente.

##### IV.3.1.3.- Horneado de las películas

Las películas se someten a tratamiento térmico de manera similar a como se realiza para las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS (epígrafe IV.2.1.3.).

##### IV.3.1.4.- Caracterización

Las caracterizaciones realizadas a las multicapas de selenuro de antimonio con CuS, así como los equipos utilizados, son los mismos que se describen en el capítulo II para el sulfuro de antimonio (epígrafe II.1.2.4).

### IV.3.2.- Resultados y Discusión

#### Caracterización estructural

La figura IV.14. muestra un patrón de difracción de rayos X característico para las muestras de selenuro de antimonio con CuS (35°C) horneadas a 350°C durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno. Aquí hay que hacer notar que no existen diferencias significativas para los patrones de difracción de rayos X de las películas con 15, 30, 60 y 120 min. de tiempo de depósito del CuS. También se muestran los estándares para el  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  (permingeatite, JCPDS # 25-0263 ), el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (senarmontite, JCPDS # 05-0534) y el  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (digenite, JCPDS # 04-0861). Estas películas poseen pequeños espesores de sulfuro de cobre, por lo que prevalece presente el óxido de antimonio, proveniente de las películas de

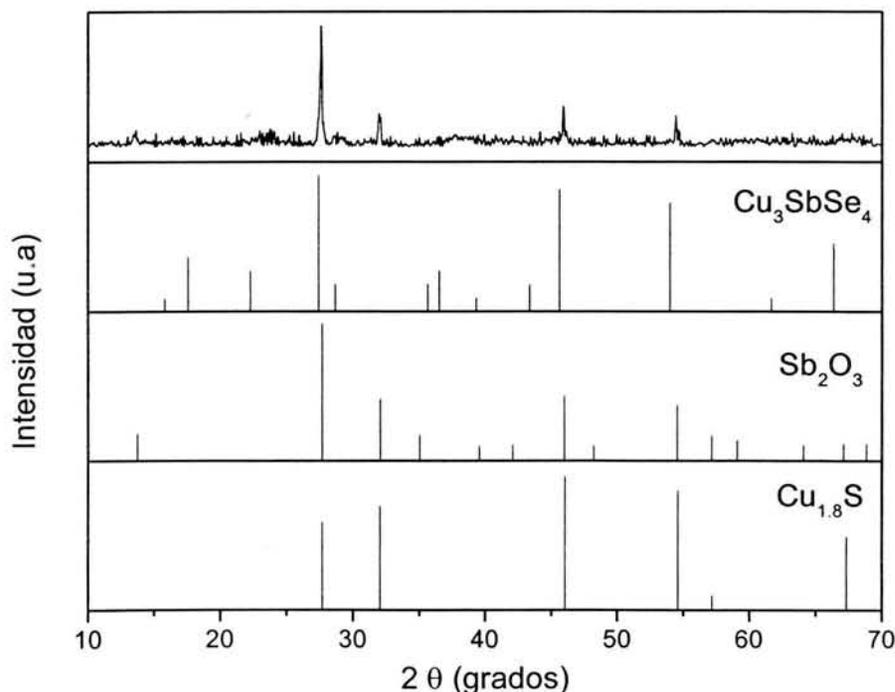


Figura IV. 14.- Difracción de rayos X para las muestras de selenuro de antimonio con CuS (35°C) horneadas a 350°C durante 1 h.

selenuro de antimonio. Los patrones de difracción de rayos X muestran un pico combinado alrededor de los 27.62 grados, lo que nos sugiere que pudiera estar presente una fase de  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

La figura IV.15. muestra un espectro característico para las muestras de selenuro de antimonio con  $\text{CuS}$  ( $70^\circ\text{C}$ ) horneadas a  $350^\circ\text{C}$  durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr. También se muestra el estándar del  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  (cobre antimonio sulfuro, JCPDS # 31-0450). Estas películas poseen mayor cantidad de  $\text{CuS}$  por lo que se produce la formación de  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Para las muestras con  $\text{CuS}$  crecido a  $70^\circ\text{C}$  no existe diferencia significativa entre los patrones de difracción de rayos X para las películas con 1, 2 y 3 h de crecimiento del  $\text{CuS}$ . El tamaño de grano es de 18 nm (calculado como el promedio para  $2\theta = 29.8$  y  $49.6$  grados).

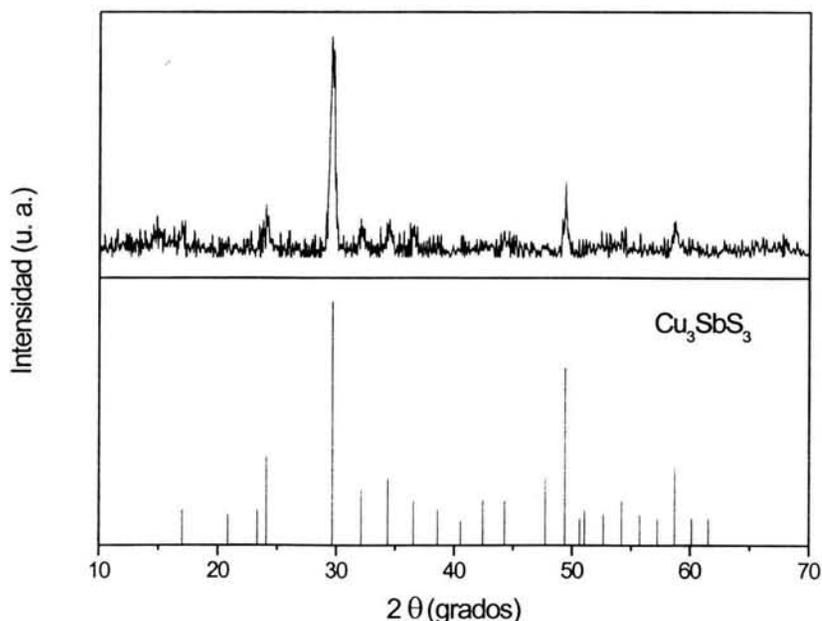


Figura IV. 15.- Difracción de rayos X para las muestras de selenuro de antimonio con- $\text{CuS}$  ( $70^\circ\text{C}$ ) horneadas a  $350^\circ\text{C}$  durante 1 h.

*Caracterización óptica*

Las figuras IV. 16 y IV.17. muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para las películas de selenuro de antimonio con CuS horneadas a 350°C durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mT. Se observa que la transmitancia disminuye a medida que es mayor el espesor de CuS. Para las películas con 15 min. a 1 h de CuS a 35°C se obtiene una transmitancia relativamente alta, mientras que con 1 y 2 h de CuS a 70°C, la transmitancia es relativamente baja.

La transmitancia corregida para las multicapas de selenuro de antimonio con CuS (70°C) con diferentes tiempos de depósito del CuS y horneadas a 350°C durante 1 h en una

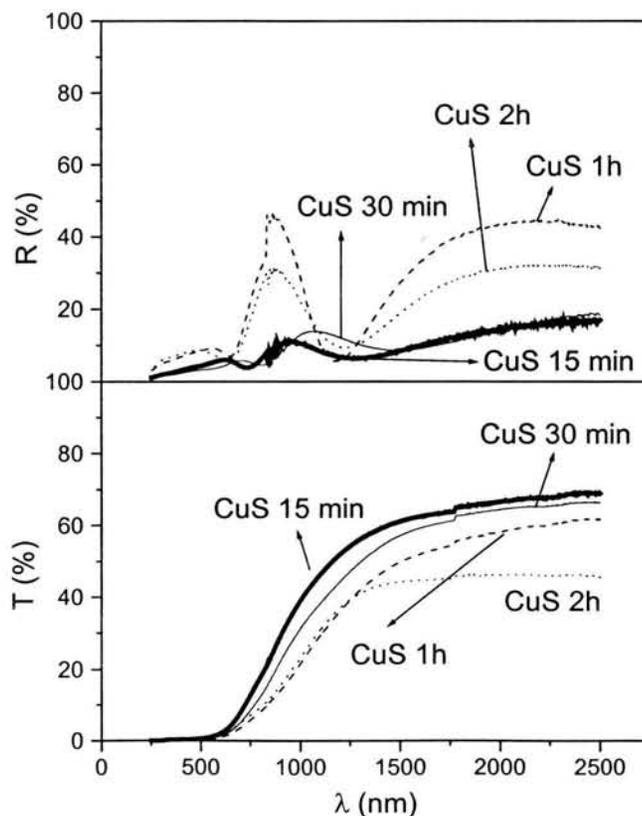


Figura IV. 16.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio con CuS (35°C) horneadas a 350°C durante 1 h.

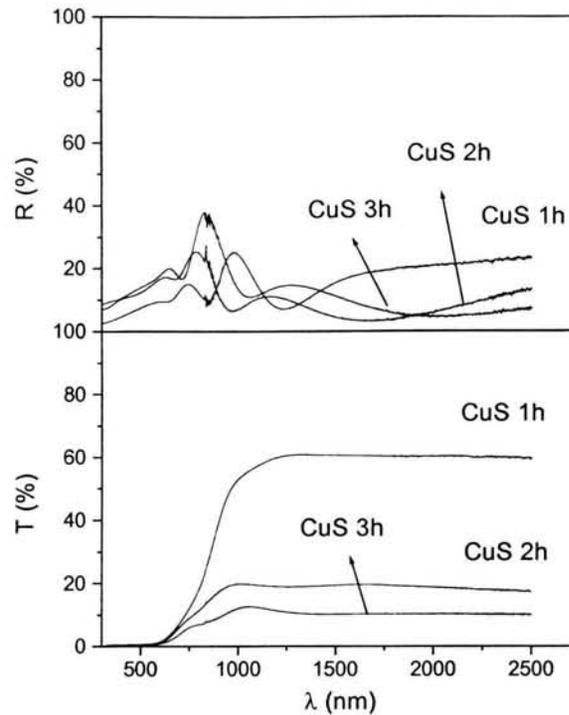


Figura IV. 17.- Espectros de transmitancia y reflectancia para las muestras de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas a 350°C durante 1 h.

atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr se presenta en la figura IV.18. La figura IV.19. muestra la raíz cuadrada del coeficiente de absorción en función de la energía de los fotones incidentes para la película selenuro de antimonio con CuS (1 h, 70°C) horneada a 350°C durante 1 h en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr. Para las muestras se obtienen dos líneas rectas de la raíz cuadrada del coeficiente de absorción, correspondientes a la absorción y emisión del fonón, respectivamente, por lo que se obtiene una brecha de energía prohibida indirecta. La tabla IV.4 muestra los valores de la brecha de energía prohibida indirecta.

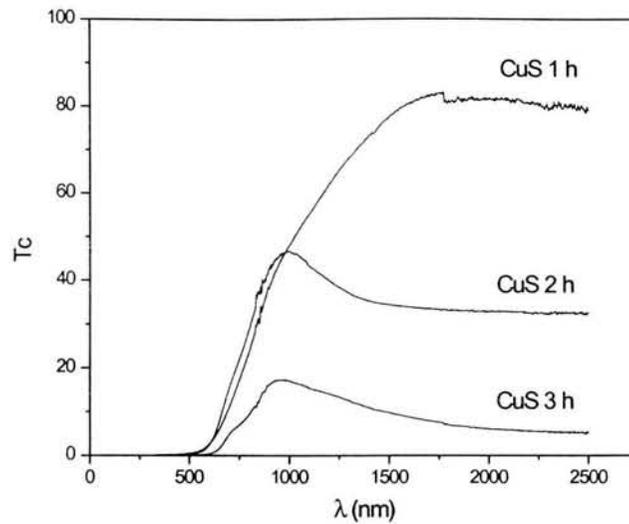


Figura IV. 18.- Transmitancia corregida para las multicapas de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas a 350°C durante 1 h.

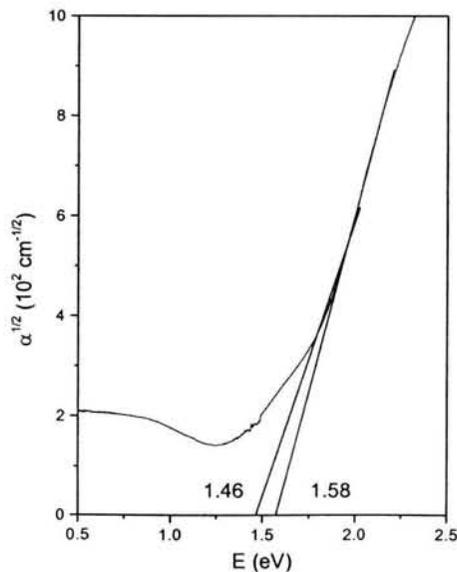


Figura IV. 19.- Raíz cuadrada del coeficiente de absorción ( $\alpha^{1/2}$ ) vs. energía de los fotones para las muestras de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas a 350°C durante 1 h ( $E_g = 1.55 \text{ eV}$ ).

Tabla IV. 4.- Valores de la brecha de energía prohibida indirecta para las películas de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas a 350°C.

Películas	Eg (eV)
selenuro de antimonio + CuS 1 h	1.52
selenuro de antimonio + CuS 2 h	1.51
selenuro de antimonio + CuS 3 h	1.51

De la tabla IV.4. se observa que la brecha de energía prohibida cae dentro del intervalo útil para utilizar como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas. Además obtenemos que  $E_g$  no varía con el espesor de CuS. Este último resultado es importante ya que nos permite variar los espesores relativos de ambos materiales mientras su brecha óptica se mantiene constante. Esto nos permitiría, en celdas solares, optimizar los espesores de las capas sin afectar la propiedad óptica fundamental del absorbedor.

#### *Caracterización eléctrica*

La figura IV.20. muestra las curvas de fotocorriente para las películas de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas durante 1 h a una temperatura de 350°C en una atmósfera de nitrógeno con una presión de 50 mTorr. En la tabla IV.5. se reportan los valores calculados de la resistencia superficial en oscuridad.

A medida que se incrementa el espesor del CuS, el valor de la resistencia superficial aumenta. Este resultado puede deberse a la presencia de una capa superficial de  $Cu_xS$ , debido al exceso de sulfuro de cobre. Suponiendo que para la película con 1 h de CuS no se forma una capa superficial de este compuesto, se calcula la conductividad, obteniéndose un valor de  $5.0 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente igual a la del  $CuSbS_2$  ( $2.9 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

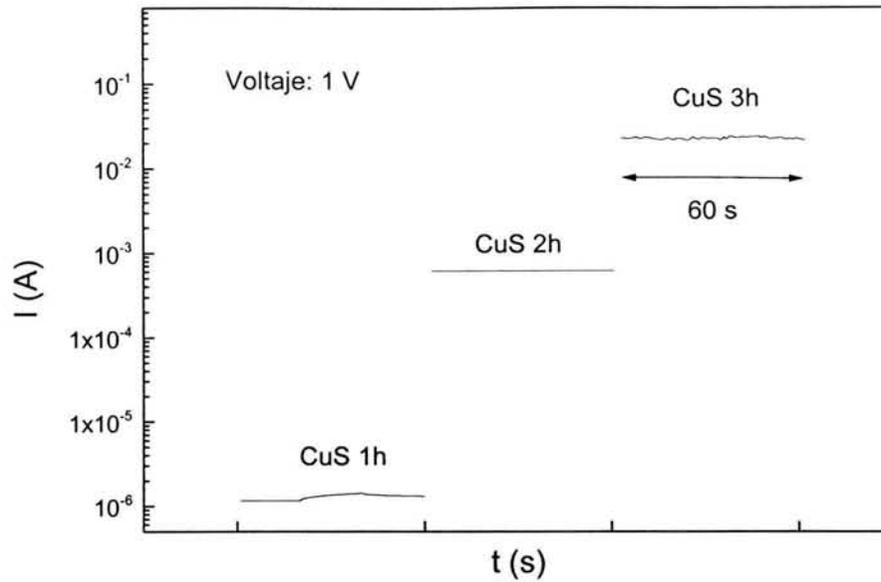


Figura IV. 20.- Fotocorriente para las muestras de selenuro de antimonio con CuS horneadas a 350°C durante 1 h.

Tabla IV. 5.- Valores de conductividad para las películas de selenuro de antimonio con CuS (70°C) horneadas a 350°C durante 1 h.

Película	$R_{\text{superficial}} (\Omega)$
selenuro de antimonio + CuS 1 h	$9.0 \cdot 10^7$
selenuro de antimonio + CuS 2 h	$2.0 \cdot 10^5$
selenuro de antimonio + CuS 3 h	50

#### IV.4.- Aplicación de la película de $\text{CuSbS}_2$ como material absorbedor en celdas solares

El  $\text{CuSbS}_2$  reportado en este capítulo cumple con el valor de la brecha de energía prohibida requerida para producir un alto voltaje a circuito abierto cuando se utiliza como material absorbedor en una celda solar de heterounión. La brecha de energía prohibida, de 1.52 eV, es aproximadamente igual a la de  $\text{Cu}(\text{Ga}/\text{In})(\text{S}/\text{Se})_2$ , materiales que se han utilizado actualmente en celdas solares de alta eficiencia [130]. El objetivo de este trabajo es verificar la aplicación del  $\text{CuSbS}_2$ , obtenido previamente, como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas.

Para formar la heterounión se utilizó como material ventana el sulfuro de cadmio. El CdS es un compuesto que se ha utilizado desde hace varios años en diferentes estructuras. Britt y Ferekides reportaron en 1993 una celda solar de CdS/CdTe con 15.8 % de eficiencia [131], en donde el CdS se obtuvo por la técnica de depósito químico. Además, la conversión de este compuesto a tipo n se logra de manera relativamente fácil mediante la evaporación de una película delgada de indio y el posterior tratamiento térmico [14].

Para la obtención de la celda solar se propone la realización de una estructura de tipo p-i-n, como:



formada a partir de:



En la figura IV.21. se representa el diagrama de bandas propuesto para la estructura fotovoltaica  $\text{CdS:In} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuSbS}_2$ . No se representa la unión entre las bandas ya que no se conoce la naturaleza de los estados electrónicos superficiales en la interfaz. La figura IV.22. muestra el diagrama propuesto para la celda solar  $\text{CdS:In} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuSbS}_2$ .

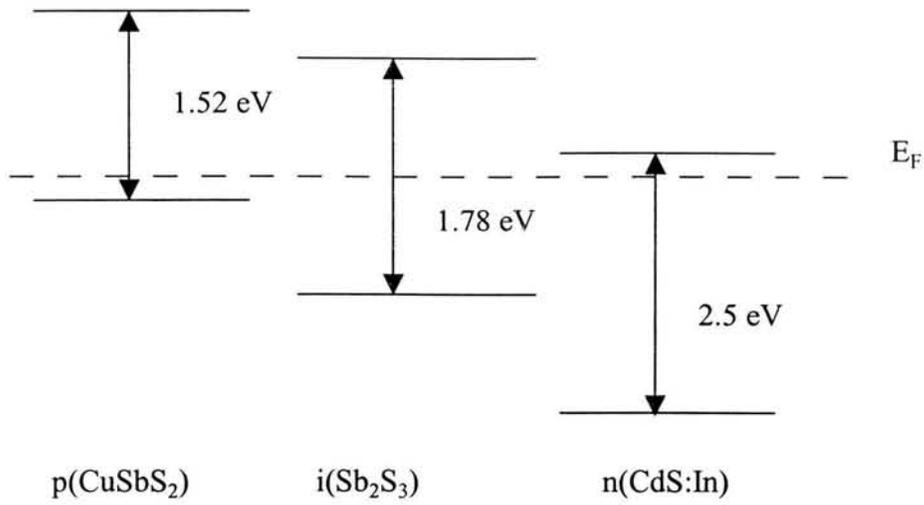


Figura IV. 21.- Diagrama de bandas para la celda solar CdS:In – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – CuSbS<sub>2</sub>.

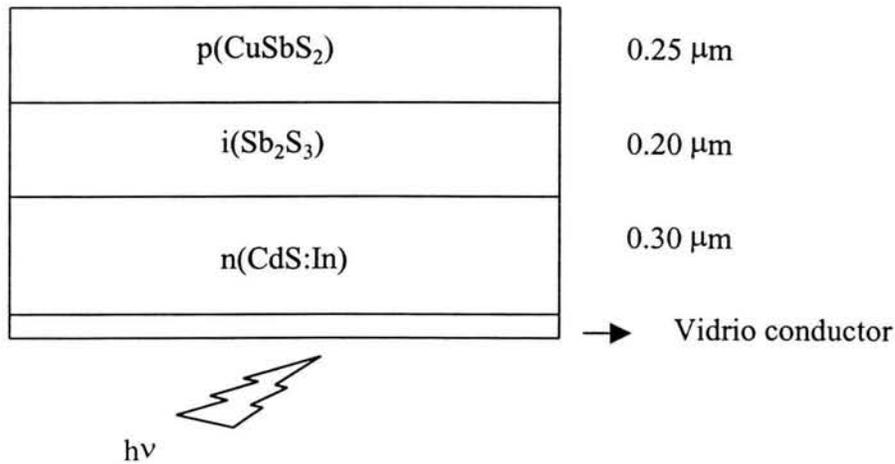


Figura IV. 22.- Diagrama para la celda solar CdS:In – Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – CuSbS<sub>2</sub>.

#### IV.4.1.- Detalles Experimentales

##### IV.4.1.1.- Materiales empleados

Para la obtención del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se utilizaron los reactivos mencionados en el capítulo II. Para el  $\text{CuS}$  se utilizan los mencionados anteriormente en este capítulo.

Para la obtención del  $\text{CdS}$  se empleó el nitrato de cadmio tetra hidratado ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo analítico Baker (99.0% de pureza), citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), reactivo Monterrey (99.0% de pureza), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 30%, reactivo Baker (28.0-30.0% de pureza) y tiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ), reactivo Producto Químico Monterrey (99.0% de pureza).

##### IV.4.1.2.- Obtención de la estructura fotovoltaica

Se realizaron varias heterouniones con el diseño siguiente: vidrio conductor –  $\text{CdS}:\text{In}$  –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  –  $\text{CuSbS}_2$ . Se varió el espesor de la capa de  $\text{CdS}$ , ya que inicialmente se presentaba cortocircuito. Se determinó realizar un tratamiento térmico después de depositar la primera capa de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con el objetivo de aumentar el tamaño de grano del material, ya que con esto se trata de evitar la difusión interfacial de los iones de  $\text{Cu}^+$ , proveniente de la película de  $\text{Cu}_x\text{S}$ , hacia la capa intrínseca. Este fenómeno fue la causa del fracaso de las celdas solares del tipo  $\text{Cu}_x\text{S} - \text{CdS}$  [4]. Con este mismo objetivo fue que finalmente se decidió depositar el  $\text{CuS}$  con un espesor menor a  $0.07 \mu\text{m}$ , que fue el encontrado como óptimo para la formación del  $\text{CuSbS}_2$ , ya que con esto se logra evitar el exceso de  $\text{CuS}$ , de forma que no exista tal difusión, sin sacrificar las propiedades del ternario.

También se realizaron pruebas utilizando el siguiente diseño: molibdeno –  $\text{CuS}$  –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  –  $\text{CdS}$ , pero se desprendía la estructura al depositar  $\text{CdS}$ . El baño de  $\text{CdS}$  está compuesto por nitrato de cadmio, citrato de sodio, amoníaco y tiourea. Creemos que el citrato es el que está haciendo que se desprenda el  $\text{Mo}$ .

Después de varias pruebas se llegó a la siguiente estructura, mediante el depósito secuencial de todos los componentes:

Vidrio conductor + In (15 mg) + CdS 6h + CdS 6h + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 4h + TT 300°C + Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 4h + CuS 1h + TT 350°C

El vidrio conductor es un vidrio comercial marca REFLECTA con una resistencia de cuadro de 25  $\Omega$ , fabricado por Vidrio Plano de México, S. A. de C. V. (Monterrey, México). El vidrio conductor consta de una película de SnO<sub>2</sub>:F de 500 nm, la cual se obtiene comúnmente por rocío pirolítico a 500°C. El In se depositó por evaporación siguiendo la técnica descrita en el capítulo III. El CdS se creció por depósito químico mediante la fórmula descrita seguidamente. El Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se obtuvo como se describió en el capítulo II y finalmente el CuS de manera similar a como se reportó previamente en este capítulo. Los tratamientos térmicos se realizaron durante 1 h en un horno al que se le hace un vacío de 10 mTorr y después se le hace pasar una atmósfera de N<sub>2</sub> con una presión de 50 mTorr.

#### *Depósito químico de CdS*

Para la preparación del baño de CdS se mezclan 30 ml de nitrato de cadmio 0.1 M con 12 ml de citrato de sodio 1 M. Posteriormente se le adicionan 8 ml de hidróxido de amonio 4 M y 10 ml de tiourea 1 M. Finalmente se completa a 100 ml con agua destilada. La temperatura de depósito es de 60°C. El espesor de la película crecida sobre vidrio durante 6 h es de 0.15  $\mu\text{m}$  [132].

#### IV.4.1.3.- Caracterización

A las estructuras fotovoltaicas obtenidas se les midió la característica I-V en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Para la iluminación de las celdas se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno, acoplada al sistema de medición.

#### IV.4.2.- Resultados y Discusión

La figura IV.23. muestra la característica I-V bajo una iluminación de  $1 \text{ kW/m}^2$  para la celda solar  $\text{CdS:In} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuSbS}_2$ . Las mediciones de la celda se hicieron en un área de  $3.14 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ . Los parámetros principales obtenidos para la celda fueron: voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), 345 mV, densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ),  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ , voltaje y densidad de corriente en el punto de máxima potencia ( $V_m$  y  $J_m$ ), 200 mV y  $0.1 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente. Estos valores dan un factor de llenado (FF) de 0.3.

El valor de la eficiencia de la celda obtenida no se reporta por ser mucho menor que 1%, no obstante, se obtiene un valor adecuado de voltaje a circuito abierto, 345 mV. El valor tan bajo de la corriente de cortocircuito,  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ , es el componente que nos está afectando en la eficiencia de la estructura. Un valor aceptable para  $J_{sc}$  tendría que ser mayor a  $1 \text{ mA/cm}^2$ .

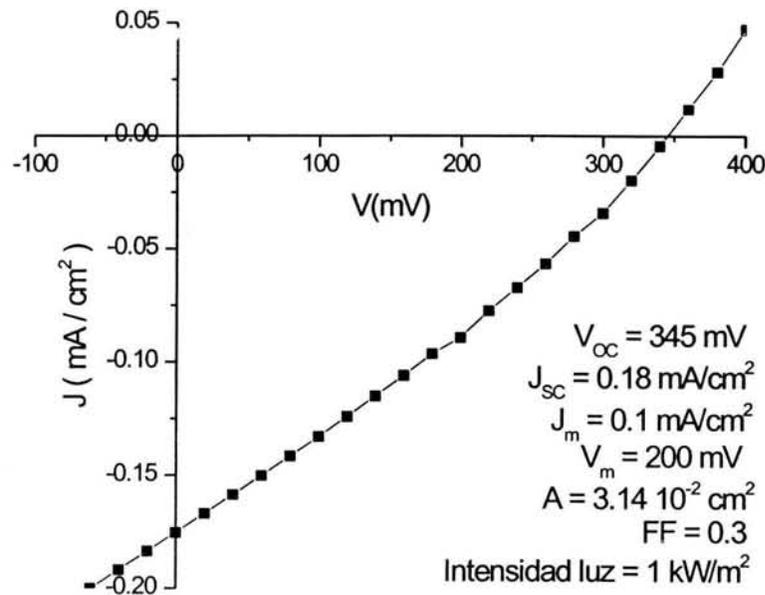


Figura IV. 23.- Característica I-V de la celda solar  $\text{CdS:In} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuSbS}_2$ .

El valor de la corriente de cortocircuito se ve afectado fundamentalmente por tres factores. El primero es que la generación de portadores sea baja. Esto puede ser debido a que no llegue suficiente luz a toda las capas de la celda. En el caso específico de la celda que reportamos pudiera ser que no esté llegando suficiente luz al  $\text{CuSbS}_2$ . Para resolver esto es necesario optimizar los espesores del material ventana y del material intrínseco con respecto al absorbedor. El segundo factor es que existan muchos estados en las interfaces que provoquen una recombinación alta y por tanto la pérdida de portadores. Para mejorar este aspecto se pudiera realizar un ataque a la superficie de cada material antes de depositar la siguiente capa para eliminar los estados superficiales debido a las impurezas del ambiente. El tercer factor es el tiempo de vida de los portadores minoritarios de cada material; si éste es muy pequeño, los portadores se recombinan antes de poder ser recolectados. El tiempo de vida de los portadores es inversamente proporcional al tamaño de grano. Si el tamaño de grano es pequeño, aumenta la resistencia en serie de la celda. Por esto se hace necesario realizar tratamiento térmicos post-depósitos que aumenten el tamaño de grano. Una solución podría ser disminuir la temperatura y aumentar los tiempos de horneado.

#### IV.5.- Conclusiones del capítulo

En este capítulo se muestra que es posible obtener películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  a través del horneado a  $400^\circ\text{C}$  durante 1/2h en una atmósfera de nitrógeno a 50 mTorr de películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.50\ \mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  ( $0.07\ \mu\text{m}$ ) crecidas por la técnica de depósito químico. Este material presenta una brecha de energía prohibida de 1.52 eV lo que lo hace factible para su uso como material absorbedor en celdas solares. La formación del compuesto ternario ocurre a través de una reacción en estado sólido entre ambas películas. La desviación de la estequiometría conduce a la formación de otro compuesto ternario del sistema Cu-Sb-S o a la presencia de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  o  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  en exceso en la capa. Las propiedades ópticas de las películas obtenidas variando las cantidades relativas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{CuS}$  muestran que las brechas de energía prohibida se encuentran, al igual que el  $\text{CuSbS}_2$ , en el intervalo requerido para su aplicación como materiales absorbedores en estructuras fotovoltaicas, por lo que cualquiera de las películas obtenidas pueden ser utilizadas para tal fin. La presencia de una película superficial de  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , podría servir para aplicaciones en celdas solares como capa  $p^+$ .

De acuerdo a los resultados obtenidos de combinar películas de selenuro de antimonio con  $\text{CuS}$ , la multicapa formada cuando el  $\text{CuS}$  se crece a  $70^\circ\text{C}$  durante 1 h presenta propiedades adecuadas para ser utilizada como material absorbedor en celdas solares ( $E_g = 1.52\ \text{eV}$  y  $\sigma = 5 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Las demás películas donde el  $\text{CuS}$  se crece a  $70^\circ\text{C}$ , presentan exceso de este compuesto por lo que se crea una capa superficial altamente conductiva que podría utilizarse como capa  $p^+$  en las estructuras fotovoltaicas.

Se obtuvo una celda solar tipo p-i-n;  $\text{CdS:In} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuSbS}_2$ . Con esto se verificó la aplicación del  $\text{CuSbS}_2$  como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas. El dispositivo obtenido posee un voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 345 mV y una densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de  $0.18\ \text{mA/cm}^2$ . El valor de  $V_{oc}$  es aceptable, mientras que el de  $J_{sc}$  es bastante bajo. El valor de  $J_{sc}$  podría ser incrementado si se disminuye la resistencia en serie de la celda y para esto es necesario buscar mecanismos que nos permitan aumentar el tamaño de grano de las diferentes capas que componen la estructura.

Se hace imprescindible encontrar tratamientos térmicos post depósitos más eficientes que nos lleven a obtener los tamaños de grano deseados. Además, para obtener eficiencias razonables es importante optimizar los espesores de cada una de las películas que conforman el dispositivo.

## **CONCLUSIONES GENERALES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO**

### **Las conclusiones generales de la tesis son:**

- Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por depósito químico. Se realizaron multidepositos obteniéndose un aumento del tamaño de grano de 159 a 363 Å para un depósito simple y un triple depósito, respectivamente. Los valores de la brecha de energía prohibida directa y conductividad no varían significativamente y son de aproximadamente 1.7 eV y  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Los espesores varían entre 0.24 y 0.62  $\mu\text{m}$ , para un depósito simple y un triple depósito, respectivamente.
- Se obtuvieron películas delgadas de selenuro de antimonio por depósito químico. Se utilizaron dos fórmulas diferentes, la primera utilizando cloruro de antimonio, citrato de sodio, hidróxido de amonio y selenosulfato de sodio y la segunda, trietanolamina, tartrato de antimonio y potasio, hidróxido de amonio y selenosulfato de sodio. Se obtuvo que el crecimiento es más rápido cuando se utiliza cloruro de antimonio y citrato de sodio. Los espesores máximos fueron de 0.65 y 0.40  $\mu\text{m}$  para la primera y segunda fórmulas, respectivamente. Según las concentraciones de las soluciones utilizadas y la temperatura de depósito para espesores mayores que los reportados se comienza a obtener cristales en la superficie de las muestras y se llega a desprender la película. En las películas horneadas con una atmósfera de nitrógeno se obtiene la presencia de picos de difracción correspondientes a  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; el horneado en una atmósfera de selenio durante 15 min. a 300°C propicia el proceso de recristalización de la fase de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .
- Se obtuvieron variaciones en la brecha de energía prohibida entre 0.29 y 1.76 eV y en la conductividad entre  $10^{-5}$  y  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  variando la cantidad de In evaporado

en las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}$ , donde este último fue evaporado sobre sustratos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  previamente crecido por depósito químico y posteriormente sometido a tratamiento térmico.

- Se obtuvo la formación de  $\text{InSb}$ , horneando en una atmósfera de nitrógeno a  $300^\circ\text{C}$  durante 1 h la multicapa formada por  $\text{Sb}_2\text{S}_3(0.24 \mu\text{m}) - \text{In}$  (20 mg), este último evaporado sobre sustratos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  crecido por depósito químico, obteniéndose una brecha de energía prohibida de 0.29 eV y una conductividad de  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .
- Se realizó un estudio en profundidad de concentración atómica para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{In}$ , obteniéndose que para cantidades de In de menos de 15 mg, la difusión de éste en todo el espesor de la muestra no es homogénea, prevaleciendo en la superficie. Para las películas con 20 mg de In, la distribución de In y Sb es homogénea en todo el volumen.
- Se obtuvo  $\text{CuSbS}_2$  al hornear en una atmósfera de nitrógeno durante  $\frac{1}{2}$  h a  $400^\circ\text{C}$  la multicapa  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ( $0.50 \mu\text{m}$ ) –  $\text{CuS}$  ( $0.07 \mu\text{m}$ ), ambas crecidas por depósito químico. Este material presenta una brecha de energía prohibida directa de 1.5 eV y una conductividad de  $0.03 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , lo cual lo sitúa como un compuesto favorable para ser utilizado como material absorbedor en celdas solares.
- Se obtuvieron multicapas formadas por la combinación de selenuro de antimonio y  $\text{CuS}$ . Las películas donde el  $\text{CuS}$  se crece a  $70^\circ\text{C}$  durante 1 h presentan características adecuadas para ser utilizada como material absorbedor en celdas solares de película delgada: brecha de energía prohibida ( $E_g = 1.52 \text{ eV}$ ) y conductividad ( $\sigma = 5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ).
- Se obtuvo una estructura fotovoltaica donde se utilizó como material absorbedor el  $\text{CuSbS}_2$  desarrollado previamente y como material ventana  $\text{CdS}$ , obteniéndose un voltaje a circuito abierto de 345 mV y una corriente de corto circuito de  $0.18 \text{ mA/cm}^2$ .

**Las sugerencias para trabajo futuro son:**

- Realizar un estudio más profundo del  $\text{CuSbS}_2$  en cuanto a concentración de portadores, movilidad, tiempo de vida, niveles de impurezas, que nos permita un conocimiento más amplio sobre el material absorbedor.
- Optimizar las fórmulas para la obtención de las películas delgadas de selenuro de antimonio variando la concentración de las soluciones, la temperatura del depósito y las condiciones de los tratamientos térmicos postdepósito para evitar la formación de óxido, la formación de cristales y poder aumentar los espesores.
- Realizar un tratamiento térmico previo, en una atmósfera de selenio a las películas de selenuro de antimonio y después combinar con  $\text{CuS}$  y analizar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.
- Realizar un estudio de composición en función del espesor para los materiales obtenidos por interdifusión de las películas delgadas  $\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuS}$ .
- Optimizar la estructura fotovoltaica obtenida utilizando como material absorbedor el  $\text{CuSbS}_2$  previamente desarrollado, enfocándose en aumentar la corriente de corto circuito, mediante el aumento del tamaño de grano y la optimización del espesor de las películas que conforman la estructura.
- Sustitución del  $\text{CdS}:\text{In}$  por  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnS}$ , en la celda solar desarrollada. Estos materiales están reportados en la literatura como semiconductores tipo *n* con brecha de energía prohibida de más de 2.0 eV.

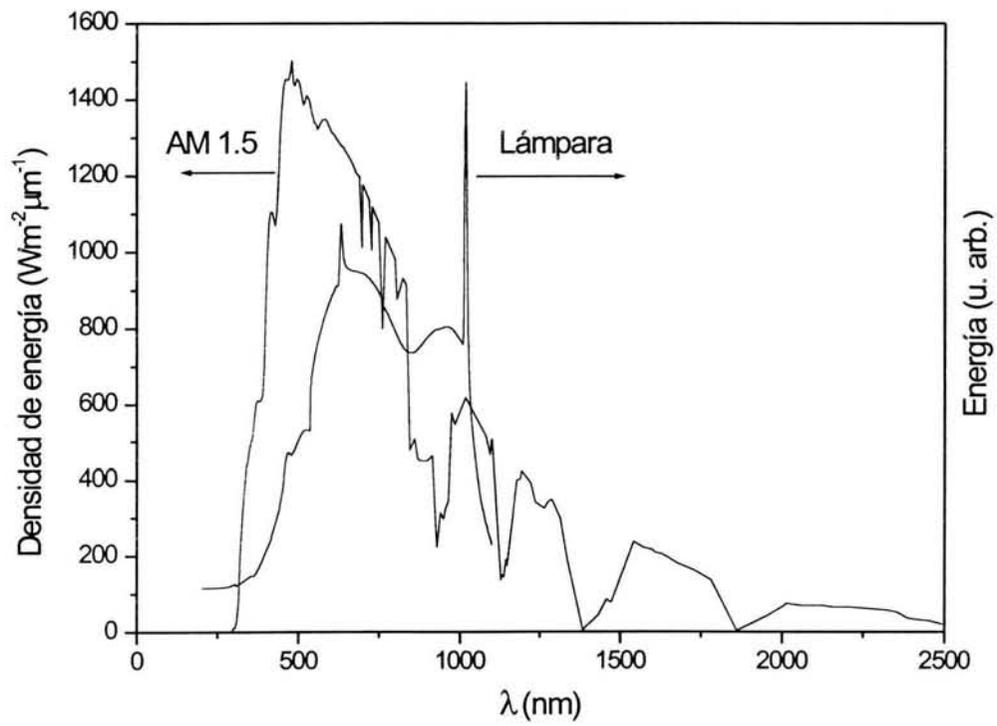
## Apéndice A

*Toxicidad, abundancia y producción de los elementos que componen las películas delgadas de las celdas solares más comunes ( CdTe y CuInS(Se)<sub>2</sub> como material absorbedor) y de la propuesta en este trabajo ( CuSbS<sub>2</sub> como absorbedor) [133 y 134].*

Elemento	Toxicidad	Abundancia en superficie tierra/mar (p.p.m.) +25X	Producción (Toneladas/año)
Sb	Tóxico	0.2/0.3x10 <sup>-3</sup>	53000
Cu	No es muy tóxico	50/~10 <sup>-5</sup>	>7x10 <sup>5</sup>
Cd	Tóxico, cancerígeno	0.11/~400	14000
S	No tóxico	260/870	54x10 <sup>6</sup>
Te	Cancerígeno	0.005/10 <sup>-7</sup>	215
Se	Cancerígeno	0.05/10 <sup>-7</sup>	1650
In	Causa malformaciones en fetos	0.049/10 <sup>-7</sup>	75

## Apéndice B

*Espectro de radiación de la lámpara de halógeno-tungsteno y densidad de energía del espectro solar para AM 1.5.*



## Apéndice C

*Cálculo de la cantidad de indio necesaria a partir de una cierta cantidad de sulfuro de antimonio para obtener la conversión total a antimonuro de indio*

Supongamos que partimos de un espesor de  $0.2 \mu\text{m}$  para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , podemos calcular el número de moles de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como:

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{m_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}, \quad (1)$$

donde:  $m$  es la masa en gramos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $M$  es la masa molar de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Sabiendo que la densidad es igual a la masa entre el volumen,  $\rho = \frac{m}{V}$ , por lo que  $m = \rho * V$ , entonces el número de moles queda como:

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{\rho_{\text{Sb}_2\text{S}_3} * V_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}, \quad (2)$$

y como:

$$V_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = A_{\text{Sb}_2\text{S}_3} * d_{\text{Sb}_2\text{S}_3}, \quad (3)$$

donde  $A$  es el área de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  depositado en el sustrato (ancho por largo) y  $d$  es el espesor de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , o sea,  $0.2 \mu\text{m}$ .

Por lo que:

$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{\rho_{\text{Sb}_2\text{S}_3} * A_{\text{Sb}_2\text{S}_3} * d_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}. \quad (4)$$

Similarmente para el In:

$$n_{\text{In}} = \frac{\rho_{\text{In}} * A_{\text{In}} * d_{\text{In}}}{M_{\text{In}}}. \quad (5)$$

De la reacción estequiométrica se tiene que por cada mol de  $Sb_2S_3$  se necesitan 2 moles de In, por lo que utilizando regla de tres (1 mol de  $Sb_2S_3$  es a 2 moles de In como n moles de  $Sb_2S_3$  son a x moles de In) se tiene:

$$\frac{\rho_{In} * A_{In} * d_{In}}{M_{In}} = 2 * \frac{\rho_{Sb_2S_3} * A_{Sb_2S_3} * d_{Sb_2S_3}}{M_{Sb_2S_3}} \quad (6)$$

Suponiendo que el área en que se deposita el In es igual al área en que se deposita el  $Sb_2S_3$  y despejando el espesor de In que es lo que nos interesa, queda:

$$d_{In} = 2 * \frac{\rho_{Sb_2S_3} * d_{Sb_2S_3} * M_{In}}{M_{Sb_2S_3} * \rho_{In}}, \quad (7)$$

donde:  $\rho_{Sb_2S_3} = 4.1 \frac{g}{cm^3}$ ,  $M_{Sb_2S_3} = 339.7 \frac{g}{mol}$ ,  $d_{Sb_2S_3} = 0.2 \mu m$ ,  $\rho_{In} = 7.3 \frac{g}{cm^3}$  y  $M_{In} = 114.8 \frac{g}{mol}$ .

Por lo que el espesor de In necesario para que se produzca la conversión total a InSb a partir de  $0.2 \mu m$  de  $Sb_2S_3$  es de  $0.076 \mu m$ .

## Apéndice D

### *Cálculo del error de la brecha de energía prohibida*

Haciendo un ajuste por mínimos cuadrados de la parte lineal de la curva  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$  como  $y = A + Bx$  y tomando en cuenta que la brecha de energía prohibida ( $E_g$ ) corresponde con el valor de energía cuando la absorción es cero, se tiene que  $E_g$  viene dada por:

$$E_g = \frac{A}{B}.$$

Utilizando la teoría de propagación de errores [135], el error para la brecha de energía prohibida ( $\delta E_g$ ) queda como:

$$\frac{\delta E_g}{E_g} = \frac{\delta A}{A} + \frac{\delta B}{B},$$

donde:  $\delta A$  y  $\delta B$  son los errores del intercepto y la pendiente de la recta ajustada, respectivamente.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Shalímová K. V., *Física de los Semiconductores*, Editorial Mir, Moscú (1975).
- [2] Chopra K. L. y Das S. R., *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York (1983).
- [3] Gary Hodes, *Chemically Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York (2003).
- [4] Fahrenbruch A. L. y Bube R. H., *Fundamentals of Solar Cells, Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, USA (1983).
- [5] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya y A. P. Thakoor, *Physics of Thin Films*, vol. 12, G. Hass, M. H. Francombe y J. L. Vossen (editores), (1982).
- [6] C. D. Lonkhande, *Materials Chemistry and Physics*, **27**, 1 (1991).
- [7] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1234 (1994).
- [8] Nair P. K., Nair M. T. S., García V. M., Arenas O., Peña Y., Castillo A., Ayala I. T., GomezDaza O., Sánchez A., Campos J., Hu H., Suárez R. y Rincón M. E., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52**, 313 (1998).
- [9] P. K. Nair, P. Parmananda y M. T. S. Nair, *J. Crystal Growth*, **206**, 68 (1999).
- [10] R. Ortega-Borges y D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3464 (1993).
- [11] A. Arias-Carbajal Reádigos, V. M. García, O. Gomezdaza, J. Campos, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **15**, 1 (2000).
- [12] Estrella S. M. V. *Depósito químico de películas delgadas de sulfuro de talio y la formación de compuestos ternarios  $TlSbS_2$ ,  $BiTlS_2$ ,  $CuTlS_2$  para la aplicación en estructuras fotovoltaicas*, Tesis de Maestría, UNAM (2002).
- [13] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair y L. Huang, *J. Cryst. Growth*, **158**, 53 (1996).

- [14] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair y M. T. S. Nair, *J. Appl. Phys.*, **66**(26), 3624 (1995).
- [15] P. J. George, A. Sánchez y P. K. Nair, *Semicond.. Sci. Technol.*, **11**, 1090 (1996).
- [16] V. M. García, P. J. George, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2892 (1996).
- [17] V. M. García, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond.. Sci. Technol.*, **14**, 366 (1999).
- [18] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, USA, 1969.
- [19] L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall Ltd., 6ta. Edición, Great Britain (1966)
- [20] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers y R. A. Zingaro, *J. Mat. Research*, **12**, 651 (1997).
- [21] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García y P. K. Nair, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (6), 2123 (1998).
- [22] Verónica Estrella, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 1 (2002).
- [23] Sze S. M., *Physics of Semiconductors Devices*, John Wiley & Sons, 2da. Edición, USA (1981).
- [24] Devendra Gupta y Paul S. Ho (editores), *Diffusion phenomena in thin films and microelectronics materials*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1988).
- [25] Rodríguez Lazcano Yamilet, *Caracterización de capas delgadas de CdS crecidas por Deposición por Baño Químico*, Tesis de Licenciatura, Universidad de La Habana – Cuba (1996).

- [26] Cullity B. D., *Elements of X rays diffraction*, 2da. Edición, Editorial Pueblo y Educación, Cuba (1980).
- [27] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Edición Revolucionaria, Instituto cubano del libro, Cuba, tomado de la 4ta. Edición (1971).
- [28] Donald L. Smith, *Thin-Film Deposition, Principles & Practice*, Ed. McGraw-Hill (1995).
- [29] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, T. F. Moulder y G. E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Norwalk, CT (1978 ).
- [30] Jonh F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol y Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Editado por Jill Chastain, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [31] Bindu K., *Amorphous selenium films using CBD: a novel selenization technque for preparing indium Selenide and copper indium Selenide thin films*, Tesis de Doctorado, Cochin University of Science & Technology, India (2002).
- [32] M. T. S. Nair, P. K. Nair, H. M. K. K. Pathirana, Ralph A. Zingaro y Edward A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2987 (1993).
- [33] M. Aguilar. E. Barrera, M. Palomar-Pardavé, L. Huerta y S. Muhl, *Non-Crystalline Solids*, **329**, 31 (2003).
- [34] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro y E. A. Meyers, *J. Appl. Phys.*, **75**, 1557 (1994).
- [35] L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro y E. A. Meyers, *J. Electrochem. Soc.*, **141 (9)**, 2537 (1994).
- [36] Scanning and Transmission Electron Microscopy, an Introduction, Stanley L. Flegler, John W. Heckman Jr. and Karen L. Klomprens, W. H. Freeman, Editorial New York (1993).
- [37] Brus L., *J. Phys. Chem.*, **90**, 255 (1986).

- [38] M. Ortega, *Preparación de películas de CdS, ZnO, CdO y CuInS<sub>2</sub> por técnicas químicas para su aplicación en celdas solares*, Tesis de Doctorado, CINVESTAV-IPN (1999).
- [39] Charles E. Backus (editor), *Solar Cells* (1976).
- [40] A. Catalano, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **41-42**, 205 (1996).
- [41] D. Braunger, D. Hariskos, T. Walter, H. W. Schock, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **40**, 97 (1996).
- [42] Contreras M. A., Tuttle J., Gabor A. Tennant A., Ramanathan A. L., Asher S., Franz A., Keane J., Wang L. y Noufi R., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 231 (1996).
- [43] Gabor A. M., Tuttle J. R., Bode M. H., Franz A., Tennant A., Contreras M. A., Noufi R., Jensen D. G., Herman A. M., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 247 (1996).
- [44] Dhere N. G. y Lynn K. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 271 (1996).
- [45] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schaffler, T. Walter y H. W. Schock, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 335 (1996).
- [46] Hariskos D., Ruckh M., Ruhle U., Walter T. y Schock H. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 345 (1996).
- [47] Walter T., Braunger D., Dittrich H., Koble Ch., Herberholz R. y Schock H. W., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **41-42**, 355 (1996).
- [48] Licht S., *The Electrochemical Society Interface*, **6 (3)**, 34 (1997).
- [49] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, Y. Okamoto y A. Nakajima, *J. Non-Crystalline Solids*, **266-269**, 1082 (2000).
- [50] J. K. Rath, F. A. Rubinelli y R. E. I. Schropp, *J. Non-Crystalline Solids*, **266-269**, 1129 (2000).

- [51] K. Takahashi, N. Kuraya, T. Yamaguchi, T. Komura y K. Murata, *Solar Energy Mat. & Solar Cells*, **61**, 403 (2000).
- [52] A. M. Hermann y L. Fabick, *J. Cryst. Growth*, **61**, 658 (1983).
- [53] B. M. Basol, V. K. Kapur, A. Halani y C. Leidholm, in Annual Report, Photovoltaic Subcontract Program FY 1991, editado por K. A. Summer (NREL, Golden, CO, 1993).
- [54] A. Catalano, R. R. Arya, T. Lommasson, B. Fieselmann, L. Russel, L. Carr y S. Skibo, in Annual Report, Photovoltaic Subcontract Program FY 1991, editado por K. A. Summer (NREL, Golden, CO, 1993), p. 150.
- [55] B. M. Basol, *J. Vac. Technol. A*, **10 (4)**, 2006 (1992).
- [56] A. Sandhu, K. Kobayashi, T. Okamoto, A. Yamada y M. Konagai, *Mat. Res. Swoc. Symp. Proc.*, **668**, H8.13.1 (2001).
- [57] U. Rau, K. Weinert, Q. Nguyen, M. Mamor, G. Hanna, A. Jasenek y H. W. Schock, *Mat. Res. Swoc. Symp. Proc.*, **668**, H9.1.1 (2001).
- [58] N. G. Dhere y S. R. Ghongadi, *Mat. Res. Swoc. Symp. Proc.*, **668**, H3.4.1 (2001).
- [59] F. Lenzmann, M. Nanu, O. Kijatkina y A. Belaidi, *Thin Solid Films*, **451-452**, 639 (2004).
- [60] Martin A. Green, Keith Emery, David L. King, Sanekazu Igari y Wilhelm Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **10**, 55 (2002).
- [61] Joy George, *Preparation of Thin Films*, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
- [62] R. S. Mane, C. D. Lokhande, *Mat. Chem. Phys.*, **65**, 1 (2000).
- [63] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1234 (1994).

- [64] Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds, Editado por O. Madelung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1992).
- [65] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *J. Phys. and Chem. Solid*, **61**, 561 (2000).
- [66] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *Mat. Chem. and Phys.*, **73**, 6 (2002).
- [67] KH. A. Mady, M. M. El- Nahas, A. M. Farid y H. S. Soliman, *J. Mat. Sci.*, **23**, 3636 (1988).
- [68] O Savadogo. y K. C. Mandal, *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **26**, 117 (1992).
- [69] K. C. Moandal y Anuo Mondal, *J. Phys. Chem. Solids*, **51 (11)**, 1339 (1990).
- [70] O Savadogo y K. C. Mandal, *J. Electrochem. Soc.*, **141 (10)**, 2871 (1994).
- [71] O. Savadogo y K. C. Mandal, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 1070 (1994).
- [72] Y. Peña, *Películas delgadas de sulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) depositadas químicamente para aplicaciones en celdas solares*, Tesis de grado, Ing. Química, Inst. Tec. Zacatepec (1997).
- [73] M. T. S. Nair, Laura Guerrero y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1164 (1998).
- [74] Olga L. Arenas, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 1323 (1997).
- [75] M. T. S. Nair, P. K. Nair, Ralph A. Zingaro y Edward A. Meyers, *J. Appl. Phys.* **74**, 1879 (1993).
- [76] Moskovits M., *Chemical Physics of Atomic and Molecular Cluster*, editado por G. Soles, Amsterdam: North Holland, p 397 (1990), citado en ref. 2.
- [77] V. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair y R. A. Zingaro, *Semicond.. Sci. Technol.*, **11**, 427 (1996).

- [78] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, J. A. Chapman y M. J. Powell, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1602 (1982).
- [79] Frank B. Micheletti y Peter Mark, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 136 (1967).
- [80] A. M. Fernández y M. G. Merino, *Thin Solid Films*, **366**, 202 (2000).
- [81] A. P. Torane, K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics*, **61**, 219 (1999).
- [82] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics*, **62**, 169 (2000).
- [83] K. Y. Rajpure y C. H. Bhosale, *Materials Chemistry and Physics*, **73**, 6 (2002).
- [84] C. Kaito, T. Fujita, T. Kimura, K. Hanamoto, N. Suzuki, S. Kimura y Y. Saito, *Thin Solid Films*, **312**, 93 (1998).
- [85] R. Bacewicz y T. F. Ciszak, *J. Crystal Growth*, **109**, 133 (1991).
- [86] H. T. El-Shair, A. M. Ibrahim, E. Abd El-Wahabb, M. A. Afity y F. Abd El-Salam, *Vacuum*, **42**, 911 (1991).
- [87] S. Jayakumar, C. Balasubramanian, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj y C. P. Girija Vallabhan, *Thin Solid Films*, **266**, 62 (1995).
- [88] R. N. Bhattacharya y P. Pramanik, *Solar Energy Materials*, **6**, 317 (1982).
- [89] F. Albert Cotton y Geoffrey Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ta. Edición, Editorial John Wiley & Sons, United States of America (1988).
- [90] V. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair y R. A. Zíngaro, *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 645 (1997).
- [91] V. M. García, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 645 (1999).

- [92] H. J. Pain, *The Physics of Vibrations and Waves*, 2da. Edición, Editorial John Wiley and Sons, Gran Bretaña (1979), Cap. 7, pag. 206.
- [93] P. K. Nair, J. Campos y M. T. S. Nair, *Engeneering Optics*, **24**, 197 (1988).
- [94] J. M. Doña y J. Herrero, *J. Electrochem. Soc.*, **142 (3)**, 764 (1995).
- [95] V. M. garcía, M. T. S. Nair, P. K. Nair y R. A. Zingaro, *Semicond.. Sci. Technol.*, **12**, 645 (1997).
- [96] M. T. S. Nair, P. K. Nair, H. M. K. Pathirana, R. A. Zingaro and E. A. Meyer, *ibid*, **140**, 2987 (1993).
- [97] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair y M. T. S. Nair, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3624 (1995).
- [98] V. M. García, M. T. S. Nair y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 366 (1999).
- [99] M. K. Carpenter y M. W. Verbrugge, *J. Mater. Res.* **9**, 2584 (1994).
- [100] Data in Science and Technology, Semiconductors: Group IV Elements and III-V Compounds, Editado por O. Madelung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1991).
- [101] S. Yamauchi, T. Hariu, H. Ohba y K. Sawamura, *Thin Solid Films*, **316**, 93 (1998).
- [102] S. Nemeth, B. Grietens y G. Borghs, *Thin Solid Films*, **317**, 52 (1998).
- [103] Nair P. K., Huang L., Nair M. T. S., Hu H., Meyer E. A. y Zingaro R. A., *J. Materials Research*, **12**, 3, 651 (1997).
- [104] M. T. S. Nair, C. López-Mata, O. GomezDaza y P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 755 (2003).
- [105] T. R. Tuttle, M. A. Contreras, J. S. Ward, A. L. Tennant, K. R. Ramanathan, J. Keane, R. Noufi, Proc. SPIE, vol. **2531**, SPIE, Bellingham, Editores: C. M. Lampert, 194 (1995).

- [106] R. N. Bhattacharya, H. Wiesner, T. A. Berens, R. J. Matson, , J. Keane, K. R. Ramanathan , A. Swartzlander, A. Mason y R. Noufi, *J. Electrochem, Soc.*, **4**, 1376 (1997).
- [107] R. N. Bhattacharya, J. F. Hiltner, W. Batchelor, M. A. Contreras, R. N. Noufi y J. R. Sites, *Thin Solid Films*, **361-362**, 396 (2000).
- [108] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.*, **27**, 777 (1956).
- [109] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.*, **27**, 777 (1956).
- [110] Ixtlilco C. L., *películas delgadas de CuIn(S/Se)<sub>2</sub> obtenidas por la combinación de las técnicas de depósito químico y evaporación térmica al vacío para materiales absorbedores en celdas solares*, Tesis de Maestría, UNAM (2003).
- [111] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P: Vijayakumar, T. Abe y Y. Kashiwaba, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **51**, 47 (1998).
- [112] P. K. Vidyadharan Pillai y K. P. Vijayakumar, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **79 (1)**, 67 (2003).
- [113] M. Savelli y J. Bougnet, “Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics”, vol. 32, Editado por B. O. Seraphin (Berlin, Springer), 213 (1979).
- [114] K. Hiroko, M. Kono y T. Irie, *Japan J. Appl. Phys.*, **7**, 54 (1968).
- [115] G. A: Harcourt, *Ame. Mineral.*, **27**, 63 (1942).
- [116] JCPDS # 35-0413.
- [117] A. Wachtel y A. Norieka, *J. Electronic Materials*, **9 (2)**, 281 (1980).
- [118] A. Wachtel y A. Norieka, *J. Electronic Materials*, **9 (2)**, 281 (1980).
- [119] Robert R. Seal II, Richard A. Robie, Paul B. Barton y Bruce S. Hemingway, *Economic Geology*, **87**, 1911(1992).
- [120] JCPDS # 44-1417
- [121] JCPDS # 35-0581.

- [122] JCPDS # 31-0450.
- [123] JCPDS # 26-1110.
- [124] JCPDS # 24-1318.
- [125] JCPDS # 42-0506.
- [126] Guerrero M. L., *Depósito químico de películas delgadas de  $Cu_xS$  y  $Cu_xO$  para aplicaciones en dispositivos de energía solar y ahorro de energía*, Tesis de grado, UAEM (1998).
- [127] B. D. Ratner and D. G. Castner, *Surface modification of polymeric biomaterials*, New York: Plenum (1997) pag. 123-123.
- [128] J. W. Wernick, K. E. Benson, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 157 (1957).
- [129] M. T. S Nair, Laura Guerrero y P. K. Nair, *Semicond.. Sci. Technol.*, **13**, 1164 (1998).
- [130] S. Licht, *Electrochem. Soc. Interface*, **6**, 34 (1997).
- [131] Britt J. y Ferekides C., *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2251 (1993).
- [132] Núñez R. A., *Estudio de la factibilidad del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico*, Tesis de Maestría, UNAM (1998).
- [133] J. Emsley, *The elements*, Oxford University Press Inc., New York, 3era. Edición (1999).
- [134] N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Editorial Van Nostad, 6ta. Edición (1984).
- [135] P. R. Bevington, *Data reduction and error analysis for the physical science*, New York: Mc-Graw Hill (1969), p. 336.

## Lista de Publicaciones derivadas del Trabajo de Tesis Doctoral

### - en Revistas Científicas Internacionales (con arbitraje)

1. "Formation of InSb by annealing Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-In thin films", M. T. S. Nair, **Y. Rodríguez-Lazcano** and P. K. Nair, *J. of Crystal Growth*, vol 208 (2000), p 248-252.
2. "CuSbS<sub>2</sub> thin film formed through annealing chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS thin films", **Y. Rodríguez-Lazcano**, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *J. of Crystal Growth*, vol 223 (2001), p 399-406.
3. "Cu<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub> thin films produced by annealing chemically deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS thin films", **Y. Rodríguez-Lazcano**, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Modern Physics Letters B*, vol 15, No. 17-19 (2001), p 667-670.

### - en Revistas Científicas Nacionales

1. Antimony chalcogenide thin films: chemical bath deposition and formation of new materials by pos deposition thermal processing, **Y. Rodríguez-Lazcano**, L. Guerrero, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Superficies Vacío*, **9** (1999), p100-103.

### - en Memorias de Congresos Internacionales

1. "Chemically deposited antimony selenide thin films", **Y. Rodríguez-Lazcano**, Y. Peña, M. T. S. Nair and P. K. Nair, "MRS 2002 Spring Meeting", San Francisco, California, U.S.A., 1-5 abril, 2002, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol 730 (2002), p. 149-154.
2. "Production of InSb thin films through annealing Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-In thin films", M. T. S. Nair, **Yamilet Rodríguez** and P. K. Nair, Materials Research Society (MRS) 1999 Spring Meeting, abril 5- 9, 1999, San Francisco, *Proceedings Vol. 573* (1999) p 169-174.

*- en Memorias de Congresos Nacionales*

1. "Thin films based on  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtained by chemical bath deposition", **Y. Rodríguez-Lazcano**, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Memorias XXIII Semana Nacional de Energía Solar, Morelia, Michoacán, México, octubre 4-8, 1999, p 471-474.