



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS CON SnS-CuS
COMO COMPONENTE ABSORBEDOR**

Tesis

Para obtener el Grado Académico de:

MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)

Presenta:

ING. DAVID AVELLANEDA AVELLANEDA

**Director de Tesis: Dra. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T.
(CIE-UNAM)**

Agosto de 2005.



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.

DEDICATORIAS

DEDICO ESTE LOGRO ALCANZADO EN MI VIDA:

A MIS PADRES:

JAVIER AVELLANEDA URQUIZA

PETRA AVELLANEDA TORRES

GRACIAS POR EL APOYO INCONDICIONAL QUE ME HAN DADO

A MIS HERMANAS:

DIANA AVELLANEDA AVELLANEDA

DANIA AVELLANEDA AVELLANEDA

A MIS ABUELOS:

ROBERTO AVELLANEDA CARBAJAL

ANTONIA URQUIZA PEREZ

CON TODO MI CARIÑO Y AMOR A:

BLANCA LAGUNAS REYNA

POR SER UNA PERSONA TAN ESPECIAL EN MI VIDA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al **Centro de Investigación en Energía** por haberme permitido realizar el presente trabajo de investigación en sus instalaciones.

Quiero agradecer de manera especial a la **Dra. Santhamma Nair M.** y al **Dr. Karunakaran Nair P.** por la dirección y el apoyo que me brindaron para la correcta realización de ésta tesis.

De igual forma, quiero agradecer al **M.C. José Campos A.** por su apoyo en las mediciones ópticas y eléctricas, sus comentarios y correcciones del trabajo, y sobre todo por su amistad.

Agradezco al **Dr. Juan Carlos Alonso H.**, y al **Dr. Victor Manuel García S.** por haberse tomado el tiempo de leer y realizar las correcciones pertinentes a este trabajo, ayudando a enriquecer el contenido y la calidad del mismo.

Agradezco a **Oscar Gómez Daza**, por el apoyo en el laboratorio; a **Maria luisa Ramón** por las mediciones de rayos-x; a **José Ortega** por el apoyo en la información y caracterización de las celdas solares.

A todos mis compañeros y amigos del CIE: Dr. Sebastián, Dr. Aarón, Sarah, Airel, Ovidio, Yolanda, Verónica, Yamilet, Manuela, Bindu, Luis, Felipe, Rogelio, Cesar, Roger, Marco, Alfredo, Lupita, Ana Rosa, Ariatna, Harumi, Magda., Gracias por su apoyo y amistad.

De manera especial, agradezco mis amigos **Oscar Ocampo**, **Rubén Arredondo**, y **Cesar Bahena (q.e.p.d.)**, por su amistad incondicional.

Finalmente, quiero agradecer al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para la realización de esta tesis, así como la beca del proyecto **40515-F**, apoyada por **DGAPA**, las cuales fueron de vital importancia para la culminación del trabajo.

CONTENIDO

DEDICATORIAS	I
AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
CONTENIDO	V
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	VIII
PREFACIO	XII

CAPÍTULO I PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS, Y CELDAS SOLARES . . .

.	1
I.1 Introducción	1
I.2 Semiconductores	2
<i>I.2.1 Semiconductores intrínsecos</i>	5
<i>I.2.2 Semiconductores extrínsecos</i>	7
I.3 Uniones p-n	9
<i>I.3.1 Homouniones</i>	9
<i>I.3.2 Heterouniones</i>	16
<i>I.3.3 Uniones p-i-n</i>	18
I.4 Efecto fotovoltaico	18
I.5 Celdas solares	19
<i>I.5.1 Celdas solares de silicio monocristalino</i>	22
<i>I.5.2 Celdas solares de silicio policristalino</i>	25
<i>I.5.3 Celdas solares de silicio amorfo</i>	25
<i>I.5.4 Celdas solares de película delgada policristalina</i>	26
I.6 Métodos para depósito de película delgada	29
<i>I.6.1 Métodos químicos y electroquímicos</i>	29
<i>I.6.2 Métodos físicos</i>	32
I.7 Depósito por baño químico como un método viable	34

CAPÍTULO II PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO (SnS), PREPARADAS POR DEPÓSITO QUÍMICO 35

II.1 Introducción	35
-----------------------------	----

II.2 Parte experimentales	37
II.2.1 Depósito químico de películas delgadas de SnS	37
a) Materiales empleados	37
b) Baño A	38
c) Baño B	39
d) Espesores	41
e) Tratamientos post-depósito	41
II.3 Caracterización de las películas	42
II.4 Resultados y discusión	43
II.4.1 Crecimiento de la película en sustratos de vidrio	43
a) Rendimiento	46
II.4.2 Crecimiento de la película en sustratos de acero inoxidable	46
II.4.3 Propiedades estructurales	46
a) películas antes y después de hornear en nitrógeno	46
b) películas horneadas en aire	48
II.4.4 Propiedades ópticas	50
II.4.5 Propiedades eléctricas	59
II.5 Conclusiones	62

CAPÍTULO III FORMACIÓN DE COMPUESTOS $Cu_xSn_yS_z$ POR

HORNEADO DE CAPAS DE CuS SOBRE SnS	64
III.1 Introducción	64
III.2 Parte experimental	65
III.2.1 Depósito de CuS sobre SnS	65
a) Materiales empleados	65
b) Baño de CuS	66
c) Crecimiento	66
d) Espesores de SnS-CuS	67
e) Tratamiento pos-depósito	67
III.3 Resultados y discusión	68
III.3.1 Caracterización estructural	68
III.3.2 Caracterización óptica	74
III.3.3 Caracterización eléctrica	77

III.4 Conclusiones	78
CAPÍTULO IV DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS	80
IV.1 Introducción	80
IV.2 Experimental	81
<i>a) substratos</i>	81
<i>b) estructura 1: vidrio conductor-SnO₂-SnS-Cu₂SnS₃</i>	81
<i>c) estructura 2: acero inoxidable- Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl</i>	82
<i>d) estructura 3: vidrio conductor- CdS-SnS-Cu₂SnS₃</i>	84
<i>e) estructura 4: vidrio conductor- CdS-SnS-CuS</i>	84
IV.3 Caracterización de las estructuras	85
IV.4 Resultados y discusión.	86
IV.5 Conclusiones.	92
CAPÍTULO V CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO	94
BIBLIOGRAFÍA	98

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

No. de	Titulo	Pág.
Figura		
I. 1	Bandas de energía en esquemas $E-k$ y $E-x$.	3
I. 2	Distribución de Fermi-Dirac.	5
I. 3	a) Estructura electrónica representando los enlaces en el silicio, b) representación esquemática de los enlaces en silicio, y c) estructura cristalina del silicio (diamante).	5
I. 4	Corriente en un semiconductor intrínseco.	6
I. 5	Niveles de energía de semiconductores extrínsecos.	9
I. 6	Sección transversal de la unión p-n.	9
I. 7	Diagrama de bandas de energía para la unión p-n en equilibrio térmico.	10
I. 8	Diagrama de bandas de energía a) polarización inversa y b) polarización directa.	14
I. 9	Diagrama de bandas de energía (a) antes y (b) después de la formación de la heterounión abrupta.	17
I. 10	Fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounion p/n.	21
I. 11	Diagrama de la producción de celdas de silicio.	24
II. 1	Crecimiento del espesor de la película delgada de SnS obtenida por el depósito químico utilizando la mezcla “baño B” vs duración del depósito.	45
II. 2	Patrones de difracción de rayos-x (XRD) de las muestras de SnS de 440 nm de espesor obtenidas del “baño B,” comparados con cartas estándar de sulfuros de estaño.	47
II. 3	Transformación en películas delgadas de SnS (440 nm), mediante horneado en aire (30 min) a diferentes temperaturas.	48
II. 4	Conversión completa de películas de sulfuro de estaño (SnS) de 440 nm, a óxido de estaño (SnO ₂), mediante horneado en aire (550 °C).	49
II. 5	Fotones que inciden y emergen del material.	51
II. 6	Intensidad de fotones vs. espesor del material.	51
II. 7	Propiedades ópticas para las muestras de SnS del <i>baño B</i> , en función de su espesor.	52

II. 8	Interacción de un haz de luz con una película delgada.	53
II. 9	Comportamiento de la energía en un sistema que permite múltiples reflexiones.	54
II. 10	Brecha de energía del sulfuro de estaño.	55
II. 11	Propiedades ópticas de muestras de SnS (440 nm), horneadas a 500 °C, con diferentes tiempos.	
	56	
II. 12	Transmitancia de SnS (440 nm), horneadas en aire a 500 y 550 °C.	57
II. 13	Transmitancia, reflectancia y T_{corr} para la muestra de SnO ₂ , de espesor ~330 nm.	58
II. 14	Brecha de energía para una muestra de 330 nm de óxido de estaño.	59
II. 15	Medición de fotorespuesta para películas delgadas de SnS de espesor 440 nm, preparadas por depósito químico.	60
II. 16	Propiedades eléctricas para las muestras de SnS de espesor 440 nm, horneadas en aire a diferentes tiempos y temperaturas, aplicando un voltaje de 1 V.	60
II. 17	Variación de la resistencia de cuadro con el tiempo de horneado a temperatura de 550 °C.	62
III. 1	Triángulo de fases de Gibbs para el sistema Cu-Sn-S.	65
III. 2	Patrones de XRD para muestras de SnS(160nm) + CuS (15 min) para tres diferentes temperaturas de horneado en atmósfera de N ₂ .	68
III. 3	Cambios en patrones de XRD para muestras de SnS + CuS (45 min.) en función de la temperatura de horneado en atmósfera de N ₂ .	69
III. 4	Análisis de XRD para películas delgadas de SnS +CuS horneadas a 350 °C en atmósfera de N ₂ .	70
III. 5	Patrones de difracción de rayos X, para muestras con 300 nm de SnS +CuS a) 30 min y b) 75 min, horneadas a 350 °C en N ₂ durante 1 h.	71
III. 6	Patrones de difracción de rayos X, para muestras con 300 nm de SnS + CuS a) 90 min b) 120 min y c) 150 min, todas horneadas a 350 °C, 1 h y 300 mTorr en N ₂ .	72
III. 7	Análisis de XRD en diferentes condiciones ((a) estándar (b) película delgada 0.5 ° y (c) película delgada 0.2 °), para la muestra de SnS (300 nm) + CuS (150 min.).	73
III. 8	Propiedades ópticas para muestras de SnS (160 nm) + CuS (dif. tiempos), horneadas a 350 °C en atmósfera de N ₂ .	74
III. 9	Propiedades ópticas para muestras de SnS (160 nm)+ CuS (dif. tiempos),	

	horneadas a 400 °C en atmósfera de N ₂ .	75
III. 10	Gráfica del coeficiente de absorción óptica para el Cu ₂ SnS ₃ .	76
III. 11	T_{CORR} para muestras de SnS (160 nm)-CuS(1h), indicando el punto de absorción para el mismo material.	77
III. 12	Propiedades eléctricas para películas de SnS (160 nm)+CuS (30, 60 y 90 min)	78
IV. 1	Estructura fotovoltaica: a) arreglo del depósito de CuS. b) capas componentes de la estructura.	85
IV. 2	Gráfica I vs V en oscuridad de la estructura fotovoltaica: TCO-SnO ₂ -SnS-Cu ₂ SnS ₃ .	86
IV. 3	Gráfica I vs. V bajo iluminación de la estructura fotovoltaica: TCO-SnO ₂ -SnS-Cu ₂ SnS ₃ .	87
IV. 4	Características I vs. V en oscuridad y bajo iluminación de la estructura: <i>acero inoxidable-Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl</i> .	88
IV. 5	Características I vs. V de la estructura: TCO-CdS-Cu ₂ SnS ₃ .	89
IV. 6	Características I vs. V para la estructura: TCO-CdS-SnS-CuS.	90
IV. 7	Respuesta espectral de la estructura: TCO-CdS-SnS-CuS.	91
IV. 8	Transmitancia óptica de las capas de la estructura: TCO-CdS-SnS-CuS.	92

No. de	Título	Pág.
Tabla		
II.1	Brecha de energía del Sulfuro de estaño, en función del método de preparación.	36
II.2	Variación de la resistencia de cuadro con la duración del horneado en aire a 550 °C, para muestras de SnS/SnO ₂ del <i>baño B</i> .	61

RESUMEN

Con el objetivo de desarrollar tecnología de bajo costo para celdas solares policristalinas de película delgada, utilizando materiales no tóxicos y fácilmente disponibles, en el CIE-UNAM se ha estado realizando investigación activa en el depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales. El presente trabajo está acorde con estos esfuerzos, y específicamente trata con el desarrollo de películas delgadas de sulfuro de estaño y sulfuro de estaño-cobre, así como su subsecuente incorporación en estructuras fotovoltaicas.

Se depositaron películas delgadas de SnS utilizando baños químicos que consisten en cloruro estañoso di-hidrato ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), y trietanolamina como agente acomplejante. Se obtienen películas de espesores de 100 nm en el depósito de 10 horas en un baño fresco, y hasta 440 nm en depósitos sucesivos en 5 baños frescos. Las películas tienen una brecha de energía directa prohibida de 1.7 y 1.6 eV, antes y después de hornear, respectivamente. Son fotosensibles con conductividades de $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en oscuridad, y $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bajo iluminación. Las películas de SnS se convierten a SnO₂ al hornearse en aire en temperaturas de 400-550 °C, dependiendo del espesor de la película de SnS utilizada. Las películas de SnO₂ presentan conductividades tipo-n $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y brecha de energía directa de 3.74 eV. Al hornear a 350 °C en atmósfera de nitrógeno, con una capa de CuS depositada de forma secuencial sobre SnS, ocurre la re-cristalización de SnS demostrando picos correspondientes al patrón estándar del mineral Herzenbergita (PDF # 39-0354). Aumentando el espesor de la capa de CuS, se logró la formación del compuesto Cu_2SnS_3 con brechas de energía directas de 0.9 eV y conductividad tipo-p de $6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Se desarrollaron varias estructuras fotovoltaicas utilizando dichas películas: *Vidrio Conductor-SnO₂-SnS-Cu₂SnS₃-Ag*, *Acero Inoxidable- Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl-Ag*, *Vidrio Conductor-CdS-SnS-Cu₂SnS₃-Ag*, *Vidrio Conductor-CdS-SnS-CuS-Ag*, siendo ésta última la que mostró los mejores resultados: un voltaje a circuito abierto de 390 mV, y una corriente de corto circuito de 0.7 mA/cm². Con esto queda demostrado que es factible realizar estructuras fotovoltaicas mediante la técnica de depósito químico.

PREFACIO

El sector fotovoltaico ha crecido ampliamente en los últimos tiempos, ya que años atrás ha sido reconocida la necesidad de contar con una nueva fuente de energía para la producción de electricidad, la cual debe cumplir con las muchas demandas impuestas por nuestra sociedad moderna, en concepto de agotamiento de recursos energéticos, aumento de la demanda de electricidad, explotación a bajo costo y evitar la contaminación. El desarrollo de productos para aplicaciones espaciales, fue lo que inicio las primeras investigaciones en el campo de las estructuras fotovoltaicas, siendo su primera utilización exitosa en los satélites artificiales; sus principales características (simplicidad, bajo peso, eficiencia, confiabilidad y ausencia de partes móviles) las hicieron ideales para el suministro de energía en el espacio exterior. A la fecha las celdas fotovoltaicas que han alcanzado mayor grado de desarrollo son las de silicio cristalino, tecnología que predomina en el mercado mundial debido a su madurez y confiabilidad en su aplicación.

El precio y procesamiento de los materiales, hacen que los módulos fotovoltaicos de silicio mono y policristalino, sean relativamente costosos. Los módulos que incorporan semiconductores de película delgada, pueden disminuir estos costos mediante una reducción significativa de la cantidad de material empleada. Las tres principales tecnologías de celdas solares de película delgada que existen, son las de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), telurio de cadmio (CdTe), y $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS). La estabilidad de la capa absorbadora de a-Si, de los contactos para CdTe, y un proceso industrial económico con la uniformidad y el alto rendimiento para las celdas de CIGS, son todavía los retos a superar de estas tecnologías, para estar disponibles en la aplicación terrestre de módulos fotovoltaicos de gran potencial.

Aunque se han obtenido eficiencias altas en los dispositivos de película delgada en áreas pequeñas que usan CdTe y CIGS en varios laboratorios, su producción en gran escala aún no es factible, debido a la no-uniformidad de la película. La mayoría de estas técnicas requieren equipos de vacío costosos para la producción de las películas delgadas, y así el control de los parámetros del depósito será indispensable para garantizar la reproducibilidad. La reducción en costos que se espera de estas celdas, también resulta difícil.

El método del baño químico para el depósito de películas delgadas de calcogenuros de metal, ha sido investigado en el CIE-UNAM durante las últimas dos décadas, con la visión de implementarlo como una tecnología de película delgada viable para celdas solares de película delgada policristalinas. La técnica consiste en la inmersión de sustratos dentro de soluciones que contengan complejos solubles de metales, así como compuestos orgánicos e inorgánicos que contengan los calcogenuros requeridos. La técnica de depósito por baño químico tiene la ventaja de que se obtienen películas delgadas de buena calidad sobre superficies de cualquier geometría (sustratos planos, dentro o fuera de tuberías), y es fácil de escalarla para sustratos de grandes áreas. Las películas delgadas de sulfuro de estaño depositadas por baño químico muestran una brecha de energía de 1.1 eV – 1.5 eV. De acuerdo a los cálculos basados en la brecha de energía óptica, su uso como absorbedor puede dar eficiencias de conversión alrededor de 25% en celdas solares. Películas delgadas de sulfuro de estaño-cobre, Cu_4SnS_4 , con conductividades tipo-p de $\sim 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ y brecha de energía de 1 eV han sido obtenidas horneando las capas de SnS-CuS depositadas de forma secuencial. El cuidado en el control de los espesores de las películas y las condiciones de horneado, podrían dar lugar a películas del sistema Cu-Sn-S/Se, de conductividades eléctricas y brechas de energía ópticas que son convenientes para su uso en celdas solares de heterounión. Cuando estas películas se producen con costos relativamente bajos, y fácil disponibilidad de la sal del metal, es importante investigar el uso de tales películas como componentes absorbedores en estructuras fotovoltaicas.

Así, el presente trabajo fue llevado a cabo con los objetivos de: (i) Optimización de los parámetros del depósito de películas delgadas de SnS y de los compuestos ternarios involucrando Cu, Sn, y S para obtener películas con propiedades adecuadas para aplicación como absorbedores en celdas solares, y (ii) la elaboración de estructuras fotovoltaicas empleando dichas películas absorbedores.

La metodología y los resultados de la investigación para cumplir estos objetivos, se presentan en ésta tesis.

Como el desarrollo y perspectivas de éstas celdas solares involucran semiconductores de película delgada policristalina como componentes activos, una comprensión de la ciencia y el diseño de estos materiales es importante. Así, en el capítulo I se presentan los principios básicos de semiconductores, su interacción con luz, y los métodos de preparación de película delgada.

En el capítulo II se desarrolla el semiconductor SnS mediante la técnica de depósito químico, explicando todos los detalles experimentales de su elaboración. Además se caracteriza el material y se discuten los resultados obtenidos, como sus propiedades estructurales, su brecha de energía, conductividad, y el efecto que tienen los tratamientos post-depósito como el horneado en aire, obteniendo mediante éste último, el semiconductor SnO₂, el cual está caracterizado y están incluidos los resultados y sus conclusiones.

La obtención del material semiconductor de composición ternaria Cu₂SnS₃ mediante depósitos de capas de CuS sobre SnS y tratamientos post-depósito, se detalla en el capítulo III, y al igual que en el anterior, se caracteriza y se discuten sus propiedades.

En el capítulo IV se reporta el desarrollo de las estructuras fotovoltaicas en las cuales se incluyen los materiales semiconductores que fueron obtenidos en este mismo trabajo. Se muestran las curvas I vs. V para las diferentes estructuras planteadas, así como los procesos de preparación de las mismas, finalizando con las conclusiones del capítulo.

Finalmente se presentan las conclusiones generales de la presente tesis, y las sugerencias sobre trabajo futuro.

CAPÍTULO I

PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS, Y CELDAS SOLARES

I.1 Introducción

En este primer capítulo de la tesis, se presentan los conceptos que fueron considerados en la elaboración de este trabajo de investigación. Se involucran aspectos generales sobre los semiconductores intrínsecos y extrínsecos. También se analiza el comportamiento que tienen las homouniones y heterouniones entre los semiconductores. Es necesario conocer los procesos en las celdas solares de silicio, ya que son las que han alcanzado un mayor desarrollo, pero también se presentan en este capítulo las celdas solares de película delgada policristalina, además de los diversos métodos disponibles para su fabricación.

I.2 Semiconductores

Por medio de la teoría cuántica, sabemos que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, cuando se juntan N átomos para formar una red cristalina ($\sim 10^{22}$ átomos/cm³), las funciones de onda de los electrones en cada átomo se traslapan con aquellas de los electrones confinados a los átomos vecinos; entonces el electrón tendrá una interacción con el potencial periódico de la red cristalina y su comportamiento estará determinado por su energía E y su momento lineal p .

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{(mv)^2}{2} = \frac{p^2}{2m}. \quad (I.1)$$

Si consideramos la dualidad onda-partícula ($\lambda = h/p$: λ = longitud de onda, h = constante de planck 6.625×10^{-34} J/s), el electrón en el cristal tendrá asociado un vector de onda $|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$:

$$p = \hbar \mathbf{k}. \quad (I.2)$$

Considerando la masa efectiva del electrón (m_e), la energía viene determinada por:

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} \quad (I.3)$$

Cuando se grafica la energía del electrón en el cristal E vs vector de onda \mathbf{k} (ecuación I.3), se obtienen una serie de valores discretos, los cuales generan una serie de niveles energéticos muy juntos y que agrupados forman una banda de energías permitidas. La representación más simple de estas bandas de energías en un cristal, consiste en una banda de conducción tipo parabólica con su mínimo situado en $\mathbf{k} = 0$, junto con una banda de valencia del mismo tipo (parabólica) con su máximo en $\mathbf{k} = 0$, separadas por una brecha de energía representada por E_g , como se muestra en la figura I.1. Cuando en un sólido, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden en el mismo valor de \mathbf{k} , se dice que es de banda directa, de lo contrario se trata de un sólido de banda indirecta.

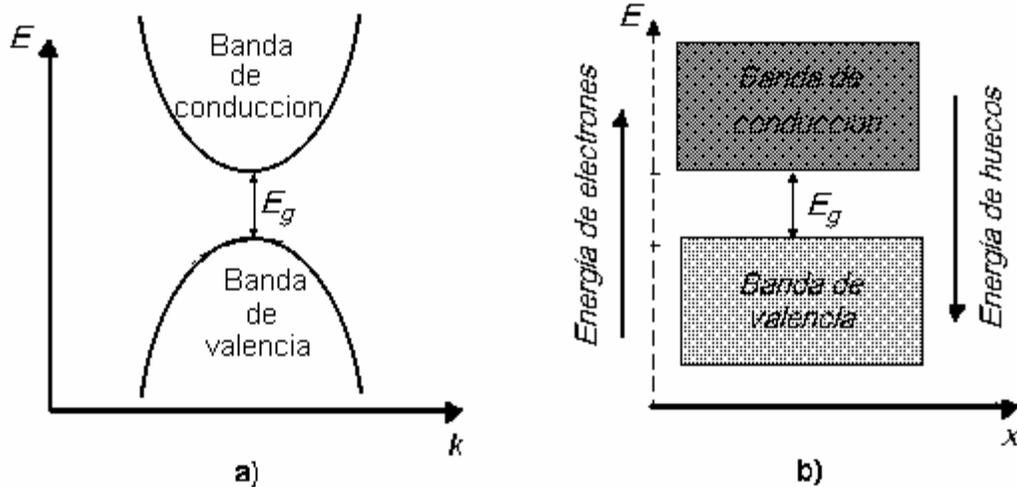


Figura I. 1. Bandas de energía en esquemas E - k y E - x .

Con base en los estados energéticos disponibles para los electrones, los materiales se clasifican como metales, aislantes y semiconductores:

- a) Aislantes: Este tipo de materiales tienen su banda de valencia llena a 0 K, y su banda de conducción se encuentra vacía (igual que los semiconductores); a medida que aumentamos la temperatura, los electrones adquieren energía térmica y se excitan, pero debido a que la brecha de energía prohibida entre la banda de conducción y la de

valencia es grande, estos electrones no podrán llegar a la banda de conducción. Las resistividades en los aislantes son mayores a $10^{10} \Omega\text{-cm}$.

- b) En semiconductores, la brecha de energía es menor comparada a los aislantes, de tal manera que mediante energía térmica, es posible excitar a los electrones para que logren pasar la brecha de energía y llegar a la banda de conducción, disminuyendo su resistividad eléctrica, encontrándose valores en un rango de 10^{-2} a $10^9 \Omega\text{-cm}$ [1].
- c) En materiales conductores, las bandas de conducción y de valencia se traslapan entre sí, formándose una banda única, en la que se tiene un gran número de electrones de valencia y de niveles energéticos vacíos. Debido a que no existe brecha de energía, los electrones excitados se mueven de manera aleatoria con una velocidad media nula, pero cuando se aplica un campo externo, adquieren una velocidad en dirección contraria a este, originando una corriente eléctrica. La resistividad eléctrica en los metales es de 10^{-6} a $10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

Debido al principio de exclusión de Pauli, los electrones no pueden existir en estados de energía idénticos, así que a 0 K (cero absoluto), se condensan o agrupan en los estados energéticos más bajos que se encuentren disponibles y construyen un “grupo” de estados energéticos electrónicos. El nivel ó la energía de Fermi (E_f) es la superficie de este “grupo”, y a 0 K ningún electrón tendrá la suficiente energía para subir por encima de la superficie. Podemos decir que la *energía de Fermi* (E_f), es por definición [2], *la energía en la cual, la probabilidad de que un estado se encuentre lleno es exactamente $\frac{1}{2}$* ; otra manera de verlo sería, que es el mayor estado de energía que un electrón puede tener a 0 K. Este concepto de energía de Fermi, es de crucial importancia para comprender las propiedades eléctricas y térmicas de los sólidos, a su vez, *la función de Fermi* $f(E)$, proveniente de la estadística de Fermi-Dirac, nos permite determinar *la probabilidad de que un estado energético disponible, sea ocupado a una temperatura dada*. Estos conceptos están ilustrados en la figura I.2.

$$f(E) = \frac{1}{\left(\exp \left[\frac{(E - E_f)}{kT} \right] + 1 \right)} \quad (I.4)$$

Donde k , es la constante de Boltzman, y tiene un valor de $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1}$, mientras que T es la temperatura en Kelvin.

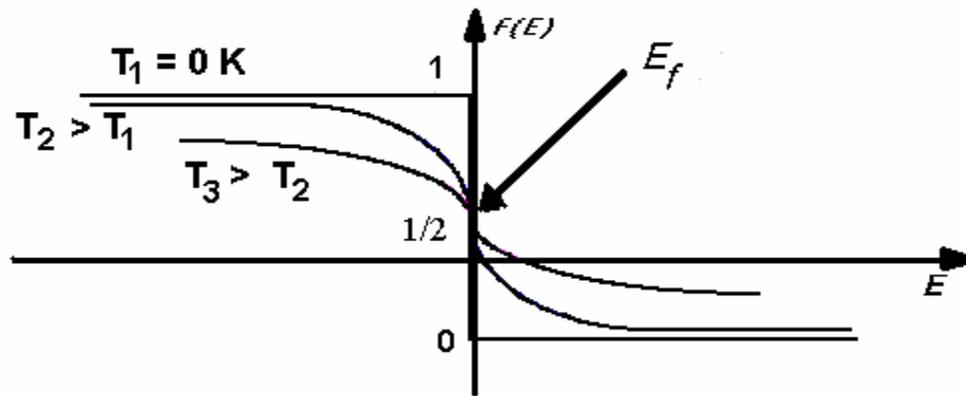


Figura I. 2. Distribución de Fermi-Dirac.

I.2.1 Semiconductores intrínsecos

Podemos definir a los semiconductores “*intrínsecos*”, cuando se trata de semiconductores con alto grado de pureza, debido a que el comportamiento que presentan está determinado únicamente por sus propiedades intrínsecas [4]. Consideremos el caso del silicio, con una estructura cristalina de diamante, y cuatro electrones de valencia; los cuatro enlaces covalentes que presenta se encuentran simétricamente arreglados, participando en ellos, sus cuatro electrones de valencia de cada átomo (figura I.3).

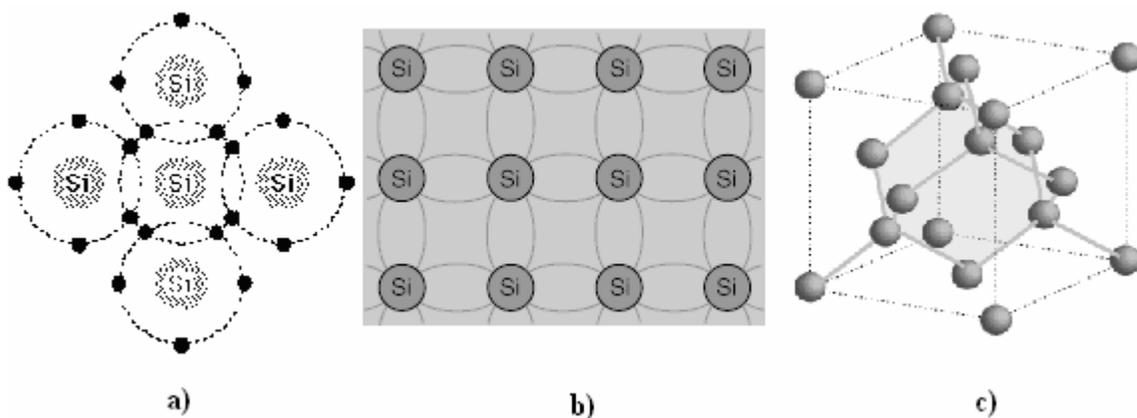


Figura I. 3. a) Estructura electrónica representando los enlaces en el silicio b) Representación esquemática de los enlaces en silicio c) Estructura cristalina del silicio (diamante).

A una temperatura de 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, y para que un electrón logre excitarse y alcanzar la banda de conducción, ocupando ahí un estado energético, debemos proporcionarle energía mayor ó igual a E_g (Si ~ 1.12 eV), que puede provenir de excitación térmica, ó mediante la iluminación. Mientras mayor sea la temperatura ó la intensidad de la fuente de luz, mayor será el número de electrones que serán excitados. Estos electrones en la banda de conducción se comportaran como partículas casi “libres”, contribuyendo a la magnitud de la conductividad eléctrica del material. La otra contribución viene de los enlaces rotos en la banda de valencia, dejados por los electrones que fueron excitados. Estos enlaces rotos crean “huecos” que se comportan como portadores de cargas positivas, debido a que un electrón en la banda de valencia, cercano a este “hueco”, puede brincar a el y llenarlo, dejando un nuevo “hueco” en la posición que anteriormente estaba; a su vez, este nuevo “hueco” será llenado por un nuevo electrón, y así sucesivamente (figura I.4). La corriente es portada por los electrones que tienen un movimiento relativo, pero de igual manera podemos considerar un flujo de huecos cargados positivamente que se mueven en dirección opuesta.

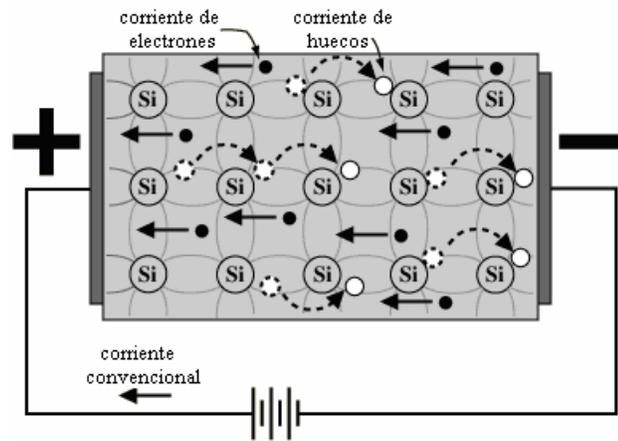


Figura I. 4. Corriente en un semiconductor intrínseco.

Podemos calcular, para un semiconductor intrínseco, la densidad de portadores de carga libres (electrones n_0 y huecos p_0), que se generan mediante la excitación térmica, tomando en cuenta que tales portadores se encuentran en la interacción de un potencial periódico, por lo que sus masas no son las mismas que cuando están en átomos aislados, así que consideramos las masas efectivas de los portadores (m_e para electrones y m_h para huecos) para compensar esta situación:

$$n_0 = 2M_C \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{E_C - E_{f_i}}{kT} \right) \right] = N_C \exp \left[- \left(\frac{E_C - E_{f_i}}{kT} \right) \right], \quad (I.5)$$

$$p_0 = 2 \left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left[- \left(\frac{E_{f_i} - E_V}{kT} \right) \right] = N_V \exp \left[- \left(\frac{E_{f_i} - E_V}{kT} \right) \right]. \quad (I.6)$$

M_C es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción, E_C , E_V , E_{f_i} son las energías del fondo de la banda de conducción, cima de la banda de valencia y energía de Fermi, N_C y N_V son números por volumen, relacionados a las densidades de estados en la banda de conducción y de valencia.

En los semiconductores intrínsecos, la densidad de electrones es igual a la de huecos ($n_0 = p_0$), y el nivel de Fermi (E_{f_i}) se determina mediante:

$$E_{f_i} = \frac{E_g}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \left(\frac{m_h}{m_e M_C^{2/3}} \right). \quad (I.7)$$

I.2.2 Semiconductores extrínsecos

Cuando existe un rompimiento en la perfección del cristal, existirán perturbaciones en la periodicidad del sistema que resultara en niveles de energía adicionales dentro y entre las bandas permitidas. Las imperfecciones en los cristales usualmente vienen de cuatro fuentes principales [2]:

- 1) Átomos ajenos substituidos dentro de la red.
- 2) Sitios vacantes en la red.
- 3) Dislocaciones del cristal ó fronteras de grano.
- 4) La superficie del cristal.

Los materiales semiconductores que presentan alguna de estas imperfecciones en sus cristales, los definimos como: *semiconductores extrínsecos*. Podemos manipular un semiconductor *intrínseco*, sometiéndolo a una interferencia externa (impurificación de manera controlada), cambiando su conducción eléctrica.

Existen diferentes métodos para agregar pequeñas cantidades de impurezas (dopantes) en un cristal; el material que se ocupe para dichas impurezas depende del tipo de conducción dominante (electrones ó huecos) que se necesite en el material. Por ejemplo, el silicio tiene una densidad de portadores libres de $\sim 10^{10}$ por cm^3 ($T = 300 \text{ K}$), y considerando la densidad atómica que es del orden de 10^{22} átomos/ cm^3 , tendremos un portador por cada 10^{12} átomos de silicio. Al sustituir un átomo de silicio por uno del grupo V, por ejemplo antimonio (Sb), tendremos un electrón sobrante en la red por cada átomo de impureza que introduzcamos; éste electrón sobrante queda débilmente enlazado al antimonio, y la energía para romper su enlace y a su vez, generar un electrón adicional para la conducción eléctrica, es mucho menor comparada con la necesaria para romper el enlace Si-Si (1.12 eV). Si agregamos 10^{16} átomos/ cm^3 de Sb y consideramos que cada átomo cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de Sb estarán ionizados y tendremos un aumento de 10^{16} portadores libres (en este caso electrones), aumentándose por el mismo factor la conductividad (σ), que se define como:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (I.8)$$

donde μ_n y μ_p , indican la movilidad de los electrones y huecos respectivamente.

En los semiconductores extrínsecos tipo-n, el nivel de energía de Fermi se sitúa cerca de la banda de conducción, mientras que en el tipo-p, se sitúa cerca de la banda de valencia (figura I.5). La localización exacta del nivel de Fermi en este tipo de materiales (tipo-n y tipo-p), están dadas por las ecuaciones I.9 y I.10, respectivamente [3]. A temperatura ambiente, los átomos donadores (N_d) y aceptores (N_a) son completamente ionizados

$$E_{fn} = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{N_d}\right), \quad (I.9)$$

$$E_{fp} = E_v - kT \ln\left(\frac{N_v}{N_a}\right). \quad (I.10)$$

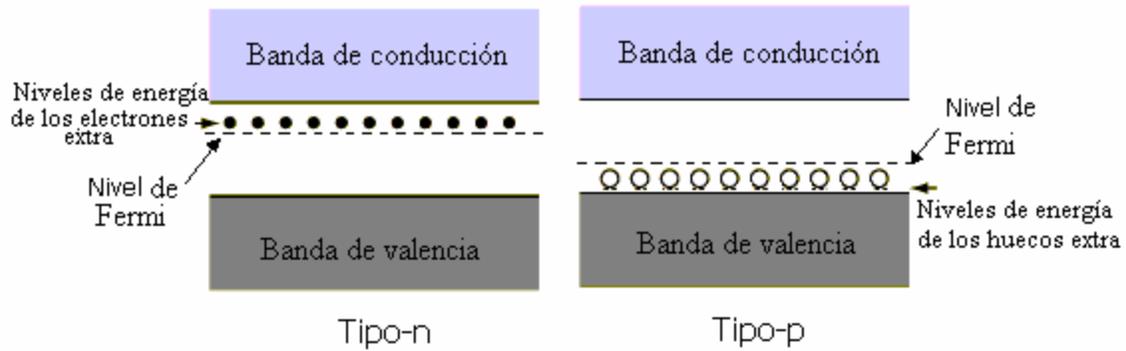


Figura I. 5. Niveles de energía de semiconductores extrínsecos.

I.3 Uniones p-n

I.3.1 Homouniones

La homounión p/n consiste en 2 regiones del mismo material semiconductor, las cuales han sido impurificadas de manera opuesta, una región tipo-p con una densidad de aceptores N_a , mientras que la otra es tipo-n con una densidad de donadores N_d (figura I.6). Si sucede que $N_a \gg N_d$, se forma la unión p^+/n . Por el contrario, si $N_d \gg N_a$, tendremos la unión n^+/p [5]. Cuando se crean estas dos regiones en el material, algunos de los electrones de la región tipo-n que se encuentran cercanos a la unión, se difunden a través de ésta, formando iones negativos al combinarse con los huecos disponibles en la región tipo-p, dejando iones positivos en la región tipo-n.

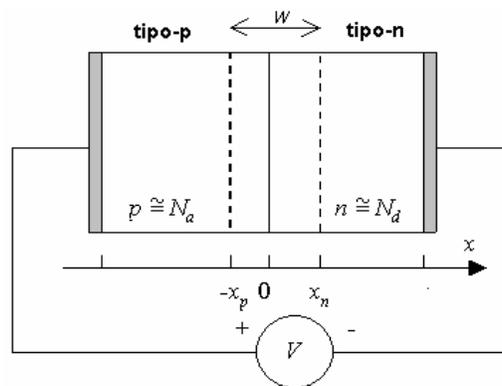


Figura I. 6. Sección transversal de la unión p-n.

Con esto se crea una región de agotamiento de cargas móviles alrededor de la unión, y la llamamos zona de agotamiento (W), en la cual, debido a los donantes y aceptores ionizados, se crea un campo eléctrico que a su vez ocasiona una deriva de portadores en dirección opuesta (figura I.7). La difusión de los portadores continúa hasta que establece un balance con la corriente de difusión,

alcanzando un equilibrio térmico, el cual se indica por la energía de Fermi que es constante para la unión de estos dos materiales.

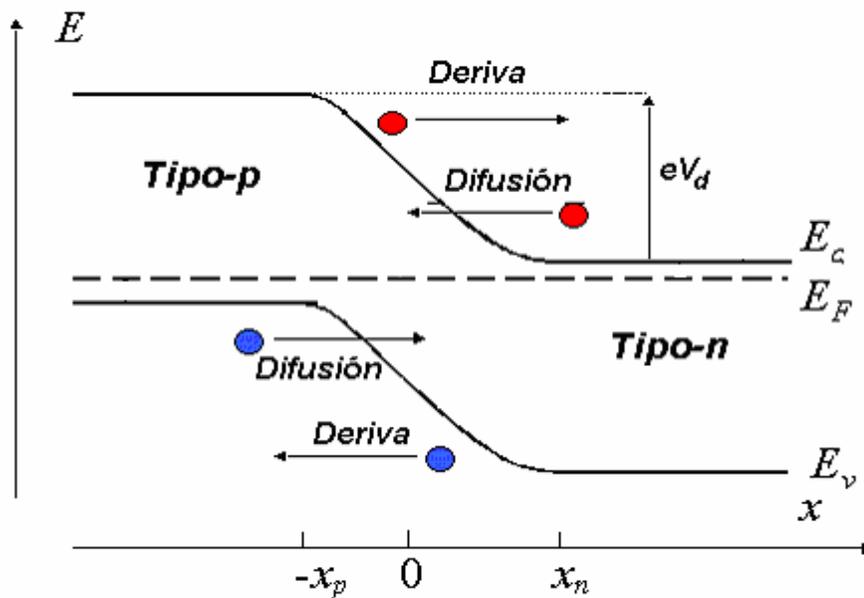


Figura I. 7. Diagrama de bandas de energía para la unión p-n en equilibrio térmico.

Las densidades de corriente de deriva, debida a electrones (J_n) y huecos (J_p), se representan por:

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathcal{E} , \quad (I.11)$$

$$\mathbf{J}_p = \sigma_p \mathcal{E} , \quad (I.12)$$

donde σ_n , σ_p , son las conductividades de electrones y huecos, respectivamente, mientras que \mathcal{E} representa el campo eléctrico.

La ley de difusión de Fick, afirma que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración en el material, y para que tenga lugar este fenómeno de difusión, se requiere que la distribución espacial de partículas en un material, no sea homogénea; debe existir una diferencia ó gradiente de concentración entre dos puntos del medio, tal como sucede en las uniones p/n.

Si consideramos a la unión p/n (con un gradiente de concentración), en un campo eléctrico (\mathcal{E}), la densidad de corriente para electrones y huecos, será la suma de las densidades de corriente de difusión y deriva:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_{deriva} + \mathbf{J}_{difusión} ,$$

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathcal{E} + eD_n \left(\frac{dn}{dx} \right), \quad (I.13)$$

$$\mathbf{J}_p = \sigma_p \mathcal{E} - eD_p \left(\frac{dp}{dx} \right). \quad (I.14)$$

La corriente total, será la suma de las densidades de corriente debidas a los electrones y huecos, multiplicadas por el área A , perpendicular a la dirección del flujo de las cargas.

$$I_{total} = A (\mathbf{J}_n + \mathbf{J}_p). \quad (I.15)$$

Cuando la homounión está en equilibrio térmico, es decir, cuando no se aplica ningún voltaje, y que no hay flujo de corriente, obtenemos para electrones:

$$\mathbf{J}_n = 0 = en_n \mu_n \mathcal{E} + eD_n \left(\frac{dn}{dx} \right), \quad \therefore en_n \mu_n \mathcal{E} = -eD_n \left(\frac{dn}{dx} \right). \quad (I.16)$$

Utilizando la relación de Einstein entre el coeficiente de difusión y la conductividad:

$$D_n = \left(\frac{kT \sigma_n}{ne^2} \right) = \left(\frac{\mu_n kT}{e} \right). \quad (I.17)$$

Combinando las ecuaciones I.16 y I.17, resulta:

$$\begin{aligned} en_n \mu_n \mathcal{E} &= -eD_n \left(\frac{dn}{dx} \right), \\ n_n \mu_n \left[e \mathcal{E} + \frac{kT}{n_n} \left(\frac{dn}{dx} \right) \right] &= 0, \end{aligned} \quad (I.18)$$

y como no hay voltaje, el campo eléctrico $\mathcal{E} = 0$.

Podemos definir también:

$$\frac{dn}{dx} = \left(\frac{dn}{dE_f} \right) \left(\frac{dE_f}{dx} \right). \quad (I.19)$$

Donde la densidad de electrones viene dada por:

$$n = n_i \exp\left(\frac{E_f - E_{f_i}}{kT}\right). \quad (I.20)$$

Derivando la densidad de electrones (*ecuación I.20*) con respecto a la energía de *Fermi*, y sustituyendo el resultado en la *ecuación I.18*, obtenemos para los electrones:

$$n\mu_n \left[0 + \left(\frac{kT}{n}\right) \left(\frac{n_i}{kT} \exp\left(\frac{E_{f_n} - E_{f_i}}{kT}\right)\right) \left(\frac{dE_F}{dx}\right) \right] = 0,$$

$$\left[\frac{n_i}{n} \exp\left(\frac{E_F - E_i}{kT}\right) \left(\frac{dE_F}{dx}\right) \right] = 0. \quad (I.21)$$

De la anterior ecuación (*I.21*), obtenemos que:

$$\frac{dE_F}{dx} = 0 \quad (I.22)$$

Lo cual indica que la energía de Fermi debe ser constante a través de la unión, cuando ésta se encuentra en equilibrio térmico

(i) Potencial interno auto-construido

El potencial V_d , (figura I.7), conocido como potencial interno auto-construido, iguala al potencial de la zona de agotamiento en equilibrio térmico. Puesto que el equilibrio térmico implica que las energías de Fermi sean constantes a través de la unión p/n (*ecuación I.22*), este potencial es igual a la diferencia de energías de Fermi de los materiales p y n divididos por la carga electrónica. También es igual a la suma de los potenciales de cada región (V_n, V_p), puesto que estos cuantifican la distancia entre la energía de Fermi y la energía intrínseca.

$$eV_d = E_g - (eV_n + eV_p)$$

$$= kT \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right). \quad (I.23)$$

(ii) Polarización de la unión

Consideremos la unión p-n con un voltaje externo aplicado V . Cuando aplicamos una polarización inversa (potencial positivo en el lado tipo-n y negativo en el tipo-p), una corriente transitoria empieza a fluir, mientras que los electrones y huecos comienzan a alejarse de la zona de agotamiento; el lado p se hace más negativo, haciéndolo "ascendente" para los electrones que se mueven a través de la unión. Cuando el potencial formado por la región de agotamiento es igual al voltaje aplicado, la corriente cesará, quedando solo una pequeña corriente térmica. La dirección de la corriente eléctrica debida a los electrones (figura I.8 a), es de la derecha hacia la izquierda, y la dirección ascendente representa un incremento en la energía del electrón, así que la variación total del potencial a través del semiconductor bajo esta circunstancia viene dada por $V_d + V$.

Por el contrario, cuando aplicamos una polarización directa, el potencial a través del semiconductor será $V_d - V$, ocasionando una disminución en la barrera. Los electrones en el lado n, y los huecos del lado p se acercan a la zona de agotamiento, y si el potencial aplicado es el suficiente para vencer el campo eléctrico formado por los iones en la zona de agotamiento ($V \geq V_d$), se establece una corriente continua en el material.

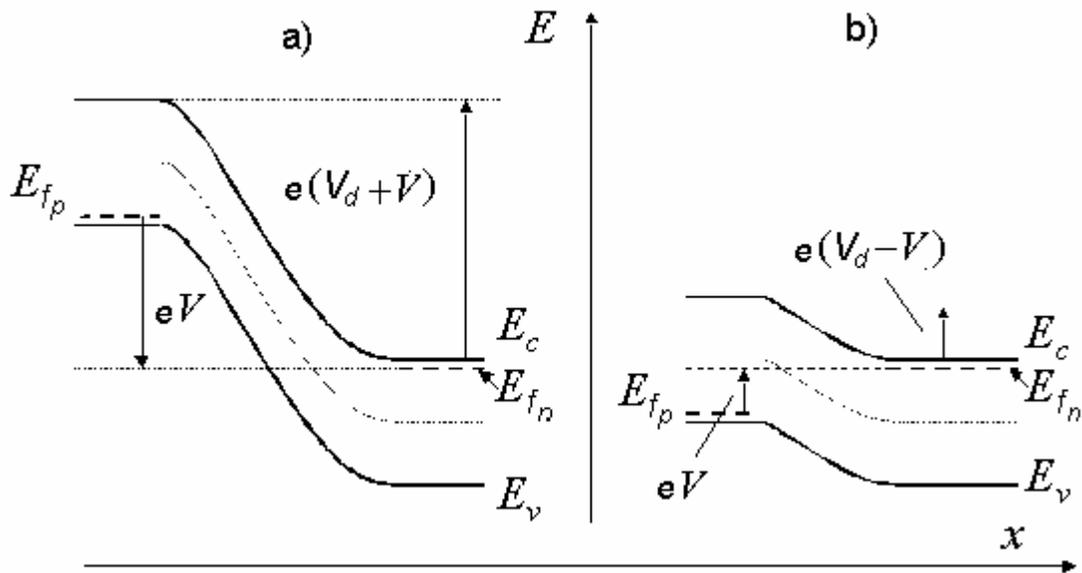


Figura I. 8. Diagrama de bandas de energía **a)** polarización inversa y **b)** polarización directa.

El voltaje aplicado es proporcional a la diferencia entre las energías de Fermi de las regiones tipo-p y tipo-n (E_{fp} y E_{fn}). Podemos determinar el ancho total de la zona de deserción, mediante:

$$W = \left[(V_d \pm V) \left(\frac{2\varepsilon_s}{e} \right) (N_a + N_d) / (N_a N_d) \right]^{1/2}. \quad (I.24)$$

Y para el caso de un solo lado de la homounión:

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_s (V_d \pm V)}{e N_B} \right)^{1/2}, \quad (I.25)$$

donde ε_s representa la permitividad estática del semiconductor, mientras que $N_B = N_d$ ó N_a , dependiendo si $N_a \gg N_d$ ó $N_a \ll N_d$.

(iii) Capacitancia

Cuando tenemos una variación de la carga dentro de la unión p-n que tiene un voltaje aplicado, nos dará como resultado una capacitancia, la cual se debe tomar en cuenta al modelar la unión. La capacitancia por unidad de área (C_J), relacionada con la carga de la zona de agotamiento, viene dada por [6]:

$$C_J = \left[\frac{e N_d N_a \varepsilon_n \varepsilon_p}{2(\varepsilon_n N_d + \varepsilon_p N_a)(V_d \pm V)} \right]^{1/2}, \quad (I.26)$$

siendo ε_n y ε_p las permitividades semiconductores tipo-n y tipo-p respectivamente.

El voltaje relativo en cada semiconductor es:

$$\frac{V_{dn} \pm V_n}{V_{dp} \pm V_p} = \frac{N_a \varepsilon_p}{N_d \varepsilon_n}, \quad (I.27)$$

donde $V = V_n + V_p$.

El ancho de las regiones cargadas x_n y x_p como función del voltaje aplicado, vienen dadas por:

$$x_n = \left[\frac{2 N_a \varepsilon_n \varepsilon_p (V_d \pm V)}{e N_d (\varepsilon_n N_d + \varepsilon_p N_a)} \right]^{1/2}, \quad (I.28)$$

$$x_p = \left[\frac{2N_d \epsilon_n \epsilon_p (V_d \pm V)}{eN_a (\epsilon_n N_d + \epsilon_p N_a)} \right]^{1/2}. \quad (I.29)$$

La medición del voltaje vs. capacitancia, puede ser usada para obtener el valor del voltaje interno V_d , y el nivel de impurezas que contiene, graficando $1/C_J^2$ para el caso de uniones abruptas, y $1/C_J^3$ para uniones graduadas, cuya intersección con el eje horizontal nos da el valor de V_d , mientras que la densidad de impurezas la determina la pendiente.

I.3.2 Heterouniones

A la unión formada por dos semiconductores que tienen diferentes brechas de energía, se le llama “*Heterounión.*” Algunos requerimientos para formar una heterounión de buena calidad son [5]:

- i) Las constantes de red de los dos materiales deben ser similares.
- ii) Las afinidades electrónicas de los materiales deben ser compatibles entre sí.
- iii) Los coeficientes de expansión térmica deben estar cercanos.

Una diferencia en las constantes de red y en los coeficientes de expansión térmica, conducen a dislocaciones en la interfase de la heterounión, dando lugar a estados interfaciales que podrían actuar como centros de recombinación. Las diferencias en las afinidades electrónicas entre los dos materiales, puede resultar en discontinuidades de energía, en uno ó ambos lados de las bandas de energía de una heterounión abrupta.

Diagrama de bandas de energía

Consideremos dos semiconductores aislados 1 y 2, como los que se muestran en la figura I.9 (a), con brechas de energía E_{g1} y E_{g2} , constantes dieléctricas ϵ_{s1} y ϵ_{s2} , funciones de trabajo ϕ_1 y ϕ_2 , y afinidades electrónicas χ_1 y χ_2 . La función de trabajo ϕ está definida como la energía requerida para remover un electrón del nivel de Fermi E_F , y la afinidad electrónica χ es la energía requerida para removerlo del límite inferior de la banda de conducción E_C hacia el nivel de vacío.

La diferencia en la energía de los límites de las bandas de conducción entre los dos semiconductores, ó la diferencia de las afinidades electrónicas, se denota por ΔE_C , y la diferencia en la afinidad de los huecos por ΔE_V .

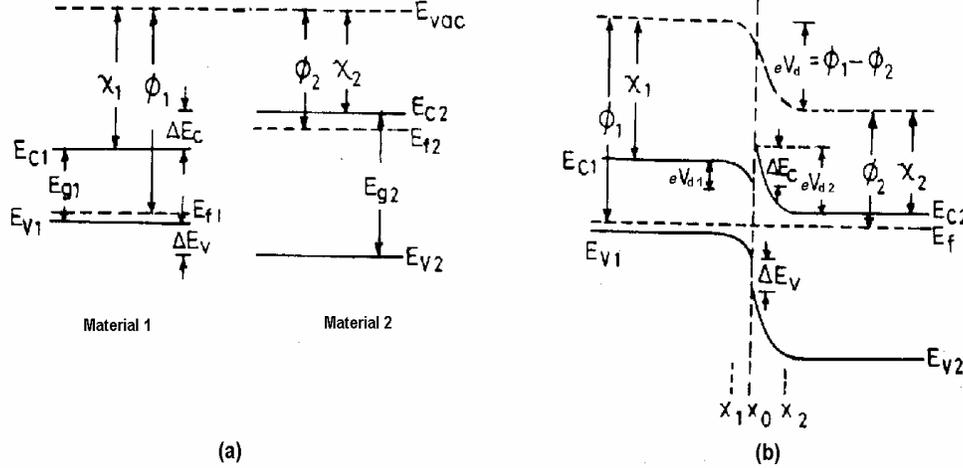


Figura I. 9. Diagrama de bandas de energía **(a)** antes y **(b)** después de la formación de la heterounión abrupta.

El diagrama de bandas de energía de una heterounión formada entre estos semiconductores, se muestra en la figura I.9 (b); en equilibrio térmico, el nivel de Fermi coincide en ambos lados de la unión, y el nivel de vacío es paralelo en cualquier punto a los límites de las bandas, además es continuo. Si E_g y χ son independientes de la impurificación, ΔE_C y ΔE_V no varían con el nivel de impurificación. El potencial interno total V_d , está dado por:

$$V_d = \phi_1 - \phi_2 = V_{d1} + V_{d2} = E_{g2} - (E_f - E_{V2}) + \chi_2 - \chi_1 - (E_{C1} - E_f),$$

ó

$$V_d = E_{g2} - (E_f - E_{V2}) - (E_{C1} - E_f) + \Delta E_C = V_{d2} + \Delta E_C. \quad (I.30)$$

La capacitancia en estos semiconductores, se determina de manera similar a la ecuación I.26, resultando:

$$C = \left[\frac{eN_{d1}N_{a2}\epsilon_{s1}\epsilon_{s2}}{2(\epsilon_1N_{d1} + \epsilon_2N_{a2})(V_D \pm V)} \right]^{1/2}. \quad (I.31)$$

Se ha tratado solo un ejemplo específico de una heterounión. Dependiendo de los valores relativos de E_g, ϕ y χ , en los dos semiconductores, es posible una gran variedad de heterouniones con diferentes perfiles de energía.

I.3.3 Uniones p-i-n

La unión *p-i-n* es similar a la unión p-n, pero que además contiene una región intrínseca con espesor d , entre las capas tipo-n y tipo-p. Típicamente, las celdas de silicio amorfo de película delgada utilizan una estructura *p-i-n*, mientras que las celdas de *CdTe* emplean la estructura *n-i-p*. Básicamente el escenario es como sigue: las tres capas crean una estructura en la cual queda en medio la capa intrínseca (material no impurificado), creando un campo eléctrico entre las regiones tipo-p y tipo-n, el cual se extiende a través de la capa intrínseca, de modo que la luz genera electrones y huecos libres en la región intrínseca, los cuales son separados por el campo eléctrico. El análisis es también similar a la homounión p-n, aunque debemos incluir el potencial a través de la región intrínseca (V_{int}), de manera que tenemos [6]:

$$V_{dn} + V_{dp} + V_{d\text{int}} = V_d - V . \quad (I.32)$$

I.4 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico se define [7] como la generación de una fuerza electromotriz, como resultado de la absorción de radiación ionizante en un material. Además, es el proceso físico básico a través del cual, una celda solar fotovoltaica convierte la energía solar en electricidad.

La energía del sol, está compuesta de “paquetes” de fotones de energía; a su vez, los fotones contienen diferentes cantidades de energía que corresponde a diferentes longitudes de onda del espectro solar. Cuando los fotones inciden en un semiconductor, ó una celda fotovoltaica, se pueden presentar los siguientes casos: a) pueden ser absorbidos por el material, b) reflejados por la superficie ó c) pueden pasar a través de ella. Aquellos fotones con energías iguales y mayores a la brecha de energía prohibida (E_g) en el semiconductor, serán absorbidos y romperán los enlaces existentes en el semiconductor, creando ambos tipos de cargas (electrones y huecos) y en igual número; el efecto neto es que una intensa fuente de luz puede incrementar la densidad de portadores minoritarios (electrones en un semiconductor tipo-p, y huecos en un tipo-n) por varios ordenes de magnitud, mientras que el efecto en la densidad de los portadores mayoritarios (huecos en material tipo p, y electrones en el tipo n) es

despreciable [8]. Este exceso de portadores fotoinducidos, se difundirán arbitrariamente sobre el semiconductor, y se recombinarán en tiempos del orden de décimas de microsegundos, ó si se cuenta con un campo eléctrico, como en el caso de una celda solar fotovoltaica, los portadores serán separados y colectados hacia una carga externa, generando electricidad.

I.5 Celdas solares

A la unidad mínima en donde se lleva a cabo el efecto fotovoltaico bajo radiación solar, se le llama “celda solar”. Para poder describir las propiedades y el uso de las celdas solares fotovoltaicas, es de gran ayuda considerar la secuencia de los fenómenos involucrados:

Creación de pares electrón-hueco

El fotón tiene que ser absorbido por el semiconductor, resultando electrones dentro del mismo, que son excitados a niveles mayores de energía, es decir, a las bandas de conducción, dejando en su posición anterior, huecos que se comportan como cargas positivas. La condición para absorber los fotones es que su energía sea igual ó mayor que la brecha de energía prohibida del semiconductor. ($E = h\nu \geq E_g$).

Separación de cargas

Los pares de portadores de carga electrón-hueco que fueron creados por la absorción de luz, deben ser separados y movidos hacia los extremos del semiconductor; esto se logra mediante el campo que se crea dentro del semiconductor, al tener la unión p/n.

Recolección de cargas

Los portadores de carga deben ser colectados primero hacia los contactos, y pasarlos hacia un sistema de almacenamiento (baterías), ó directamente hacia una carga que los pueda utilizar, antes de que ellos se recombinen entre sí en el semiconductor y pierdan la energía potencial extra que tienen.

Una celda solar consiste de una barrera de energía potencial dentro del material semiconductor, la cual es capaz de separar los electrones y huecos que son generados por la absorción de luz en el semiconductor. Los cuatro tipos de barreras más comunes son [9]:

- Homouniones: uniones p/n entre el mismo material semiconductor.
- Estructuras multifase: similares a las homouniones, pero con una capa de material semiconductor tipo “*ventana*”, con una brecha de energía mayor, agregada para reducir las pérdidas por recombinación en la superficie.
- Heterouniones: uniones p-n entre dos materiales semiconductores diferentes.
- Barreras *Schottky*: uniones entre metal y semiconductor, ó con un electrolito y un semiconductor.

En *homouniones*, la luz incide en el semiconductor a través de una rejilla de contactos, en una capa delgada de un tipo de conductividad (usualmente tipo-n). En *heterouniones*, son posibles dos configuraciones: la luz incidiendo a través de una rejilla en el material con mayor brecha de energía (*backwall configuration*), y la otra, en donde la luz pasa a través de una rejilla en el material semiconductor de menor brecha de energía (*frontwall*). En las barreras *Schottky*, es posible tener la luz incidente en cualquiera de las dos formas: a través del metal semitransparente que forma la barrera (*frontwall*), ó a través del semiconductor (*backwall*). Varios de los procesos electrónicos que ocurren en una celda solar, están ilustrados en la figura I.10, la cual está dibujada específicamente para la homounión p/n. Se pueden distinguir en la figura, seis regiones de dominio [9]:

- 1) El contacto del metal con el semiconductor tipo-p, introduciendo una resistencia de contacto, R_{cp} .
- 2) El volumen de la región tipo-p, donde la mayoría de los pares electrón-hueco son generados por la absorción de la luz, y donde las cargas minoritarias, (electrones), son transportados por difusión, y son parcialmente perdidas por recombinación, introduce una resistencia serie R_{bp} .
- 3) La misma región de la unión, con sus asociadas regiones de deserción, donde las cargas son separadas por el campo eléctrico de la unión.
- 4) El volumen de la región tipo-n, que contribuye principalmente a la resistencia en serie, R_{bn} .
- 5) El contacto con el semiconductor tipo-n, introduciendo una resistencia de contacto R_{cn} .

- 6) La superficie frontal, donde las pérdidas por recombinación de las cargas minoritarias en la superficie, pueden ocurrir.

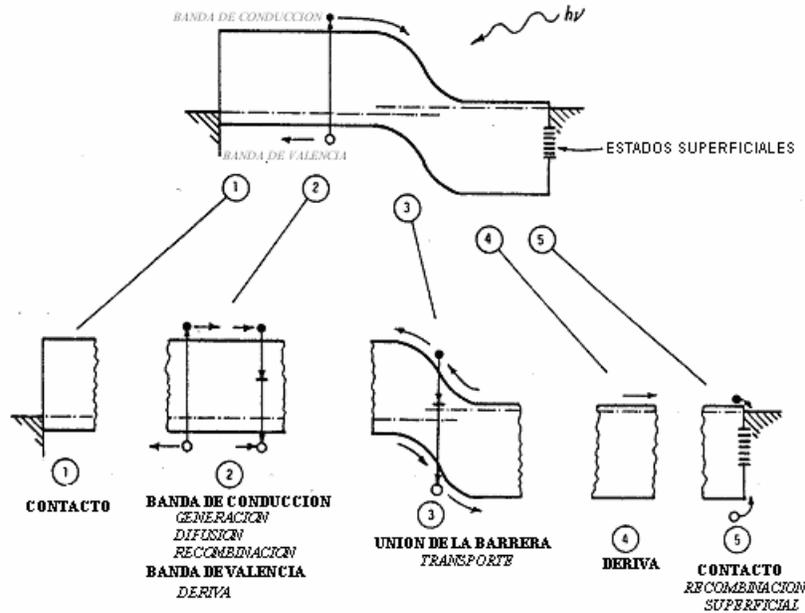


Figura I. 10. Fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n.

Las resistencias de contacto que se mencionaron anteriormente, se determinan por las funciones de trabajo de los metales utilizados para los contactos, su afinidad electrónica, la densidad de carga del semiconductor que hace el contacto, y los posibles efectos de estados de interfase en la unión metal-semiconductor. La resistencia serie total de la celda, viene dada por:

$$R_s = R_{cp} + R_{bp} + R_{bn} + R_{cn} \quad (I.33)$$

La tasa de generación de los pares electrón-hueco, en el volumen de la región (2), está determinada por el flujo de iluminación, y por la constante de absorción óptica del semiconductor $\alpha(\lambda)$. La corriente de la unión idealizada en la oscuridad, para la región (3) de la figura I.11, viene dada por la ecuación del diodo:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - IR_s)}{Ak_B T} \right] - 1 \right\}, \quad (I.34)$$

donde la corriente de saturación inversa I_0 , y el factor del diodo A , están determinados por los procesos específicos que ocurren en la unión. Bajo iluminación, la ecuación (I.34) se convierte en:

$$I = I_0 \left\{ \exp \left[\frac{e(V - IR_s)}{Ak_B T} \right] - 1 \right\} - I_L. \quad (I.35)$$

I_L , es la corriente fotogenerada, determinada por los procesos en el volumen de la región tipo-p. Para una celda ideal, los parámetros I_0 , A , no son función de la iluminación.

I.5.1 Celdas solares de silicio monocristalino

Actualmente, y ya por varios años, el silicio domina el mercado de las celdas solares, encontrando celdas de silicio monocristalino (Si-mc), silicio policristalino (Si-p), y silicio amorfo (Si-a). Sin embargo, la celda sobre la que se tiene mayor experiencia en el campo, es el silicio monocristalino. El proceso que se sigue para la fabricación de celdas solares de Si-mc, es bastante complejo y consta de las siguientes etapas [10]: obtención y purificación del Si, cristalización y fabricación de la celda, como se muestra en la figura I.12

Producción de silicio monocristalino

El silicio es uno de los elementos más abundantes sobre la superficie terrestre, y se presenta como dióxido de silicio SiO_2 (silica), y compuestos de Si con otros elementos (silicatos), siendo las dos formas más comunes, la arena y el cuarzo. La arena tiene una gran cantidad de impurezas para ser procesada a Si, mientras que los depósitos de cuarzita pueden llegar a tener un contenido de hasta 99 % de Si. El primer paso es la obtención de Si de alta pureza en hornos de arco eléctrico a temperaturas elevadas ($> 1900 \text{ }^\circ\text{C}$) [11], agregando carbón en cantidades controladas, y removiendo el oxígeno del SiO_2 en la forma CO_2 . El silicio líquido se acumula en el fondo del horno de donde se extrae y se enfría. El silicio producido por este proceso se denomina *metalúrgico* y tiene una pureza superior al 99%.



Para la construcción de dispositivos semiconductores, se requiere un silicio de mayor pureza, el cual puede obtenerse por métodos químicos, los cuales actúan sobre un compuesto de silicio que sea más fácil de purificar descomponiéndolo tras la purificación para obtener el silicio. Los compuestos comúnmente usados son el triclorosilano (HSiCl_3), el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y el silano (SiH_4).

En el proceso Siemens, las barras de silicio de grado metalúrgico se exponen en altas temperaturas ($> 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) al triclorosilano, gas que se descompone depositando silicio adicional en la barra según la siguiente reacción:



El silicio producido por éste y otros métodos similares se denomina *silicio policristalino* y típicamente tiene una pureza de 99.9999 %. Finalmente, se produce el Si-mc, fundiendo el Si-p obtenido en un crisol, a temperaturas de $\sim 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. En contacto con una “semilla” de Si monocristalino, los átomos de Si del material se adaptan a la estructura cristalina de la semilla, y a medida que se va solidificando, un monocristal de Si de mayores proporciones va “creciendo” del Si fundido. De los varios métodos empleados, los más generalizados son:

1. *Czochralski*: en este método, una semilla se pone en contacto con el Si fundido y luego es retirada lentamente, obteniendo lingotes cilíndricos de Si monocristalino de diámetros entre 4 y 6 pulgadas.
2. *Floating Zone*: la barra de Si policristalino se pone sobre una semilla. Una bobina induce un campo eléctrico, calentando la barra y fundiendo la interfase entre la semilla y el material. A medida que se desplaza la bobina alejándose de la semilla, el Si solidifica con la misma estructura de la semilla. El Si fundido se sostiene entre las dos barras gracias a la tensión superficial.

El proceso descrito anteriormente, se muestra en la figura I.11.

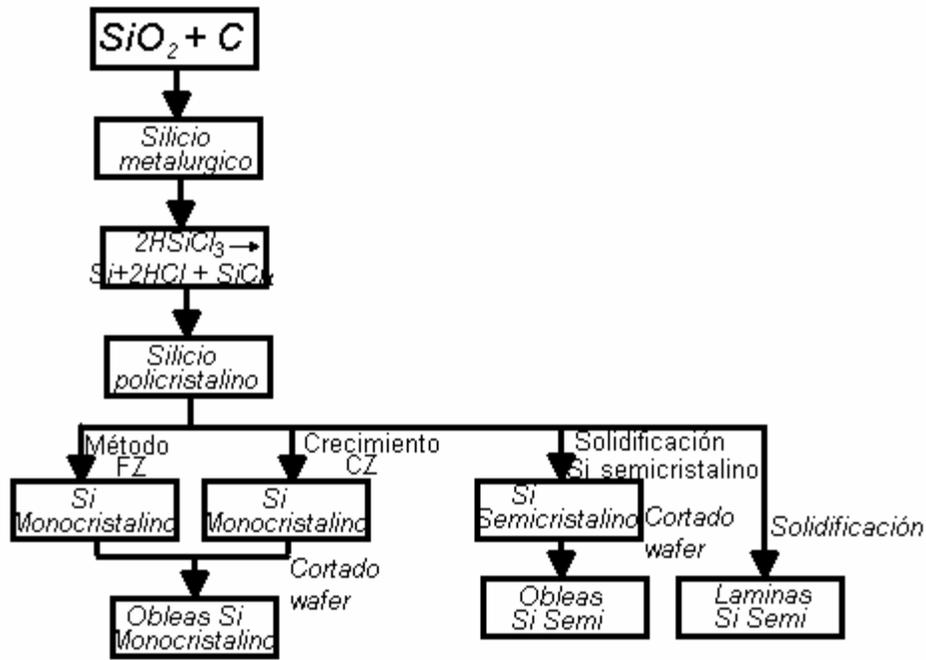


Figura I. 11. Diagrama de la producción de celdas de silicio.

Fabricación de celdas de Si-mc

La estructura de las celdas de Si-mc, contiene esencialmente los mismos elementos, aunque puede variar con los fabricantes. Consiste de las siguientes capas: una capa conductora, película antireflectiva ó una superficie tratada, una película de Si tipo-n ($0.3 \mu\text{m}$), una capa de Si tipo-p ($250 \mu\text{m}$), y un contacto inferior.

Como contacto inferior (no expuestos al sol), se utiliza una capa de aluminio ó molibdeno. El contacto superior consiste de una rejilla que cubre la superficie, con transparencias superiores al 95 %.

I.5.2 Celdas solares de silicio policristalino

En las celdas de Si-p, el área de la celda está cubierta por pequeñas estructuras cristalinas de aprox. 1cm^2 , denominadas “granos”. Si la orientación de estos granos dentro de la celda es arbitraria, cuando las cargas eléctricas atraviesen la celda de una cara a otra, pasarían de un grano a otro, atravesando las fronteras de grano. Estas celdas se caracterizan por tener un gran número de defectos en donde las cargas se pueden recombinar y perderse, resultando en una pérdida de voltaje y potencia.

Por otro lado, si el grano tiene estructura en forma de columna, y estas columnas tienen la mayor área transversal posible, se reduce la posibilidad de que los electrones encuentren fronteras de

grano para recombinarse. El material también se pasiva con oxígeno ó hidrógeno, para saturar los enlaces rotos en los bordes de los granos, y así disminuir los defectos.

I.5.3 Celdas solares de silicio amorfo

Las propiedades físicas del silicio (Si-a) hidrogenado, difieren esencialmente de las propiedades del silicio cristalino, debido principalmente a :

- Tiene una brecha de energía de 1.7 eV, que puede ser ajustado desde 1.3 hasta 2.2 eV, mediante aleaciones con germanio y carbono.
- La movilidad de los portadores de carga esta fuertemente reducida en relación con las de Si cristalino, y por tal razón requiere un campo eléctrico fuertísimo.

Mientras que en las celdas de Si monocristalino, los portadores de carga difunden en un material cuya estructura cristalina tiende a la perfección, reduciendo de esta manera los defectos que produce una recombinación de portadores de carga, en el silicio amorfo la estructura no tiene una forma definida, así que los portadores de carga en este material están condenados a recombinarse a menos que tan pronto se generen, actúe sobre ellos un campo eléctrico, y la distancia de recorrido hacia las regiones donde son portadores mayoritarios sea mínima. Estas condiciones se dan si los portadores de carga se generan ya dentro de un campo eléctrico fuerte, y la separación entre las zonas que producen este campo es mínima. Para tal efecto, los semiconductores tipo-n y tipo-p no se encuentran en contacto, sino que entre ellos se encuentra una capa de semiconductor intrínseco, de esta manera, los portadores tan pronto se generan, se encuentran sometidos a la acción de un campo eléctrico.

La estructura anterior es posible gracias a que el Si-a absorbe la radiación solar 40 veces más eficaz que el silicio cristalino, requiriéndose tan solo una película de 1 μm para absorber el 90 % de la luz. Esta disminución de la cantidad de material asociada con procesos de deposición de estas películas a bajas temperaturas y sobre sustratos baratos, constituyen el gran potencial de estas celdas.

Estructuralmente, los átomos de Si en el Si-a tienen solamente un ordenamiento de corto rango y el material carece de una estructura cristalina, por lo tanto, tiene una enorme cantidad de defectos como los enlaces de Si no saturados por ausencia de átomos vecinos; debido a esto, necesita ser estabilizado y sus defectos neutralizados. Estos defectos se neutralizan notablemente cuando al depositar Si se adiciona de 5 a 10 % de hidrógeno.

I.5.4 Celdas solares de película delgada policristalina

El uso de las tecnologías para la producción de película delgada en sustratos baratos (vidrio), de área grande, en las cuales no se requiere de vacío, es una de las estrategias que más prometen en cuanto a la reducción de costos en el ámbito fotovoltaico, ya que las películas delgadas se forman de las partículas de los materiales precursores.

La historia de tecnología de las películas delgadas es la siguiente [13]:

- 1650 La interferencia de colores de la película líquida delgada en una superficie líquida (aceite en agua), fue observada por R. Boyle, I. Newton y R. Hooke.
- 1850 Fueron descubiertos: *electrodepósito* (por M. Faraday), depósito por *reducción química*, formación de la película durante una *descarga* (por W. Grove), y *evaporación* de alambres metálicos mediante corriente (por T.A. Edison).

Las películas sólidas producidas por los primeros dos métodos, recibieron reconocimientos rápidamente, por su importancia técnica como películas anticorrosivas, ó películas para espejos. Desde 1950, se ha tenido un vigoroso desarrollo, surgido por la producción de:

- 1940 Películas para aplicaciones ópticas, mecánicas, electrónicas y de protección.
- 1940 Electrónica de semiconductores hecha utilizando métodos de película delgada, los cuales tienen dos grandes méritos: fabricación en masa mediante técnicas de impresión, y miniaturización mediante integración
Campos de aplicación: Electrónica (medica, computacional, comercial, etc.), tecnología espacial y conversión de energía (celdas solares).

Los semiconductores que han sido usados como películas delgadas policristalinas para celdas solares, presentan un alto coeficiente de absorción (α), que se encuentra en el orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} en la región visible del espectro electromagnético [12]. Estos altos valores del coeficiente de absorción, ocasionan que el material empleado para absorber el máximo número de fotones incidentes en el material, sea reducido de manera considerable. Gran parte de las investigaciones en celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras se basan en el uso de compuestos CuInSe_2 , y sus aleaciones, así como CdTe como películas absorbentes. El interés en estos materiales es debido a las altas eficiencias que estos materiales pueden presentar, de acuerdo a su brecha de energía. Algunos de los resultados que se han presentado son:

CuInSe₂ (CIS)

Las películas delgadas basadas en CIS con brechas de energía directas y altos coeficientes de absorción, son muy prometedoras en el campo de las celdas solares de heterounión. Los avances en las tecnologías de película delgada policristalina han demostrado que se pueden obtener celdas con eficiencias superiores a 18% [16] empleando co-evaporación de los elementos Cu, In, Ga y Se a través de un proceso de 3 etapas. En [17], se reporta la fabricación de celdas solares de CIS mediante el siguiente proceso: Se utilizan como sustratos, vidrios de Corning 1737, y en la primera etapa, se depositan los elementos In y Se mediante evaporación, para formar In₂Se₃ de 1 μm. En la segunda etapa, Cu₂Se es evaporado, reaccionando directamente con la capa de In₂Se₃, para formar una película CIS rica en cobre. Las películas de CIS fueron horneadas a 440 °C, 10 min en una atmósfera de Se. Y en la tercera etapa, una pequeña cantidad de In₂Se₃ y Se, fueron evaporados a la capa de CIS, con el fin de eliminar la fase secundaria de Cu_{2-x}Se, y formar una capa delgada de CuIn₃Se₅. Se prepararon celdas de estructura: Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/CuInSe₂/Mo/vidrio, obteniendo los siguientes resultados: voltaje a circuito abierto (V_{oc}) = 417 mV, corriente de cortocircuito (J_{sc}) = 37.9 mA/cm², factor de forma (FF) = 60.6 %, eficiencia (η) = 9.59 %.

CuInGaSe₂ (CIGS)

En la actualidad, uno de los materiales más investigados y también con buenas perspectivas, es el cobre indio galio selenio (CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ ó CIGS), que generalmente se deposita por procesos que involucran vacío (evaporación, pulverización catódica ó sputtering), reportándose celdas solares de película delgada de CIGS [18], donde se depositan capas Cu-Ga/In mediante pulverización catódica, en sustratos de acero inoxidable cubiertos con capas de Mo sin calentamiento, obteniendo finalmente el material tipo-p CIGS mediante selenización. Las celdas solares fueron completadas con el depósito de CdS mediante la técnica de baño químico, una ventana transparente conductiva de ZnO/ZnO:Al por pulverización catódica RF (Radio-Frecuencia), y finalmente contactos de Ni/Al depositados por vacío. Los resultados que se obtienen en esta estructura son: V_{oc} = 788 mV, J_{sc} = 19.78 mA/cm², FF = 59.44 %, η = 9.26 %.

CdS/CdTe

El telurio de cadmio (CdTe) tiene una brecha de energía cercana al valor óptimo del espectro de irradiancia (1.45 eV), por lo tanto las celdas solares de película delgada de CdS/CdTe son candidatos para obtener altas eficiencias y bajos costos en la conversión de energía. En el trabajo sobre celdas

solares de CdS/CdTe [19], se reporta un depósito de una capa delgada de CdS (90 nm) sobre substratos de ITO (indium tin oxide), mediante depósito por vapor químico. Después se depositó CdTe por sublimación, sobre la capa de CdS, formándose una capa de $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ entre el telurio de cadmio y el sulfuro de cadmio; por lo tanto, la capa que actúa como absorbedor, consiste en la parte de $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ y CdTe. Después del depósito de CdTe, las capas fueron tratadas con solución acuosa de 0.3 M CdCl_2 y horneadas a una presión de 1 atm, con una mezcla de nitrógeno y oxígeno. Los electrodos de carbón se formaron pintando con pasta de carbón impurificada con CuS, y CuS difundido térmicamente. La fabricación la completan los contactos posteriores de plata. Los resultados obtenidos en una celda de 0.12 cm^2 son: $V_{oc} = 817 \text{ mV}$, $J_{sc} = 23 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 72.5 \%$, $\eta = 13.6 \%$.

I.6 Métodos para depósito de película delgada

I.6.1 Métodos químicos y electroquímicos

a) Depósito catódico

Es el método básico que se emplea en galvanotecnia. Se sumergen dos electrodos metálicos en una solución electrolítica que contenga el catión a depositar y se aplica una corriente, con lo que en el cátodo se deposita una película delgada del metal. Son los recubrimientos del tipo de cromados, niquelados, etc. En este proceso el ánodo se va disolviendo, restableciendo así el consumo del electrolito. Se puede emplear también para obtener semiconductores y compuestos conductores. Dentro de los 70 elementos metálicos, existen 33 que pueden ser empleados con esta técnica, pero solo 14 de ellos se depositan rutinariamente [13]:

Al, Ag, Au, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb, Pt, Rh, Sn, Zn.

b) Depósito “sin corriente” (electroless)

En algunos casos especiales, la reacción electroquímica puede ocurrir sin la aplicación de un campo externo, por ejemplo: el plateado de los espejos mediante solución de AgNO_3 , con azúcar como agente reductor suave. Esta reacción toma lugar en cualquier superficie sumergida en el baño, pero algunas otras necesitan superficies especiales para llevarse a cabo. El procedimiento de formación de la película es similar al anterior.

c) Depósito químico de vapores

El método hace uso de algunos de los principios relacionados con las reacciones de transporte químico en fase de vapor. Permite obtener películas cristalinas muy puras de semiconductores, incluyendo las del tipo III – V. Las películas se forman por descomposición de moléculas gaseosas. La descomposición se efectúa por pirólisis, fotólisis o reacción química. Las películas depositadas por este método tienden a acoplarse a la estructura del sustrato, dando lugar a mecanismos epitaxiales de crecimiento (crecimiento preferencial en las dos direcciones de la superficie del sustrato). Es un método ampliamente usado del cual se han establecido numerosas variantes. Permite obtener metales, óxidos conductores, materiales aislantes y semiconductores. Usualmente, se requieren temperaturas elevadas, y de esta manera se realiza el crecimiento de las películas cristalinas en un sustrato apropiado.

d) Oxidación anódica

Es también un método electrolítico que produce películas de óxidos sobre superficies metálicas tales como el Al, Ta, Nb, Ti, Zr. El caso más conocido es el del “aluminio anodizado”. El metal a recubrir forma el ánodo que se sumerge en un electrolito líquido tal como una sal o solución ácida. Los iones O^{2-} son atraídos hacia el ánodo para formar películas delgadas de Al_2O_3 .

e) Oxidación térmica

Muchas sustancias se oxidan al aire, especialmente a altas temperaturas y en muchos casos, el producto es una película inerte que inhibe la oxidación posterior. Es el caso del Al y otros metales de transición, que a temperatura ambiente se recubren de óxido. Sin embargo, también se aplica a la obtención de nitruros, por ejemplo, cuando se expone un metal a una atmósfera de amoníaco a elevadas temperaturas

f) Depósito químico

El depósito por baño químico es una técnica en la cual se depositan películas delgadas semiconductoras en sustratos sumergidos en soluciones diluidas que contienen iones de metal y una fuente de iones de hidróxido, sulfuro ó de selenuro [14]. El primer reporte de esta técnica se tiene desde 1884, en el cual trabajaron con películas delgadas de PbS. La cantidad de materiales que se pueden producir mediante esta técnica, será multiplicada en los años subsecuentes, debido a que es viable producir películas multicapa por esta técnica; el horneado de estas multicapas promueve la difusión

interfacial de los iones de metales y la producción de nuevos materiales con estabilidades térmicas mejoradas.

Durante los años 1970 y 1980, la principal motivación en el trabajo sobre películas delgadas depositadas químicamente, fueron sus perspectivas de aplicación en el campo de la energía solar, particularmente, en el área de la conversión de la energía solar. La técnica se aplica perfectamente para la producción de películas delgadas de área grande, como las requeridas para los usos de la energía solar. Esta técnica es aplicable para el depósito de compuestos altamente insolubles, por ejemplo, la solubilidad del sulfuro de cobre (CuS) en agua, a temperatura ambiente, se estima del orden de 10^{-18} mol dm⁻³, ó en otras palabras: el producto de las concentraciones de los iones de Cu²⁺ y de S²⁻ en una solución acuosa de CuS saturada, es de 10^{-18} mol²dm⁻⁶. Este es el producto de solubilidad, y si en una solución acuosa constituida arbitrariamente de iones de Cu²⁺ y de S²⁻, el producto de sus concentraciones iónicas es mayor a 10^{-36} mol² dm⁻⁶, el exceso de iones se precipitará como sulfuro de cobre (CuS). En el caso anterior, si la precipitación es controlada mediante el uso de los agentes complejantes apropiados, como la trietanolamina para los iones de metal (para reducir la cantidad de iones de metal libres), y la cantidad de iones de azufre, selenio ó hidróxido en el baño químico, es controlada mediante el apropiado equilibrio químico, se puede lograr el depósito de películas delgadas. Una condición adicional que se debe satisfacer, es la disponibilidad de centros de nucleación sobre el sustrato; dichos centros se forman normalmente mediante la adsorción de las especies de hidróxidos de metal sobre la superficie. El grupo hidróxido será sustituido por los iones de azufre ó selenio, de tal modo que formarán una capa inicial del calcogenuro del metal. El depósito de la película delgada tiene lugar a través de la condensación de los iones de metal y de azufre / selenio sobre esta capa inicial, que actúa como una superficie catalítica. El crecimiento de las películas delgadas mediante ésta técnica de depósito por baño químico, involucra diferentes etapas que son [15]:

- a) *Período de inducción.* Durante este período se establecen los diferentes equilibrios químicos en el baño, formándose una monocapa inicial del calcogenuro de metal sobre el sustrato; esta etapa también es conocida como nucleación ó período de incubación.
- b) *Fase de crecimiento.* En esta parte, la monocapa del semiconductor formada inicialmente sobre el sustrato, actúa como una superficie catalítica para la condensación de los iones calcogenuro y metálicos, dando como resultado de esta etapa, el crecimiento de las películas.
- c) *Fase terminal.* En el crecimiento de las películas, se supone una velocidad máxima en un cierto tiempo, dependiendo de los parámetros del baño, y finalmente se alcanza la fase terminal, en la cual la película deja de crecer.

g) Spray pirólisis (rocío pirolítico)

En este caso se hace incidir sobre un sustrato que se calienta a la temperatura adecuada, un rocío formado por un gas portador (inerte al sistema) y la disolución que contiene la sustancia que al descomponerse sobre la superficie del sustrato, rinde la película deseada. Deben emplearse sustancias que se descompongan a temperaturas relativamente bajas y que no dejen otro residuo sólido que el que debe formar la película. Son muy empleados los acetatos de diferentes cationes para obtener películas de óxidos. También se pueden obtener sulfuros. Es un método económico y rápido, pero tiene el inconveniente de que requiere el control preciso de muchos parámetros (concentración, flujo, altura del rocío, temperatura del sustrato, etc.).

I.6.2 Métodos físicos

El proceso para depósito físico, consiste de tres pasos [13]:

1.- emisión de las partículas desde una fuente, 2.- su transporte hacia el sustrato; y finalmente, 3.- la condensación en el sustrato.

a) Evaporación al vacío

Es el método más ampliamente utilizado y versátil. El sistema opera en alto vacío (presión de 10^{-6} Torr o más bajo). El material que se evapora se convierte en gas por calentamiento (lo más corriente) o bombardeo electrónico (dando lugar a procedimientos más específicos) y se deposita sobre el sustrato y sus alrededores. Tiene el inconveniente de que se pierde mucho material fuera del sustrato, pero permite evaporar metales, aleaciones, semiconductores, aislantes y sales inorgánicas.

b) Pulverización catódica (sputtering)

En una campana que está a una presión de $10^{-1} - 10^{-2}$ Torr de un gas inerte (argón o xenón), se aplica un potencial eléctrico que produce una descarga ionizante en ese gas. Los iones positivos se aceleran rápidamente hacia el cátodo portando mucha energía, y al incidir sobre el cátodo, arrancan de éste, iones y átomos del material que lo constituye, formando así la película sobre sustratos cercanos. Inicialmente, se pensó que la expulsión de las partículas de una superficie sólida, después de la exposición al bombardeo con partículas pesadas (usualmente iones) de suficiente energía, (como el que ocurre en el fenómeno de pulverización), se debía al calentamiento local del blanco. Pronto se llegó a la conclusión de que la pulverización es el resultado de una transferencia de momento de las partículas bombardeadas. Los siguientes hechos experimentales se observan en esta técnica:

- La distribución angular de las partículas pulverizadas, depende de la dirección con la que chocan las partículas.
- Las partículas pulverizadas desde un blanco mono cristalino, muestran direcciones preferenciales.
- La producción de la pulverización no solo depende de la energía de la partícula, también depende de su masa.
- La velocidad promedio de las partículas pulverizadas es mucho más grande que la de evaporación térmica.

c) Sistemas de Radio-Frecuencia (RF)

El principio de pulverización de los aislantes es el siguiente: una parte del metal se inserta dentro del plasma y es conectado a una fuente de corriente alterna (AC), mediante un capacitor que se cargará negativamente, debido a que saca más electrones que iones pesados, fuera del plasma. El equilibrio de cargas esta dado porque finalmente se extrae la misma cantidad de iones y electrones. Por medio de este proceso rectificador, el blanco es periódicamente bombardeado por los iones, mientras que en el período complementario, la carga positiva acumulada es neutralizada.

d) Pulverización por electro-imanés

Por medio de imanes permanentes, ó electro-imanés, el plasma se confina al lado del cátodo del sistema de pulverización de corriente directa (DC). El cercamiento del plasma aumenta la eficiencia del sistema de pulverización, y también se tiene un gran incremento en el número de átomos disponibles para bombardear al blanco.

I.7 Depósito por baño químico como un método viable.

En la sección I.6 de este capítulo, se estudiaron de forma general, algunas de las técnicas disponibles para la preparación de películas delgadas. Cuando hacemos una comparación entre éstas diferentes técnicas, sobresale la de depósito por baño químico, debido a las facilidades que presenta en su empleo; una de ellas es que no se requiere equipo sofisticado ni costoso, ya que muchos depósitos se pueden realizar a temperatura ambiente y sin necesidad de presiones ó atmósferas especiales. Además se puede realizar el depósito en substratos de áreas grandes y diversas geometrías, resumiendo esto,

podemos decir que la técnica de depósito por baño químico es una técnica sencilla y de bajo costo para producir películas delgadas semiconductoras de buena calidad, para su aplicación en la fabricación de dispositivos de conversión y aprovechamiento de la energía solar. Debido a las razones citadas anteriormente, se decidió emplear dicha técnica para desarrollar los materiales contemplados en este trabajo.

CAPÍTULO II

PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO (SnS), PREPARADAS POR DEPÓSITO QUÍMICO

II.1 Introducción

Como elemento del grupo IV de la tabla periódica, el estaño (Sn) muestra estados de oxidación II y IV que son estables en sus compuestos a temperatura ambiente. Ambos sulfuros de Sn(II) y Sn(IV), al igual que un compuesto con estados de oxidación combinados como el Sn_2S_3 , son conocidos. La brecha de energía de estos sulfuros de estaño son [20]: SnS, 1.42 eV -indirecta; SnS_2 , 2.34 eV - directa y 2.15 eV indirecta; Sn_2S_3 , 0.95 eV (Eg.opt). De acuerdo a cálculos teóricos, con la brecha de energía de 1.4 eV en el sulfuro de estaño SnS, se esperan eficiencias de conversión superiores al 25 % [33,34], cuando se utiliza como absorbedor en celdas solares. Esta alta eficiencia, además de que los elementos constituyentes S y Sn son abundantes, relativamente baratos y no tóxicos [25], hacen de este compuesto, un material candidato para su uso en celdas solares [35,36].

Películas delgadas de este material han sido creadas por diversas técnicas, como evaporación al vacío [24], depósito por haz de electrones [57], transporte por vapor químico [32], spray pirólisis [25] y depósito por baño químico [26,28,29,37]. En la tabla comparativa, II.1, podemos observar diversos valores para la brecha de energía del sulfuro de estaño, de acuerdo a diferentes métodos de preparación.

En el presente trabajo, películas delgadas de SnS fueron depositadas mediante la técnica del depósito por baño químico, con el propósito de investigarlas y ver la posibilidad de incorporarlas, junto con los compuestos ternarios formados de estas películas, como materiales absorbedores en celdas solares policristalinas de película delgada. El depósito de películas delgadas de SnS por el método de baño químico fue iniciado en el CIE-UNAM en 1991 [28]. Se encontró un desprendimiento ocasional de la película, cuando ésta es sometida a largos tiempos de duración en el depósito para obtener mayores espesores. Para resolver esta problema, en el presente trabajo hemos investigado nuevos baños para

depositar dichas películas delgadas, inclusive depósitos sucesivos en baños frescos. El presente capítulo trata de los resultados del depósito y la caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas delgadas de sulfuro de estaño, preparadas mediante uno de los baños, el cual es una modificación del reportado en [29].

Tabla II.1 Brecha de energía del Sulfuro de estaño, en función del método de preparación [24].

<i>Película delgada de SnS</i>	<i>Eg indirecta. (eV)</i>	<i>Eg directa (eV)</i>	<i>Técnica de preparación</i>
Amorfo	1.4	2.18	Evaporación térmica [24]
Cristalino	1.38	2.33	Evaporación térmica [24]
Cristalino	1.0	--	Rocío pirólisis [49]
Cristalino	--	1.32	Rocío pirólisis [50]
Amorfo	1.51	--	Depósito químico [29]
Amorfo	1.1	--	Depósito químico [51]
Amorfo	1.1	--	Depósito químico [52]
Amorfo	1.2	--	Depósito químico [53]
Cristalino	1.07	--	Evaporación térmica [54]

II.2 Parte experimental

II.2.1 Depósito químico de películas delgadas de SnS

a) Materiales empleados

i) Reactivos: Cloruro estañoso di-hidrato ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), 30% amoníaco acuoso (NH_4OH), trietanolamina (TEA- $N(CH_2CH_2OH)_3$), ácido clorhídrico (HCl) y acetona, (CH_3COCH_3) de Reactivo Baker [*J.T.Baker*], tioacetamida (TA – CH_3CSNH_2) [*Spectrum*], ácido acético [*Fermont*], fueron utilizados en la preparación de los baños.

ii) Substratos: Para el depósito de las películas delgadas, fueron empleados substratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca *Corning*, cuyas dimensiones son: 25 mm

x 75 mm x 1 mm, y también sustratos de acero inoxidable T430 acabado espejo, calibre 28, cortados en cuadros de 10 x 10 cm.

iii) Tratamiento de los sustratos: Hay que mencionar que la limpieza en los sustratos utilizados, es un factor muy importante en los resultados finales que se obtengan en las películas por la técnica de depósito por baño químico (DBQ), en cuanto a buena calidad y uniformidad de la misma, ya que de los sustratos vienen con algunas impurezas tales como grasa, polvo, y otros agentes extraños a la composición del recubrimiento. Para lograr una buena limpieza, en el depósito de SnS, primero se lavaron los sustratos con detergente y se enjuagaron con agua destilada. En el caso del vidrio, para quitar completamente la grasa que se queda pegada en el proceso de corte, se sumergieron en mezcla crómica (di-cromato de potasio + ácido sulfúrico) durante al menos 1 h, y se enjuagaron con agua corriente para quitar cualquier residuo de ácido, finalmente se enjuagó con agua destilada y secando con una pistola de aire.

Adicionalmente en algunos casos, los sustratos de vidrio fueron tratados con organosilanos, mediante el siguiente proceso [15]:

Preparación de la solución de organosilano

Se preparó agregando 3 ml de *N*-[3-(Trimetoxisilil)-propil]anilina ($C_6H_5NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$) a una mezcla de 135 ml de metanol y 15 ml de agua de-ionizada. La solución se agito durante 30 min. a temperatura ambiente.

Inmersión de los sustratos

Una vez preparada la solución, se procedió a sumergir los sustratos previamente lavados, dentro de ésta, por un período de 1 h, a una temperatura de 50 °C.

Secado de los sustratos

Después de que transcurre la hora, se remueven los sustratos de la solución, procediendo a enjuagarlos con metanol, posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura de 90-100 °C, durante 1 h con el propósito de eliminar los residuos del solvente, que pudieran actuar como impurezas dentro de la solución del baño químico.

b) Baño A [28]

Este baño fue preparado siguiendo el procedimiento reportado en [28], como se describe en seguida:

Se disolvió 1 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de acetona en un vaso de precipitado de 100 ml. Una vez que es disuelto completamente, se agregaron al vaso en forma secuencial 8 ml de 1 M tioacetamida (TA), 65 ml de agua destilada, 10 ml de 4 M amoniaco acuoso $\text{NH}_3(\text{aq})$, y 12 ml de 3.7 M trietanolamina (TEA), completando el volumen de 100 ml. Durante cada adición la solución fue agitada continuamente para obtener un solución homogénea. Los substratos de vidrio tipo portaobjetos fueron colocados verticalmente en el baño, apoyado sobre las paredes del vaso de precipitado. Se colocó el baño con los substratos en un baño con controlador digital de temperatura de la marca *PolyScience* manteniendo la temperatura constante de 50 °C durante el depósito de las películas delgadas. Al final del tiempo especificado para la duración del depósito, los substratos fueron sacados del baño, enjuagados con agua destilada, y secados.

Se realizó el depósito de este mismo baño de SnS, pero en los substratos de acero inoxidable. En un principio, el depósito se realizó con los substratos colocados verticalmente dentro de un recipiente de acrílico conteniendo la solución, a una temperatura de 50 °C, durante 6 h, que de acuerdo a lo reportado en [28], se esperaba obtener, para un substrato de vidrio, un espesor de ~ 350nm. Sin embargo, en los substratos de acero inoxidable no se tenía formación de película. Se modificó la colocación de los substratos, ya que en vez de ponerlos verticales, se colocaron con una inclinación de ~ 45 grados con respecto a la vertical, realizando el depósito a temperatura ambiente (~25 °C), durante 20 h, obteniendo una película de muy buena calidad, en cuanto a la homogeneidad de la misma, que presentan un color negro en reflexión con luz de día.

Depósitos realizados a 40 °C para acelerar el proceso, resultaron en películas que no tienen una homogeneidad, y que además presentan porosidad.

c) Baño B

Este baño fue preparado con una composición que es muy similar a la reportada por Pramanik [29]. En la siguiente parte, los detalles de preparación de este baño químico están descritos.

i) Preparación de la solución Sn^{2+} 0.1 M

A la cantidad exacta de 1.13 g. del reactivo cloruro estañoso di-hidrato ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en un vaso de precipitado de 50 ml, se agregaron 15 ml de ácido acético. La mezcla se calentó a una temperatura de ~ 90 °C en una parrilla *CORNING Stirrer/HotPlate*, agitando continuamente usando un agitador de vidrio durante un lapso de tiempo de 6-8 min. Enseguida, y sin retirar el vaso de precipitado de la parrilla, se agregó 1 ml de ácido clorhídrico (para disolver completamente la sal), y se agita hasta que se obtiene una solución clara y homogénea, donde el cloruro estañoso se ha disuelto completamente. Después de que se quitó de la parrilla, se agregaron 8 ml de agua destilada con agitación. La solución clara obtenida de esta manera, fue transferida completamente a un matraz volumétrico de 50 ml enjuagando el vaso de precipitado con agua destilada y vertiéndolo en el matraz, cuidando de tallar las paredes del vaso para obtener cualquier residuo de la solución. Después de enfriar la solución a temperatura ambiente, se aforo el volumen del matraz volumétrico con agua destilada, hasta la marca de graduación.

ii) Preparación del baño químico y depósito de las películas.

La preparación y composición completa del baño de SnS para 100 ml de solución, es la siguiente: Se transfirieron 10 ml de la solución de Sn^{2+} preparada anteriormente, en un vaso de precipitado de 100 ml. A esta solución se agregaron 30 ml de 3.7 M trietanolamina, 16 ml de 15 M amoniaco acuoso $\text{NH}_3(\text{aq})$, 10 ml de 0.1 M tioacetamida (TA), y finalmente 34 ml de agua destilada para completar los 100 ml. El contenido del vaso de precipitado se va agitando conforme se agregan los componentes del baño, para lograr una mezcla homogénea. Se realizaron depósitos en diferentes temperaturas, desde 10 °C, hasta 35 °C, sobre sustratos de vidrio, colocándolos de la misma forma que en el baño A.

Se observó que a bajas temperaturas la película crecía de buena calidad, pero el tiempo que tardaba era demasiado (15 h para ~ 80 nm). Por otro lado, a temperaturas de 30

y 35 °C, la película no tenía un buen crecimiento, ya que no crecía de manera homogénea. Se determinó experimentalmente, que las mejores muestras en cuanto a calidad y crecimiento de la película, se obtienen a 20 °C, durante 10 h, parámetros con los que se obtienen películas de ~ 0.1 μm, y de una buena calidad en cuanto a homogeneidad en la misma. También se pudo comprobar que la película tiene una muy buena adherencia al substrato de vidrio, ya que al sacarla del baño y enjuagarla con agua corriente, pasando ligeramente un algodón sobre la superficie para quitar el polvo que se pudo acumular, se observa que no se desprende ni se raya la película.

Con el propósito de investigar los parámetros óptimos para el depósito en substratos de vidrio, como lo son la temperatura y duración del baño para lograr obtener el máximo espesor en las películas, se empleó el tratamiento de las superficies de los substratos con organosilanos, los cuales se han utilizado en la industria de los polímeros como agentes de acoplamiento, y recientemente (1982), se ha investigado su uso como promotores de adhesión para recubrimientos superficiales [38]. Los substratos tratados con organosilanos fueron empleados para el depósito del *baño B*, siguiendo los mismos parámetros de tiempo (10 h) y temperatura (20 °C) establecidos anteriormente.

Degradación de la solución Sn^{2+}

Se realizó una caracterización de crecimiento de la película vs. tiempo de la solución de Sn^{2+} y se observó que los resultados que se obtienen difieren mucho de los obtenidos al emplear solución fresca. Para mejores resultados en películas delgadas, la solución debe estar lo más fresca posible, por esto, se determinó que para la investigación del depósito químico del SnS, se usará solución fresca, antes de transcurrir 48 h de su preparación.

d) Espesores

Para realizar las mediciones de espesor de las películas, se empleó un perfilómetro marca *Alpha Step 100*, el cual es un dispositivo que tiene una aguja que ejerce una presión sobre la superficie de la muestra, moviéndose uniformemente a través de esta; las irregularidades encontradas provocan el movimiento vertical de la aguja, traduciéndose en

una señal eléctrica, que es amplificada y registrada en una computadora. Las muestras a medir se rayaron con un vidrio, quitando solamente la película depositada, formándose de esta manera un escalón entre la película y el vidrio, el cual es registrado en la computadora y nos indica el espesor de la misma. El error experimental en la medición es menor al 10% para películas de espesores mayores a 0.1 μm , el cual aumenta para espesores mayores.

En el depósito de SnS del baño A, cuando se depositó sobre sustratos de acero inoxidable, se encontraron espesores de cerca de 1 μm , lo cual está de acuerdo a lo reportado por [27], donde menciona que podemos alcanzar espesores de hasta 1.2 μm en un depósito de 20 h a 50 °C.

e) Tratamientos post-depósito

En la mayoría de los casos de las películas delgadas semiconductoras depositadas por baño químico, se necesitan tratamientos post-depósito, como el horneado en ambientes inertes ó en aire, con el fin de aumentar la cristalinidad en dichas películas. En el caso de películas delgadas de SnS depositadas por el baño A, al hornearse en aire a temperaturas de 400 °C, se convierte a SnO₂ [22]. Para estudiar estos efectos en las películas delgadas depositadas por el baño B, se emplearon muestras de 440 nm de SnS y se hornearon en aire a temperaturas de 250, 350, 450 °C, todas con una duración de 30 min. Además, éstas películas de SnS también fueron horneadas en atmósfera de N₂, a una presión de 300 mTorr y 350 °C, para observar su comportamiento.

II.3 Caracterización de las películas

La caracterización estructural fue realizada mediante los estudios de difracción de rayos-x (XRD) por la película, utilizando un difractómetro de rayos-x tipo *Rigaku D/MAX-2000*, en el modo de θ -2 θ , y en ángulo rasante, empleando en ambos, una radiación de Cu-K α . Las características ópticas (transmitancia y reflectancia), se midieron con un espectrofotómetro de la marca *Shimadzu 3100 PC*, en el rango de 250-2500 nm. Para la transmitancia (T), se utilizó como referencia aire, mientras que para medir reflectancia (R), se emplearon espejos. Se removió la película de un lado del sustrato utilizando HCl

diluido para facilitar las mediciones ópticas. Con respecto a la caracterización eléctrica, se colocó un par de electrodos de 5 mm de longitud por 5 mm de separación, con pintura de plata sobre las muestras, y se empleó un equipo de medición que consta de los siguientes componentes:

- a) Una fuente de voltaje programable *Keithley 230*, para aplicar un amplio rango de voltajes a las muestras, que van desde -100 hasta +100 V dc, con una capacidad de corriente de 100 mA. En las muestras caracterizadas, generalmente se aplicó un voltaje de 1 V.
- b) Multímetro *Keithley 619*, con el cual se realizan las mediciones de la corriente que pasa por la muestra, en función del voltaje aplicado. El aparato puede medir desde 1 pA (1×10^{-12} A), hasta un máximo de 2 A.
- c) Cámara de mediciones, para medir propiedades como la fotorespuesta de un material, donde se requiere medir la corriente de la muestra en la oscuridad y bajo iluminación, dando un tiempo de 20 segundos en cada intervalo. Esta cámara cuenta con un par de electrodos que se colocan sobre la muestra, y a su vez, se conectan a la fuente y al multímetro, para aplicar el voltaje y medir la corriente. La iluminación es mediante una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 watts, para iluminar la muestra.
- d) PC que nos sirve para automatizar el proceso y procesar los datos, ya que desde ella, seleccionamos el voltaje de operación, los tiempos de iluminación y oscuridad, el intervalo en las mediciones, etc., y nos muestra las gráficas correspondientes.

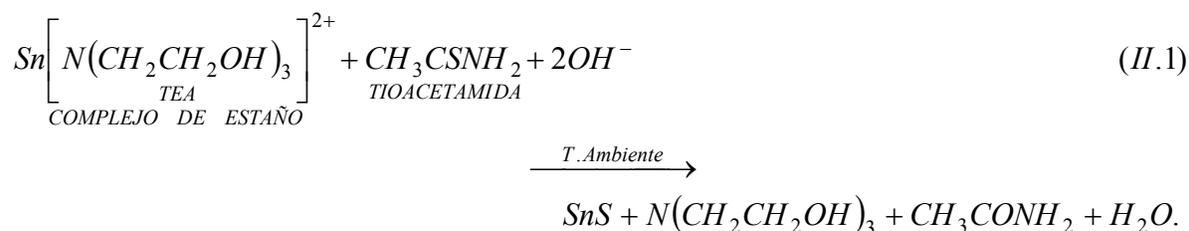
Para la caracterización de fotorespuesta, se utilizaron muestras de SnS con un espesor de 440 nm. Se colocó la muestra en una cámara de mediciones, y después de que se estabiliza la corriente en la oscuridad, empezaron las mediciones, aplicando una diferencia de potencial de 1 V entre los electrodos, dando un intervalo para que midiera la corriente por 20 s en oscuridad, 20 s bajo la iluminación y por último, 20 s nuevamente en la oscuridad, con un intervalo de 0.5 s entre cada medición.

II.4 Resultados y discusión

II.4.1 Crecimiento de la película en sustratos de vidrio

El uso de NH_4OH en el baño químico, garantiza la liberación de los iones de S^{2-} , por parte de la tioacetamida (CH_3CSNH_2), debido a que el oxígeno del OH^- se combinan con ella, porque entran a unirse con el carbono disponible que se generó por la separación del S^{2-} . La trietanolamina ($\text{N}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3$) presente en el baño químico, actúa como un buen acomplejante para los iones de metal, formando complejos de estaño y permitiendo a los iones de Sn^{2+} irse liberando poco a poco en la reacción, y consecuentemente depositarse sobre el sustrato junto a los iones de S^{2-} .

La reacción química básica donde podemos observar lo anterior, y que permite la formación del SnS, es la siguiente [28,29]:



Se incrementó el espesor de las películas mediante depósitos sucesivos, a la temperatura ideal para el depósito (20°C), y el tiempo que toma para alcanzar su máximo espesor (10 h). Las películas delgadas de un primer depósito (100 nm), son secadas y enjuagadas con agua destilada, y se someten a un nuevo depósito químico, en el cual se monitorea cada hora.

A simple vista se observó el crecimiento de la película durante la primera hora. Inicialmente se reduce un poco el espesor y posteriormente comienza el crecimiento. Esto se atribuye a que la película empieza a crecer después de que ha pasado el período de inducción en el baño sucesivo, durante el cual se establecen los diferentes equilibrios químicos en la mezcla recién preparada. Se puede observar este fenómeno a través de la coloración que va tomando la mezcla en el vaso de precipitados, empezando con un tono claro, y tornándose a café claro, y posteriormente a café oscuro. Se empieza el depósito de

películas sobre sustratos después de ésta última evolución en el baño, que se alcanza en ~ 1 h a 20 °C

Debido a este fenómeno, se optó por dejar un tiempo de ~ 1 h de reposo para la solución antes de introducir los sustratos con la capa del baño B de SnS. Se encuentra que el tiempo idóneo que se debe dejar la película en el segundo depósito es de 10 h (1 h de reposo de la solución + 9 h del depósito).

Se realizaron hasta 5 depósitos sucesivos alcanzando el espesor de 440 nm. En todos se siguieron los mismos pasos descritos anteriormente, y se encontraron los resultados que se presentan en la figura II.1:

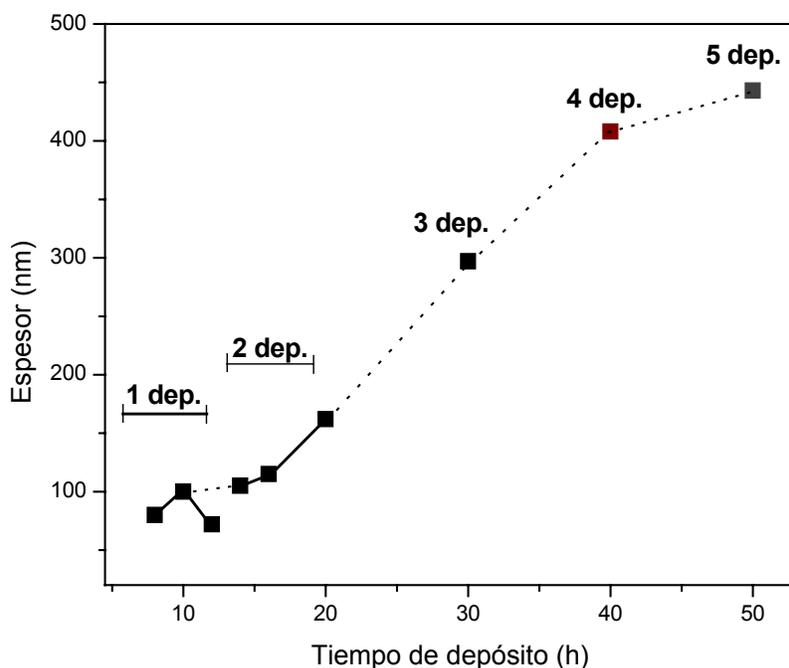


Figura II. 1. Crecimiento del espesor de la película delgada de SnS obtenida por el depósito químico utilizando la mezcla “baño B” vs duración del depósito.

a) Rendimiento

Para el propósito de evaluar el rendimiento del “baño B” para el depósito de películas delgadas de SnS, se utilizaron los sustratos de vidrio reportados anteriormente,

haciendo un arreglo de 2 substratos colocados de frente, que están separados por 2 tiras de PVB (poly vinyl butyral) cortadas a manera de que se tuviera un espacio entre los dos substratos. El espesor de cada hoja es de 0.76 mm, así que la separación entre los substratos fue de 1.52 mm.

Una vez que se cortaron las hojas de PVB, se pusieron entre los substratos que previamente fueron limpiados, y se colocaron *clips* alrededor para retenerse. Posteriormente, se calentó el arreglo a 60 °C durante 15 a 20 minutos, hasta que el PVB se suavizó, logrando así que se adhiriera a los substratos. Se relleno el espacio entre los substratos con la mezcla “baño B” y se mantuvo a 20 °C durante 10 h en posición vertical. El resultado que se obtuvo es una película de buena homogeneidad en ambos substratos, con un espesor de ~70 nm en cada uno.

Con estos datos, estamos en posibilidades de poder calcular el rendimiento del “baño B” sabiendo que la densidad de masa y la masa de la fórmula del SnS son 5.08 g/cm³ [20] y 150.7 g/mol, respectivamente. El cálculo del rendimiento es el siguiente:

$$\frac{2 \times 7 \times 10^{-6} \text{ cm} \times 1 \text{ cm}^2 \times 5.08 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{150.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 4.719 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

de SnS en película delgada.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{4.719 \times 10^{-7} \text{ mol}}{1.5 \times 10^{-6} \text{ mol de Sn}^{2+} \text{ de mezcla}} \times 100 \% = 31.46 \% \quad (II.2)$$

II.4.2 Crecimiento de la película en substratos de acero inoxidable

Cuando cambiamos los substratos de vidrio por acero inoxidable, los parámetros de tiempo y temperatura para el óptimo crecimiento de las películas fueron diferentes. Mediante varios depósitos, cambiando tiempos y temperaturas del mismo, se determinó que los mejores resultados se obtienen colocando el depósito a temperatura ambiente (~ 25 °C), y una duración de 4 h, colocando los substratos de forma vertical sobre las paredes del recipiente de acrílico, obteniendo un espesor estimado del orden de 80-100 nm,

observándose un tono ligeramente rojo en la reflectancia con luz de día. En el *baño B*, al contrario que en el *baño A*, cuando se inclinan los substratos ó se aumenta la temperatura, no se obtiene depósito.

II.4.3 Propiedades estructurales

a) películas antes y después de hornear en nitrógeno

La figura II.2 muestra el patrón de difracción de rayos-x que presenta una muestra de espesor de 440 nm, obtenidos con 5 depósitos sucesivos en el baño B.

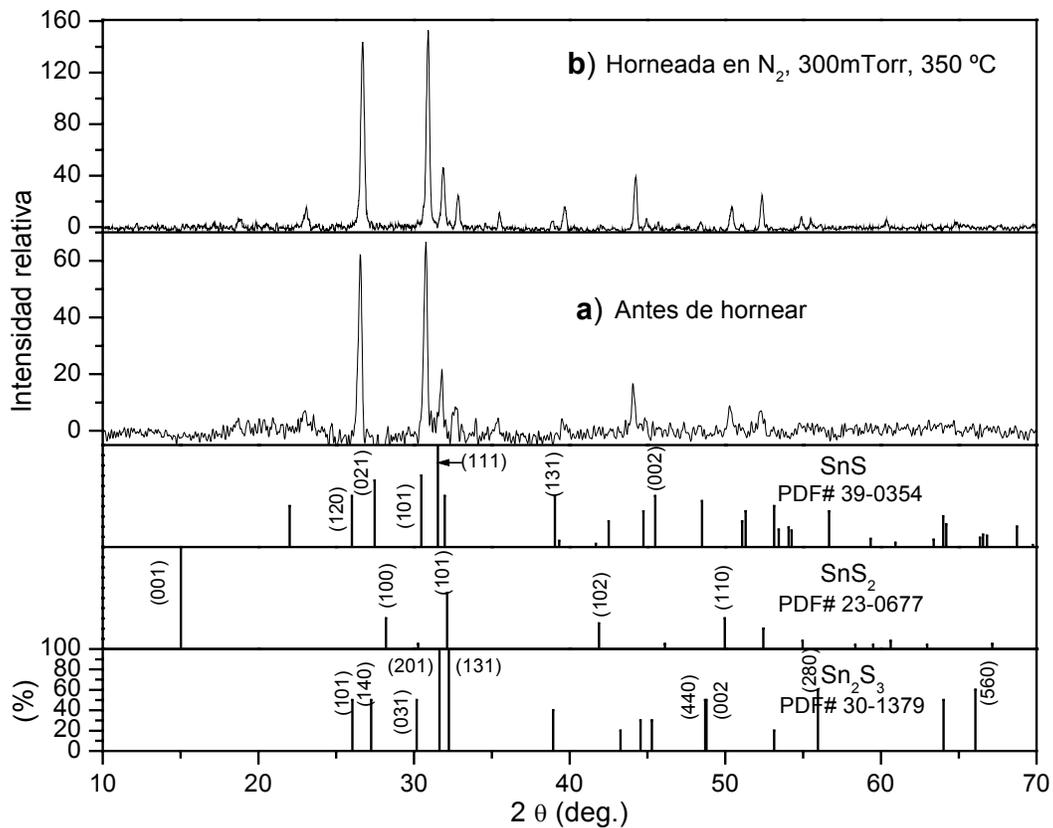


Figura II. 2. Patrones de difracción de rayos-x (XRD) de las muestras de SnS de 440 nm de espesor obtenidas del “baño B,” comparados con cartas estándar de sulfuros de estaño.

De acuerdo a la ecuación (II.1), en los resultados de la caracterización estructural esperamos obtener el material sulfuro de estaño (SnS). Analizando los resultados del

patrón de XRD en la figura II.2 a), observamos que el material tal como preparado es cristalino, ya que presenta picos bien definidos para diferentes valores de 2θ . Sin embargo los picos no concuerdan con ninguna de las cartas estándar de SnS reportadas. Esto es debido a que posiblemente se tenga un *stress* en las películas delgadas, lo que ocasiona cambios en los valores de los ejes cristalográficos. Esta misma situación se presenta en el patrón de XRD de la figura II.2b), en las muestras que fueron horneadas en N_2 .

b) películas horneadas en aire

En la figura II.3 tenemos los patrones de XRD para muestras de 440 nm de SnS horneadas en aire a diferentes temperaturas.

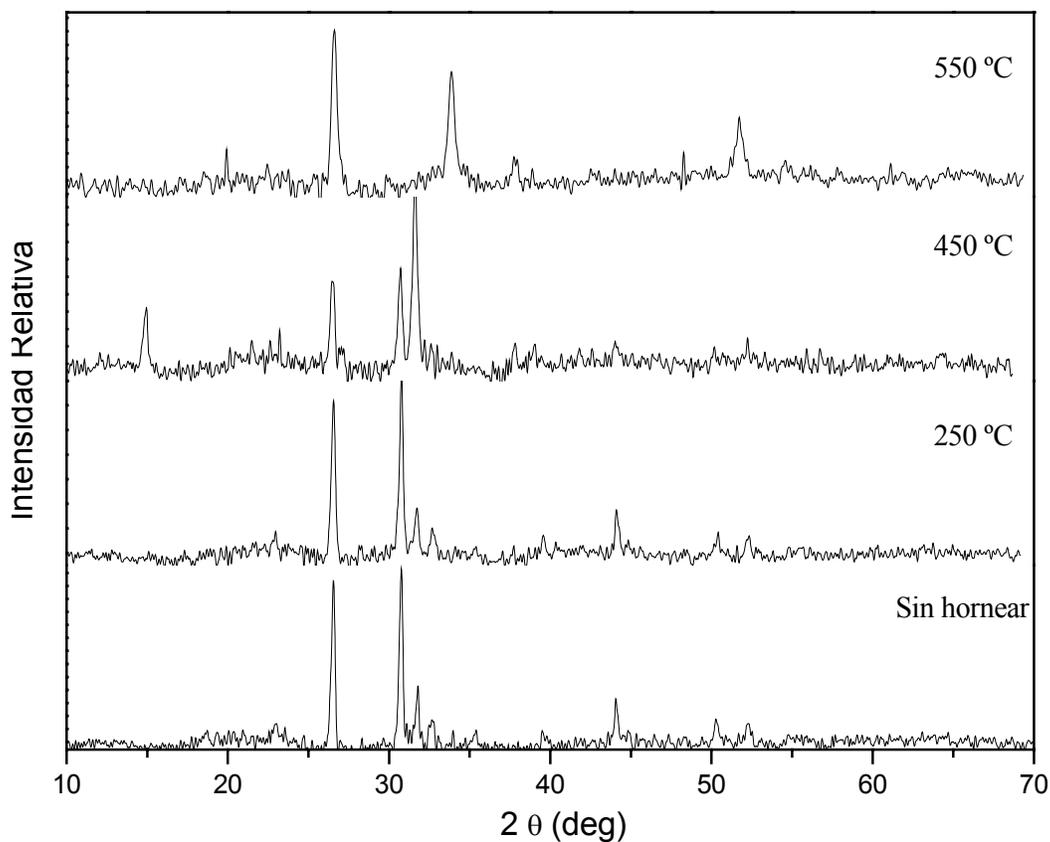


Figura II. 3. Transformación en películas delgadas de SnS (440 nm), mediante horneado en aire (30 min) a diferentes temperaturas.

Analizando los patrones de difracción (figura II.3), determinamos que la película horneada a 250 °C, no presenta ninguna diferencia con la película tal como preparada, ó la horneada a 350 °C en nitrógeno, conservándose los mismos picos principales. Sin embargo, cuando se somete a 450 °C en aire, se tiene una mezcla de fases, ya que el pico principal que se ubica en 31.62°, coincide con uno de los dos picos principales de la carta PDF # 30-1379 que pertenece al Sn₂S₃ ubicado en 31.63° con planos (201), mientras que el otro pico que aparece en 14.99° pertenece al pico principal en 15.02° (001) de la carta PDF # 23-0677 del SnS₂. Aumentando la temperatura de horneado de las películas hasta 500 °C durante 30 minutos, no se obtuvo la película transparente, aún cuando se aumentó el tiempo de horneado (45, 60 min, 1, 2, y 4h). Por lo cual se optó a incrementar la temperatura hasta 550 °C, con tiempos de 15, 30, 60, 90, y 120 minutos, siendo este último donde se observó que la muestra ya estaba transparente. El patrón de XRD de esta última muestra, está dado en la figura II.4.

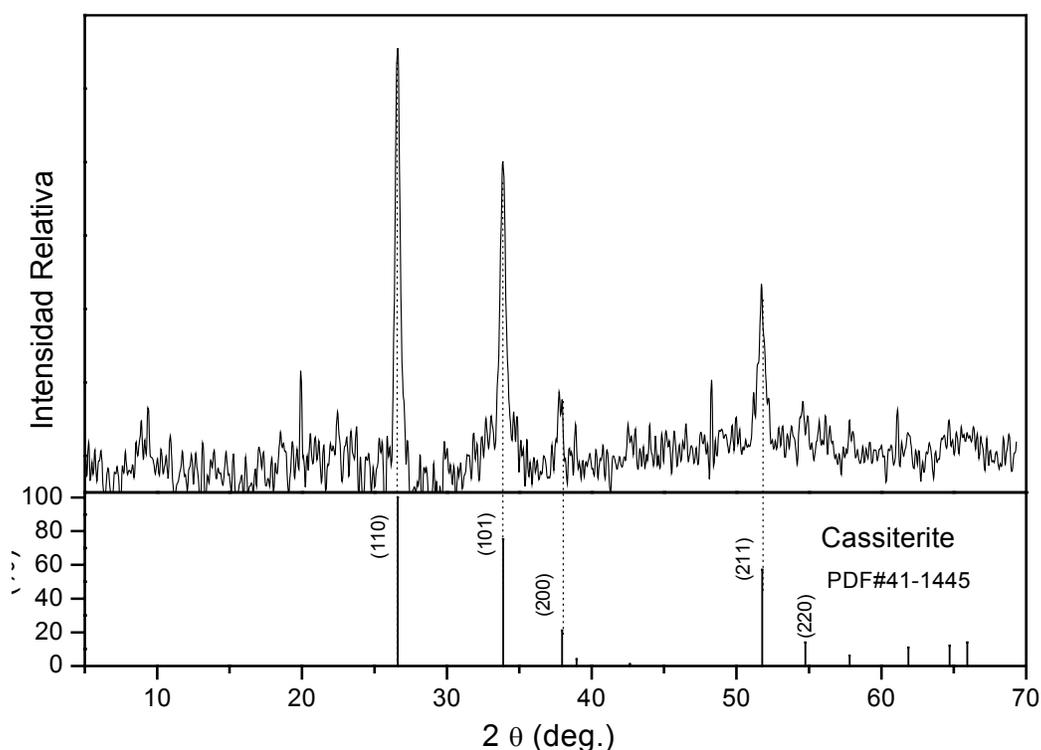
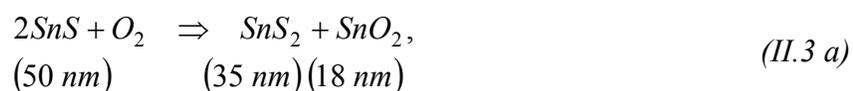


Figura II. 4. Conversión completa de películas de sulfuro de estaño (SnS) de 440 nm, a óxido de estaño (SnO₂), mediante horneado en aire (550 °C).

El análisis de la caracterización estructural que se muestra en la figura II.4, nos confirmó la conversión completa, ya que los resultados obtenidos pertenecen al estándar del óxido de estaño (SnO_2), con la carta PDF # 41-1445 (Cassiterita). La conversión de la película delgada de SnS a SnO_2 por horneado fue reportada en [22,31]. A diferencia del reporte anterior sobre películas delgadas de espesor comparable obtenido del “baño A,” en el cual el horneado a 400 °C ha sido suficiente para la conversión a SnO_2 , en el presente se requiere temperatura de 550 °C y hasta 2 h para la conversión. La razón principal es que las películas depositadas del “baño B” son muy compactas con muy baja permeabilidad para el oxígeno.

Una vez que hemos determinado la temperatura necesaria para que se lleve a cabo la transformación de SnS a SnO_2 , colocamos una muestra de SnS y hacemos una raya en la película para medir su espesor, que es de 440 nm. Posteriormente se hornea la película en aire a 550 °C, 2 h para convertir a óxido de estaño. Se midió nuevamente el espesor en el mismo lugar, observando que es de 330 nm. Es decir, una película delgada de SnS de 440 nm de espesor, que aparece rojo-oscuro por transmisión en luz del día, se convierte a una película delgada transparente de SnO_2 de 330 nm al hornearla en aire a 550°C durante 2 h. La disminución de espesor por 25% la podemos explicar en función de las densidades de masa de los elementos antes y después del horneado, ya que la densidad de masa del SnS es de 5.08 g/cm³, mientras que la del SnO_2 es de 6.99 g/cm³ [20]. Las reacciones involucradas en la formación del SnO_2 en término a los espesores y considerando las masas de fórmula de 150.7 g/mol para SnS y SnO_2 son las siguientes:



II.4.4 Propiedades ópticas

Cuando un material semiconductor interactúa con las ondas de radiación electromagnética, la intensidad de ésta radiación que pasa a través de dicho material, se reduce debido a los procesos de reflexión y absorción (figura II.5).

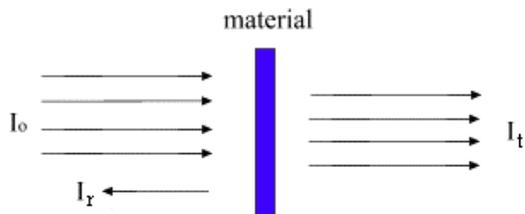


Figura II. 5. Fotones que inciden y emergen del material.

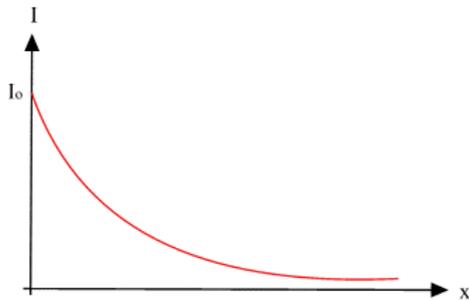


Figura II. 6. Intensidad de fotones vs. espesor del material.

La absorción de la radiación de longitud de onda λ en un material, esta dada por:

$$I_{(x)} = I_{(0)} e(-\alpha x). \quad (II.4)$$

Donde $I(x)$ es la intensidad de la radiación a una profundidad x ; $I_{(0)}$ es la intensidad que incide en el material, y α es el coeficiente de absorción. En la figura II.6 se observa que a mayor profundidad de la película, disminuye la intensidad de los fotones. Si consideramos el espesor de las películas delgadas presentadas aquí como d , la razón T de la intensidad de radiación electromagnética transmitida I_{λ} , y la incidente $I_{\lambda 0}$, es la transmitancia óptica del material, dada por:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{\lambda 0}} = \exp(-\alpha_{\lambda} d). \quad (II.5)$$

El coeficiente de reflexión ó reflectancia óptica R es:

$$R_{\lambda} = \frac{I_{\lambda R}}{I_{\lambda 0}}. \quad (II.6)$$

Las transmitancias T y R , medidas como se describió en la sección II.3, para películas de espesores de 100, 300 y 440 nm de sulfuro de estaño, sin tratamientos térmicos, están dadas en la figura II.7.

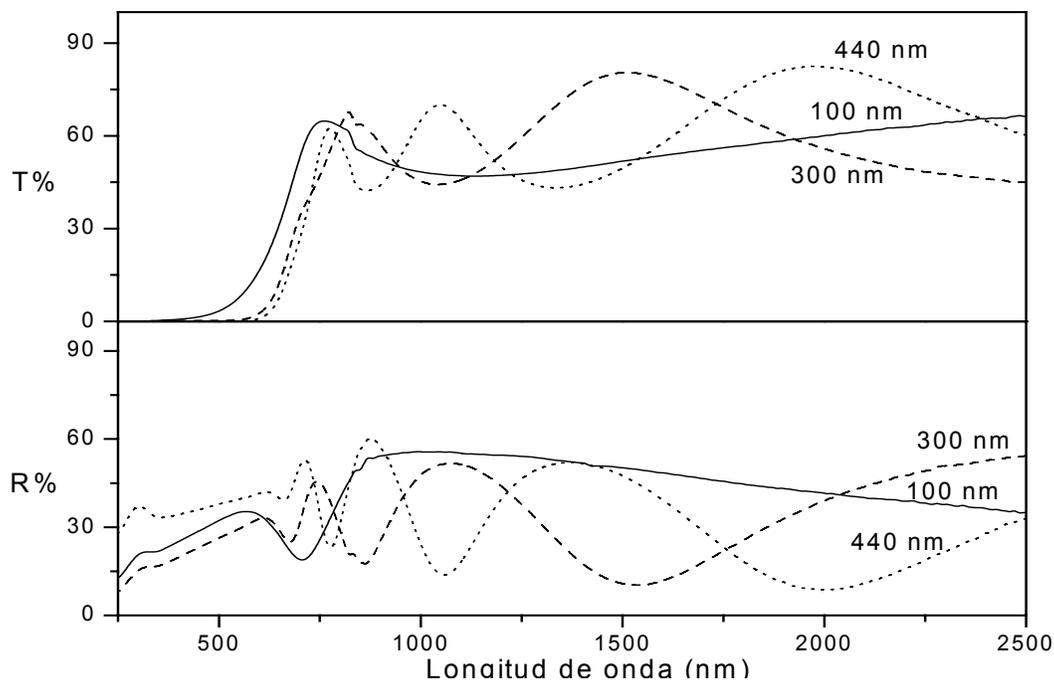


Figura II. 7. Propiedades ópticas para las muestras de SnS del *baño B*, en función de su espesor.

Las ondulaciones que se presentan en la medición de la reflectancia, y por consiguiente también en la transmitancia de las películas de 300 y 440 nm, se deben al fenómeno de interferencia óptica de la siguiente manera:

Cuando hacemos incidir un haz luminoso (**A** en figura II.6) para medir las propiedades ópticas, éste llega a la primer superficie que separa hacia dos medios distintos. A la interfase aire-película (**0**) parte de éste haz se refleja (**C**) con un ángulo de reflexión, el cual está en función del ángulo de incidencia (5°) y de la rugosidad que tiene la superficie, mientras que la otra parte es refractada hacia el interior de la película. Este haz en el interior, tiene un recorrido hasta que llega a la siguiente interfaz: película-aire ó película-vidrio, y una parte de éste se transmite hacia el exterior (**B**), y la otra es reflejada dentro de la película, provocándose los haces **D** y **E** de manera similar.

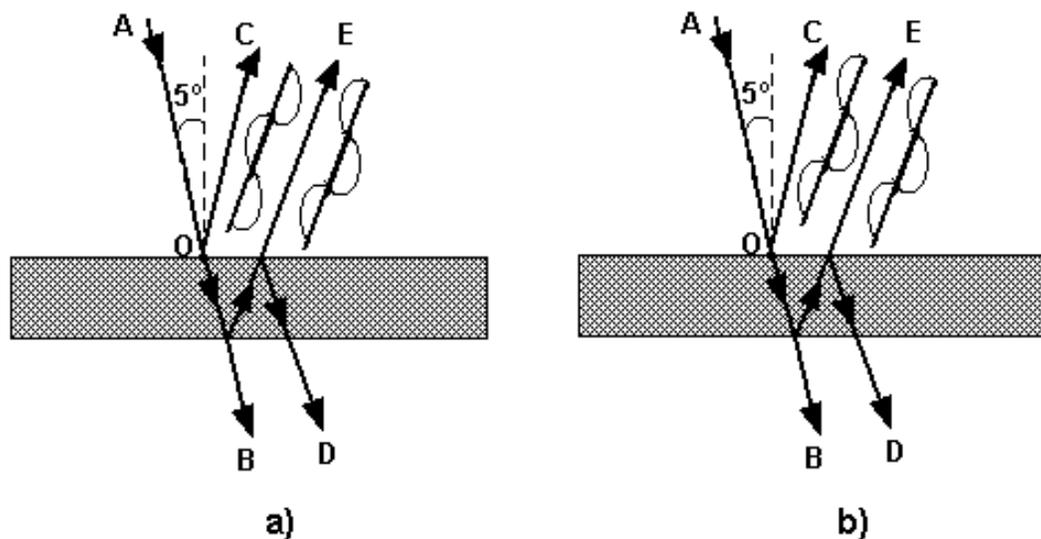


Figura II. 8. Interacción de un haz de luz con una película delgada.

Consideramos que la superficie de la película es plana, es decir, no presenta rugosidades que ocasionen un fuerte esparcimiento del haz. Cuando los rayos **C** y **E** llegan al detector, y coinciden sus fases en determinadas longitudes de onda, ocurre una interferencia constructiva (figura II.8.b), y la intensidad en la señal del detector se incrementa. Por otro lado, cuando las fases no coinciden (figura II.8.a), ambas señales se anulan disminuyendo la intensidad, ocasionando lo que se conoce como interferencia destructiva.

El coeficiente de transmisión está definido como la razón de la intensidad transmitida y la incidente, I/I_0 . Considerando el espesor de la muestra d , el coeficiente de absorción α , y la reflectancia R , la radiación que atraviesa la primera interfase es $(1-R)I_0$, la radiación que alcanza la segunda interfase es $(1-R)I_0 \exp(-\alpha d)$, y solo una fracción sale de la muestra $(1-R)(1-R)I_0 \exp(-\alpha d)$ [21]. La fracción que fue reflejada internamente, emerge eventualmente pero atenuada de manera considerable. Estas múltiples reflexiones internas están ilustradas en la figura II.9:

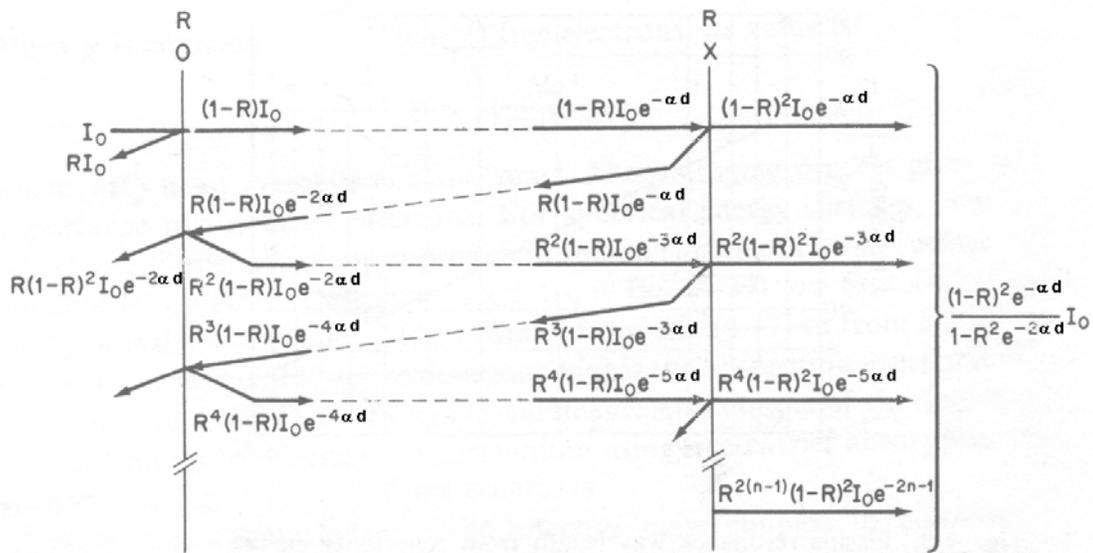


Figura II. 9. Comportamiento de la energía en un sistema que permite múltiples reflexiones [21].

Como resultado final, tenemos que la transmisión total esta dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}. \tag{II.7.}$$

La absorción fundamental en un material, se define por las transiciones electrónicas desde la banda de valencia, a estados energéticos localizados en la parte baja de la banda de conducción, y la energía del fotón absorbido es igual a la brecha de energía del material. Cuando en esta transición solamente se involucra la absorción de fotones, la transición es directa, y si además se involucran fonones, se conoce como transición indirecta.

Para determinar la brecha de energía se toma en cuenta el hecho de que la transmitancia, reflectancia y el coeficiente de absorción son todos función de la longitud de onda (λ), y además, ya que medimos experimentalmente los valores de los primeros dos (T y R), podemos resolver la ecuación II.7 para α , de modo que tenemos:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right]. \tag{II.8}$$

En la figura II.10, se muestra la gráfica de la variación del coeficiente de absorción con la energía del fotón en el caso de una película delgada de SnS de 440 nm, antes y después de hornear. Para determinar la brecha de energía (E_g), se extrapolo la parte recta de la curva, hasta interceptarse con el eje horizontal. La energía que corresponde a la intercepción es la brecha de energía del material, la cual resultó ser de 1.7 y 1.6 eV antes y después de hornear, respectivamente.

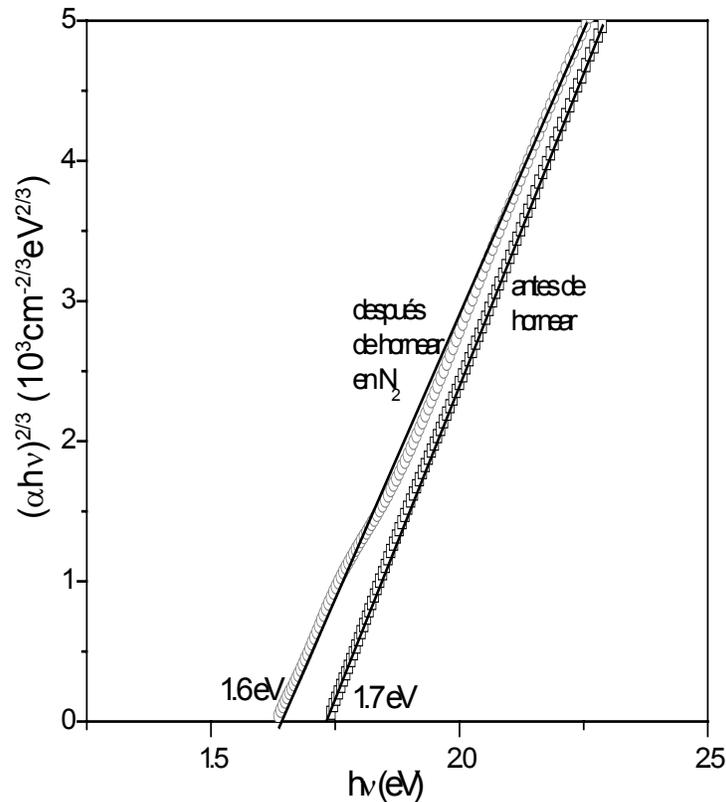


Figura II. 10. Brecha de energía del sulfuro de estaño.

Esta observación concuerda con la relación empírica de la variación de α con $h\nu$ [55],

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{3/2}, \quad (\text{II.9})$$

para transiciones directas prohibidas en materiales semiconductores.

Estos resultados establecen que la película delgada de SnS preparada por depósito químico del “baño B” en el presente trabajo, tiene una brecha de energía de 1.6-1.7 eV, que corresponde a transiciones directas prohibidas.

En la figura II.11, se muestran la transmitancia y reflectancia ópticas para películas delgadas de SnS con un espesor de 440 nm horneadas todas en aire a 500 °C, en función del tiempo de horneado.

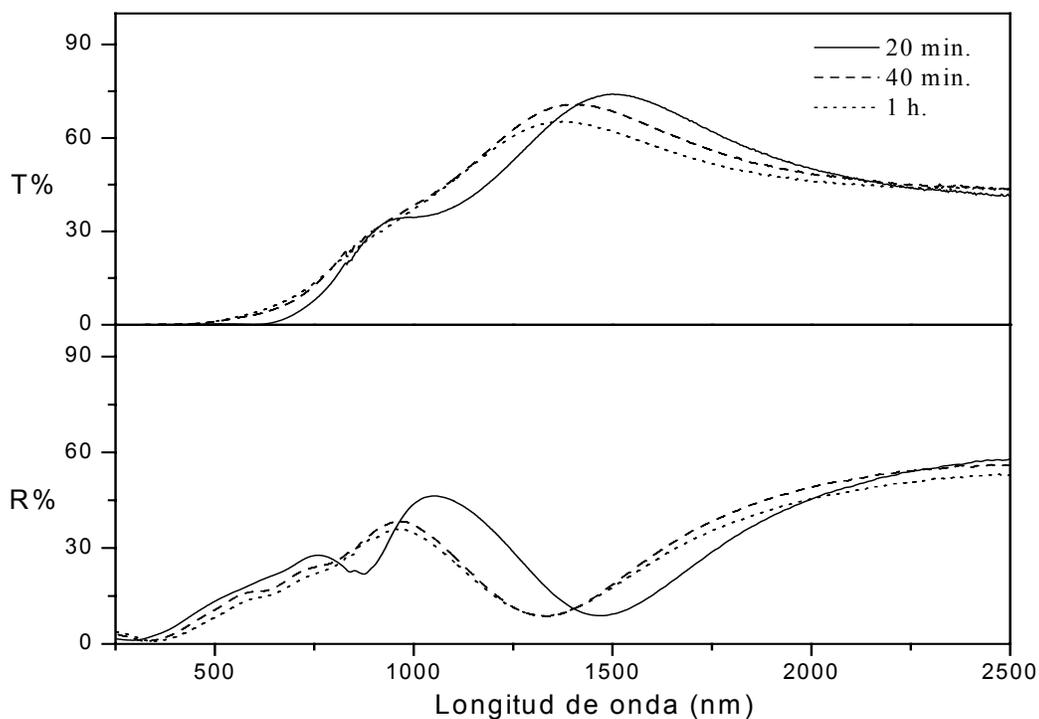


Figura II. 11. Propiedades ópticas de muestras de SnS (440 nm), horneadas a 500 °C, con diferentes tiempos.

Los resultados muestran que la diferencia que existe entre las 3 muestras, no es significativa, lo que quiere decir que no ha ocurrido un cambio importante en las muestras horneadas a esta temperatura de 500 °C, corroborando los resultados del análisis de rayos-x de la figura II.3.

Ahora analizaremos la transmitancia para la serie de películas delgadas de SnS horneadas en aire a 500 °C en función del tiempo de horneado, junto con la muestra convertida a SnO₂ (horneada a 550 °C en aire).

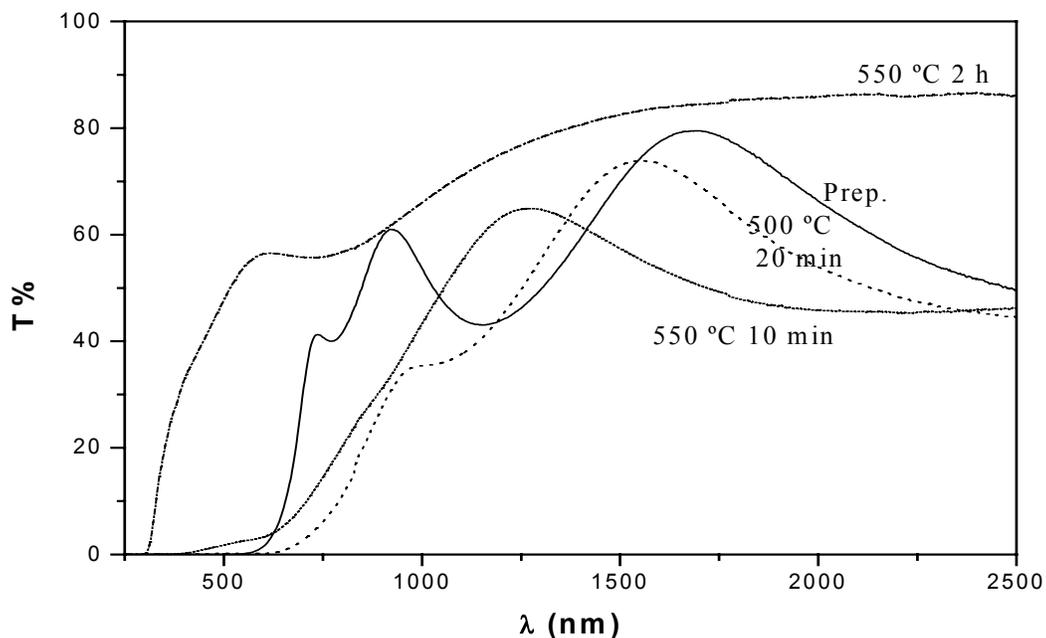


Figura II. 12. Transmitancia de SnS (440 nm), horneadas en aire a 500 y 550 °C.

Aquí se aprecia el notable efecto que tiene la película delgada de SnS (440 nm) convertida a SnO₂ (330 nm), la cual tiene una alta transmitancia con respecto a las otras horneadas a 500 °C, y al SnS como preparado.

En la figura II.13 se presentan ambas propiedades ópticas ($T\%$ y $R\%$) para la muestra de SnO₂ con espesor de 330 nm, donde también aparece la transmitancia óptica corregida $T_{CORR}(\%)$, que toma en cuenta las pérdidas por reflectancia, y nos sirve para visualizar la longitud de onda en la cual empieza la absorción del material. Esta transmitancia corregida se define mediante:

$$T_{CORR} = (100 \times T / (100 - R)). \quad (II.10)$$

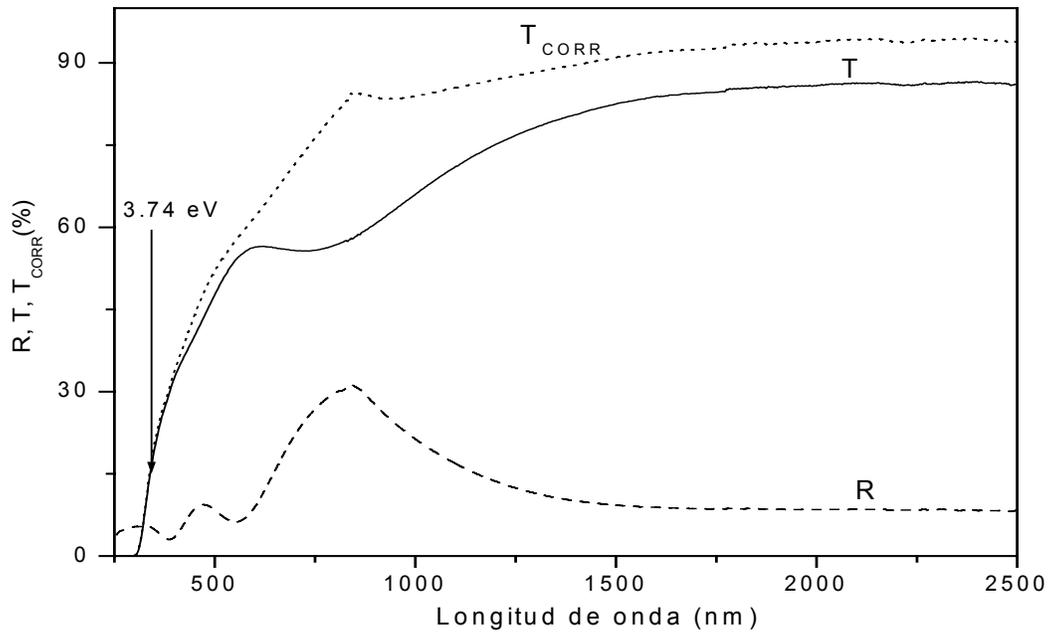


Figura II. 13. Transmitancia, reflectancia y T_{corr} para la muestra de SnO_2 , de espesor ~ 330 nm.

La figura II.14 nos muestra el comportamiento de α con respecto a $h\nu$. Los valores de α fueron calculados mediante la ecuación II. 8. Se observa que el material presenta una brecha de energía directa de 3.74 eV. Esta es con base a la curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. energía del fotón, lo cual satisface la ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (II.11)$$

en el caso de transiciones directas. La brecha directa de energía para SnO_2 con estructura rutilo, a 300 °C es 3.7 eV, como esta reportado en [20]. Esta corresponde a la longitud de onda de 335 nm, en donde interfiere la absorción óptica en el vidrio (330 nm). por lo tanto, es difícil determinar los valores de E_g en el caso de películas delgadas depositadas sobre vidrio, como en el caso presente, sin embargo nos ayuda a verificar la transparencia en longitudes de onda mayores de 335 nm para las películas de SnO_2 formadas en este caso.

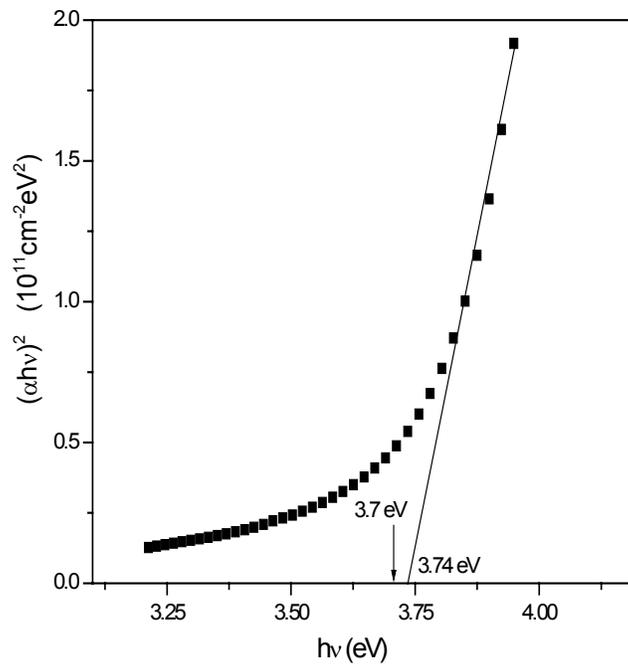


Figura II. 14. Brecha de energía para una muestra de 330 nm de óxido de estaño.

Es importante recordar que la transformación de las películas de SnS a SnO₂, está en función del espesor de la película, ya que a mayor espesor de la muestra, se requiere de una mayor temperatura y tiempo de horneado, y viceversa.

II.4.5 Propiedades eléctricas

En la figura II.15, vemos que las muestras como preparadas, son fotosensibles, ya que presentan un incremento en los portadores de carga, cuando se incide luz de tungsteno-halógeno de intensidad 800 W/m² sobre estas. Teniendo en cuenta el voltaje aplicado (1 V), el espesor de la película (440 nm), y la corriente obtenida, podemos calcular la conductividad de las películas en oscuridad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \times d} = \frac{1}{(1 \times 10^{11} \Omega)(4.4 \times 10^{-5} \text{ cm})} = 2.27 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II.12})$$

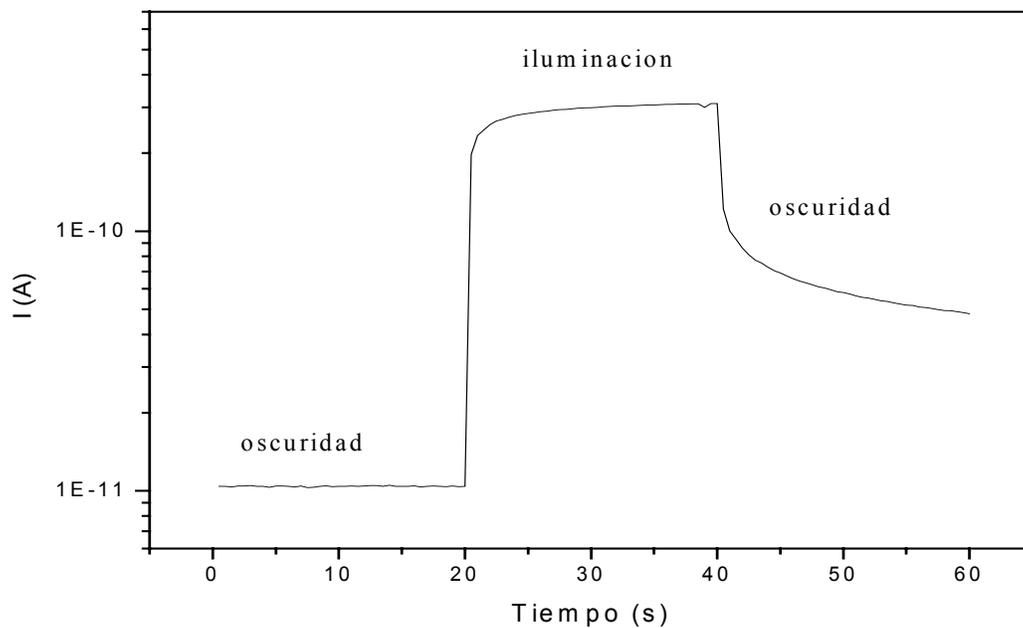


Figura II. 15. Medición de fotorespuesta para películas delgadas de SnS de espesor 440 nm, preparadas por depósito químico.

En la figura II.16 se muestran las propiedades eléctricas de las muestras de SnS, las cuales fueron horneadas en aire, en función del tiempo de horneado, y de la temperatura.

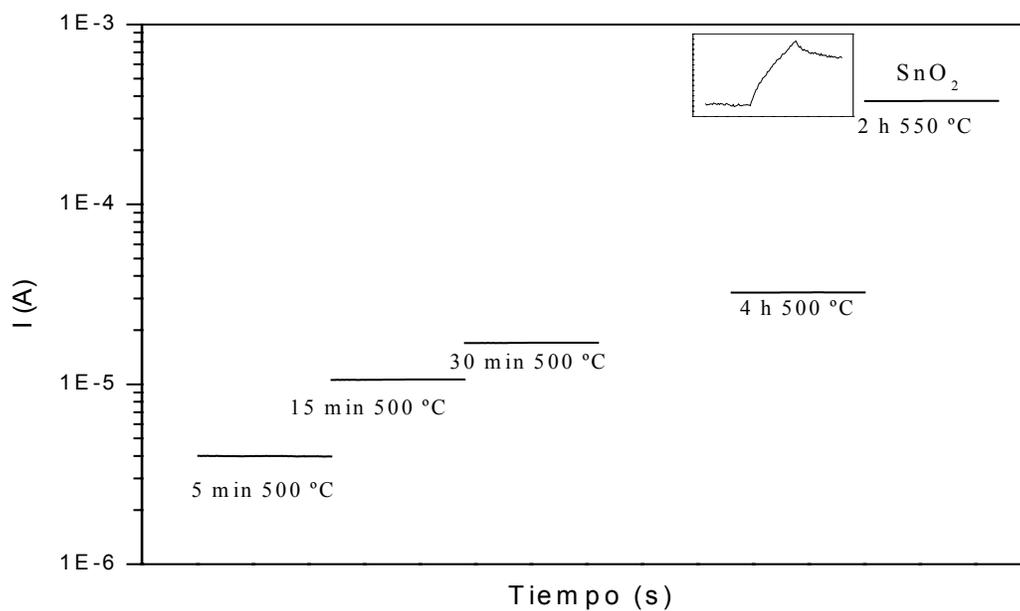


Figura II.16. Propiedades eléctricas para las muestras de SnS de espesor 440 nm, horneadas en aire a diferentes tiempos y temperaturas, aplicando un voltaje de 1 V.

A medida que aumentamos el tiempo de horneado, las muestras aumentan su conductividad, ya que la más baja, que es horneada 5 min. a 500 °C, presenta una conductividad de $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, mayor por 4 ordenes de magnitud comparada con la conductividad del SnS como preparado ($2.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), mientras que la muestra de SnO₂, presenta una conductividad tipo-n de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Todas las muestras horneadas son fotosensibles; como ejemplo se muestra la respuesta típica en el cuadro adjunto de SnO₂.

Se analizaron muestras de 330 nm obtenidas con 3 depósitos sucesivos de SnS y se sometieron a horneado en aire a 550 °C en diferentes tiempos, con el propósito de medir su resistencia de cuadro, y ver la variación que se tiene con el horneado.

Tabla II.2. Variación de la resistencia de cuadro con la duración del horneado en aire a 550 °C, para muestras de SnS/SnO₂ del *baño B*.

Tiempo de horneado (min) a 550 °C.	Resistencia de cuadro Ω/\square	Apariencia de la muestra
5	4×10^6	Oscuro
10	2×10^6	Oscuro
15	1×10^6	Oscuro
20	1×10^6	Oscuro
30	8×10^5	Oscuro
40	5×10^5	Cafe
50	2×10^5	Café claro
65	9×10^4	Café claro
80	7×10^4	Amarillo
100	5×10^4	Amarillo
120	1×10^5	Transparente
145	2×10^5	Transparente

En la figura II.17, se muestra la gráfica de estos valores.

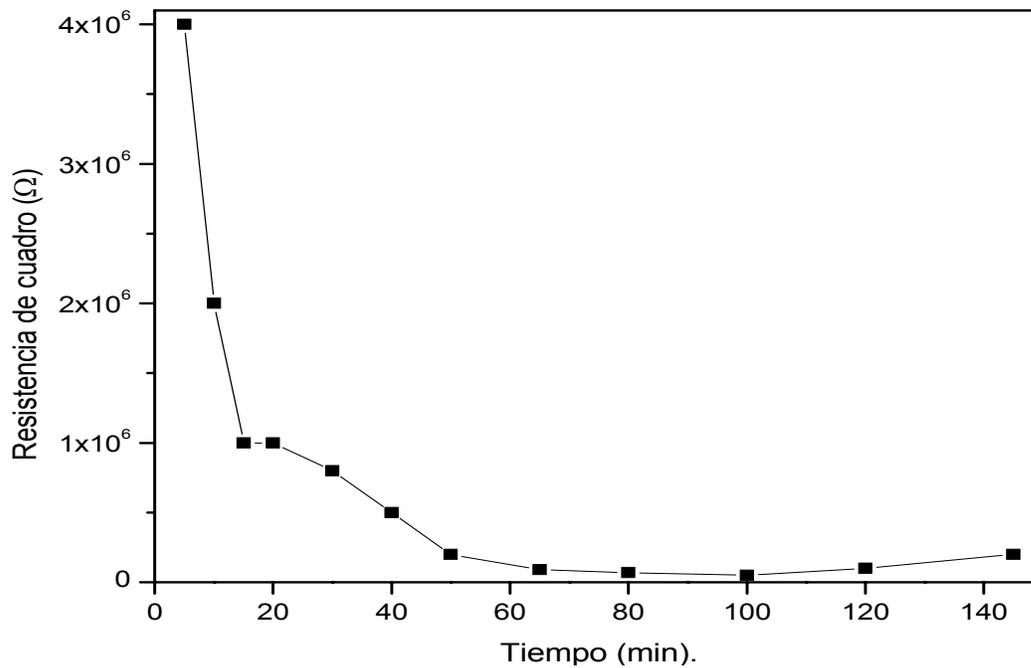


Figura II. 17. Variación de la resistencia de cuadro con el tiempo de horneado a temperatura de 550 °C.

De acuerdo a la tabla II.2 y a la figura II. 17, la menor resistencia de cuadro es de $5 \times 10^4 \Omega$, que ocurre con un tiempo de horneado de 100 minutos, y si recordamos que la transformación a SnO_2 esta en función del espesor, y para una muestra de 440 nm, toma 120 min. a la misma temperatura, entonces para la muestra de 330 nm, 100 min. son suficientes para la transformación. Estos datos obtenidos están acorde con los reportados en [31], donde convierten películas de SnS con espesores de 0.7 μm , mediante horneado en aire a temperaturas superiores a 325 °C, mostrando que la resistencia de cuadro que presentan sus muestras, es de $10^4 \Omega$ en el umbral de la transformación, e incrementa hasta $10^9 \Omega$ para tiempos prolongados de horneado después de su conversión (18 h).

II.5 Conclusiones

Las películas delgadas de SnS fueron depositadas mediante 2 diferentes baños químicos A y B. Se determinaron las condiciones ideales para el óptimo crecimiento de las películas del baño B en substratos de vidrio tipo *Corning*, las cuales fueron a una temperatura de 20 °C con duración de 10 h, obteniendo un espesor de la película de 100 nm. Se establecieron depósitos sucesivos en las películas para alcanzar espesores de hasta 440 nm (baño B). Los tratamientos con organosilanos no presentaron ninguna ventaja en el crecimiento y mejoramiento de la adherencia. En el caso de substratos de acero

inoxidable, las condiciones óptimas son diferentes, ya que el tiempo de depósito fue reducido a 4 h para obtener 100 nm de espesor.

Los patrones de difracción de rayos-x, no concuerdan con los patrones estándares de SnS cristalino reportados. En el capítulo siguiente se verá que al hornear con una capa de CuS depositada de forma secuencial sobre SnS, ocurre la recristalización de SnS demostrando picos correspondientes al patrón estándar del mineral Herzenbergita (PDF # 39-0354). Las películas tienen una brecha de energía directa prohibida de 1.7 eV y 1.6 eV, antes y después de hornear, respectivamente. Son fotosensibles con conductividades de $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en oscuridad, y $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bajo iluminación. Estos resultados están en acuerdo con los reportados para SnS obtenido del baño A [28].

Mediante la prueba de punta caliente, no se pudo determinar el tipo de conductividad que presentan las películas, debido a su alta resistencia.

Las películas de SnS se convierten a SnO₂ al hornearse en aire en temperaturas de 400-550 °C, dependiendo del espesor de la película de SnS utilizada. Las películas de SnO₂ presentan conductividades tipo-n $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y brecha de energía directa de 3.74 eV.

CAPÍTULO III

FORMACIÓN DE COMPUESTOS $Cu_xSn_yS_z$ POR HORNEADO DE CAPAS DE CuS SOBRE SnS

III.1 Introducción

En el sistema $Cu-Sn-S$, existen un gran número de compuestos ternarios de la forma $Cu_xSn_yS_z$, que se representan por la fórmula general $A^I_X B^{IV}_Y C^{VI}_Z$ (los superíndices denotan el grupo en la tabla periódica y los subíndices el número de átomos). La figura III.1 muestra todas las fases que existen en tal sistema [39], siendo de todos ellos, el Cu_4SnS_4 y el Cu_2SnS_3 los más conocidos:

Cu_4SnS_4 : cristaliza en una estructura ortorrómbica, con parámetros de red: $a = 1.370 \text{ nm}$, $b = 0.7750 \text{ nm}$, $c = 0.6454 \text{ nm}$, y tiene una brecha de energía de 0.03 eV . Cu_2SnS_3 : cristaliza en una estructura cúbica, con una constante de red de $a = 0.5445 \text{ nm}$, y una brecha de energía óptica de 0.91 eV [20].

En trabajos anteriores en el laboratorio del CIE, se reportó [40] la formación del material ternario Cu_4SnS_4 mediante el horneado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ de películas delgadas de $SnS-CuS$ depositadas de forma secuencial por método químico. Se encuentra que las películas tienen un alto coeficiente de absorción óptica $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible de la radiación electromagnética, y una brecha de energía de 1 eV que corresponde a transiciones directas prohibidas.

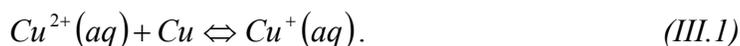
En un vaso de precipitados de 100 ml se agregaron 5 ml de solución de 1 M cloruro de cobre ($CuCl_2$). Esto fue seguido de la adición secuencial de 8 ml de 3.7 M trietanolamina (TEA), 8 ml de 15 M amoníaco (NH_3 aq), 10 ml de 1 M solución de hidróxido de sodio (NaOH), y 6 ml de 1 M tiourea, y por último, 63 ml de agua destilada para completar el volumen de 100 ml. Todos estos componentes se agregan a medida que se agita la solución para tener una buena mezcla. El baño fue mantenido a una temperatura controlada de 30 °C.

Teniendo en cuenta que se pudieran presentar pérdidas en el espesor de las películas delgadas de SnS por disolución al introducir las al baño de CuS , de manera similar a las reportadas en [40], se optó por dejar un tiempo de reposo a la solución de CuS de 1 h, antes de introducir las películas delgadas de SnS . Posteriormente se introducen las muestras en el baño, de manera vertical y recargadas sobre las paredes del vaso, del lado donde se tiene la capa de SnS . Se mantuvieron los substratos por 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 y 150 minutos de tiempo efectivo dentro del baño, con la finalidad de observar la evolución que se presenta en las muestras con el incremento de tiempo en el baño de sulfuro de cobre. Posteriormente, las muestras se sacan de la mezcla y se enjuagan con agua corriente, y después con agua destilada, para finalmente secarlas.

c) Crecimiento

El proceso que se lleva a cabo en la formación de las películas delgadas de CuS , son los siguientes [43]:

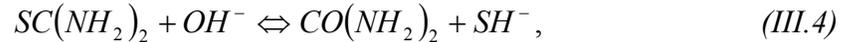
La disolución de sales de $Cu(II)$ en agua produce el ión $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, y cuando se agrega un ligante a la solución, se forman complejos de estos ligantes, debido al desplazamiento de agua, sucesivamente. Sin embargo existe un equilibrio entre los iones de $Cu(II)$ y $Cu(I)$ en la solución de cobre:



Los iones de cobre son liberados en el depósito por:



Los iones de S^{2-} son suministrados por la TU mediante su hidrólisis en un baño amoniacal, la reacción química es la siguiente:



Los iones de Cu^{2+} y S^{2-} se condensan sobre el substrato, para finalmente dar lugar a la formación del depósito mediante:



d) Espesores de SnS-CuS

El espesor de las películas de SnS empleadas para el depósito de CuS fueron de 160 y 300 nm. Las muestras con 1 h de CuS, aumentan 50 nm el espesor de las películas, mientras que para 150 min se tienen 100 nm adicionales al espesor de SnS.

e) Tratamiento pos-depósito

Todas las muestras de SnS-CuS fueron horneadas durante 1 h en un horno *HIGH VACUUM EQUIPMENT*, que contiene una atmósfera de nitrógeno, a una presión de 300 mTorr y con diferentes temperaturas de horneado, que fueron de 300, 350 y 400 °C, para permitir que reaccionaran las capas de SnS y CuS, para facilitar la formación de un nuevo material de composición ternaria.

III.3 Resultados y discusión

III.3.1 Caracterización estructural

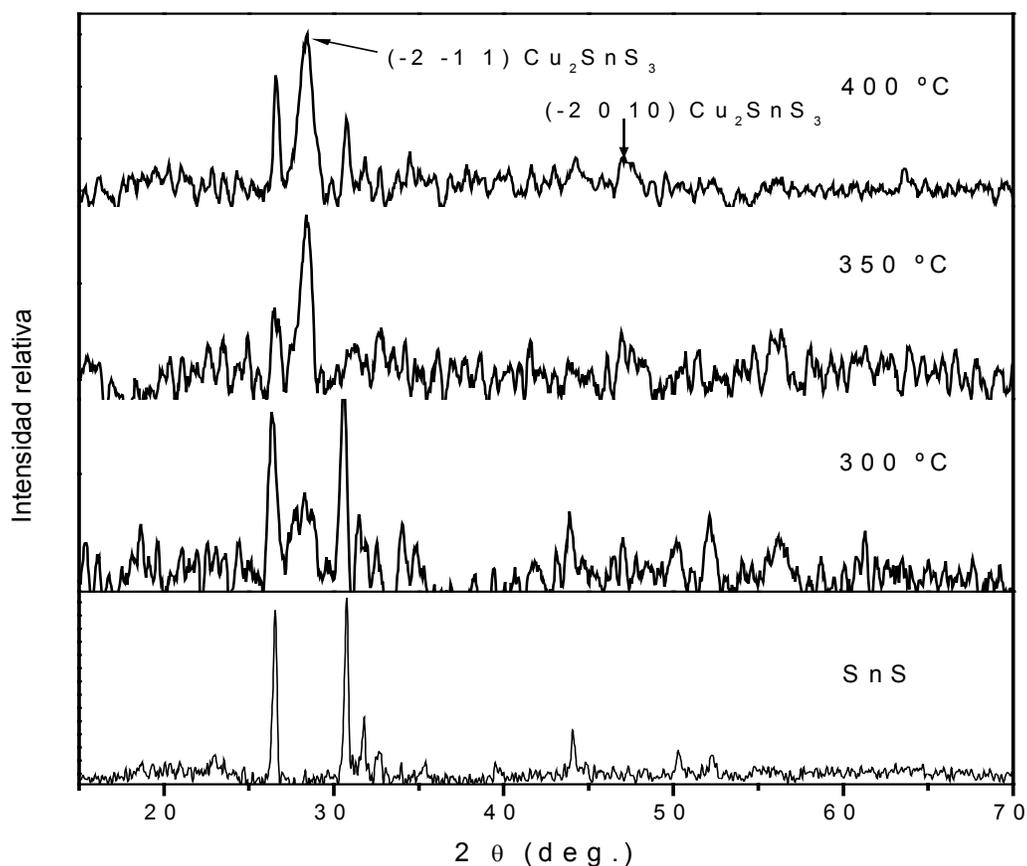


Figura III. 2. Patrones de XRD para muestras de $SnS(160nm) + CuS$ (15 min) para tres diferentes temperaturas de horneado en atmósfera de N_2 .

En la figura III.2, tenemos los patrones de XRD para muestras de $SnS-CuS$, las cuales fueron obtenidas por el depósito en el baño químico para CuS durante 15 min sobre SnS de 160 nm. Las temperaturas de horneado de dichas muestras están indicadas en los patrones correspondientes. Se anexó el patrón de las películas de SnS , con la finalidad de observar la evolución de compuestos ternarios en las multicapas. Podemos ver en el patrón de la muestra de 300 °C, que los picos de mayor intensidad que aparecen en $2\theta = 26.5^\circ$ y 30.7° concuerdan con los mismos de la película de SnS , además de los otros de menor intensidad. Entre estos picos principales empiezan a crecer otros, que en los patrones de las muestras horneadas a 350 y 400 °C, se convierten en el pico principal a $2\theta = 28.4^\circ$, desvaneciéndose algunos otros, y otros bajando de intensidad. También se ven cambios en los patrones en general, para el caso de películas de $SnS-CuS$ horneadas a 350 y 400 °C. Aquí se indica con flechas, la correspondencia de algunos picos con los del compuesto Cu_2SnS_3 (PDF # 27-0198). Esto sugiere la conversión parcial de SnS a Cu_2SnS_3 .

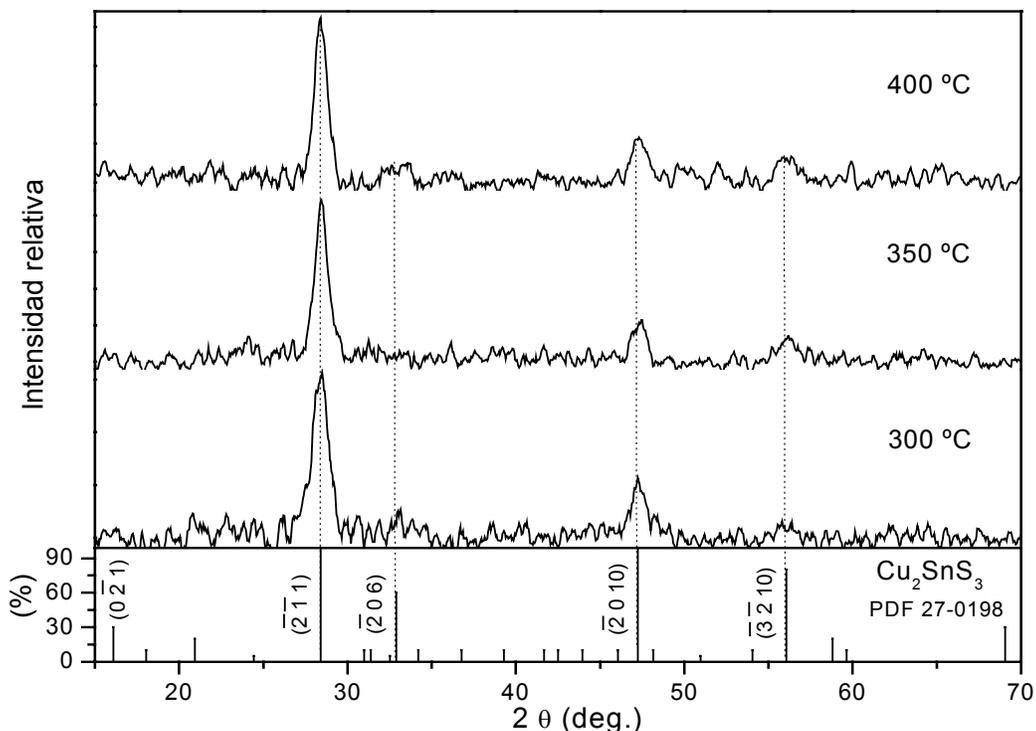


Figura III. 3. Cambios en patrones de XRD para muestras de $SnS + CuS$ (45 min.) en función de la temperatura de horneado en atmósfera de N_2 .

En el caso de películas horneadas de $SnS-CuS$ con mas duración de depósito de CuS (45 min), los patrones de rayos-x (figura III.3) muestran más definido el pico principal en $2\theta = 28.4^\circ$ y existen más picos que coinciden con los datos de la carta del compuesto con composición ternaria Cu_2SnS_3 (PDF # 27-0198). En el caso de las películas horneadas a $300^\circ C$ aparece perfectamente definido el pico principal en $2\theta = 28.4^\circ$ que corresponde a la reflexión del plano $(\bar{2} \bar{1} 1)$ de la estructura cúbica desordenada ($a = 6.64$, $b = 11.51$, $c = 19.93 \text{ \AA}$), de Cu_2SnS_3 . Además aparece un segundo pico de menor intensidad ubicado en $2\theta = 47.2^\circ$ ($\bar{2} 0 10$).

En el caso de las muestras horneadas a $350^\circ C$, además de los dos picos principales encontrados anteriormente, se observa el crecimiento de un tercero, ubicado en $2\theta = 56^\circ$ corresponde a la reflexión del plano $(\bar{3} \bar{2} 10)$. En el patrón de la muestra horneada a $400^\circ C$, se observa ligeramente la formación de un pico adicional a los encontrados, con una ubicación en $2\theta = 32.9^\circ$ que corresponde a la reflexión del plano $(\bar{2} 0 6)$.

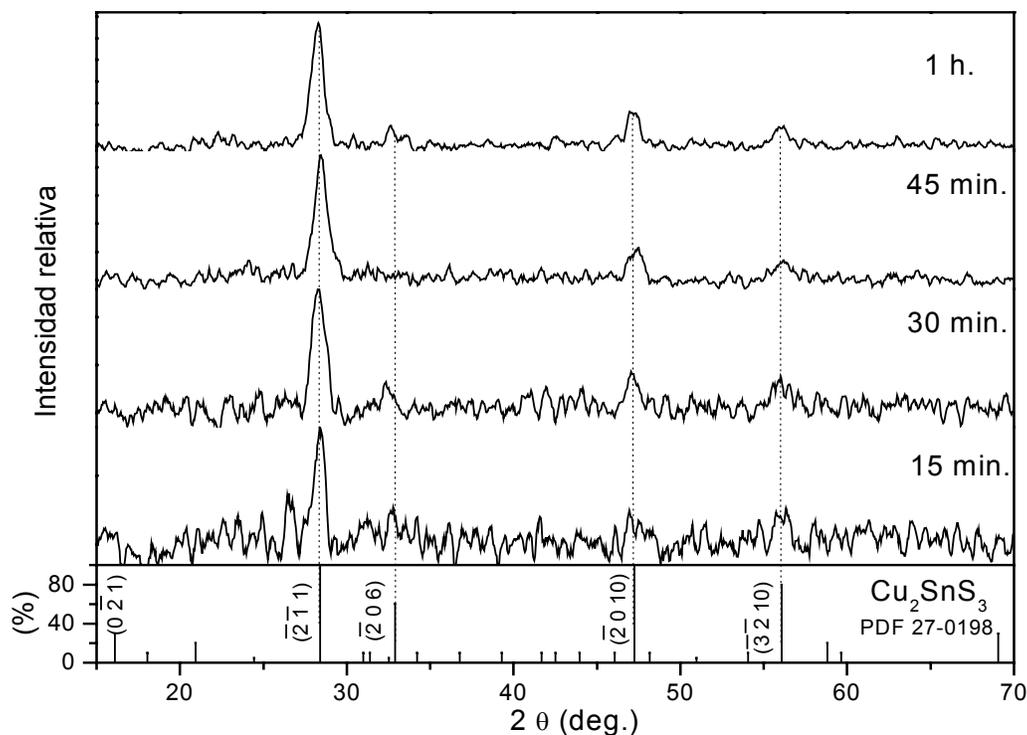


Figura III. 4. Análisis de XRD para películas delgadas de $SnS + CuS$ horneadas a 350 °C en atmósfera de N_2 .

La figura III.4 muestra los patrones de rayos-x de películas horneadas a 350 °C de $SnS-CuS$ con CuS de 15, 30, 45 y 60 min de duración del depósito. Se observa claramente la evolución de los picos del material Cu_2SnS_3 analizados anteriormente en la figura III.3. Con estos resultados podemos considerar la temperatura de 350 °C como el óptimo para generar el compuesto ternario de Cu_2SnS_3 por horneado de capas $SnS-CuS$.

En base a los resultados analizados hasta ahora, podemos decir que para poder convertir una muestra de SnS de 160 nm, al material ternario Cu_2SnS_3 , se requiere de un depósito de CuS de 60 min. y posteriormente hornear a una temperatura de 350 °C en atmósfera de N_2 para que se lleve a cabo la siguiente reacción:



Con la finalidad de mejorar las intensidades de los picos en el análisis de difracción de rayos X, se prepararon muestras de SnS , con espesores de 300 nm, sometiéndolas a 30 y 75 min en el baño de

depósito de CuS. Se hornearon estas a 350 °C en atmósfera de N_2 durante 1 h. En la figura III.5 se presentan los patrones de XRD para estas 2 muestras.

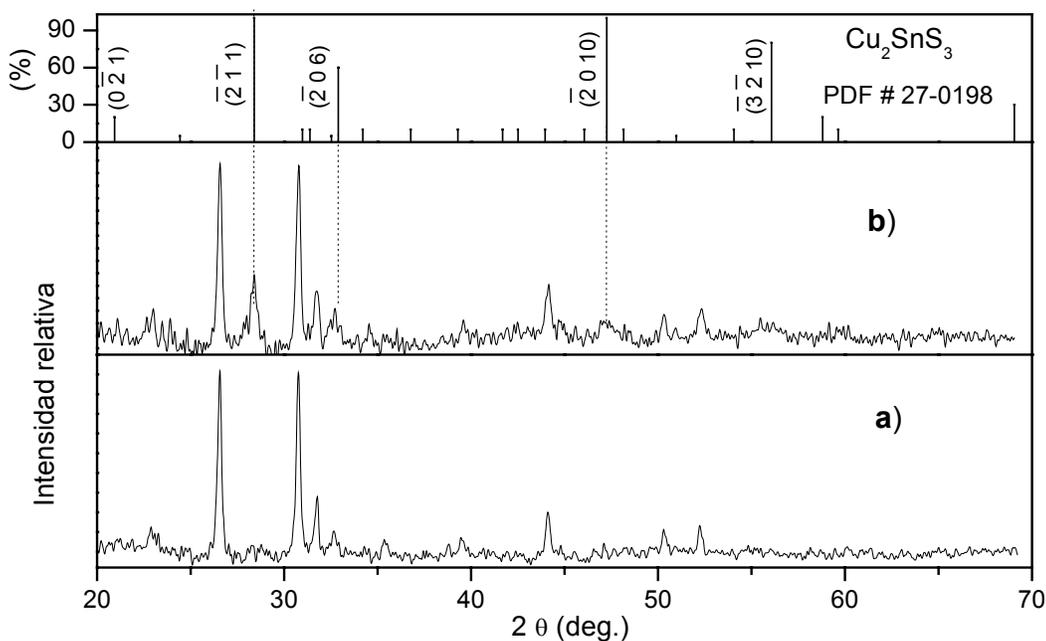


Figura III. 5. Patrones de difracción de rayos X, para muestras con 300 nm de $SnS + CuS$ a) 30 min y b) 75 min, horneadas a 350 °C en N_2 durante 1 h.

La muestra con 30 min de CuS, presenta los mismos picos (patrón a) que las de SnS presentadas en el capítulo anterior. En el caso de la muestra con más sulfuro de cobre, empieza la formación del pico en $2\theta = 28.4^\circ$, que es el pico con la máxima intensidad de la carta PDF # 27-0198 de Cu_2SnS_3 . Además se tienen los picos con menores intensidades en $2\theta = 32.9^\circ$ ($\bar{2} 0 6$), y $2\theta = 47.2^\circ$ ($\bar{2} 0 10$) correspondiente al mismo compuesto ternario.

Para observar la cantidad necesaria para que se lleve a cabo la transformación completa de $SnS + CuS \Rightarrow Cu_2SnS_3$, con SnS de espesor 300 nm, se aumentaron los tiempos de depósito en la solución de CuS (90, 120, y 150 min). Al analizar los patrones de difracción de rayos-x, de la figura III.6, de las muestras de dichas películas horneadas a 350 °C encontramos que los picos concuerdan con el patrón estándar del mineral Herzenbergita, (PDF # 39-0354) con composición SnS. Esto sugiere que la presencia de estas cantidades de CuS ayuda a la recristalización del SnS.

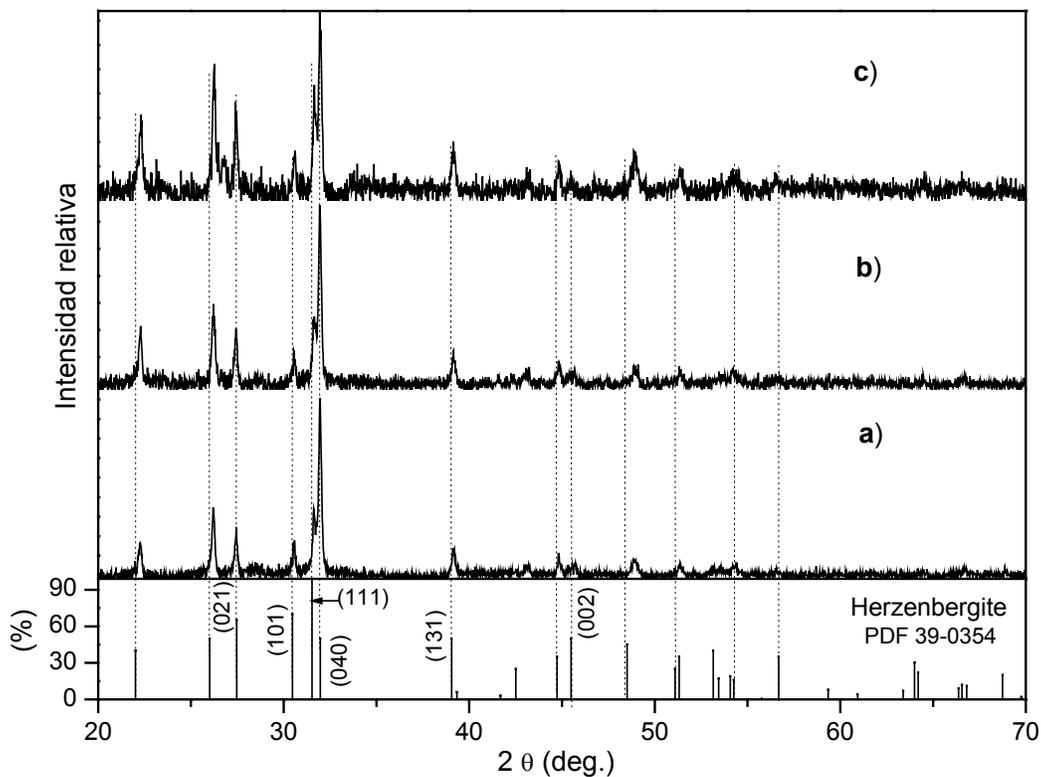


Figura III. 6. Patrones de difracción de rayos X, para muestras con 300 nm de $SnS + CuS$, a) 90 min, b) 120 min y c) 150 min, todas horneadas a 350 °C, 1 h y 300 mTorr en N_2 .

Sin embargo, para la muestra que tiene más tiempo de CuS (figura III.6 c), se observa el crecimiento de un nuevo pico entre $2\theta = 26.2^\circ$ y $2\theta = 27.4^\circ$, por lo cual consideramos necesaria la medición de XRD en el modo de película delgada, con lo cual, el equipo analiza la capa perteneciente a la superficie de la muestra.

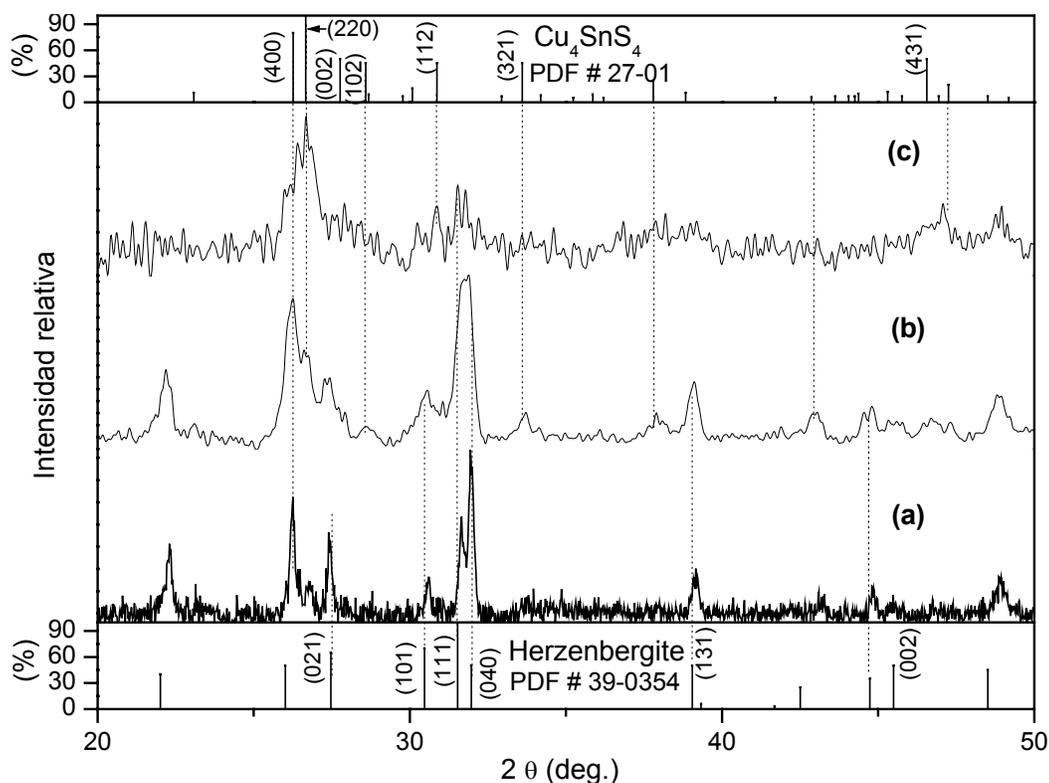


Figura III. 7. Análisis de XRD en diferentes condiciones ((a) estándar, (b) película delgada 0.5 ° y (c) película delgada 0.2 °), para la muestra de SnS (300 nm) + CuS (150 min.).

Los datos en la figura III.7 muestran que en la superficie de la película de SnS (300 nm)- CuS (150 min), horneada a 350 °C, existe una capa del ternario Cu_4SnS_4 . En el patrón (c) medido en ángulo rasante de 0.2° aparece un pico en $2\theta = 26.6^\circ$. Este pico concuerda con el pico principal de patrón estándar del compuesto ternario Cu_4SnS_4 (PDF # 27-01), que corresponde a la reflexión del plano (2 2 0). Además de este pico principal, el patrón(c) también muestra otros picos que corresponden a la misma carta. Cuando aumenta el ángulo rasante hasta 0.5 (patrón b), la intensidad del pico en $2\theta = 26.6^\circ$ disminuye en comparación con los otros. Los picos de los patrones (a) y (b) corresponden a los picos de la carta PDF # 29-0354 reportado para el mineral Herzenbergite. Estas observaciones indican que al interior de esta película, una parte del sulfuro de cobre ayudó al sulfuro de estaño a cristalizar en la estructura de la herzenbergite, y el excedente de CuS , reaccionó con este SnS para formar el material ternario Cu_4SnS_4 en la capa superior de la muestra. Para concluir esta parte de análisis estructural, hemos visto que en las muestras de SnS con espesores de ~ 160 nm, es suficiente una capa de CuS de ~ 50 nm (60 min), y posteriormente hornear a 350 °C, con lo cual, se convierte esta muestra al material ternario Cu_2SnS_3 . Para una película de SnS con espesor mayor (~ 300 nm), la

conversión que se lleve a cabo dependerá de la capa de sulfuro de cobre, pudiendo obtener herzenbergita (SnS), Cu_2SnS_3 ó Cu_4SnS_4 .

III.3.2 Caracterización óptica

Los espectros ópticos de las películas de $SnS(160\text{ nm})-CuS$ con diferentes duraciones del depósito de CuS , horneadas a 350 °C y 400 °C en N_2 (300 mTorr) están presentados en las figuras III.8 y III.9, respectivamente. Los espectros muestran el fenómeno de interferencia en películas delgadas. Los valores de T_{CORR} también están incluidos en los espectros, para dar una idea de donde empieza la absorción.

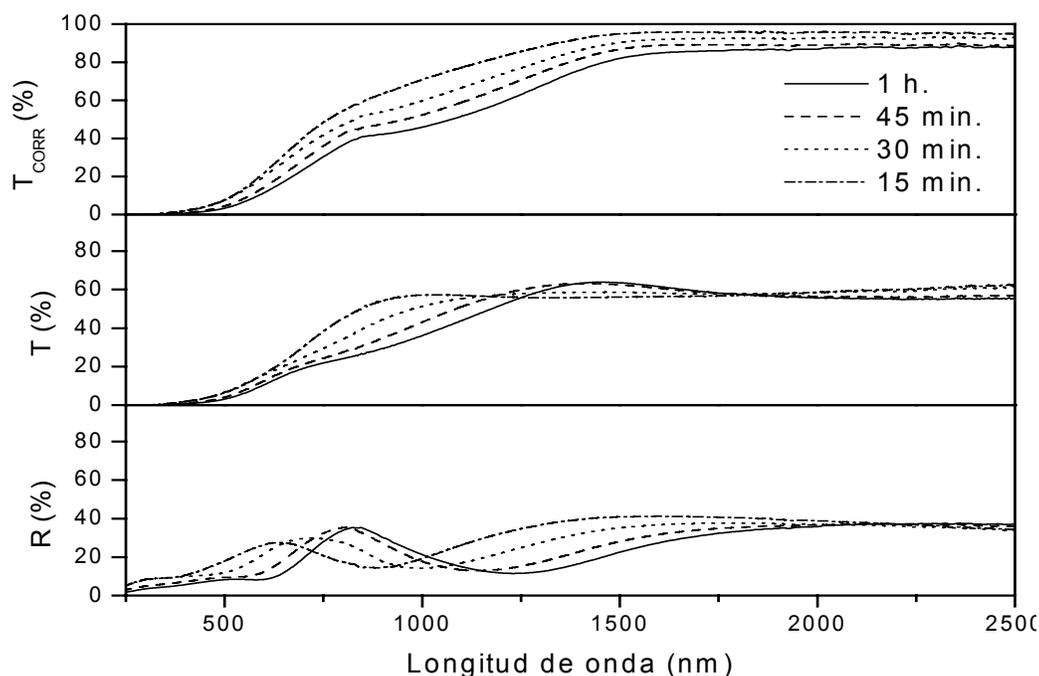


Figura III. 8. Propiedades ópticas para muestras de SnS (160 nm) + CuS (dif. tiempos), horneadas a 350 °C en atmósfera de N_2 .

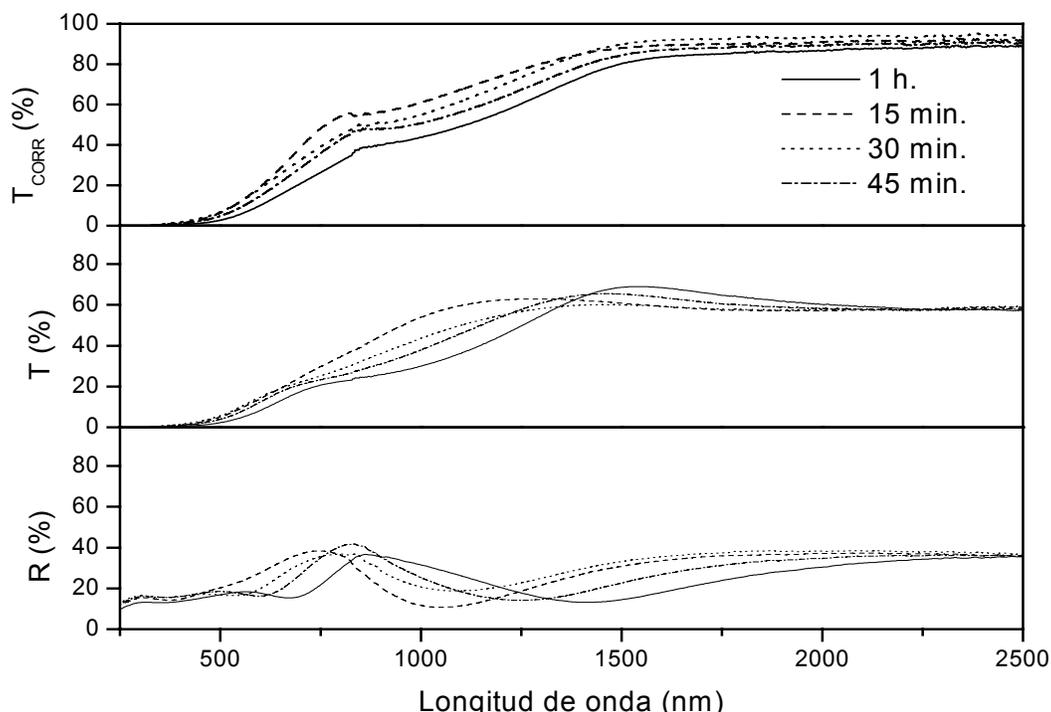


Figura III. 9. Propiedades ópticas para muestras de SnS (160 nm)+ CuS (dif. tiempos), horneadas a 400 °C en atmósfera de N_2 .

En los espectros se observa, como era de esperarse, que a mayor tiempo en el baño para CuS, la transmitancia disminuye, debido a que la muestra adquiere mayor espesor. No se observan cambios importantes con respecto a las muestras horneadas a 350 °C. Las gráficas que se obtienen son muy semejantes.

Se analizó la brecha de energía solo para la película de SnS (160 nm) – CuS (60 min) horneada a 350 °C en N_2 (300 mTorr), dado que los patrones de XRD muestran la formación del compuesto ternario Cu_2SnS_3 en dichas películas. Las propiedades ópticas del Cu_4SnS_4 han sido reportadas previamente en [15] y [40].

Los valores del coeficiente de absorción α en las películas de Cu_2SnS_3 fueron calculados utilizando los datos de transmitancia y reflectancia de la figura III.8 (curva de 1h), empleando la ecuación II.8. La figura III.10 muestra la variación del coeficiente de absorción con la energía del fotón. La extrapolación de la parte recta de la curva hasta interceptar con el eje horizontal, da el valor de 0.9 eV para la brecha de energía.

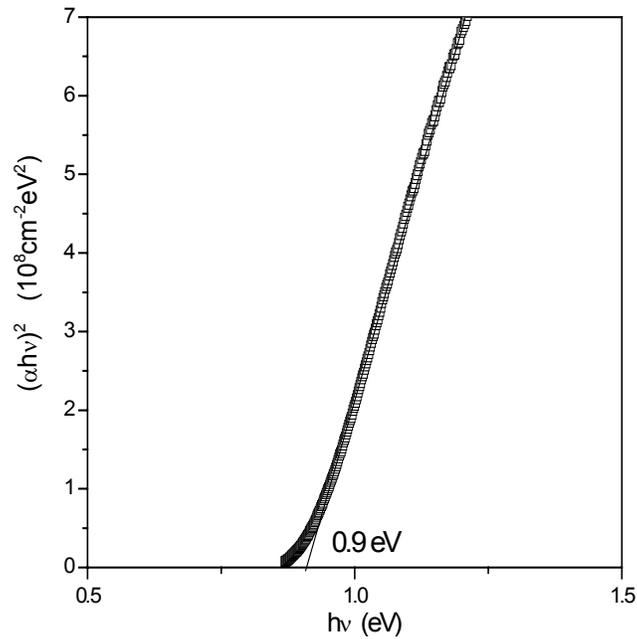


Figura III. 10. Gráfica del coeficiente de absorción óptica para el Cu_2SnS_3 .

Este comportamiento puede ser representado por la ecuación empírica en el caso de transiciones directas en semiconductores, como lo reportado en [56]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g) \quad (\text{III.8})$$

Este valor concuerda con el valor de 0.91 eV reportado en [20] para el cristal de Cu_2SnS_3 con una estructura cúbica desordenada, y al valor de 0.93 eV reportado en [39] para el mismo compuesto, obtenido por el horneado de $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ a 810 °C.

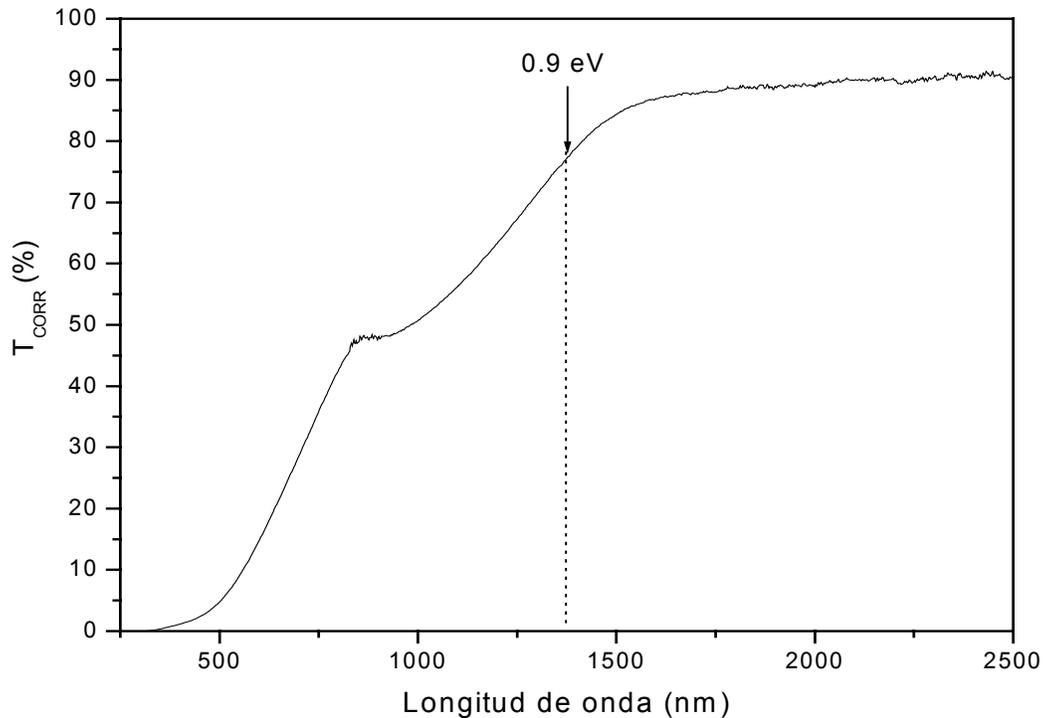


Figura III. 11. T_{CORR} para muestras de SnS (160 nm)-CuS(1h), indicando el punto de absorción para el mismo material.

III.3.3 Caracterización eléctrica

En las muestras de películas delgadas de Cu_2SnS_3 (SnS (160 nm) + CuS (60 min) horneada a 350 °C), no se observó fotoconductividad. La corriente medida en oscuridad aplicando 1 V, fue de 1.6×10^{-4} A. Esta da una conductividad de $6 \Omega^{-1}cm^{-1}$ en la película con 260 nm de espesor, según la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{V/I \times d} = \left(\frac{1V}{1.6 \times 10^{-4} A} \right) \left(\frac{1}{2.6 \times 10^{-5} cm} \right) = 6 \Omega^{-1}cm^{-1}. \quad (III.7)$$

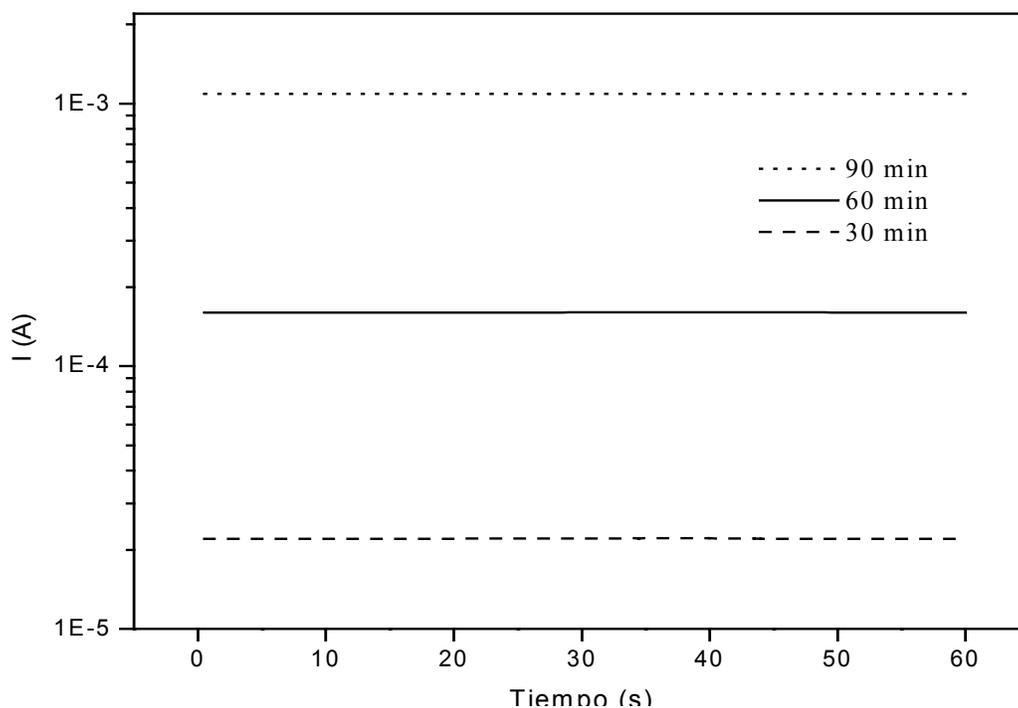


Figura III. 12. Propiedades eléctricas para películas de SnS (160 nm)+CuS (30, 60 y 90 min).

Las muestras de las películas delgadas mencionadas, presentan conductividad tipo-p, la cual fue determinada mediante pruebas de punta caliente.

III.4 Conclusiones

En esta parte del trabajo se depositaron capas de sulfuro de cobre sobre las capas de sulfuro de estaño preparadas por el método reportado en el capítulo II, con la finalidad de obtener materiales ternarios de la forma $Cu_xSn_yS_z$.

Películas delgadas de SnS de espesores 160 nm y 300 nm fueron usadas para el depósito de CuS con diferentes espesores, medidos con base en la duración del depósito. La formación del compuesto Cu_2SnS_3 ocurre al hornear una capa de SnS de 160 nm con un depósito de CuS de 1 h, a 350 °C en atmósfera de N_2 a 300 mTorr. Los picos correspondientes a reflexiones de los planos $(\bar{2} \bar{1} 1)$, $(\bar{3} \bar{2} 10)$, $(\bar{2} 0 6)$ de la estructura cúbica desordenada de Cu_2SnS_3 aparecen en los valores de 2θ , 28.4°, 56° y 32.9° respectivamente, en el patrón de difracción de rayos-x de la película.

En los patrones de XRD de películas de SnS (300 nm)-CuS (75 min), aparecen los picos principales del material Cu_2SnS_3 (figura III.5 (b)), pero dichos picos desaparecen en los casos de películas con aumento de los tiempos de depósitos de CuS a 90 y 120 min. En los patrones de estos últimos, aparecen picos bien definidos que corresponden a la carta del sulfuro de estaño (Herzenbergita PDF # 39-0354). Por lo tanto, esto indica que de alguna forma el sulfuro de cobre está ayudando a cristalizar al sulfuro de estaño que esta reportado en el capítulo II. Análisis en el modo de ángulo rasante de rayos-x de película delgada formada con 150 min de tiempo de depósito de CuS indican que la capa de SnS se encuentra en el fondo de la película y en la capa superficial se encuentra el material Cu_4SnS_4 de la carta PDF # 27-01.

El material ternario Cu_2SnS_3 que obtuvimos, presenta brechas directas de $0.9 eV$ y su conductividad es tipo-p de $6 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

IV.1 Introducción

Las películas absorbedoras que presentan conductividades tipo-p y cercanas al intrínseco, reportadas en los dos capítulos anteriores, son combinadas con las películas delgadas apropiadas con brechas de energía mayores para producir estructuras de celdas solares de tipo “heterounion”. Esto involucra depósitos secuenciales y tratamientos post-depósito para las películas de los diferentes compuestos involucrados en las estructuras. Se desarrollaron diferentes estructuras fotovoltaicas sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de un conductor transparente (TCO) y los de acero inoxidable, por depósitos secuenciales de películas de CdS, SnS y CuS. El presente capítulo trata del orden en el cual son depositadas las películas, así como los tratamientos post-depósito y las características de las estructuras producidas de esta forma.

IV.2 Experimental

a) Substratos: Acero inoxidable T430 acabado espejo calibre 28, y vidrio con recubrimiento de SnO₂:F (*Transparent Conductive Oxide*) de espesor ~ 500 nm y resistencia de cuadro de 8-10 Ω, suministrados por *Pilkington (Toledo)*, son usados como sustratos. Estos fueron cortados en piezas de 2.5 cm x 7.5 cm, lavados con solución de jabón y agua, y secados antes de ser utilizados en los baños químicos para el depósito de las películas.

b) Estructura 1: TCO-SnO₂-SnS-Cu₂SnS₃

(i) Capas de SnO₂.

Se preparó un baño químico igual al reportado como baño B en capítulo II. Los sustratos limpios de vidrio con recubrimiento de SnO₂:F (TCO) fueron introducidos en el baño, colocando la parte con el recubrimiento del lado de la pared del vaso. El baño fue colocado a temperatura de 20 °C en un baño con circulación, mencionado en II.2.1, Después de 8 horas de depósito en el baño, los sustratos fueron enjuagados y secados. Por la duración del depósito, se estimo un espesor de ~ 80 nm para las películas de SnS. Se horneó en aire a 450 °C en una mufla, por 45 min., para convertir la capa de SnS a SnO₂. De acuerdo a los cálculos basados en la densidad y peso molecular de ambas capas, se espera una reducción de 25 % del espesor del SnS al cambiarse a SnO₂. De esta manera, el espesor

estimado de SnO_2 es de 60 nm. Esta capa será utilizada como material tipo “ventana” en ésta estructura fotovoltaica.

(ii) SnS sobre SnO₂

Posteriormente se realizaron 5 depósitos sucesivos de SnS , siguiendo los mismos parámetros de tiempo y temperatura para el óptimo crecimiento de la película, los cuales han sido reportados en el capítulo II. En estas condiciones se esperaba un espesor de 450 nm para la capa de SnS . Sin embargo, las mediciones de espesores en el equipo de *Alpha Step* mostraron un espesor de ~ 300 nm para dicha capa. Esto sugiere que el crecimiento de la película de SnS no tiene el mismo comportamiento cuando es depositada sobre vidrio común y sobre SnO_2 , ya que este último es más lento.

(iii) Depósito de CuS y obtención del compuesto ternario Cu₂SnS₃.

Se preparó un baño de CuS utilizando el método descrito en capítulo III. El baño fue colocado a una temperatura de 30 °C en el baño con circulación. Después de 1 h de la reacción del baño, se sacaron gotas de esta solución, y se colocaron sobre la capa de SnS , manteniéndose durante 75 min para depositar CuS sobre SnS en esta configuración durante 75 min. Fue necesario hacerlo de esta forma, ya que se observó la disolución de SnS al colocarse la muestra completamente en el baño. Además en esta manera se evitó el riesgo de la formación del CuS sobre el vidrio conductor al estar sumergido en la solución, ocasionando un corto circuito en la estructura. Al cabo de estos 75 min., la muestra se enjuagó con agua destilada, y se horneó durante 1 h, a una temperatura de 350 °C en atmósfera de nitrógeno de 300 mTorr, obteniendo de acuerdo al análisis del capítulo III, el material ternario Cu_2SnS_3 en los puntos donde se depósito el CuS .

c) Estructura 2: acero inoxidable- Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl

(i) Formación del compuesto Cu₂SnS₃.

Se emplearon los sustratos de acero inoxidable mencionados anteriormente para el depósito en esta estructura. Tomando en cuenta la iluminación por la parte superior, primero se depositó la capa del material absorbedor, que es el Cu_2SnS_3 , de la misma forma que en el caso anterior. En este caso, el espesor de SnS (*baño B*), fue de ~ 100 nm, sobre el cual se realizó el depósito de CuS (capítulo III) por 60 min. Se horneó durante 1 h en nitrógeno a 350 °C y 300 mTorr, obteniendo el material ternario de composición Cu_2SnS_3 .

(ii) Depósito de SnS (baño A) sobre Cu_2SnS_3 .

Se depositó sobre el compuesto ternario, una capa de sulfuro de estaño utilizando el *baño A*, cuya fórmula ha sido reportada en la sección II.2.1, y cuyas propiedades han sido previamente investigadas y reportadas en [28] y [40], (brecha de energía directa de 1.18 eV, conductividad tipo-p del orden de $10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$). El depósito se realizó a temperatura ambiente durante 19 h obteniendo un espesor de ~ 400 nm, acorde a lo reportado en las investigaciones mencionadas. Cabe mencionar que para esta capa de SnS no se ocupó el baño B debido a que el espesor que obtuvimos al depositarlo no aumentó de ~ 100 nm. Aún cuando realizamos depósitos sucesivos no logramos incrementar el espesor. Es por eso que decidimos utilizar la otra fórmula que no tiene problemas en cuanto al crecimiento de la película.

(iii) Depósito del CdS.

El siguiente paso es el depósito de la capa del material que será utilizado como “ventana”, que en la estructura anterior fue el óxido de estaño. Pero debido a que no dio buenos resultados, decidimos cambiarlo por el sulfuro de cadmio, el cual probablemente es el material depositado por película delgada que más ha sido investigado en estos últimos años, y que actualmente ha sido incorporado a estructuras de celdas solares del tipo: Mo-CuInSe₂-CdS-ZnO [44-46], obteniendo eficiencias de conversión fotovoltaica superiores al 17 %.

La fórmula empleada para el depósito por baño químico del CdS, fue la siguiente [47,48]: Para 100 ml, emplearemos 30 ml de 0.1 M acetato de cadmio, 10 ml de 1 M citrato de sodio, 10 ml de 1.5 M amonía (aq), 8 ml de 1 M tiurea y por último agua deionizada para completar el volumen. De acuerdo a [47], la película de CdS que se obtiene por esta formulación muestra una brecha de energía de 2.6 eV, con una transmitancia superior al 80 %, y una conductividad en la oscuridad del orden de $10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, la cual puede ser convertida a tipo-n mediante la aplicación de un tratamiento con HgCl 0.01 M durante 15 min seguido de un horneado en aire durante 1 h a 200 °C, con lo cual se tiene una conductividad en oscuridad de $0.05 \Omega^{-1}cm^{-1}$, y una fotoconductividad de $1 \Omega^{-1}cm^{-1}$.

(iv) Tratamiento del CdS con HgCl

Aplicamos el tratamiento anterior a la estructura, aplicando gotas del cloruro de mercurio sobre sulfuro de estaño, y horneando a la duración y temperatura indicados. Sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados, así que se optó por preparar solución de HgCl más concentrada (0.1 M), aplicándola

por diferentes tiempos (3, 5, 7, 10 min.) sobre el CdS, para después hornear a 1 h y 200 °C. Se obtuvieron mejores resultados con 5 min de reacción en cloruro de mercurio. Se completó la estructura con los contactos de pintura de plata en la capa superior (*CdS:HgCl*), y en la lámina de acero inoxidable.

d) Estructura 3: TCO- CdS-SnS-Cu₂SnS₃

(i) Capa de CdS.

Se utilizó el vidrio conductor como sustrato de depósito para la estructura fotovoltaica, comenzando por la capa de CdS, empleando la misma fórmula que en la estructura anterior y depositando a 70 °C durante 3 h. Esto resulta en el depósito de una película delgada de CdS de espesor ~ 90-100 nm sobre el SnO₂:F. En esta estructura no se realizó el tratamiento con HgCl, debido a que se observaron mejores resultados sin este tratamiento.

(ii) Película de SnS sobre CdS

Fueron realizados 3 depósitos sucesivos de SnS del baño B, a 20 °C y 10 h en cada uno de ellos, obteniendo un espesor de 300 nm, una buena calidad en la película, y un depósito uniforme.

(iii) Depósito de CuS y formación de Cu₂SnS₃

Se depositó la capa de CuS con la misma fórmula y parámetros utilizados en las estructuras anteriores, esperando 1 h para meter las estructuras en la solución. Al igual que en la estructura 1, debemos limitar el área del depósito de CuS para evitar contacto con el vidrio conductor, para lo cual se aplicó sellador de silicón alrededor del TCO. Se decidió aumentar el depósito del CuS hasta 110 min. Al sacar las muestras, fueron sometidas a horneado en atmósfera de nitrógeno durante 1 h a 350 °C y 300 mTorr.

e).Estructura 4: TCO-CdS-SnS-CuS

(i) Depósito de CdS

Se depositó CdS con la misma composición del baño que en la anterior estructura, y de la misma forma se mantuvo a 70 °C durante 3 h para depositar una capa de 100 nm.

(ii) Depósito de SnS sobre CdS

Se depositó una capa de SnS de 440 nm, mediante 5 depósitos sucesivos del baño B, bajo las mismas condiciones que las definidas en el capítulo II. Se obtuvo una película homogénea de buena calidad, apareciendo un color rojo en la transmisión con luz de día.

(iii) Depósito de CuS

Se utilizó el baño de CuS variando los tiempos del depósito de éste, de 1, 2 y 3 h de depósito. Se aplicó silicón en las orillas de la estructura, formando 3 pequeños cuadros dentro de la estructura (figura IV.1 b). Los contactos son de pintura de plata.

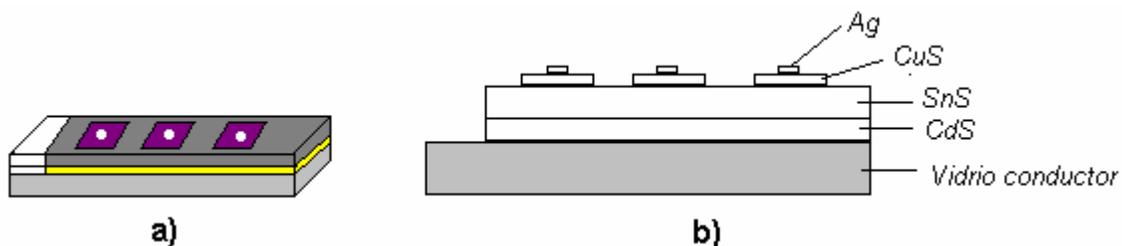


Figura IV. 1. Estructura fotovoltaica: **a)** arreglo del depósito de *CuS*. **b)** capas componentes de la estructura.

IV.3 Caracterización de las estructuras

Las estructuras desarrolladas fueron caracterizadas utilizando el equipo para medición eléctrica reportado en la sección II.3. Para determinar la intensidad que llega a las estructuras, se utilizó un piranómetro de la marca *LI-COR*, modelo *PY46427*, en el cual medimos un voltaje proporcional a la intensidad luminosa que llega a la muestra, siendo la equivalencia de $12.62 \text{ mV} = 1000 \text{ W/m}^2$.

Para la medición de las curvas I vs. V , colocamos electrodos de pintura de plata a todas las estructuras, con un área de 1 mm^2 , y como contactos posteriores se utilizaron los substratos de depósito (TCO y acero inoxidable). En las estructuras con vidrio conductor como substrato, la iluminación se realizó por la parte inferior a la estructura, mientras que en la estructura con acero inoxidable, la iluminación se realizó por la parte superior.

IV.4 Resultados y discusión

Estructura 1

En la figura IV.2 se muestra la curva I vs. V para la estructura 1: $TCO-SnO_2-SnS-Cu_2SnS_3$, aplicando un voltaje en el rango de $-0.5 - 0.5$ V, con un incremento de voltaje de 0.02 V.

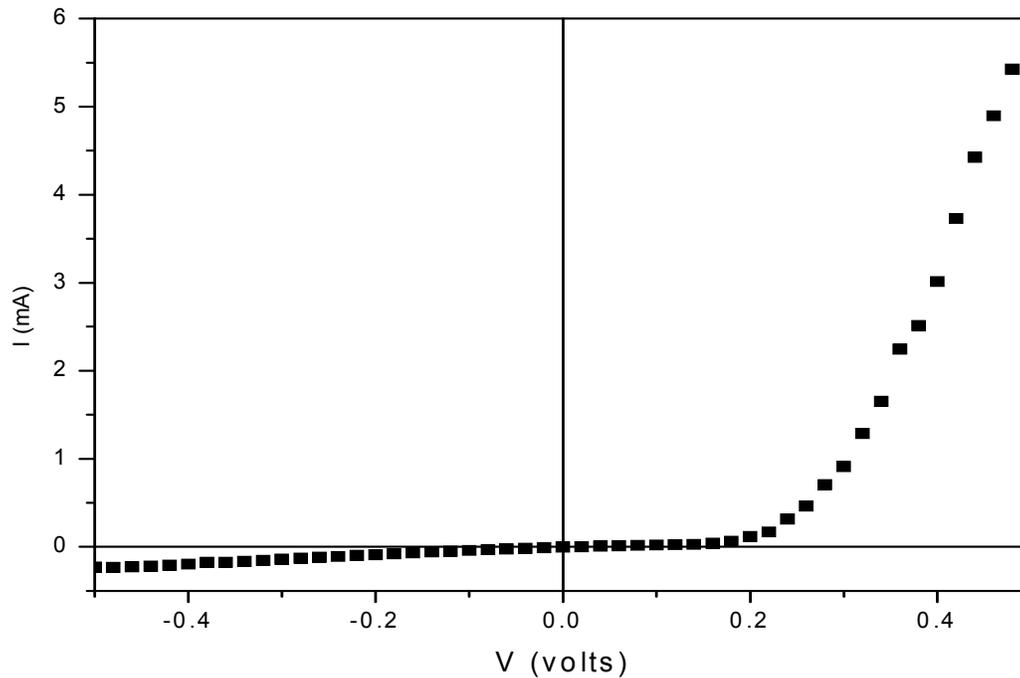


Figura IV. 2. Gráfica I vs V en oscuridad de la estructura fotovoltaica: $TCO-SnO_2-SnS-Cu_2SnS_3$.

El comportamiento que obtenemos en la figura IV.2, es la curva clásica de un diodo rectificador, el cual conduce poca corriente cuando se polariza de manera inversa, pero cuando la polarización se invierte, este empieza a conducir, ya que se vence la barrera de potencial creada por la unión de los materiales con diferente conductividad Cu_2SnS_3 (tipo-p) y SnO_2 (tipo-n)

La figura IV.3 muestra la misma característica I vs. V de la estructura, pero ahora sometiénola a una iluminación de $250 W/m^2$, por el lado del material tipo “ventana” óxido de estaño (SnO_2).

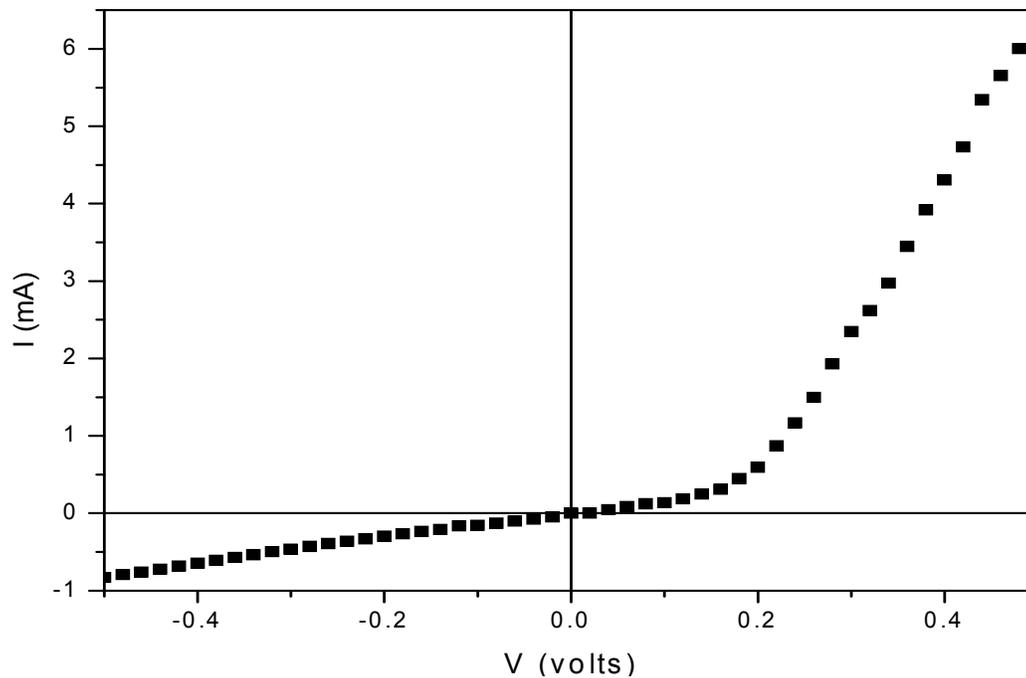


Figura IV. 3. Gráfica I vs. V bajo iluminación de la estructura fotovoltaica: $TCO-SnO_2-SnS-Cu_2SnS_3$.

La curva de la figura IV.3 no es lo que esperábamos, ya que no se obtiene ninguna generación fotovoltaica. El comportamiento tipo diodo de la curva I vs. V en la figura IV.2, nos muestra que se tiene una buena unión entre los materiales que componen la estructura, pero al iluminar, los portadores de carga que se están foto-generando en el material, se recombinan antes de cruzar la barrera de potencial entre los materiales.

Estructura 2

La figura IV.4 muestra las características I vs. V en oscuridad y bajo iluminación para la estructura 2: *acero inoxidable- $Cu_2SnS_3-SnS-CdS:HgCl$* . En esta estructura, la intensidad de la iluminación fue de 320 W/m^2 , proporcionados por una lámpara de tungsteno-halógeno, colocada a 40 cm de la estructura fotovoltaica.

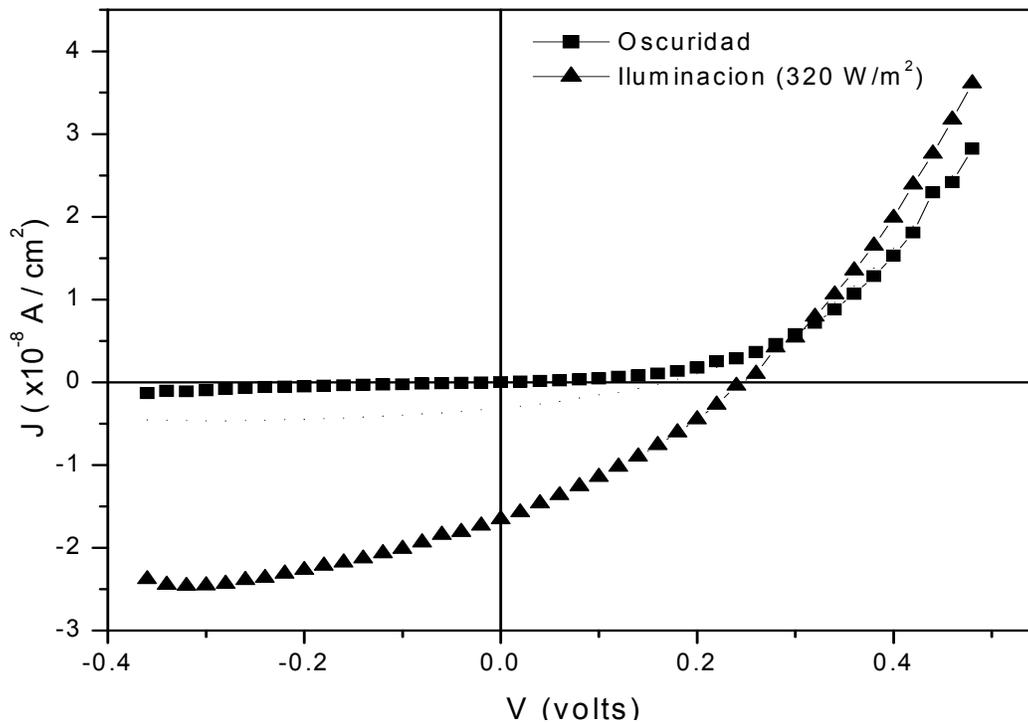


Figura IV. 4. Características I vs. V en oscuridad y bajo iluminación de la estructura: *acero inoxidable- Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl*.

Tomando en cuenta que se ilumina por la parte superior de la estructura, el área del material “ventana” es aquella donde depositamos la gota de *HgCl* y que posteriormente horneamos en aire para la conversión. Así, el área que tomamos para realizar los cálculos de la estructura, fue de 1 cm². Con lo anterior, determinamos las principales características de la estructura fotovoltaica, que son:

$$\text{Voltaje de circuito abierto } (V_{oc}) = 250 \text{ mV.}$$

$$\text{Corriente de corto circuito } (I_{sc}) = 1.6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2.$$

$$\text{Voltaje a máxima potencia } (V_m) = 140 \text{ mV.}$$

$$\text{Corriente a máxima potencia } (I_m) = 9 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2.$$

$$\text{Factor de llenado } (FF) = \left(\frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \right) = \left(\frac{1.26 \times 10^{-9}}{4 \times 10^{-9}} \right) = 0.3$$

$$\text{Eficiencia} = \frac{P_O}{P_I} = \frac{1.2 \times 10^{-9}}{(3.2 \times 10^{-2} \text{ W/cm}^2)(1 \text{ cm}^2)} \times 100\% = 4 \times 10^{-6} \%$$

A pesar de que los parámetros que presenta la estructura fotovoltaica son muy bajos, el haber obtenido la curva I vs. V con la forma característica de la celda solar es un buen avance, considerando que se utilizó acero inoxidable como sustrato de depósito y es una estructura fotovoltaica innovadora,

ya que solo se tiene el antecedente de una celda de tipo barrera Schottky fabricada con $In-Cu_2SnS_3$ [41] preparadas por evaporación, cuyas características son: $V_{oc} = 170$ mV, $I_{sc} = 0.3$ mA, y una eficiencia de 0.11 %

Estructura 3

La figura IV.5 muestra la curva bajo iluminación de la estructura 3: $TCO-CdS-Cu_2SnS_3$, empleando una lámpara de mayor intensidad (4400 W/m²).

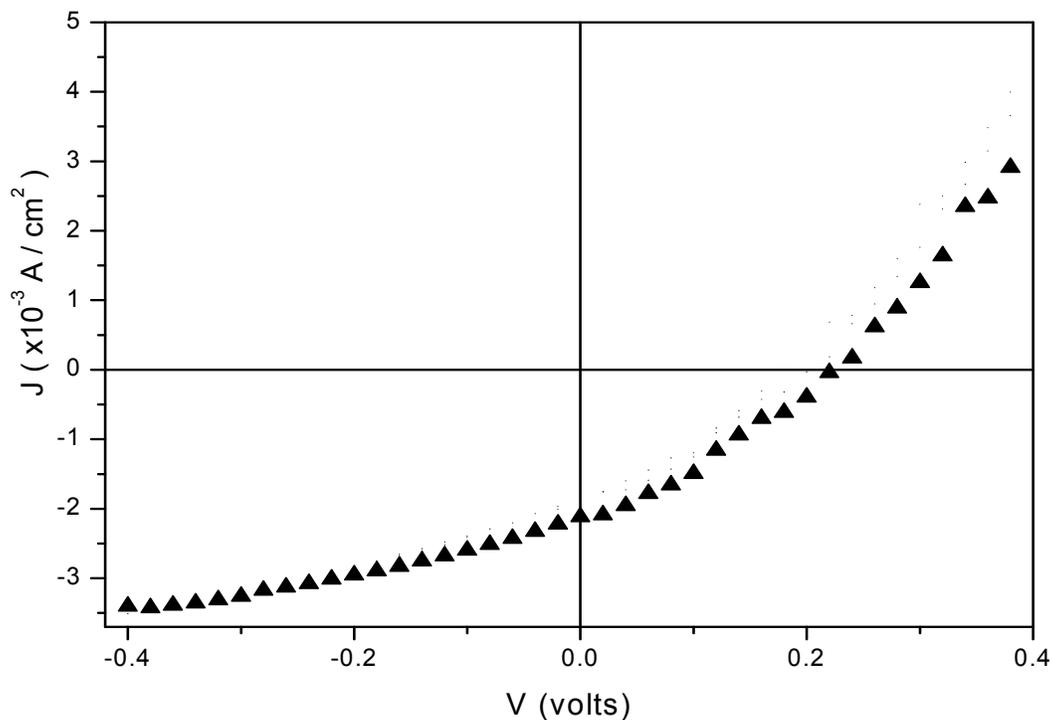


Figura IV. 5. Características I vs. V de la estructura: $TCO-CdS-Cu_2SnS_3$.

Estructura 4

En la figura IV.6 se observan las curvas I vs. V bajo iluminación y oscuridad de la estructura muestra la curva bajo iluminación de la estructura 3: $TCO-CdS-SnS-CuS$, empleando una intensidad de 1000 W/m².

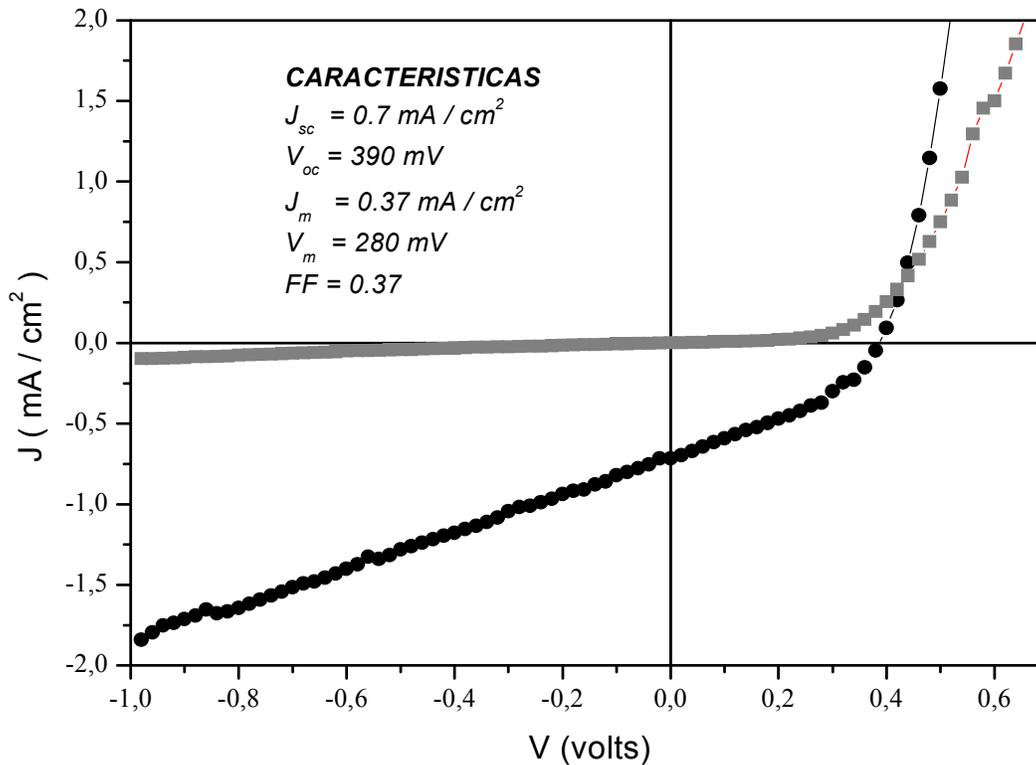


Figura IV. 6. Características I vs. V para la estructura: TCO-CdS-SnS-CuS.

Estos fueron los mejores resultados obtenidos en las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en este trabajo. La iluminación que se incidió sobre la estructura fue de $1000 \text{ W/m}^2 = 0.1 \text{ W/cm}^2$ (medida con el piranómetro antes citado), así que la eficiencia viene dada por:

$$\eta (\%) = \frac{P_O}{P_I} = \frac{I_m V_m}{P_{lum}} = \frac{(0.37 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2)(0.28 \text{ V})}{0.1 \text{ W/cm}^2} \times 100 \% = 0.103 \%$$

En la figura IV.7 se muestra la respuesta espectral para ésta estructura. Para realizarla, empleamos la lámpara del espectrofotómetro UV-1601, de la marca Shimadzu, en un rango de 300-900 nm (su respuesta espectral se muestra en la esquina inferior de la misma figura), y a cada longitud de onda, medimos la corriente foto-generada en la celda, mediante el equipo reportado en la sección II.3. Esta medición se encuentra en la esquina superior de la figura IV.7. la curva resultante se obtiene de la división de las dos curvas anteriores:

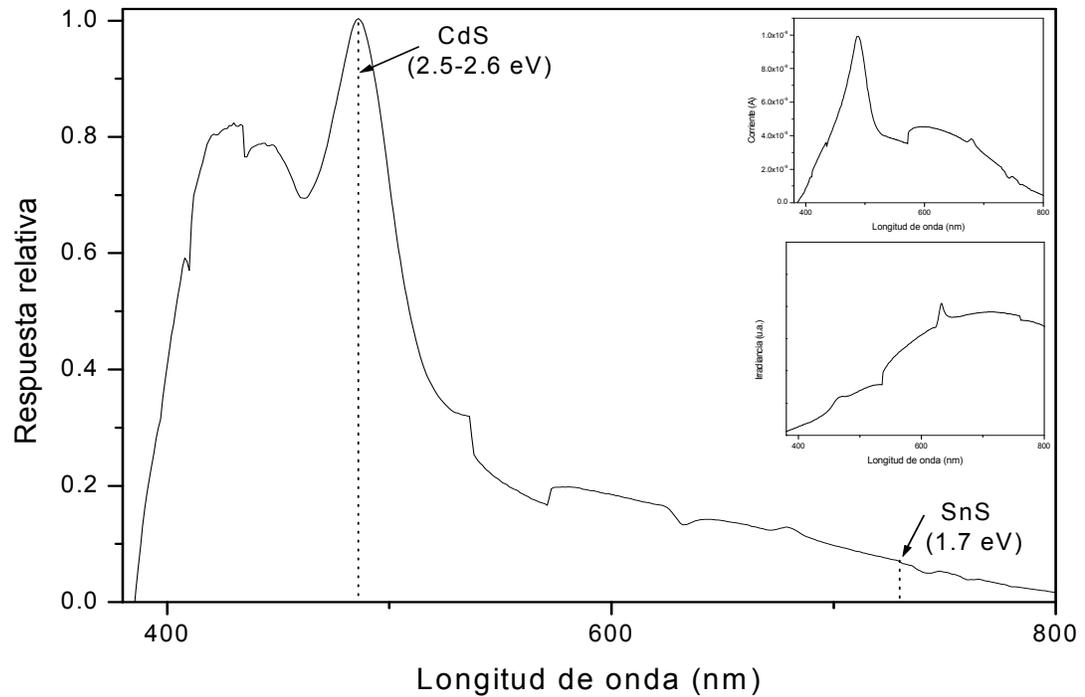


Figura IV. 7. Respuesta espectral de la estructura: *TCO-CdS-SnS-CuS*.

La estructura presenta la mejor foto-generación en una longitud de onda de ~ 480 nm. Después de 600 nm, la eficiencia comienza a descender.

En la figura IV.8 se muestra la transmitancia de cada una de las capas de la celda, medidas en el espectrofotómetro reportado en la sección II.3.

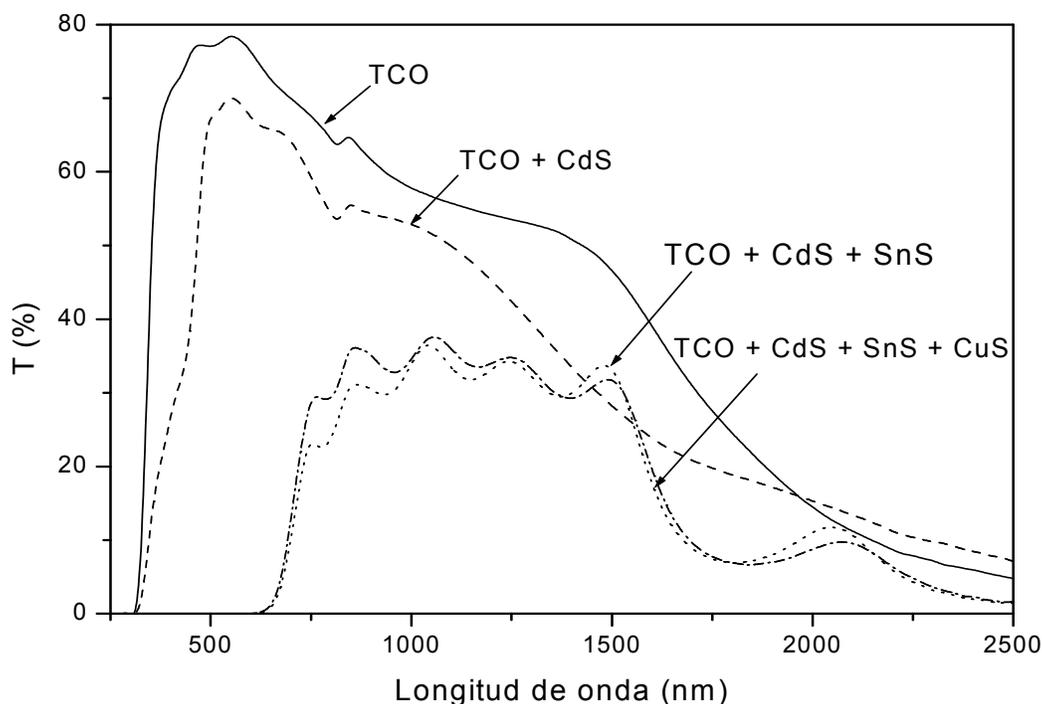


Figura IV. 8. Transmitancia óptica de las capas de la estructura: *TCO-CdS-SnS-CuS*..

La estructura es la más sencilla de todas, ya que es preparada sólo por depósito químico, sin la necesidad de tratamientos post-depósito, como las anteriores, lo cual hace más atractiva la idea de mejorar la eficiencia de ésta estructura.

IV.5.Conclusiones

El desarrollo de las estructuras fotovoltaicas fue la culminación de este trabajo de tesis, ya que los materiales preparados en los capítulos I y II se emplearon en la formación de dichas estructuras.

En los resultados de la primera estructura, donde se empleó el óxido de estaño como material tipo “ventana”, no se presentó el efecto fotovoltaico; solo se obtuvo la curva característica del diodo, indicando que se realizó una buena unión entre los materiales, pero quizá se tenga que modificar el espesor del SnO_2 para optimizar los resultados, ó incrementar de alguna forma el espesor de la capa de SnS , ya que sería de mucha importancia obtener buenos resultados con el óxido de estaño como material tipo “ventana”, debido a que en la actualidad, las estructuras fotovoltaicas en pleno desarrollo, que utilizan CdS , tienen el problema de que este material es tóxico, y las tendencias actuales son de

buscar un material que lo sustituya en las estructuras, obteniendo los mismos ó mejores resultados que se obtienen con éste.

También son muy importantes los resultados obtenidos en la estructura donde se empleó acero inoxidable como sustrato de depósito, ya que sería una forma de disminuir los costos de fabricación de la misma, puesto que es más barato el acero inoxidable que el vidrio conductor. Una mejora que se debe buscar, es ver la forma de incrementar el espesor de *SnS* cuando éste se deposita directamente sobre el acero inoxidable, ya que mediante depósitos sucesivos no fue posible.

En cuanto a la última estructura presentada, fue repetido el experimento, bajo las mismas condiciones, obteniendo los mismos resultados de 390 mV, y 0.7 mA/cm² de la estructura, que tiene una eficiencia de 0.103 %.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

En el primer capítulo del presente trabajo, se mostraron los fundamentos teóricos que fueron empleados en la realización del mismo, presentando fundamentos de semiconductores, y algunos tipos de uniones entre semiconductores. Se presentó de forma general, el estado actual de las celdas solares de película delgada policristalina que más se investigan en la actualidad (CIG, CIGS, CdTe). Además, se presentaron de forma general, las técnicas de preparación de películas delgadas, optando por la técnica de depósito por baño químico (DBQ) para el desarrollo de esta investigación, debido a la sencillez y versatilidad que presenta la técnica.

Mediante DBQ se depositaron películas delgadas de SnS con 2 diferentes composiciones de baños químicos A y B. De acuerdo a los experimentos realizados, se determinaron las condiciones ideales para el óptimo crecimiento de las películas del baño B en sustratos de vidrio tipo *Corning*, las cuales fueron a una temperatura de 20 °C con duración de 10 h, obteniendo un espesor de la película de 100 nm. Se establecieron depósitos sucesivos en las películas del baño B para alcanzar espesores de hasta 440 nm. Los tratamientos con organosilanos no presentaron ninguna ventaja en el crecimiento y mejoramiento de la adherencia. En el caso de sustratos de acero inoxidable, las condiciones óptimas son diferentes, ya que el tiempo de depósito fue reducido a 4 h para obtener 100 nm de espesor, y no fueron posibles los depósitos sucesivos.

Los patrones de difracción de rayos-x, no concuerdan con los patrones estándares de SnS cristalino reportados, pero al hornear con una capa de CuS depositada de forma secuencial sobre SnS, ocurre la re-cristalización de SnS demostrando picos correspondientes al patrón estándar del mineral Herzenbergita (PDF # 39-0354). Las películas tienen una brecha de energía directa prohibida de 1.7 eV y 1.6 eV, antes y después de hornear, respectivamente. Son fotosensibles con conductividades de $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en

oscuridad, y $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bajo iluminación. Mediante la técnica de la punta caliente, no fue posible determinar el tipo de conductividad que presentan las muestras.

Las películas de SnS se convierten a SnO₂ al hornearse en aire en temperaturas de 400-550 °C, dependiendo del espesor de la película de SnS utilizada. Las películas de SnO₂ presentan conductividades tipo-n $0.1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y brecha de energía directa de 3.74 eV.

Se logró la formación del compuesto Cu_2SnS_3 identificado con la carta PDF # 27-0198, al hornear una capa de SnS de 160 nm con un depósito de CuS de ~ 50 nm (1 h), a 350 °C en atmósfera de N₂ a 300 mTorr. Presenta brechas directas de 0.9 eV y su conductividad es tipo-p de $6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Análisis en el modo de ángulo rasante de XRD para películas de SnS (300 nm)-CuS (100 nm (150 min)), indican que se tiene estratificación de capas: SnS (*Herzenbergita* PDF # 39-0354), se encuentra en el fondo de la película, mientras que el material Cu_4SnS_4 de la carta PDF # 27-01 está en la capa superficial

Se desarrolló la estructura fotovoltaica : *Acero inoxidable- Cu₂SnS₃-SnS-CdS:HgCl*, obteniendo un voltaje a circuito abierto (V_{oc}) de 250 mV, una corriente de corto circuito (I_{sc}) de $1.6 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, y una eficiencia (η) de $4 \times 10^{-6} \%$.

También se desarrolló la estructura: *TCO-CdS-SnS-CuS*, la cual mostró los mejores resultados del presente trabajo:

Voltaje a circuito abierto (V_{oc})	390 mV
Corriente de corto circuito (I_{sc})	0.7 mA/cm^2
Voltaje a máxima potencia (V_m)	280 mV
Corriente a máxima potencia (I_m)	0.37 mA/cm^2
Factor de llenado (FF)	0.37
Eficiencia (η)	0.103 %.

En este trabajo de investigación, se demostró que es factible realizar estructuras fotovoltaicas mediante la técnica de depósito químico, la cual tiene muchas características

que la hacen sobresalir de las otras técnicas para el depósito de película delgada, y que en esta última estructura en especial, la energía que se invierte en su realización es mínima, solo el depósito de sulfuro de cadmio que requiere 70 °C 3 h, ya que el sulfuro de estaño y el sulfuro de cobre se depositan a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente.

TRABAJO FUTURO

Las características presentadas por la estructura fotovoltaica *TCO-CdS-SnS-CuS-Ag*, son resultados promisorios, pero se requiere mayor investigación en cuanto a la optimización de los espesores de cada uno de los componentes de la estructura. Es necesario también, analizar los efectos de los tratamientos post-depósito en la estructura, con el fin de mejorar las características de V_{oc} y I_{sc} . Importantes aspectos en la estructura, es que presenta buena estabilidad, lo cual es una buena razón para seguir investigándola.

Es necesaria la investigación para incrementar el espesor de las películas de SnS en substratos de acero inoxidable, con lo cual se esperan incrementar las características I vs. V de la estructura: *Acero inoxidable- Cu_2SnS_3 -SnS-CdS:HgCl*.

Es muy factible incrementar la eficiencia que se presentó de 0.1 %, que a pesar de ser muy baja, comparada con otras estructuras que se tienen en investigación y que han alcanzado eficiencias de más de 17 %. Recordemos que estamos ante estructuras innovadoras, de las cuales no se tienen antecedentes, y conforme se avance posteriormente en la investigación de la misma, seguramente se harán cambios que contribuyan a su optimización. Para ello se requiere no perder el camino que se abrió con esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Charles Kittel, "Introduction to solid state physics" 6ta ed. *Edit. Wiley*
- [2] Charles E. Backus, "*Solar cells*", Edit. IEEE
- [3] A.Sanchez, "Elaboración de películas delgadas de Sn_xS_y usando el proceso de depósito por vapor químico asistido por plasma ", *Tesis de doctorado*, UNAM (2001).
- [4] L.Solymar and D.Walsh, "Electrical properties of materials" oxford science publications, 6a edición.
- [5] K. L. Chopra, S. R. Das, "*Thin Film Solar Cells*", Plenum Press (1983)
- [6] Bart Van Zeghbroeck, "*Principles of semiconductor devices*",
<http://ece-www.colorado.edu/~bart/book>
- [7] Núñez R.Airel, "Estudio de la factibilidad del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico", *Tesis de maestría*, UNAM (1998).
- [8] Paul Rappaport, RCA laboratories, *Princeton, N.J.*, **20** (1959) 373-397.
- [9] Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, "Fundamentals of solar cells", Academic Press, inc.
- [10] B.Authier, *Festkoerperprobleme XVIII* (1978) 1-17
- [11] H.Herman, H. Herzer, and E. Sirtl, *Festkoerperprobleme XV* (1975) 279-316
- [12] John D. Meakin, "*Workshop on the physics of non conventional energy sources and material science for energy*", 2-20 september, (1985).
- [13] Alfred Wagendristel, Yuming wang, "*An Introduction to Physics and Technology of Thin Films*", Edit. world scientific.
- [14] P.K.Nair, M. T. S. Nair, *Solar Energy Materials and solar cells* **52** (1998) 313-344.
- [15] C López-Mata, "Modificaciones de las superficies de substratos para el mejoramiento de la adhesión de películas delgadas semiconductoras para su uso en los dispositivos de conversión de energía solar y de ahorro de Energía" *Tesis de maestría*, Inst. Tec. Ciudad Madero, Tamaulipas, (2003).
- [16] J.E. Rannels, *Solar Energy Materials and solar cells* **65** (2001) 3

- [17] Doo Youl Lee, Jae Ho Yun, Byung Tae Ahn, Kyung Hoon Yoon, and Jinsoo Song, *Materials research society*, **668**, 2001.
- [18] Neelkanth G. Dhere and Shantinath R. Ghongadi, *Materials Solar research*, **668**, 2001.
- [19] K.Nakamura, M. Gotoh, T. Fujihara, T. Toyama and H. Okamoto, *Materials Solar research*, **668**, 2001.
- [20] O. Madelung, “Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds”,
- [21] “*Optical processes in semiconductors*”, Jacques I. Pankove, Dover Publications, Inc. New York
- [22] P.K. Nair, M.T.S.Nair, J.Campos, A.Sanchez, *Advanced Materials for Optics and Electronics* **1** (1992) 117-121.
- [23] K.T.Ramakrishna Reddy, P.Purandhara Reddy, P.K.Datta, R.W.Miles, *Thin Solid Films* **403 –404** (2002) 116–119
- [24] M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Optical Materials* **20** (2002) 159–170
- [25] K.T.Ramakrishna Reddy, P. Purandar Reddy, R. W. Miles, P. K. Datta, *Optical Materials* **17** (2001) 295-298.
- [26] A.Tanusevsky, *Semicond. Sci. Technol.* **18** (2003) 501–505
- [27] K.T.Ramakrishna Reddy, P. Purandhara Reddy, *Materials Letters* **56** (2002) 108–111
- [28] M.T.S.Nair and P.K.Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **6** (1991) 132-134.
- [29] P.Pramanik, P.K.Basu and S. Biswas, *Thin Solid Films* **150** (1987) 269-276.
- [30] P.K.Nair, M.T.S.Nair, and J.Campos, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993).
- [31] P.K.Nair, M.T.S.Nair, Ralph A. Zingaro, Edward A. Meyers, *Thin Solid Films* **239** (1994) 85-92
- [32] A Ortiz, J C Alonso, M. Garcia and J Toriz, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) 243–247.
- [33] M. B. Prince, *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 534-540.
- [34] Joseph J. Lofersky, *J. Appl. Phys.* **27** (1956) 777-784.

- [35] H.Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, and O. Omoto, *Solar Energy Materials & Solar Cells*,**35** (1994)325
- [36] M. Ristov_, G. Sinadinovski_, M. Mitreski_, M. Ristova. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **69** (2001) 17-24
- [37] J.B.Johnson, H.Jones, B.S.Latham, J.D.Parker, R.D.Engelken, and C.Barber, *Semicond.Sci.Technol.***14** (1999) 501
- [38] P.Walker, “Organosilanes as adhesion promoters” , Silanes and Other Coupling Agents,Ed K.L. Mittal, *VSP* (1992)21-47
- [39] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tomm, *Journal of Physics and chemistry of solids* **64** (2003) 1859-1862.
- [40] MTS Nair, C López-Mata, O GomezDaza, and P K Nair. *Semicond.Sci.Technol.* **18** (2003) 755-759
- [41] Titilayo A. Kuku, Olaosebikan A. Fakolujo, *Solar energi materials* **16** (1987) 199-204.
- [42] P.K. Nair, V.M. García, A.M. Fernández, H.S. Ruiz, M.T.S. Nair, *J. Phys. D* **24** (1991) 441.
- [43] Guerrero M.L., “Depósito químico de películas delgadas de Cu_xS y Cu_xO para aplicaciones en dispositivos de energía solar y ahoroor de energía”, *Tesis de licenciatura* (Químico industrial), UAEM, Morelos (1998)
- [44] Kylner A 1998 *J. Electrochem. Soc.* **146** 1816
- [45] Basol B and Kapoor V K 1990 *IEEE Trans. Electron Devices* **37** 418
- [46] Tuttle T R Contreras M A, Ward J S, Tennant A L, Ramanathan K R, Keane J and Noufi R 1995 *Proc. SPIE* **2531** 194
- [47] M T S Nair, P K Nair P K, Zingaro R A and Meyers E A. *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 1557
- [48] A Arias-Carbajal Reádigos, V M García, O Gomezdaza, J Campos, M T S Nair and P K Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **15** (2000) 1022-1029
- [49] B.Thangaraju, P. Kaliannan, *J. Phys. D: Appl. Phys.***33** (2000) 1054
- [50] N. Koteswara Reddy, K.T. Rammakrishna Reddy, *Thin Solid Films* **325** (1998) 4
- [51] Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Ghazali, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40** (1996) 347

- [52] Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Kasseim, A. Ghazali, *J. Matter. Sci. Lett.* **16** (1997) 1446
- [53] A. Ghazali, Z. Zainal, M.Z. Hussein, A. Kasseim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55** (1998) 237
- [54] K. Deraman, S. Sakrani, B. Ismail, *SPIE* **2364** (1994) 357
- [55] R. H. Misho y W. A. Murad, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **27** (1992) 335-345
- [56] Riljana Pejova, Ivan Grozdanov, Atanas Tanusevski, *Materials Chemistry and Physics* **83** (2004) 245-249
- [57] A. Tanusevski, D. Poelman, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **80** (2003) 297-303