



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DESARROLLO DE HETEROUNIONES
FOTOVOLTAICAS BASADAS EN PELÍCULAS DE
POLI 3 OCTILTIOFENO Y SULFURO Y / O
SELENURO DE CADMIO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA
ÁREA ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICO.**

P R E S E N T A:

M.C. OSCAR HILARIO SALINAS AVILES



**TUTOR:
DRA. HAILIN ZHAO HU.**

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Rincón González Marina Elizabeth

Secretario: Dra. Zhao Hu Hailin.

1^{er}. Vocal: Sánchez Juárez Aarón.

2^o. Vocal: Fernández Madrigal Arturo.

3^{er}. Vocal: Suárez Parra Raúl.

1^{er}. Suplente: Dra. Nicho Díaz Maria Elena.

2^o. Suplente: Dr. Arriaga Hurtado Luis Gerardo.

Lugar donde se realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México, CIE – UNAM, ubicado en la ciudad de Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE LA TESIS:

Dra. Hailin Zhao Hu.

AGRADECIMIENTOS:

A mis padres:

Por darme el ser, por ser y estar, por lo que son y serán. Por que sin el amor de ellos, y el amor entre ellos, yo no sería el ser humano que soy. Porque sin quererlo o sin saberlo, se convirtieron en la mano que construyó cuatro vidas o igual más. Por su incondicional amor, por su amor sin pretexto ni tiempo, y por estar ahí cuando me salí un poco del rumbo.

A ustedes tres por la ayuda moral, por hacerme tío, por ese amor y solidaridad que sólo se da entre hermanos. Y por que saben que ese orgullo que sentimos mutuamente, nos compromete y une más.

A ti dedo por todo lo que representas y significas en mi vida. Gracias por permitir que mi vida vaya por el lado más humano posible, por no dejarme caer, por tu no ausencia en momentos difíciles e importantes. Por ser la súper mujer que ahora eres (bueno ya lo eras pero no lo sabías).

“¿Después de conocer a una mujer etérea, ¿que clase de atractivos puede brindarnos una mujer terrestre? ”.

A mis dos mostros:

Muchas gracias por venir a mi vida, por enseñarme a ser hijo, por permitirme ser padre. Por sus risas y sus llantos, por sus juegos y peleas. Por todas esos momentos felices que permiten armar la felicidad como un rompecabezas.

Por la oportunidad otorgada para trabajar con ella en el desarrollo de este proyecto de investigación, además de la guía, asesoría y ayuda en mi formación profesional, agradezco a la doctora Hailin Zhao Hu.

A mi compañera y amiga, Concepción Arenas, por su incondicional ayuda.

A los integrantes de mi comité de tutores e integrantes de mí jurado, por su retroalimentación y seguimiento en el desarrollo de este trabajo de investigación:

Marina Elizabeth Rincón González

Raúl Suárez Parra

María Elena Nicho Díaz

A los integrantes del jurado, por su comprensión y ayuda en la revisión de este manuscrito, Aarón Sánchez Juárez, Luis Gerardo Arriaga Hurtado, Arturo Fernández Madrigal.

A los técnicos del CIE, Ma. Luisa Ramón García, Oscar Gómez Daza Almendaro, José Campos Alvarez, Alfredo Quiróz Ruíz (por su invaluable ayuda en recuperar la información de la laptop).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por otorgarme la beca para realizar mis estudios de posgrado.

El financiamiento de DGAPA – UNAM (IN114902, IN101904) y CONACYT (42794 – R y G38618 – U).

A la dirección general de estudios de posgrado de la UNAM, DGEP – UNAM, por la beca complementaria.

Índice.

Abreviaturas más utilizadas en el texto	I
Introducción.	II
Resumen.	IV
Abstract.	V
	VII
Capítulo 1. Objetivo, estado del arte	1
1.1. Objetivo del proyecto de investigación .	1
1.2. Parámetros eléctricos característicos de un dispositivo fotovoltaico.	2
1.3. Tipos de dispositivos utilizados para aplicaciones fotovoltaica.	4
1.4. Características de los materiales a utilizar.	4
1.4.1. Substrato conductor transparente.	5
1.4.2. P3OT, P3MT.	6
1.4.3. Sulfuro y Selenuro de Cadmio.	7
1.5. Transporte de carga en politiofenos.	8
1.5.1. Energía de disociación de exciton.	8
1.5.2. Movilidad de portadores de carga libre, pcl.	9
1.6. Estado del arte de dispositivos fotovoltaicos con base en polímeros.	12
Capítulo 2. Preparación y caracterización de las películas semiconductoras.	15
2.1. Materiales utilizados y técnicas de depósito.	15
2.2. Fabricación de las heterouniones híbridas (HHJ).	16
2.2.1. Limpieza de substratos.	16
2.2.2. Depósito de las películas de CdS, CdSe.	17
2.2.3. Depósito de las películas de P3OT.	17
2.3. Caracterización óptica.	18
2.3.1. Ancho de banda de las películas semiconductoras.	18
2.3.1.1. Ancho de banda óptico del P3OT.	18
2.3.1.2. Ancho de banda óptico del CdS, y el CdSe.	19
2.3.2. Comparación de la transmitancia del CdS, y absorbancia del P3OT.	20
2.3.3. Cantidad de fotones disponibles entre 1.82 y 2.61 eV, según el AM1.5.	21
2.3.4. Espectros de transmitancia de películas de CdS, con diferentes tiempos de depósito.	22
2.4. Caracterización electroquímica de las películas de P3OT.	23
2.4.1. Cálculo del Potencial de Ionización del P3OT.	23
2.5. Fotorrespuesta.	25
2.6. Tratamiento térmico.	29
2.7. Rayos – X.	30
2.7.1. Rayos – X P3OT.	30
2.7.2. Rayos – X CdS.	34
2.8. Películas de oro sobre vidrio.	34
2.8.1. Transmitancia de las películas de Oro sobre vidrio.	35
2.8.2. Resistividad de las películas de Oro sobre vidrio.	35
Capítulo 3. Contactos Metal – Semiconductor, M – S.	37
3.1. Depósito de Metales.	37

3.2. Contactos Metal / P3OT.	37
3.2.1. DBEP Metal / P3OT	39
3.2.2. Caracterización eléctrica, curvas I-V, Metal / P3OT.	40
3.2.2.1. Curvas I-V, Metal / P3OT, con iluminación.	45
3.3. Contactos Metal / CdS o CdSe.	46
3.3.1. DBEP contactos Metal – CdS o CdSe.	46
3.3.2. Caracterización eléctrica, curvas I-V.	48
3.3.2.1. Curvas I – V, en condiciones de iluminación.	50
Capítulo 4. Heterouniones construidas.	53
4.1. Corte transversal de las Heterouniones construidas.	53
4.2. DBEP de las heterouniones construidas.	52
4.2.1. DBEP de las heterouniones bicapa.	56
4.3. Caracterización eléctrica, curvas I – V, de las heterouniones.	57
4.3.1. Características y parámetros relacionados con la curva I – V.	57
4.3.2. HJ's con películas de CdS o CdSe.	58
4.4. Opciones de proceso para mejorar el desempeño eléctrico de las HJ's.	59
4.4.1. HJ' con película de P3OT de diferente espesor, película de CdS (HgCl ₂)	59
4.4.2. HJ' con películas de CdS de diferente espesor.	63
4.4.3. HJ's con película de oro como sustrato.	64
4.4.4. HJ's con tratamiento térmico.	66
4.4.5. HJ's bicapa.	67
4.5. Curvas I – V con diferentes condiciones de iluminación.	68
4.5.1. Curvas I – V con lámparas de intensidades diferentes, 35, 50 y 100 W.	68
4.5.1.1. J _{SC} vs. Irr.	70
4.5.1.2. V _{OC} vs. J _{SC} .	71
4.5.2. Curvas I – V, misma lámpara diferente Irr.	72
4.5.2.1. J _{SC} vs Irr.	73
4.5.2.2. V _{OC} vs Irr.	74
4.5.2.3. V _{OC} vs J _{SC} .	75
4.5.2.4. Curvas I – V con filtros de luz.	76
4.6 Resumen de las HJ's construidas.	77
Capítulo 5. Conclusiones, trabajo por hacer.	78
5.1. Conclusiones.	78
5.2. Recomendaciones para trabajos futuros.	79
5.3. Producción académica.	80
Apéndice A.	81
Apéndice B.	83
Bibliografía.	84

Lista de abreviaturas más utilizadas en el texto.

AFM, del inglés atomic force microscope (Microscopio de fuerza atómica).

M – S, contacto metal – semiconductor.

I – V, curva o trazo, corriente contra voltaje.

P3OT, poli-3-octiltiofeno.

P3MT, poli-3-metiltiofeno.

CdS, sulfuro de Cadmio.

CdSe, selenuro de Cadmio.

HJ, heterounion.

HJ's, heterouniones.

PV, del inglés photovoltaic (fotovoltaico).

PCE, del inglés power conversion efficiency (potencia de conversión de energía).

HJH, heterounión híbrida.

pcl, portadores de carga libre.

ITO, indium thin oxide (óxido de indio dopado con óxido de estaño).

J_{SC} , del inglés short circuit current (corriente de corto circuito).

V_{OC} , del inglés open circuit voltaje (potencial de circuito abierto).

FF, del inglés fill factor (factor de llenado).

DPV, dispositivo fotovoltaico.

I_0 , corriente de saturación.

I_L , corriente en condiciones de iluminación.

R_S , resistencia en serie.

R_{SHUNT} , resistencia de shunt.

HJP, heterounión planar.

HJD, heterounión difusa.

RCA, es la compañía fabricante, entre otras cosas, de dispositivos electrónicos. A finales de los sesenta en los laboratorios de la RCA se desarrolló la famosa limpieza RCA, la cuál sirve para remover residuos orgánicos, metálicos y películas delgadas de las obleas de silicio.

CBD, del inglés chemical bath deposition (depósito químico por vapor).

DBEP, diagrama de bandas de energía planas.

HOMO, del inglés Highest Occupied Molecular Orbital (orbital molecular ocupado más alto).

LUMO, del inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbital molecular no ocupado más bajo).

ΔE_C , diferencia de energía entre el LUMO y el E_C , en el DBEP.

ΔE_V , diferencia de energía entre el HOMO y el E_V , en el DBEP.

Introducción.

En la historia de la humanidad existen diferentes tipos de registros acerca del interés que han despertado el Sol y la Luna. Su gran tamaño permite una fácil localización y seguimiento de ambos a simple vista. Han despertado tanto la admiración, el respeto, e incluso el miedo de los humanos. Ambos han tenido diferentes tipos de interpretaciones y de roles en la historia, las culturas antiguas les daban el papel de dioses y como tales los veneraban y respetaban. En la actualidad son muchas las cosas que conocemos acerca de estos dos astros estelares, sin embargo existen aún muchas por descubrir. El sol, por ejemplo, es una fuente de energía que se puede considerar inagotable, la cual llega de manera directa a la tierra. La energía solar es una de las fuentes de energía renovables conocidas como limpias, ya que no emiten agentes contaminantes al medio ambiente, o si lo hacen es en mucho menor escala que las fuentes de energía que utilizan combustibles fósiles. En tiempos del protocolo de Kyoto [1], estas fuentes de energía renovables y limpias toman un relieve importante a nivel mundial, y los esfuerzos por el desarrollo de tecnología en fuentes energía renovables tienen un nuevo auge. Un descubrimiento importante relacionado con la energía que proviene del sol es que esta se puede convertir en energía eléctrica. Este proceso de conversión de energía esta basado en el efecto fotovoltaico, PV de las siglas en inglés Photo Voltaic, [2]. Los dispositivos electrónicos que realizan esta conversión se denominan celdas solares o dispositivos fotovoltaicos. Albert Einstein en 1905 y Walter H. Schottky en 1930 dieron una comprensión profunda de los principios científicos de la interacción de la luz con los materiales y de la física de los dispositivos semiconductores, respectivamente. En nuestros tiempos (2007), Las celdas solares más utilizadas son las fabricadas con materiales inorgánicos, siendo las de arsenuro de galio, GaAs, y las de silicio, Si, las que tienen mayor eficiencia de conversión, 35% y 24.7% respectivamente [3]. Para aplicaciones terrestres preferentemente se utilizan celdas solares fabricadas con silicio cristalino, dominando el campo de los fotovoltaicos ya que a pesar de tener menor eficiencia de conversión que las de GaAs, sus costos de fabricación son considerablemente menores. Las celdas solares fabricadas con Si y GaAs, cumplen con el protocolo de Kyoto al utilizar una fuente de energía limpia, la solar. Sin embargo en el proceso de fabricación de estas celdas, la contaminación ambiental no es un hecho irrelevante. Es necesario fabricarlas bajo condiciones de mínima contaminación externa, por lo que se fabrican dentro de cuartos limpios, llamados así por la excelente calidad del ambiente dentro de los mismos, donde la cantidad de partículas suspendidas en el aire va desde 10,000 hasta 1 en partes por millón por ejemplo [4]. Además este tipo de cuartos deben tener temperatura y humedad bajo estricto control. El mantener estas condiciones de trabajo tiene un costo ambiental, y también económico. Otra consideración tecnológica involucrada con el proceso de fabricación de las celdas es la temperatura de proceso, la cual en algunos procesos tiene que ser mayor de 900 grados [5]. En estos procesos de alta temperatura el consumo de energía es considerable, y la energía que se consume en la mayoría de los casos es generada con fuentes de energía no limpias. Todos estos factores involucrados en el proceso de fabricación de las celdas solares, y de los dispositivos electrónicos en general con base en Si y GaAs, implican un impacto ambiental y económico importante. En relación al impacto ambiental, se ha trabajado en la dirección del manejo y tipo de materiales a utilizar, un ejemplo de éxito es la implementación de la soldadura sin plomo. El impacto económico se compensa con el hecho de que es posible fabricar miles de dispositivos en una sola oblea de silicio, y que en los procesos de alta temperatura es posible procesar cientos de obleas al mismo tiempo, lo que da como resultado formar millones de uniones en un mismo proceso.

La reducción del impacto ambiental y económico en la fabricación de las celdas ha impulsado a la búsqueda de nuevas opciones, que van desde mejora de los procesos, reduciendo tiempos de procesos, consumo y reciclaje de materiales, automatización de equipos, etc. hasta la búsqueda de nuevos materiales que presenten una opción viable para competir. Esta búsqueda ha abierto nuevas líneas de investigación en el campo de las celdas solares, con el uso de nuevos materiales semiconductores que ocupen el lugar del silicio. Con el descubrimiento de la propiedad de conducción del poliacetileno en el año de 1977 [6,7], se abrió un nuevo campo de investigación y una atractiva opción de construir dispositivos semiconductores con materiales cuyo uso impactaría los costos de fabricación y el aspecto ambiental. En el año 2000, el premio Nobel de química fue para los investigadores que descubrieron la propiedad conductiva del poliacetileno [8], hecho que inició la era de los dispositivos fabricados con base en polímeros semiconductores. Los polímeros semiconductores se muestran como un material alternativo con muchas características interesantes para la aplicación en la fabricación de dispositivos electrónicos. Los procesos de fabricación de dispositivos semiconductores con materiales polímeros involucran procesos como depósito electroquímico, “drop casting” (depósito por goteo), “sping coating” y depósito químico. Estos procesos impactan a los costos de producción y debido a que son técnicas que se realizan a temperatura ambiente, también impactan el punto de vista ambiental. Además tienen características mecánicas que los hacen aún más atractivos para aplicaciones prácticas. Su estabilidad química y flexibilidad los hace atractivos desde el punto de vista arquitectónico, ya que se pueden construir dispositivos de áreas grandes y que se amolden a la arquitectura de las edificaciones [9]. Estas características que tienen los polímeros, son consideradas como ventajas sobre su contraparte inorgánica, y los coloca como una opción para sustituirlos en la fabricación de dispositivos electrónicos. Sin embargo tienen una característica propia de los materiales amorfos, que representa su principal desventaja con su contraparte inorgánica, la baja movilidad de los portadores de carga. La cual impacta de manera directa sobre el funcionamiento eléctrico de los dispositivos impidiendo que se extienda el uso de los materiales polímeros en la fabricación de dispositivos electrónicos de manera comercial. Sin embargo se han fabricado dispositivos electrónicos, por ejemplo se construyen diodos Schottky, diodos LED (de las siglas en inglés Light Emitting Diode), detectores de gases, celdas solares, transistores, principalmente. En producción comercial o en manufactura de producción solamente los diodos LED’s fabricados con polímeros están en nivel competitivo. Aprovechando la característica de flexibilidad, y la propiedad de emisión de luz en diferentes colores, se ideó el construir pantallas de color flexibles, de manera que en algún tiempo se pueda llevar la pantalla de una PC como si fuera una hoja de papel.

La baja movilidad es una de las principales causas de la baja eficiencia de conversión (PCE, de las siglas en inglés Power Conversión Efficiency). En el campo de las celdas solares construidas con materiales polímeros tienen muy baja eficiencia de conversión, actualmente alrededor de 4 – 5 %, comparada con las de las celdas de silicio cristalino, 24.7 %. Se han hecho diversos esfuerzos, e implementado ideas para mejorar la eficiencia de conversión. Por ejemplo, en 1986 Tang obtuvo un incremento en PCE de un orden de magnitud con respecto a anteriores trabajos reportados hasta esa fecha [10]. Este hecho resulta por si solo muy impactante, sin embargo la PCE obtenida por Tang fue de solo 1%, muy baja comparada con el Si. Se han experimentado diferentes tipos de uniones, uniones metal-semiconductor, HJ’s polímero-polímero, HJ’s polímero-inorgánico. Dentro de las HJ’s se han experimentado dos tipos, las HJ’s del tipo planar o del tipo llamado difusas. Las primeras consisten en depositar paso por paso y en secuencia los diferentes materiales a utilizar, como si estuvieran apilados, esto da como consecuencia que se tenga un área de unión compuestas solamente por la interfaz donde los materiales están unidos. El área de la unión es la región donde el comportamiento eléctrico es

crítico y donde ocurren la mayoría de los fenómenos físicos de interés para el desempeño de los dispositivos. Por esta razón se pensó en incrementar esta área efectiva de unión para tener una mayor región de contribución al comportamiento eléctrico, y como consecuencia incrementar la eficiencia de conversión, con las mismas dimensiones de dispositivo. Entonces se experimentó con las llamadas uniones difusas, que consisten en mezclar los materiales de tal forma que estén entrelazados, logrando así que el área efectiva de unión se vea significativamente incrementada, y por lo tanto la eficiencia de conversión se incrementa, pero sigue siendo baja en comparación con las celdas de silicio. En el campo de las HJ's existen también las llamadas híbridas, las cuales se fabrican con materiales orgánicos e inorgánicos, el primero en construir una fue Tang en 1986 [10]. Actualmente con el conocimiento generado en el campo de los dispositivos electrónicos fabricados con base en polímero, permite predecir que PCE del orden de 8 – 10 % pueden ser obtenidas en poco tiempo [11]. Este nivel de eficiencia permitiría la comercialización en pequeña escala de las celdas solares orgánicas.

La mayoría de los trabajos reportados al inicio de la investigación sobre aplicación de los polímeros conductores para fabricar dispositivos electrónicos, reportan condiciones de laboratorio no controladas estrictamente para la obtención de los materiales y la fabricación de los dispositivos. No se daba importancia a la posible contaminación externa de los materiales, lo cual desde el punto de vista costo es muy importante, ya que el que en la mayoría de los casos el control estricto de las condiciones de laboratorio es costoso. El estricto control, no se consideraba importante e iba de la mano con la fabricación de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo. Sin embargo, los trabajos recientes, ya mencionan la importancia de tomar en cuenta las posibles fuentes de contaminación externa y el control de condiciones en el laboratorio, desde el punto de vista funcionamiento eléctrico del dispositivo. Esto Las medidas que se toman van desde el uso de una cámara de guantes, hasta el uso de un cuarto limpio, si la tendencia se dirige hacia el uso de cuartos limpios, el atractivo del costo se verá impactado. La propuesta en este trabajo de investigación es mantener el bajo costo, preparando los materiales y los dispositivos sin controles estrictos de laboratorio. Este reducción de costo, puede implicar impacto en el desempeño eléctrico del dispositivo, este trabajo permitirá dilucidar que tan factible es preparar heterouniones de bajo costo económico y de aplicación práctica.

El descubrimiento de las propiedades conductivas del poliacetileno, vino a ser un avance significativo dentro del conocimiento de los materiales conductores, semiconductores y aislantes. Este evento ha motivado a que la tecnología encuentre la manera de que el elemento que compone mayoritariamente nuestro cuerpo, el carbono, también esté en las herramientas de diferente tipo que utilizamos cotidianamente. Probablemente estemos en el umbral de entrar a lo que se puede llamar en el campo de la industria electrónica como la era del carbono, dejando atrás la era del silicio.

Resumen.

Se construyeron diferentes heterouniones híbridas con base en politiofenos y calcogenuros de cadmio. Los politiofenos utilizados son el poli-3-octiltiofeno (P3OT) y el poli-3-metiltiofeno, (P3MT). Los calcogenuros de cadmio utilizados son el sulfuro y selenuro de cadmio (CdS y CdSe respectivamente). Las heterouniones se prepararon sobre un substrato conductor transparente, utilizado como contacto posterior. Los contactos frontales se prepararon con el depósito de diferentes películas de metal. Las heterouniones muestran el efecto foto voltaico, con una eficiencia de conversión del orden de $10E-3$ %. Esta baja eficiencia no permite la aplicación práctica de las heterouniones, y constituye el principal reto de optimización de estas estructuras en trabajos futuros. La estructura que mejor desempeño eléctrico tiene y que resulta muy reproducible en su preparación es: ITO / CdS (HgCl₂) / P3OT / Cu. Las demás estructuras preparadas, permitieron elucidar que la corriente generada con la luz y las resistencias en serie y paralelo, correlacionadas con el espesor y técnica de fabricación de las estructuras, son susceptibles a ser optimizadas. La optimización se puede realizar trabajando con el espesor de las películas de CdS y P3OT, así como incrementando la conductividad de las últimas.

En el desarrollo de este trabajo de investigación se le otorgó más peso a la caracterización eléctrica de las películas, de los contactos metal–semiconductor y de las heterouniones preparadas, y no a las técnicas de depósito de las películas semiconductoras.

La organización del escrito de la tesis es la siguiente:

En el capítulo uno se presenta la revisión bibliográfica de los diferentes tipos de dispositivos electrónicos fotovoltaicos construidos con base en materiales orgánicos o poliméricos, combinados entre ellos mismos o con semiconductores inorgánicos. El estado del arte de estos dispositivos fue planteado utilizando la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos. Las principales ventajas y desventajas de los dispositivos construidos con estos materiales, son enlistadas haciendo énfasis en las primeras. La revisión bibliográfica de los parámetros eléctricos, fenómenos físicos, figuras de mérito y características importantes del dispositivo son revisadas de manera concisa y breve.

En el capítulo dos se describen brevemente las técnicas de depósito de las películas semiconductoras estudiadas durante el desarrollo de la tesis. Las técnicas de caracterización utilizadas están ampliamente descritas en la literatura por lo que únicamente se discuten los resultados obtenidos por las mismas. Se presenta la caracterización óptica, electroquímica, rayos – X, de rugosidad y espesor de las películas, utilizando un microscopio óptico y uno de fuerza atómica (AFM).

En el capítulo tres se presentan los resultados de la caracterización eléctrica de los contactos metal-semiconductor (M – S), los cuales se caracterizaron eléctricamente con la obtención de las curvas, corriente vs. voltaje, conocidas como I – V. Los metales que formaron contactos óhmico y rectificador con el P3OT, el CdS y el CdSe, se analizaron con el fin de identificar cuáles serían utilizados como electrodos de contacto en las estructuras finales. Con el análisis de las curvas I – V se determinaron los mecanismos que dominan el flujo de corriente en cada uno de los contactos construidos.

En el capítulo cuatro se presenta la caracterización de las heterouniones preparadas. El efecto fotovoltaico estuvo presente en las heterouniones híbridas (HJH) preparadas. Se realizó caracterización eléctrica bajo diferentes condiciones de iluminación. Se obtuvieron las curvas I – V a diferentes niveles de irradiancia y con luz de diferente longitud de onda. También se caracterizaron eléctricamente heterouniones con y sin tratamiento térmico. Las principales variables de respuesta utilizadas en la caracterización son el nivel de la corriente en corto circuito (J_{sc}) y el potencial eléctrico a circuito abierto (V_{oc}). Con base en los resultados experimentales se sugieren trabajos a futuro con el fin de mejorar la eficiencia de conversión.

Abstract.

Different kinds of hybrid heterojunctions have been built by using polythiophenes and cadmium chalcogenides. Polythiophenes utilized are poly-3-octyl-thiophene (P3OT) and poly-3-methyl-thiophene (P3OT). Cadmium chalcogenides utilized are cadmium sulphur and selenide (CdS and CdSe respectively). Heterojunctions were prepared on transparent and conductive substrate, as backside contact. Frontal contacts were prepared by different metal deposition techniques. Heterojunctions have shown photovoltaic effect, with power conversion efficiency in the order of 10^{-3} %. With this efficiency level heterojunctions are not able to be used in practical applications, and represents the main optimization challenge of these structures for future works. The structure with the best electrical performance was: ITO / CdS (HgCl_2) / P3OT / Cu. The others prepared ones let identify that photo current, series and parallel resistance, correlated with thickness and fabrication techniques of structures, can be optimized. Optimization can be realized working on the P3OT and CdS layer thickness, as well as increasing the P3OT layers conductivity.

Most of the work during the development of this research job was focused on the electrical characterization of semiconductor layers, metal – semiconductor contacts, and prepared heterojunctions, instead of deposition techniques of semiconductors layers.

The organization of this text is as follows:

At chapter one are presented the literature revision about the different photovoltaic devices built based on organic or polymeric materials, combined themselves or with inorganic semiconductors. The state of the art of these devices was putted on the power conversion efficiency terms. The main advantages and disadvantages of the devices built based on organic or polymeric materials are listed emphasizing on the first ones. The literature revision on electrical parameters, physical phenomena, figure of merits and devices important characteristics were reviewed briefly and essentially.

At the chapter two deposition techniques of semiconductor layers are described briefly. Characterization techniques are widely described at the literature; this is why only the results gotten from them are discussed. Characterization presented is optical, electrochemical, XRD, film thickness and roughness utilizing an optical and atomic force microscope (AFM).

At the chapter three electrical results of the characterization of metal – semiconductor (M – S) contacts are presented. Characterization consist on get the called I – V curve, which are a current vs. voltage graph. Metals that formed ohmic and rectifier contacts with P3OT, CdS and CdSe, were analyzed in order to identify which ones could be used as electrodes contacts at final structures. Based on I – V curves analysis mechanism that are dominating the current flow were identified on each M – S contact.

At chapter four electrical characterizations performed on hybrid heterojunctions are presented. The photovoltaic effect is present in all prepared hybrid heterojunctions. Electrical characterization was performed under different illuminations conditions. I – V curves were gotten under different irradiation levels, and under different length wave of the incident light. Another characterization was performed on heterojunctions with and without thermal annealing. In all characterization presented in this chapter, short circuit current (J_{SC}) and open circuit voltage

(V_{OC}), were selected as the main response variables. Base on the experimental results different future works are suggested, in order to improve the power efficient conversion.

Capítulo 1. Objetivo, estado del arte.

En este capítulo se describe el objetivo del proyecto, las propiedades mecánicas, ópticas y físicas de los materiales a utilizar. Se explica porque construir una heterounión híbrida (HHJ). Se hace una revisión breve del concepto movilidad de portadores de carga libre, pcl. Se analizan los factores que determinan la baja movilidad de los pcl, en el caso de polímeros conductores, y las soluciones encontradas hasta el momento para solucionar esta gran desventaja, que tienen los polímeros con respecto a su contraparte inorgánica. Por último se muestra el estado del arte de las celdas solares construidas con base en polímeros conductores.

1.1. Objetivo del proyecto de investigación.

El principal objetivo de este trabajo de investigación es construir una Heterounión (HJ) de tipo con un material orgánico (politiofenos: Poli 3-metiltiofeno, P3MT, Poli 3-octiltiofeno, P3OT) y un inorgánico (calcogenuros de cadmio: Sulfuro de cadmio, CdS, Selenuro de cadmio, CdSe). Este tipo de heterouniones, HJ's, formadas con materiales de diferente especie se conocen como híbridas. En la figura 1.1 se muestra un corte transversal de la HJ propuesta.

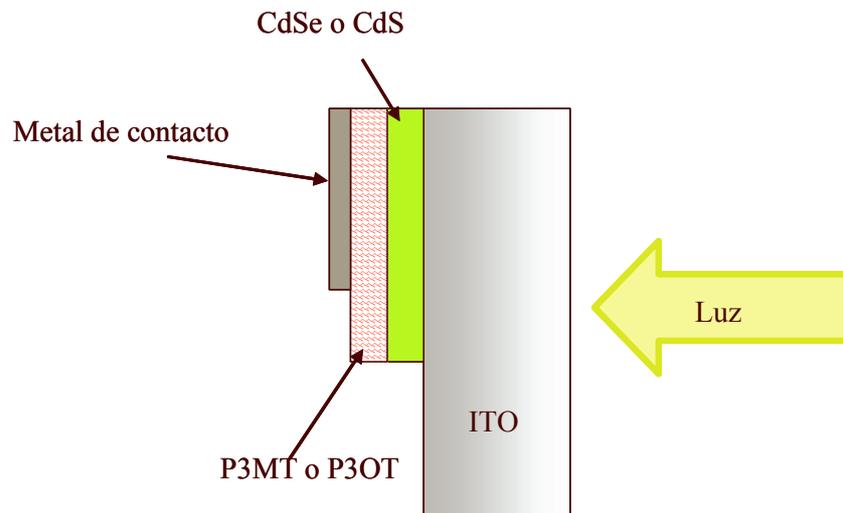


Figura 1.1. Sección transversal de la heterounión propuesta.

1. La estructura propuesta es, ITO / inorgánico (CdS o CdSe) / politiofeno (P3MT o P3OT) / Metal. En la literatura existen trabajos reportados con este tipo de estructura y materiales [14 – 17]. Sin embargo la estructura ITO / CdS / P3OT / Cu, no ha sido reportada. Se reportan también, HJ's de materiales politiofenos con GaAs [18], con silicio cristalino [19] y silicio poroso [20]. Debido a que las celdas solares construidas con base en GaAs o Si, son las que presentan mayor eficiencia de conversión, se han utilizado estos materiales para construir HJ's híbridas, con materiales orgánicos o polímeros [18 – 20].

De acuerdo con lo reportado en la literatura las celdas solares construidas con P3OT o con P3MT deberían tener una eficiencia de conversión de 23 % aproximadamente [21]. Por otro lado las construidas con CdS o CdSe deberían tener 14 % y 2 % respectivamente [21]. Estos valores de

eficiencia son obtenidos con referencia en el espectro AM 1.5 [13]. Sin embargo, hasta el momento los valores reportados están alrededor del 3.5% [14 – 20].

La HJ que se propone es del tipo planar, figura 1.1, y además se propone construirla con la meta de reducir el costo de procesos y uso de materiales.

1.2. Parámetros eléctricos característicos de un dispositivo fotovoltaico.

El efecto PV es el fenómeno físico mediante el cual un dispositivo convierte la energía solar en energía eléctrica. En el proceso de conversión ocurren básicamente los cuatro pasos que se muestran en la figura 1.2.

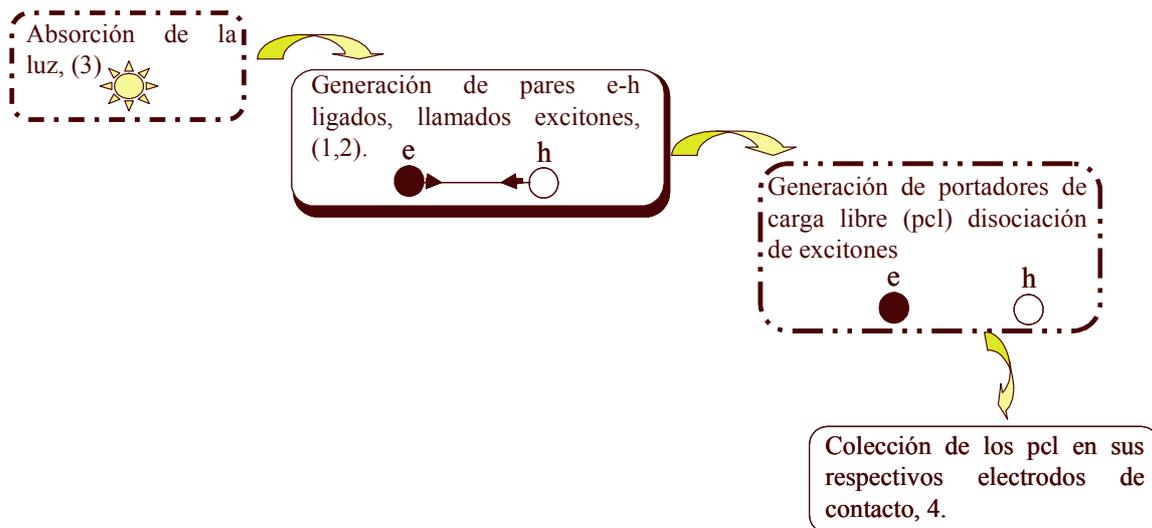


Figura 1.2. Fenómenos físicos presentes en un dispositivo PV.

El número dentro de cada recuadro corresponde con las características que deben tener los materiales para aplicaciones PV, descritas arriba. El tercer recuadro no tiene número debido a que la separación en e y h libres es función del campo eléctrico interno o externo. Los fenómenos físicos presentados en la figura 1.2, producen un incremento en la corriente que circula en el dispositivo. En condiciones de oscuridad el dispositivo PV se debe comportar como una unión, o HJ, p-n normal, figura 1.3. Sin embargo en condiciones de iluminación, aparece un voltaje en los extremos del dispositivo que obligan, si se cierra el circuito, a que se genere una corriente eléctrica, figura 1.3. La figura 1.3 muestra los parámetros eléctricos que determinan el desempeño eléctrico del dispositivo, los cuales son comúnmente conocidos como figuras de mérito. A continuación se describe cada uno de ellos:

- ❖ J_{SC} , I_{SC} , densidad de corriente o corriente en corto circuito (sc, short circuit). El término J o I se utilizará indistintamente.
- ❖ V_{oc} , potencial a circuito abierto (oc, open circuit)
- ❖ Factor de llenado (FF, de las siglas en inglés Fill Factor).
- ❖ Eficiencia de conversión (Power Conversión Efficiency, PCE), η .

Los parámetros J_{SC} y V_{OC} , se obtienen directamente de la curva $I - V$. El FF, y la PCE se calculan con base en estos parámetros.

El FF es el área del rectángulo de máxima potencia que se encuentra dentro de la curva I – V, figura 1.3, su valor ideal es uno.

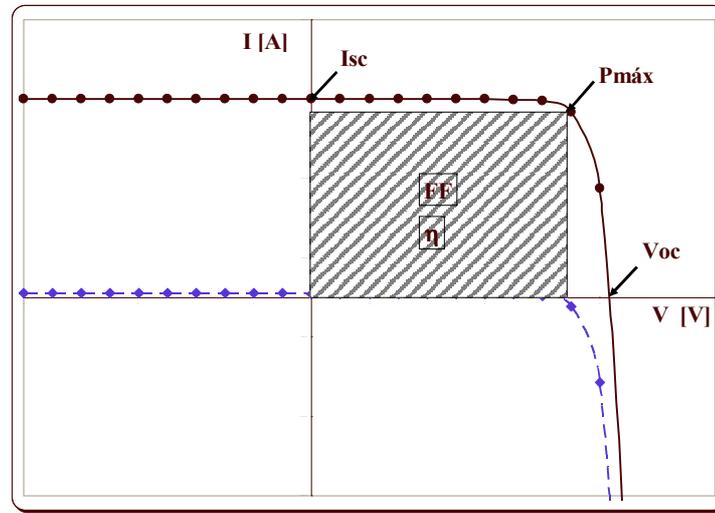


Figura 1.3. Curva I-V característica en condiciones de oscuridad, línea punteada, e iluminación, línea continua, de un dispositivo PV.

El FF depende directamente de la potencia máxima de salida, e inversamente de V_{oc} y J_{sc} , y se calcula [12,22],

$$FF = \frac{P_{máx}}{V_{oc} * J_{sc}} = \frac{J_{máx} * V_{máx}}{V_{oc} * J_{sc}} \quad (1.1)$$

La eficiencia de conversión, PCE, está dada por [13,24],

$$\eta = \frac{P_{máx}}{P_{in}} = \frac{J_{máx} * V_{máx}}{P_{in}} = \frac{FF * V_{oc} * J_{sc}}{P_{in}} \quad (1.2)$$

PCE es el cociente de dos potencias, la potencia que entrega el dispositivo fotovoltaico, DPV, $P_{máx}$, y la potencia que entra en el, P_{in} . $P_{máx}$, depende de FF, V_{oc} y J_{sc} , es decir de la capacidad de manejo de corriente del DPV y la caída de potencial entre sus terminales. La corriente que circula en el dispositivo en condiciones de iluminación, está determinada por la corriente que se genera con la incidencia de la luz, I_L , y la cantidad de esta I_L , que se colecta en los electrodos de contacto. Con base en este análisis, se puede establecer que, de los cuatro pasos que se llevan a cabo en el proceso de conversión descritos anteriormente, dos son de fundamental importancia y los que determinan en principio el desempeño eléctrico del DPV: La generación de pares e – h, y el transporte de estos hacia los electrodos de colección. La generación, depende del campo eléctrico inter-construido, y el aplicado externamente. El transporte, depende de la movilidad de los pcl en el material, y del tiempo de vida de los mismos.

El modelo teórico que describe el comportamiento de la corriente en función del potencial aplicado, es el siguiente, [12,22],

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V-IR_s)}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V - IR_s}{R_{SHUNT}} \quad (1.3)$$

Donde, I , es la corriente que circula a través del diodo en todo momento, I_0 , es la corriente de saturación, I_L , es la corriente generada por la incidencia de la luz, en condiciones de oscuridad I_L es igual a cero, V , es el potencial aplicado al dispositivo, n , es el factor de idealidad, q / kT , es el potencial térmico, 26 mV aproximadamente, a 300 K, R_S , es la resistencia en serie y R_{SHUNT} , es la resistencia de shunt [12,22].

Este modelo es ampliamente utilizado y se encuentra en la mayoría de la literatura relacionada con dispositivos PV. En el apéndice A, se explica como se obtiene este modelo.

1.3. Tipos de dispositivos utilizados para aplicaciones fotovoltaicas.

Con el fin de incrementar la PCE de los dispositivos PV, se han construido cuatro diferentes tipos de heterouniones, figura 1.4, [13,14,23,24].

- MIM. De las siglas em inglés, Metal-Insulator-Metal.
- Schottky. Unión Metal-Semiconductor, M-S.
- Homounión (La unión de materiales de la misma especie).
- Heterounión (La unión de materiales de diferente especie).

La flecha indica que la PCE se incrementa conforme la unión se hace más elaborada. En los cuatro dispositivos, el V_{OC} está relacionado con una diferencia entre los niveles de energía de los materiales. Por lo tanto para que exista efecto PV, es necesario que una barrera de potencial este presente. Por ejemplo, un material puede ser muy sensible a la luz, pero si al unirse con otro material no se forma una barrera de potencial, entonces solo se tendrá una corriente generada por la incidencia de la luz, pero no un V_{OC} , por lo tanto no es un DPV. Las barreras se forman en la interfase de los dos materiales. En el caso de un dispositivo MIM, en la interfase Metal – aislante. En el dispositivo Schottky, en la interfase M – S. En las homo y heterouniones, en la interfase semiconductor – semiconductor.

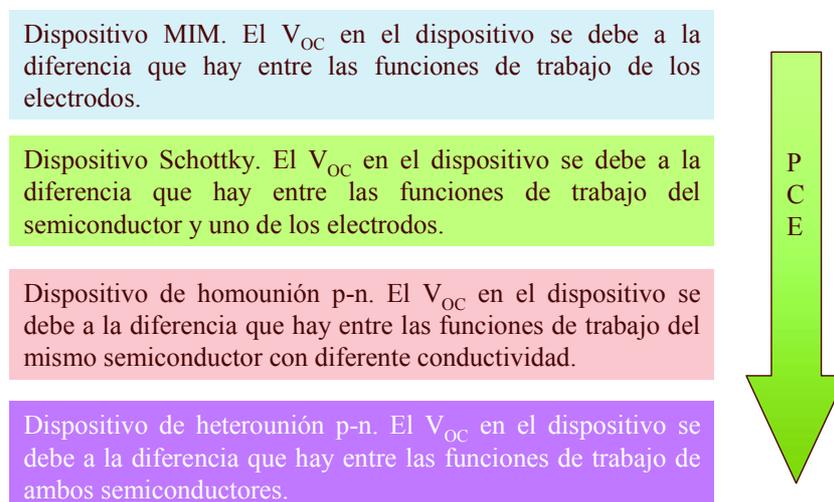


Figura 1.4. Dispositivos utilizados en aplicaciones PV.

1.4. Características de los materiales a utilizar.

La elección de los materiales a utilizar en la fabricación de dispositivos PV, es un punto muy importante.

A continuación se enlistan las características principales que deben presentar los materiales para ser empleados en aplicaciones fotovoltaicas, [21].

1. Ancho de banda prohibido, E_g , del semiconductor entre 1.1. y 1.7 eV
2. Semiconductores de bandas directas [12,13,25].
3. Alto coeficiente de absorción.
4. Alta conductividad electrónica.
5. Estabilidad y tiempo de vida útil largo.
6. Técnicas de depósito sencillas, confiables y reproducibles, convenientes para construir dispositivos de áreas grandes.
7. Técnicas y materiales convenientes para producción, en condiciones de manufactura.

A continuación se describen las principales características de los materiales que se propusieron, para preparar las HJ's, en este trabajo.

1.4.1. Substrato conductor transparente.

Como se observa en la figura 1.1, se propone hacer incidir la luz sobre la parte posterior del substrato. Por lo tanto este debe cumplir principalmente dos características: ser transparente a la energía dentro el rango de luz visible y, tener alta conductividad de carga eléctrica. El vidrio es transparente en el rango de visible, pero es un material aislante, es decir no conduce la corriente. Los metales son excelentes conductores, sin embargo su porcentaje de transmisión de la luz es muy bajo comparado con el del vidrio en el rango visible. La solución para tener un substrato transparente y conductor, es depositar una película delgada de material conductor y transparente. El material más utilizado es el ITO (Indium Tin Oxide), el cual es una película de óxido de indio dopado con óxido de estaño, $In_2O_3:Sn$, la mezcla es de aproximadamente 9 – 10 % por ciento mol de óxido de estaño en óxido de indio [25 – 27]. Se utiliza en ocasiones también una variante, denominada ITO fluorinado, FTO [28]. Otra película muy utilizada es el óxido de estaño [26,27]. Sin embargo el ITO, no es propiamente un metal, por lo tanto su conductividad es baja comparada con estos. Por esta razón se han hecho esfuerzos para depositar películas de metales, lo suficientemente delgadas para permitir el paso de la luz y de mayor conductividad que el ITO. En la tabla 1.I se muestra la comparación, de porcentaje de transmitancia y conductividad, de algunas películas delgadas de metal con el ITO. En la tabla se muestran los datos reportados [26,31] de espesor, transmitancia y resistencia por cuadro, (Ω / sq). Este último dato está directamente relacionado con la conductividad del material, a mayor resistencia menor conductividad. En nuestro caso el vidrio conductor, llamado comúnmente solo ITO, se compra. La película de ITO tiene una resistencia por cuadro ente 8 y 12 Ω/sq , especificado por el proveedor, Delta Technologies, USA. Esta resistencia es baja comparada con la de otros productores. Por ejemplo, Thin Film Devices TFD, reporta resistencia $< 50 \Omega / sq$ [32].

Tabla 1.I

Material	Espesor [Å]	Transmitancia [%]	Resistencia [Ω /sq]
ITO	1000	97	5 – 15
ITO	35	90	20 – 40
Oro	15	80	α
Paladio	20-30	75 – 65	250-85
Aluminio	50	60	60

1.4.2. P3OT, P3MT

Los politiofenos son los polímeros conductores [33] más utilizados en la fabricación de DPV. Estos materiales combinan características muy atractivas desde el punto de vista manufactura, y desde el punto de vista aplicación en dispositivos electrónicos. Las características que hacen a los politiofenos atractivos desde dos puntos de vista se enlistan a continuación:

Manufactura.

- Proceso de obtención de los materiales, relativamente sencillos y baratos comparados con su contraparte inorgánica, como Si o GaAs.
- Técnicas de depósito sencillas y baratas. “Spin coating”, “Drop casting”, electroquímica, depósito químico, serigrafía, entre otras.
- Excelente procesabilidad y estabilidad en condiciones ambientales.
- No se requieren de cuartos limpios, grandes, ultra puros y de alto consumo de energía.
- No se requiere de procesos térmicos de alta temperatura (arriba de 600 ° C).

De aplicación.

- El ancho de banda prohibido, E_g , se puede variar en un rango determinado de valores.
- Se pueden fabricar dispositivos flexibles y sobre áreas muy grandes.
- Dispositivos estables en condiciones de temperatura, presión y humedad ambientales.
- Forman interfaces estables con metales comúnmente utilizados en la industria electrónica como el aluminio y el oro.

Esta combinación de interesantes características, químicas, mecánicas, ópticas y eléctricas, hacen a los politiofenos una muy buena opción para fabricar dispositivos electrónicos, baratos, flexibles y de áreas grandes. Por ejemplo, DPV, y diodos LED's (de sus siglas en inglés, Light Emmiting Diode). Estos últimos, son los que actualmente (2007), tienen la tecnología más adelantada, y pueden competir, desde el punto de vista manufactura con su contraparte inorgánica [9]. Sin embargo en el caso de los DPV, el caso es muy diferente. Los DPV, con materiales orgánicos tienen bajos niveles de PCE, comparados con su contraparte inorgánica. Por ejemplo una DPV construido con Silicio monocristalino tiene 25% de PCE aproximadamente, mientras que la PCE más alta reportada hasta el momento en el campo de los politiofenos es de 4.4% [34]. Con base en la ecuación 1.2 PCE depende de V_{OC} , J_{SC} y FF. Tomando como referencia el Silicio amorfo, a-Si, para realizar una comparación con la celda de politiofenos de 4.4%, tabla 1.II.

Tabla 1.II

	V_{OC} [mV]	J_{SC} [$\text{mA} - \text{cm}^{-2}$]	FF	PCE [%]
a-Si [35]	887	19.4	0.74	12.7
P3HT – C ₆₁ [34]	570	10.6	0.67	4.4

Con estos datos se pueden identificar las dos oportunidades de mejora, el nivel de J_{SC} y de FF. El nivel de corriente del DPV depende, de la movilidad de los portadores de carga libres, μ_{cl} , dentro

del material semiconductor. Los materiales inorgánicos tienen mayor movilidad de pcl que los politiofenos. El bajo nivel de este parámetro físico de los materiales, es el principal modo de falla en DPV, en particular y en los dispositivos electrónicos construidos con polímeros. Un ejemplo muy sencillo de esto, lo establece la siguiente comparación, actualmente una computadora personal procesa datos a una velocidad de más de 1 giga-hertz, GHz, si ésta se fabricara con la tecnología actual de dispositivos poliméricos “correría” a una velocidad de 1 kilo-hertz, kHz [9]. El descubrimiento de los polímeros conductores significó un gran avance en la industria electrónica en cuanto a materiales electrónicos. El impacto se ha dado mayoritariamente en el campo de la investigación, debido a que en la aplicación práctica estos materiales pierden en el análisis costo-beneficio, por el bajo nivel de PCE. En el campo de la investigación, se abrieron muchas líneas de trabajo, las cuales involucran la química, la ciencia de materiales, física, electrónica, principalmente. Es decir, se requiere de la integración de grupos de investigación multidisciplinarios para trabajar en mejorar el desempeño de los dispositivos. Los politiofenos son materiales amorfos, o cuasi cristalinos en el mejor de los casos, en contraparte, los materiales inorgánicos son cristalinos. En los cristales, el arreglo de los átomos es periódico y ordenado [12,13,25], esto da como resultado un potencial periódico en todo el material. Este potencial, favorece el transporte de carga en estos materiales, [12,13,19 – 21]. En el caso de los politiofenos, el transporte de los pcl no se lleva a cabo dentro de un potencial periódico. El mecanismo de transporte de carga es llamado “hopping” [33,36,37], que se puede traducir como saltando, que es como propiamente se lleva a cabo el transporte de carga en materiales amorfos. Los politiofenos, P3OT, y el P3MT, son materiales estables en condiciones ambientales, y se pueden depositar con las técnicas de depósito disponibles en el CIE-UNAM. La figura 5 muestra la configuración atómica del P3MT y del P3OT [33].

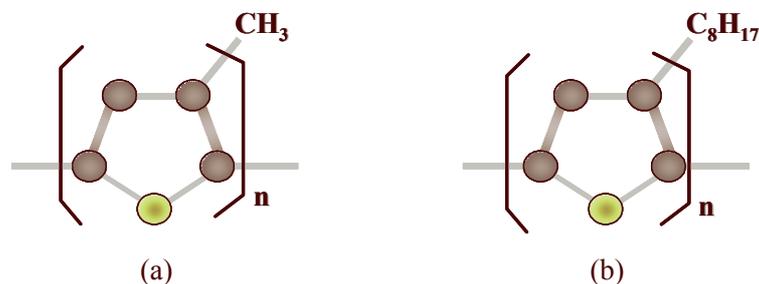


Figura 1.5. Estructura atómica del P3MT (a) y del P3OT (b).

La estructura atómica es la misma, difieren solamente en la extensión de la cadena lateral. En el caso del P3MT, es un átomo de carbono y 3 de hidrógeno, el P3OT son 8 átomos de carbono y 17 de hidrógeno. En la literatura está reportado que la extensión de la cadena influye en la solubilidad de los materiales y la regioregularidad principalmente [38].

1.4.3. Sulfuro y Selenuro de Cadmio

Debido a que los polímeros conductores tienen baja movilidad de pcl , se utiliza la unión con un material que tenga alta movilidad de electrones, para formar HJ's. En este caso se eligieron los materiales inorgánicos CdS y CdSe. Existen reportes de HJ de CdS o CdSe con P3MT descritas en la literatura [14 – 18]. Las características mecánicas, eléctricas y ópticas de estos dos materiales inorgánicos y el P3OT o P3MT los hacen muy atractivos para interactuar en una HJ, híbrida.

CdS [39 – 42].

- En el caso de material monocristalino y a temperatura ambiente el valor del E_g es de 2.42 [eV].
- Movilidad de los electrones 400 [cm^2 / Vs].
- Masa específica $m^* = 0.21 m_e$ es la masa en la banda de conducción CdS.
- Índice de refracción 2.506 – 2.529, [39]

CdSe [42 – 44].

- E_g mínimo a temperatura ambiente 1.74 [eV]
- Movilidad de los electrones 650 [cm^2 / Vs].
- El CdSe, tiene un E_g a temperatura ambiente de 1.8 eV, por lo que el borde de absorción está cerca de los 690 nm, es decir en el borde del rojo-infrarrojo del espectro visible.

1.5. Transporte de carga en politiofenos.

Como ya se ha mencionada los dispositivos fotovoltaicos construidos con base en materiales polímeros tienen muy baja eficiencia de conversión comparada con su contraparte inorgánica. Esto se debe fundamentalmente a dos parámetros físicos propios de la naturaleza de estos materiales:

- 1.- Energía de disociación de exciton mayor.
- 2.- Baja movilidad de portadores de carga libre.

1.5.1. Energía de disociación de exciton.

Cuando una fuente de excitación de cualquier tipo interna o externa, tiene la energía suficiente para hacer que un electrón de la banda de valencia, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), salte a la banda de conducción, LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), se genera una partícula conocida como exciton [25,43 – 46]. Es decir, un exciton es un par electrón-hueco, $e - h$, ligado. La fuerza, en Newtons, que mantiene ligado a este exciton es de tipo Coulómbica, [36],

$$F = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (1.4)$$

Esta fuerza, depende de la distancia de separación entre el electrón y el hueco, r , y de la constante dieléctrica del medio, ϵ_r . Ambos parámetros, r y ϵ_r , dependen del material en que se encuentra el exciton, por lo tanto la magnitud de la fuerza F , tiene la misma dependencia. En la figura 1.6 se muestra, la forma del pozo de potencial para un material orgánico (exciton Frenkel) y un inorgánico (exciton Wannier-Mott) [25,45 – 48]. La línea punteada es el nivel de energía correspondiente a la energía térmica, 0.026 eV a 300 K, aproximadamente. Por ejemplo, un exciton que tiene una separación entre electrón y hueco, de 20 Å, si está en un politiofeno, será necesaria una energía de 0.180 eV para disociarlo; mientras que si está en Si, la energía necesaria es de 0.60 eV aproximadamente, esto es 3 veces menor que en un politiofeno.

Por lo tanto es más fácil disociar un par $e - h$ en un medio inorgánico que en un politiofeno. Esto representa una desventaja para los politiofenos. La mayor energía de disociación del exciton es una de las causas de la baja eficiencia de conversión de los DPV construidos con base en politiofenos.

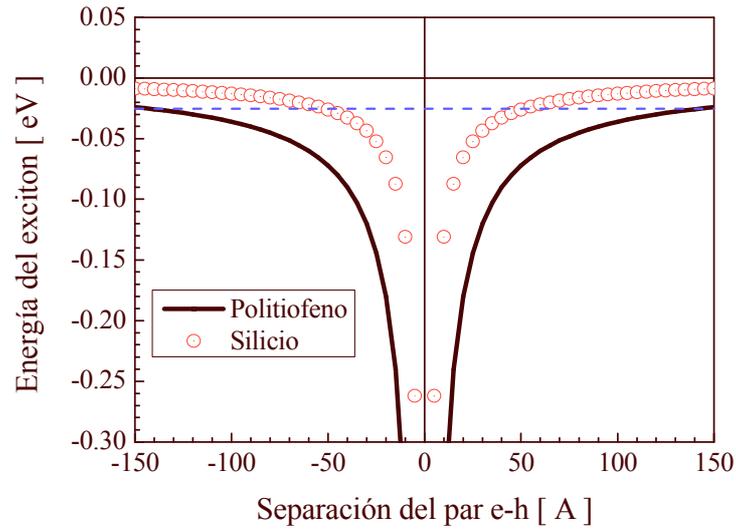


Figura 1.6. Pozo de potencial para material inorgánica, línea continua, y para material orgánico, línea con círculos.

1.5.2. Movilidad de portadores de carga libre, pcl.

La movilidad de los pcl y la conductividad del material, están relacionadas por la siguiente ecuación [12,13,25],

$$\sigma = q\mu_n n \quad (1.5)$$

A mayor movilidad de los pcl mayor es la conductividad del material. La capacidad de manejo de corriente de un material o un dispositivo electrónico está directamente relacionada con la magnitud del campo eléctrico interno o externo. La conductividad es la constante de proporcionalidad en dicha relación [12,13,25],

$$J = \sigma E \quad (1.6)$$

Combinando las ecuaciones 1.5 y 1.6,

$$J = q\mu_n n E \quad (1.7)$$

La capacidad de manejo de corriente eléctrica en los materiales está condicionada por la movilidad de los pcl dentro de los mismos. A mayor movilidad de pcl mayor es la capacidad de manejo de corriente de los materiales, por esta razón los dispositivos fabricados con base en polímeros están en desventaja con los fabricados con base en materiales inorgánicos. Uno de los factores que determina la movilidad de los pcl dentro de un material es la estructura atómica del mismo. Los materiales cristalinos tienen movilidades altas, debido a que su estructura es periódica y ordenada [12,13]. El orden y periodicidad, producen un potencial periódico a través del material, el cual permite el libre paso de los pcl dentro del material. Los polímeros, que son materiales amorfos no tienen estructura periódica y ordenada como los materiales cristalinos. Dentro de los materiales amorfos existen estructuras cristalinas aisladas y desordenadas, el tamaño de los cristales y el ordenamiento entre ellos aumenta considerablemente la movilidad de los pcl. Dentro de esos cristales la movilidad de los pcl puede ser del mismo orden que en los cristalinos. Sin embargo cuando el pcl llega al fin de ese cristal, para seguir su camino hacia su electrodo colector, tendrá que “saltar” hacia otro cristal, lo que se conoce como transferencia de carga. Esta transferencia de carga está limitada por el ordenamiento y alineamiento de los cristales dentro del material amorfo. Por estas razones la movilidad de los pcl en los politiófenos,

está fuertemente relacionada con la estructura molecular de estos materiales semiconductores. En la Figura 1.7 se muestra un posible arreglo de cadenas de polímeros y el arreglo de los anillos conjugados [33]. En la figura 1.7 se observa que, dentro de una película las cadenas de politiofenos se acomodan de manera aleatoria. En el recuadro se observa el arreglo de los anillos conjugados conductores, el cual es llamado el esqueleto o cuerpo rígido del politiofeno [33], las cadenas laterales que se ubican en la 3ra. posición, es un grupo alquilo que ayuda a la solubilidad del politiofeno [38], ver figura 1.5.

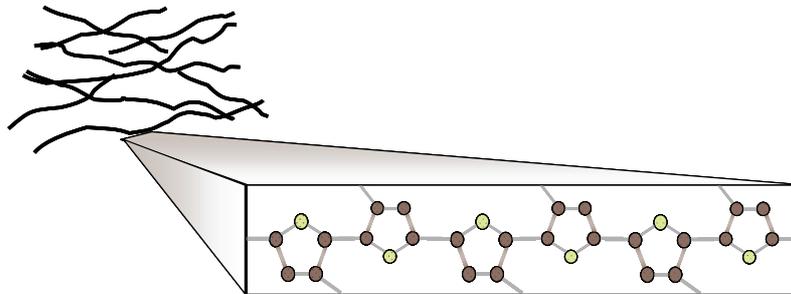


Figura 1.7. Arreglo las cadenas y estructura molecular de los politiofenos.

La alineación entre las cadenas y la orientación de las mismas con respecto al sustrato favorece el transporte de los pcl dentro del material y la transferencia de carga hacia los electrodos de colección. Se ha reportado que para alcanzar altas movilidades de los pcl, se requiere combinar aspectos relacionados con la obtención de los politiofenos y el depósito de las películas delgadas [49 – 57]. Se ha demostrado que el orden molecular de las cadenas de politiofeno ayuda a mejorar el desempeño eléctrico de los DPV [51]. Una manera de medir la movilidad de los pcl, es construir transistores FET (de las siglas en inglés Field Effect Transistor) [12]. En este campo se ha generado conocimiento que puede ser aplicado en DPV. Los transistores son dispositivos electrónicos que en aplicaciones de alta velocidad de “switching” [9,12,52], requieren de alta movilidad de los pcl. La movilidad de los pcls en el P3OT ha sido medida a través de la fabricación de transistores FET [53,54]. Las movilidades medidas están entre 0.02 y $0.35 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$, las cuales dependen del voltaje aplicado en la compuerta del FET. Klione et al. reportaron que la movilidad de los pcl en el transistor fabricado por ellos con base en poli3 hexil tiofeno, P3HT, está relacionada con la orientación de los cristales [39].

Las cadenas de politiofeno se pueden orientar de manera paralela o perpendicular a la superficie del sustrato, figura 1.8. La orientación de las cadenas de politiofenos con respecto al sustrato depende de la técnica de depósito que se utilice [49 – 57]. Las películas depositadas por el método de “spin coating” tienen las cadenas orientadas paralelas a la superficie del sustrato. Las películas depositadas por “drop casting” tienen las cadenas de polímeros orientadas normalmente a la superficie del sustrato. La alineación de las cadenas con respecto al sustrato es importante. La preferente orientación depende del dispositivo que se va a fabricar, y de los fenómenos físicos que intervienen dentro del mismo. En los DPV, el flujo de corriente es perpendicular a los electrodos de contacto, apéndice A. Además se requiere que la transferencia de carga desde el material hacia los electrodos, sea rápida y eficiente. Por estas dos razones es conveniente que la orientación de las cadenas en DPV, sea perpendicular con respecto al sustrato, figura 1.8 (b). Sin embargo, la absorción de la luz, y por tanto la generación de pares $e - h$, no es favorecida con esta orientación. Por lo tanto existe un compromiso entre estos dos importantes fenómenos físicos y la orientación de las cadenas con respecto al sustrato.

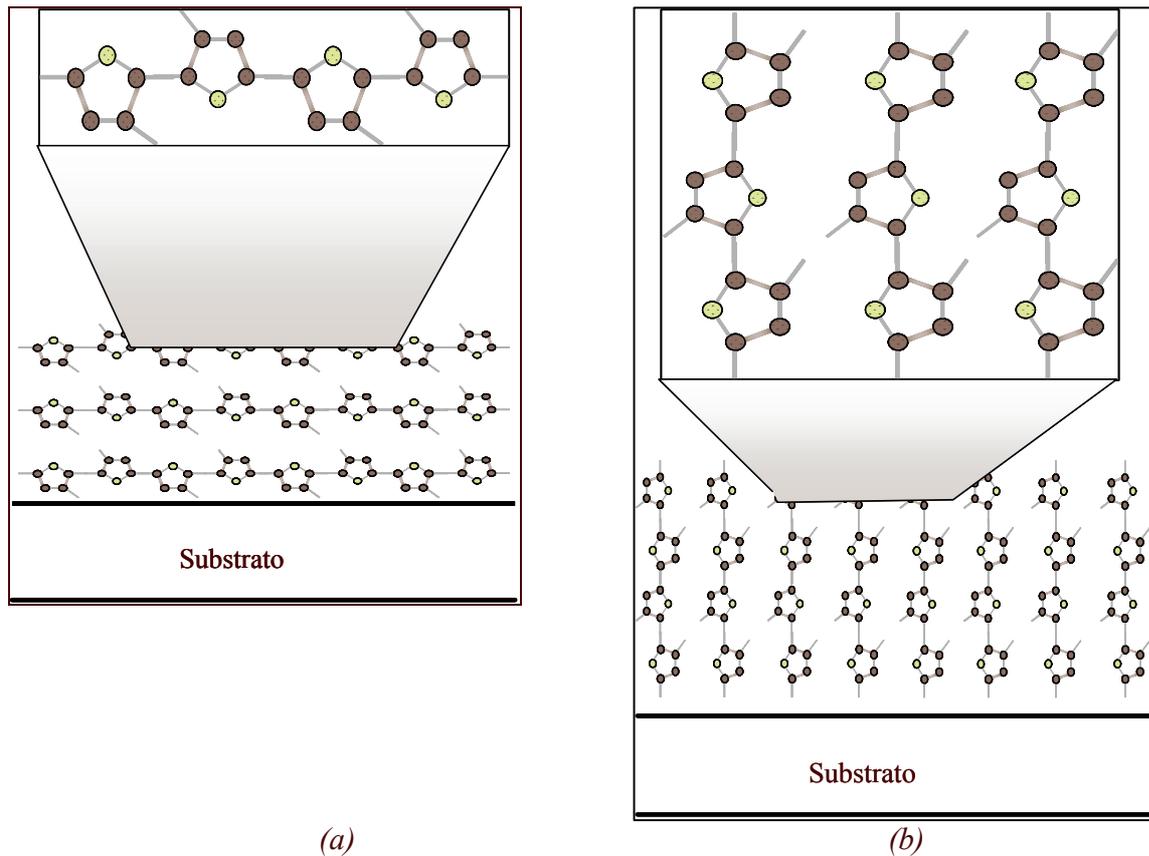


Figura 1.8. Orientación de las cadenas de politiofenos con respecto a la superficie del sustrato, (a) paralela, (b) perpendicular.

Es posible concluir entonces que los factores que determinan la movilidad de los materiales son, el arreglo molecular y la morfología de las películas depositadas. En el caso de la movilidad, se han hecho trabajos, con relativo éxito, con el fin de incrementarla. La figura 1.9 muestra como se ha ido incrementando la movilidad de los pcl para los politiofenos a través del tiempo. De la gráfica se puede observar que la movilidad en los politiofenos:

- ❖ Presenta una tendencia casi lineal con pendiente positiva en la línea del tiempo.
- ❖ Es menor en 2 órdenes de magnitud, aproximadamente, que la movilidad en el CdS y CdSe.
- ❖ Es menor en 3 órdenes de magnitud, aproximadamente, que la movilidad en Silicio cristalino.
- ❖ Está del orden o en algunos casos un orden mayor que la del silicio amorfo. El silicio amorfo es el material que ha sido tomado como referente para los dispositivos fabricados con base en polímeros, en inglés se denomina “Benchmarking”.

La movilidad de los pcl en politiofenos también, está relacionada directamente con la regioregularidad, RR, de los mismos. A mayor porcentaje de RR, mayor conductividad del politiofeno. Esto tiene sentido ya que la RR se puede interpretar como una medida de los defectos a lo largo de la cadena del politiofeno, o polímeros en general [33,38,49,55].

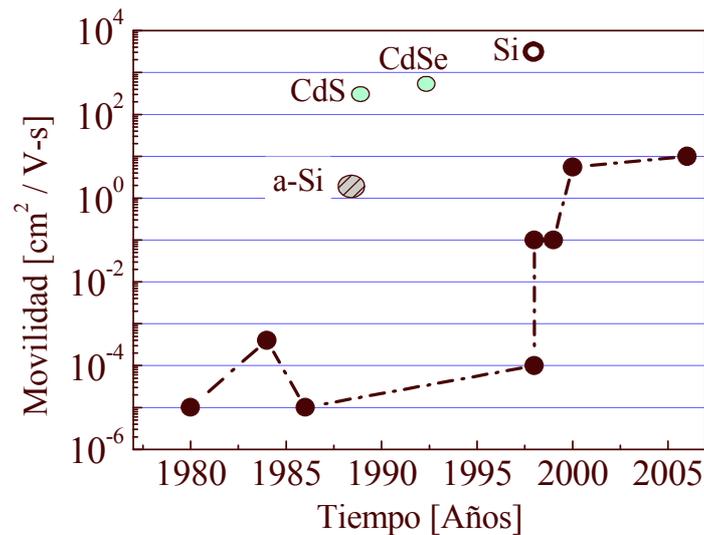


Figura 1.9. Movilidad de electrones en materiales orgánicos, a través del tiempo.

Si las cadenas laterales están siempre pegadas al anillo conjugado en la misma posición el politiofeno es 100% regioregular. La RR de los politiofenos depende de la técnica que se utilice para la polimerización [49]. Existen diferentes técnicas descritas en la literatura con diferentes porcentajes de RR [33,55 – 59], se ha alcanzado hasta 96% de RR siguiendo la técnica de Rieke [57].

1.6. Estado del arte de dispositivos fotovoltaicos con base en polímeros.

La figura 1.10 muestra algunos de los eventos que por su relevancia permitieron dar pasos adelante en el campo de los DPV construidos con materiales orgánicos [6,7,10,59 – 66]. De la figura 1.10 se pueden destacar a 3 como los eventos de mayor relevancia:

- ✚ En el año de 1839, Bequerel descubre el efecto fotoelectroquímico, en el cual mediante la interacción de la luz con un proceso químico se genera energía eléctrica [9].
- ✚ En 1906 Pochettino, descubre el primer material orgánico con características de fotoconductividad [65].
- ✚ Por último, 1977 es el año en que se descubren los polímeros conductores [6,7].

Son entonces, 167 años de investigación en el campo de DPV, 100 años con materiales orgánicos y alrededor de 30 años con polímeros conductores. Sin embargo, el mercado de los DPV está dominado actualmente, y así ha sido desde su inicio, por los materiales inorgánicos. El Silicio, en sus diferentes modalidades abarcaba, hasta 2003, aproximadamente el 99% del mercado. La mayoría de este porcentaje corresponde al Si policristalino, y al Si monocristalino, 47.54 % y 35.17 % respectivamente [7].

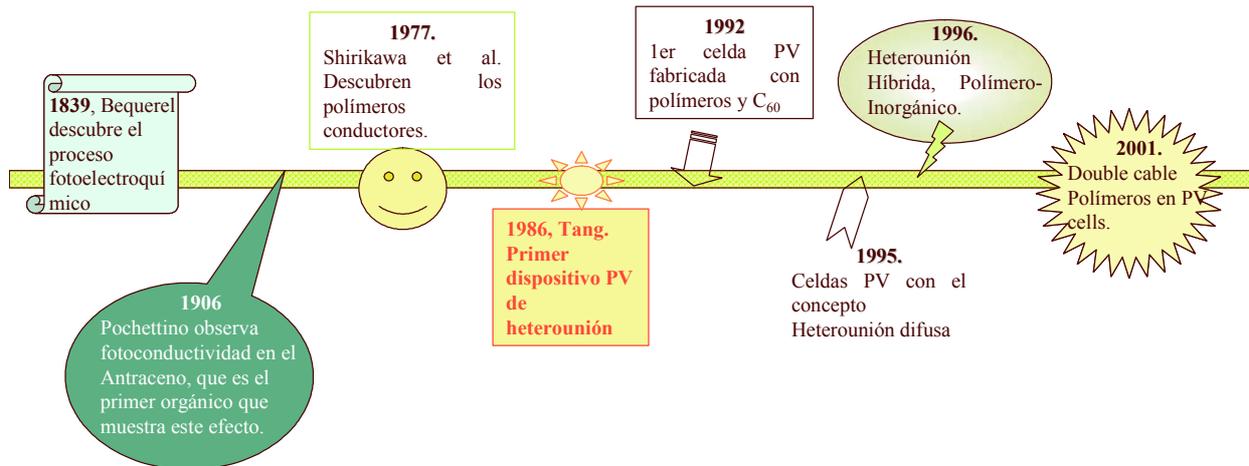


Figura 1.10 Cronología de eventos importantes.

Los eventos mostrados en la figura 1.10 han reimpulsado, cada uno en su momento, el interés por la investigación en la fabricación de DPV con materiales orgánicos, polímeros y politiofenos. La figura 1.11 muestra los diferentes tipos de uniones que se han formado con politiofenos para aplicaciones PV.

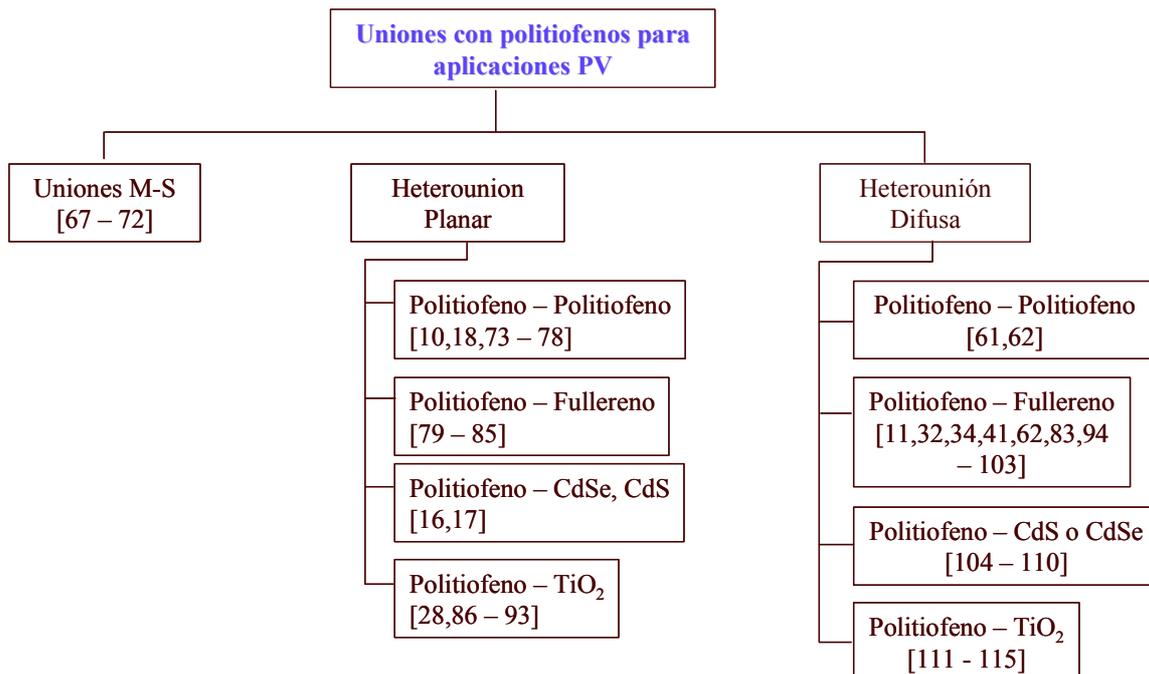


Figura 1.11. Uniones fabricadas con politiofenos.

En el campo de los politiofenos, se han construido DVP con tres tipos de uniones, Unión Metal – Semiconductor (M – S), HJ, Heterounión planar (HJP), y Heterounión Difusa (HJD). Esto con el fin de incrementar la PCE. En la figura 1.12, se muestran los niveles de PCE para los diferentes tipos de DPV construidos.

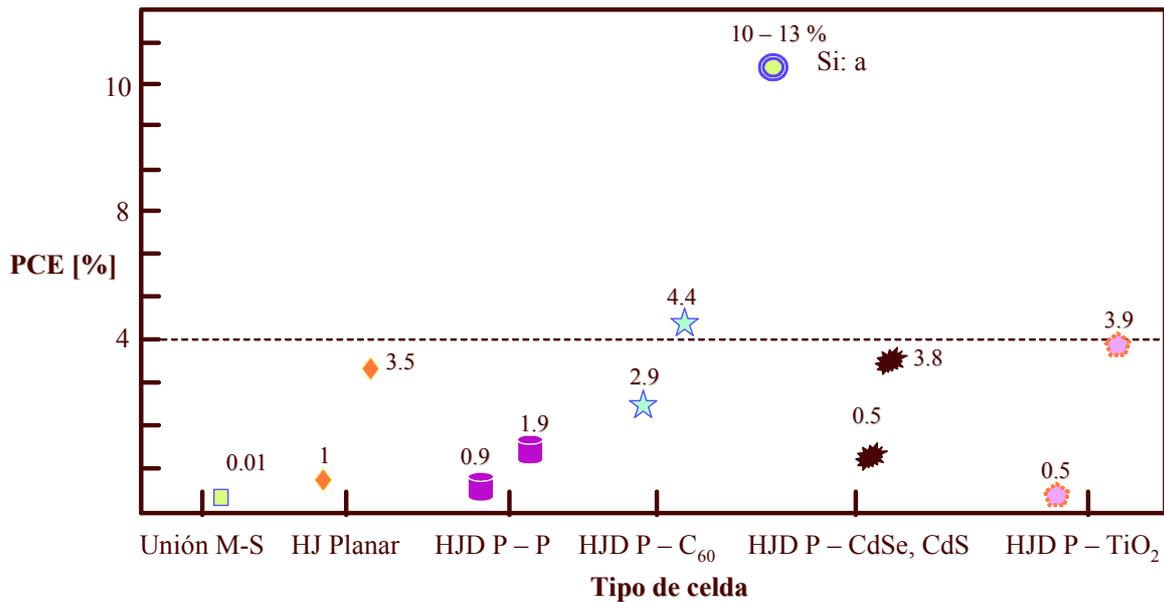


Figura 1.12. PCE de los diferentes tipos de celdas construidas hasta el momento.

La nomenclatura utilizada en la figura 1.12 es la siguiente: P – P, Polítiofeno – Polítiofeno, P – C₆₀ Polítiofeno – Fullerenos, P – CdSe, CdS, Polítiofeno con CdSe, CdS, y P – TiO₂, Polítiofeno con Óxido de Titanio. La PCE máxima que se ha obtenido está alrededor del 4.4, la cual se obtuvo con una celda del tipo difusa. Esta celda se prepara con una mezcla de poli 3 hexiltiofeno y un fullereno [34]. La celda tiene además dos capas interfaciales entre la capa activa (P – Fullerenos) y los electrodos de contacto [34]. Estas dos capas incrementan el tiempo de ciclo de preparación y el costo del dispositivo. Además se reportan condiciones controladas de laboratorio, las cuales reducen la posible contaminación de la mezcla y del dispositivo. En este trabajo se propone un proceso más sencillo de elaboración y el uso de menos materiales (no hay capas interfaciales entre los semiconductores y los electrodos de contacto), con el fin de impactar en el costo de preparación.

También, en la literatura, se han construido dispositivos PV con nanotubos de carbono, [116 – 118], y otros materiales [119], sin embargo la PCE no es mayor que la mostrada en la figura 1.12.

¿Será factible pensar en manufactura de celdas plásticas con 10 o 12%?, ¿Qué tan lejos en tiempo, desde 2007, estaremos de hablar de la primera fábrica de celdas solares plásticas?. La PCE y el costo de manufactura son dos puntos importantes a considerar, para intentar contestar estas preguntas. En relación a la PCE, se han desarrollado modelos matemáticos que describen el comportamiento de corriente contra voltaje, I vs. V, de heterouniones polítiofeno / fullereno [120,121]. Con base en los resultados obtenidos, se han formulado propuestas para mejorar el desempeño eléctrico de las celdas construidas con estos materiales, con lo cual es posible pronosticar eficiencias de 10% o más [125]. Por el lado del costo, el pronóstico es que los DPV fabricados con base en polítiofenos deben tener un costo de manufactura entre 10 y 20% menor que los fabricados con silicio [123]. El costo es una gran ventaja de los polítiofenos sobre los inorgánicos, la baja eficiencia es su gran desventaja. En manufactura el análisis costo – beneficio, es el que determinará cuantas y cuales serán las primeras aplicaciones de las celdas solares plásticas.

Capítulo 2. Preparación y caracterización de las películas semiconductoras.

En este capítulo se realiza una revisión de todos los materiales utilizados, durante el desarrollo del trabajo de investigación. Se presentan también, las técnicas de depósito y caracterización, para cada uno de los materiales. Se discute por que algunos materiales y/o técnicas de caracterización fueron descartados como parte del proyecto de investigación.

2.1. Materiales utilizados y técnicas de depósito.

Para construir la estructura mostrada en la figura 1.1, se propusieron de manera inicial los materiales enlistados en la tabla 2.I.

Tabla 2.I.

Material	EQ	CBD	Serigrafía	Nano P	Goteo	Spin coating	Pintura	Evaporación	Sputtering
Óxido de estaño	No	No	NA	No	No	Si	NA	No	No
P3OT	Si	No	Si	Si	Si	Si	NA	No	NA
P3MT	Si	No	No	No	Si	Si	NA	No	NA
CdSe	No	Si	Si	Si	No	Si	NA	No	NA
CdS	No	Si	Si	Si	No	Si	NA	No	NA
Plata	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Si	No	No
Oro	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	No	Si
Aluminio	NA	NA	NA	No	NA	NA	NA	Si	No

EQ - Depósito por técnica electroquímica, CBD - Depósito por Baño Químico (Chemical Bath Deposition), Nano P - Nano partículas, NA – No Aplica.

Se descartan:

- Óxido de Estaño. Alta resistividad comparada con el ITO. Resistividad no uniforme. Se compra el substrato con ITO.
- P3MT. Depósito electroquímico inconsistente, mala adherencia y uniformidad de las películas, películas "polvosas". No forman contacto con los metales, cortos circuitos.
- Plata. El depósito con pintura de plata no es ideal para electrodos de contacto en dispositivos. Depósito no uniforme y sin control. Se utiliza sólo en fotorrespuesta.
- Depósito electroquímico. Películas de P3OT, con pobre adherencia, consistencia "polvosa", y no uniformes. Además está reportado en la literatura que las películas depositadas utilizando la técnica electroquímica, presentan menor calidad para su aplicación en dispositivos electrónicos [49].

Con el resto de los materiales, se obtuvieron resultados satisfactorios, por lo que se decide continuar el trabajo de investigación basado en ellos, tabla 2.II.

Tabla 2.II

Material	CBD	Goteo	Evaporación	Sputtering
P3OT	No	Si	NA	NA
CdSe	Si	NA	NA	NA
CdS	Si	NA	NA	NA
Oro	NA	NA	No	Si
Aluminio	NA	NA	Si	No

Los materiales se caracterizaron utilizando diferentes técnicas, las cuales dependen del material y de la información que se requiere obtener de este.

Estas técnicas están enlistadas en la tabla 2.III.

Tabla 2.III.

Película	AFM	Rayos -X	FTIR	FR	EQ	Transmitancia	Absorbancia	I-V	C-V	Espectral	I-V, Temperatura
Aluminio	No	No	NA	NA	NA	No	No	NA	NA	NA	NA
Plata	No	Si	NA	NA	NA	No	No	NA	NA	NA	NA
Oro	No	No	NA	NA	NA	Si	No	NA	NA	NA	NA
CdS	No	Si	No	Si	NA	Si	Si	Si	NO	NA	No
CdS + HgCl ₂	No	Si	No	Si	NA	Si	Si	Si	NO	NA	No
CdSe	No	Si	No	Si	NA	Si	Si	Si	NO	NA	No
P3OT	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	NO	NA	No
CdS + P3OT	No	Si	No	NA	NA	Si	Si	Si	Si	Si	Si
CdSe + P3OT	No	No	No	NA	NA	Si	Si	Si	Si	No	No

Todas las técnicas de depósito de los materiales semiconductores propuestos, enlistadas en la tabla 2.II, se encuentran en el Centro de Investigación en Energía, CIE – UNAM. De las técnicas de caracterización, sólo el AFM no se encuentra en el CIE – UNAM.

2.2. Fabricación de las heterouniones híbridas (HHJ).

La fabricación de las HJ's se realizó depositando una película delgada de material semiconductor a la vez, figura 1.1. Los pasos de depósito son subsecuentes cada uno de ellos, y se realizan en condiciones de temperatura y humedad ambiente. Este tipo de HJ's como ya se vio en el capítulo uno se llaman planares. A continuación se describen los pasos secuenciales para construir las HHJ.

2.2.1. Limpieza de los substratos.

Las películas semiconductoras activas son depositadas sobre la superficie del substrato donde se encuentra la película del ITO. Previo al depósito de cualquier película los substratos pasan por el siguiente proceso de limpieza:

1. Cortar los substratos en el caso que se requiera,
2. Preparar la mezcla de jabón y agua. Para esto se utilizaron tres tipos de jabón indistintamente. Se utiliza jabón en polvo (detergente), jabón líquido y jabón líquido concentrado. Se prepara la mezcla con agua de la llave en un recipiente de plástico.
3. Se dejan los substratos en el recipiente con la solución de jabón, durante 10 minutos aproximadamente.
4. Con una gasa, mojada con la solución, se tallan los substratos en ambos lados de su superficie.
5. Enjuagar con agua de la llave, durante 2 minutos aproximadamente.

6. Enjuagar con agua deionizada, D.I, utilizando una pipeta, durante 30 segundos aproximadamente.
7. Secado de los substratos. Se secan con una pistola secadora de pelo común. Estos se hace hasta que ya no se vean a simple vista residuos de agua.
8. Se dejan en ambiente del laboratorio, secándose hasta que se van a utilizar.

Existen otros procesos de limpieza como la RCA, y otros basados en la misma, reportados en la literatura [5,24]. Sin embargo implican procedimientos más elaborados y el uso de químicos especiales, lo cual impacta en el costo de preparación de las muestras. Además se ha demostrado que impactan que modifican el valor de la función de trabajo y la rugosidad de la película principalmente [24]. Esta variación en el valor de la función de trabajo, aunada a la existente entre proveedores e incluso entre lotes del mismo proveedor, es un factor que influye en los resultados obtenidos de la caracterización eléctrica de los dispositivos. El proceso propuesto en este trabajo, no asegura eliminar los mismos tipos de residuos que elimina la limpieza RCA, sin embargo emplea menos tiempo de proceso y reduce el costo.

2.2.2 Depósito de las películas de CdS, CdSe.

Después de preparar los substratos a utilizar continúa el depósito en baño químico de las películas delgadas de CdS o CdSe. Sobre el depósito de estos materiales, se ha realizado un amplio trabajo de investigación desarrollado por el grupo de trabajo de los investigadores Nair et al. [41,44]. En algunos depósitos de películas de CdS se añade un paso de proceso, el cual consiste de un baño en una solución que contiene HgCl_2 . Este material, según lo descrito por los autores [44] dopa el CdS, incrementando la conductividad tipo-n, del mismo.

También, se depositan películas de CdSe utilizando la técnica de serigrafía [124 – 126]. La idea es fabricar una HJ difusa, ya que la película depositada por serigrafía es porosa, y permite que la solución de politiofeno se filtre en su interior, incrementando el área de contacto entre estos dos materiales semiconductores. Este trabajo está documentado en las memorias del “MRS Spring Meeting 2005”, se anexa el artículo.

2.2.3. Depósito de las películas de P3OT.

Previo al depósito de las películas de Poli3-octil-tiofeno, P3OT, se realiza el proceso de síntesis del mismo. Se utilizaron dos tipos de monómero, uno de ellos se obtiene por un proceso de síntesis descrito en la literatura [127 – 129]. El otro es monómero comercial, Aldrich Co. Después del proceso de polimerización del monómero, se obtiene P3OT en consistencia de polvo [127 – 129]. Este polvo se mezcla con Tolueno para disolverlo, y se deja en agitación durante 24 o 36 horas, en una plancha de agitación magnética. Se obtiene una mezcla viscosa de color naranja, la cuál se deposita por la técnica de goteo sobre la película de CdS o CdSe. Se deja secar el material depositado a temperatura ambiente dentro de la campana de extracción, durante 36 horas.

Se depositaron películas de P3OT en estado neutro o pristina, y películas que se depositaron con la mezcla de los polvos de P3OT y Tolueno agregándole FeCl_3 , el cual es el material que dopa al P3OT, con el fin de incrementar su conductividad tipo-p [49,128,129]. Estas últimas no tienen consistencia sólida sino de polvo, por esta razón no se puede realizar la caracterización eléctrica, se crean cortos circuitos a través de estas películas. Por lo tanto solamente se utiliza el P3OT en estado no dopado o pristina.

2.3. Caracterización óptica.

La caracterización óptica de los materiales, consiste en obtener, y analizar los espectros de absorbancia y transmitancia de los materiales que forman la HJ propuesta. Con base en estos espectros se determina el valor del ancho de banda óptico del P3OT, CdS y el CdSe. Además se realiza un análisis comparativo de los espectros de P3OT con el del CdS y el CdSe, para determinar si las propiedades ópticas de los materiales son compatibles.

2.3.1. Ancho de banda óptico de las películas semiconductoras.

El valor del ancho de banda óptico de un material, E_g , es la energía a la cual el material comienza a absorber la radiación incidente. La absorción de la radiación, se lleva a cabo cuando los fotones incidentes tienen energía suficiente para enviar un electrón del nivel de la banda de valencia (E_V en inorgánicos, HOMO en orgánicos) hacia el nivel de la banda de conducción (E_C en inorgánicos, LUMO, en orgánicos). El proceso de transición de una banda a otra puede darse de dos maneras: el electrón pasa directamente de una banda a otra, transiciones directas, o lo hace posicionándose en niveles de energía intermedios permitidos en el E_g , transiciones indirectas [12,25,130]. La técnica que se emplea para determinar el valor del E_g , depende del tipo de material, orgánico o inorgánico, que se va a caracterizar. Para orgánicos, P3OT, el E_g óptico se obtiene directamente del espectro de absorbancia, es el punto donde el P3OT inicia el proceso de absorción [127 – 129].

Para inorgánicos, CdS, CdSe, se sigue una técnica, que se basa en tanto en el espectro de transmitancia y absorbancia de las películas [130].

2.3.1.1. Ancho de banda óptico del P3OT.

Los materiales orgánicos semiconductores tienen estructuras microscópicas y moleculares distintas a los sólidos inorgánicos. El E_g óptico de estos materiales se determina directamente del espectro de absorbancia. Se toma como el E_g , el valor de la energía a la cual el P3OT comienza a absorber [127 – 129]. Este inicio de absorción, ocurre alrededor de 1.8 eV figura 2.1 (a), valor que coincide con lo reportado en la literatura [16,19,71,73,76,131 – 134].

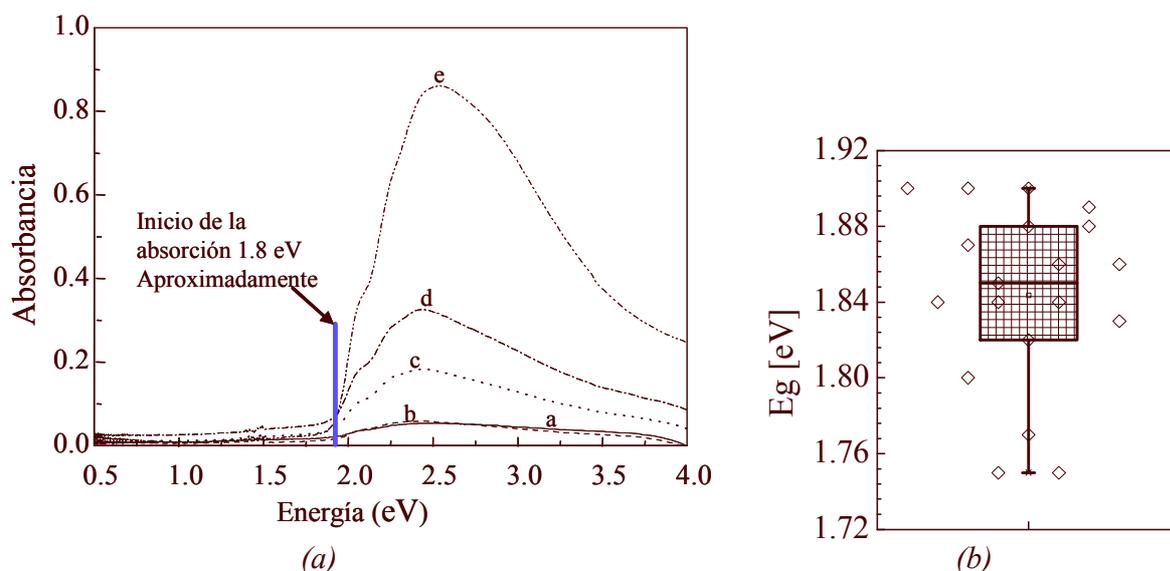


Figura 2.1 Espectro de absorción del P3OT (a), distribución de los valores de E_g (b), la diferencia en las intensidades se debe al espesor de las películas.

Este valor del E_g óptico depende de la regioregularidad del P3OT, por ejemplo el regioregular tiene un E_g óptico entre 1.7 – 1.8 eV, por otro lado el P3OT con regularidad aleatoria es 2.0 eV aproximadamente [128,132,133].

Los valores de E_g obtenidos para las diferentes muestras caracterizadas, tienen un rango de 0.15 eV, van desde 1.75 – 1.90 eV, figura 2.1 (b). El valor promedio del E_g es de 1.84 eV con una desviación estándar de ± 0.05 eV. En la distribución de datos, se observa que el proceso es reproducible, y que las películas son homogéneas.

2.3.1.1 Ancho de banda óptico del CdS y el CdSe.

El gráfico que se utiliza para obtener el E_g , en materiales inorgánicos, depende de si el material es de bandas directas o indirectas [12,25,130]. Los conceptos bandas directas y transiciones directas son diferentes. Si el nivel mínimo de E_C , y el nivel máximo de E_V , tienen el mismo momento cuántico, el material es de bandas de energía directas, si no, es de bandas indirectas, [12,25,130]. Las transiciones directas o indirectas como ya se mencionó anteriormente, se refieren al paso del electrón de una banda hacia otra. Por lo tanto pueden existir materiales de bandas directas que presenten transiciones indirectas y/o viceversa.

Se obtienen los gráficos antes mencionados para los materiales CdS, figura 2.2 (a), CdS(HgCl₂), figura 2.2 (b) y CdSe, figura 2.2 (c). El valor estimado del E_g óptico, es de 2.55 eV para el CdS solo, y 2.65 para el CdS(HgCl₂), figura 2.2 (a) y (b) respectivamente.

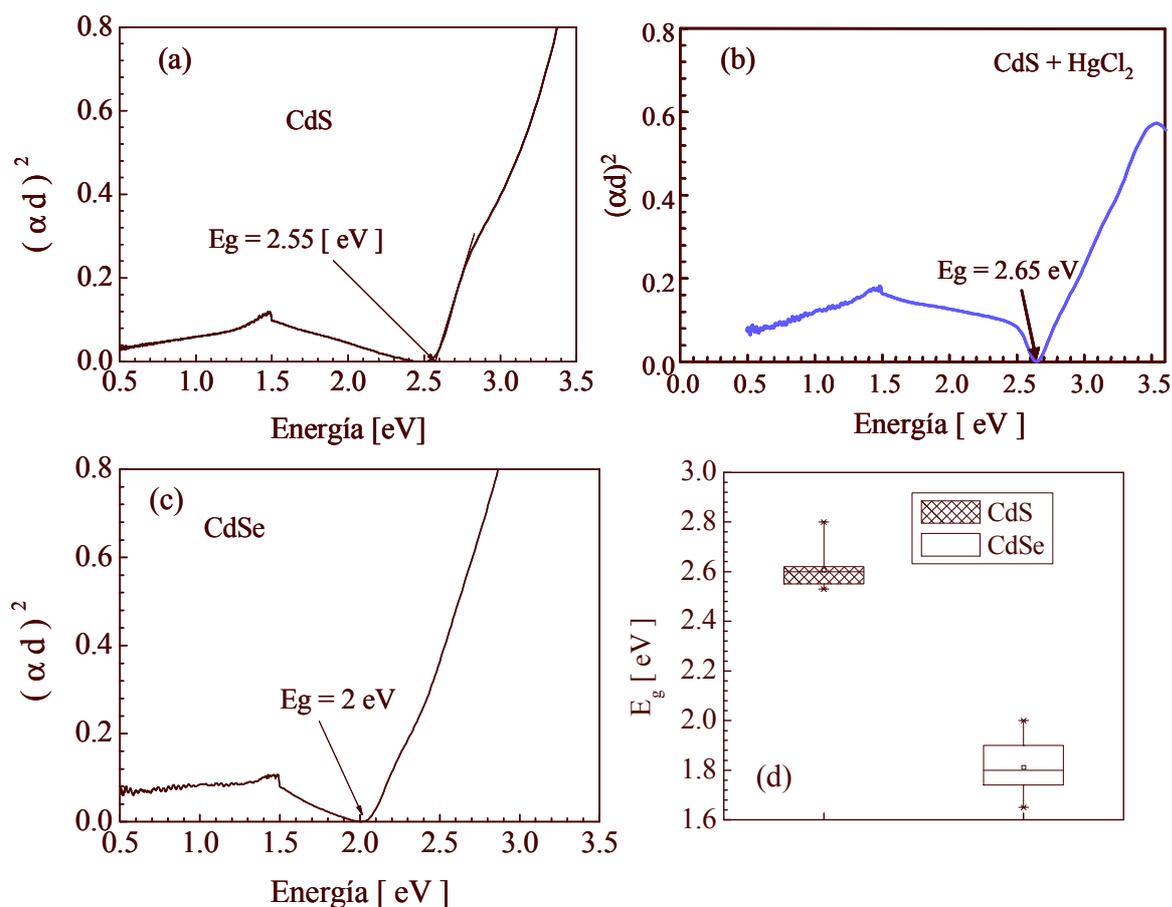


Figura 2.2 Gráficas para estimar el ancho de banda óptico de las películas de CdS, (a), CdS + HgCl₂, (b) y CdSe (c). Distribución de los valores de E_g (d).

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el valor mínimo, del E_g para el CdS monocristalino a temperatura ambiente es de 2.42 eV [40]. Los valores reportados por Nair et al. son de 2.62 y 2.64 eV [41,44]. El valor estimado del E_g óptico para el CdSe es de 2 eV aproximadamente, figura 2.2 (c). En la literatura se reportan valores similares del E_g óptico del CdSe [16,41,44,105]. Por ejemplo, para CdSe monocristalino, el valor mínimo a temperatura ambiente es de 1.74 eV [40]. Por otro lado, algunos grupos trabajan con nanopartículas, nanofibras, los valores del E_g , en el caso de nanofibras de CdS esta entre 2.6 y 3.1 eV y para el CdSe, está entre 1.6 y 2 eV [42,105].

La distribución de datos es más cerrada para el CdS, figura 2.2 (d). El CdS tiene en promedio un valor de 2.61 eV con una desviación estándar de ± 0.077 eV. Para el CdSe, su valor promedio es de 1.81 eV, y la desviación estándar de ± 0.11 eV. De los datos presentados se establece que: los valores promedio del E_g , de ambos materiales, coinciden con los valores reportados, además que el proceso de depósito de las películas es repetitivo y las películas, son homogéneas.

2.3.2. Comparación de los espectros de transmitancia y absorbancia del CdS y el P3OT, respectivamente.

Se compara el espectro de transmitancia de CdS y de absorbancia del P3OT, con el fin de analizar si existe compatibilidad entre ambos, para construir dispositivos fotovoltaicos, DPV, figura 2.3. Se comparan los espectros que pertenecen a diferentes muestras, esta es la razón de la diferencia en intensidades en la figura 2.3. Las líneas continuas y el eje vertical derecho de la gráfica, corresponden al espectro de transmitancia del CdS. Los espectros representados por diferentes símbolos y el eje vertical izquierdo pertenecen al espectro de absorción del P3OT.

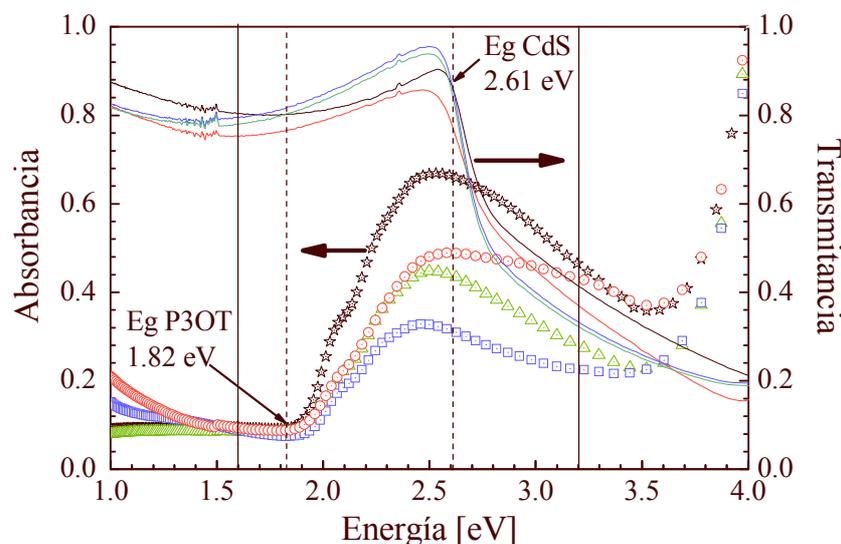


Figura 2.3. Espectros de transmitancia del CdS (líneas sólidas) y de absorbancia del P3OT (diferentes símbolos).

Con base en esto, se puede concluir que los fotones con energía entre 1.82 y 2.61 eV, viajarán a través del ITO y del CdS, hasta llegar al P3OT donde serán absorbidos, figura 2.4.

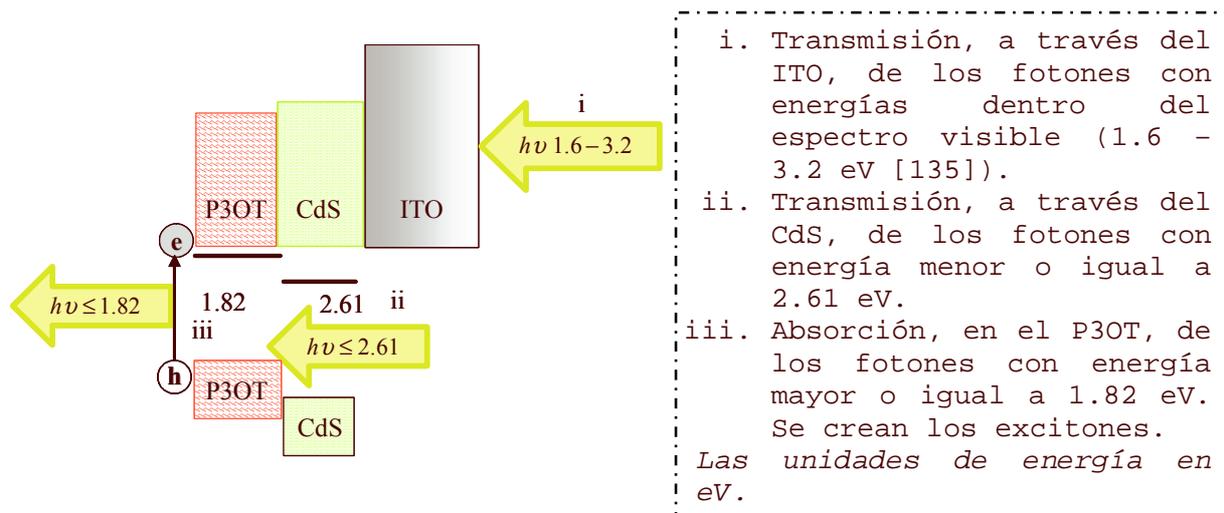


Figura 2.4. Proceso de transmisión y absorción de la luz en la estructura propuesta.

Las características ópticas de los materiales P3OT y CdS los hace apropiados para construir DPV.

2.3.3. Cantidad de fotones, según el AM1.5 disponibles entre 1.82 y 2.61 eV.

Realizado el análisis comparativo de las propiedades ópticas del P3OT y del CdS, se realiza un estudio acerca de la cantidad de fotones disponibles dentro del rango de energía establecido en el apartado anterior. De acuerdo con Rappaport [2], a la energía de 1.82 eV, E_g del P3OT, le corresponde una cantidad de fotones de 1.8×10^{17} . Esto en principio, quiere decir que si se dispone de 1.8×10^{17} fotones, y cada fotón genera un electrón y un hueco libre, se tendrían entonces 3.6×10^{17} portadores de carga libre. El flujo de corriente eléctrica se mide en amperes. Según la definición, Ampere es igual a Coulomb / segundo, $A = C/s$ [136,137]. Es decir, un Ampere es equivalente al flujo de una carga de 1 Coulomb, en 1 segundo. Un Coulomb, contiene aproximadamente 6.242×10^{18} electrones. Por lo tanto, si se dispone de 1.8×10^{17} electrones, se espera un flujo de corriente de 0.029 Amperes (29 mili Amperes, mA). Con base en esto, se espera que el flujo de corriente este del orden de los mili Amperes.

Está reportada la cantidad de fotones disponibles a diferentes niveles de energía para el espectro AM1.5 [12]. Se comparan los espectros de absorbancia del P3OT y el CdS, con el espectro AM1.5, figura 2.5. La línea sólida pertenece al espectro AM1.5, la línea con triángulos y la línea con cuadros, corresponden a los espectros de absorción del P3OT y del CdS respectivamente. El eje vertical izquierdo, corresponde a la cantidad de fotones del espectro AM1.5. El eje vertical derecho, corresponde a la absorbancia de ambos materiales. Las líneas punteadas indican el E_g óptico de ambos materiales, 1.82 y 2.61 eV para el P3OT y el CdS respectivamente. Las líneas verticales sólidas a 1.6 y 3.2 eV, indican el rango del espectro visible. Uno de los picos de mayor número de fotones del espectro AM 1.5 coincide con el inicio de absorción del P3OT, 1.82 eV. La máxima absorbancia del P3OT, está a 2.5 eV aproximadamente, para este valor de energía el número de fotones del espectro AM 1.5 se reduce en un 30% de la cantidad máxima disponible. Por lo tanto, resulta conveniente que la máxima absorbancia del P3OT, se mueva hacia 1.82 eV. El CdS tiene su inicio de absorción en aproximadamente 2.55 eV, y como ya se mencionó la cantidad de fotones se reduce en un 30%, para este valor de energía. Se observa, figura 2.5 que el espectro de transmitancia tiene un punto de deflexión en 2.6 eV, aproximadamente. Después de esta energía, se da la absorción sin cambio de comportamiento. Otro punto interesante es que los picos de absorbancia del P3OT y de transmitancia del CdS, ocurren dentro del rango de energía del espectro visible.

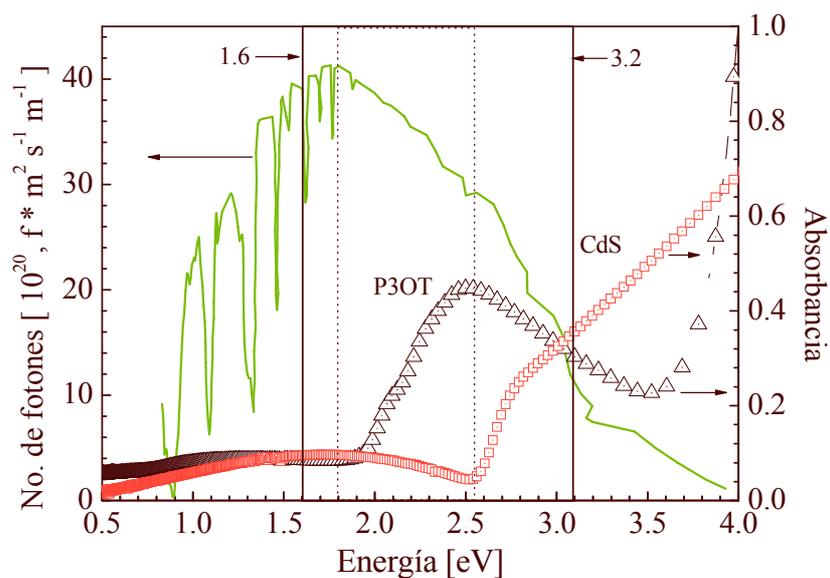


Figura 2.5. Número de fotones disponibles en el AM 1.5, y espectros de absorción del P3OT y del CdS.

Con base en el anterior análisis de las figuras 2.3, 2.4 y 2.5, se puede concluir que la absorción, en una HJ construida con P3OT y CdS, se llevará dentro del politiofeno. De la gráfica también se puede observar que para que se absorban el mayor número de fotones de la cantidad total disponible, es necesario que los materiales tengan un E_g óptico entre 1.6 y 1.9 eV.

2.3.4. Espectros de transmitancia de películas de CdS con diferentes tiempos de depósito.

Se depositaron películas de CdS con diferentes tiempos de depósito, se obtienen los espectros de transmitancia, figura 2.6, con el fin de identificar diferencias en el comportamiento óptico.

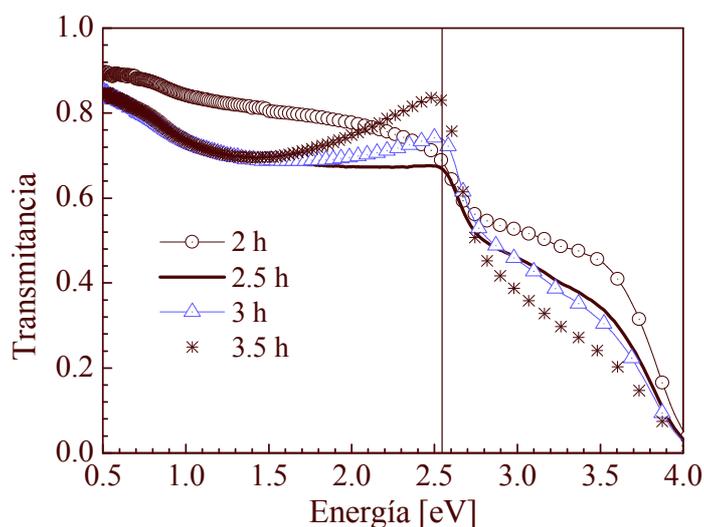


Figura 2.6. Espectros de transmitancia de las películas de CdS con diferentes tiempos de depósito.

A la energía de 2.5 eV se presenta un pico en las curvas. Este pico está bien definido en las películas de 3 y 3.5 horas, sin embargo en la película de 2.5 horas apenas se empieza a definir. En el caso de la película de 2 horas el pico no está definido. Además su curva se comporta de manera diferente, en energías menores de 2.5 eV, que el resto de las curvas. En principio estas diferencias en los espectros de transmitancia, se pueden deber a la estructura atómica de las películas. En el caso de tiempos menores indica una formación no homogénea del CdS o mayor cantidad de defectos, debidos a fronteras de grano por ejemplo. El análisis de rayos X, confirma esta hipótesis, como se ve más adelante.

2.4. Caracterización electroquímica de las películas de P3OT.

La caracterización electroquímica, en este trabajo, se realiza principalmente con el fin de obtener el potencial de ionización, PI. Este potencial se obtiene directamente de la curva corriente contra voltaje, conocida como voltamperometría.

2.4.1. Cálculo del Potencial de Ionización del P3OT.

Para calcular el valor del potencial de ionización, PI, se realiza la voltamperometría cíclica [138]. La voltamperometría, ver apéndice B, consiste básicamente, en aplicar un potencial a la muestra y obtener la corriente que circula en el circuito electroquímico. Con los datos obtenidos, se construye una gráfica de corriente contra potencial aplicado, figura 2.7.

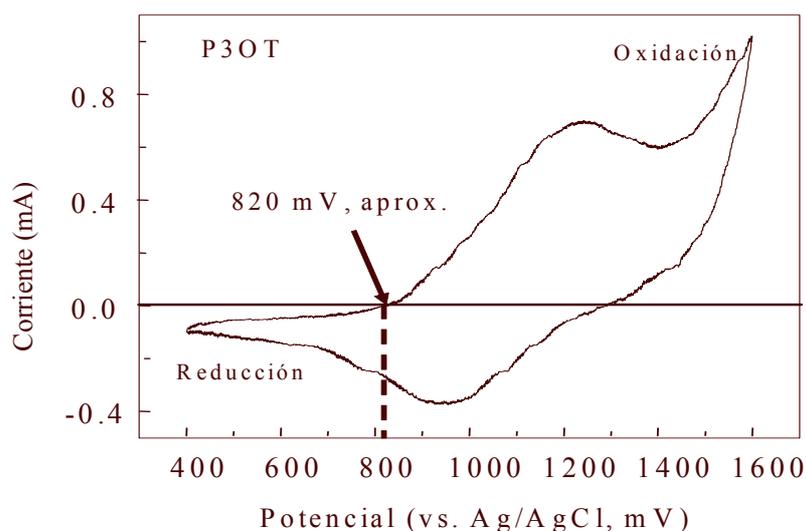


Figura 2.7. Voltamperometría cíclica para la película de P3OT.

El potencial que se gráfica, está referido al potencial del electrodo, plata / cloruro de plata (Ag / AgCl) [138 – 140]. De este gráfico se registra el valor de potencial al cuál, la película de P3OT comienza a oxidarse, en nuestro caso esto ocurre a los 0.82 V (820 mV), figura 2.7. Cuando un material se oxida, está cediendo electrones al medio en el que se encuentra, es decir pierde electrones. Los electrones que pierde, son los que se encuentran en la banda de valencia (HOMO) del material. La energía que se requiere para extraer un electrón desde el nivel HOMO, hasta el nivel de vacío, es decir fuera del material, se conoce como Potencial de Ionización, PI. El inicio de oxidación a 820 mV para el P3OT, también ha sido reportado por otros autores [77,134]. Para calcular el valor del PI, se utilizó la siguiente ecuación [75, 138 – 140]:

$$PI(\text{HOMO}) = P_{\text{SHE}} + P_{\text{ER}} + P_{\text{O}}. \quad (2.1)$$

Donde, P_{SHE} , Potencial del electrodo estándar de Hidrógeno (SHE, de las siglas en inglés Standard Hydrogen Electrode), P_{ER} , Potencial del electrodo de referencia de Ag / AgCl , 0.22 eV, con respecto a SHE [138], y P_{O} , Potencial de oxidación, 820 mV, figura 2.7. El valor de potencial del SHE está entre 4.4 – 4.6 eV [138 – 140], en este trabajo se utiliza el valor de 4.43 eV de acuerdo con Kumar et al. [139]. Sustituyendo los valores de cada potencial en (2.1), el valor de IP es de 5.47 eV. Con este valor, y con el del E_{g} óptico previamente obtenido, 1.84 eV, se puede construir el diagrama de bandas de energía planas (DBEP) para el P3OT, figura 2.8. La afinidad electrónica del material, χ , es la energía requerida para llevar un electrón desde el nivel LUMO, hasta el nivel de vacío [12,13,25]. La afinidad electrónica, χ , es la diferencia entre el IP y el E_{g} del material, 3.63 eV. La línea con puntos finos, que se ubica a aproximadamente 0.25 eV del HOMO, en el DBEP, se relaciona con la energía de activación, E_{A} , del P3OT [19,141,142], principalmente. La E_{A} , es la energía que se requiere para extraer un electrón del HOMO hacia un nivel de energía permitido entre el E_{g} . Si su valor es de 0.25 eV, quiere decir que existe un nivel de energía permitido a una distancia de 0.25 eV del HOMO.

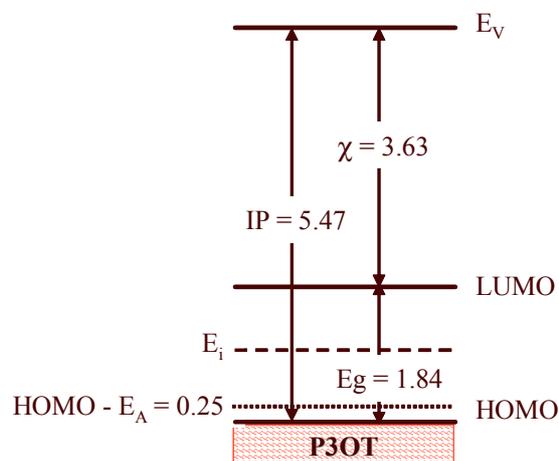


Figura 2.8. Diagrama de bandas planas de energía del P3OT, valores en eV.

Esta distancia, la cual fue asignada, corrobora el tipo de conductividad del P3OT, el cual como la mayoría de los polímeros conductores utilizados para construir dispositivos electrónicos, es tipo-p. También existe un trabajo con P3MT, donde se asume que el nivel de Fermi del P3OT se encuentra 0.3 eV arriba del máximo del HOMO, correspondiente al nivel de una banda de polarón [143].

La línea punteada en el DBEP representa el nivel intrínseco del material. Se conoce como semiconductor intrínseco el que tiene igual número de electrones y huecos libres, por lo que no presenta un tipo de conducción preferente [12,13,25]. Un material semiconductor tipo-p, es aquel que tiene exceso de huecos, el semiconductor tipo-n, tiene exceso de electrones. Conceptualmente un hueco es el espacio que estuvo ocupado por un electrón, i.e. el hueco es la ausencia de un electrón. En la manufactura de semiconductores inorgánicos, existen diferentes técnicas para cambiar el tipo de conductividad de un material, incluso de manera selectiva [5,144]. En semiconductores inorgánicos, para crear un exceso de electrones o huecos, se introducen átomos, llamados impurezas, ajenos a la red cristalina del material. Si se requiere exceso de huecos, conductividad tipo-p, se introducen impurezas, con número de valencia menor al del material a impurificar. Si se requiere exceso de electrones, conductividad tipo-n, el número

de valencia de las impurezas tiene que ser mayor [5,145]. A los materiales con un exceso de cualquier tipo de portador de carga, se les conoce como extrínsecos [5,12,13,144].

En el campo de los materiales orgánicos en general, y de los politiofenos en particular, el concepto es el mismo, material con exceso de huecos tipo-p, y con exceso de electrones tipo-n. Sin embargo la técnica para lograr el tipo de conductividad deseado, es diferente. Se mencionó previamente, que cuando un material se oxida, pierde electrones. Esta ausencia de electrones, es equivalente a la presencia de huecos. Por lo tanto un semiconductor politiofeno, en estado de oxidación, se considera tipo-p. Debido a que el estado de oxidación es el más estable, la mayoría de los politiofenos tienen conductividad tipo-p [4,8,33,62]. Sin embargo, se han reportado polímeros con conductividad tipo-n [145,146].

Con el fin de incrementar la conductividad tipo-p de las películas de P3OT se utilizaron dos técnicas: la electroquímica y la de impurificar, con FeCl_3 , la solución del P3OT con tolueno [49,128,147]. La técnica electroquímica permite llevar a la película de P3OT del estado oxidado, al reducido y viceversa, figura 2.7. Con este propósito se realiza una voltaamperometría cíclica [138], para dejar la película en estado de oxidación. Sin embargo las películas oxidadas, regresan de inmediato al estado reducido o neutro, lo cual imposibilita la utilidad de esta técnica para incrementar la conductividad tipo-p del P3OT.

La segunda técnica consiste, en que durante el proceso de agitación del polímero (durante la disolución del polvo del polímero sintetizado), se agrega FeCl_3 , como agente dopante [49,128,147]. Sin embargo, la mayoría de las películas depositadas, presentan dos problemas de tipo mecánico: consistencia polvosa, y poca adherencia al sustrato. Estos problemas mecánicos, provocan problemas de tipo eléctrico. Por ejemplo, la consistencia polvosa provoca que al momento de medir, la punta de medición dañe la película y se formen corto circuitos hacia la película de CdS. Otro problema relacionado con la consistencia polvosa, es la difusión de metales hacia la película, a temperatura ambiente. El problema de adherencia, provoca que al momento de retirar la punta de medición, la película desaparezca, por lo que no es posible medir de nueva cuenta en el mismo punto. Por estas razones, las películas con este proceso ya no fueron depositadas.

La no estabilidad de las películas de P3OT en estado oxidado, y los problemas mecánicos de las películas de P3OT + FeCl_3 , son las principales razones por las que se decide utilizar películas sin dopar, tal como se obtienen después del depósito por goteo. Este estado no dopado o neutro, se conoce como pristina [49, 127,128].

2.5. Fotorespuesta.

El circuito eléctrico para medir fotorrespuesta (FR) es muy básico, figura 2.10. Se aplica un potencial, V , entre los electrodos de contacto de la muestra, y se mide, en A , la corriente, I , que circula a través del circuito. Los valores del potencial aplicado y de la corriente medida se registran en la computadora automáticamente, por esta razón este tipo de sistemas se conocen como de adquisición automática de datos. En la computadora personal, se programa el potencial que se aplica a la muestra, V , el tiempo en oscuridad, el tiempo en iluminación, el tiempo total de la medición, y el intervalo de tiempo para obtener los datos. Los electrodos, se pintan sobre la muestra con pintura de plata, son dos líneas o puntos paralelos, separados por medio centímetro, aproximadamente.

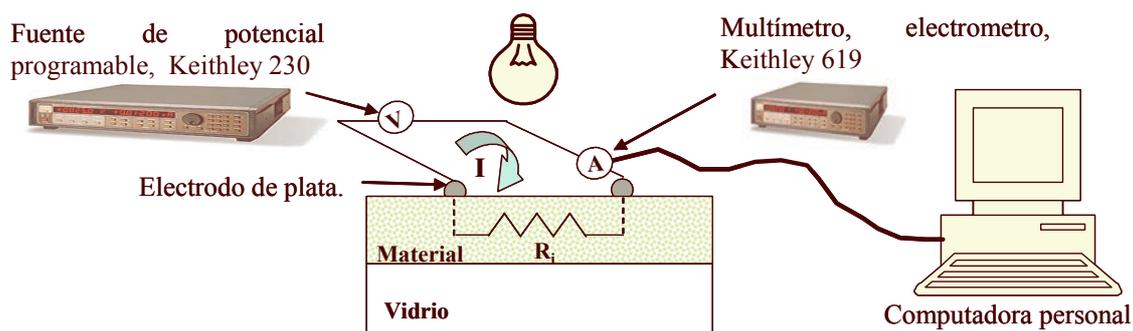


Figura 2.10. Circuito eléctrico para medir fotorrespuesta.

Se midieron películas de CdS + HgCl₂, CdS, CdSe por depósito en baño químico (CBD), y CdSe depositado por serigrafía, las figuras 2.11 (a), (b), (c) y (d), muestran los gráficos de FR de cada tipo de película respectivamente.

Con base en las gráficas corriente contra tiempo, I vs t , es posible estimar el total de la carga generada durante la iluminación de las películas utilizando la ecuación, [136].

$$Q = \int I(t) dt \quad (2.2)$$

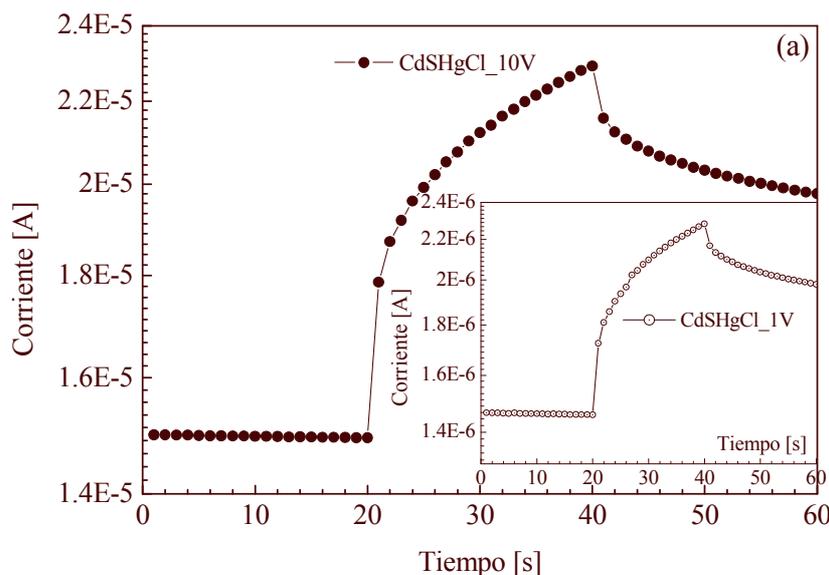
Donde, Q es la carga generada, $I(t)$, es la corriente medida en función del tiempo, dt , es el diferencial del tiempo.

Se calcula el área bajo las curvas, figura 2.11, tanto en oscuridad como en iluminación. A la carga obtenida durante iluminación se le resta la carga obtenida durante oscuridad, y el resultado es la carga generada,

$$QG = QI - QD \quad (2.3)$$

QG , carga generada, QI , carga en iluminación, y QD , carga en oscuridad.

La corriente que se genera a 10 V es mayor que la que se genera a 1 V, figura 2.11, debido a que el campo eléctrico aplicado externamente es mayor. La energía para separar los pares electrón-hueco generados es mayor, por tanto la generación de carga debe ser mayor a 10 que a 1 V, figuras 2.11, 2.12.



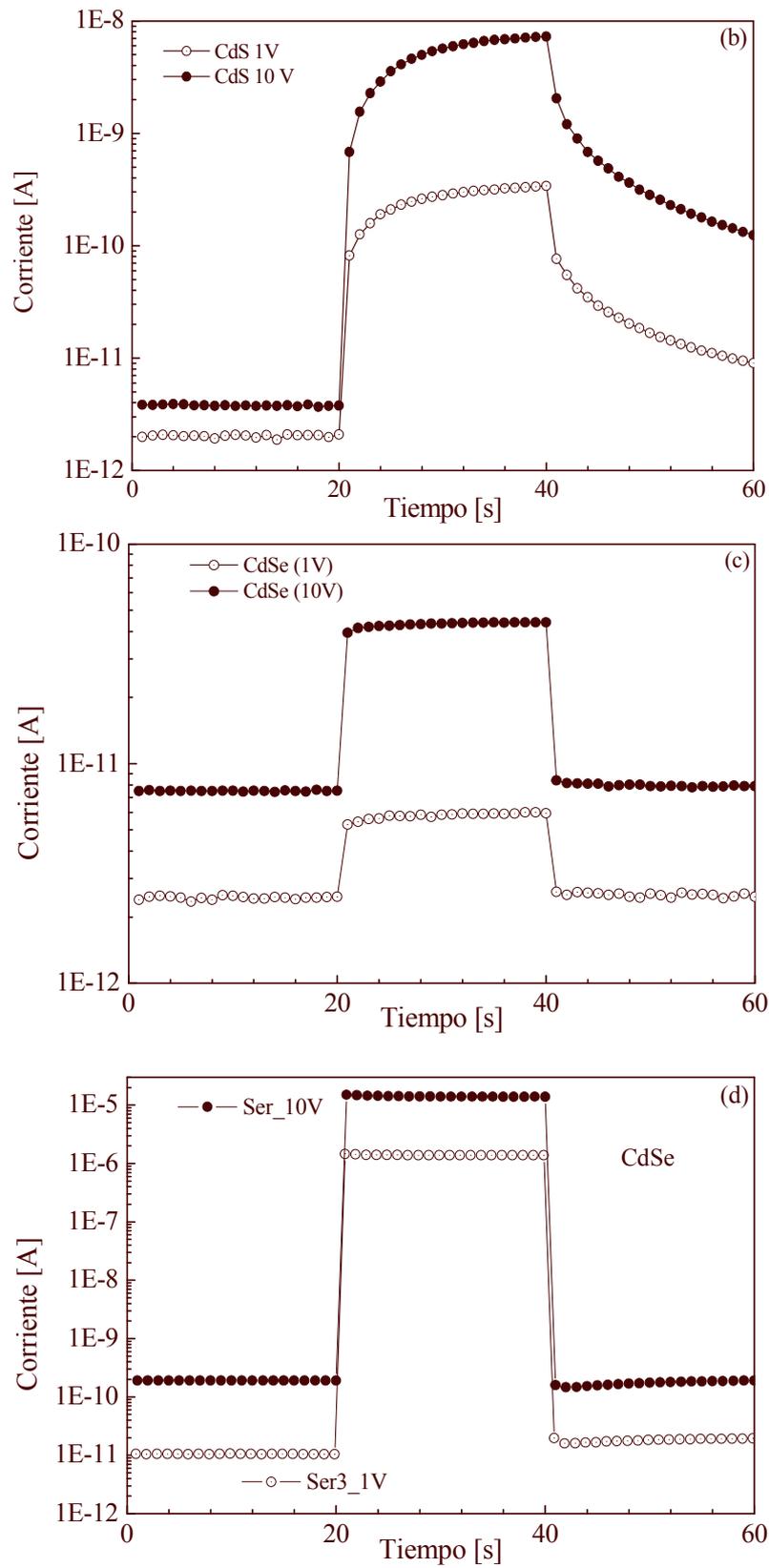


Figura 2.11. Fotorespuesta de las películas depositadas, (a) CdS +HgCl₂, (b) CdS, (c) CdSe, (d) CdSe serigrafía.

De la figura 2.11 y 2.12, se pueden establecer los siguientes hechos:

Películas de CdS

- Las películas de CdS + HgCl₂, son las que tienen mayor nivel de corriente.
- En las películas de CdS + HgCl₂, la generación de carga después de la iluminación es casi nula.
- Presentan, con y sin HgCl₂, un paulatino incremento de corriente, es decir no abrupto, al iluminarlas.
- La corriente decae de manera exponencial, al momento de quitar la iluminación.
- Después de quitar la iluminación, la corriente no cae al mismo nivel que presentaba en condiciones de oscuridad.
- Tienen mayor generación de carga que las películas de CdSe depositadas por CBD.
- La corriente que circula a través de ellas es mayor que la de las películas de CdSe depositadas por CBD.

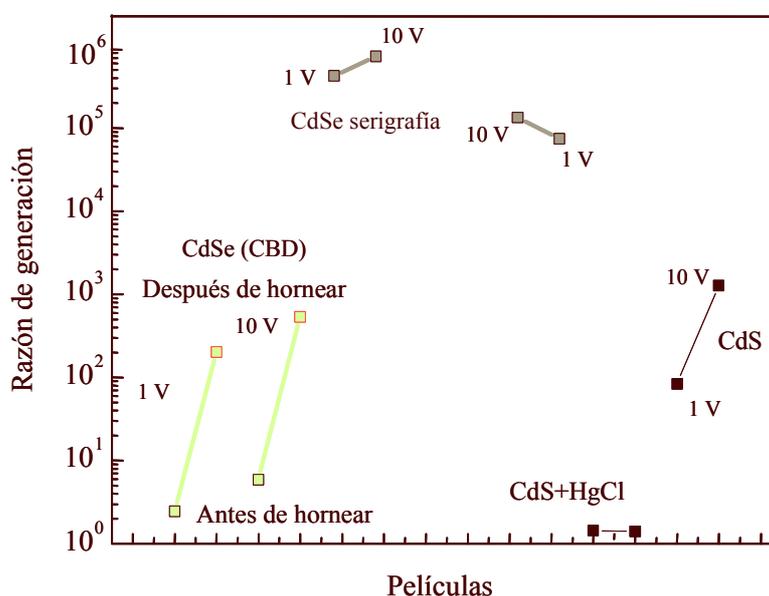


Figura 2.12. Carga generada en las películas depositadas.

Películas de CdSe

- La corriente incrementa abruptamente al momento de iluminar la muestra.
- La corriente decae abruptamente, hasta el nivel de condiciones de oscuridad, al momento de quitar la iluminación.
- Las películas depositadas por serigrafía son las que tienen mayor número de carga generada con la luz. Tienen mayor foto respuesta, esto coincide con lo reportado [125,126].
- El horneado de las películas de CdSe (CBD) incrementa en dos órdenes de magnitud la generación de carga.

Las películas de P3OT no presentaron foto respuesta, y el nivel de corriente es del orden de los pico Amperes, 10^{-12} A.

2.6. Tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos, thermal annealing (TA) en inglés, se utilizan en la fabricación de dispositivos electrónicos principalmente con dos propósitos:

- Para reducir daños o defectos en los materiales, producidos durante la obtención de los mismos, o durante el proceso de fabricación de los dispositivos electrónicos [5,130,144].
- Para optimizar el contacto mecánico y eléctrico entre el metal y el semiconductor.

Reducir o eliminar daños o defectos en el material, impacta en el desempeño eléctrico de los dispositivos. Estos daños incrementan la llamada corriente de fuga [12], la cual en el caso de dispositivos PV y detectores de señal es necesario tenga un nivel bajo. Tomozawa et al. reportan que el TA sobre películas de P3OT a 140 °C, reduce significativamente la corriente de fuga en los diodos construidos [141]. Por ejemplo, la conductividad del P3OT se puede incrementar hasta en 5 ordenes de magnitud si la temperatura de horneado cambia de 100 a 200 °C [148]. Sin embargo, no se recomiendan temperaturas mayores de 100 °C, con base en el deterioro de las propiedades ópticas y la morfología de las películas. Por otro lado, cuando se realiza un TA, el metal tiende a difundirse hacia el semiconductor en el área de interfase del metal y el semiconductor. [5,12,149,150]. En la interfase se forman mezclas de ambos materiales, por ejemplo, en el caso del silicio estas mezclas se llaman siliciuros [150]. Esta difusión mejora la adherencia mecánica y puede modificar el comportamiento eléctrico del contacto entre el metal y el semiconductor.

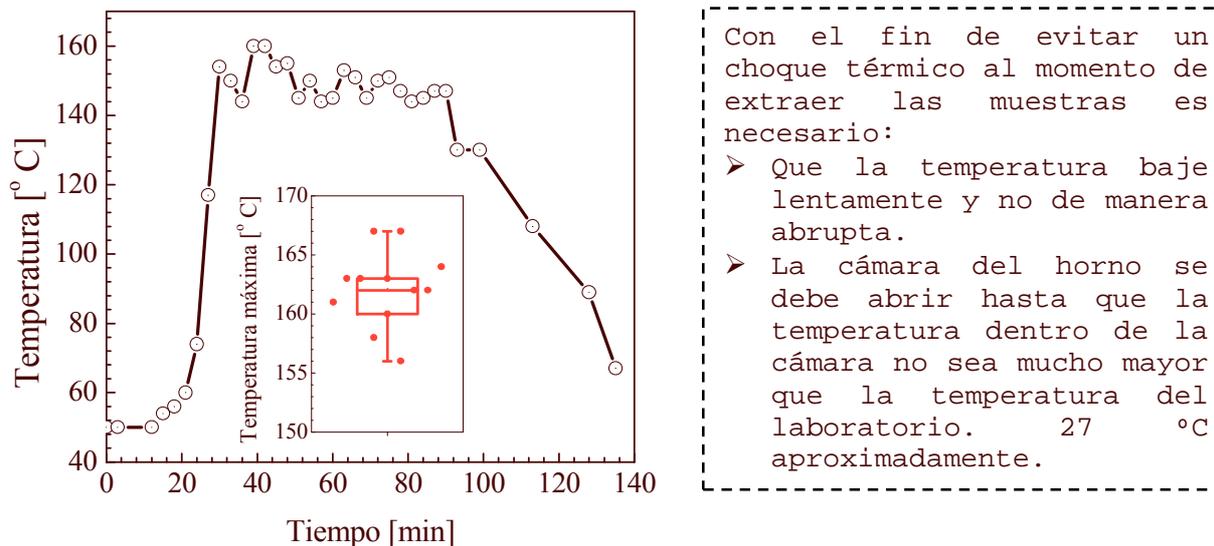
Los TA resultan benéficos para el desempeño eléctrico de los dispositivos electrónicos. Sin embargo, es muy importante definir la temperatura del TA, para evitar que estos perjudiquen ese desempeño. Para definirla, se tienen que tomar en cuenta las características mecánicas de los materiales a utilizar, por ejemplo, su temperatura de fusión, el diagrama de fases interactuando con otro material [5], etc. Por ejemplo, en el caso de los politiofenos, existe el punto de transición vítrea [33], en el cuál el polímero se cristaliza completamente y pierde sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas. Existen estudios de las características, morfológicas, ópticas, eléctricas, FTIR (Fourier transform infrared), y de difracción de Rayos-X, del P3OT [145,148,151]. En la tabla 2.IV se muestran algunas temperaturas de TA reportadas en la literatura.

Tabla 2.IV.

Autores [ref]	Temperatura [° C]
Tomozawa et al. [141]	140
Singh [148]	150
Aasmundtveit et al.[151,152]	120,165
Videlot et al. [71]	150
Cugola et al. [103]	120
Gomes et al. [153]	90
Kim et al. [51]	140
Nosotros	150

En estos trabajos se mencionan temperaturas críticas, por ejemplo, Sing et al. reportan que a más de 150 °C, las películas cambian drásticamente sus propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas [148], Aasmundtveit et al. reportan 165 °C como la temperatura a la que se funde el P3OT [151]. La temperatura del TA se eligió en 150 °C, con base en la temperatura de fusión únicamente. Se utilizó un horno con vacío que permite hornear en ambiente controlado de nitrógeno, con el fin de reducir el nivel de humedad dentro del horno. Sin embargo, existe un inconveniente, el control de

la temperatura no es exacto, y existen variaciones alrededor de la temperatura a hornear, figura 2.13. Se puede observar una oscilación entre 130 °C y 160 °C, oscilación que no rebasa la temperatura de fusión reportada [151]. Sin embargo en algunos casos la temperatura si excedió los 165 °C, recuadro figura 2.13. La temperatura promedio de los TA's, es de 162 °C, valor que está 12 °C arriba de la temperatura que elegimos, 150 °C. Para evitar este problema, es necesario hacer el TA en un horno con mejor control de temperatura. Posterior a este tiempo, se apaga el horno y viene el tiempo de enfriamiento de la muestra.



Con el fin de evitar un choque térmico al momento de extraer las muestras es necesario:

- Que la temperatura baje lentamente y no de manera abrupta.
- La cámara del horno se debe abrir hasta que la temperatura dentro de la cámara no sea mucho mayor que la temperatura del laboratorio. 27 °C aproximadamente.

Figura 2.13. Temperatura de tratamiento térmico vs. tiempo.

Si la muestra es expuesta a un choque térmico puede afectar las propiedades mecánicas, físicas y eléctricas de la muestra, revirtiendo el efecto del TA.

2.7. Rayos - X

El análisis de rayos X se realiza con el equipo de difracción de rayos-X, Rigaku modelo DMAX 2000. El modo de medición es el utilizado para películas delgadas utilizando un ángulo de 0.3 °, con el fin de evitar que la radiación pase por el substrato o por la película soporte según sea el caso. El haz de electrones del equipo de difracción utilizado, tiene una longitud de onda de 1.542 Å, correspondiente a un objetivo de cobre. Se analizan películas de P3OT y CdS solamente.

2.7.1. Rayos-X P3OT.

Es conocido que las películas de P3OT depositadas por goteo o por “spin coating”, no son totalmente amorfas, como en el caso de los polvos. En forma de película el P3OT, y los politiofenos en general, son parcialmente cristalinos y parcialmente amorfos [151]. En las zonas parcialmente cristalinas las cadenas tienden a agruparse de dos maneras diferentes. En la primera, las cadenas se agrupan una encima de la otra, figura 2.14 (a). Este agrupamiento define uno de los tres ejes de orientación de las cadenas, eje-a, figura 2.14, el cual es la distancia que separa las cadenas principales del material, dentro de un mismo plano, o lámina. De esta manera, se forman planos bidimensionales (en inglés llamados “lamella”, lámina delgada o malla). Estos planos se agrupan uno detrás del otro, este es el segundo agrupamiento de las cadenas, figura 2.14. Haciendo una similitud con el mundo macroscópico, es como acomodar un producto en “camas” y estibarlas de manera horizontal o vertical. Este segundo agrupamiento define el eje-b, el cuál es

la distancia entre dos planos bidimensionales, o mallas de cadenas de politiofeno. El tercer eje de orientación, eje-c, es la longitud de repetición a lo largo de las cadenas principales. Los planos o mallas, se orientan con respecto al sustrato donde se deposita del material, perpendicular, figura 2.14 (a), o paralelamente, figura 2.14 (b). De esta manera, las cadenas están orientadas entre sí, y también con respecto al sustrato o a la dirección de agrupamiento de las mismas [57, 151, 154 – 158].

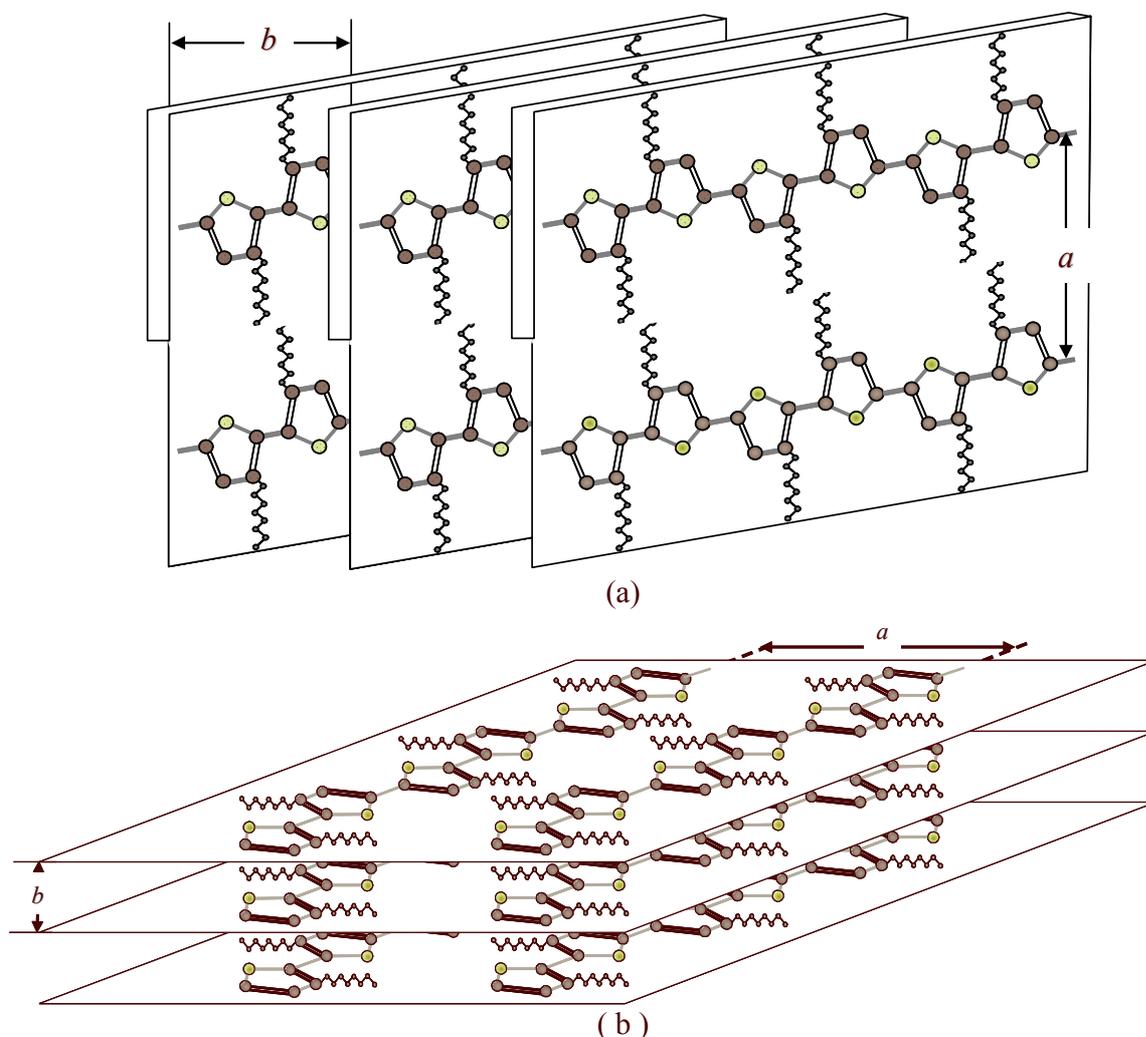


Figura 2.14. Ejes de orientación de las cadenas del P3OT [58].

En el análisis de difractogramas de rayos-X de películas de P3OT es importante conocer los ejes definidos anteriormente, ya que permiten deducir la manera en que las cadenas principales de polímeros están orientadas con respecto al sustrato. En la tabla 2.V, se muestran los valores del ángulo 2θ , el plano relacionado y los valores para los diferentes ejes de orientación. De acuerdo a lo reportado en la literatura, los planos $(h\ 0\ 0)$ están asociados con la dirección de los cristales a lo largo de las cadenas laterales de los politiofenos; sus picos aparecen en la región del difractograma donde $2\theta < 20^\circ$. En el caso de los planos $(0\ k\ 0)$ se asocian con el apilamiento de las cadenas principales, y sus picos aparecen donde $2\theta > 20^\circ$ [151, 153]. En este trabajo, el análisis de los difractogramas de rayos-X, se realiza a dos tipos de película de P3OT, películas

sin hornear, línea punteada figura 2.15, y películas con TA de 1 hora a 150°C aproximadamente, línea continua figura 2.15.

Tabla 2.V

Autores [ref]	Ángulo 2θ	Plano	Eje a [Å]	Eje b [Å]	Eje c [Å]
Prosa et al. [154]	23.4	(h 2 0)	--	3.8	7.7
Prosa et al. [154]	20.5	(h 2 0)	--	4.3	7.7
Prosa et al. [155]	24	(0 1 2)	15.3	3.8	8.07
Aasmundveit et al. [151,152]	22,24	(0 1 0)	20.4	3.7	--
Tobias et al. [158]	23 – 25	--	20.1	3.8	3.8

En el difractograma de la película sin hornear no aparecen picos, lo cual indica la ausencia de comportamiento cristalino. En el difractograma de la película horneada aparecen algunos picos, indicando comportamiento cristalino en la película. Las líneas verticales en la figura 2.16 corresponden a la carta PDF#49-1977 del P3OT de la biblioteca del equipo de rayos-X.

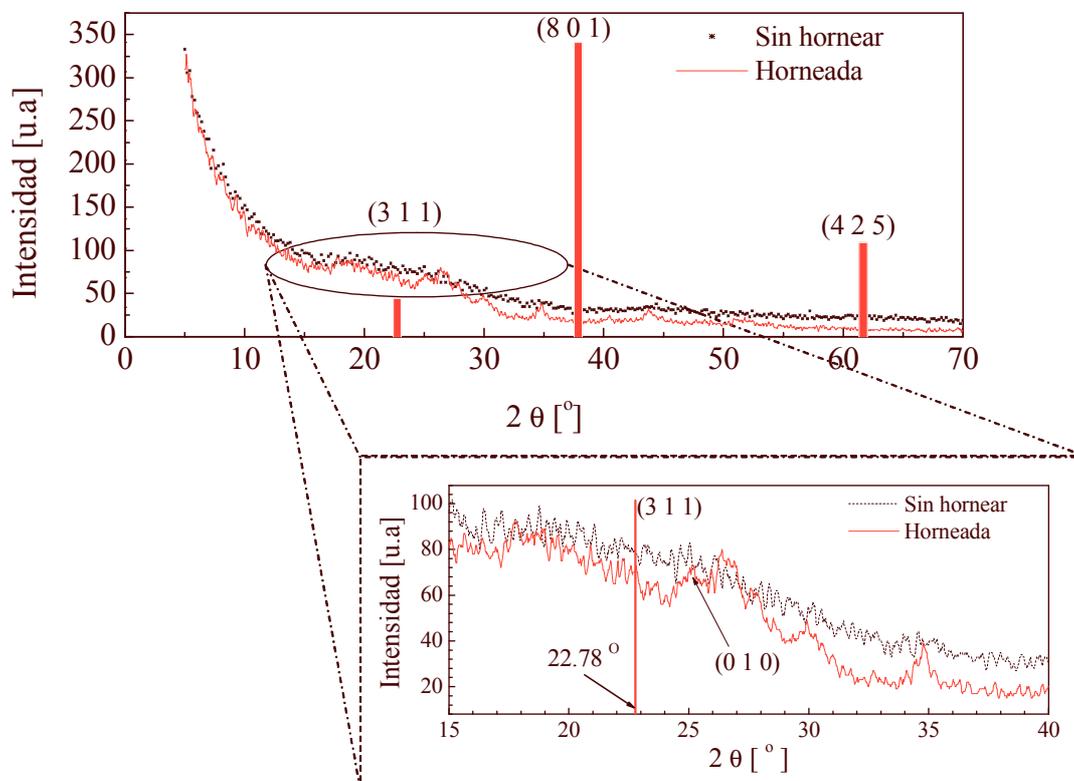


Figura 2.15. X-RD para película de P3OT horneada y sin hornear.

Se realiza un acercamiento a la zona para 2θ entre 15 y 40°. En estos valores de 2θ , existen otros picos relacionados con planos cristalinos documentados en la literatura [51,57,145,153,155,157]. Alrededor de los 25° existe un pico no muy agudo, que se relaciona con el plano cristalográfico con orientación (0 1 0) [57,145,152]. Este pico es asociado con el acoplamiento de las cadenas principales del politiofeno [151].

Los difractogramas de la figura 2.15, corresponden a películas de P3OT depositadas sobre películas de CdS. Por lo tanto se comparan los difractogramas obtenidos para el P3OT, con el difractograma de la carta, PDF#41-1049, correspondiente al CdS cristalino, figura 2.16. La

comparación se realiza, con el fin de discernir correctamente si los picos pertenecen al material P3OT o al CdS. Los picos que están en 24.8, 26.5 y 28.2 ° corresponden a los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) del material CdS, respectivamente. En esta zona, los picos en los difractogramas de la película horneada de P3OT y la de CdS tienen ángulos similares aunque no coinciden totalmente. Sin embargo en la película de P3OT sin hornear estos picos no aparecen.

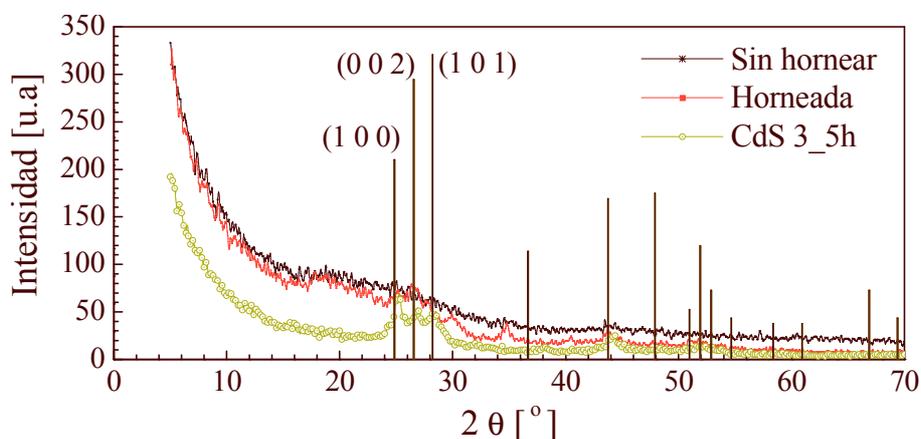


Figura 2.16. X-RD para película de P3OT horneada y sin hornear, y película de CdS.

Además, en el difractograma de la película horneada aparecen más picos en otros ángulos que no coinciden con los del CdS, por ejemplo en 30, 34 y 40.4°.

Con base en esta información obtenida en los difractogramas de rayos X, se tomaron fotos de las películas horneadas y sin hornear para observar, si era posible, a nivel de microscopio óptico las posibles diferencias entre estas películas. En la figura 2.17 se muestran fotos de estructuras horneadas y sin hornear.

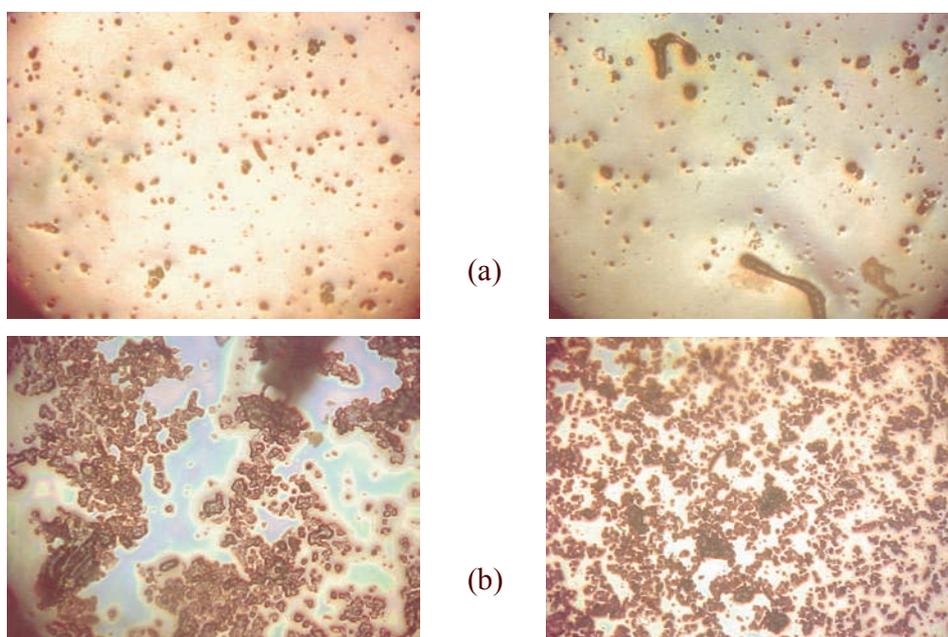


Figura 2.17. Fotografías bajo microscopio óptico de películas de P3OT sin hornear, (a) y horneadas, (b). La zona clara corresponde a la película de CdS.

Es posible concluir con base en los difractogramas de rayos X y de las fotos mostradas en la figura 2.17, que el horneado de las películas modifica la morfología y el ordenamiento molecular de las mismas. Es posible establecer que las películas horneadas, tienden a formar estructuras cristalinas.

2.7.2. Rayos-X CdS.

Como ya se mencionó anteriormente se depositaron películas de CdS, con diferentes tiempos. Se obtuvieron los difractogramas de rayos-X para las películas con 1, 1.5, 2, 2.5, 3, y 3.5 horas de depósito, figura 2.18.

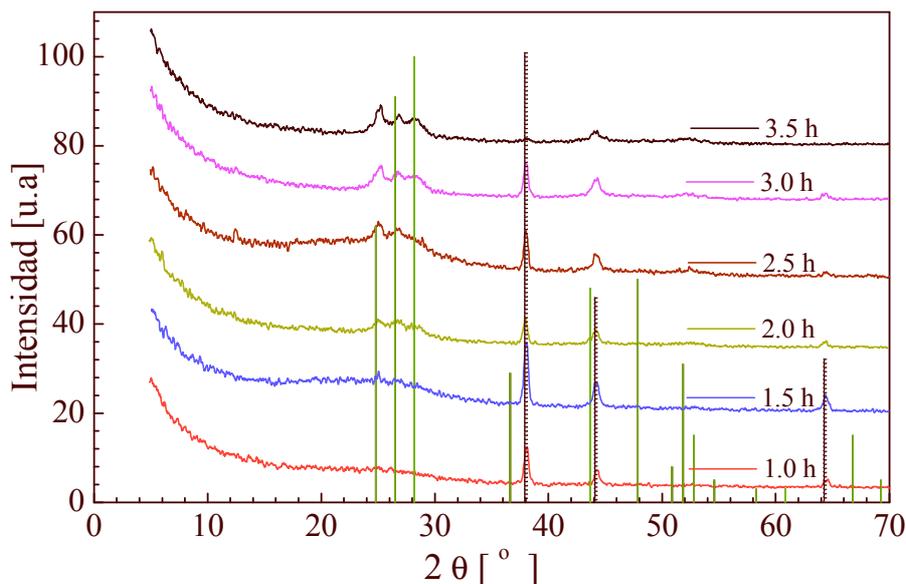


Figura 2.18. Difractogramas de rayos X para películas de CdS con diferentes tiempos de depósito.

El tiempo normal es de 3.5 horas, y todas las películas están depositadas sobre vidrio conductor. Las líneas verticales continúas pertenecen a los datos de la carta PDF#41-1049, que corresponde a material CdS, figura 2.18. Se identifican tres picos principales del CdS, a 24.9, 26.2 y 28.1° aproximadamente. Existen otros picos a 38.2, 44.3 y 64.4°, los cuales tienden a desaparecer a medida que el tiempo de depósito se incrementa. De hecho en la película de 3.5 horas estos picos no aparecen. Indicando con esto que el indicio de la plata es casi eliminado con este tiempo de depósito. Los picos que están entre 24 y 30° incrementan su intensidad con el incremento en el tiempo de depósito, mientras que el pico a 38.2°, casi desaparece a 3.5 horas.

2.8. Películas de Oro sobre vidrio.

El vidrio conductor que se utiliza en el desarrollo de este trabajo, es comprado a Delta Technologies, USA. Sin embargo, con el fin de tener un material con función de trabajo mayor que la del ITO, para incrementar la colección de huecos, se prepara un vidrio conductor. Se deposita sobre un sustrato de vidrio, una película muy delgada de oro. Las películas depositadas de oro, deben igualar las características de transmitancia y resistividad de la película de ITO. Es también importante la homogeneidad de estos dos parámetros en toda la película depositada.

2.8.1. Transmitancia de las películas de Oro sobre vidrio.

Las películas de oro se depositaron por la técnica “sputtering”. La comparación entre el porcentaje de transmitancia de las películas de oro y la de ITO se presenta en la figura 2.19. Los substratos con películas de 25 y 44 nm de oro, tienen similar porcentaje de transmitancia. Sin embargo es aproximadamente 40 % menor en promedio que el del substrato con ITO. Además de esta diferencia en porcentaje de transmitancia, las películas de oro tienen otro problema, no son uniformes. El espesor de las películas varía considerablemente, hay zonas delgadas y gruesas que a simple vista se pueden apreciar. El problema de uniformidad se debe a un problema técnico con el equipo de depósito y no está relacionado con la técnica de “sputtering”, la cual es la más utilizada para depositar películas delgadas, del orden de los nanómetros, de metal. El porcentaje que se presenta en la figura 2.19 pertenece a las zonas delgadas de las películas.

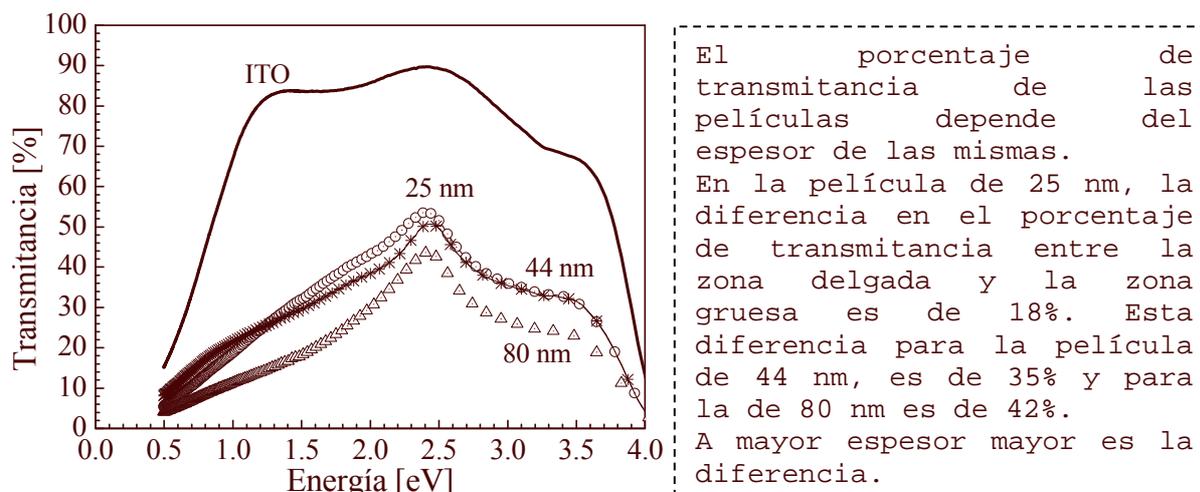


Figura 2.19. Espectros de transmitancia de las películas de oro con diferentes espesores.

La no uniformidad del espesor de la película de oro, impacta la característica conductiva de la misma.

2.8.2. Resistividad de las películas de Oro sobre vidrio.

Se midió la resistencia en las diferentes zonas de las películas, con un medidor de voltage, no se emplea el medidor de cuatro puntas. Los resultados de estas mediciones se presentan en la figura 2.20. Se muestra la comparación con la película de ITO. Las zonas con menor resistencia corresponden con las zonas más gruesas de la película. Existe una relación entre la transparencia y la resistencia de la película de oro., i.e. las películas más gruesas son más conductoras. Este compromiso ha sido estudiado y se encuentra documentado en la literatura [26,150]. Para encontrar un nivel óptimo entre ambas propiedades físicas de las películas de oro es necesario realizar un diseño de experimentos, en nuestro caso no se realizó. Con base en los resultados obtenidos de las películas se decidió utilizar la película de 25 nm, i.e. se decidió sacrificar conductividad por transmitancia.

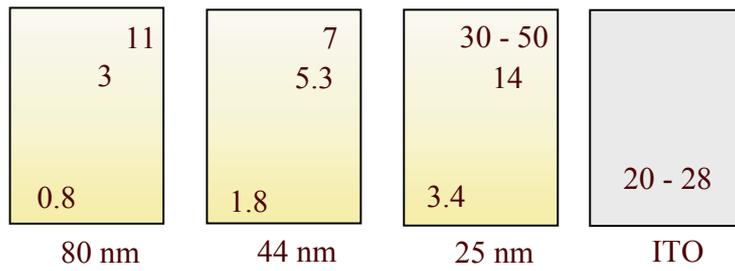


Figura 2.20. Mapeo de resistencia de las películas de oro con diferentes espesores, las unidades están en Ohms

El ITO tienen mayor porcentaje de transmitancia, su conductividad es más homogénea, i.e. sus características de transmitancia y conductividad son mejores para ser utilizado como película conductora y transparente.

Capítulo 3. Contactos Metal-semiconductor, M – S.

Los contactos M – S, son una parte imprescindible en cualquier dispositivo electrónico. El metal puede tomar dos importantes papeles en la estructura del dispositivo, puede formar parte de la unión principal, o puede ser el electrodo de contacto. Cuando un metal y un semiconductor se ponen en contacto íntimo, debido a la diferencia entre las funciones de trabajo de ambos materiales, en la interfase se crea una barrera, ϕ_B [12,13,23,144,150]. Esta barrera, se opone al flujo de los portadores de carga libres, electrones y huecos, desde un material al otro. Dependiendo de la altura de la barrera, dos comportamientos eléctricos son típicamente identificados:

<p>Comportamiento óhmico:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Altura de la barrera igual a cero o negativa [12,23]. ○ Estado de resistencia mínima en la interfase M – S. ○ Los pcl pueden fluir desde o hacia el semiconductor. 	<p>Comportamiento rectificador:</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Altura de la barrera positiva y diferente de cero. ○ Estado de alta resistencia para el flujo de los pcl. Les permite viajar libremente en una dirección, pero no en sentido contrario de la misma.
--	--

En la fabricación de dispositivos electrónicos, si el metal es utilizado como electrodo de contacto, es necesario el contacto M – S tenga comportamiento óhmico; en este caso el metal es el puente de conexión del dispositivo con el circuito eléctrico o electrónico externo. Mientras que, cuando el metal forma parte de la unión principal en la estructura del dispositivo, es necesario que el contacto M – S, tenga comportamiento rectificador.

3.1. Depósito de metales.

Para el depósito de metales se utilizaron técnicas sencillas y de uso común, las cuales están enlistadas en las Tablas 1.I y 1.II. La pintura de plata se utilizó para obtener la FR de las películas. No es recomendable depositar metales con esta técnica para fabricar dispositivos electrónicos, de hecho en la industria no se utiliza. Esto es debido a que se tiene un control nulo del espesor de la película de metal así como de la uniformidad de la misma. Las técnicas más utilizadas son la evaporación de metales y el depósito por "sputtering", siendo esta última la que permite tener un mejor control sobre espesor y uniformidad de las películas de metal depositadas. Es conveniente aclarar que el cobre no fue depositado, la punta de medición es de alambre de cobre, entonces al poner la punta en contacto con el semiconductor, se forma un contacto Cobre-semiconductor, la principal desventaja de realizar esto es que el área de contacto es muy pequeña comparada con la que se tiene al depositar una película.

3.2. Contactos Metal / P3OT.

La teoría sobre los contactos M – S se conoce como teoría Schottky, en honor al físico alemán Walter H. Schottky que fue quien la desarrolló. Esta teoría establece como estimar el valor de la altura de la barrera en un contacto M – S, y las condiciones, ideales, en que se forma un contacto óhmico o rectificador. Con base en la teoría Schottky [12,23], para semiconductores tipo-p, si $\phi_m < \phi_s$ (La función de trabajo del metal, ϕ_m , es menor que la función de trabajo del semiconductor, ϕ_s), el contacto deber ser rectificador. En caso contrario, $\phi_m > \phi_s$, el contacto debe ser óhmico. La

teoría también establece, que si la altura de la barrera es mayor que 0.6 eV, el contacto debe ser rectificador. El valor de la altura de la barrera se puede calcular, en ausencia de estados interfaciales y para semiconductores tipo-p, con [12],

$$\phi_B = Eg - q(\phi_m - \chi) \tag{3.1}$$

ϕ_B , es la altura de la barrera, Eg , el ancho de banda prohibido, χ es la afinidad electrónica del semiconductor [12,22,23]. Los metales en las HJ's propuestas en este trabajo, se utilizan como electrodos de contacto. Se propone el ITO, la plata, Ag, el aluminio, Al, y el oro, Au. Se analiza el cobre, Cu, debido a que es el material con el que esta hecho la punta de medición, y algunas mediciones se realizan colocando la punta directamente sobre la película. Con la información de la tabla 3.I y el cálculo de la altura de la barrera se puede establecer que:

ITO o Cu / P3OT:  $\phi_B = 0.52$ eV.  $\phi_m < \phi_s$.  Debe ser rectificador.	Ag o Al / P3OT:  $\phi_B = 1.02$ eV.  $\phi_m < \phi_s$.  Deber ser rectificador.	Au / P3OT:  $\phi_B = 0.12$ eV.  $\phi_m > \phi_s$.  Debe ser óhmico.
--	--	--

El Cu, y el Al, tienen función de trabajo similar a la del ITO y Plata respectivamente, de manera que la altura de la barrera del contacto con el P3OT, es similar. La ecuación 3.1 es útil para determinar que tipo de contacto se espera forme un metal con un semiconductor, sin embargo es un caso ideal. No toma en cuenta factores como los estados interfaciales, la reacción química del metal con el semiconductor en la interfase de ambos, etc. Estos factores pueden influir de tal manera que incluso dos metales de similar función de trabajo formen contactos con comportamiento eléctrico muy diferente. Para el contacto ITO o Cu / P3OT, la altura de la barrera está muy cerca del valor límite de 0.6 eV, por esta razón, Vardahan et al. [75], reportan un contacto casi óhmico entre el P3OT y el Cu. Para el ITO el valor de ϕ_m , más reportado es 4.7 eV [2], sin embargo este valor puede variar, de un fabricante a otro, entre lotes del mismo fabricante, y también se ha demostrado que el tratamiento de limpieza, impacta significativamente el valor de la función de trabajo, y la rugosidad de la superficie del ITO, entre otros parámetros [24,159]. Entonces, en ocasiones el valor calculado de ϕ_B , puede diferir del estimado experimentalmente. Diferentes contactos M – S se han formado con los politiofenos P3OT y P3MT, de similar ancho de banda óptico. La tabla 3.I, muestra algunos de ellos especificando el tipo de contacto que se encontró de manera experimental [56,60,130,143,145,160].

Tabla 3.I

Metal	ϕ_m [eV]	Semiconductor	ϕ_s [eV]	ϕ_B [eV]	Tipo de contacto
Indio	4.1	P3MT	5	1.2	Rectificador
Plata	4.3	P3MT	5	1	Rectificador
Tungsteno	4.6	P3MT	5	0.7	Rectificador
Silicio-p	4.9	P3OT	5	$V_{bi} = 0.3, 0.22$	Rectificador
Niquel	5.3	P3OT	5	0	Óhmico
Zinc	4.5	P3OT	5	0.8	Rectificador
Cobre	4.8	P3OT	5	0.5	Óhmico
ITO	4.7	P3MT,P3OT	5	0.6	Óhmico
Aluminio	4.2	P3MT,P3OT	5	1.1	Rectificador
Oro	5.1	P3MT,P3OT	5	0.2	Óhmico
Platino	5.4	P3MT,P3OT	5	-0.1	Óhmico

En los datos experimentales se observa que el P3OT forma contacto óhmico con el ITO, el cobre, el oro, y rectificador con el aluminio y la plata.

3.2.1. DBEP contacto Metal / P3OT.

El DBEP (Diagrama de Bandas de Energía Planas), se utiliza para analizar el comportamiento ideal, de las bandas de energía en la interfase de los materiales. El DBEP, figura 3.1, complementa el análisis anterior, y permite observar el comportamiento de las bandas de energía en la interfase, y con base en ello determinar que tipo de contacto se espera.

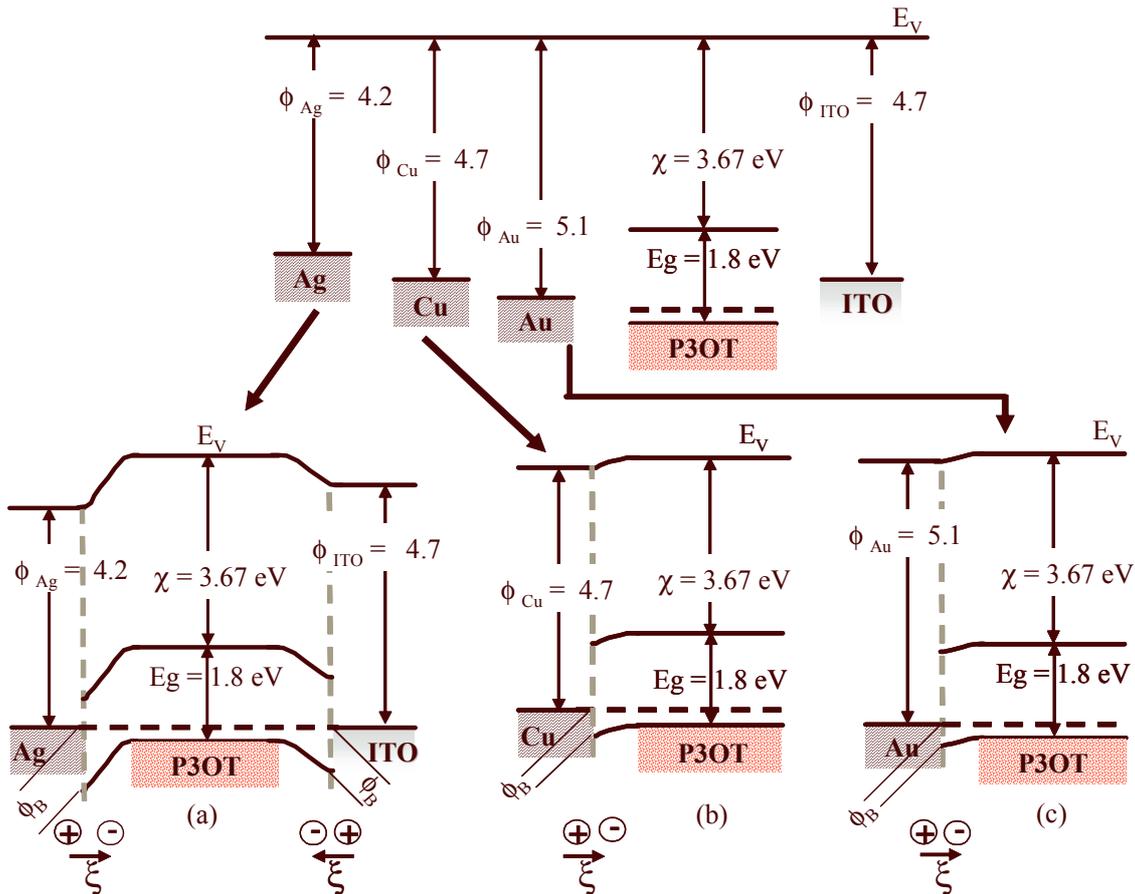


Figura 3.1. Contactos Metal / P3OT.

El doblamiento de bandas en la interfase Ag / P3OT, figura 3.1 (a), establece una barrera para que los portadores mayoritarios, huecos en este caso, viajen de la plata hacia el P3OT. Por lo tanto se espera un comportamiento rectificador en la interfase Ag / P3OT. En la interfase ITO / P3OT, figura 3.1 (a), el doblamiento de las bandas no es muy pronunciado, por lo que se espera el contacto sea óhmico o casi óhmico. Siguiendo la misma línea de análisis, la interfase Cu / P3OT, figura 3.1 (b), deber tener comportamiento óhmico, o casi óhmico. La interfase Au / P3OT debe tener comportamiento óhmico, figura 3.1 (c). Este análisis corrobora lo esperado de acuerdo con la ecuación 3.1. Los comportamientos eléctricos, esperados con base en la teoría y en el DBEP, coinciden con lo reportado en la literatura, tabla 3.I. En cada una de las interfaces, se señala la dirección del campo eléctrico interconstruido, ξ . La dirección del campo eléctrico es de la carga positiva hacia la carga negativa [136]. Los electrones viajan en dirección contraria a ξ , y los huecos en la dirección de este. Por lo tanto en las interfaces Ag / P3OT, Cu / P3OT y Au /

P3OT, los huecos, debido a la fuerza de ξ , viajarán de la plata hacia el P3OT, y los electrones lo harán en dirección contraria. Sin embargo, la barrera, ϕ_B , se opone a que el flujo de huecos se de en la dirección de ξ establecida. En la interfase ITO / P3OT, los huecos, debido a la fuerza de ξ , viajarán del ITO hacia el P3OT. Sin embargo, existe la barrera ϕ_B , que se opone a este flujo. Es decir si el campo eléctrico tiene la intensidad suficiente, los huecos no verán la barrera ϕ_B , y podrán viajar hacia el P3OT.

3.2.1. Caracterización eléctrica, curvas I-V, Metal / P3OT.

La caracterización eléctrica consiste en aplicar un potencial, V, a la muestra, y medir la corriente, I, que circula por el circuito de medición, figura 3.2. Los potenciales aplicados, son programados en la computadora, y los datos de corriente obtenidos por el medidor de corriente, A, se registran automáticamente. El sistema de medición es un circuito en serie, muy sencillo, en el que el elemento resistivo es la muestra bajo medición. Con los datos de potencial aplicado y corriente medida, se construye un gráfico corriente, I, contra potencial eléctrico, V, conocido comúnmente como curva I – V, en este trabajo también se refiere a él como trazo.

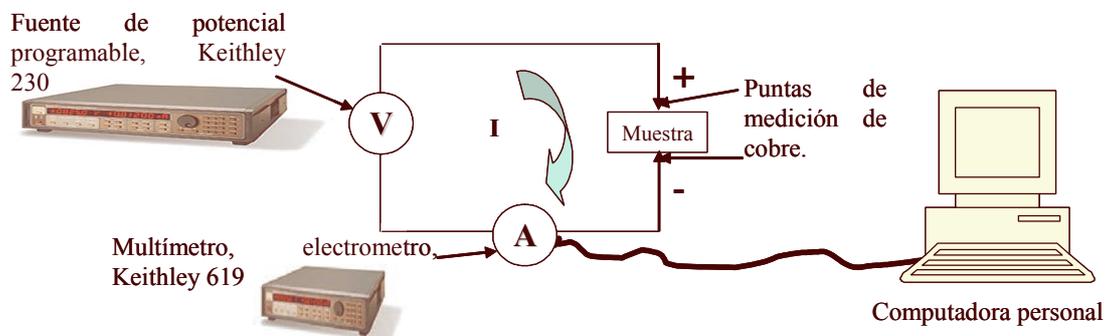


Figura 3.2. Sistema de adquisición automática de datos.

Existen dos puntos importantes a definir y tener en cuenta durante las mediciones y el análisis de las curvas I – V:

- El primero tiene que ver con la punta en que se aplica el potencial programado. En el sistema de medición las bases de las puntas están marcadas con un signo positivo (+), y uno negativo (-). El signo positivo indica que en esa punta se está aplicando el potencial programado, la otra punta es la de referencia [136,137]. En la figura 3.3 se ilustra este punto, la flecha dentro del circuito indica el sentido convencional de la corriente [136,137].

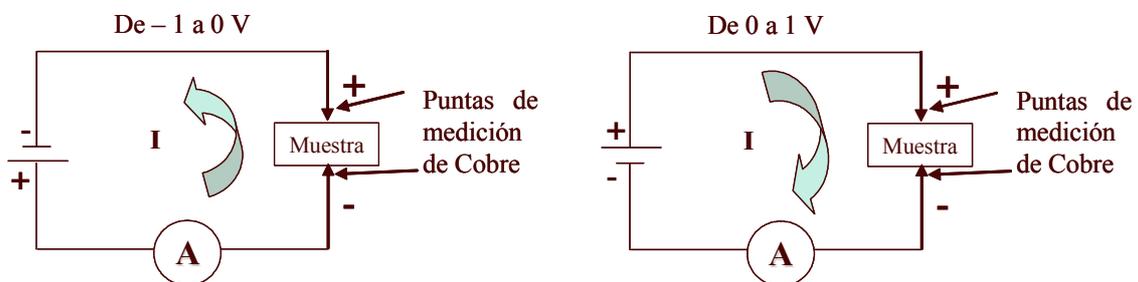


Figura 3.3 Configuración del circuito para diferentes polarizaciones.

- El segundo punto, es el tipo de polarización producido por el potencial aplicado en la punta positiva. En dispositivos electrónicos en general, existen dos tipos de polarizaciones, la

directa y la inversa. Si al material tipo-p se le aplica un potencial negativo, se dice entonces que está inversamente polarizado, de -2500 a 0 mV, figura 3.4. La polarización directa es el caso contrario, de 0 a 1000 mV, figura 3.4 [12,23,137].

Los metales propuestos forman contacto tipo óhmico y rectificador con el P3OT, tabla 3.II. Los metales que se pueden utilizar como electrodos de contacto, en la heterounión propuesta, son el ITO, el oro y el cobre, debido a que forman contacto óhmico con el P3OT. Debido a que el tipo de contacto que forman en aluminio y la plata con el P3OT, estos metales se pueden utilizar para caracterizar eléctricamente la película de P3OT.

Tabla 3.II

Contacto	Comportamiento
Ag / P3OT	Rectificador
Al / P3OT	Rectificador
ITO / P3OT	Óhmico
Au / P3OT	Óhmico
Cu / P3OT	Óhmico

Las mediciones se realizan colocando la punta de cobre (+), sobre la película de P3OT (o sobre el punto de plata o aluminio), y la punta (-) sobre el ITO. Se programa de tal manera que la medición comience con el potencial negativo aplicado al punto de Ag, sobre la película de P3OT, es decir el P3OT está inversamente polarizado, figura 3.4. Cuando el contacto está polarizado en inversa, se observa que la corriente no se satura, si no se incrementa conforme el potencial aplicado incrementa su valor. De acuerdo con la teoría de difusión en contactos M – S [12,24,160], este comportamiento de la corriente se debe a que el mecanismo que domina el flujo de corriente, en condiciones de polarización inversa, es el de deriva y difusión. Este comportamiento se espera en contactos M – S construidos con semiconductores de baja movilidad [12,23], como es el caso de los politiofenos. En polarización directa ($V > 0$), se observa un cambio en el comportamiento del trazo, en aproximadamente 200 mV. Este cambio de comportamiento en la curva debe estar relacionado con un cambio en el mecanismo que domina el flujo de corriente dentro del contacto M – S.

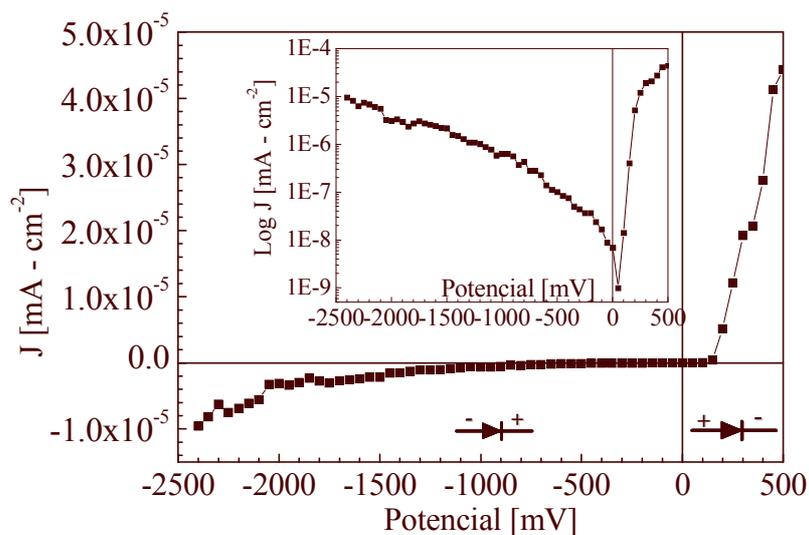


Figura 3.4. Curva I – V en inversa y en directa, contacto Ag / P3OT.

Es necesario analizar la curva experimental comparándola con los modelos teóricos correspondientes a las teorías propuestas en la literatura [12,23,161]. Como una primera aproximación se puede comparar la curva experimental, con el modelo teórico siguiente [23],

$$J = J_0 e^{\frac{q}{nkT}V} (1 - e^{-\frac{q}{kT}V}) \quad (3.2)$$

Se grafica, $\text{Log} \{I / [1 - \exp(-q / kT)]\}$ contra el potencial aplicado, figura 3.5. Si el contacto se comporta de manera cercana al ideal, esta gráfica debe ser una línea recta tanto en directa como en inversa. En condiciones de polarización inversa es posible que otro mecanismo este influyendo en el flujo de corriente, este mecanismo se conoce en inglés como “image force lowering” [12,23]. Se debe a la fuerza imagen en la interfase del contacto M – S [12]. La ecuación que rige este comportamiento es la siguiente [12],

$$J_R = J_0 e^{\left[\frac{q}{kT} \left[\frac{q^3 N_A (V + V_{bi} - \frac{kT}{q})}{8\pi^2 \epsilon_s^3} \right]^{\frac{1}{4}} \right]} \quad (3.3)$$

J_R , es la corriente en inversa, N_A , es la concentración de impurezas en el semiconductor, ϵ_s es la constante dieléctrica estática del semiconductor, V_{bi} es el potencial construido in situ, los demás parámetros ya se han descrito.

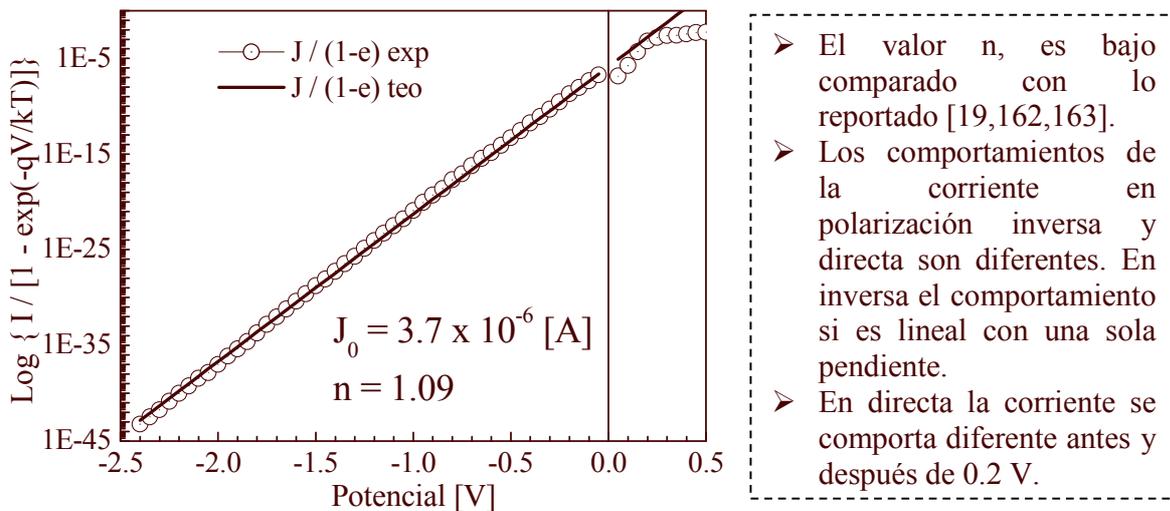


Figura 3.5. Comparación de la curva experimental con la ecuación modificada.

El valor del V_{bi} se puede estimar del DBEP. Este potencial corresponde al doblamiento de las bandas, es decir es la diferencia en energía entre la banda en el volumen del semiconductor y en la interfase del contacto M – S [13]. Según el DBEP mostrado en la figura 3.1, el valor de V_{bi} es de 0.6 V aproximadamente. Con el fin de realizar el análisis se grafica $\ln (J_R)$ contra $(V + V_{bi} - kT/q)^{0.25}$, figura 3.6. Si la curva en este gráfico es lineal, entonces el mecanismo de fuerza imagen está influyendo la conducción de corriente en el contacto M – S. En este caso este mecanismo si está presente en el flujo de corriente del contacto Ag / P3OT. Si se conoce la constante dieléctrica estática es posible conocer la concentración de impurezas N_A , o su equivalente nivel de dopado. En polarización directa, para estimar los parámetros que rigen el comportamiento de la corriente

antes y después de 0.2 V, se utilizó la ecuación 3.2, y se realiza lo que técnicamente se conoce como extracción de parámetros. Para cumplir este propósito es necesario construir un gráfico Log I contra V, cuando el contacto está en polarización directa, figura 3.7.

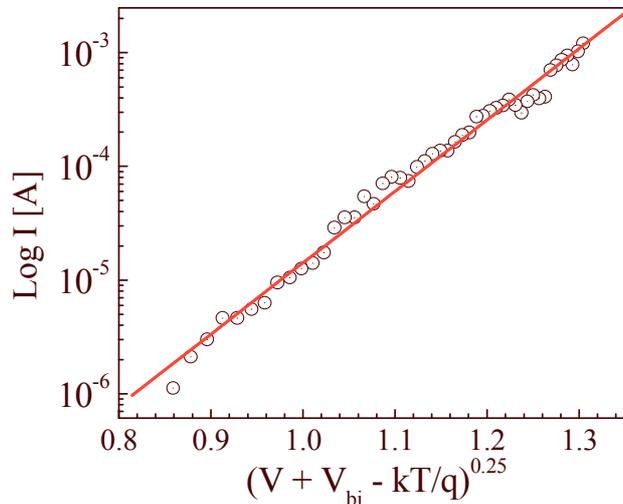


Figura 3.6. Trazo en inversa, influencia de la fuerza imagen.

Si no se toman en cuenta los efectos de la R_s , línea punteada figura 3.7 (a), la curva teórica sigue fielmente a la experimental hasta los 0.2 V. Esto se debe a que el efecto de R_s es notable en condiciones de alta inyección, para regiones de baja inyección el efecto de R_s es nulo [12].

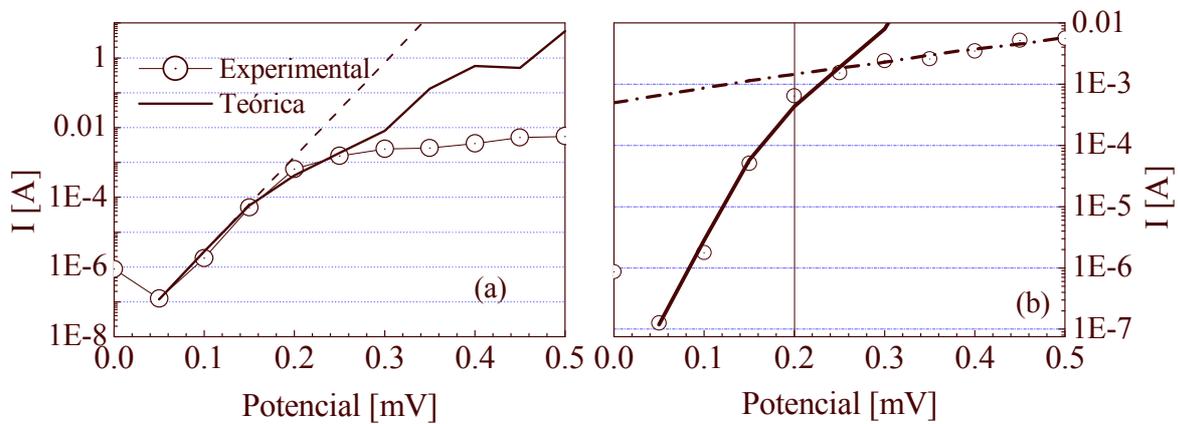


Figura 3.7. Curva Log I – V en directa, contacto Ag / P3OT, comparación efecto R_s (a), dos comportamientos diferentes (b).

El comportamiento del trazo después de 0.2 V, es parecido al que presenta la corriente de los transistores en la zona de saturación de la misma [164]. La corriente tiende a tomar un valor máximo del cual no pasará, aún cuando el potencial se siga incrementado. Como ya se mencionó este comportamiento, puede deberse al efecto de R_s o a un cambio en los fenómenos físicos que dominan el flujo de electrones. El cálculo de R_s , se realiza utilizando la técnica descrita en [165], en este caso es de 4.8×10^{11} Ohms. Este valor se introduce en la ecuación 3.2, y se gráfica, línea sólida figura 3.7 (a). Se presentan entonces tres trazos en la figura 3.7 (a), el de la línea con círculos corresponde a la curva experimental, el de la línea punteada, corresponde a la curva teórica sin tomar en cuenta el efecto de R_s y la línea sólida corresponde a la curva teórica que

toma en cuenta el efecto de R_s . Ambas curvas teóricas, describen fielmente el comportamiento de la corriente, hasta los 0.2 V, después ya no. La línea punteada sigue su crecimiento constante, la línea sólida sí cambia de pendiente después de 0.2 V, sin embargo no se comporta igual que la curva experimental. Por lo tanto, no es solamente el efecto de R_s , lo que domina el comportamiento de la curva experimental después de 0.2 V. Se asume entonces que existe un cambio en los parámetros, y se calculan J_0 y el factor de idealidad, en ambas regiones:

<p>Antes de 0.2 V:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Factor de idealidad, n, igual a 0.62. Domina la corriente de Recombinación [12]. • $I_0 = 5.5 \times 10^{-9}$ A. 	<p>Después de 0.2 V:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Factor de idealidad, n, igual a 3. El valor ideal debe ser 1 [12]. • $I_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ A. Cuatro órdenes de magnitud mayor.
--	--

Otro punto importante acerca del contacto M – S, es el valor del factor de rectificación (RR de las siglas en inglés Rectification Ratio). El RR es el cociente de la corriente en directa entre la corriente en inversa, medidas ambas a un mismo nivel de potencial. Por ejemplo, para este contacto, recuadro figura 3.4, el RR es de 442 aproximadamente a 500 mV. Es decir, a 500 mV, la corriente en directa es casi 500 mayor que la corriente en inversa. Este parámetro es importante como indicador de la capacidad de rectificación de corriente del dispositivo.

El aluminio, tiene función de trabajo similar a la plata [12], figura 3.1. Por lo tanto, tomando como referencia solo este parámetro se espera que el contacto sea rectificador, figura 3.8.

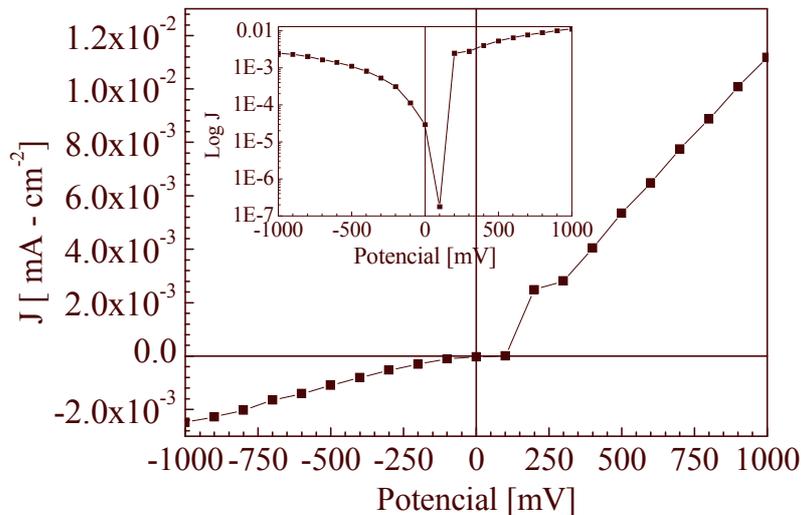


Figura 3.8. Curva $I - V$ en inversa y en directa, contacto Al / P3OT.

El comportamiento es muy similar al contacto anterior, en inversa domina el mecanismo de difusión, sin embargo el mecanismo de fuerza imagen no está presente. Para este contacto RR es igual a 4.8, aproximadamente, a 0.5 V. En directa existe un cambio de comportamiento en aproximadamente 0.2 V, recuadro figura 3.8. Realizando el mismo análisis, se modela el comportamiento de la corriente con y sin la influencia de R_s , figura 3.9. Existen algunas diferencias interesantes entre los contactos Ag / P3OT y Al / P3OT:

1. En el contacto Al / P3OT, no está presente el mecanismo de fuerza imagen, en el contacto Ag / P3OT sí.
2. El valor del factor de idealidad en el contacto Al / P3OT es mayor que en otro.

3. El nivel de la corriente que fluye en el contacto Al / P3OT es mayor que en el otro.
4. La influencia de R_s es mucho más clara en Al / P3OT, y su valor es menor que en el otro contacto, en 11 órdenes de magnitud.
5. El RR es dos órdenes de magnitud mayor en el contacto Ag / P3OT.

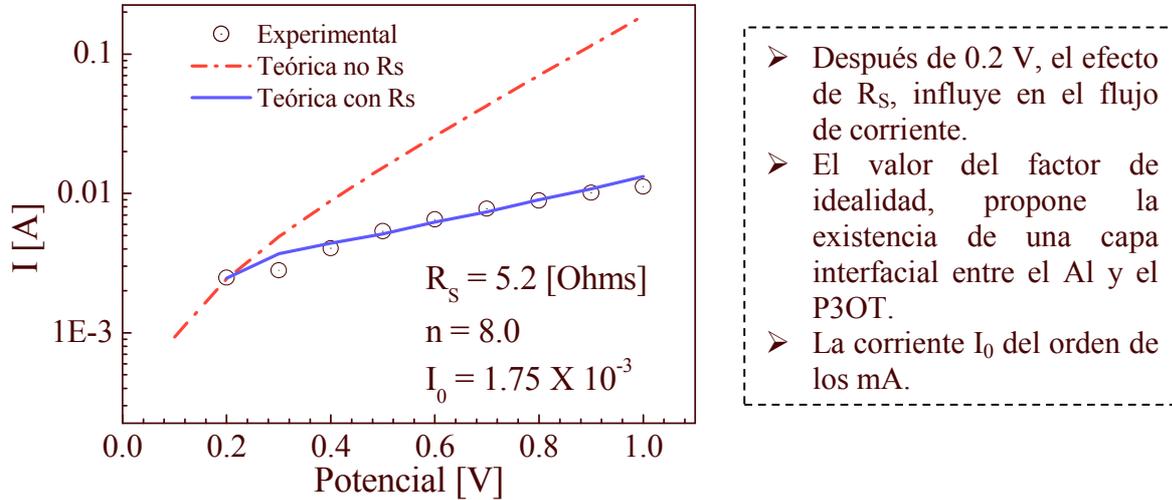


Figura 3.9. Curva $I - V$ en inversa y en directa, contacto Al / P3OT.

A pesar de que la función de trabajo del Al y la Ag es muy similar, el comportamiento de los contactos M - S, formados con el P3OT, tienen comportamiento eléctrico diferente. Las diferencias sugieren que ambos metales reaccionan, en la interfase, de manera diferente con el P3OT, lo cual puede ser provocado principalmente por la electronegatividad de ambos metales. El comportamiento del trazo en inversa y los valores obtenidos de los parámetros, indican la presencia de una capa interfacial de mayor espesor en el contacto Al / P3OT. Como se muestra en la tabla 3.II, el cobre y el oro forman contacto óhmico con el P3OT.

3.2.2.1. Curvas I-V, Metal / P3OT, con iluminación.

Se obtienen los trazos $I - V$, en condiciones de iluminación, figura 3.10.

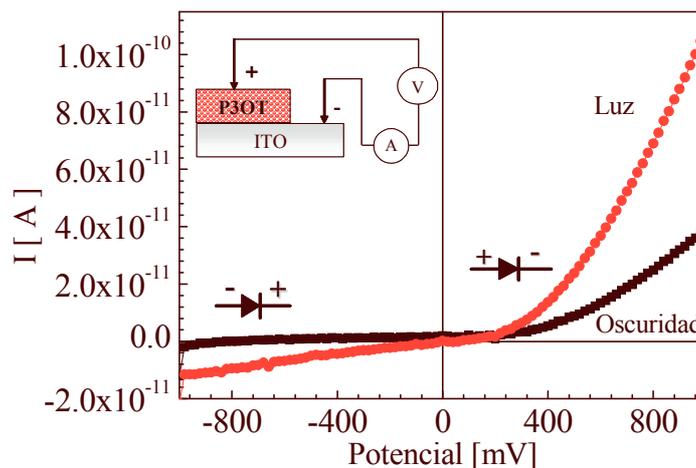


Figura 3.10. Trazo $I - V$ en inversa y en directa, contacto Cu / P3OT, en condiciones de oscuridad e iluminación.

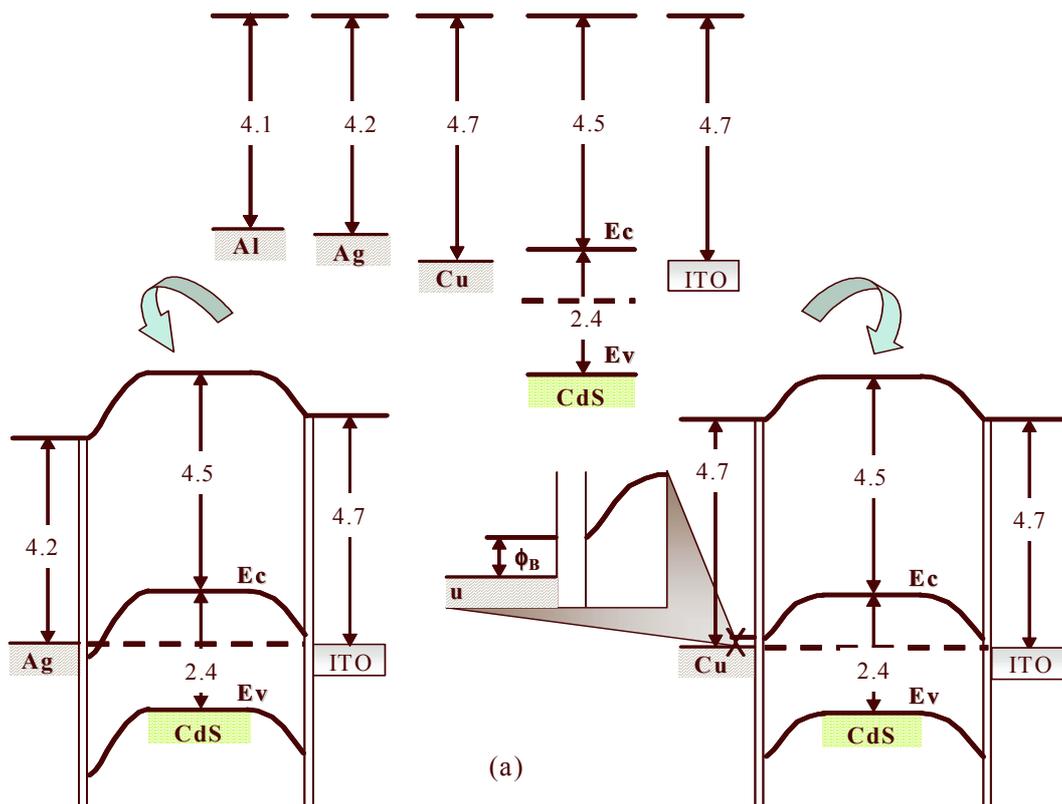
La lámpara utilizada es de 100 Watts, con una irradiancia de $85 \text{ mW} - \text{cm}^{-2}$. Las puntas de medición se colocan directamente sobre la película de P3OT, y sobre el ITO. Se puede observar que las películas de P3OT sí son sensibles a la luz. Por ejemplo, en polarización inversa, la corriente en iluminación es 12.5 veces mayor que en oscuridad a -1 V . Para el mismo potencial, pero en directa, la corriente es aproximadamente 16 veces mayor en iluminación que en oscuridad. Es importante señalar que a pesar que las películas de P3OT muestran sensibilidad a la luz, el efecto fotovoltaico, no está presente en los contactos M - S, construidos con ellas.

3.3. Contactos Metal / CdS o CdSe.

Las películas de CdS o CdSe se depositan directamente sobre el ITO, por lo que el único contacto M - S, que estas películas forman en la heterounión propuesta es ITO / CdS o CdSe. Sin embargo se forman otros contactos M - S, con las películas de CdS o CdSe con el fin de caracterizarlas eléctricamente, y obtener información acerca de los mecanismos que dominan el flujo de corriente en las películas semiconductoras.

3.3.1. DBEP contactos Metal - CdS o CdSe.

Se realiza el análisis de la misma manera que se realizó para los contactos Metal - P3OT. Se analiza el contacto con los metales Ag, Al, Cu e ITO, figura 3.11.



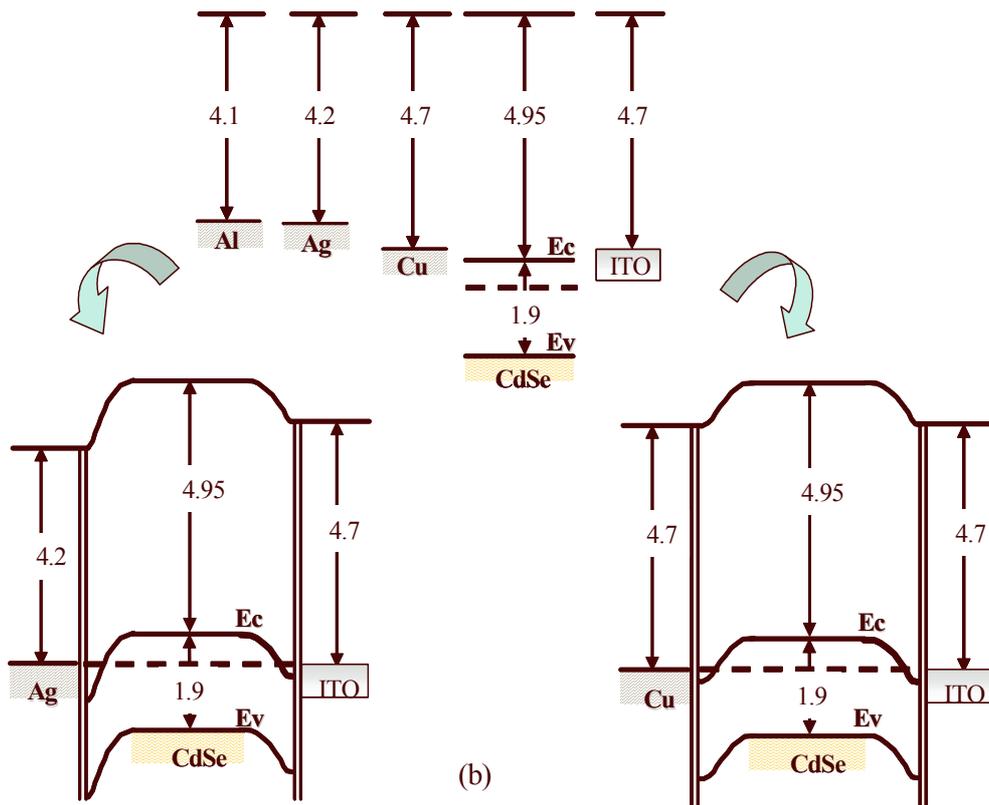


Figura 3.11. Diagrama de bandas planas de los sistemas, (a) ITO / CdS / Metal, (b) ITO / CdSe / Metal

Se espera que el comportamiento eléctrico del contacto entre el CdS y los metales propuestos, sea óhmico, figura 3.11 (a). Para semiconductores tipo – n la altura de la barrera es la diferencia entre la función de trabajo del metal, y la afinidad electrónica del semiconductor [12,23],

$$\phi_B = q(\phi_m - \chi) \tag{3.4}$$

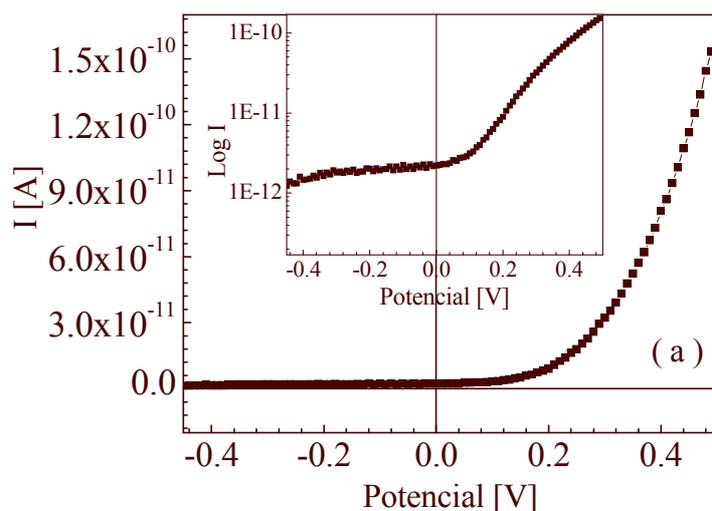
La teoría establece que si $\phi_m < \phi_s$, el contacto debe ser óhmico, caso contrario debe ser rectificador. En todos los casos se observa que $\phi_m < \phi_s$, tanto para el CdS como para el CdSe, por lo tanto el comportamiento eléctricos de los contactos M – S a formar, debe ser óhmico. La altura de la barrera para los contactos Ag / CdS, y Al / CdS es de -0.3 y -0.4 eV respectivamente. En ambos contactos, la banda de conducción del CdS, se dobla por debajo del nivel de Fermi de Ag, figura 3.11 (a), por lo que el efecto túnel [12] está presente, de manera que se da la condición de resistencia nula. La altura de la barrera, del contacto CdS / ITO y CdS / Cu, es de 0.2 eV, para ambos. La banda de conducción en este caso se dobla hasta casi el nivel de Fermi del metal, sin embargo queda a una distancia de 0.2 eV de él. Esta altura de la barrera representa un estado de resistencia mínima, por tanto el comportamiento eléctrico del contacto debe ser casi óhmico u óhmico. La altura de la barrera para el CdSe, con Ag es de -0.75 eV, y con Al es de -0.85 eV, con Cu e ITO es de -0.25 eV, para ambos. En todas las interfases de estos cuatro metales y el CdSe, la banda de conducción se dobla hasta muy por debajo del nivel de Fermi del metal, figura 3.11 (b). Debido a que el efecto túnel está presente en estas interfases, la resistencia al flujo de electrones es nula. La tabla 3.III muestra el tipo de comportamiento eléctrico esperado con base en el análisis del DBEP, y la ecuación 3.4.

Tabla 3.III

Metal	Semiconductor	Contacto
Ag	CdS	Óhmico
Ag	CdSe	Óhmico
Al	CdS	Óhmico
Al	CdSe	Óhmico
Cu	CdS	Casi óhmico
Cu	CdSe	Óhmico
ITO	CdS	Casi óhmico
ITO	CdSe	Óhmico

3.3.2. Caracterización eléctrica, curvas I-V.

Con base en la información anterior se caracterizan los contactos Metal / CdS, con Ag, Cu e ITO como metales. Se espera entonces que el contacto Cu / CdS, sea casi óhmico, es decir con muy bajo o nulo factor de rectificación. El análisis del DBEP, se realizó considerando la película de CdS, con el nivel de Fermi casi intrínseco. Si este nivel se mueve hacia arriba del nivel medio, el doblamiento de las bandas será menor, la altura de la barrera será mayor, y por lo tanto el comportamiento eléctrico del contacto, tenderá a ser rectificador. En el caso de las películas con HgCl₂, se toman el mismo nivel de Fermi casi intrínseco, debido a que no se realiza un cálculo de la posición del nivel de dopado correspondiente. Sin embargo las películas de CdS con HgCl₂, tienen mayor conductividad de acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo 2. La curva I - V de la estructura Cu / CdS (HgCl₂) / ITO (MS1) se satura en polarización inversa, figura 3.12 (a), lo que indica que el mecanismo que domina en esta región no es el de deriva y difusión. Debido a la saturación de la corriente en inversa el factor de rectificación es de tres órdenes de magnitud. Esto en principio, indica un comportamiento eléctrico rectificador más que casi óhmico. Si se obtiene la altura de la barrera asumiendo que el mecanismo que domina es el de emisión termoiónica, el resultado es de 1 eV, aproximadamente, en promedio. Sin embargo, de acuerdo con la ecuación 3.4, esta altura debe ser de 0.2 eV. Debido a que en este cálculo teórico no interviene la función de trabajo del semiconductor, la colocación del nivel de Fermi casi intrínseco no influye en esta diferencia de 0.8 eV, en el cálculo de ϕ_B .



- RR de 765 a 0.45 V, i.e. la corriente en directa es 3 ordenes de magnitud mayor que en inversa.

En inversa:

- No domina el mecanismo de difusión, la corriente se satura.
- El mecanismo de fuerza imagen no está presente, la corriente está en saturación.

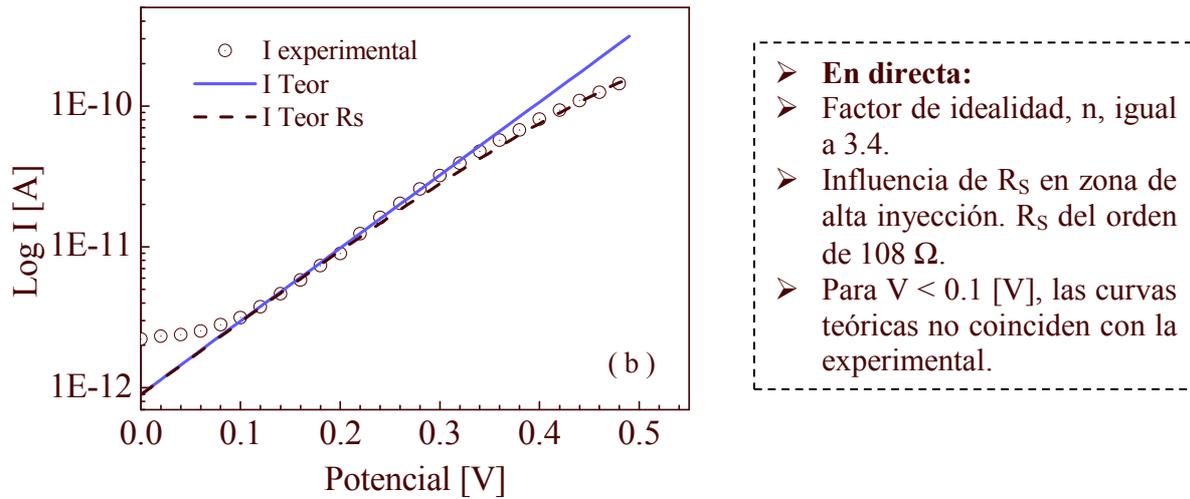


Figura 3.12. Trazo $I - V$ en directa e inversa, contacto $\text{Cu} (\text{HgCl}_2) / \text{CdS}$.

Por tanto, se puede concluir que el mecanismo de deriva y difusión así como el de emisión termoiónica están ausentes en esta estructura.

La curva $I - V$ de la estructura $\text{Cu} / \text{CdS} / \text{ITO}$ (MS2) no se satura en inversa, figura 3.13 (a), por tanto el mecanismo de deriva y difusión está presente. El comportamiento de la corriente en esta estructura, se puede describir con la ecuación siguiente [12,23],

$$J = J_{SD} (e^{\frac{qV}{kT}} - 1) \quad (3.5)$$

J_{SD} , es la corriente de saturación por el mecanismo de difusión, y está dada por [12],

$$J_{SD} = \left\{ \frac{q^2 D_h N_V}{kT} \left[\frac{q(V_{bi} - V) * 2N_A}{\epsilon_S} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{q\phi_B}{kT}} \right\} \quad (3.6)$$

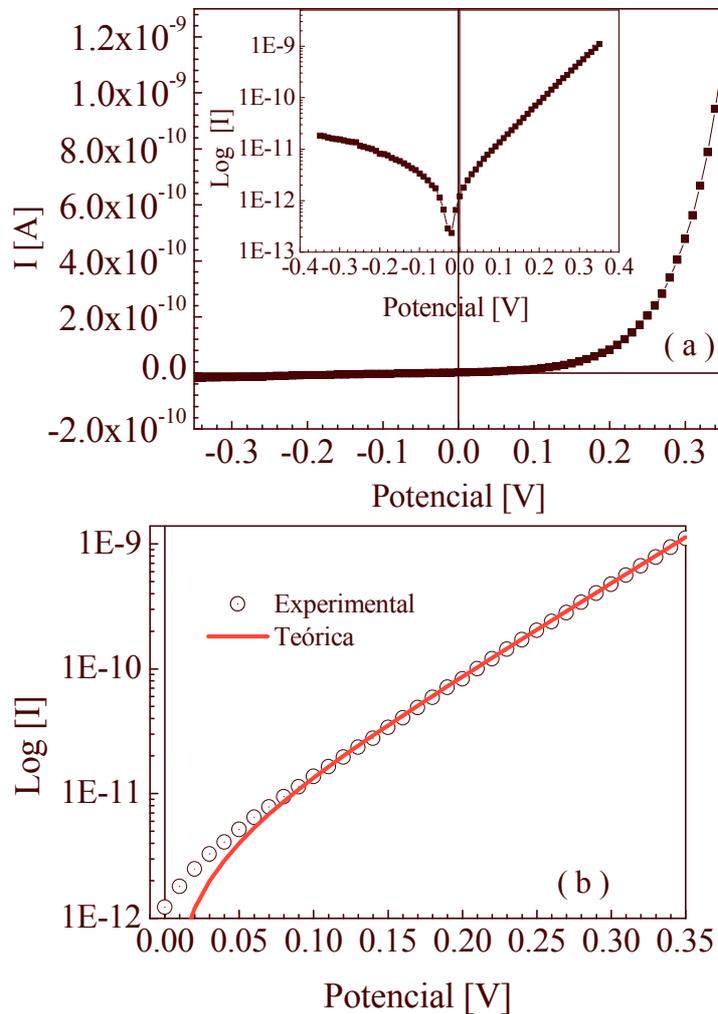
Despejando la altura de la barrera, ϕ_B ,

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left\{ \frac{q^2 D_h N_V}{J_{SD} kT} \left[\frac{q(V_{bi} - V) * 2N_A}{\epsilon_S} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (3.7)$$

De acuerdo con la ecuación 3.7, para obtener el valor de la altura de la barrera es necesario conocer: La densidad de estados en la banda de conducción, N_V , el coeficiente de difusión de huecos en el semiconductor, D_h , la concentración de impurezas, N_A , la constante dieléctrica estática del semiconductor, ϵ_S . En nuestro caso ninguno de estos valores es conocido, por lo tanto no es posible calcular el valor de ϕ_B . Es necesario estimarlo con el DBEP, considerando condiciones de interfase ideales.

El efecto de R_S , solamente está presente en la estructura MS1. Esto en principio puede resultar contradictorio a lo que se espera, ya que en el capítulo 2 se demostró que la conductividad de la película de CdS se incrementa con el tratamiento en HgCl_2 . Sin embargo, el nivel de corriente a través de la estructura MS1, es inferior al de la estructura MS2, en un orden de magnitud. Esto puede deberse, a que existen defectos formados en el volumen de la película, debido a que el tratamiento con HgCl_2 , puede inducir defectos físicos como fronteras de grano. Estos defectos incrementan la resistencia interna de las películas, disminuyendo la capacidad de manejo de

corriente, incluso cuando la movilidad o la conductividad de las mismas es mayor que en las películas sin tratamiento de HgCl_2 .



- RR de 60 a 0.35 V, i.e. la corriente en directa es 3 ordenes de magnitud mayor que en inversa.
- En inversa:**
- Domina el mecanismo de difusión, la corriente no se satura.
 - El mecanismo de fuerza imagen está presente. El factor de ajuste de linealidad, R, es en promedio 99.8%.
- En directa:**
- Factor de idealidad, n, igual a 2.3.
 - No influencia de R_s
 - Para $V < 0.1$ [V], la curva teórica no coinciden con la experimental.

Figura 3.13. Trazo $I - V$ en directa e inversa, contacto Cu / CdS .

Los trazos $I - V$ de ambas estructuras, MS1 y MS2, presentan comportamiento eléctrico rectificador, lo que permite concluir que el tipo de contacto entre el CdS y el ITO es óhmico.

3.3.2.1. Curvas $I - V$, en condiciones de iluminación.

Se realiza la medición de los contactos en condiciones de iluminación utilizando, una lámpara de 100 Watts, $88 \text{ mW} - \text{cm}^{-2}$ de nivel de irradiancia, I_{rr} , figura 3.14. Con base en los resultados presentados en el capítulo 2, se espera que la corriente que fluye a través de las estructuras MS1 y MS2, se incremente en condiciones de iluminación. De acuerdo con los trazos mostrados en la figura 3.14, se observa que efectivamente la corriente se incrementa en condiciones de iluminación. Con el fin de cuantificar este incremento en la corriente, se obtiene la razón del incremento de la corriente, RI, tanto en inversa como en directa. Este es el cociente de la corriente de iluminación entre la corriente en oscuridad. Si se compara el nivel de RI en directa y en inversa para ambas estructuras, figura 3.15, se observa que el incremento de la corriente en inversa es mayor en todos los casos.

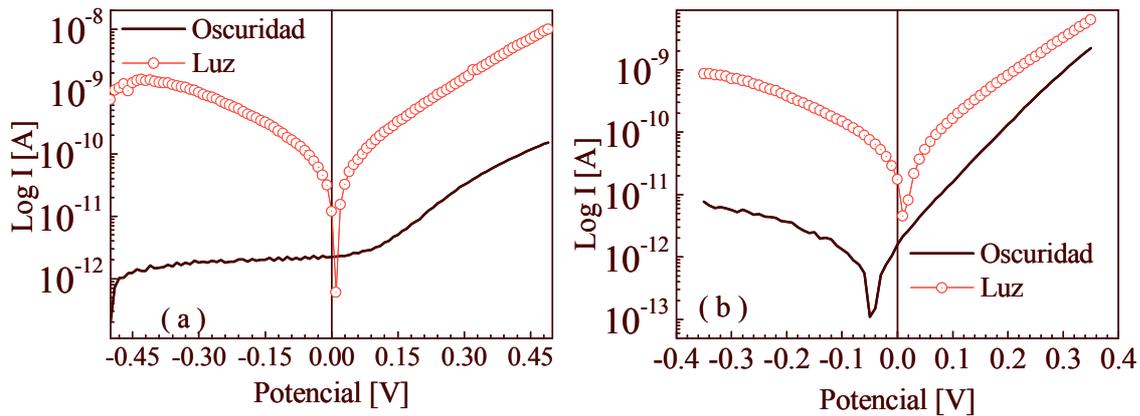


Figura 3.14. Trazo $I - V$ en condiciones de oscuridad, e iluminación, para los contactos Cu / CdS (HgCl_2), (a), y Cu / CdS , (b).

También se obtiene el factor de rectificación, RR, el cual es menor en condiciones de iluminación para ambas estructuras. El comportamiento de RI y RR, indica que la corriente en condiciones de iluminación incrementa significativamente su valor. Es necesario apuntar que el efecto de R_S para la estructura MS1 es nulo en condiciones de iluminación. Con este análisis no es suficiente para discernir si el nulo efecto de R_S en concisiones de iluminación es causa o efecto del comportamiento de RI y RR.

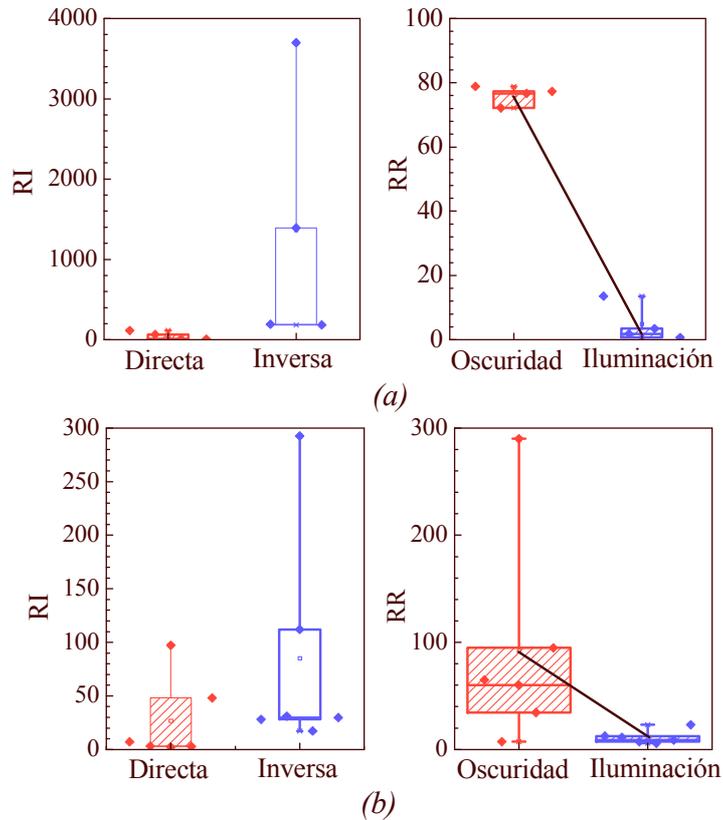


Figura 3.15. Comparación de RI y RR MS1, (a), MS2, (b).

Anteriormente, en este apartado, se estableció que R_s en la estructura MS1 puede estar relacionada con fenómenos físicos de frontera de grano. Sin embargo, los fenómenos de frontera de grano solamente se pueden remover definitivamente con tratamiento térmico, no con la incidencia de la luz. De acuerdo con los resultados obtenidos, en este trabajo, se observa que los fenómenos físicos que provocan el efecto de R_s , se remueven temporalmente con la incidencia de la luz. Esto puede ser provocado por que los electrones adquieren energía suficiente para sortear las fronteras de grano. Otra opción es que, los electrones se generan en una cantidad lo suficientemente grande, para opacar el efecto de la frontera de grano. La última opción es que el efecto de R_s , en oscuridad no se debe a las fronteras de grano. La información que se tiene no es suficiente para discernir por una de las tres opciones.

Los contactos de estos metales con las películas de CdSe, son óhmicos.

Capítulo 4. Heterouniones construidas

En este capítulo se muestran las heterouniones (HJ's) construidas. Se analiza el diagrama de bandas de energía planas, DBEP. Se muestran los resultados eléctricos, curvas I – V, de las HJ's construidas, las de las HJ's construidas con modificaciones de proceso propuestas para incrementar el nivel de J_{SC} ; así como también las curvas I – V a diferentes niveles de Irradiancia, Irr. Por último se presenta un resumen de las HJ's construidas y sus parámetros eléctricos principales.

4.1. Corte transversal de las diferentes heterouniones construidas.

Las HJ's construidas fueron principalmente del tipo planar. Las HJ's del tipo difusas se construyen con películas de CdSe de serigrafía. Las HJ's donde se utilizaron las películas de CdS y CdSe en la misma estructura, se les denominan bicapa. La Figura 4.1 muestra los cortes transversales de las diferentes HJ's construidas. Las HJ's del tipo difusas son las de la figura 4.1 (c) y (d), el resto son del tipo planar.

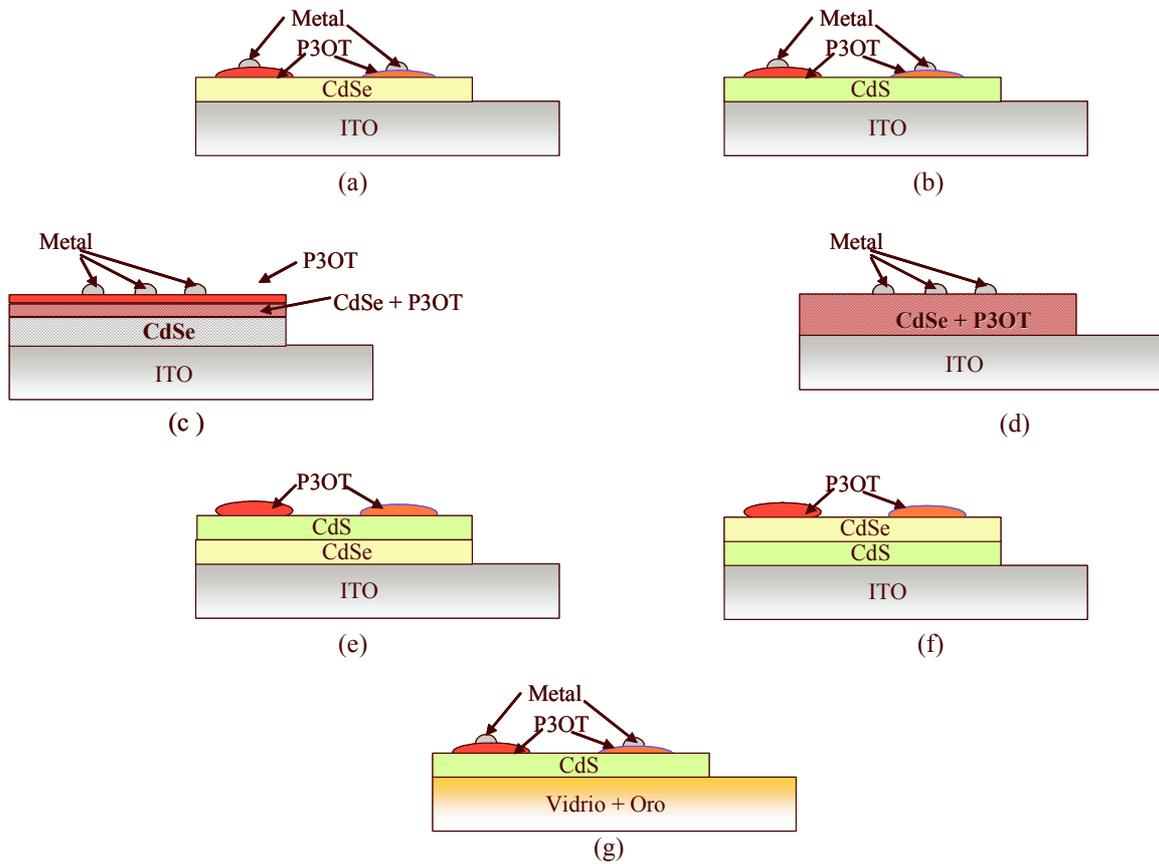


Figura 4.1. Secciones transversales de las HJ's construidas

4.2. DBEP de las heterouniones construidas.

El DBEP de los materiales, se construye a partir de los niveles de energía obtenidos, óptica, electroquímica o eléctricamente, capítulo 2 así como los reportados en la literatura. En este apartado se analiza el DBEP, cuando los materiales se encuentran en contacto íntimo. El análisis

consiste básicamente en determinar el flujo de los electrones y huecos través de la estructura. Esto permite identificar las posibles barreras que podrían impedir que el flujo de pcl se lleve a cabo.

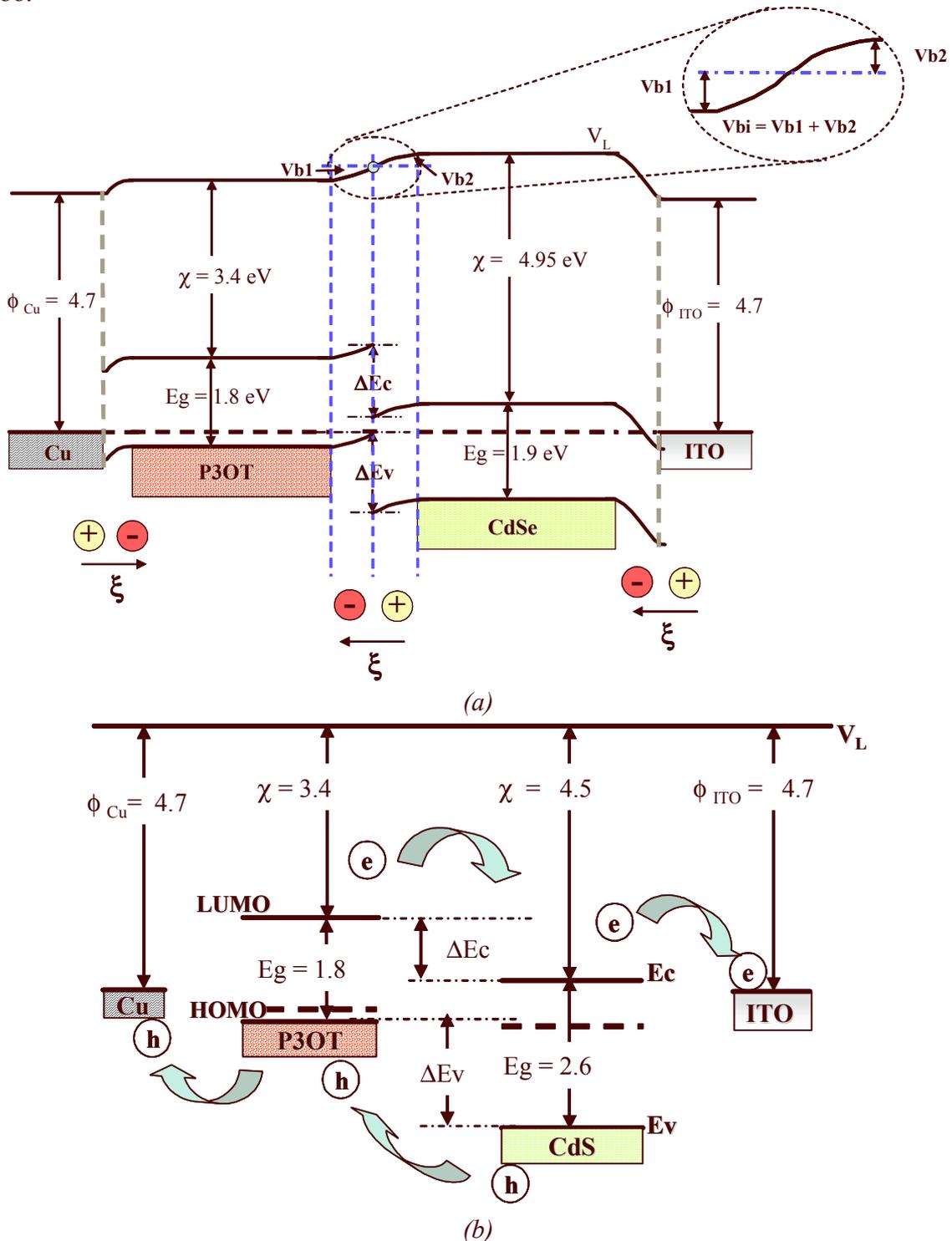


Figura 4.2 Escenarios del análisis de DBEP, de las estructuras ITO / CdSe / P3OT / Cu, (a), ITO / CdS / P3OT / Cu, (b), los valores de energía están en eV.

Existen principalmente dos tipos de escenarios para realizar el análisis, figura 4.2. Uno de ellos es utilizado principalmente con contactos M – S, HJ's u homouniones fabricadas con materiales inorgánicos. Este escenario, consiste en analizar los materiales en contacto íntimo. Se analiza, el como y cuanto se doblan las bandas de energía en la interfase de ambos materiales. El nivel del potencial construido in situ, V_{bi} , así como también se establece la dirección de los campos eléctricos construidos in situ, ξ . Este tipo de escenario ya se utilizó con los contactos M – S en el capítulo 2. En este capítulo se analiza bajo este escenario la estructura ITO / CdSe / P3OT / Cu, figura 4.2 (a). En esta figura la zona marcada entre líneas punteadas se conoce como Región de Carga Espacial (RCE) [12,165]. En esta zona las bandas se doblan debido al campo eléctrico, ξ , que se forma en la interfase del P3OT y el CdSe [12,13,165]. El doblamiento de bandas también genera un potencial construido in situ conocido como V_{bi} . Del lado del P3OT se forma V_{b1} , y del lado del CdSe V_{b2} . La suma de ambos es el V_{bi} de la HJ. En el círculo con línea punteada, figura 4.2 (a), se muestra un acercamiento del V_{bi} . En el DBEP, se observan tres diferencias de energía en la interfase P3OT / CdSe, figura 4.2 (a) y P3OT / CdS, figura 4.2 (b):

- I. ΔE_c , debida a la diferencia de energía entre la banda de conducción del CdS y el LUMO del P3OT, su valor es 1.1 eV aproximadamente.
- II. ΔE_v , es la diferencia de energía entre la banda de valencia del CdS y el HOMO del P3OT, su valor es 1.9 eV aproximadamente.
- III. La diferencia de energía entre la banda de conducción del CdS y el HOMO del P3OT.

Es práctica común asociar el nivel de V_{OC} con alguna de estas diferencias de energía. Estas diferencias de energía son las que provocan que se forme, ξ , en la interfaces P3OT / CdSe o P3OT / CdS. Los excitones que se forman en la zona de generación, se disocian en pcl, por la existencia de ξ . La zona de generación se compone por la RCE, más una longitud de difusión de excitón más allá de ella dentro los materiales P3OT, CdSe o CdS. En la figura 4.3, se muestra el análisis del flujo de cada portador.

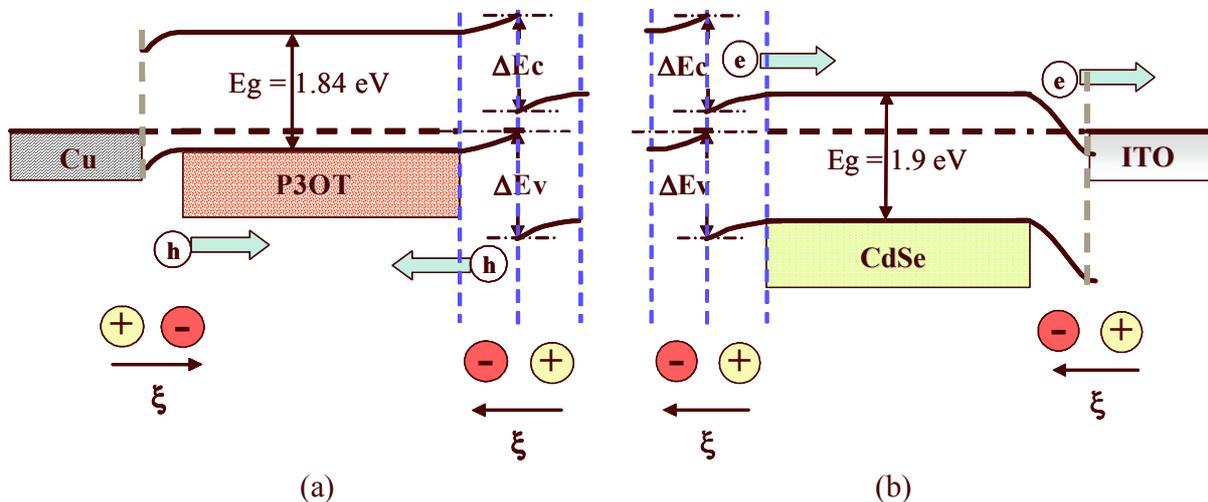


Figura 4.3 Flujo de huecos (a) y de electrones (b) en la estructura ITO / CdSe / P3OT / Cu.

Se observa que el flujo de electrones se debe llevar a cabo sin problema, la dirección de ξ , lo favorece en las interfases P3OT / CdSe y CdSe / ITO. Sin embargo los huecos si enfrentan una barrera, en la interfase P3OT / Cu en ésta, la dirección de ξ se opone al flujo de huecos. En principio, se espera, con este escenario que la colección de huecos no sea eficiente. El otro escenario es utilizado en la mayoría de los DBEP de HJ's orgánicas o híbridas.

Consiste en analizar únicamente el flujo de los pcl con base en la diferencia de energía entre las bandas de los materiales, figura 4.2 (b). En este trabajo se analiza, bajo este escenario, la estructura ITO / CdS / P3OT / Cu. Las flechas en la figura 4.2 (b), indican la dirección en que se moverán los pcl en cada una de las interfases que se forman al poner en contacto los materiales. Se observa, figura 4.2 (b), que no existe barrera que impida el flujo de electrones y huecos. Las diferencias de energía entre las bandas de los materiales favorece el flujo de los pcl. Con este análisis, se espera que los pcl viajen a sus respectivos electrodos de contacto y sean colectados. En ambos escenarios, se puede observar que los niveles de energía de los materiales y los campos eléctricos construidos in-situ, en las diferentes interfases, favorecen el transporte y colección de los electrones.

4.2.1 DBEP de las Heterouniones bicapa.

Se denominó HJ bicapa, a las que contenían en la misma estructura películas de CdS y de CdSe. Las estructuras que se construyeron son, ITO / CdS / CdSe / P3OT (HJB1) e ITO / CdSe / CdS / P3OT (HJB2). Los DBEP de estas estructuras se muestran en la figura 4.4.

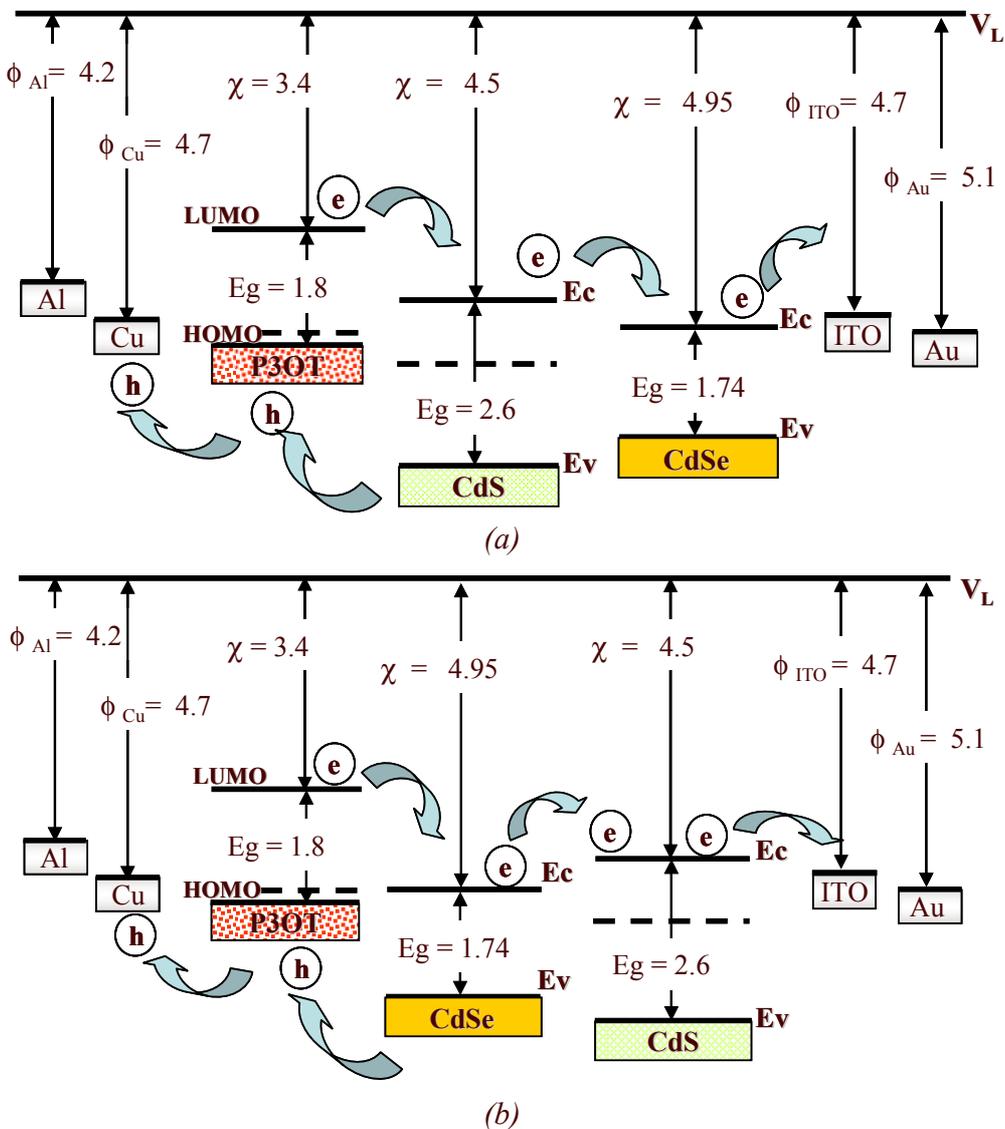


Figura 4.4 BDEP de las HJ bicapas (a) HJB1, (b) HJB2, los valores de energía están en Ev.

Analizando El DBEP de HJB1, figura 4.4 (a), En principio, el único problema aparente para el flujo de electrones, es la barrera en la interfase CdSe / ITO. Esta barrera desaparece en caso de utilizar oro, Au, como electrodo conductor transparente. El flujo de huecos no tiene ningún tipo de barrera. En el caso de la HJB2, figura 4.4 (b), existe solo una barrera que impide que los electrones viajen hasta su electrodo de colección. La barrera está en la interfase de los dos materiales inorgánicos, CdSe / CdS. Sin embargo, los dos materiales son inorgánicos y de tipo n, por lo que la aparente barrera de energía no debe ser un problema real. Con base en este análisis, se espera que la HJB1 tenga mejor desempeño eléctrico que la HJB2. El análisis eléctrico de estas HJ's se discute posteriormente.

4.3. Caracterización eléctrica, curvas I – V, de las heterouniones.

La caracterización eléctrica se realiza con el sistema de adquisición automática de datos. El sistema de medición es muy básico, figura 3.2. una fuente de potencial eléctrico, V, un elemento resistivo (la muestra a medir), y un medidor de corriente, A. Como la muestra y el medidor, A, están conectados en serie, la corriente que circula por ambos es la misma [137]. La medición consiste en programar un potencial, entre -1 y 1 V, con pasos de 50 mV por ejemplo, y registrar los niveles de corriente para cada potencial aplicado. Los potenciales, se programan en volts y la corriente se mide en Amperes. Posteriormente se extraen los datos y se construye una gráfica I vs. V. Con base en esta curva y las ecuaciones teóricas descritas en el capítulo 1, se obtienen los parámetros eléctricos que caracterizan un dispositivo electrónico, en esta caso las HJ's. Las mediciones se realizan en condiciones de oscuridad e iluminación. En el caso de iluminación es con una lámpara de Halógeno de 100 W, con un nivel de Irradiancia, Irr, correspondiente de 89 mW – cm⁻².

4.3.1. Características y parámetros relacionados con la curva I – V.

Se identifican principalmente dos tipos de trazo en las curvas I – V, trazo suave y trazo resistivo, figura 4.5. La diferencia entre ellos es el comportamiento lineal del segundo. Esto se debe a la influencia de las R_S y R_{SHUNT} principalmente.

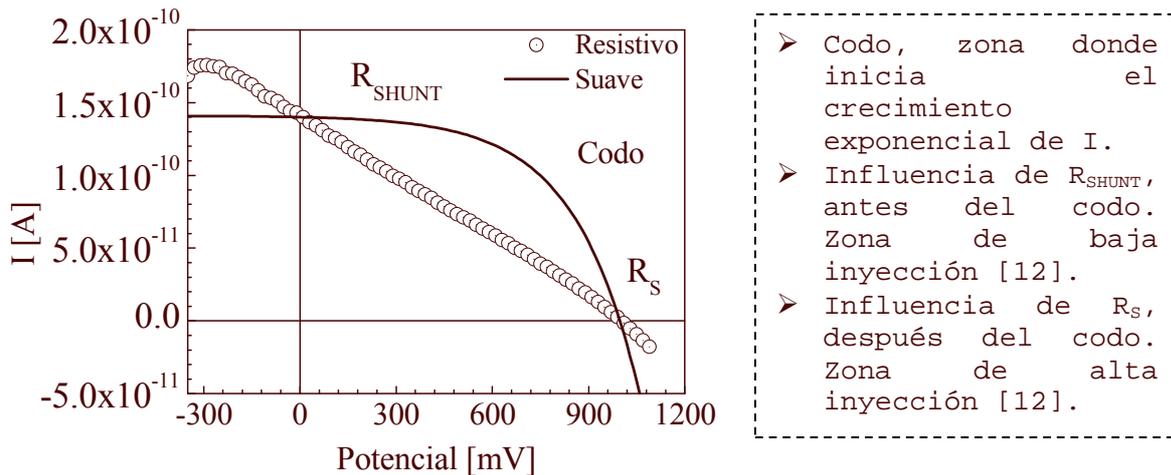


Figura 4.5. Tipos de trazo, curvas I – V.

Para realizar la extracción de parámetros característicos de las HJ's, se necesita utilizar un modelo teórico que describa el comportamiento eléctrico de las mismas. El modelo utilizado es el siguiente, apéndice A,

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V-IR_S)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V - IR_S}{R_{SHUNT}} \quad (4.1)$$

La definición de los parámetros del modelo esta en el capítulo 1. La corriente de saturación, I_0 , es, en el caso que el mecanismo de transporte que domina sea el de emisión termoiónica [13],

$$I_0 = A^* T^2 e^{\frac{-q\phi_B}{kT}} \quad (4.2)$$

La corriente de saturación en inversa está descrita en la literatura [12,13,24,23,165]. El valor de I_0 , dependiendo de la aplicación del dispositivo, conviene sea alto o sea bajo. En el caso de los detectores de radiación, por ejemplo [166,167], es conveniente sea muy bajo, para que la corriente que circula a través de la unión, sea solamente debida a la generada por la radiación incidente. Las celdas solares, en principio son detectores de radiación, la diferencia es que los detectores convierten la energía incidente en corriente, mientras que las celdas en energía eléctrica.

A^* , es la constante de Richardson, la cual depende del material, [23], T , es la temperatura en Kelvin, k , es la constante de Boltzmann.

El valor utilizado en este trabajo para A^* es de $120 \text{ A/K} - \text{cm}^2$, calculado con la masa del electrón libre, $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, y no con su masa efectiva, m^*/m [23].

De la ecuación 4.2 se puede obtener el valor de la altura de la barrera, ϕ_B ,

$$\phi_B = -\frac{kT}{q} * \ln\left(\frac{I_0}{A^* * T^2}\right) \quad (4.3)$$

La resistencia en serie, R_S , se obtiene según la técnica descrita en la literatura [164]. Los valores de la R_{SHUNT} y del factor de idealidad son estimados con la ecuación 4.1 y el ajuste de la curva teórica con la curva experimental.

Las corrientes J_{sc} y la J_L , están relacionadas, ambas se manifiestan con la incidencia de la luz. Si se analiza la ecuación 4.1, en condiciones de cero potencial aplicado, $V = 0$, y no influencia de la resistencia en serie, $R_S = 0$, se obtiene,

$$I_{sc} = -I_L \quad (4.4)$$

Es decir, en las condiciones establecidas ambas corrientes son iguales en magnitud. Por lo tanto solo se reporta el valor de J_{SC} , en el caso de que en una HJ estas condiciones no se den se reporta también J_L .

Se realizan diferentes mediciones dentro de la misma muestra, para obtener información de la homogeneidad de la misma, en cuanto a desempeño eléctrico. Con estas mediciones se construyen gráficos de distribuciones de población, tipo caja. En los gráficos se muestra, la dispersión de los datos, el promedio y los cuartiles [168]. Se realiza la prueba “one way anova” [168], con el fin de saber si las distribuciones tienen una diferencia estadísticamente significativa.

4.3.2. HJ's con películas de CdS o CdSe.

Las muestras construidas son:

- ITO / CdS / P3OT / Cu,
- ITO / CdSe / P3OT / Cu.

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran el tipo de trazo y las distribuciones de V_{oc} y J_{SC} respectivamente.

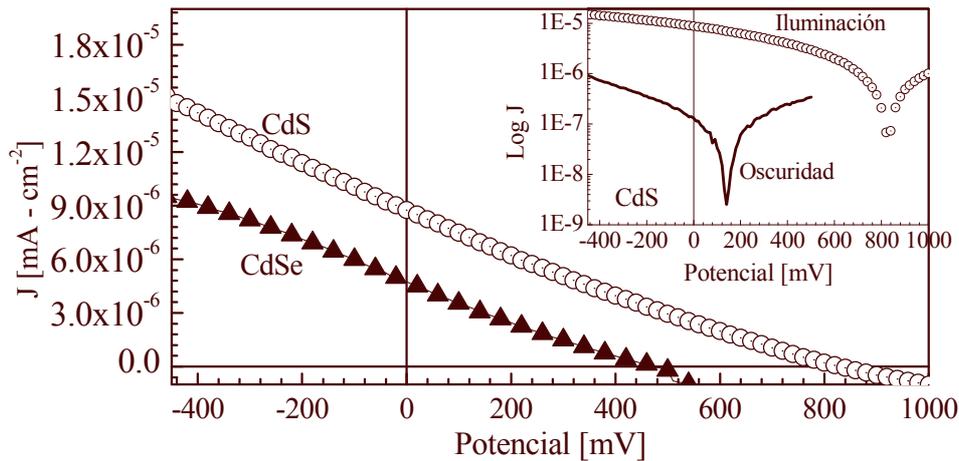


Figura 4.6. Curvas $I - V$ de las HJ's con CdS, y CdSe. En la gráfica interna la HJ con CdS, en condiciones de oscuridad e iluminación.

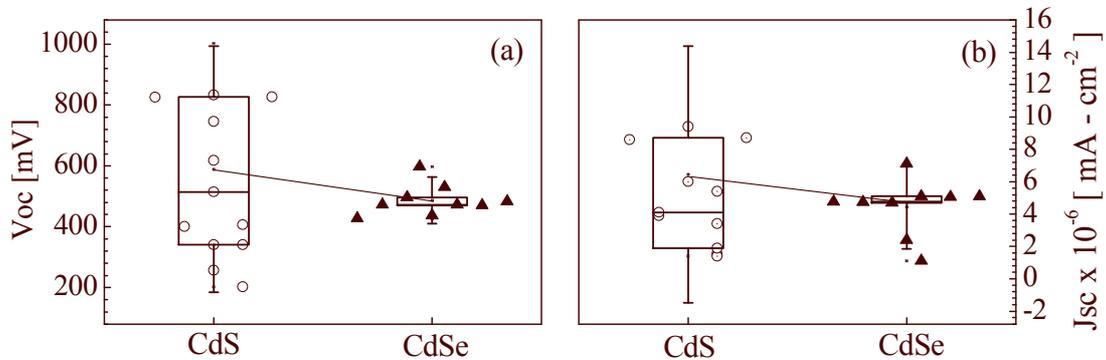


Figura 4.7. Comparación de los niveles de V_{oc} , (a), y J_s , (b), para las HJ's con CdS y CdSe.

Las HJ's construidas con CdS, muestran de manera consistente el efecto PV. Sin embargo en las HJ's con CdSe no, se presentan sólo en algunas muestras, y en algunas zonas de las muestras. La explicación hasta el momento de escribir este documento no está definida. Por esta razón el enfoque del trabajo, es sobre HJ construidas con P3OT y CdS. Las películas de CdSe, se utilizan en las HJ bicapas discutidas posteriormente.

4.4. Opciones de proceso para mejorar el desempeño eléctrico de las HJ's.

Se ha identificado como la principal oportunidad de mejora, para el desempeño eléctrico de las HJ's, el nivel de la J_{sc} . Para identificar los modos de falla en relación a la J_{sc} , se planeó trabajar con las condiciones de proceso, modificando algunas de las características de las películas de P3OT y CdS (el CdSe por lo explicado anteriormente no se utilizará), que conforman la HJ,

- Películas de P3OT con diferente espesor. Películas de CdS con $HgCl_2$.
- Películas de CdS con diferente espesor.
- Utilizar Oro y no ITO como capa semitransparente y conductora.
- Hornear las HJ's a 150° aproximadamente.
- Construir HJ's con capas de CdS y CdSe en la misma estructura.

4.4.1. HJ's con películas de P3OT de diferente espesor, película de CdS ($HgCl_2$).

Se construyeron HJ's con películas de P3OT con dos espesores diferentes.

La película denominada gruesa, tiene aproximadamente 500 nm, y la denominada delgada tiene aproximadamente 200 nm. Otra variante incluida en este experimento, es utilizar la película de CdS dopada con HgCl₂. Las tres HJ's formadas son:

- PVD1: ITO / CdS (HgCl₂) / P3OT / Cu,
- PVD2: ITO / CdS / P3OT (gruesa) / Cu, y,
- PVD3: e ITO / CdS / P3OT (delgada) / Cu.

Los resultados de la caracterización se muestran en la figuras 4.9, 4.10 y 4.11, así como en la tabla 4.I.

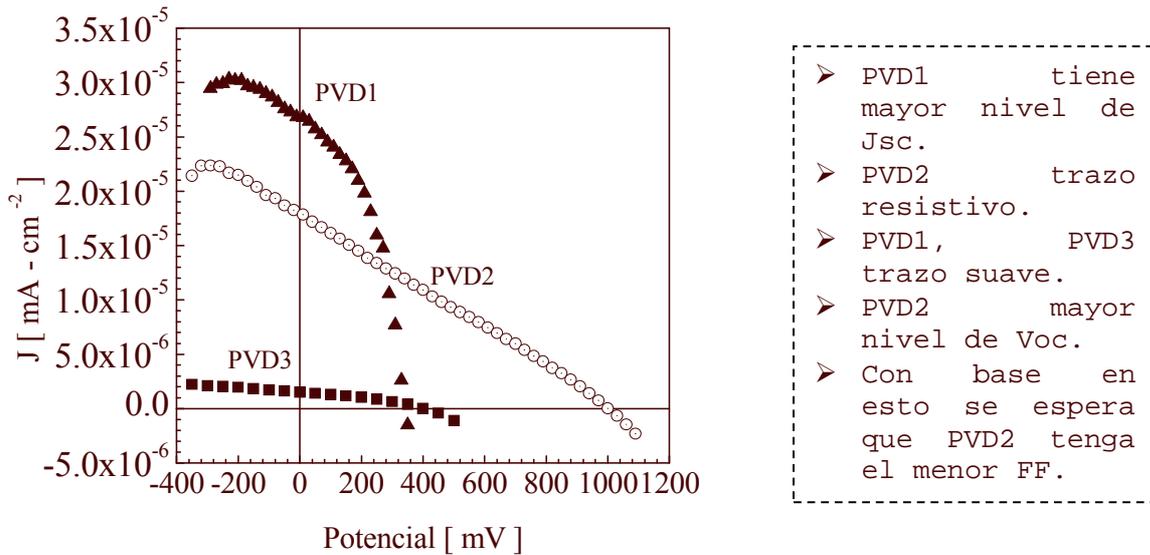


Figura 4.8. Comparación de los trazos experimentales para las diferentes estructuras.

La figura 4.8, muestra los tipos de trazo y el nivel de Voc, y Jsc de cada una de las tres HJ's. El trazo suave de PVD3 no es tan claro en la figura 4.8, debido a que es la HJ con el nivel más bajo de corriente. Sin embargo, en la figura 4.9 si se observa el trazo suave de PVD3. Además, se realiza la comparación de la curva experimental la teórica obtenida con base en la ecuación 4.1, figura 4.9.

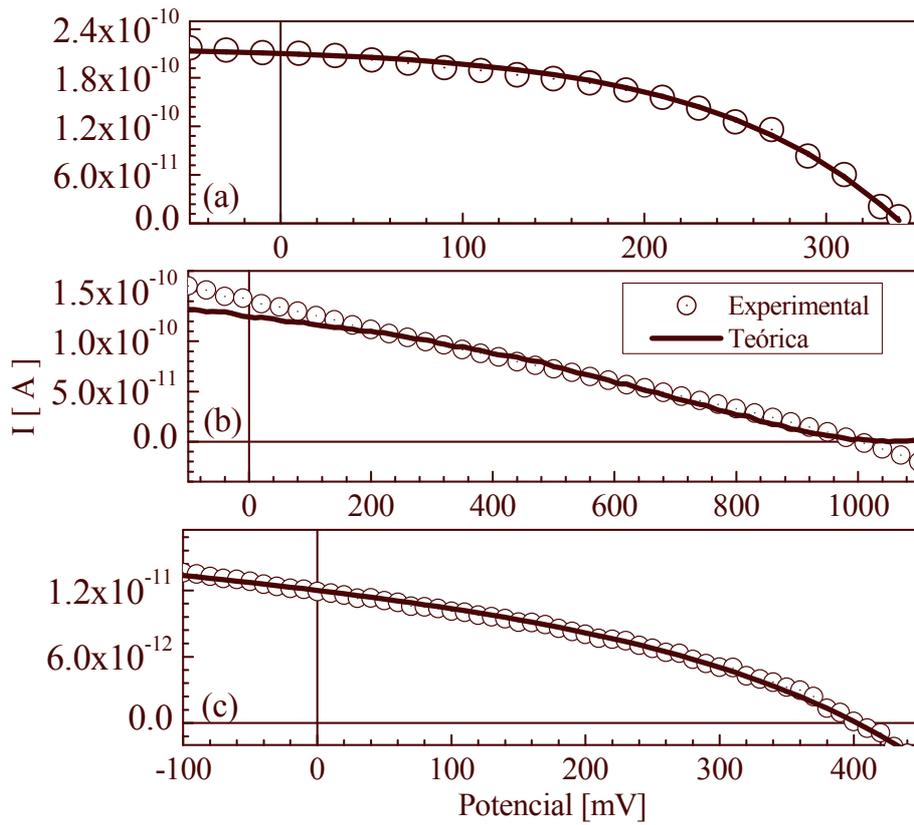


Figura 4.9. Comparación entre las curvas $I - V$ teórica y experimental para las estructuras (a) PVD1, (b) PVD2, y (c) PVD3.

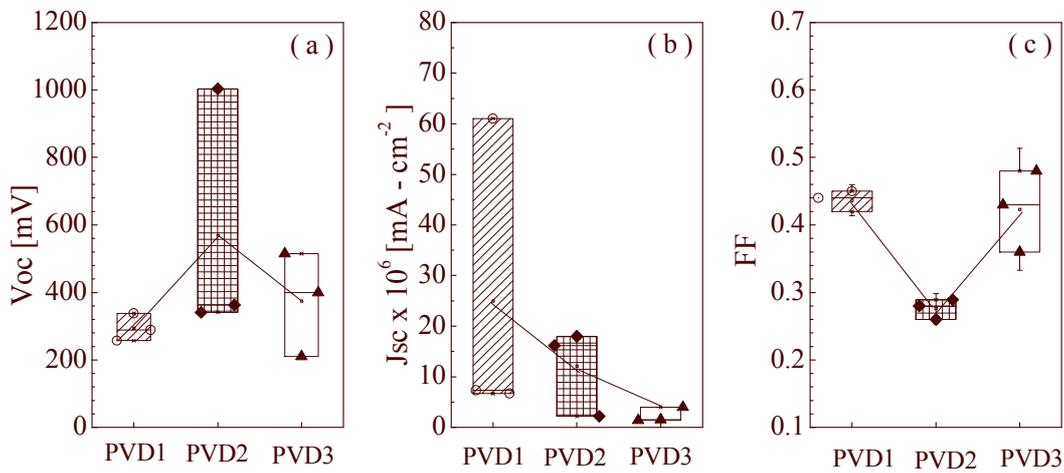


Figura 4.10. Distribución de los datos para los parámetros (a) V_{oc} , (b) J_{sc} , y (c) FF , de las diferentes HJ's PVD1, PVD2 Y PVD3.

Tabla 4.I

Estructura	$J_0 \times 10^{-6}$ (mA - cm ⁻²)	$J_{SC} \times 10^{-6}$ (mA - cm ⁻²)	n	R_s (Ω)	R_{SHUNT} (Ω)	ϕ_B (eV)
PVD1	1.02	27	1.7	0	--	0.954
PVD2	1.27	12	2.8	4.8×10^9	1.9×10^{12}	1.013
PVD3	0.102	1.5	1.1	0	1×10^{11}	0.948

Puntos a resaltar:

- Bajo nivel de I_{SC} en todas las HJ's, del orden de los nano Amperes.
- Buen ajuste de la curva teórica con la experimental, excepto PVD2.
- Altura de barrera, ϕ_B , similar e igual a ΔE_c , figura 4.2, 1 eV.
- No hay diferencia estadísticamente significativa entre las distribuciones de V_{oc} y FF de PVD1 y PVD3.
- Si se elimina, en la distribución de V_{oc} para PVD2, el valor de 1000 mV aproximadamente, no habría diferencia significativa entre las poblaciones de V_{oc} para las tres HJ's.

PVD1:

- Mayor nivel de corriente, en general.
- FF alrededor de 0.45, igual en promedio que PVD2.
- No efectos resistivos.
- Factor de idealidad cercano a 2, efectos de recombinación [13].

PVD2:

- El ajuste de la curva teórica con la experimental no es al 100%. Para valores de potencial menores a 120 mV, $E < 120$ mV, es debido a efectos de recombinación en RCE. Para $E > 1020$ mV, es debido al efecto de la R_s .
- Efectos resistivos de R_s y R_{SHUNT} .
- Su trazo resistivo provoca el menor nivel de FF, 0.27.
- Factor de idealidad cercano a 3, esto también impacta sobre FF.

PVD3:

- Menor nivel de corriente en general.
- Factor de idealidad cercano a 1.
- Influencia solo de R_{SHUNT} .
- FF en promedio similar al de PVD1, 0.42.

Analizando el V_{OC} :

De acuerdo con los datos discutidos, el V_{OC} en principio, no depende del espesor de la película de P3OT, así como tampoco de si la película de CdS está o no impurificada con $HgCl_2$. Analizando la ecuación 4.1, en condiciones de V_{OC} , i.e. circuito abierto ($I = 0$), se obtiene,

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} * \left[\ln\left(\frac{I_L}{I_0}\right) + 1 \right] \quad (4.5)$$

Entonces, la única dependencia del V_{OC} con el espesor de la película de P3OT, se da a través de I_L . Esta, depende de la cantidad de fotones que atraviesen el CdS hasta alcanzar la interfase P3OT / CdS. En nuestro caso la iluminación de las estructuras se realiza a través de la película del CdS, por lo tanto el espesor de la película de P3OT no debe influir en el nivel de I_L .

Analizando FF:

Principalmente el FF depende de R_S y R_{SHUNT} , de hecho se puede establecer que si el trazo es resistivo FF será bajo, y si el trazo es suave FF será alto. Sin embargo el factor de idealidad también juega un papel importante, no principalmente en la forma, si no en la magnitud de la corriente que fluye por la HJ. Este factor, impacta en el nivel de potencial aplicado al cual se da el crecimiento exponencial de la corriente, ecuación 4.2, [12,13,165]. El valor del factor de idealidad, se debe tener en cuenta al analizar el FF.

La HJ con mejor desempeño eléctrico es la PVD1, ITO / CdS (HgCl₂) / P3OT / Cu.

4.4.2. HJ's con películas de CdS de diferente espesor.

Otra de las opciones planeadas es la de reducir el espesor de la película de CdS con el fin de incrementar la cantidad de luz transmitida por el CdS. Para modificar el espesor de la película, se modificó el tiempo de depósito de la película de CdS, por baño químico. Las HJ's construidas son:

- ITO / CdS (3.5 horas) / P3OT / Cu, tiempo normal (HJnormal).
- ITO / CdS (3.0 horas) / P3OT / Cu (HJ3).
- ITO / CdS (2.5 horas) / P3OT / Cu (HJ2.5).
- ITO / CdS (2.0 horas) / P3OT / Cu (HJ2).

Los resultados se muestran en las figuras 4.11, 4.12 y en la tabla 4.II.

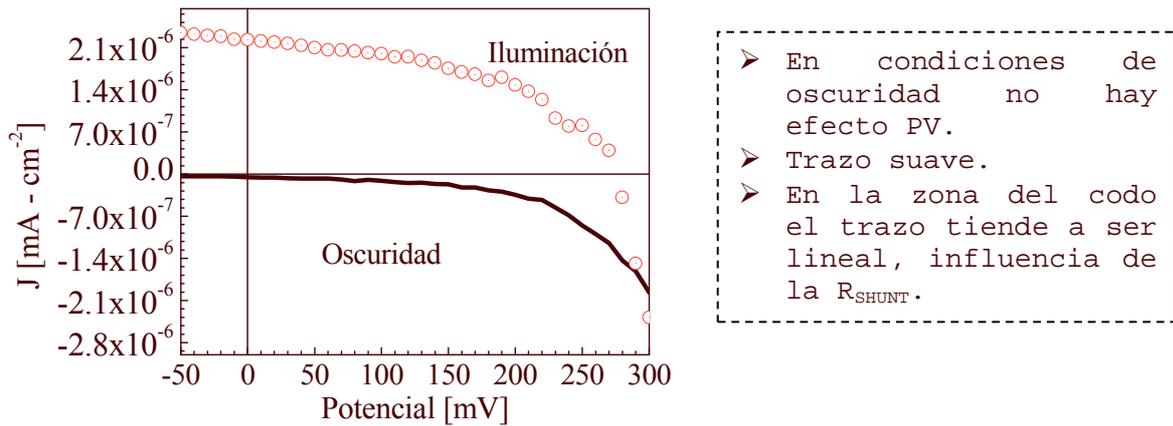


Figura 4.11. Tipo de trazo de la estructura HJ2.5.

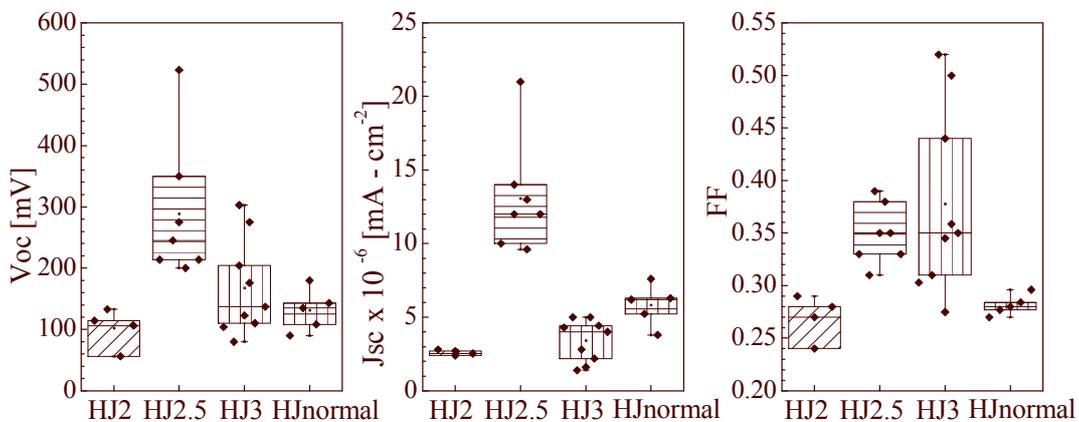


Figura 4.12. Distribuciones de Voc, Jsc y FF para las HJ's construidas.

Tabla 4.II.

Muestra	$J_0 \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	R_{SHUNT} [Ohms]	n	ϕ_B	RR oscu	RR luz
HJ2	0.181 / 2.34	2.8E+10	1.03	1.00	17.95	2.19
HJ2.5	8.21 / 0.17	3.7E+09	1.12	1.02	4.43	1.60
HJ3	0.11 / 0.55	1.9E+10	1.00	1.01	22.13	4.91
HJnormal	0.11 / 0.67	2.5E+09	1.23	1.01	3.55	1.56

- J_{sc} , del orden de los nano Amperes en todas las mediciones.
- HJ2.5 con mayor nivel de V_{oc} y J_{sc} .
- I_0 del orden de los pico Amperes.
- HJ2.5 tiene trazo suave y tiende asintóticamente al eje del potencial en el cuadrante II, de acuerdo con la teoría de Schottky [12,13,24], figura 4.12.
- HJ2.5 y HJ3, trazo suave, HJ2 y HJnormal, trazo resistivo.
- Los efectos resistivos en todas las HJ's, se deben a la R_{SHUNT} , solamente. No hay efectos resistivos debido a los materiales.
- El mayor nivel de FF lo muestran HJ2.5 y HJ3.
- Factor de idealidad muy cercano a uno, en todos los casos.
- Altura de la barrera igual a 1 eV, valor similar a ΔE_c , figura 4.2
- HJ2 y HJ3 tienen el mayor nivel de RR en oscuridad.
- El valor de RR es menor en iluminación que en oscuridad, en todos los casos. Esto significa que la corriente en directa, tiene un mayor incremento que la corriente en inversa en condiciones de iluminación. Lo cual es esperado.

Es importante hacer una observación en la distribución del FF para HJ3. En principio es la que mayor dispersión de datos presenta. Analizando la distribución, se observan tres puntos de la distribución por encima del valor promedio de 0.38. Si estos tres puntos no fueran tomados en cuenta, se puede decir que no hay diferencia significativa entre las distribuciones de datos de la muestra HJ2.5 y HJ3.

Existe una diferencia estadísticamente significativa, de HJ2.5 con el resto de las HJ's, excepto para FF con HJ3. Sin embargo para V_{oc} y J_{sc} , e incluso para FF excluyendo en este parámetro a HJ3, no hay muestra que sea estadísticamente más diferente a las demás. Con base en lo anterior, se puede afirmar que la muestra con mejor desempeño eléctrico es la HJ2.5.

4.4.3. HJ's con película de oro, como substrato.

Otra de las opciones tecnológicas que se experimentó fue la de utilizar oro como capa conductora transparente. La película de oro debe tener alta conductividad y alto porcentaje de transmitancia, para sustituir al ITO. El comparativo de ambas características físicas de la película de oro y de ITO se presentó en el capítulo 2. Se realiza la caracterización eléctrica, de las siguientes estructuras,

- ITO / CdS (3.5h) / P3OT / Cu (HJITO),
- Au / CdS (3.5h) / P3OT / Cu (HJAu).

En la figura 4.13, se comparan los tipos de trazo. Las distribuciones de los parámetros V_{OC} , J_{SC} y FF se muestran en la figura 4.14 (a), (b) y (c) respectivamente. La tabla 4.III, muestra los parámetros estimados con base en las curvas I – V, y las ecuaciones.

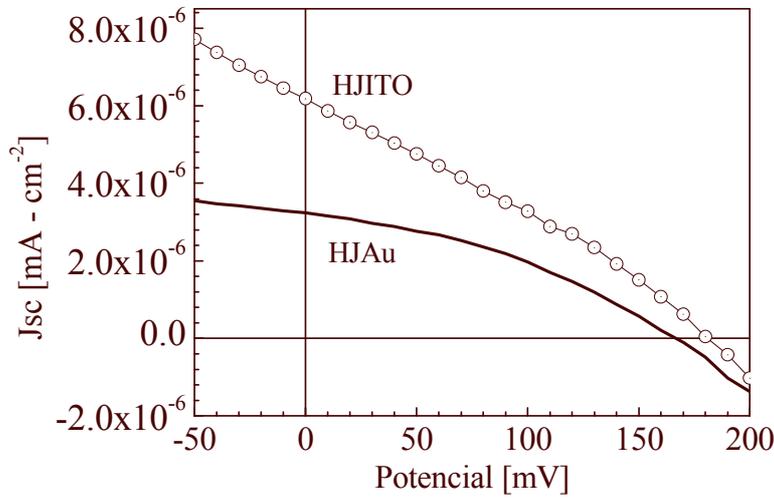


Figura 4.13. Curvas I – V, de la HJAu,, HJITO.

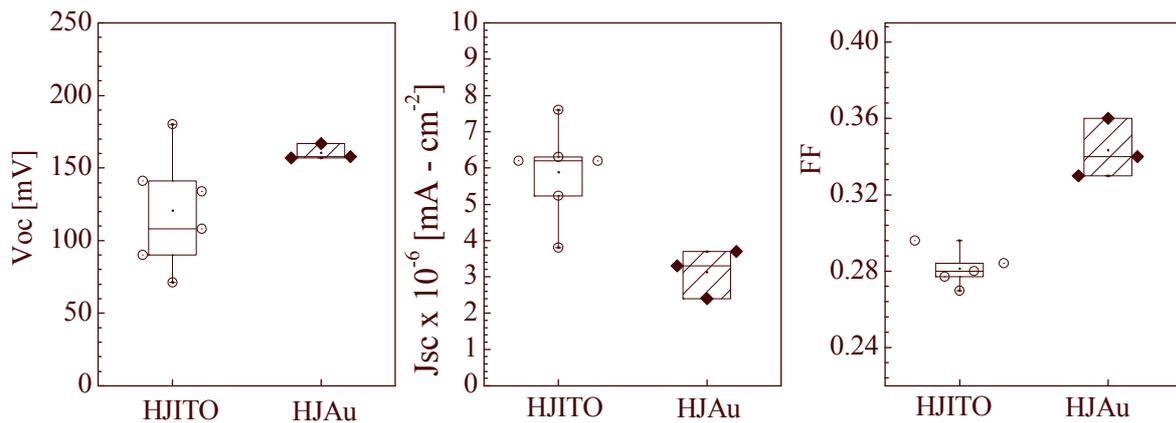


Figura 4.14. Parámetros eléctricos de las HJ's con oro y con ITO.

Puntos a favor de la HJITO:

- ❖ Mayor nivel de J_{sc} .
- ❖ Mayor nivel de corriente fotogenerada. El ITO tiene mayor porcentaje de transmitancia.
- ❖ No influencia de la R_s .

Puntos a favor de la HJAu:

- ❖ Mayor nivel de V_{oc} .
- ❖ Menos influencia de R_{SHUNT} .
- ❖ Trazo más suave, a pesar de la influencia de la R_s .
- ❖ Mayor FF, provocado por los dos puntos previos.

Puntos en común:

- ❖ Nivel de J_{sc} muy bajo.
- ❖ Factor de idealidad cercano a 1.
- ❖ Valor en la altura de la barrera, similar al ΔE_C , figura 4.2.
- ❖ Similares y muy bajos niveles de RR. Mayor nivel en oscuridad que en iluminación.

Tabla 4.III

Muestra	$J_0 \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	$J_L \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	R_{SHUNT} [Ohms]	R_s [Ohms]	n	ϕ_B	RR osc	RR luz
HJITO	0.110	5.840	2.5E+09	--	1.23	1.01	3.55	1.56
HJAu	0.313	3.310	1.5E+10	7.33E+08	0.94	1.00	3.37	2.06

Con base en lo anterior, se puede establecer que es mejor el desempeño eléctrico de la HJITO.

4.4.4. HJ's con tratamiento térmico.

Como ya se discutió en el capítulo 2, si existe diferencia en la morfología y estructura de las películas horneadas y sin hornear. En este apartado se presenta y discute si estas diferencias impactan, y como lo hacen, el desempeño eléctrico de las HJ's. Se realizaron tres mediciones en una muestra, antes (AH) y después de hornear (DH). La figura 4.15 muestra la comparación de la curva I – V antes y después de hornear. Los valores estimados de los parámetros eléctricos se muestran en la Tabla 4.IV.

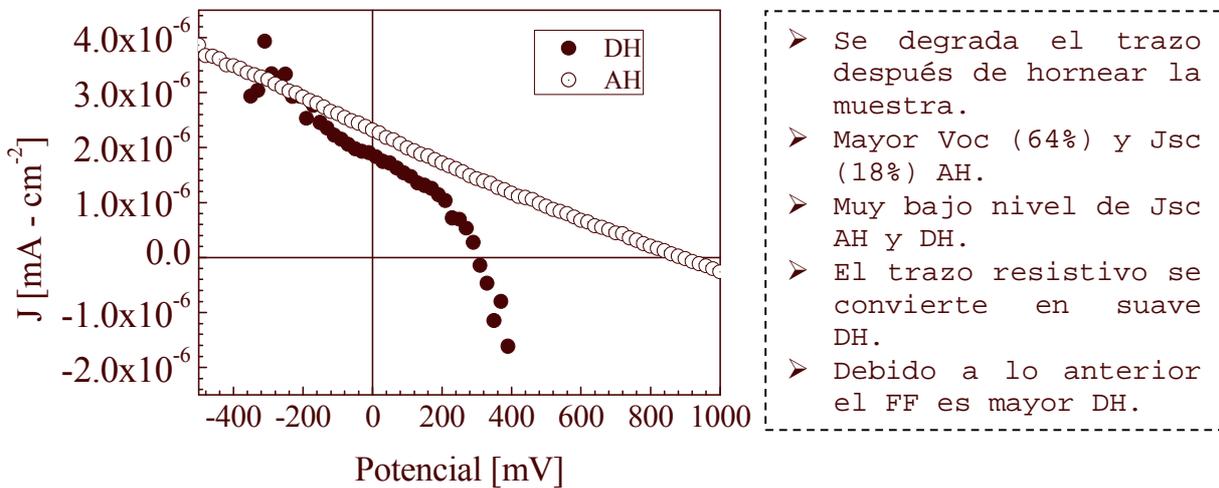


Figura 4.15. Curvas I – V, de la HJ sin hornear (círculos negros), y de la HJ horneada (círculos blancos).

Tabla 4.IV

		$J_0 \times 10^{-6}$		$J_L \times 10^{-6}$		FF			
		Voc	[mA - cm ⁻²]	[mA - cm ⁻²]	R_{SHUNT}	n	ϕ_B	RR	
M1	AH	887	8.8	2.3	3.40E+10	0.25	5.22	1.08	0.3
	DH	321	80	1.86	3.72E+10	0.36	1.13	1.08	0.62
M2	AH	942	8.8	2	4.30E+10	0.24	3.91	1.14	3.8
	DH	431	8.8	0.28	1.50E+11	0.32	2.13	1.14	0.9

Después del horneado solo se encontró en dos puntos, el efecto PV, M1 y M2. El resto de la muestra, presenta un importante incremento en el nivel de la Corriente, del orden de los mA, sin embargo no hay efecto PV.

- El nivel de J_{SC} no incrementa, permanece del orden de los nano Amperes.
- J_0 aumenta su valor en un orden de magnitud DH.

- El nivel del V_{OC} disminuye DH hasta un 64% aproximadamente, M1.
- Los efectos resistivos se deben únicamente a R_{SHUNT} .
- El parámetro que sufre un mayor cambio es el factor de idealidad, reduce su valor DH hasta en 78%, M1.
- El valor de la altura de la barrera no se ve modificado con el TA, su valor permanece alrededor de 1 eV, valor similar a ΔE_C , figura 4.2.
- Muy baja rectificación, RR.

Con base en estos hechos se puede establecer que el cambio en el tipo de trazo se debe principalmente al factor de idealidad, n . Acerca de la corriente de saturación, J_0 , la cual está determinada principalmente por el flujo de pcl , en condiciones de polarización inversa, y es debida principalmente a las características de los materiales. El aumento en un orden de magnitud en su valor, en principio indica que la morfología y el ordenamiento molecular modificado de las películas, capítulo 2, favorece el flujo de corriente.

El TA mejora algunos de los parámetros eléctricos de la HJ, pero de la misma manera degrada otros. Existe un compromiso entre estos parámetros, de manera que establecer si el desempeño eléctrico en total de la HJ mejora o empeora, no es sencillo. Sin embargo, en este caso, el objetivo principal del TA es aumentar el nivel de la J_{SC} , lo cual en las condiciones experimentadas no se cumple.

4.4.5. HJ's bicapa.

Con base en las estructuras generales mostradas en las figuras 4.1 (e), 4.1 (f), y 4.4, se construyeron 8 estructuras denominadas bicapa. Se denominaron así, ya que en la misma estructura se tiene una película de CdS y una película de CdSe. Este tipo de estructuras, no se encuentran reportadas en la literatura, se propusieron durante el desarrollo de este trabajo de investigación. De las ocho tipos de estructuras bicapa propuestas construidos, solamente dos de ellas muestran el efecto PV. Estas dos estructuras son:

- ITO / CdSe / CdS / P3OT / Cu (B1).
- ITO / CdS / CdSe / P3OT / Cu (B2).

Los resultados con estas HJ's no son lo que se esperaba con base en el análisis de DBEP. En las muestras construidas con estas estructuras el efecto PV, no aparece de manera homogénea, es decir, solo algunos puntos de la muestra mostraron PV. Por este motivo, no es posible mostrar distribución de poblaciones. Los resultados de ambas estructuras se muestran en la tabla 4.V.

Tabla 4.V

Bicapa	V_{oc} [mV]	$J_{sc} \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	$J_0 \times 10^{-10}$ [mA - cm ⁻²]	$J_L \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	R_{SHUNT} [Ω]	FF	n	RR osc	RR ilum
B1	900	5.1	8.84	5	1.5e10	0.24	4.7	0.33	0.1
B2	370	6	486	6.3	7.25e9	0.35	2.7	2.44	1

El nivel de la J_{sc} es muy bajo, del mismo orden que las HJ's analizadas anteriormente. Sin embargo analizando los datos se puede ver que diferencias significativas en casi todos los parámetros eléctricos:

- V_{OC} es aproximadamente 60% mayor en B1.
- J_0 tres órdenes de magnitud mayor en B2.

- R_{SHUNT} un orden de magnitud mayor en B1.
- Factor de idealidad aproximadamente 42% mayor en B1.
- Bajo nivel de RR en ambas, prácticamente no hay rectificación de corriente. Mayor RR en condiciones de oscuridad.
- B1 trazo resistivo, B2 trazo suave.

4.5. Curvas I – V con diferentes condiciones de iluminación.

Las curvas I – V, se obtuvieron a diferentes niveles de Irradiancia, Irr, con el fin de conocer el comportamiento de los parámetros como la J_{sc} y el V_{oc} principalmente. Esta caracterización se realizó con las siguientes modalidades:

- ❖ Utilizando lámparas de intensidades distintas, 35, 50, 100 W.
- ❖ Poniendo la lámpara de 100 W a diferentes distancias de la muestra.
- ❖ Utilizando filtros de luz de diferentes longitudes de onda.

La teoría de efectos de penetración de la luz dentro de los materiales, establece una dependencia de los portadores generados dentro del material con la intensidad y longitud de onda de la radiación incidente. La cantidad de portadores fotogenerados, considerando solamente radiación monocromática, esta expresada por [169],

$$g(x) = \Phi a e^{-ax} \quad (4.6)$$

Donde $g(x)$, es la razón de generación, la cual es función de la penetración de la luz dentro del material; x es la longitud de penetración de la radiación dentro del material; a es el coeficiente de absorción monocromático, y Φ es el flujo total incidente de fotones [169].

Por lo tanto se espera dependencia entre los niveles de corriente a través de la HJ con el Irr.

4.5.1. Curvas I – V con lámparas de intensidades diferentes, 35, 50 y 100 W.

Para analizar el comportamiento de las HJ's con respecto a la intensidad de la luz, se experimentó como primera aproximación el uso de lámparas con diferente intensidad. Las lámparas utilizadas son de 35, 50 y 100 Watts. El Irr de las lámparas se midió con un piranómetro, y un multímetro. En el recuadro de la figura 4.16, se muestra la intensidad de las lámparas en Watts y su correspondiente nivel de Irr. Entre las lámparas de 35 y 50 Watts la intensidad aumenta un 43 % aproximadamente mientras que el Irr, aumenta un 158 %. En el caso de las lámparas de 50 y 100 Watts la intensidad, aumenta un 100 %, mientras que el Irr, aumenta solo 33 %. Por lo tanto, el Irr no depende de manera lineal con la intensidad. La diferencia entre las películas de P3OT es el espesor. Z1 la gruesa, es de aproximadamente 500 nm, y la Z2 tiene aproximadamente 200 nm. Los resultados se muestran en las figuras 4.16, 4.17, 4.18 y Tabla 4.VI. Se observa que el nivel de J_{sc} depende del Irr que incide sobre la muestra, figura 4.16, 4.17. Sin embargo, esta dependencia no es tan clara en el caso del nivel de V_{oc} . Las figuras 4.17, y 4.18 muestran las distribuciones de V_{oc} y J_{sc} en ambas zonas de medición.

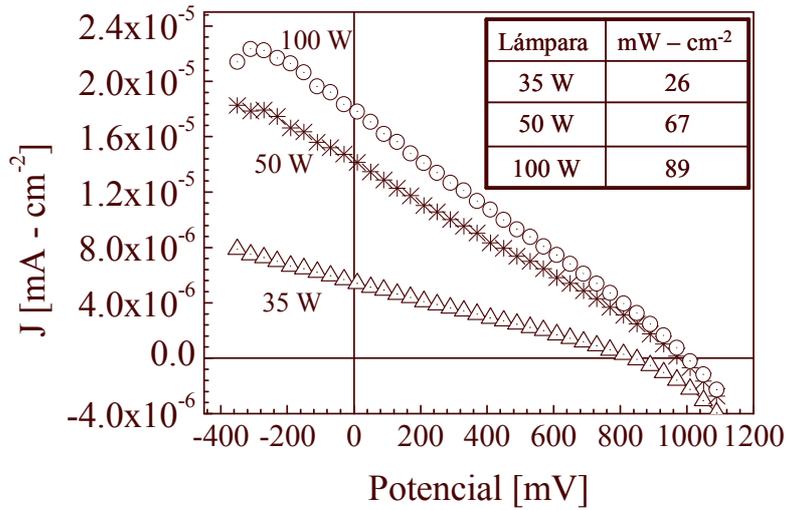


Figura 4.16. Curvas I – V a diferentes niveles de Irr.

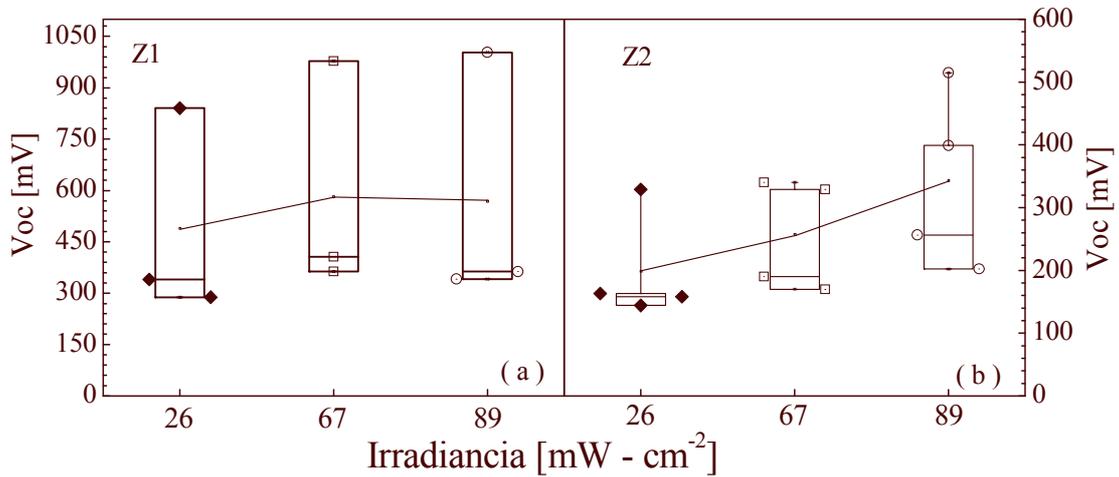


Figura 4.17. V_{OC} a diferentes niveles de Irr.

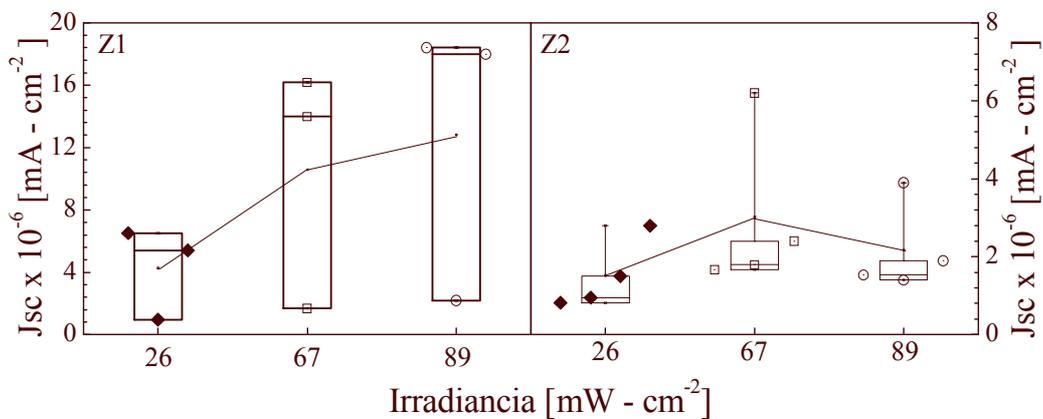


Figura 4.18. J_{SC} a diferentes niveles de Irr.

TABLA 4.VI

		Voc [mV]	$J_0 \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	$J_{SC} \times 10^{-6}$ [mA - cm ⁻²]	R _{SHUNT} [Ω]	FF	n	Irr % de cambio	Voc % de cambio	J _{SC} % de cambio
Z1	26	489.33	3.01	4.28	6.3E+10	0.35	2.57	--	--	--
	67	582.33	0.51	10.62	3.11E+10	0.35	2.61	157	19	148
	89	569.00	0.51	12.87	4.017E+10	0.30	2.57	33	-2	21
Z2	26	198.50	0.121	1.52	7.85E+10	0.36	1.67	--	--	--
	67	257.25	0.128	3.02	8.925E+10	0.35	1.62	157	30	98.8
	89	343.00	0.121	2.18	7.475E+10	0.34	2.36	33	33	-27.7

<p>Z1 (500 nm):</p> <ul style="list-style-type: none"> • No dependencia de Voc con Irr. • Mayor nivel de Voc y J_{SC}. • Dependencia de J_{SC} con Irr. • Factor de idealidad, alrededor de 2.6. • Mayor porcentaje de cambio en J_{SC}. 	<p>Z2 (200 nm):</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dependencia de Voc con Irr. • No dependencia de J_{SC} con Irr. • Mayor homogeneidad para Voc y J_{SC}, distribuciones más cerradas. • Factor de idealidad menor de 2.
<p>Ambas:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Bajo nivel de J_{SC}, del orden de los nano Amperes. • J₀ del orden de los pico Amperes. • Efectos resistivos debidos únicamente a R_{SHUNT}. • Factor de idealidad muy similar. • Trazo resistivo. 	

Con base en estos datos no se puede establecer una dependencia entre V_{OC}, Z2, y J_{SC}, Z1, con Irr.

4.5.1.1. J_{SC} vs. Irr.

Se analiza la dependencia de J_{SC} con Irr, en Z1. Con el fin de conocer si esta dependencia es o no lineal, se realiza el análisis siguiente. Se grafica, en escala lineal, J_{SC} vs. Irr, figura 4.19 (a), realizando un análisis de regresión lineal, para obtener la curva que mejor ajuste estos datos. En la figura 4.19 (a) los círculos representan los promedios de los valores obtenidos de J_{SC}, figura 4.19 Z1, la línea continua, es la curva de mejor ajuste. Con la curva de mejor ajuste, y los datos de la misma se puede construir la gráfica J_{SC} vs Irr, en escala logarítmica ambas, figura 4.20 (b). El valor utilizado principalmente es la ordenada al origen. La figura 4.19 (b) es muy utilizada en este tipo de análisis, con el fin de corroborar la dependencia lineal de J_{SC} con Irr [32,76,90,95]. El factor α es el referente en este caso. Si en la HJ el eficiente transporte de huecos y electrones es comparable, y la recombinación molecular no es significativa, el valor de α debe ser igual a uno [95]. Además, este valor de α, establece una relación completamente lineal. En nuestro caso se puede establecer que la dependencia entre ambos parámetros es de la forma J_{SC} ~ Irr^α. Con un valor de α muy cercano a 1 en dos de las tres mediciones realizadas.

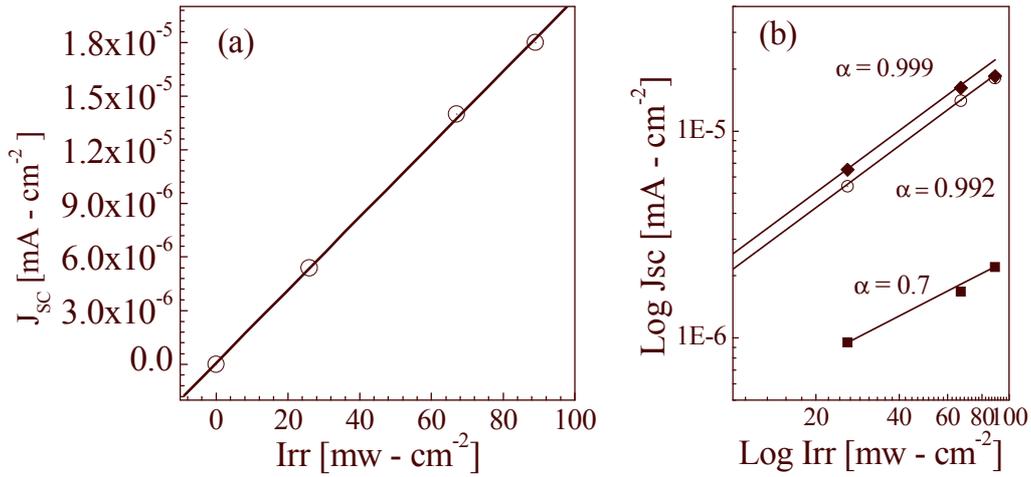


Figura 4.19. Correlación entre J_{sc} e I_{rr} , para Z1.

Con base en esto es posible encontrar una ecuación que ajuste los datos experimentales,

$$J_{sc} = (0.2 * Irr + 0.081) \times 10^{-6} \quad (4.7)$$

Con un factor de ajuste $R = 0.99$, el cual es bastante bueno [165]. Esta ecuación representa todos los datos obtenidos en las mediciones sobre Z1. Combinando las ecuaciones (4.6) y (4.8), se obtiene la dependencia del V_{oc} con el I_{rr} ,

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} * \left\{ \ln \left[\frac{(0.2Irr + 0.081) \times 10^{-6}}{J_0} \right] + 1 \right\} \quad (4.8)$$

De acuerdo con la figura 4.17 esta dependencia sí existe en Z2. El comportamiento eléctrico no homogéneo y el bajo nivel de la J_{sc} , no permiten profundizar un poco más en el análisis, así como tampoco generalizar en las conclusiones. Sin embargo sí es posible concluir, en principio, que el desempeño eléctrico de las HJ's depende del I_{rr} . Además de que su comportamiento eléctrico se puede explicar con base en la teoría.

4.5.1.2. V_{oc} vs J_{sc} .

En este apartado se analiza si están relacionados, y como, el V_{oc} y la J_{sc} . Con base en las ecuaciones 4.3 y 4.6 se obtiene,

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} * \left[\ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} \right) + 1 \right] \quad (4.9)$$

Entonces, en principio se espera que V_{oc} y J_{sc} estén relacionadas en forma de logaritmo natural, si $J_{sc} \gg J_0$. El nivel de J_{sc} es en todos los casos al menos un orden de magnitud mayor que J_0 , tabla 4.VI, por lo que en principio la condición se cumple. Con base en esto y los datos obtenidos se construye un gráfico V_{oc} vs. $\text{Log } J_{sc}$, figura 4.20. El comportamiento en todas las curvas presentadas en la figura 4.20 es el mismo, existe una correlación entre los parámetros J_{sc} y V_{oc} . Los niveles de la J_{sc} y el V_{oc} son muy diferentes en las tres mediciones, figuras 4.18, 4.19 y Tabla 4.VI, sin embargo el comportamiento es el mismo en las tres curvas. La correlación que presentan ambos parámetros es en forma de la función logaritmo. Los resultados experimentales coinciden con la teoría, la correlación entre el V_{oc} y J_{sc} , se rige por un comportamiento de logaritmo natural.

Otra información que se puede obtener de la figura 4.20, es que las muestras no se comportan de manera homogénea, en cuanto a su comportamiento eléctrico. Los niveles de J_{SC} y V_{OC} , son diferentes en cada una de las siete mediciones realizadas, figura 4.11, 4.12 y Tabla 4.III.

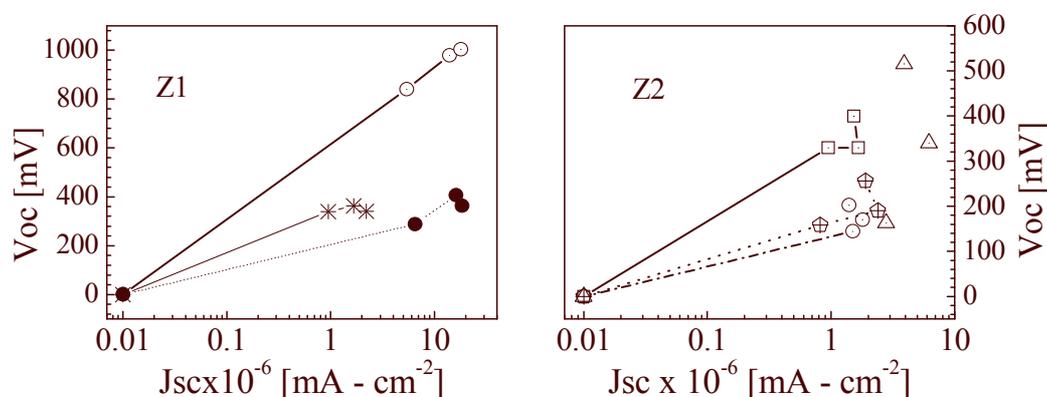


Figura 4.20. Correlación entre el V_{oc} y la J_{sc} en ambas zonas.

Experimentar con diferentes lámparas, establece un cuestionamiento acerca de la respuesta espectral de las misma, que en principio debe ser diferente. En el siguiente apartado se muestran los resultados de un experimento realizado con el fin de bloquear esta variable.

4.5.2. Curvas $I - V$, misma lámpara diferente I_{rr} .

Las curvas $I - V$, se obtienen colocando la lámpara a diferentes distancias de la muestra. Con esto, se obtienen diferentes I_{rr} y se bloquea la variable respuesta espectral de la lámpara. Se realiza la caracterización de la HJ2.5, los niveles de I_{rr} experimentados son, 23, 40, 124 y 285 $mW - cm^{-2}$. Los datos obtenidos de los parámetros eléctricos se muestran en la Tabla 4.VII.

Tabla 4.VII

I_{rr} [$mW - cm^{-2}$]	V_{oc} [mV]	$J_{SC} \times 10^{-6}$ [$mA - cm^{-2}$]	$J_0 \times 10^{-6}$ [$mA - cm^{-2}$]	FF	R_{SHUNT} [Ω]	n	ϕ_B [eV]
285	211	44.00	0.0884	0.34	8.20E+08	1.53	1.02
124	200	16.40	0.0884	0.422	2.70E+09	0.71	1.02
40	156	3.40	0.0884	0.398	1.30E+10	0.79	1.02
23	134	2.63	0.0884	0.327	8.50E+09	0.83	1.02
285	183	60.6	0.115	0.381	6.00E+08	0.54	1.01
124	164	26.6	0.115	0.338	1.20E+09	0.57	1.01
40	148	7.74	0.115	0.39	5.00E+09	0.65	1.01
23	152	4.01	0.115	0.412	1.40E+10	0.77	1.01
285	117	50.40	0.177	0.291	2.80E+08	0.43	1.00
124	233	16.40	0.177	0.357	2.80E+09	1.00	1.00
40	196	5.30	0.177	0.388	1.00E+10	1.10	1.00
23	164	2.84	0.177	0.378	2.00E+10	1.08	1.00

Analizando cada parámetro:

- Nivel bajo de J_{SC} , dependencia con Irr . Se analiza posteriormente.
- Niveles bajos de V_{oc} , comparados con otras HJ's, no muy clara dependencia con Irr .
- El nivel de J_0 no depende del Irr . Este resultado se espera, ya que esta es la corriente de saturación en inversa, y el efecto PV aparece en polarización directa. Sin embargo, la dependencia de J_0 con las características del material, hace que su valor dependa de la zona de la muestra en que se mide.
- Los efectos resistivos se deben a la R_{SHUNT} únicamente. Su influencia es menor para valores menores de Irr . Esto se puede explicar con el comportamiento de J_{SC} , la corriente se incrementa conforme el Irr se incrementa, en principio entonces la resistencia al paso de la misma debe ser menor.
- El FF, no muestra dependencia con el nivel de Irr y en promedio su valor es de 0.37. Este valor es bajo, lo cual puede ser determinado por la influencia de la R_{SHUNT} , así como también por el factor de idealidad, n .
- No hay una dependencia clara del factor de idealidad con el Irr . Sin embargo, el nivel más bajo de este parámetro, ocurre en el mayor nivel de Irr .

El valor de la altura de la barrera, es de 1 eV aproximadamente, similar al ΔE_c , figura 4.2.

El análisis de la dependencia de J_{SC} , V_{oc} con Irr se muestra a continuación. Además de la relación entre J_{SC} y V_{oc} .

4.5.2.1. J_{SC} vs. Irr .

Con base en el análisis de las distribuciones de datos para J_{SC} , figura 4.21, es posible establecer que existe una dependencia entre esta e Irr .

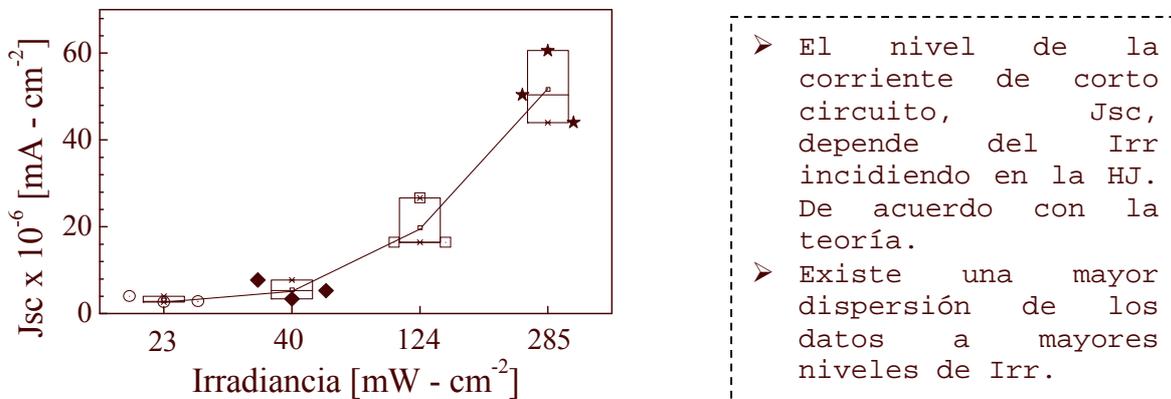


Figura 4.21. Curvas $I - V$ a diferentes niveles de Irr .

Con el fin de determinar si esta dependencia es lineal, se construyen las curvas J_{SC} vs Irr , en escala lineal, figura 4.22 (a), y en escala Logarítmica figura 4.22 (b). En la figura 4.22 (a) están graficados los datos obtenidos en las tres diferentes mediciones, triángulos, cuadros y círculos. La línea recta es la curva de mejor ajuste obtenida. El gráfico interno de la figura 4.22 (a), muestra la distribución del factor de ajuste R .

La ecuación de mejor ajuste de los datos experimentales es,

$$J_{sc} = (0.182 * Irr - 2.3) \times 10^{-6} \quad (4.10)$$

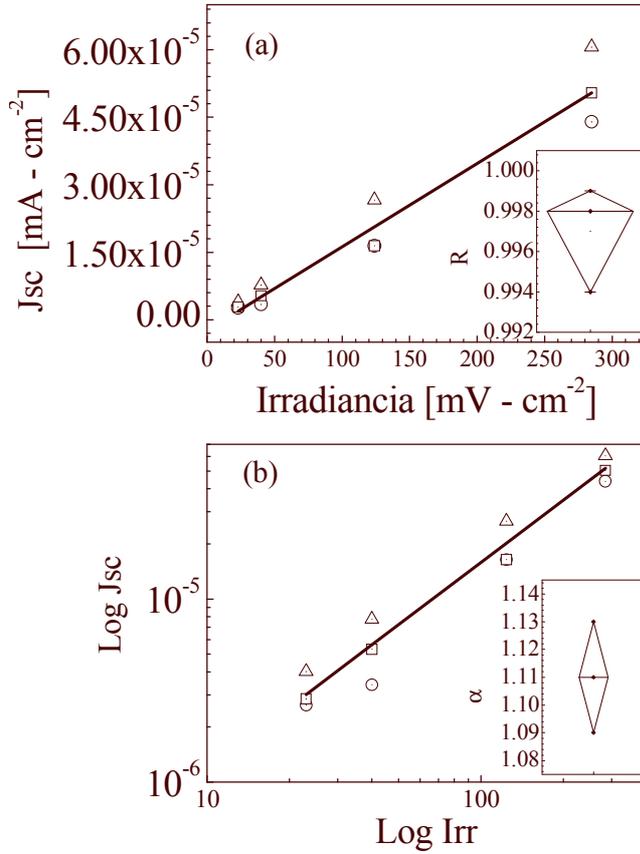


Figura 4.22 (a):

- La dependencia de J_{sc} con Irr , es lineal.
- El coeficiente de correlación, R , es bastante alto, en promedio es de 0.997.
- La mayor dispersión de los datos entre puntos de medición, se observa en los niveles mayores de Irr .

Figura 4.22 (b):

- El valor de α en promedio es de 1.11. Esto indica relación lineal
- La dependencia entre ambos parámetros es de la forma, $J_{sc} \propto Irr^{1.11}$.

Figura 4.22. Curvas $I - V$ a diferentes niveles de Irr , oscuridad, línea sólida, 18, triángulos y 94, círculos, $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La dependencia de J_{sc} con Irr es lineal en este caso.

4.5.2.2. V_{oc} vs. Irr .

La dependencia del V_{oc} con el Irr , se puede obtener combinando las ecuaciones (4.5) y (4.10),

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} * \left\{ \ln \left[\frac{(0.182Irr - 2.3) \times 10^{-6}}{J_0} \right] + 1 \right\} \quad (4.11)$$

Con base en la ecuación anterior se espera que el V_{oc} dependa de manera logarítmica con el Irr . Es necesario aclarar que la ecuación (4.13), se obtiene estableciendo condiciones de circuito abierto, $I = 0$, y despreciando los efectos de las R_s y R_{SHUNT} , además de la dependencia de J_{sc} con Irr obtenida experimentalmente. Utilizarla para calcular los valores esperados de V_{oc} , sería un error, debido a que como se observa en la Tabla 4.VII, el efecto de la R_{SHUNT} no es despreciable. Por lo tanto, para calcular valores esperados de V_{oc} , es necesario obtener una ecuación que tenga en cuenta los efectos de la R_{SHUNT} . De la ecuación (4.1), en condiciones de $R_s = 0$, y circuito abierto,

$$I_L = I_0 * \left(e^{\frac{qV_{oc}}{nkT}} - 1 \right) + \frac{V_{oc}}{R_{SHUNT}} \quad (4.12)$$

Utilizando los datos experimentales de la Tabla 4.VII y métodos numéricos para resolver la ecuación se obtienen los valores esperados del V_{OC} para cada nivel de Irr. Los resultados se muestran en la figura 4.23. La tabla indica la diferencia entre los valores de V_{OC} , medidos y calculados con la ecuación 4.13. En la figura la diferencia en los símbolos representan las diferentes zonas de la muestra en que se realiza la medición. Como se observa en la figura no en todas las zonas la dependencia logarítmica se cumple al 100 %. La zona representada por los triángulos, falla en el valor mayor de Irr. La zona representada por los círculos, falla en el Irr menor. La zona representada por los cuadros si cumple al 100 % la dependencia logarítmica, y es la que está unida por la línea punteada.

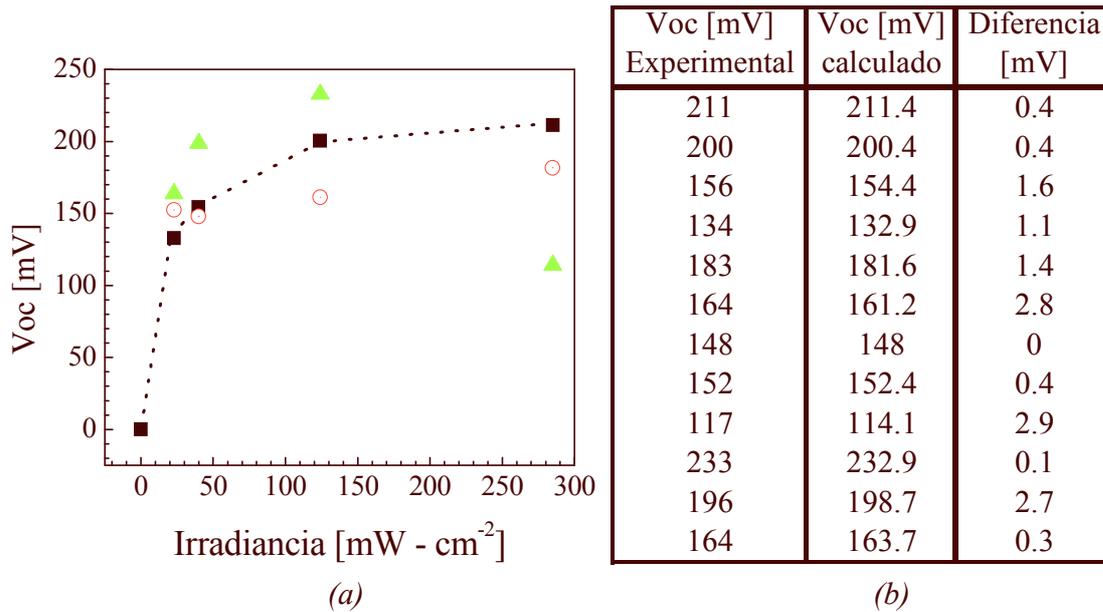


Figura 4.23. Curva Voc vs Irr (a), comparación del Voc medido y el calculado.

Los valores de Voc calculados coinciden con los experimentales, la mayor diferencia entre ellos es de aproximadamente 3 mV. Es confiable entonces, utilizar la ecuación (4.14) para obtener el Voc a niveles de Irr no experimentados.

4.5.2.3. Voc vs. J_{SC}

La relación entre el Voc y la J_{SC} es logarítmica, figura 4.24, igual que en el apartado anterior.

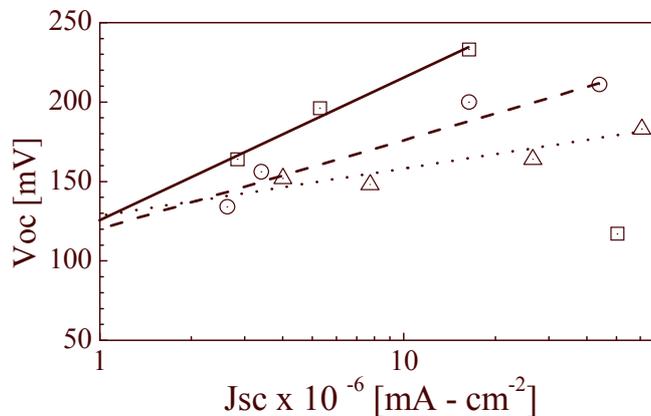


Figura 4.24. Correlación entre el Voc y la J_{SC} .

La línea continua pertenece a la zona representada por los cuadros, la línea segmentada a los círculos, y la línea punteada a los triángulos. En los tres casos la línea toca casi todos los símbolos. En el caso de los cuadros, el único punto que no toca la línea, es el correspondiente a los $285 \text{ mW} - \text{cm}^{-2}$ de Irr. Dos círculos, correspondientes a 40 y $124 \text{ mW} - \text{cm}^{-2}$, quedan fuera de la línea segmentada. La línea punteada, sí toca todos los triángulos. Por lo tanto, la relación entre V_{OC} y J_{SC} tiende a ser en función de logaritmo natural, sin embargo esta relación no se cumple al 100%. Este es un efecto, no la causa, de la relación no lineal del Voc con el Irr.

Con este experimento se demuestra la fuerte dependencia de la J_{SC} , con el Irr. Si la respuesta espectral de la lámpara está o no bloqueada, la fuerte dependencia no se modifica.

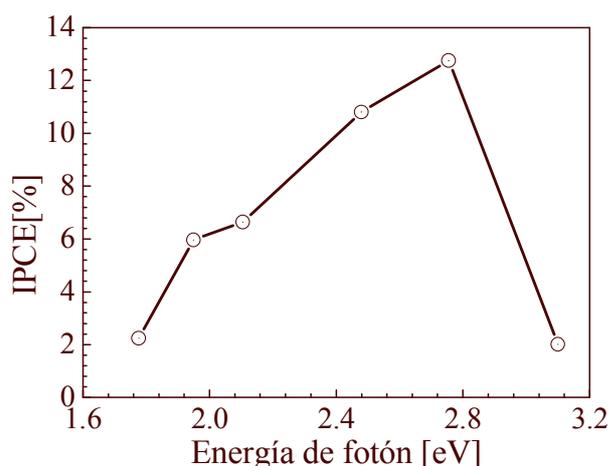
El siguiente paso a seguir entonces, es obtener información de cómo varían los parámetros PV de las HJ's en función de la longitud de onda de la luz incidente.

4.5.2.4. Curvas $I - V$ con filtros de luz.

En este apartado se discuten los resultados obtenidos de caracterizar las HJ' en condiciones de iluminación a diferentes longitudes de onda. Se utiliza la lámpara de 100W y se hace pasar la luz a través de filtros de diferentes longitudes de onda. La respuesta espectral de cada filtro fue confirmada con el espectrofotómetro. Se midió el Irr después de pasar por cada uno de los filtros. Se calcula la incidencia de fotones convertida a eficiencia de electrones (IPCE, de las siglas en inglés, Incident Photon Converted to Electron Efficiency). Esta mide el porcentaje de la eficiencia de conversión interna de fotones a electrones libres, i.e. la cantidad de electrones que se producen por cada 100 fotones incidentes. Existen diferentes versiones de la ecuación para calcular la IPCE, todas varían solo en el uso de las unidades y si se obtiene directamente el porcentaje o no [76,95,101]. En este trabajo se utiliza la siguiente,

$$IPCE(\%) = \frac{1240}{\lambda} * \frac{J_{SC}}{Irr_{\lambda}} * 10^2 \quad (4.13)$$

Las unidades de J_{SC} pueden ser $\text{A} - \text{m}^{-2}$ o $\text{mA} - \text{cm}^{-2}$, y las de Irr_{λ} pueden ser $\text{W} - \text{m}^{-2}$ o $\text{mW} - \text{cm}^{-2}$ indistintamente. Las unidades de λ son nanómetros. Los resultados obtenidos se muestran graficados en la figura 4.25. La gráfica muestra los niveles de IPCE para diferentes valores de energía. Los valores correspondientes de longitud de onda para las energías utilizadas, y el nivel de Irr para cada una de ellas se muestra en la figura 4.25, junto a la gráfica. Se observa que existe un valor máximo de IPCE a 2.75 eV (450 nm). Este valor está dentro del rango de valores obtenidos del ancho de banda prohibido, E_g , para el material CdS, figura 2.1. Los fotones con energía menor a 2.75 eV, viajarán a través de la película de CdS, hasta llegar al material P3OT. Los valores obtenidos para el P3OT dan en promedio un $E_g = 1.83 \text{ eV}$ aproximadamente, figura 2.2 (b). Por lo tanto los fotones que llegan a él a través del CdS, serán absorbidos, generando excitones. Esto explica el porque el máximo de IPCE se encuentra en 2.75 eV.



λ [nm]	Irr [$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$]
400	21.5
450	23
500	22.5
589	22
636	26
698	20

Figura 4.25. IPCE a diferentes longitudes de onda.

4.6. Resumen de las HJ's construidas.

En la Tabla 4.VIII, se muestra un resumen de los diferentes tipos de HJ's construidas y se señalan en las que si se presenta el efecto PV. La X significa que se fabricó la HJ pero no se obtuvo efecto PV. El No significa que la HJ no fue construida.

Tabla 4.VIII

Heterounion	Aluminio	Cobre	Oro	Plata	Voc [mV]	Jsc [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]	FF
ITO / CdS / P3OT /	X	PV	X	X	400 - 600	1.7×10^{-5}	0.42 - 0.3
ITO / CdS + HgCl ₂ / P3OT / Cu	X	PV	No	No	1000	2.7×10^{-5}	0.45
ITO / CdSe / P3OT /	X	PV	X	No	400	6×10^{-6}	0.22
ITO / CdSe (Serigrafía) / P3OT / Metal	No	X	No	PV	30	8×10^{-6}	0.21
ITO / CdS (Serigrafía) / P3OT / Metal	No	X	No	X	NA	NA	NA
Oro / CdS / P3OT / Metal		PV	No	X	240	4×10^{-6}	0.4
Oro / CdS / P3OT / Metal	PV		No	X	200	7×10^{-6}	0.4
ITO / CdS / CdSe / P3OT	X	PV			400	7×10^{-6}	0.22
ITO / CdSe / CdS / P3OT	X	X	NA	NA	NA	NA	NA

Se construyeron diferentes tipos de HJ's, con diferentes opciones de proceso. No todas las HJ's propuestas presentan efecto PV. Las que lo presentan tienen un nivel de corriente muy bajo. Esta capacidad de manejo de. El bajo nivel bajo de corriente provoca una eficiencia de conversión, PCE, muy baja para aplicaciones prácticas. El nivel de J_{SC}, es la principal oportunidad de mejora para estas HJ's.

Capítulo 5. Conclusiones, trabajo por hacer.

5.1. Conclusiones.

Las heterouniones tipo planar propuestas, preparadas con base en P3OT y CdS o CdSe, tienen efecto fotovoltaico. Esta heterounión tipo planar con estos dos materiales no había sido reportada.

Las novedosas heterouniones bicapa (no se habían reportado en la literatura) preparadas con base en P3OT y CdS y CdSe, tienen efecto fotovoltaico.

Los tipos de heterouniones propuestas, a pesar de presentar el efecto fotovoltaico, no tienen aplicación práctica debido a que la eficiencia de conversión es muy baja, del orden de 10^{-3} %.

El bajo nivel de eficiencia de conversión, se debe al bajo nivel de corriente que fluye a través de las heterouniones. La densidad de corriente es del orden de 10^{-6} y 10^{-5} mili Amperes, es decir la corriente es del orden de los nano Amperes, 10^{-9} Amperes. Incrementar el nivel de esta corriente es el principal reto tecnológico de estas heterouniones planares propuestas.

La reducción de costo, en el uso de materiales y procesos tecnológicos, impacta el desempeño eléctrico del dispositivo, ya que la heterounión construida con base en materiales polímero y orgánico con mayor eficiencia reportada hasta el momento (2007), se prepara con capas interfaciales y en condiciones controladas de laboratorio.

El área interfacial tiene un impacto significativo en la eficiencia de conversión de las heterouniones fotovoltaicas. La opción de heterounión planar propuesta en este trabajo, tiene mucho menor eficiencia que la heterounión difusa, construida con polímero y orgánico, con mayor eficiencia reportada actualmente (2007).

Las diferentes heterouniones preparadas presentan los dos diferentes tipos de trazo en sus curvas $I - V$, el trazo suave o el trazo resistivo. En las heterouniones con trazo resistivo la corriente no se satura en inversa (comportamiento asintótico con el eje de voltaje), y en directa continua creciendo linealmente con el incremento de voltaje. En las heterouniones con trazo suave, la corriente en inversa si presente comportamiento asintótico con el eje de potencial, y en directa el crecimiento de la corriente no es lineal.

Cuando el nivel de V_{OC} es de 1 V, el trazo que presenta la curva $I - V$ es de tipo resistivo. Este tipo de trazo resistivo se debe a la influencia de la resistencia en serie. El espesor de las películas de P3OT y CdS impacta en el valor de la R_S . El tipo de trazo suave presentado por las heterouniones, se debe a la influencia de la resistencia de shunt.

Las curvas $I - V$ obtenidas experimentalmente se pueden modelar con los modelos matemáticos desarrollados en la literatura. Se obtienen modelos matemáticos, basados en los resultados experimentales, propios de estas heterouniones. Estos modelos obtenidos sirven de guía para la preparación de futuras heterouniones y para la detección de los procesos o condiciones de proceso susceptibles de mejora.

El P3OT, el CdS y el CdSe, tienen respuesta a la luz, sin embargo las uniones M – S construidas con ellos no presentan efecto fotovoltaico. Este está presente únicamente en las heterouniones preparadas.

El tiempo de depósito de las películas de CdS puede ser reducido a 2.5 horas, ya que las heterouniones preparadas con estas películas tienen mejor desempeño eléctrico que las preparadas con películas de CdS depositadas con tiempo normal.

El sustrato de vidrio – oro, en las condiciones que se preparó, no es funcional. Debido a que la película de oro no es homogénea en transparencia y en resistencia. Se tienen problemas de adherencia de esta película con el sustrato de vidrio no conductor.

5.2. Recomendaciones para trabajos futuros.

- Realizar caracterización utilizando curvas $C - V$ (capacitancia vs. voltaje), con el fin de optimizar los modelos matemáticos obtenidos, involucrando la interfase de las heterouniones.
- Para concluir el trabajo con heterounión planar es necesario preparar una heterounión con P3OT dopado y con CdS ($HgCl_2$).
- Es necesario trabajar en las condiciones de laboratorio, limpieza de materiales, limpieza de equipos, pureza de los materiales (químicos, gases, etc.), control de temperatura, control de humedad. Esto impacta el costo de preparación de las heterouniones, sin embargo se ha demostrado que impacta para bien el desempeño eléctrico de los dispositivos.
- La opción de heterounión difusa tiene mayor eficiencia que la planar (debido a la mayor área interfacial). Por esta razón es necesario trabajar en la preparación de heterouniones difusas, con base en nano partículas de CdS o con P3OT y fullerenos.
- Es importante profundizar en el proceso de horneado, ya que la experiencia obtenida en este y otros trabajos más, mejora el desempeño eléctrico de los dispositivos.
- Es necesario realizar caracterización eléctrica, $I - V$ y/o $C - V$, en función de temperatura, es decir a temperaturas por debajo y por encima de la temperatura ambiente.

5.3. Producción académica.

Artículos en revistas internacionales:

- Oscar H. Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, Ma. Elena Nicho, Aarón Sánchez, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 760 – 769.
- Oscar H. Salinas, C. López-Mata, Hailin Hu, M.E. Nicho, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2421 – 2428.
- Oscar H. Salinas, H. Hu, M.E. Nicho, M.C. Arenas, “Electrical of hybrid heterojunctions based on Poly3-octyl-thiophene (P3OT) and cadmium sulphide (CdS), under different illumination conditions”, para ser enviado a publicar en *Solar Energy Materials & Solar Cells*.

Artículos en memorias de congresos:

- Oscar H. Salinas, Hailin Hu, Ma. Elena Nicho-Díaz, Cecilia López-Mata, Oscar Gomez-Daza, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 871E* (2005).
- Oscar H. Salinas, Cecilia López-Mata, Hailin Hu, Ma. Elena Nicho-Díaz, “I – V Characterization of organic – inorganic Hybrid Heterojunction formed with Poly3-octylthiophen and cadmium sulphide”, *Proceedings of the 20th. European photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 2005, Barcelona España*.

Apéndice A.

En este apéndice se explica con detalle como se obtiene la ecuación 1.3, que describe teóricamente el comportamiento de la corriente en función del potencial aplicado cuando el dispositivo PV, está iluminado. Cuando el DPV esta en condiciones de iluminación el circuito equivalente se muestra en la figura A1 [2,12,171]. Este circuito corresponde a la condición de no potencial aplicado, es decir condición de corto circuito.

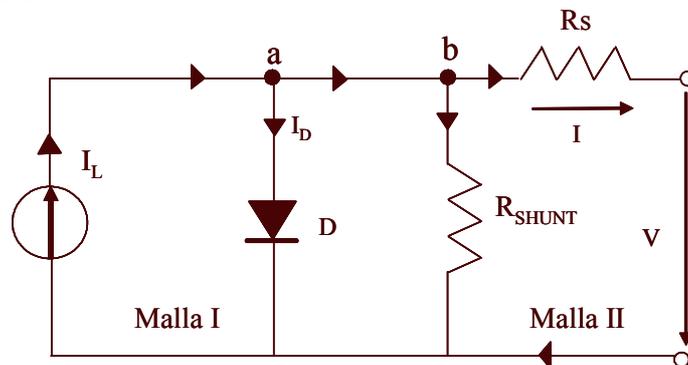


Figura A1. Circuito equivalente de un DPV.

I_L , es la corriente que se genera con la incidencia de la luz, la cual se simula con una fuente de corriente constante; D , es un diodo ideal y representa la HJ; R_S y R_{SHUNT} , son la resistencia en serie y de shunt respectivamente. Las flechas indican el sentido convencional de la corriente [137]. En el nodo **a**, una corriente esta entrando, I_L , y dos corrientes están saliendo, I_D e I_b . La corriente I_L , polariza el diodo ideal en directa, por lo que en esa malla del circuito, circula la corriente I_D . Si se aplica la ley de corrientes de Kirchhoff, [137], en el nodo **a**, $I_L = I_D + I_b$, o bien, $I_b = I_L - I_D$. Siguiendo el mismo procedimiento en el nodo **b**, $I = I_b - I_{RSHUNT}$, sustituyendo el valor de I_b ,

$$I = I_L - I_D - I_{RSHUNT} \tag{A.1}$$

Como se considera D un diodo ideal entonces I_D esta dada por [12],

$$I_D = I_0 (e^{\frac{q}{kT} V_D} - 1) \tag{A.2}$$

La corriente en la R_{SHUNT} se calcula con la ley de Ohm [137],

$$I_{SHUNT} = \frac{V_{RSHUNT}}{R_{Shunt}} \tag{A.3}$$

Cuando dos elementos de un circuito están en paralelo, el potencial entre sus terminales es el mismo [137], por lo tanto los potenciales en R_{SHUNT} (V_{RSHUNT}), y en el diodo ideal (V_D), son iguales. Para obtener V_{RSHUNT} , se analiza la malla II, figura A2. Aplicando la ley de potenciales de Kirchhoff, respetando la dirección de la corriente y la polaridad de las caídas de potencial [137],

$$V + V_{RS} - V_{RSHUNT} = 0, \text{ o, } V + V_{RS} - V_D = 0 \tag{A.4}$$

La caída de potencial en R_S , aplicando ley de Ohm es,

$$V_{RS} = IR_S \tag{A.5}$$

Entonces de A.4,

$$V_D = V + IR_S \tag{A.6}$$

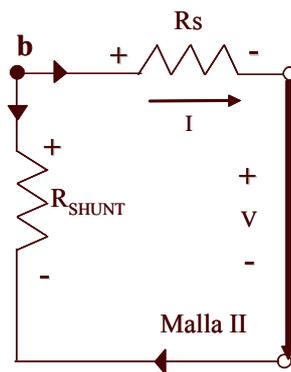


Figura A2. Análisis de potenciales en la malla II.

Sustituyendo A.2, A.3 y A.6 en A.1,

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q}{kT}(V+IR_S)} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_{SHUNT}} \quad \text{Para } I \geq 0, V \geq 0 \quad (\text{A.7})$$

Esta ecuación es más conocida en la forma,

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q}{kT}(V+IR_S)} - 1 \right) + \frac{V + IR_S}{R_{SHUNT}} - I_L \quad \text{Para } I \leq 0, V \geq 0 \quad (\text{A.8})$$

Es importante aclarar que el uso de una o de otra depende del cuadrante en el que se grafique el trazo $I - V$, es condiciones de iluminación. Si se grafica en el cuadrante I, se aplica de la forma de A.7. Si el gráfico se realiza en el cuadrante IV, se aplica entonces, A.8.

Apéndice B.

En este apéndice se aclara del porque del uso de algunos términos utilizados en el texto y que no se encuentran en el diccionario de la real academia española, rae [172]. Sin embargo son términos técnicos aceptados en la comunidad de tecnólogos.

Absorbancia.

La palabra absorbancia no existe en el diccionario rae. La palabra que si existe en el diccionario es Absorbencia, que significa acción y efecto de absorber [172]. En estricto apego a las reglas gramaticales, en castellano la forma apropiada de derivar el verbo absorber en este caso es absorbencia. Ha sido el uso habitual y hasta cierto punto indiscriminado, lo que ha llevado a que la palabra absorbancia sea la más aceptada. Esto como muchos otros términos derivados del inglés, se debe a una mala traducción o adaptación al español, del término en inglés absorbance. Más importante incluso que el utilizar uno u otro término, es entender que no se deben confundir ambos con absorción. Absorción es una propiedad física de los materiales, la absorbencia es un parámetro matemático.

Transmitancia.

Es el mismo caso, la palabra transmitancia no existe en el diccionario de la rae [172]. Pero el problema gramatical es aún mayor, ya que no existe una traducción al español de la palabra transmittance. Y el término correspondiente, siguiendo las mismas reglas gramaticales, debería ser transmitencia, sin embargo este tampoco existe en el diccionario de la rae. En óptica y espectroscopia, la “transmitancia” es la fracción de la luz incidente que pasa a través de un material a una longitud de onda específica. Igual que con la absorbancia, es muy importante que no se confunda la “transmitancia” con la transmisión. Transmisión es una propiedad física de los materiales, “transmitancia” es un parámetro matemático.

Voltamperometría.

Voltamperometría es otra palabra que no existe en el español. La palabra en inglés, de la cual se hizo la adaptación directa al español, es voltamperometry. Este es un acrónimo de Voltaje y ampere. Se refiere a aplicar un potencial en una celda electroquímica y medir la corriente que circula en el medio electroquímico.

Bibliografía.

1. <http://archivo.greenpeace.org/Clima/Prokioto.htm>
2. P. Rappaport, RCA Rev, 20 (1959) 373-397.
3. www.pv.unsw.edu.au
4. M. Kozicki, S. Hoening, P. Robinson, Cleanrooms facilities and practices, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
5. Sorab K. Ghandhi, VLSI Fabrication Principles Silicon and Gallium Arsenide, 2nd. Edition, John Wiley and Sons. New York, 1994.
6. H. Shirikawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Chemm Commun. (1977) 578.
7. C.K. Chiang, C.R. Fincher Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirikawa, E.J. Louis, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
8. <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/>
9. Hans Hofstraat, First International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Potsdam Germany, 2001.
10. C.W. Tang, Applied Physics Letters, 48 (1986) 183 – 185.
11. S. Sariciftci, Materials today, September (2004) 36 – 40.
12. S.M. Sze, Physics of semiconductor devices, John Wiley & Sons, New York, 1990.
13. K.V. Shalimova, Física de los semiconductores, MIR, Moscú, 1975.
14. S. Glenis, G. Horowitz, G. Tourillon, F. Garnier, Thin Solid Films 111 (1984) 93 – 103.
15. H. N. Cong, C.Sene, p. Chartier, Solar Energy Materials and Solar Cells 29 (1993) 209 – 219.
16. P. Chartier, H. Nguyen Cong, C. Sene, Solar Energy Materials & Solar Cells, 52 (1998), 413 – 421.
17. H. Nguyen Cong, M.Dieng, C.Sene and P. Chartier, Solar Energy Materials and Solar Cells 63 (2000) 23 – 35.
18. G. Horowitz, F. Garnier, Solar Energy Materials 13 (1986) 47 – 55.
19. I. Musa, W. Eccleston, Thin Solid Films 343 – 344 (1999) 469 – 475.
20. M.C. Arenas, H. Hu, J.A. del Río, A. Sánchez, M.E. Nicho, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90 (2006) 2413 – 2420.
21. A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1 – 46.
22. Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, Fundamentals of Solar Cells New York Academic, 1983.
23. E.H. Rhoderick, R.H. Williams, Metal-Semiconductor contacts, 2nd. Edition, Clarendon Press Oxford, 1998.
24. J.S. Kim, M. Granström, R.H. Friend, N. Johansson, W.R. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast, and F. Cacialli, J. Appl. Phys. 84, (1998) 6859 – 6870.
25. Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
26. Hagen Klauk, Jiunn-Ru Huang, Jonathan A. Nichols, Thomas N. Jackson, Thin Solid Films 366 (2000) 272 – 278.
27. S.M. Tadayyon, H.M. Grandin, K. Griffiths, L.L. Coatsworth, P.R. Norton, H. Aziz, Z.D. Popovic, Organic Electronics 5 (2004) 199 – 205.
28. Q. Qiao, J. Beck, R. Lumpkin, J. Pretko, J. T. Mcleskey, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1034 – 1040.

-
29. A.C. Arias, L.S. Roman, T. Kugler, R. Toniolo, M.S. Meruvia, I.A. Hümmelgen, *Thin Solid Films* 371 (2000) 201 – 206.
 30. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, S. Spiekermann, N. Vlachopoulos, F. Kienberger, H. Schindler, N.S. Sariciftci, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1549 – 1550.
 31. V.A. Sobyenin, V.V. Gorodetski, N.N. Bulgakov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 7 (1977), 285 – 290.
 32. D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, B. Maenning, J. Drechsel, A. Werner, K. Leo, *Thin Solid Films* 451 – 452 (2004) 29 – 32.
 33. *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1. Marcel Dekker, Inc. New York, 1986.
 34. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nature* 4 (2005) 864 – 968.
 35. J. Nelson, *Materials Today*, 5 (2002) 20 – 27.
 36. S.R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, New York: Longman Scientific & Technical, 1990.
 37. M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Properties of Organic Semiconductors*, Clarendon Press, Oxford, 1982.
 38. A.J. Heeger, *Synth. Met.* 125 (2002) 23 – 42.
 39. B.J. Thompson, *Selected papers on characterization of optical coatings*, Optical Engineering Press, 1992, Washington, USA.
 40. *Handbook of chemistry and physics* 71th Edition, 1990 – 1991, CRC Press.
 41. M.T.S. Nair, P. K. Nair, R.A. Zingaro and E.A. Meyers, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557 – 1564.
 42. N.C. Greenham, XiaoGang Peng, A.P. Alivisatos, *Physical Review B*, 54 (1996) 17628.
 43. S. Glenis and A.J. Frank, *Synthetic metals*, 28 (1989) 681.
 44. M.T.S. Nair, P. K. Nair, R.A. Zingaro and E.A. Meyers, *J. Appl. Phys.* 74 (1994) 1879 – 1884.
 45. D.L. Dexter, R.S. Knox, *Excitons*, John Wiley & Sons, 1965, New York, USA.
 46. B. Schweitzer, H. Bässler, *Synthetic Metals* 109 (2000) 1 – 6.
 47. D.M. Basko, E.M. Conwell, *Synthetic Metals*, 139 (2003) 819 – 821.
 48. B.A. Gregg, M.C. Hanna, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 3605 – 3614.
 49. R. D. McColloug, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 93 – 116.
 50. K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, J. Mårdalen, E. Bakken, P.H. Carlsen, U. Lienert, *Synth. Met.* 89 (1997) 203 – 208.
 51. Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S.A. Choulis, J. Nielson, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. Ha, M. Ree, *Nature Materials* 5 (2006) 197 – 203.
 52. R. Joseph, M. D. McGehee, M.F. Toney, *Nature Materials* 5 (2006) 222 – 228.
 53. R. Hajlaoui, D. Fichou, G. Horowitz, B. Nessakh, M. Constant, F. Garnier, *Advanced Materials*, 9 (1997) 557.
 54. G. Horowitz, R. Hajlaoui, D. Fichou, A. El Kassmi, *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 3202.
 55. R.A. Street, *Nature Materials* 5, (2006) 171 – 172.
 56. U. Zhokhavets, G. Gobsch, H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 69 – 73.
 57. H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langelveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, D.M. de leeuw, *Nature* 401 (1999) 685 – 688.
 58. N.Camaioni, M. Catellani, S. Luzzati, A. Martelli, A. Migliori, *Synthetic Metals* 125 (2002) 313 – 317.
-

-
59. H. Sirringhaus, R.J. Wilson, R.H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E.P. Woo, M. Grell, D.D.C. Bradley, *App. Phys. Lett.* 77 (2000) 406.
 60. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science*, 258 (1992) 1474 – 1476.
 61. G. Yu, A.J. Heeger, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 4510 – 4512.
 62. J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Nature* 376 (1995) 498.
 63. G. Yu, J. Hao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789 – 1791.
 64. C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 11 (2001) 15 – 26.
 65. H. Spanggard, F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 83 (2004) 125 – 146.
 66. K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chemical Materials*, 16 (2004) 4533 – 4542.
 67. B. R. Weinberger, M. Akhtar, S. C. Gau, *Synthetic Metals*, 4 (1982) 187 – 197.
 68. R.N. Marks, J.J.M Halls, D.D.C. Bradley, R.H. Friend, A.B. Holmes, *J. Phys. Condens. Matter.* 6 (1994) 1379 – 1394.
 69. G.G. Malliaras, J.R. Salem, P.J. Brock, J.C. Scout, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 1583 – 1587.
 70. J.H. Schön, C. Kloc, E. Bucher, B. Batlogg, *Nature*, 403 (2000) 408 – 410.
 71. C. Vidolot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 63 (2000) 69 – 82.
 72. J.H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Synthetic Metals*, 124 (2001) 95 – 97.
 73. M. Granström, K. Petrisch, A.C. Arias, A. Luz, M.R. Anderson, R.H. Friend, *Nature* 395 (1998) 257 – 260.
 74. K. Tada, M. Onoda, H. Nakayama, K. Yoshino, *Synthetic Metals*, 102 (1999) 982 – 983.
 75. R.V. Vardhanan, L. Zhou, Z. Gao, *Thin Solid Films*, 350 (1999) 283 – 288.
 76. A.G. Manoj, K.S. Narayan, *Optical Materials*, 21 (2002) 417 – 420.
 77. R. Valaski, R. Lessmann, L.S. Roman, I.A. Hümmelen, R.M.Q. Mello, L. Micaroni, *Electrochemistry communications* 6 (2004) 357 – 360.
 78. E. Kymakis, E. Koudoumas, I. Franghiadakis, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 1705 – 1714.
 79. N.S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. Serdanov, A.J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl, *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 585 – 587.
 80. J.J.M. Halls, K. Picher, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3120 – 3122.
 81. K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E. M. Conwell, A. A. Zakhidov, *IEEE Transactions On Electron Devices*, 44 (1997) 1315 – 1324.
 82. J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61 (2000) 87 – 95.
 83. P. Neumanns, S.R. Forrest, *Applied Physics Letters* 79 (2001) 126 – 128.
 84. A.G. Oumnov, V.Z. Mordkovich, Y. Takeuchi, *Synthetic metals*, 121 (2001), 1581 – 1582.
 85. N.R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, S. Yoo, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 342 – 343.
 86. A.C. Arango, L.R. Johnson, V.N. Bliznuyk, Z. Schlesinger, S.A. Carter, H.H. Hörhold, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1689 – 1692.
 87. T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, D. Meissner, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 61 (2000) 1 – 8.
 88. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, D. Badt, H. Schindler, N.S. Sariciftci, *Synthetic Metals* 118 (2001) 1 – 9.
 89. D. Gebeyehu, C.J. Brabec, F. Padinger, T. Fromherz, S. Spiekermann, N. Vlachopoulos, F. Kienberger, H. Schindler, N.S. Sariciftci, *Synthetic Metals* 121 (2001) 1549 – 1550.

-
90. A.J. Breeze, Z. Schlesinger, S.A. Carter, P.J. Brock, *Physical Review B*, 64 (2001) 125205-1 - 125205-9.
 91. M. Kaneko, K. Takayama, S.S. Pandey, W. Takashima, T. Endo, M. Rikukawa, K. Kaneto, *Synthetic Metals*, 121 (2001) 1537 – 1538.
 92. M.Y. Song, J.K. Kim, K.J. Kim, D.Y. Kim, *Synthetic Metals*, 137 (2003) 1387 – 1388.
 93. P.Ravirajan, S.A. Haque, J.R. Durrant, D. Poplavsky, D.D.C. Bradley, J. Nelson, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 1473 – 1480.
 94. S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841 – 843.
 95. C.J. Brabec, S.E. Shaheen, T. Fromherz, F. Padinger, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, R.A.J. Janssen, N.S. Sariciftci, *Synthetic Metals*, 12 (2001) 1517 – 1520.
 96. Vladimir Dyakonov, *Physica E*, 14 (2002), 53 – 60.
 97. C.J. Brabec, S.E. Shaheen, C. Winder, N.S. Sariciftci, P. Denk, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 1288 – 1290.
 98. C.J. Brabec, C. Winder, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, A. Dhanabalan, P.A. Van Hal, R.A. Janssen, *Advanced Functional Materials*, 12 (2002) 709 – 712.
 99. F. Padinger, R.S. Rittberger, N.S. Sariciftci, *Advanced Functional Materials* (2003) 13 85 – 88.
 100. C.Waldauf, P. Schilinsky, J. Hauch, C.J. Brabec, *Thin Solid Films*, 451 – 452 (2004) 503 – 507.
 101. M. Al-Ibrahim, H.K. Roth, M. Schroedner, A. Konkin, U. Zhokhavets, G. Gobsch, P. Scharff, S. Sensfuss, *Organic Electronics* 6 (2005) 65 – 67.
 102. I. Yoo, M.C. Lee, D.W. Kim, I.S. Moon, D.H. Hwang, *Synthetic Metals* 153 (2005) 97 – 100.
 103. R. Cugola, U. Giovanella, P. Di Giavincenzo, F. Bertini, M. Catellani, S. Luzzani, *Thin Solid Films* 511 – 512 (2006) 489 – 493.
 104. W.U. Huynh, X. Peng, A.P. Alivisatos, *Advanced Materials*, 11 (1999) 923 – 927.
 105. W. U. Huynh, J.J. Dittmer, A.P. Alivisatos, *Science* 295 (2002) 2425 – 2427.
 106. D. Gebeyehu, B. Maennig, J. Drechsel, K. Leo, M. Pfeiffer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 81 – 92.
 107. W. U. Huynh, J.J. Dittmer, N. Teclemariam, D.J. Milliron, A.P. Alivisatos, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 73 – 2427.
 108. B. Sun, E. Marx, N.C. Greenham, *Nano Letters*, 3 (2003) 961 – 963.
 109. W.U. Huynh, J.J. Dittmer, N. Teclemariam, D.J. Milliron, A.P. Alivisatos, *Physics Review B* 67 (2003) 115326-1 – 115326-20.
 110. Y. Kang, D. Kinm, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 166 – 174.
 111. K. Murakoshi, R. Kogure, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 5, (1997) 471 – 472.
 112. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature* 395 (1998) 583 – 585.
 113. A.C. Arango, S.A. Carter, P.J. Brock, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 1698 – 1700.
 114. P.A. van Hal, M.M. Wienk, J.M. Kroon, W.J.H. Verhees, L.H. Slooft, W.J.H. Van Gennip, P. Jonkheijm, R.A.J. Janssen, *Advanced Materials*, 15 (2003) 118 – 121.
 115. K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 3380 – 3382.
 116. E. Kymakis, G.A. J. Amaratunga, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 112 – 114.
 117. E. Kymakis, I. Alexandru, G.A.J. Amaratunga, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 1764 – 1768.
 118. B.J. Landi, S.L. Castro, H.J. Ruf, C.M. Evans, S.G. Bailey, R.P. Raffaele, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (2005) 733 – 746.

-
119. E. Arici, H. Hoppe, F. Schäffler, D. Meissner, M.A. Malik, N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films*, 451 – 452 (2004) 612 – 618.
 120. L.J.A. Koster, E.C.P. Smiths, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Physics Review B*, 72 (2005) 85205 – 85205.
 121. V.D. Mihailetschi, J. Wildeman, P.W. Blom, *Physical Review Letters*, 94 (2005) 126602-1 – 126602-4.
 122. L.J.A. Koster, V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 093511-1 – 093511-3.
 123. J.K. Borchardt, *Materials Today*, 8 (2005) 21.
 124. P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gómez-daza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 52 (1998) 313.
 125. O. Gomez-Daza, V.M. García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Applied Physics Letters*, 14 (1996) 1987 – 1989.
 126. O. Gomez-Daza, Jose Campos, Aaron Sanchez, Leticia Baños, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Journal of Electrochemical society*, 148 (2001) G330 – G335.
 127. M.E. Nicho, Hailin Hu, C. López-Mata, J. Escalante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82 (2004) 105 – 118.
 128. C. López-Mata, M.E. Nicho, Hailin Hu, L. Sánchez, G. Cárdenas-Pliego, E. García-Hernández, *Thin Solid Films*, 490 (2005) 189 – 195.
 129. Maria Elena Nicho Díaz, “Desarrollo de películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases”, Tesis de Doctorado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México (2201).
 130. D.K. Schroeder, “Semiconductor material and device characterization”, John Wiley & Sons, Inc., 1998, New York.
 131. T. Ahn, B. Choi, S.H. Ahn, S. HoHan, H. Lee, *Synthetic Metals*, 117 (2001) 219 – 221.
 132. R.D. McCullough, R. Lowe, M. Jayaraman, D.L. Anderson, *J. Org. CHEM.* 58 (1993) 904-912
 133. H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* 26 (1993) 1163 – 1169.
 134. R. Valaski, L.M. Moreira, L. Micaroni, I.A. Hümmelgen, *Brazilian Journal of Physics*, 33 (2003) 392 – 397.
 135. A.R. Donald, *Física Moderna*, Prentice Hall latinoamericana, México, 1997.
 136. Roald. K. Wangsness, *Campos Electromagnéticos*, Limusa, México, 1988
 137. Richard C. Dorf, James A. Svoboda, *Alfa Omega* 3a. Edición, México, 2000.
 138. Bard AJ, Faulkner LR (1980), *electrochemical methods fundamentals and applications*, Wiley, New York.
 139. Amit Kumar, Wolf Christian A. Wilsch, Nathan S. Lewis, *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 18 (1993) 327 – 353.
 140. L. Micaroni, F.C. Nart, I.A. Hümmelgen, *J. Solid Sate Electrochem* 7 (2002) 55 – 59.
 141. H. Tomozawa, D. Braun, S. Phillips, and A.J. Heeger, *Synthetic Metals*, 22 (1987) 63 – 69.
 142. S. Tagmouti, A. Outzourhit, A. Oueriagli, M. Khaidar, M. Elyacoubi, R. Evrard, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films* 379 (2000) 272 – 278.
 143. S. Tagmouti, A. Oueriagli, A. Outzourhit, M. Khaidar, El.L. Ameziane, A. Yassar, H.K. Youssoufi, F. Garnier, *Synthetic Metals* 87 (1997) 109 – 113.
 144. S.M. Sze, *VLSI technology*, McGraw Hill, New York, 1983.
 145. A.Linda, S.A. Jenekhe, *Macromolecules*, 30 (1997) 1728 – 1733.
 146. Samson A. Jeneke, Shujian Yi, *App. Phys. Lett.* 77 (2000) 2637 – 2637.
-

-
147. G. Engelmann, W. Jugelt, G. Kossmehl, H.P. Welzel, P. Tschuncky, J. Heinze, *Macromolecules*, 29 (1996) 3370 – 3375.
 148. R. Singh, J. Kumar, R.K. Singh, A. Kaur, K.N. Sood, R.C. Rastogi, *Polymer* 46 (2005) 9126 – 9132.
 149. Carrol F. Powell, Joseph H. Oxley, John M. Blocher, Jr., *Vapor Deposition*, John Wiley & Sons, New York, 1966
 150. S.P. Murarka, “Silicides for VLSI applications“, Academic Press Inc. 1983, London.
 151. K.E. Aasmundtveit, E.J. Samuelsen, J. Mårdalen, E. Bakken, P.H.J. Carlsen, U. Lienert, *Synthetic Metals*, 89 (1997) 203 – 208.
 152. K.E. Aasmundtveit, E.J. Smuelsen, M.Guldstein, C. Steinsland, O. Flornes, C. Fagermo, T.M. Seeberg, L.A. Pettersson, O. Inganäs, R. Feidenhans, S. Ferre, *Macromolecules* 33 (2000) 3120 – 3127.
 153. H.L. Gomes, D.M. Taylor, A.E. Underhill, *Synthetic Metals*, 55 – 57 (1993) 4076 – 4081.
 154. T.J. Prosa, M.J. Winokour, J. Moulton, P. Smith, A.J. Heeger, *Macromolecules*, 25 (1992) 4364 – 4372.
 155. T.J. Prosa, M.J. Winokour, R.D. McCullough, *Macromolecules*, 29 (1996) 3654 – 3656.
 156. E.J. Samuelsen. J. Mårdalen, en *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H.S. Nalwa, Vol 3. Wiley New York, 1997.
 157. M. Kobashi, H. Takeguchi, *Macromolecules*, 31 (1998) 7273 – 7278.
 158. T. Erb, S. Raleva, U. Zhokhavets, G. Gobsch, B. Stühn, M. Spode, O. Ambacher, *ThinSolid Films* 450 (2004) 97 – 100.
 159. Q. T. Le, F.Nüesch, L.J. Rothberg, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 1357 – 1359.
 160. S. Tagmouti, A. Outzourhit, A. Oueriagli, M. Khaidar, M. Elyacoubi, R. Evrard, E.L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 272 – 278.
 161. C.R. Crowell, S.M. Sze, *Solid State Electron* 9 (1966) 1035 – 1048.
 162. I. Musa, W. Eccleston, *J. J Appl. Phys*, 37 (1998) 4288 – 4293.
 163. H.L. Gomes, D.M. Taylor, *Molecular Electronic Devices*, IEE Proco.-Circuits Devices Syst., 144 (1997) 117 – 122.
 164. D.L. Shilling, C. Belove, *Electronic circuits*, Third Edition, Mc Graw Hill, 1989.
 165. Gerold W. Neudeck, *The PN junction diode (The modular series on solid state devices, Vol. 2)*, Adison – Wesley, Massachusetts, 1989.
 166. Oscar H. Salinas Aviles, “Diseño, fabricación y estudios de estructuras PIN”, SEES, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV – IPN, México, 1998.
 167. S.M. Sze, *Semiconductors sensors*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.
 168. D. C. Montgomery, G.C. Runger, *Probabilidad y estadística aplicadas a al ingeniería*, Mc Graw Hill, México, 2002.
 169. W. Gärtner, *Physical Review*, 166 (1959), 84 – 87.
 170. K.Takahashi, K. Tsuji, K. Imoto, T. Yamaguchi, T. Komura, K. Murata, *Synthetic Metals*, 130 (2002) 177 – 183.
 171. M. Wolf. H. Rauschenbach, *Advanced Energy Conversion*, 3 (1963) 455 – 479.
 172. <http://www.rae.es/>