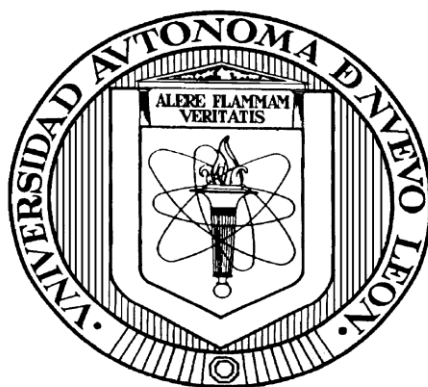


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**FORMACIÓN DE CuInS_2 A PARTIR DE MULTICAPAS DE
 In_2S_3 - CuS COMO ABSORBEDOR EN CELDAS SOLARES**

Por

SHADAI LUGO LOREDO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en
Química de los Materiales**

Junio, 2011

**FORMACIÓN DE CuInS_2 A PARTIR DE MULTICAPAS DE
 In_2S_3 - CuS COMO ABSORBEDOR EN CELDAS SOLARES**

Aprobación de la Tesis:

Dra. Yolanda Peña Méndez
Presidente

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
Secretario

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez
Vocal

Dra. María Teresa Garza González
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Quiero dedicar este trabajo de tesis a mis padres:

Francisco y Rosalía

Por su apoyo incondicional y por darme la oportunidad de seguir con
mis estudios

¡¡Muchas Gracias!!

AGRADECIMIENTOS

Quiero dar las gracias primeramente a Dios por darme la oportunidad y la fortaleza para seguir adelante y para realizar este trabajo.

A mis padres Francisco y Rosalía por apoyarme en todo momento en mis estudios.

A mi asesora la Dra. Yolanda Peña Méndez por brindarme la oportunidad de seguir trabajando en esta área y en su grupo y por todas las enseñanzas adquiridas por medio de este trabajo.

A la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez y al Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes por sus comentarios y aportaciones para mejorar el trabajo a lo largo de estos dos años.

A la Dra. Bindu Krishnan y al Dr. David Avellaneda de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por prestarnos el equipo para medir las propiedades eléctricas, el horno de alto vacío y por sus comentarios.

Al Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez por su apoyo, por sus comentarios para mejorar este trabajo dentro de la estancia realizada en el Centro de Investigación en Energía de la UNAM.

Agradezco la colaboración de la M.C. María Luisa Ramón García del CIE, UNAM por las mediciones de difracción de Rayos X realizados para esta investigación.

Al M.C. José Campos Álvarez por el apoyo brindado en las mediciones eléctricas y en microscopia en el SEM, al M. C. Gildardo Casarrubias Segura por el apoyo para las mediciones de microscopia en el SEM, a Oscar Gómez Daza Almendaro por su apoyo para las mediciones ópticas así como con el perfilómetro y por sus comentarios; todos del CIE de la UNAM.

Al Dr. Alberto Álvarez-Gallegos del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas de la UAEM por brindarnos el apoyo con las mediciones de microscopia en el SEM y el AFM.

A PROMEP/103.5/09/6639 y a CONACyT ciencia básica 79179 por el apoyo financiero para la realización de este proyecto.

A mis compañeras y amigas de la Maestría Karla López y Marisol Ibarra por ser una ayuda y apoyo a lo largo de estos dos años y en momentos difíciles.

Y a todos mis compañeros del grupo de la Dra. Yolanda y del laboratorio de Materiales I por su comprensión a lo largo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Energía solar fotovoltaica.....	2
1.2 Celdas Solares basadas en Película Delgada.....	6
1.3 Crecimiento Químico de Películas Semiconductoras.....	9
1.3.1 Producto de Solubilidad (Kps).....	14
1.4 Películas Delgadas de Sulfuro de Indio (In_2S_3).....	15
1.5 Películas Delgadas de CuInS_2	16
2. ANTECEDENTES.....	19
2.1 Antecedentes de Películas Delgadas de In_2S_3	20
2.2 Antecedentes de Películas Delgadas de CuInS_2	23
2.3 Objetivos y alcances del presente trabajo.....	29
2.3.1 Hipótesis.....	29
2.3.2 Objetivo General.....	29
2.3.3 Objetivos Específicos.....	30
2.3.4 Meta.....	30
3. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	31
3.1 Películas Delgadas de In_2S_3	32
3.1.1 Reactivos Químicos.....	32
3.1.2 Sustratos.....	33
3.2 Películas delgadas de CuS	33
3.3 Depósito Químico de las Películas de CuInS_2	34
3.3.1 Tratamiento Térmico de las Películas Delgadas.....	35
3.3.2 Manejo de Residuos.....	35
3.4 Caracterización de las Películas Delgadas.....	36
3.4.1 Espesor.....	36
3.4.2 Caracterización Óptica.....	36
3.4.2.1 Cálculo del coeficiente de absorción y Determinación de la energía de banda prohibida.....	37
3.4.3 Caracterización Eléctrica.....	39
3.4.4 Caracterización de la celda.....	42
3.4.5 Difracción de Rayos X (XRD).....	44

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 Películas Delgadas de In_2S_3	47
4.1.1 Crecimiento de In_2S_3 usando InCl_3	47
4.1.2 Caracterización Estructural.....	47
4.1.3 Caracterización Óptica.....	49
4.1.4 Caracterización Eléctrica.....	52
4.2 Películas Delgadas de In_2S_3	54
4.2.1 Crecimiento de In_2S_3 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$	54
4.2.2 Caracterización Estructural.....	56
4.2.3 Caracterización Óptica.....	60
4.2.4 Caracterización Eléctrica.....	65
4.3 Películas Delgadas de CuInS_2	68
4.3.1 Crecimiento de CuInS_2 usando InCl_3	68
4.3.2 Caracterización Estructural.....	69
4.3.3 Caracterización Óptica.....	73
4.3.4 Caracterización Eléctrica.....	79
4.4 Películas Delgadas de CuInS_2	81
4.4.1 Crecimiento de CuInS_2 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$	81
4.4.2 Caracterización Estructural.....	82
4.4.3 Caracterización Óptica.....	85
4.4.4 Caracterización Eléctrica.....	92
4.5 Aplicación del CuInS_2 como absorbedor.....	93
5. CONCLUSIONES.....	96
6. REFERENCIAS.....	99
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	105

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Intensidades y espaciados interplanares para una película delgada De β - In_2S_3 , junto con los valores tabulados por JCPDS 25-0390.....	58
II. Valores de la banda de energía para 24 h de depósito sin tratamiento Y a 300, 350 y 380 °C.....	63
III. Valores del espesor y conductividad de las muestras de In_2S_3 para 24 h de depósito sin tratamiento térmico, a 300, 350 y 380 °C.....	67
IV. Conductividad de las muestras de CuInS_2	80
V. Valores de espesor de las películas de CuInS_2 obtenidas de multicapas De In_2S_3 - CuS	81
VI. Intensidades y espaciados interplanares para una película delgada de CuInS_2 , junto con los valores tabulados por JCPDS 27-0159.....	84
VII. Valores de conductividad de CuInS_2 a diferentes tiempos de depósito.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Mapa de radiación solar diaria en la República Mexicana.....	5
2.	Efecto Fotovoltaico.....	6
3.	Arreglo atómico de las estructuras (a) blenda de zinc: compuesto II-VI (izquierda) y b) calcopirita: compuesto I-III-VI ₂ (derecha).....	18
4.	Esquema de la forma como se hizo la medida de fotorrespuesta de In ₂ S ₃ Y CuInS ₂ sobre la superficie, crecida sobre vidrio no conductor.....	41
5.	Curva característica para una juntura p-n iluminada y no iluminada.....	42
6.	Difracción de rayos X de In ₂ S ₃ con doble depósito de 17 + 14 h 35 °C, Tratamiento térmico a 350 °C durante 30 min a 3x10 ⁻³ Torr.....	48
7.	Espectro de % Transmitancia de In ₂ S ₃ de 289 nm a 35 °C, a) Sin Tratamiento térmico, b) a 350 °C durante 30 min a 3x10 ⁻³ Torr.....	49
8.	Espectro de % Transmitancia de In ₂ S ₃ de 251 nm a 35 °C, a) Sin Tratamiento térmico b) a 350 °C durante 30 min a 3x10 ⁻³ Torr.....	50
9.	Energía de banda de películas de In ₂ S ₃ de a) 251 nm y b) 289 nm, A 350°C durante 30 min a 3x10 ⁻³ Torr.....	51
10.	Fotorrespuesta del In ₂ S ₃ de 289 nm a 35 °C, con tratamiento térmico A 350°C durante 30 min a 3x10 ⁻³ Torr.....	52
11.	Gráficas de espesor (nm) vs tiempo (h) de depósito de las películas de In ₂ S ₃ a) Sin tratamiento térmico, b) a 300 °C durante 1 h a 3x10 ⁻³ Torr...	54
12.	Gráficas de espesor (nm) vs tiempo (h) de depósito de las películas de In ₂ S ₃ c) a 350 °C, d) a 380 °C durante 1 h a 3x10 ⁻³ Torr.....	55

13. Patrón de XRD de In_2S_3 con 24 h de depósito (293 nm) con tratamiento Térmico a 350 °C durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.....	57
14. Espectro EDAX para la muestra de In_2S_3 a 24 h de depósito (293 nm) Con tratamiento térmico a 350 °C en vacío por 1 h a una presión de 3×10^{-3} Torr.....	59
15. Espectro de % Transmitancia de In_2S_3 a 24 h de depósito (293 nm), a) sin tratamiento térmico, b) tratada térmicamente a 300 °C, c) 350 °C y d) 380 °C, en vacío durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.....	61
16. Energía de banda para las películas de In_2S_3 con 24 h de depósito (293 nm), a) sin tratamiento térmico, b) a 300 °C, c) 350 °C y d) 380 °C en vacío por 1 h a 3×10^{-3} Torr.....	62
17. Imágenes de AFM de la película de In_2S_3 con 24 h de depósito con Tratamiento térmico a 350 °C (293 nm), a) Análisis superficial, b) análisis de rugosidad y c) en 3D.....	64
18. Gráfica de fotorrespuesta para la película de In_2S_3 a 24 h de Depósito (293 nm), a) a 300 °C, b) 350 °C, c) 380 °C en vacío Durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.....	66
19. Difractograma de CuInS_2 para 60h In_2S_3 25 °C, 1h CuS 70 °C, 0.22 μm	69
20. Difractograma de CuInS_2 para 60h In_2S_3 25 °C, 2h CuS 70 °C, 0.28 μm	71
21. Difractograma de CuInS_2 para 17h + 14h In_2S_3 35 °C, 2.5h CuS 70 °C, 0.35 μm	72
22. Espectro de % T para la muestra de CuInS_2 a) 0.28 μm y b) 0.35 μm	74
23. Espectro del α vs $h\nu$ para la muestra de CuInS_2 a) 0.28 μm y b) 0.35 μm ..	75
24. Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ para película de CuInS_2 (In_2S_3 - CuS 350 nm) Con tratamiento térmico a 350 °C ($E_g = 1.49$ eV) durante 30 min.....	76
25. Imágenes de AFM de películas de CuInS_2 obtenidas a 350 ° C durante 30 min, A) a bajo aumento, b) a una mayor ampliación y c) nanopartículas Elipsoidales con 28 nm en el eje mayor (línea 1) y 14 nm en eje menor (Línea 2).....	78
26. Patrón de XRD de CuInS_2 de 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de CuS A 350 °C durante 1h a 3×10^{-3} Torr.....	83

27. Espectro de Transmitancia para la muestra de CuInS_2 de 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío a 3×10^{-3} Torr.....	85
28. Grafica $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ de CuInS_2 de 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío a 3×10^{-3} Torr.....	86
29. Micrografías de CuInS_2 a) 24 h In_2S_3 + 2.5 h CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($2\text{ }\mu\text{m}$); b) $1\text{ }\mu\text{m}$, c) 500 nm , d) 200 nm	88
30. Imagen de AFM para la muestra de CuInS_2 (24h In_2S_3 – 2.5 h CuS) a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h en vacío a 3×10^{-3} Torr. a) Análisis superficial, b) análisis de rugosidad y c) en 3D.....	89
31. Imagen de AFM para la muestra de CuInS_2 (26h In_2S_3 – 2 h CuS) A $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a 3×10^{-3} Torr. a) Análisis superficial, b) análisis De rugosidad y c) en 3D.....	91
32. Esquema del prototipo de una estructura fotovoltaica $\text{CdS/CuInS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS/Ag}$	93
33. Curvas I vs V de la celda con estructura $\text{CdS/CuInS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS/Ag}$, a) Oscuridad, b) iluminación.....	94

RESUMEN

Shadai Lugo Loredo

Fecha de Graduación: Junio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Formación de CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS como absorbedor en celdas solares

Número de páginas: 104

Área de Estudio:

**Candidato para el grado de Maestría
En Ciencias con especialidad en
Química de los Materiales**

Propósito y Método del Estudio: En la actualidad la búsqueda de nuevos materiales ha sido de gran interés para desarrollar dispositivos que puedan ser utilizados dentro de una celda solar, usando métodos que sean viables para la generación de estos nuevos materiales. En el presente trabajo se investigó la formación de películas delgadas de In_2S_3 y CuInS_2 . Este último es un material prometedor para su uso como absorbedor en celdas solares, obtenido a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS , utilizando el método de depósito químico (CBD).

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvieron películas delgadas de In_2S_3 usando 2 fuentes diferentes de In^{3+} : InCl_3 y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ por medio de depósito químico. También se depositaron multicapas de In_2S_3 - CuS para obtener el CuInS_2 a través de tratamiento térmico a vacío durante 1 h a 3×10^{-3} Torr. Las películas de CuInS_2 utilizando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ mostraron mejores resultados que las películas mediante la fuente de InCl_3 . Por difracción de Rayos X se observó la formación de CuInS_2 correspondiente al patrón JCPDS 27-0159 para la fase tetragonal calcopirita sin ningún otro compuesto como subproducto. Al depositar solamente una capa de In_2S_3 de 24 h a 35°C y 2.5 h de CuS a 70°C tratadas térmicamente a 350°C durante 1 h a 3×10^{-3} Torr. La conductividad calculada fue mayor que con InCl_3 , lo cual fue de $4.11 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

FIRMA DEL ASESOR: _____

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta un bosquejo del concepto de energía solar, celda solar, la importancia de éstas, además los aspectos básicos de la técnica de depósito por baño químico de películas delgadas semiconductoras para tecnología fotovoltaica, las propiedades de los materiales utilizados, así como las características principales de los compuestos In_2S_3 y CuInS_2 reportadas en trabajos anteriores.

1.1 Energía solar fotovoltaica

Las fuentes renovables de energía son aquellas que, administradas de forma adecuada, pueden explotarse ilimitadamente, es decir, la cantidad disponible no disminuye a medida que se aprovecha. Para tener una política de desarrollo sostenido es indispensable que la mayoría de los recursos, particularmente la energía, sean del tipo renovable. De todas las fuentes renovables, la energía solar es la única que puede ser aprovechada en todo el planeta, independientemente del clima o la geografía, sin daño al ambiente y con la capacidad de satisfacer las necesidades energéticas de la población mundial.

El objetivo de todas las fuentes renovables, la fotovoltaica no es la excepción, es generar energía eléctrica a bajos costos que permitan competir con la producción de energía eléctrica que se obtiene de combustibles fósiles y nucleares. Fabricar celdas solares con alta eficiencia de conversión es uno de los propósitos fundamentales en vías de disminuir el precio del kWh de energía eléctrica.

La energía fotovoltaica es el proceso de convertir directamente la energía proveniente del Sol en electricidad mediante el uso de las celdas solares. La energía fotovoltaica, comparada con el resto de las fuentes renovables de energía, tiene entre sus ventajas más importantes:

- Ser altamente confiable al ser el Sol una fuente de energía limpia, inagotable y de acceso libre.
- Tener una conversión que resulta ser la más instantánea de todas.
- Tener una tecnología fotovoltaica que permite soluciones modulares y autónomas.
- Ser amigable con el medio ambiente respecto a la operación de los sistemas fotovoltaicos.
- Los sistemas tienen una vida útil larga (más de 20 años).
- Tener la capacidad de convertir radiación difusa en energía eléctrica con la misma eficiencia que la conversión de radiación directa.
- Es modular y aditiva, es decir, puede generar desde valores de potencia menores del watt hasta decenas de MW.
- El mantenimiento de los sistemas fotovoltaicos es sencillo y tiene costos muy bajos.
- Los sistemas fotovoltaicos han experimentado una reducción de precios que los hace más accesibles para las poblaciones rurales y se espera que sigan bajando.

- La tecnología de equipos y sistemas fotovoltaicos ha alcanzado un grado de madurez que posibilita su utilización para resolver confiablemente los problemas energéticos de nuestros países.
- La instalación de los sistemas fotovoltaicos individuales es simple, rápida y sólo requiere de herramientas y equipos de medición básicos.

Desventajas:

- La inversión inicial es alta respecto a la capacidad de pago de una gran mayoría de las familias rurales.
- La cantidad de energía producida es limitada y alcanza solamente para las necesidades básicas de electricidad.
- La disponibilidad de energía es variable y depende de las condiciones atmosféricas. [1]

El desarrollo de la energía solar en México cuenta con una herramienta básica, cuantificar el recurso a nivel nacional a través del mapa de radiación solar elaborado por el Instituto de Investigaciones Eléctricas. Se estima que el recurso solar en territorio mexicano alcanza unos valores diarios de radiación comprendidos entre 4,4 kWh/m² y 6,3 kWh/m².

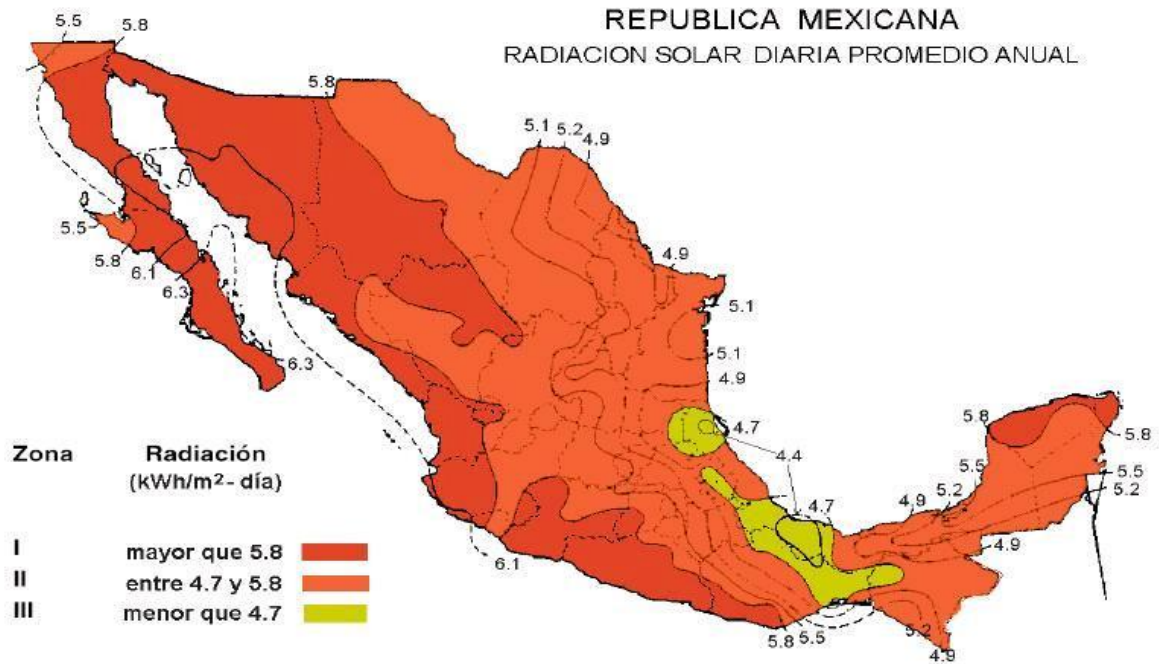


Figura 1. Mapa de radiación solar diaria en la república mexicana.

El espectro entero de la luz del sol, de infrarrojo al ultravioleta, cubre un rango entre 0,5 eV a 2,9 eV. Por ejemplo, la luz roja tiene una energía de alrededor de 1,7 eV, mientras que la luz azul tiene una energía del eV cerca de 2,7. La mayoría de las celdas solares no pueden utilizar más allá del 55% de la energía de la luz del sol, porque esta energía está debajo de la energía de banda prohibida del material o lleva exceso de energía.

1.2 Celdas Solares basadas en Película Delgada

Una celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz del sol en energía eléctrica en forma directa, sin la necesidad de piezas móviles o algún tipo de combustión. La conversión directamente de la luz solar en electricidad se da debido al efecto fotovoltaico (figura 2).

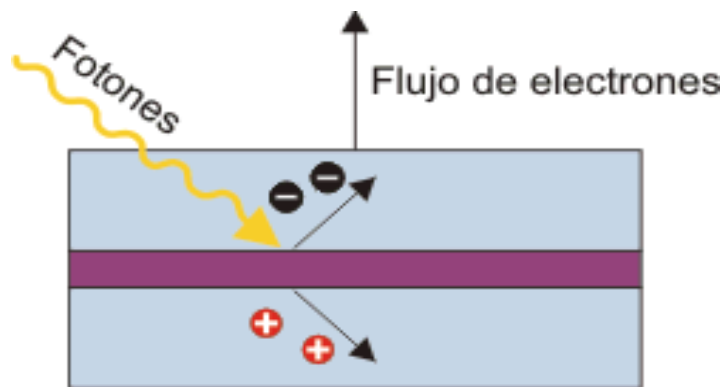


Figura 2. Efecto Fotovoltaico.

Para producir el efecto fotovoltaico se utilizan materiales semiconductores. El silicio, por ejemplo, es un material semiconductor, ya sea amorfo, monocristalino o policristalino. Ejemplos de otros materiales semiconductores en película delgada son el CuInS_2 , CuInSe_2 , CdTe , etc.

En estos materiales semiconductores existe una región que separa a la banda de valencia, en la cual los electrones están ligados al núcleo atómico, de la banda de conducción, en la que los electrones pueden circular libremente. La energía de banda prohibida (E_g) es el valor mínimo de energía que necesita un fotón para que se pueda producir el efecto fotovoltaico en un material semiconductor. Para lograr la conducción se requiere que los electrones de la banda de valencia pasen a la de conducción, y una forma de lograrlo es que los fotones de los rayos solares proporcionen la energía suficiente que se requiere para que los electrones salten la banda prohibida.

Si a un material semiconductor se le introduce una pequeña proporción de otro material, lo cual se denomina impureza, se puede conseguir que se tenga un electrón de más o de menos en la banda prohibida. Si esto ocurre cerca de la banda de conducción, el material se denomina tipo n, si el electrón de más o de menos está cerca de la banda de valencia, el material se llama tipo p. Al juntar un semiconductor tipo n con uno tipo p, se presenta el efecto fotovoltaico, es decir, habrá un flujo de huecos (falta de electrones) hacia el lado del semiconductor n y uno de electrones hacia el lado del semiconductor p. Los fotones provenientes del sol llegan a la celda solar y la radiación absorbida generará electrones en la banda de conducción y huecos en la de valencia. Con ello, se generará una corriente eléctrica del lado p al n y habrá un voltaje. De esta forma, si se conecta una resistencia entre los dos electrodos (positivo y negativo) se presentará un flujo de corriente. [2]

Las películas delgadas en celdas solares son ampliamente reconocidas como una solución para reducir el costo de fabricación de celdas fotovoltaicas a corto y mediano plazo. En 2007, las celdas solares de película delgada han compuesto ~ 5-8 % del mercado fotovoltaico, y su participación va en aumento. Las celdas solares de película delgada pueden ser producidas a bajo costo y mediante un proceso aditivo de deposición sobre un sustrato de bajo costo, tales como el vidrio, hoja de metal, plástico, etc. [3]

Para que una película delgada sea útil, debe poseer todas o casi todas las propiedades siguientes: a) deber ser químicamente estable en el entorno en el que se usará; b) debe adherirse bien a la superficie que cubre (sustrato); c) debe tener un espesor uniforme; d) debe ser químicamente puro o tener una composición química controlada; y e) debe tener una baja densidad de imperfecciones. Además de estas características generales, podrían requerirse propiedades especiales según sus aplicaciones. [4]

Las películas delgadas semiconductoras son componentes esenciales en la elaboración de dispositivos de aprovechamiento de la energía solar.

1.3 Crecimiento Químico de Películas Semiconductoras

Actualmente existen diversas técnicas para obtener películas delgadas semiconductoras como co-evaporación [5], deposición química en fase vapor de compuestos metal-orgánicos (MOCVD) [6], la capa de iones de gas de reacción (ILGAR) [7], sol-gel spin coating [8], electrodeposición [9], depósito por baño químico (CDB) [10], rocío pirolítico [11], entre otras.

En este trabajo se utilizó la técnica de depósito por baño químico ya que entre las ventajas que presenta se encuentran:

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD (depósito químico en fase vapor), no superando los 100 °C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utiliza sustratos metálicos.
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- Se pueden introducir fácilmente agentes para impurificar (proceso de *dopado*) como un proceso posterior.
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo.

En principio, el proceso utiliza una reacción química controlada por efecto de deposición por precipitación. Los sustratos se sumergen en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico, se agrega ácido o base (para modificar el pH de la solución) y un agente quelante. Este último se utiliza para controlar la especiación (especialmente el grado de hidrólisis) del ion metálico. La tasa de deposición puede ser controlado mediante el ajuste de: la temperatura del baño, pH, velocidad de agitación y la relativa concentración de los reactivos dentro de la solución (fuente calcogenuro, agente quelante y/o iones metálicos). La deposición de la película se produce de la solución, el producto de solubilidad del compuesto en cuestión mantiene la estequiometría del material depositado. En general, los factores físico-químicos de control para el éxito del CDB son la sobresaturación de la solución y la cinética del proceso de crecimiento, este último especialmente en relación con la actividad catalítica de la superficie de la deposición. El equilibrio por lo general rápidamente es establecido dentro de las soluciones agitadas (la mayoría de los iones metálicos son lábiles) y por lo tanto los modelos termodinámicos son útiles en la evaluación de las etapas iniciales de deposición de tales baños químicamente reactivos. Los estudios de la especiación de metales en baños químicos también permiten determinar el grado inicial de sobresaturación en el sistema.

[12]

La técnica de CBD se puede utilizar para depositar cualquier compuesto que cumple los cuatro requisitos básicos.

- 1) El compuesto se puede hacer por precipitación simple. Esto generalmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la formación de compuesto estequiométrico formado por reacción iónica.
- 2) El compuesto debe ser relativamente (y preferiblemente alta) insoluble en la solución usada (excepto en muy pocos casos, esto ha sido el agua).
- 3) El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- 4) Si la reacción procede vía del anión libre, este anión debe ser generado relativamente de forma lenta (para prevenir una rápida precipitación). Si la reacción es del tipo complejo-descomposición, entonces la descomposición del complejo metálico debe ocurrir similar con relativa lentitud.

Los parámetros de depósito utilizados (dependiendo del método para obtener películas) están involucrados con la calidad y propiedades que presenten las películas.

En el caso de CBD los parámetros que pueden controlarse son:

- Naturaleza de la sal. La fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua.
- Tipo de agente complejante. Debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ion metálico.
- pH. Es importante el estudio de este parámetro para observar las variaciones en el depósito.
- Temperatura. Su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película (típicamente la temperatura usada es entre 25 y 80 °C). [12]
- Tiempo. Se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento.
- Naturaleza del sustrato. Es importante este parámetro ya que existen varias características que pueden o no afectar el depósito de la película delgada, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, entre otras.

Se ha multiplicado el número de posibles materiales a ser producidos mediante esta técnica debido a la factibilidad de producir películas multicapas. Éstas, es posible obtenerlas con mayor estabilidad térmica y mejores propiedades opto-eléctricas [13] sometiéndolas bajo tratamiento térmico.

El proceso de CBD se lleva a cabo principalmente en cuatro etapas:

1) Incubación. Los reactivos formadores de la solución de reacción se ponen en contacto y llegan a un equilibrio químico, algunos compuestos se disocian y otros se acomplejan.

2) Nucleación. El sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido de metal estudiando cual funcionará como una superficie que promueve el crecimiento de la película semiconductor.

El proceso de nucleación homogénea está determinado por el mecanismo de ion por ion. La presencia de una superficie introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación; por esta razón, depósitos que ocurren vía ion por ion tienen a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies. Una vez que la nucleación ha iniciado sobre un sustrato, generalmente es más fácil el crecimiento de la película.

3) Crecimiento. Ocurre un aumento relativamente rápido en el espesor de la película.

4) Final (o Terminación). El crecimiento de la película es más lento hasta que finalmente se detiene debido al agotamiento de los reactivos y al bajo coeficiente de adherencia por la formación de partículas grandes en la superficie del sustrato, lo que ocasiona que haya una capa polvosa sobre la superficie.

1.3.1 Producto de Solubilidad (Kps)

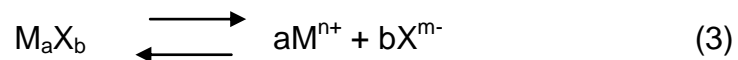
El concepto central necesario para entender el mecanismo de deposición química es con el producto de solubilidad (Kps), tomamos como ejemplo el caso del In_2S_3 . Considere la posibilidad de una sal muy poco soluble en equilibrio con su solución acuosa saturada:



La concentración es definida por el producto de solubilidad (Kps), el producto de las concentraciones de los iones disueltos:

$$K_{ps} = [\text{In}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 \quad (2)$$

De modo general, por la disolución:



$$K_{ps} = [\text{M}^{n+}]^a [\text{X}^{m-}]^b \quad (4)$$

Cuanto más soluble es la sal, mayor es el producto de iones y mayor es el Kps.

Sin embargo, el Kps también depende del número de iones implicados.

El proceso de depósito por baño químico es en realidad más complejo que la reacción (4) y puede llevarse a cabo por más de una reacción, ya que, además del equilibrio de solubilidad, los iones libres M y S participan en reacciones paralelas con los iones del disolvente (H^+ , OH^-) y otros ligandos L presentes en la disolución.

Si el producto iónico $[\text{In}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$ excede el producto de solubilidad (K_{ps}) de In_2S_3 , entonces, habrá problemas de nucleación, ya que el In_2S_3 se formará como una fase sólida.

Por lo anterior, es importante controlar diversos parámetros como lo son la temperatura, pH y concentración para que la formación de los compuestos sea controlada.

$$\text{Así el } \text{In}_2\text{S}_3 \text{ tiene un } K_{ps} = [\text{In}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = 6 \times 10^{-76}. \quad [14] \quad (5)$$

1.4 Películas Delgadas de In_2S_3

Varios materiales semiconductores han sido investigados con el fin de reemplazar la capa buffer de CdS ya que es un compuesto tóxico y obtener una tecnología fotovoltaica más comprometida con el medio ambiente.

Uno de los materiales prometedores más estudiado es el In_2S_3 [15] que es un semiconductor calcogenuro con interesantes propiedades para la optoelectrónica, la fotoquímica y fotoelectroquímica. Además, es un material prometedor como material de capa buffer [16] debido a su aplicación en la segunda generación de celdas solares [17]. Películas delgadas de In_2S_3 puede ser candidato para aplicaciones tecnológicas debido a su estabilidad, su energía de banda prohibida (2-2.8 eV), su transparencia y su comportamiento

como fotoconductor. Películas policristalinas con transmisión (70-80%) en el visible puede ser utilizado como una ventana óptica en celdas fotovoltaicas como $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CuInX}_2$ ($X = \text{S}$ o Se) [18].

El Sulfuro de Indio (In_2S_3) es un semiconductor tipo-n que pertenece al grupo III-VI, el material compuesto depende de la temperatura y la presión que existe entre las diferentes modificaciones α (Cúbica), β (tetragonal, estable por debajo de 420°C) o γ (Trigonal a 754°C) [19]. La banda de energía varía entre 2.3 y 2.8 eV en función de la composición. La fase tetragonal β es la fase más estable a temperatura ambiente. Esta fase cristalina es la más común observada en películas de In_2S_3 . La temperatura más alta se ha observado en una fase cúbica en depósitos de películas de In_2S_3 en sustratos de vidrio como una mezcla con la fase α .

1.5 Películas Delgadas de CuInS_2

Los compuestos ternarios del grupo I-III-VI₂ de la tabla periódica son una clase importante de materiales semiconductores de gran interés por su potencial en el campo de las celdas solares, dispositivos emisores de luz, pigmentos, entre otros [20]. Su aplicación en forma de película en estructuras fotovoltaicas constituye la parte activa.

Entre los compuestos semiconductores ternarios más estudiados se encuentran el CuInSe_2 , CuInS_2 y AgInS_2 , [21] ya que son materiales prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, debido a la idoneidad de sus propiedades ópticas y eléctricas. [22]

De los compuestos I-III-VI₂ la mayor energía de banda prohibida es propiedad del CuInS_2 ($E_g = 1.5$ eV a temperatura ambiente), que se encuentra en la zona de respuesta óptima para la conversión fotovoltaica terrestre. La eficiencia teórica de una celda fotovoltaica con CuInS_2 de homounión es del 26%. Hasta hoy, la más elevada eficiencia de celdas solares de CuInS_2 como absorbedor sólo es del 12% [23]. El CuInS_2 ofrece algunas ventajas, ya que no requiere de ninguna adición de galio para tener una banda de energía mayor [11], un alto coeficiente de absorción en el espectro visible, una buena estabilidad térmica y eléctrica [24], alta eficiencia, bajo costo y área grande de producción [25].

La estructura cristalina del CuInS_2 es la calcopirita, la cual puede considerarse como derivada de la estructura blenda de zinc, que presentan los compuestos del grupo II-VI, pero reemplazando un par de los átomos del grupo II por uno del grupo I y otro par por átomos del grupo III (figura 3). [21]

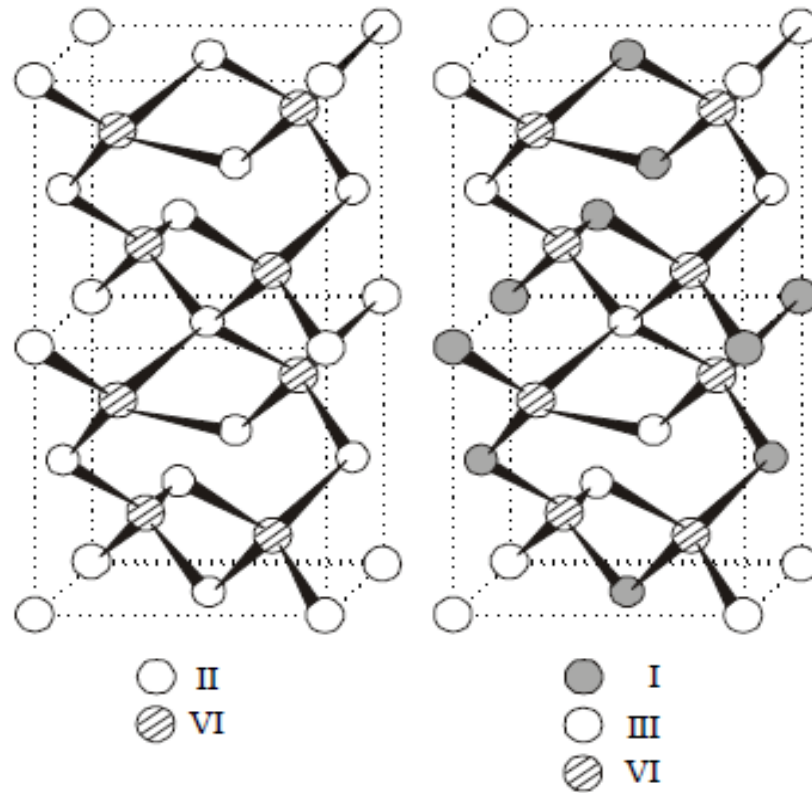


Figura 3. Arreglo atómico de las estructuras (a) blenda de zinc: compuesto II-VI (izquierda) y b) calcopirita: compuesto I-III-VI₂ (derecha).

La finalidad del presente trabajo es el estudio del CuInS₂ obtenido a partir de multicapas de In₂S₃-CuS utilizando el método de depósito químico; ya que este material puede ser utilizado en celdas solares como componente absorbedor, esto con la finalidad de bajar costos de producción y lograr una eficiencia lo más alta posible con la tecnología de película delgada.

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta los antecedentes del presente proyecto, en el cual se muestran los trabajos más relevantes de los materiales en estudio como lo son el In_2S_3 y el CuInS_2 además se analiza la relevancia de este trabajo con los ya reportados. El capítulo finaliza con el planteamiento de los objetivos y alcances del presente proyecto de Tesis de Maestría.

2.1 Antecedentes de Películas Delgadas de In_2S_3

En el 2008 Indra Puspitasari *et al.* Prepararon películas de red nanoporosa de In_2S_3 para utilizarse como capa buffer en celdas solares tipo CIS, depositado por el método de deposición por baño químico (CBD) sobre sustratos de vidrio dopados con óxido de indio y estaño (ITO). Los precursores utilizados fueron $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, CH_3CSNH_2 y CH_3COOH a $80\text{ }^\circ\text{C}$ desde 40 hasta 80 min. El análisis de difracción de Rayos X reveló la formación de la fase cúbica de In_2S_3 en el sustrato. En la Micrografía Electrónica de Barrido, se observa que la superficie del sustrato está cubierto por la morfología nanoporosa tipo plaquetas. Los estudios de óptica mostraron una diferencia directa de energía de banda de 2,84 eV para las plaquetas de sulfuro de indio. La caracterización fotoelectroquímica muestra que las películas delgadas de In_2S_3 es un material semiconductor de tipo n. [17]

En el 2008 J.F. Trigo *et al.* Investigaron las propiedades ópticas de películas delgadas de sulfuro de indio para establecer las mejores condiciones para obtener una buena capa de celdas solares. Los precursores utilizados para CBD fueron $\text{CH}_3\text{-CSNH}_2$, InCl_3 , HCl y CH_3COOH , utilizando un reactor termostaticado a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Para PVD utilizaron temperaturas de 300 y $350\text{ }^\circ\text{C}$. Las películas que obtuvieron por CBD fueron de sulfuro hidroxido de indio.

Los espesores obtenidos fueron desde 68 hasta 470 nm y la energía de banda entre 2.46 y 2.73 eV. [26]

En el 2007 B. Asenjo *et al.* Obtuvieron películas delgadas de In_2S_3 sobre sustratos de vidrio, en vidrio recubierto con óxido de estaño (TCO) y de silicio cristalino por medio de 2 métodos: Deposición por baño químico (CBD), utilizando como precursores $\text{CH}_3\text{-CSNH}_2$, InCl_3 , HCl y CH_3COOH a $70\text{ }^\circ\text{C}$ (25-50 min) y por Deposición por Flujo Modulado (MFD) modificaron la temperatura del sustrato ($310\text{ }^\circ\text{C}$), así como la cantidad de evaporación de azufre, la presión utilizada fue de 4.1×10^{-4} Pa. Obtuvieron la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ con mayor cristalinidad en las películas por MFD que cambió la orientación preferencial en función del sustrato, tal diferencia no se observó en el método de CBD. Las películas depositadas por CBD en menos tiempo formaron óxidos de indio, mientras que las películas por MFD presentaron poco óxido debido a las altas temperaturas utilizadas por este método. Las diferencias en el borde de absorción con respecto al valor de In_2S_3 (2.2 eV) se atribuyen a diversos factores como son los cambios estructurales de películas observado por el método MFD o debido al óxido contenido en las películas por CDB. En este último se observó homogeneidad con algunos conglomerados para las capas. [27]

En el 2005 B. Yahmadi *et al.* Depositaron películas delgadas de In_2S_3 por CBD utilizando como precursores $\text{CH}_3\text{-CSNH}_2$, InCl_3 y CH_3COOH a $70\text{ }^\circ\text{C}$ con pH controlado entre 2.35 y 2.45 por espacio de 45 a 90 min, utilizando sustratos

de vidrio y de vidrio/SnO₂. Películas crecidas sobre sustratos de vidrio, utilizando [TA] = 0.10 M, pH = 2,35 y T_D = 60 min con tratamiento térmico (1h a 400 °C en N₂) presentaron buena cristalinidad y homogeneidad en la superficie. Independientemente de las condiciones de deposición, todas las películas obtenidas en el sustrato vidrio/SnO₂ contenían la fase no deseada de In₆S₇ aún después del tratamiento térmico. Sin embargo, todas las películas delgadas después del tratamiento térmico mostraron una mejora estructural y morfológica. [28]

En el 2005 M.G. Sandoval-Paz *et al.* Investigaron las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de In₂S₃ por la técnica de deposición en baño químico. Los precursores para la obtención de películas de In₂S₃ fueron InCl₃, CH₃COOH y CH₃-CSNH₂. El pH inicial fue alrededor de 2.5. La temperatura de reacción fue de 30 °C durante 48 h, obtuvieron espesores promedio de 150 nm. El tratamiento térmico lo llevaron a cabo durante 1 h desde 200 a 450 °C en atmósfera de Argón. Para las películas de In₂S₃ la energía de banda prohibida indirecta fue de 2.12 eV y para la E_g directa de 2.65, estos valores disminuyen con la temperatura del tratamiento térmico entre 200-350 °C y posteriormente aumentan los valores para arriba de 400 °C. Para las películas con tratamiento térmico a 450 °C los valores de la E_g indirecta y directa fue de 1.98 y 2.53 eV, respectivamente. El XRD, SEM y el comportamiento de la E_g indirecta de las películas con un tratamiento térmico muestran que este último induce una transición estructural de una mezcla de

fases cúbica y tetragonal a β tetragonal. En este proceso de transición observaron también la reorientación de la fase cristalina tetragonal. [15]

En el 2005 Teny Theresa John *et al.* Prepararon películas delgadas de β - In_2S_3 por el método de rocío pirolítico utilizando por primera vez el $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ como precursor de la fuente de indio (preparado a partir de indio puro y HNO_3 concentrado) y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ obteniendo buena cristalinidad en la muestra teniendo como radio de $\text{In/S} : 2/3$ y una energía de banda de 2.66 eV, obtuvieron un tamaño de grano de 28 nm, sin embargo observan una disminución considerable de la fotosensibilidad de las películas preparadas con nitrato de indio. [29]

2.2 Antecedentes de Películas Delgadas de CuInS_2

En el año de 2009, Fangming Cui *et al.* Depositaron y caracterizaron películas delgadas de CuInS_2 por el método de deposición química en condiciones ácidas. La solución del baño fue formada por CuSO_4 , InCl_3 , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, a un pH entre 3.5-4.5 con la adición de HCl ; se siguió adicionando al baño CH_3CSNH_2 ajustando el volumen a 250 ml con agua desionizada. El baño se mantuvo a 45 °C durante de 2 h, se utilizaron sustratos de vidrio dopado con indio y óxido de estaño (ITO). Cabe mencionar que las películas no fueron obtenidas en su totalidad por depósito químico, sino que la reacción para obtener películas delgadas de CuInS_2 se complementó con una sulfurización en

atmósfera de una mezcla de Argón y sulfuro en 1000 Pa a 450 °C por 1.5 h en un horno de vacío con un flujo de 250 sccm. La energía de banda prohibida que reportaron de las películas delgadas de CuInS_2 fue de 1.45 eV. [10]

En el 2009 Cayzac *et al.* Investigaron películas delgadas de CuInS_2 sobre sustratos de vidrio dopado con indio y óxido de estaño (ITO) por el método de pulverización por radio frecuencia con potencia entre 50-70 W en atmósfera de argón a una frecuencia de 13.56 MHz, variaron la presión entre $1.3 - 2.7 \times 10^{-2}$ mbar. Obteniéndose el producto de interés a los 950 °C con un 1% de Cu_2S . La estructura fue confirmada por Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Obtuvieron conductividades tipo-p y tamaño de grano entre 25-100 nm. [30]

En el 2008 M. Sahal, B. Marí y M. Mollar, Obtuvieron películas delgadas de CuInS_2 por el método de rocío pirolítico sobre sustratos de vidrio en atmósfera ambiente, usando soluciones de composición diferente para varias temperaturas de sustrato. La composición química, estructural y las propiedades ópticas de películas de CIS fueron analizadas por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDAX) y Espectroscopia Óptica. Las películas de CIS rociadas fueron policristalinas con una estructura de calcopirita con una orientación preferencial a lo largo de la dirección (112), no fueron encontrados restos de óxidos después del rocío en

condiciones convenientes. Obteniendo una energía de banda alrededor de 1.53 eV, lo cual se aproxima al valor de 1.55 eV para películas delgadas CIS monocristalinos. [22]

En el 2008 A. Katerski *et al.* Obtuvieron películas de CuInS_2 por el método de rocío pirolítico. Usaron sustratos de vidrio dopado con indio y óxido de estaño (ITO) utilizando como precursores una solución acuosa de Cu, In y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Hicieron un tratamiento térmico post-deposición de KCN-etched, las películas fueron tratadas por 60 min a 530 °C en flujo de H_2S . Las películas fueron caracterizadas por Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) para calcular la resistividad eléctrica. Obtuvieron fases de In_2O_3 , sulfuro de cobre y sulfato cuando se depositaron las películas por rocío pirolítico a 350 °C. [11]

En el 2008 S-Y. Lee y B-O Park Estudiaron películas delgadas de CuInS_2 preparadas por el método de sol-gel *spin-coating*, utilizando como precursores el $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ y $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ disueltos en 2-propanol y 1-propanol, respectivamente. Se utilizaron sustratos de vidrio rotados a 1500 rpm y secados los sustratos a 300 °C. Las películas sintetizadas fueron sulfurizadas dentro de una caja contenedora de grafito. Éstas películas obtenidas a 500 °C presentaron espesores de 19.1 nm. La espectroscopia Raman confirma que no se formaron subproductos. [31]

En el 2008 S. Seeger y K. Ellmer, Investigaron por el método de pulverización reactiva con magnetrón en atmósfera de Ar/H₂S la deposición de películas absorbedoras de CuInS₂. Usaron este material en una celda y obtuvieron una eficiencia del 14% y un voltaje a circuito abierto de 745 mV. Sin embargo, la reproducibilidad de las propiedades de capa fotovoltaica es baja. Además, las películas presentan defectos como orificios y grietas debido a la morfología de la película, dando lugar a corto circuito. [32]

En el 2007 A. Amara *et al.* Obtuvieron monocristales de CuInS₂ por el método de transporte de vapor de yodo, mientras que las películas delgadas policristalinas se obtuvieron mediante la técnica de co-evaporación de 3 fuentes de Cu, In y S. Calcularon la banda de energía del compuesto a partir de la línea de emisión excitónica en 1.546 eV. La atracción coulombica derivada entre la vacancia de azufre y la vacancia de cobre es de 17 meV. Sin embargo, la separación espacial calculada entre el donante (In_{Cu}) y la vacancia del cobre (V_{Cu}) fue de 6.2 nm. [33]

En el 2007 F. C. Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, Utilizaron la técnica de deposición oblicua de ángulo (GLAD) para hacer crecer películas delgadas de CuInS₂ por el método de vacío térmico en sustratos de vidrio. Utilizaron la temperatura del sustrato a 200 °C, una velocidad de rotación de 0.033 rps y utilizaron ángulos de incidencia de 40°, 60° y 80°. Haciendo el proceso a diferentes ángulos de incidencia con y sin rotación del sustrato.

La microscopia SEM muestra que en ausencia de rotación las películas tienen una microestructura de columnas, las cuales se fueron inclinando cuando el ángulo incidente fue aumentando. Observaron una mejora en los coeficientes de absorción en las películas depositadas que no utilizaron rotación del sustrato, lo cual el método puede ser utilizado para mejorar las propiedades físicas de las películas al variar el ángulo de incidencia. [34]

En el 2006 N. Guezmir, J. Ouerfelli, S. Belgacem, Investigaron películas delgadas de CuInS_2 en sustratos de vidrio Pyrex a $320\text{ }^\circ\text{C}$ por el método de proceso de rocío químico reactivo en fase líquida, utilizando soluciones acuosas de CuCl_2 , InCl_3 y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$. Las películas fueron caracterizadas por XRD, SEM y AFM. La superficie de las películas es perturbada por defectos estructurales de tamaño medio de $0.5\text{ }\mu\text{m}$. Los depósitos mostraron una morfología tipo columna con muchas grietas y fronteras de grano. [35]

En el 2004 Pathan y Lokhade realizaron la deposición química y caracterización de películas delgadas de CuInS_2 . Usaron $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{N}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3$ (TEA) y $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (HH) para preparar el baño químico. Depositaron primero sobre el sustrato una solución precursora catiónica (iones cobre e indio) manteniendo el pH en 5 con la mezcla de soluciones de TEA y HH. Obtuvieron espesores finales de $0.48\text{ }\mu\text{m}$ de CuInS_2 . El XRD reveló la nanocrystalinidad de las películas, además mostraron

la presencia de picos de Cu_2S debido a la segregación del sulfuro de cobre. Obtuvieron una resistividad de $10 \Omega \cdot \text{cm}$. [36]

En el 2000 S. Bini *et al.* Prepararon películas delgadas de CuInS_2 a partir de películas de Cu_xS depositadas por el método de depósito por baño químico utilizando CuCl_2 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, solución de amonio y $\text{N}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3$ como agente complejante manteniendo el pH a 9.8. Los sustratos fueron introducidos en el baño verticalmente por un tiempo de 15 min a temperatura ambiente sin utilizar agitación. El espesor de la muestra de doble inmersión fue medida usando el método Stylus lo cual resultó ser de $0,1 \mu\text{m}$. Obtenida la película de Cu_xS se sometió a un tratamiento térmico a 200 y 300 °C, no observaron ninguna cristalinidad en la película. Después del tratamiento térmico depositaron indio puro (99.999%) por el método de evaporación al vacío. Los espesores obtenidos de la película de indio variaron entre 200 y 600 Å. Las películas fueron tratadas térmicamente a 300 °C por 120 min a vacío. El tratamiento térmico dio lugar a la difusión del indio en la película de Cu_xS dando lugar a la formación de CuInS_2 obteniendo un valor de tamaño de grano de 32 nm y una energía de banda de 1.43 eV para el CuInS_2 . [37]

En el presente trabajo se investigó la formación de películas delgadas de In_2S_3 y CuInS_2 . Este último es un material prometedor para su uso como absorbedor en celdas solares, obtenido por primera vez a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS , utilizando el método de depósito químico (CBD). Se utilizaron dos fuentes de In^{3+} : el InCl_3 y el $\text{In}(\text{NO}_3)_3$. Este último permitió obtener una composición nueva para la formación de películas delgadas de In_2S_3 y a partir de ésta obtener mejores propiedades ópticas y eléctricas en el compuesto ternario para su potencial aplicación antes mencionada.

2.3 Objetivos y alcances del presente trabajo

2.3.1 Hipótesis

Se obtienen multicapas de películas delgadas de In_2S_3 - CuS por deposición química y mediante tratamiento térmico se obtiene CuInS_2 con propiedades eléctricas y energía de banda adecuadas para su aplicación como absorbedor en celdas solares.

2.3.2 Objetivo General

Preparar y caracterizar películas delgadas de In_2S_3 y multicapas de In_2S_3 - CuS para la formación de CuInS_2 obtenidas por el método de depósito químico.

2.3.3 Objetivos Específicos

- Evaluar el efecto de la naturaleza de los reactivos, temperatura y tiempo de depósito.
- Obtener películas delgadas de In_2S_3 con espesores de aproximadamente $0.3 \mu\text{m}$ para lograr las mejores propiedades de éste.
- Caracterizar las películas delgadas obtenidas mediante Difracción de Rayos X de polvos, Fotoconductividad y Microscopia de Fuerza Atómica.
- Medir las propiedades ópticas por medio de espectroscopia UV-VIS para calcular la Energía de Banda prohibida (E_g).
- Obtener películas delgadas de CuS sobre la película delgada de In_2S_3 .
- Caracterizar las películas delgadas obtenidas mediante Difracción de Rayos X de polvos, Fotoconductividad y Microscopia de Fuerza Atómica.
- Medir las propiedades ópticas por medio de espectroscopia UV-VIS para calcular la Energía de Banda.
- Obtener las condiciones óptimas de preparación de las películas delgadas de CuInS_2 .

2.3.4 Meta

Por medio del método de depósito químico (CBD) obtener el compuesto CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS y su posible aplicación en una celda solar.

CAPÍTULO 3 MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

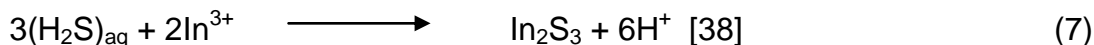
Este capítulo trata los detalles del depósito de las películas delgadas de In_2S_3 , CuS y CuInS_2 por medio de la técnica de baño químico incluyendo el tratamiento térmico, así como su caracterización estructural, óptica y eléctrica de las muestras obtenidas.

3.1 Películas Delgadas de In_2S_3

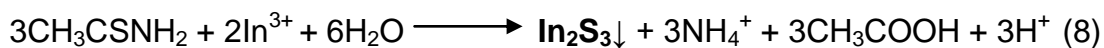
3.1.1 Reactivos Químicos.

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de In_2S_3 fueron: $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Indio hidratado, 99.99%, Alfa Aesar), $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Indio hidratado, 99.99%, Alfa Aesar), CH_3CSNH_2 (Tioacetamida, 99.8%, Fisher Chemical) y CH_3COOH (Ácido Acético, 99.9%, CTR Scientific).

Para la formación del In_2S_3 primero la tioacetamida sufre una reacción de descomposición para la formación del H_2S el cual va a reaccionar con el In^{3+} para formar el compuesto de interés, estas reacciones se muestran a continuación:



La reacción global puede escribirse como:



3.1.2 Sustratos.

El depósito de las películas de In_2S_3 se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning, cuyas dimensiones son 2.5cm x 7.5cm x 0.1cm. Éstos fueron sometidos a un proceso de limpieza el cual consistió en lavarlos utilizando una solución con detergente alcalino, se enjuagaron con suficiente agua y posteriormente con agua destilada. Hecho esto, los sustratos fueron secados y colocados dentro del baño químico.

Películas delgadas de ciertos óxidos metálicos presentan alta transmisión óptica en la región del visible y baja resistividad eléctrica, por lo que resultan adecuados como electrodos conductores transparentes para una amplia gama de aplicaciones. Se utilizó como sustrato para el crecimiento de las películas delgadas de In_2S_3 -CuS para la formación de la celda vidrio con óxido de estaño dopado con indio ($\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$, ITO) ya que sirve como electrodo en la celda.

3.2 Películas delgadas de CuS

Los reactivos químicos utilizados para la deposición de las películas delgadas de CuS de acuerdo a lo reportado en bibliografía [39] a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cloruro de Cobre (II) dihidratado, 99%, Fisher Chemicals), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Tiosulfato de Sodio pentahidratado, 99.8%, Baker) y $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (1,3 dimetil-2-tiourea, 99%, Aldrich).

3.3 Depósito Químico de las Películas de CuInS_2

La composición química para llevar a cabo la deposición de las películas delgadas de In_2S_3 en el baño químico consiste en agregar en un vaso de precipitado de 100 mL, la cantidad de 20 mL de CH_3CSNH_2 1 M, 20 mL (para tener un pH aproximadamente de 2.5) de CH_3COOH 0.5 M, 10 mL de InCl_3 0.1 M y la cantidad necesaria de agua destilada para completar un volumen de 100 mL. Luego se introdujeron los sustratos en el vaso y se llevaron a un horno de convección (VWR International, modelo 1324) para controlar la temperatura a $35\text{ }^\circ\text{C}$ en el cual se depositaron las películas de In_2S_3 por espacio de 12 a 26 h.

Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas y se lavaron con agua destilada para quitar el exceso de precipitado, luego se secaron. Posteriormente fue removido uno de los lados depositados de la película con HCl diluido, conservando el otro lado para medir las propiedades ópticas y eléctricas de las películas. Las muestras de In_2S_3 con fuente de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ se obtuvieron por el mismo procedimiento anterior excepto el CH_3COOH , cambió a 4 mL con la misma concentración.

A partir de las películas obtenidas de In_2S_3 (ya sea las obtenidas a partir de InCl_3 o $\text{In}(\text{NO}_3)_3$) se les depositó otra capa de CuS con composición de 5mL de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 9 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1 M y 10mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ 0.5 M y agua necesaria para completar un volumen de 100 mL, por espacio de 1, 2 y 2.5 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se lavaron con agua para quitar el exceso de precipitado y enseguida se secaron.

3.3.1 Tratamiento Térmico de las Películas Delgadas

Las películas de In_2S_3 fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300, 350 y 380 °C en un horno de alto vacío (High Vacuum Equipment, presión aprox. de 3×10^{-3} Torr) durante 1 hora para cambiar su estructura amorfa a cristalina.

El tratamiento térmico para las películas de CuInS_2 fue durante 1 hora en un horno de alto vacío a una presión aprox. 3×10^{-3} Torr a 350 °C.

3.3.2 Manejo de Residuos

Al término del tiempo de deposición, las soluciones de In_2S_3 y CuS fueron filtradas para obtener el precipitado, el cual se depositó en el contenedor B del Almacén de Residuos Peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas ya que este corresponde a sólidos inorgánicos y sales inorgánicas. La solución transparente fue cuantificada y depositada en el contenedor A, el cual corresponde a sales inorgánicas, ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos y bases orgánicas.

3.4 Caracterización de las Películas Delgadas

3.4.1 Espesor.

El espesor de las películas se midió usando un perfilómetro Alpha - Step Model 100 de Tencor Instruments. El error de medición del equipo es del 10 % para espesores mayores a 0.1 μm , aumentando para espesores menores. Se utilizó un estándar del equipo de 956 nm. Para realizar esta medición, se creó un escalón en la película rayando con un sustrato de vidrio una parte de la película depositada. La punta del perfilómetro hace un barrido desde el sustrato hasta la película (o viceversa) pasando por el escalón. El equipo ofrece una gráfica en base a la cual se calcula el espesor determinando la altura del escalón de la película.

3.4.2 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo mediante medidas de transmitancia en un espectrofotómetro Shimadzu UV3101. Las mediciones se hicieron en un rango de longitudes de onda entre 190 y 2500 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como referencia al aire.

La morfología de las películas de In_2S_3 y de CuInS_2 se midió utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido por campo de emisión FE SEM Hitachi S-5500 (SEM) y por Microscopía de Fuerza Atómica, AFM Multimode con controlador "Microscope Controller- NanoScope IV" (AFM), así como también se obtuvo la rugosidad de las películas y el tamaño promedio del cristal.

El microscopio electrónico utilizado lleva acoplado un sistema de análisis por dispersión de energía de rayos-X (EDAX) capaz de detectar la radiación X emitida por los distintos elementos químicos de la muestra cuando se hace incidir el haz de electrones sobre ella. El análisis es puntual en distintas zonas de la película y nos proporciona el porcentaje atómico de cada uno de los elementos presentes en esa zona. Esto permitió estudiar la uniformidad de la composición dentro de una misma muestra. Lo cual se utilizó para medir las concentraciones elementales de las películas delgadas de In_2S_3 y de CuInS_2 .

3.4.2.1 Cálculo del coeficiente de absorción y determinación de la energía de banda prohibida

El cálculo del ancho de banda prohibida se llevó a cabo considerando los valores obtenidos de transmitancia de las películas de In_2S_3 y CuInS_2 , se hizo una aproximación para las múltiples reflexiones que ocurren en la película una vez que incide un haz de luz sobre su superficie.

La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor de la película. La intensidad del haz de luz, después de pasar a través del material viene dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (9)$$

Conocida con el nombre de ley de Bougert-Lambert-Beer [15]. Aquí I_0 es la intensidad del rayo incidente, α es el coeficiente de absorción lineal del material y t es el espesor de la película. De esta ecuación podemos despejar para α obteniéndose:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (10)$$

Pero $\frac{I}{I_0}$ es la fracción de luz transmitida por el material de modo que si multiplicamos por 100% obtenemos la transmitancia total:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \quad (11)$$

y el coeficiente de absorción queda expresado en función de la transmitancia:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{100}{\%T} \right) \quad (12)$$

Como conocemos el espesor y la transmitancia de las películas se puede hacer un estimado del coeficiente de absorción del material para cada longitud de onda.

Aproximaremos el cálculo a una transición directa, de modo que si la gráfica no muestra linealidad estaremos en el caso contrario de transición indirecta. Para el caso de semiconductores con absorción de fotones por transición directa entre la banda de valencia y la banda de conducción, el coeficiente de absorción está relacionado con la energía del fotón por la siguiente expresión:

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (13)$$

Donde h es la constante de Planck, $\nu = c/\lambda$, es la frecuencia del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida.

De modo que podemos ahora graficar α^2 vs E , siendo $E = (h\nu - E_g)$. Si extrapolamos para encontrar el punto en que $\alpha^2 \cong 0$, entonces $h\nu = E_g$. Así la gráfica nos proporciona el valor de ancho de banda prohibido en la intercepción de la parte lineal de la curva con el eje x.

3.4.3 Caracterización Eléctrica

La conductividad de los materiales semiconductores depende del número de electrones de la banda de conducción y también del número de huecos en la banda de valencia. La energía térmica asociada con las vibraciones de red puede excitar a los electrones y generar huecos y/o electrones libres.

Como consecuencia de transiciones electrónicas inducidas por fotones en las cuales se absorbe luz, se pueden generar transportadores de carga adicionales; este incremento de conductividad se denomina fotoconductividad. Se mide la corriente fotoinducida ya que su magnitud es función directa de la intensidad de la luz incidente o de la velocidad a la que los fotones de luz golpean el material. Desde luego, la radiación de luz visible debe inducir transiciones electrónicas en el material semiconductor. [40]

Las propiedades eléctricas se hicieron en un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley y modelo 6487 aplicando un voltaje de 100 V y 10 V para las películas de In_2S_3 y CuInS_2 , respectivamente. Pintando dos electrodos de plata sobre las películas de aproximadamente de 1 cm por 1 cm. Para la fotorrespuesta, las muestras se mantuvieron en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inició la medición de corriente en la muestra para un tiempo total de 30 segundos: los primeros 10 s se midieron en la oscuridad, los siguientes 10 s bajo iluminación y los últimos 10 s nuevamente en la oscuridad para observar la caída de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara incandescente (35 W, 120 V).

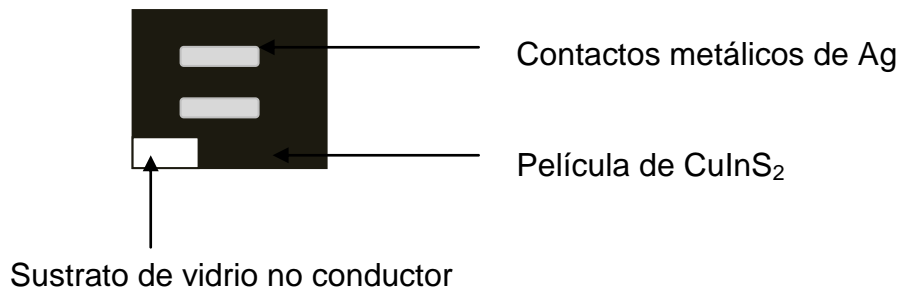


Figura 4. Esquema de la forma como se hizo la medida de fotorrespuesta de In_2S_3 y CuInS_2 sobre la superficie, crecida sobre vidrio no conductor.

Para determinar la conductividad de las películas delgadas de In_2S_3 y de CuInS_2 se utiliza la ley de ohm, la cual está descrita como:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (14)$$

Donde:

V (V) es el voltaje aplicado, I (A) es la corriente que circula a través del material, R (Ω) es la resistencia del material, b (cm.) es la longitud de los contactos eléctricos (Ag), l (cm.) es la distancia de separación entre ellos, d (cm.) es el espesor de la muestra y ρ es la resistividad del material (Ωcm). La resistencia de cuadro se define como:

$$R_c = R b/l = \rho/d. \quad (15)$$

De donde la conductividad eléctrica del material, en función de los parámetros medidos experimentalmente, resulta ser

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (16)$$

3.4.4 Caracterización de la celda

La curva de Intensidad – Tensión (I - V) define el comportamiento de una celda fotovoltaica; está representada en la figura 5.

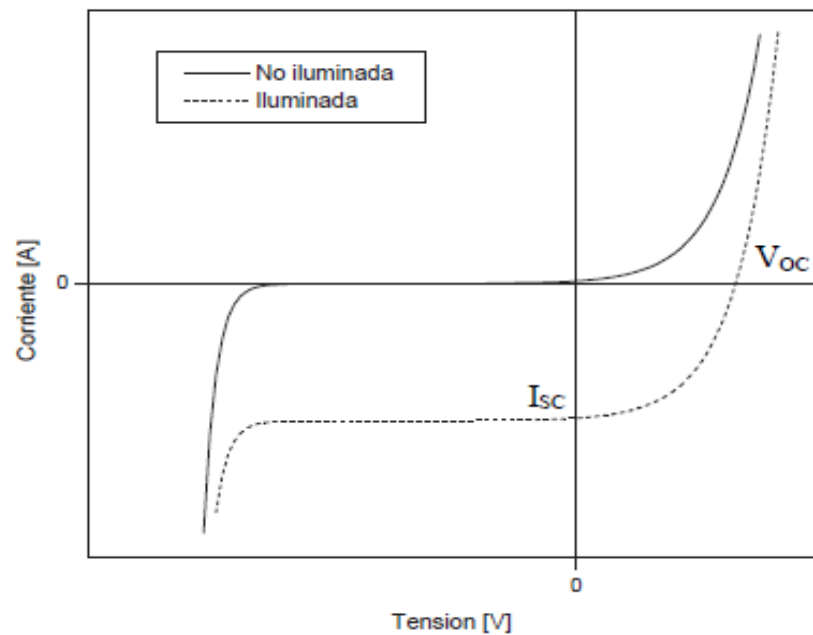


Figura 5. Curva característica para una juntura p-n iluminada y no iluminada.

De las curvas I-V pueden extraerse parámetros característicos que definen el funcionamiento de una celda solar, como son la corriente de cortocircuito, voltaje a circuito abierto, el factor de forma y la eficiencia de conversión. A continuación se describe cada uno de estos parámetros:

A) Corriente de cortocircuito (I_{SC}) Constituye la máxima corriente que puede obtenerse de la celda solar. Su valor varía en función de la superficie y de la radiación luminosa a que la celda es expuesta. Depende del nivel de iluminación y de las características de los materiales empleados, como tiempos de vida media de los portadores, longitudes de difusión y velocidades de recombinación de los mismos.

B) Voltaje a circuito abierto (V_{OC}) Representa el máximo voltaje que puede dar una celda solar. Su valor oscila, según el tipo de construcción interior de la célula. En las células de silicio de tipo medio se sitúa en torno a 0,6 V mientras que en las de arseniuro de galio, en torno a 1 V.

C) Factor de Forma (FF), es un parámetro que se define para facilitar la descripción del punto de máxima potencia ($P_{m\acute{a}x} = I_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}$), según la ecuación 16, cuanto más próximo a la unidad sea su valor, mejor será la celda.

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (17)$$

Así este factor relaciona la forma real de la curva I-V con la ideal representada por V_{OC} e I_{SC} y se encuentra afectado por los valores de las resistencias internas de la célula, R_S (resistencia en serie) y R_P (resistencia en paralelo).

D) Eficiencia de la celda (η) expresada en %, es el parámetro por excelencia que define el funcionamiento de la celda solar. Representa la relación entre la potencia que se obtiene de la célula y la potencia de la luz que incide sobre ella. La expresión para calcularla es:

$$\eta = \frac{I_{SC}V_{OC}FF}{AP_{sol}} \times 100 \quad (18)$$

Donde P_{sol} es la potencia luminosa por unidad de área (en condiciones estándar 100 mW/cm^2) y A es el área de la celda.

3.4.5 Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica convencional, bien conocida, que se ha utilizado para identificación de los componentes cristalinos de las películas y para obtener el tamaño de partícula cristalina.

Bragg expresó en 1913, las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos de un cristal, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (19)$$

Donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. Las distancias interplanares de las líneas

de difracción obtenidas a partir de los valores θ , sirven para identificar el compuesto cristalino.

Las medidas de XRD se registraron en un Difractómetro de Rayos X, Rigaku D-Max 2000, con radiación Cu-K α para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo de incidencia rasante. En esta última la incidencia de rayos X se hace a un ángulo fijo pequeño, para total reflexión. Ello disminuye la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite estudiar las películas delgadas con menor influencia del sustrato. Se utilizó un ángulo de incidencia de 1.5°, la intensidad fue medida en el intervalo 2θ entre 10° y 70° con un paso de 0.05°.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las películas de In_2S_3 a partir de dos fuentes utilizadas de In^{3+} (InCl_3 y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$) variando la temperatura y tiempo del depósito químico, así como la temperatura del tratamiento térmico. Se utilizaron las mejores condiciones para la formación del material absorbedor CuInS_2 .

4.1 Películas Delgadas de In_2S_3

4.1.1 Crecimiento de In_2S_3 usando InCl_3

Los espesores de las películas de In_2S_3 obtenidas a partir de InCl_3 fueron desde 160 hasta 289 nm desde 60 h de depósito a 25 °C y a 17 +14 h de depósito a 35 °C.

4.1.2 Caracterización Estructural

Para obtener un mayor espesor para la medición de Rayos X se hizo un doble depósito de 17 + 14 h a 35 °C con tratamiento térmico a 350 °C.

En la figura 6 se muestra el patrón de difracción de Rayos X de la película delgada de In_2S_3 con tratamiento térmico a 350 °C, donde se observa la anchura típica del sustrato de vidrio ya que éste es amorfo, sin embargo, se muestran los picos correspondientes solamente con el patrón de difracción de la fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS 25-0390), no se muestran picos correspondientes a otras fases que pudieran estar presentes como impurezas.

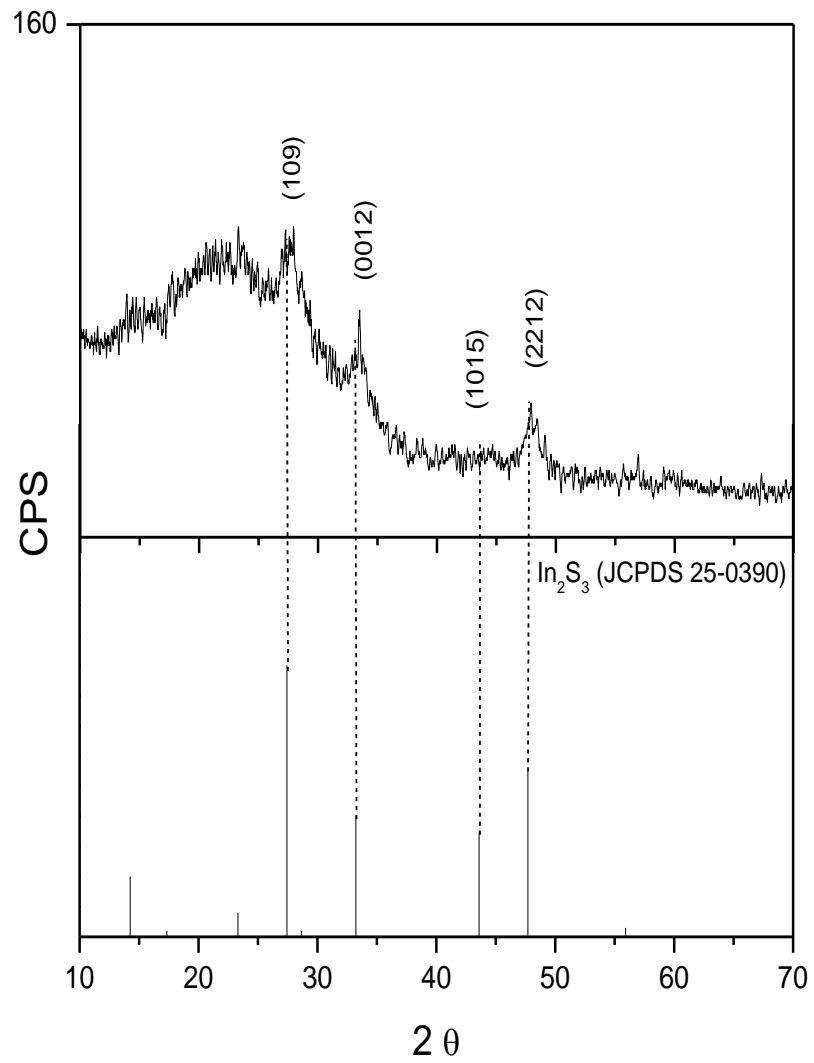


Figura 6. Difracción de rayos X de In_2S_3 con doble depósito de 17 + 14 h 35 °C, tratamiento térmico a 350 °C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

4.1.3 Caracterización Óptica

En las figuras 7 y 8 se muestran los espectros de transmitancia correspondientes al In_2S_3 con espesores de 289 y 251 nm, respectivamente mostrando cada uno con y sin tratamiento térmico. Los valores de transmitancia están comprendidos entre 70-90 % en el intervalo de 30 nm a 1100 nm. En ambos casos se observa un comportamiento característico de película delgada.

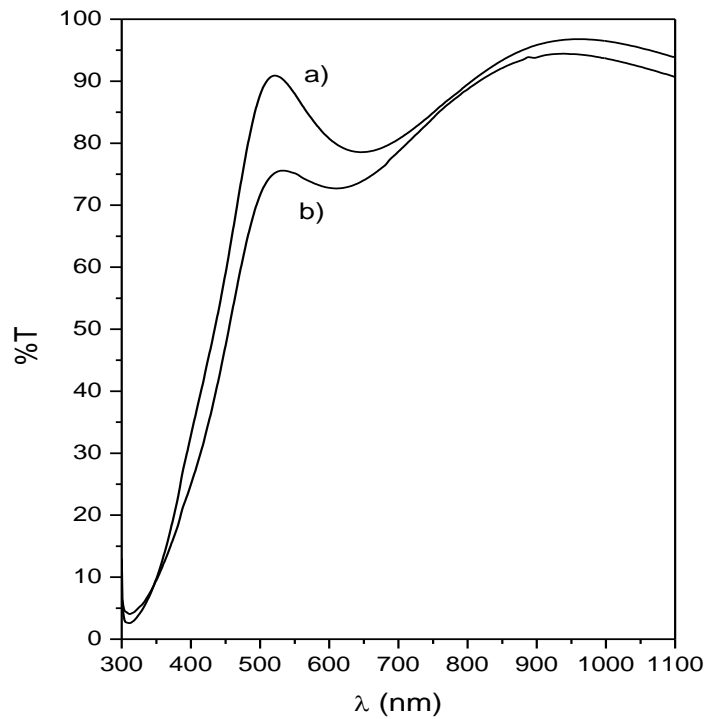


Figura 7. Espectro de % Transmitancia de In_2S_3 de 289 nm a 35 °C, a) Sin tratamiento térmico, b) a 350 °C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

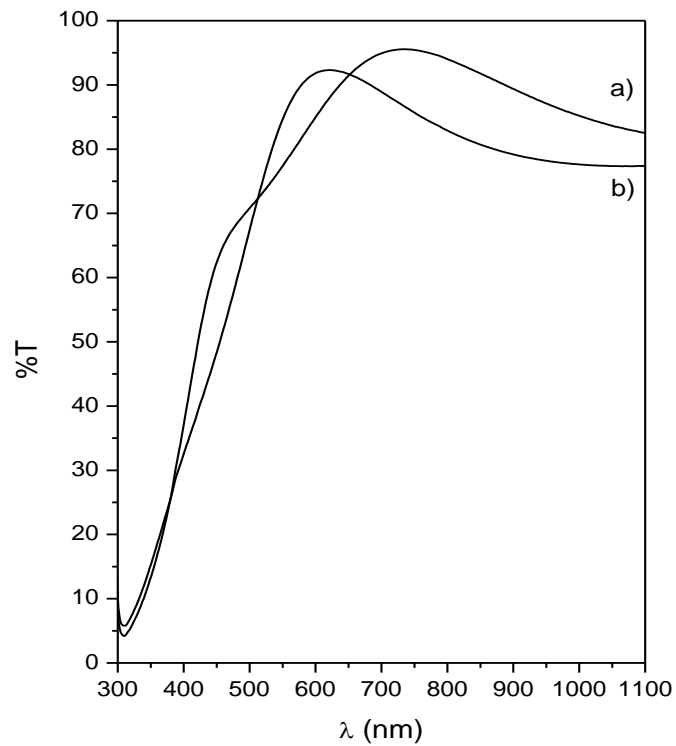


Figura 8. Espectro de % Transmitancia de In_2S_3 de 251 nm a 35 °C, a) Sin tratamiento térmico b) a 350 °C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

A partir de los datos obtenidos del % T se evaluó el coeficiente de absorción y se graficó $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ asumiendo una transición directa de acuerdo a lo observado en el espectro de transmitancia.

La energía de banda se muestra en la gráfica 9, a partir de los datos obtenidos de transmitancia. La energía de banda estimada fue de 2.4 y 2.6 eV para la muestra de 251 y 289 nm, respectivamente, tratadas térmicamente a 350 °C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

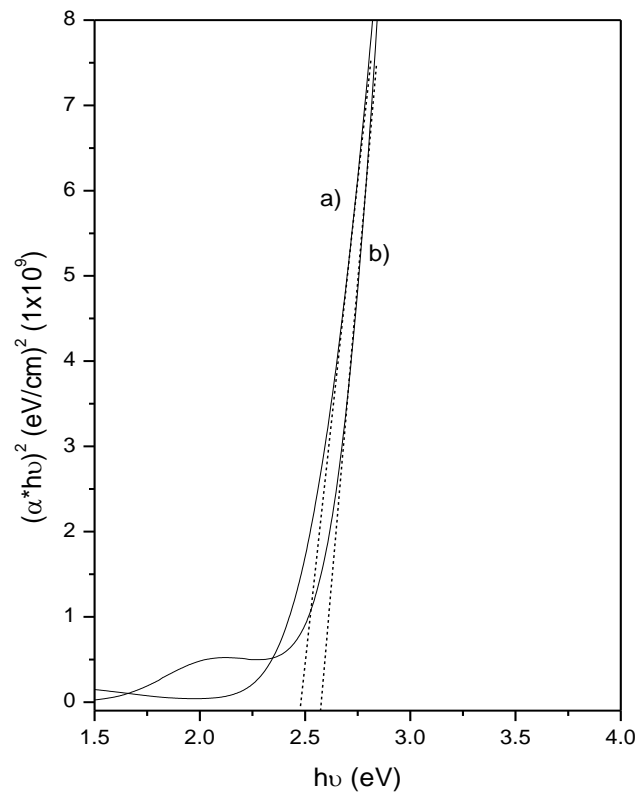


Figura 9. Energía de banda de películas de In_2S_3 de a) 251 nm y b) 289 nm, a 350°C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

4.1.4 Caracterización Eléctrica

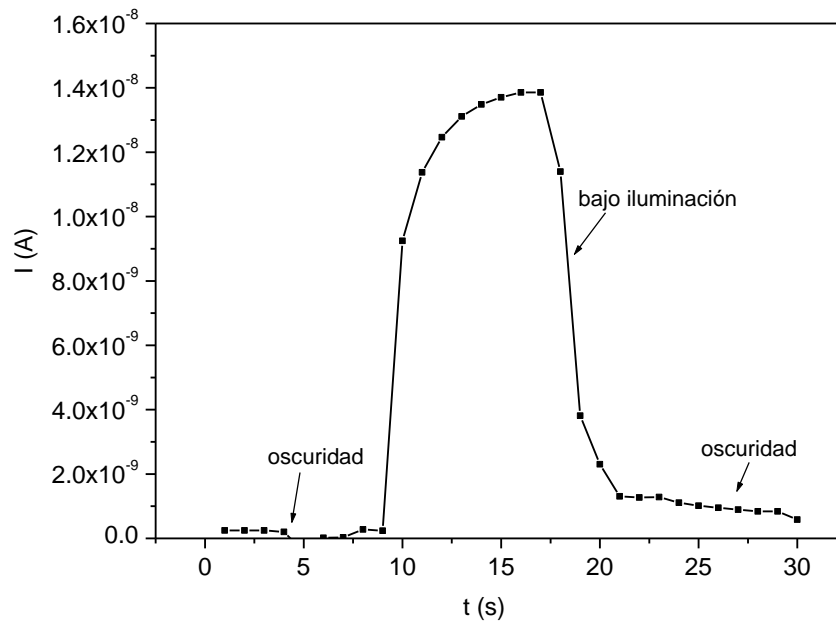


Figura 10. Fotorrespuesta del In_2S_3 de 289 nm a 35 °C, con tratamiento térmico a 350°C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

La conductividad calculada a partir del espesor y corriente de la película de 289 nm fue del orden de $4.5 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ tratada térmicamente a 350 °C durante 30 min a 3×10^{-3} Torr.

En el trabajo presentado por B. Yahmadi *et al.* en el 2005 obtuvieron películas delgadas de In_2S_3 a partir de InCl_3 , tioacetamida y ácido acético, utilizando sustratos de vidrio/ SnO_2 estudiando la influencia del tiempo de depósito, el pH de la solución y la concentración del precursor, sin embargo, en todas las películas obtuvieron la fase de In_6S_7 aún con tratamiento térmico, lo cual en este trabajo no se muestran otras fases presentes en la película delgada obtenida igualmente por el método de CBD y utilizando los mismos precursores utilizando concentraciones, tiempo de depósito y temperatura del depósito diferentes, que pudieran interferir en las propiedades del material principalmente eléctricas, las cuales no se presentan en el trabajo reportado.

Además, en el trabajo presentado por M. Calixto-Rodríguez *et al.* [41] En el 2005 menciona el porqué se debe buscar nuevas fuentes del indio, ya que el Cl del precursor InCl_3 puede dopar involuntariamente el material depositado, afectando sus propiedades eléctricas principalmente.

4.2 Películas Delgadas de In_2S_3

4.2.1 Crecimiento de In_2S_3 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

A continuación se presentan en las figuras 11 y 12 las gráficas del espesor con respecto al tiempo, antes y después del tratamiento térmico a 300, 350 y 380 °C.

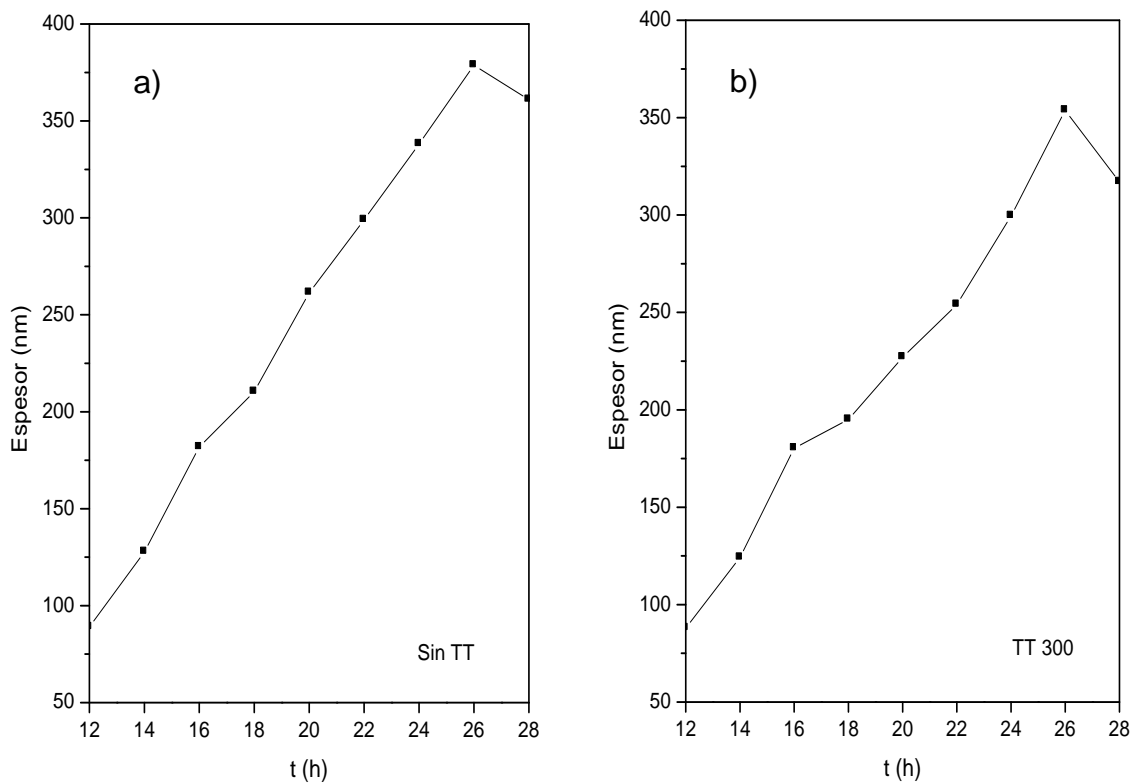


Figura 11. Gráficas de espesor (nm) vs tiempo (h) de depósito de las películas de In_2S_3 a) Sin tratamiento térmico, b) a 300 °C durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

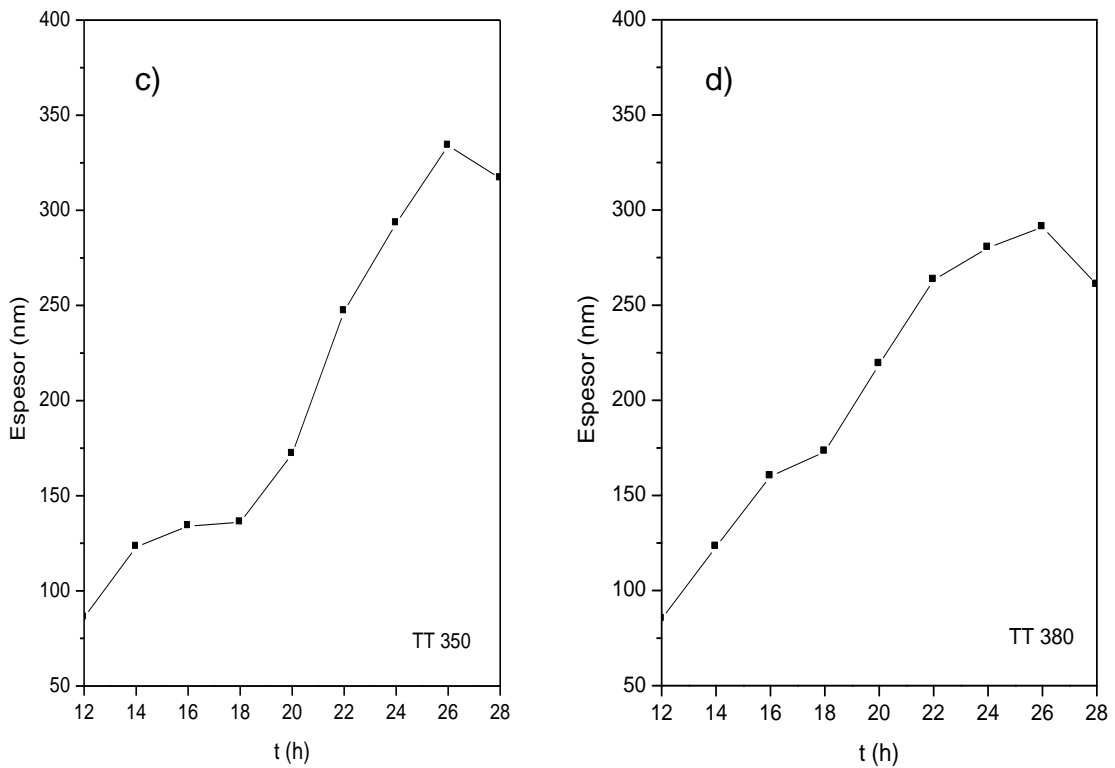


Figura 12. Gráficas de espesor (nm) vs tiempo (h) de depósito de las películas de In_2S_3 c) a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a 3×10^{-3} Torr, d) a $380\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

Se presenta un crecimiento exponencial en todos los casos aún bajo condiciones con tratamiento térmico. Se observa que al ir aumentando el tiempo de depósito el espesor aumenta, esto también se observa físicamente con el color de las películas que van de un amarillo muy claro a un amarillo fuerte donde se muestra que la película alcanza un espesor mayor de 378 nm para 26 h de depósito. Los espesores obtenidos fueron desde 85 nm (12 h de depósito) a 378 nm (26 h de depósito).

Existe una disminución en el espesor a 28 h debido a que la película se empieza a disolver en la solución hasta que se desprende. Para las películas sin tratamiento térmico se obtuvieron espesores desde 89 nm (12 h de depósito) hasta 378 nm (26 h de depósito); para las películas tratadas a 300 °C de 88 nm a 353 nm; a 350 °C de 86 nm a 334 nm y a 380 °C de 85 nm a 291nm. Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico el espesor va disminuyendo con respecto a los espesores obtenidos sin tratamiento térmico, esto debido a pérdidas por sublimación del material.

Para las caracterizaciones posteriores se utilizaron las películas depositadas a 24 h de depósito ya que las de 26 h se empezaron a ver grietas al momento de sacar las películas del baño.

4.2.2 Caracterización Estructural

En la figura 13 se muestra el patrón de difracción de Rayos X de la película delgada de In_2S_3 depositada a 35 °C durante 24 h y después del tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h en un horno de vacío a 3×10^{-3} Torr. Las películas presentaron mejor cristalinidad cuando se sometieron a tratamiento térmico de 350 °C. Estos picos coinciden con lo reportado en JCPDS 25-0390 para la fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$.

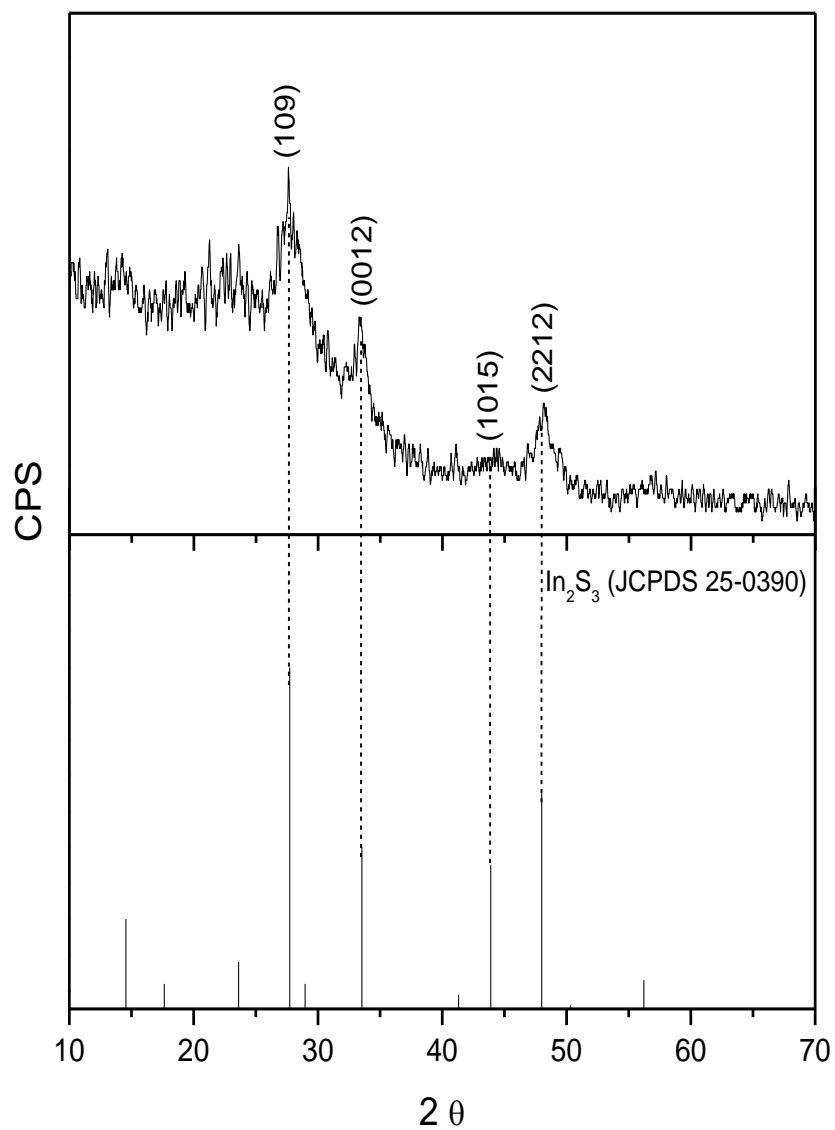


Figura 13. Patrón de XRD de In₂S₃ con 24 h de depósito (293 nm) con tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h a 3x10⁻³ Torr.

Tabla I. Intensidades y espaciados interplanares para una película delgada de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, junto con los valores tabulados por JCPDS 25-0390.

hkl	2θ	d (Å)	I	$2\theta_{\text{exp}}$	d (Å)_{exp}
109	27.43	3.249	100	27.621	3.227
0012	33.23	2.694	50	33.34	2.685
1015	43.60	2.074	45	43.92	2.054
2212	47.70	1.905	65	48.32	1.882

En la tabla I se presentan los valores de las intensidades y espaciados interplanares del patrón JCPDS 25-0390 correspondiente a la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ y los valores experimentales de la muestra en donde se observa valores muy cercanos, lo que indica la obtención del compuesto de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ sin alguna otra fase presente en la película.

Las concentraciones elementales de las películas delgadas de In_2S_3 fueron determinadas por EDAX. Recubriendo la película con Au-Pd para su análisis.

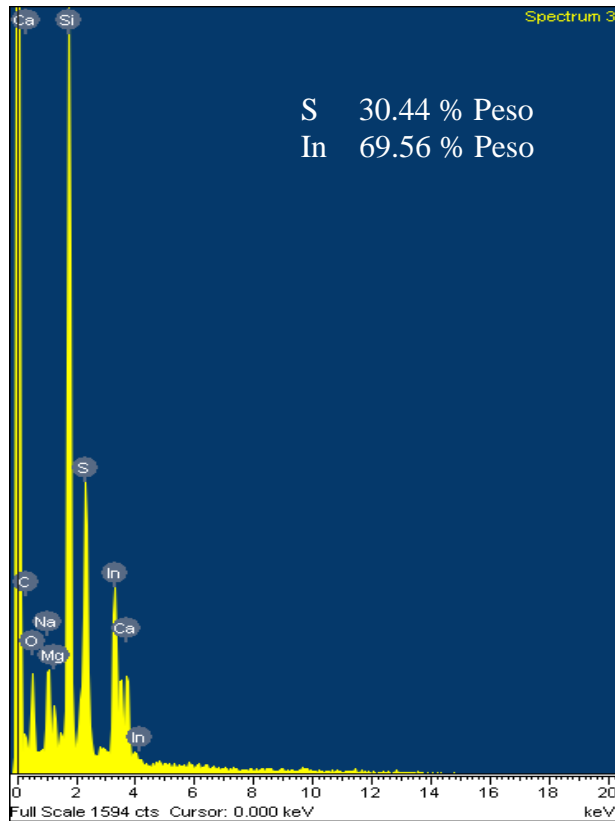


Figura 14. Espectro EDAX para la muestra de In_2S_3 a 24 h de depósito (293 nm) con tratamiento térmico a 350 °C en vacío por 1 h a una presión de 3×10^{-3} Torr.

El promedio de la proporción del porcentaje atómico de In:S fue de 2:3 mostrando que las muestras están en buena relación estequiométrica. Los porcentajes en peso obtenidos fueron de azufre 30.44% y de indio 69.56%, lo cual coincide con los porcentajes teóricos que son para el azufre de 29.52% y de indio 70.478%. Los otros elementos que no corresponden al In_2S_3 son debido al sustrato de vidrio.

4.2.3 Caracterización Óptica

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de In_2S_3 fueron estudiadas mediante espectros de transmitancia. A partir de los mismos es posible calcular el coeficiente de absorción (α) del material según la ecuación 12 como ya se indicó en la sección 3.4.2.1.

La figura 15 muestra los espectros de transmitancia para las películas depositadas a 24 h sin tratamiento térmico y a 300, 350 y 380 °C, observándose un comportamiento típico de materiales semiconductores. Las películas obtenidas presentaron una buena transparencia al observar que los valores de transmitancia están comprendidos entre el 80 y 60 % en el intervalo de 300 nm a 2500 nm, donde se observa un ligero corrimiento del borde de absorción en las muestras tratadas térmicamente hacia valores mayores de longitud de onda, esto como consecuencia del proceso térmico al que fueron sometidas las muestras, y por lo tanto por su cristalinidad.

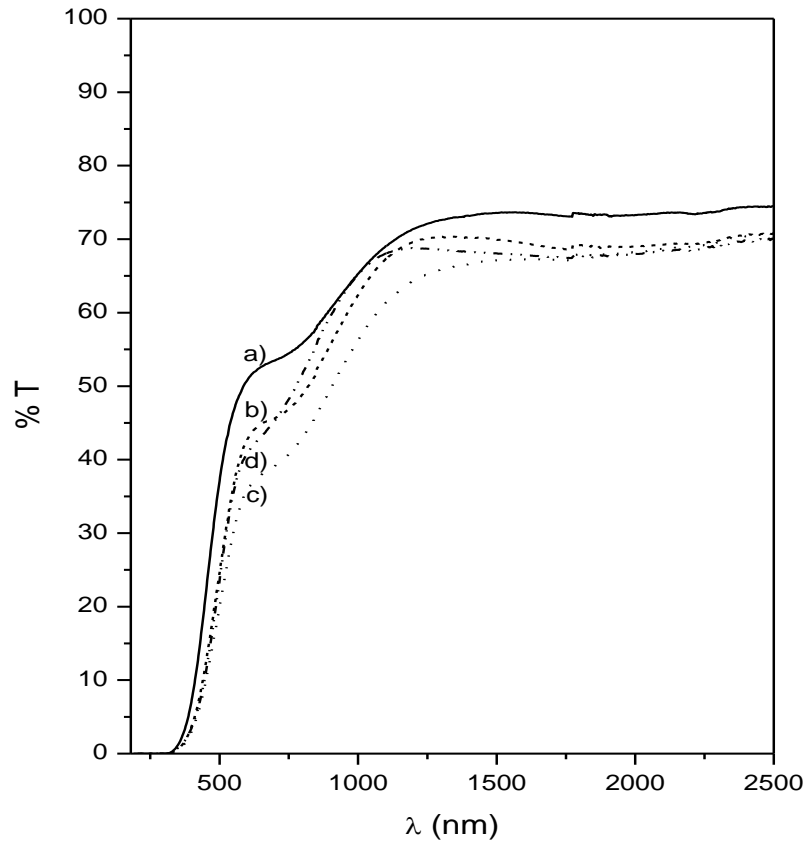


Figura 15. Espectro de % Transmitancia de In_2S_3 a 24 h de depósito (293 nm), a) sin tratamiento térmico, b) tratada térmicamente a 300 °C, c) 350 °C y d) 380 °C, en vacío durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

Las curvas de $(\alpha h\nu)$ contra $h\nu$ para las películas obtenidas fueron evaluadas usando los datos de transmitancia. En la figura 16 se presenta la gráfica con los valores de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ a partir de los cuales se trazó una línea tangente a la recta con intersección hacia el eje de las “x” para estimar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) evaluada para una transición directa.

Se estimaron los valores de E_g para las películas obtenidas a 24 h de depósito sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 300, 350 y 380 °C, los cuales se muestran en la Tabla II.

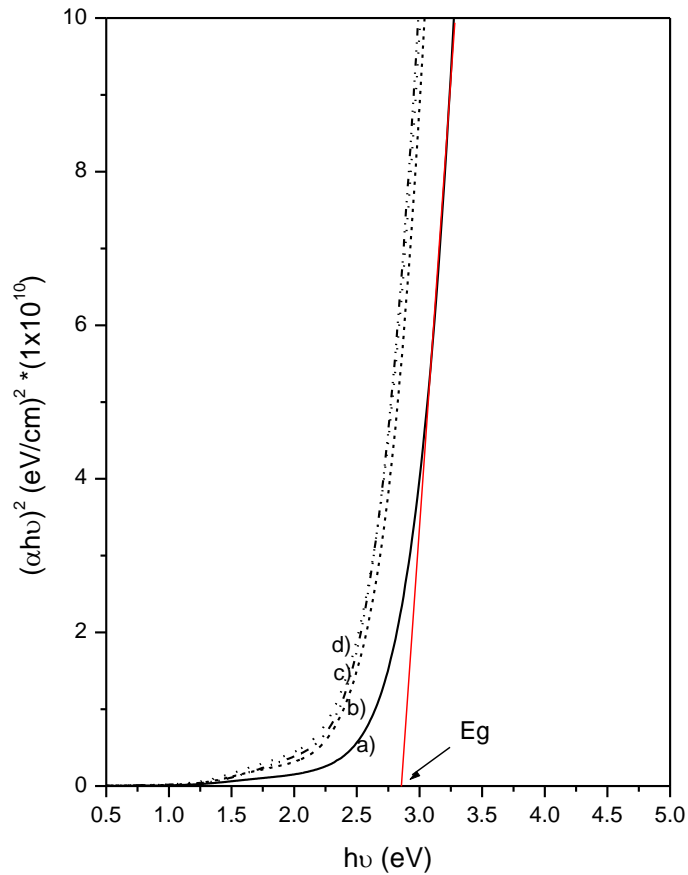


Figura 16. Energía de banda para las películas de In_2S_3 con 24 h de depósito (293 nm), a) sin tratamiento térmico, b) a 300 °C, c) 350 °C y d) 380 °C en vacío por 1 h a 3×10^{-3} Torr.

Tabla II. Valores de la energía de banda para 24 h de depósito sin tratamiento y a 300, 350 y 380 °C.

24h	E_g (eV)
Sin T. Térmico	2.85
300 °C	2.61
350 °C	2.55
380 °C	2.53

En la tabla II se observa que la mayor E_g corresponde a la muestra sin tratamiento debido a la presencia de una estructura amorfa, las películas obtenidas con tratamiento térmico muestran cristalinidad por el acomodo de los cristales y por lo tanto su energía de banda es menor.

Las imágenes de perfil de la película depositada a 24 h con tratamiento térmico a 350 °C (293 nm) se muestran en la figura 17. La topografía de la película presenta crecimiento de granos homogéneos, éstos pasan a tener un crecimiento significativo en su tamaño debido al tratamiento térmico, llevando a una película más rugosa con un valor cuadrático medio de rugosidad (rms) de 24.649 nm.

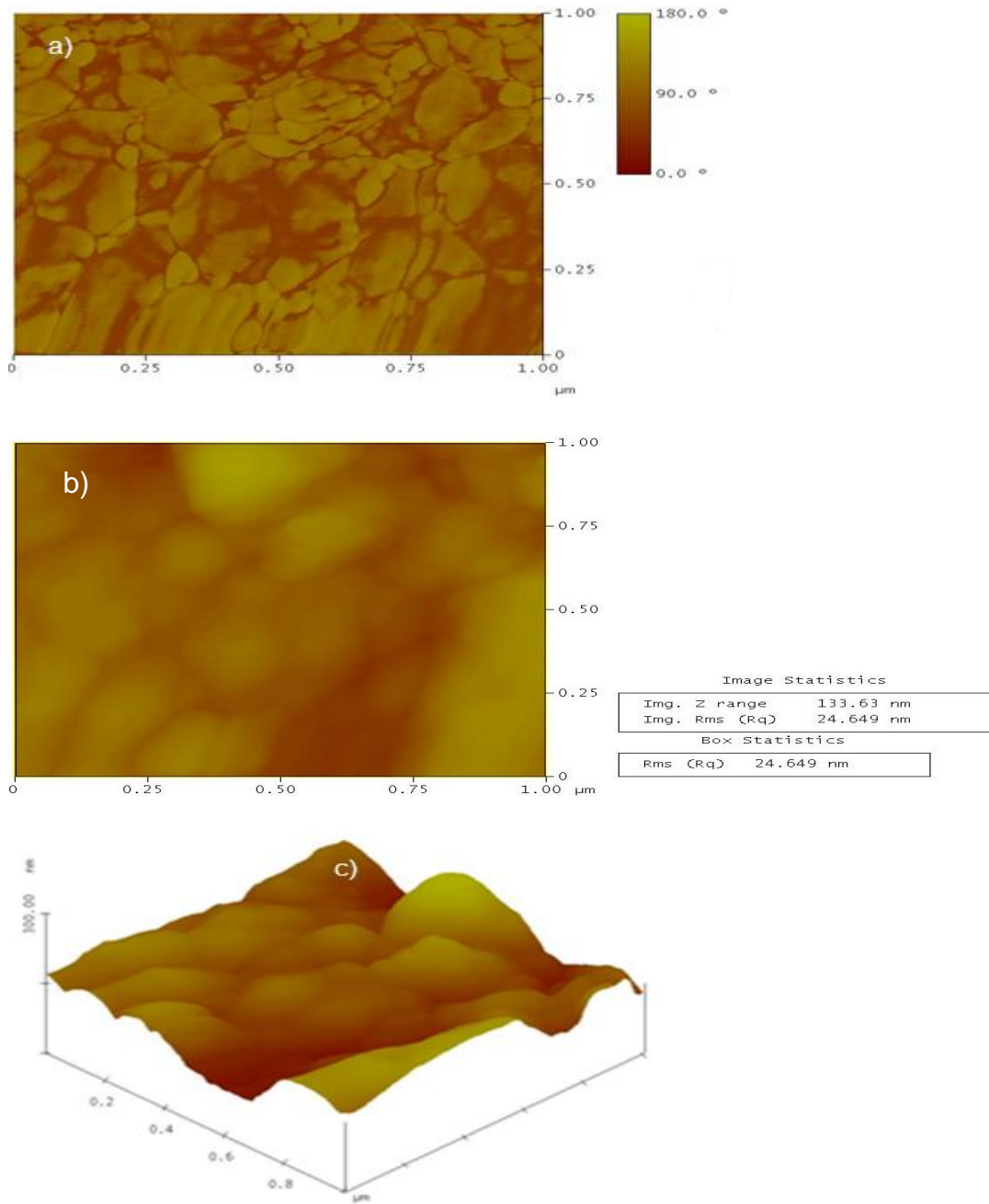


Figura 17. Imágenes de AFM de la película de In_2S_3 con 24 h de depósito con tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (293 nm), a) Análisis superficial, b) análisis de rugosidad y c) en 3D.

4.2.4 Caracterización Eléctrica

En la figura 18 se muestra la gráfica la fotorrespuesta de las películas delgadas de In_2S_3 a 24 h de depósito a las diferentes temperaturas del tratamiento térmico.

Las películas sin tratamiento térmico no presentan fotorrespuesta ya que las películas obtenidas son amorfas (no tienen un ordenamiento), comparado con las muestras tratadas térmicamente, esto debido al incremento en la cristalinidad del material. En donde se observa que al hacer incidir iluminación sobre la película después de un cierto tiempo hay un cambio en la corriente debido a la conducción del material.

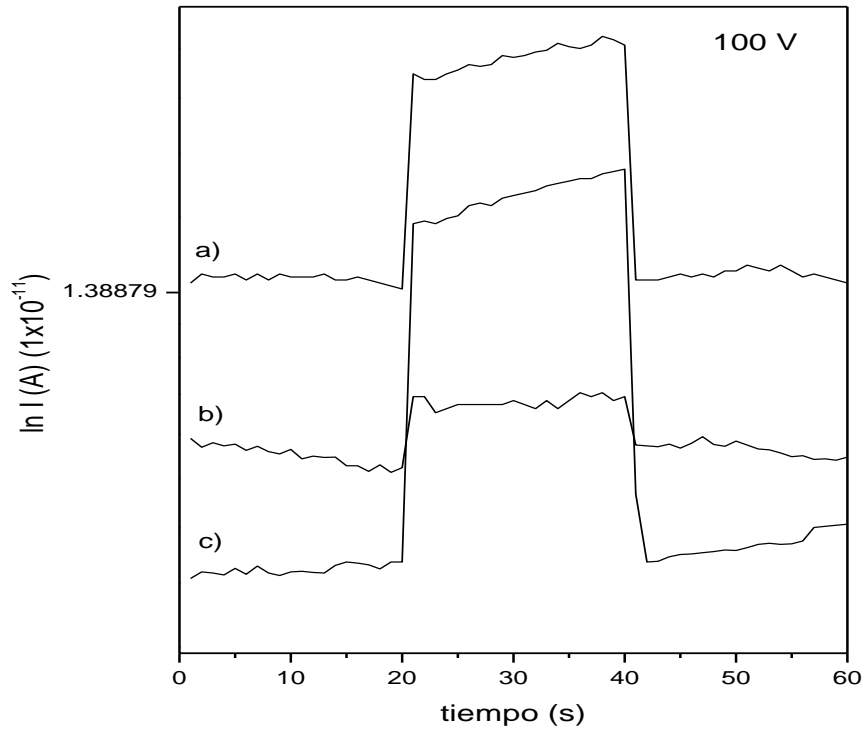


Figura 18. Gráfica de fotorrespuesta para la película de In_2S_3 a 24 h de depósito (293 nm), a) a 300 °C, b) 350 °C, c) 380 °C en vacío durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

Para determinar el valor de la conductividad en las películas delgadas depositadas sobre sustratos no conductores (por ejemplo el vidrio) se utiliza la técnica de dos puntas. A partir de los valores de la corriente en oscuridad (I_{obs}), el voltaje aplicado (100 V) y el espesor se calculó la conductividad de las películas de In_2S_3 usando la ecuación 16 descrita en la sección 3.4.3. Obteniendo los valores de conductividad que se presentan en la tabla III.

Tabla III. Valores del espesor y conductividad de las muestras de In_2S_3 para 24 h de depósito sin tratamiento térmico, a 300, 350 y 380 °C.

24h	Espesor (nm)	$\sigma (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$
Sin T. Térmico	338	4.76×10^{-8}
300 °C	299	4.94×10^{-9}
350 °C	293	3.08×10^{-9}
380 °C	280	2.58×10^{-9}

Se obtiene conductividades bajas para las películas de In_2S_3 , debido a que al pintar los electrodos de plata sobre la película ésta no es homogénea debido a que presenta grietas que se observaron a través del análisis de SEM y por lo cual se puede presentar una pérdida de corriente.

Según lo reportado por Teny Theresa *et al* en el 2005 las películas de In_2S_3 preparadas igualmente a partir de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ también presentaron baja fotosensibilidad esto debido a otras fases presentes como el In_2O_3 corroborado por Espectroscopia de Rayos X de fotoelectrón (XPS) y por análisis EDAX, además que la mayor fotosensibilidad obtenida fue en una relación In:S de 2:4 esto debido al exceso de azufre debido a la técnica de rocío pirolítico utilizada. Solamente las películas de In_2S_3 con relación de In:S de 2:3 presentaron buena cristalinidad. Este es el único trabajo encontrado para la formación de In_2S_3 a partir del $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ como precursor del In^{3+} .

4.3 Películas Delgadas de CuInS_2

4.3.1 Crecimiento de CuInS_2 usando InCl_3

Se depositaron películas de CuInS_2 de 220 nm de espesor utilizando como precursor el InCl_3 de 60 h de depósito de In_2S_3 a 25 °C y sobre esta se depositó otra capa de CuS de 1 h a 70 °C, para la película con 2 h de CuS a 70 °C el espesor fue de 280 nm.

Con el propósito de aumentar el espesor de las películas de In_2S_3 para mejorar sus propiedades eléctricas, se hizo un doble depósito de la misma, sobre la película ya depositada. Para llevar a cabo lo anterior, las películas depositadas del baño químico de In_2S_3 fueron transferidos a otro nuevo baño químico con la misma composición para continuar con el depósito. Al final se obtuvo un espesor de 350 nm para el doble depósito el cual fue de 17 h + 14 h de In_2S_3 a 35 °C con 2.5 h de CuS a 70 °C.

4.3.2 Caracterización Estructural

En la figura 19 se presenta el difractograma de XRD correspondiente a la muestra de CuInS_2 obtenida a partir de 60h In_2S_3 a 25 °C con 1h CuS a 70 °C, en la cual se observa que a la temperatura de 300 °C del tratamiento térmico se presenta una reflexión asociada en el plano (080) debido a un exceso de azufre en la muestra. A 350 °C solo se observan los picos correspondientes al CuInS_2 , sin embargo, se observa una baja cristalinidad en la muestra.

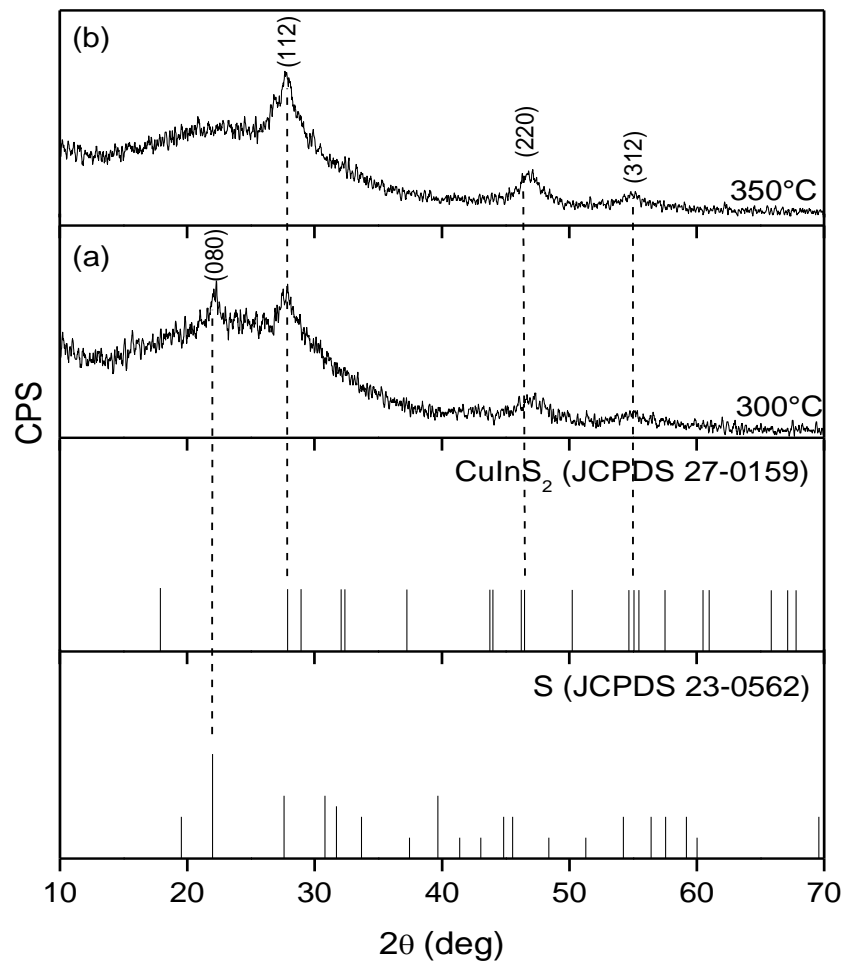


Figura 19. Difractograma de CuInS_2 para 60h In_2S_3 25 °C, 1h CuS 70 °C, 0.22 μm .

En la figura 20 se presenta el difractograma de XRD correspondiente a la muestra de CuInS_2 obtenida a partir de 60h In_2S_3 a 25 °C con 2h CuS a 70 °C, en la cual se observa que a la temperatura de 300 °C del tratamiento térmico se presenta el plano (110) esto debido a un exceso de CuS en la muestra, lo cual indica que aun el compuesto no se ha formado a partir de las multicapas, es por ello que se llevó a una temperatura de 350 °C, en la cual ya no se observa algún otra fase presente, solo se observan los picos correspondientes al CuInS_2 con una mejor cristalinidad.

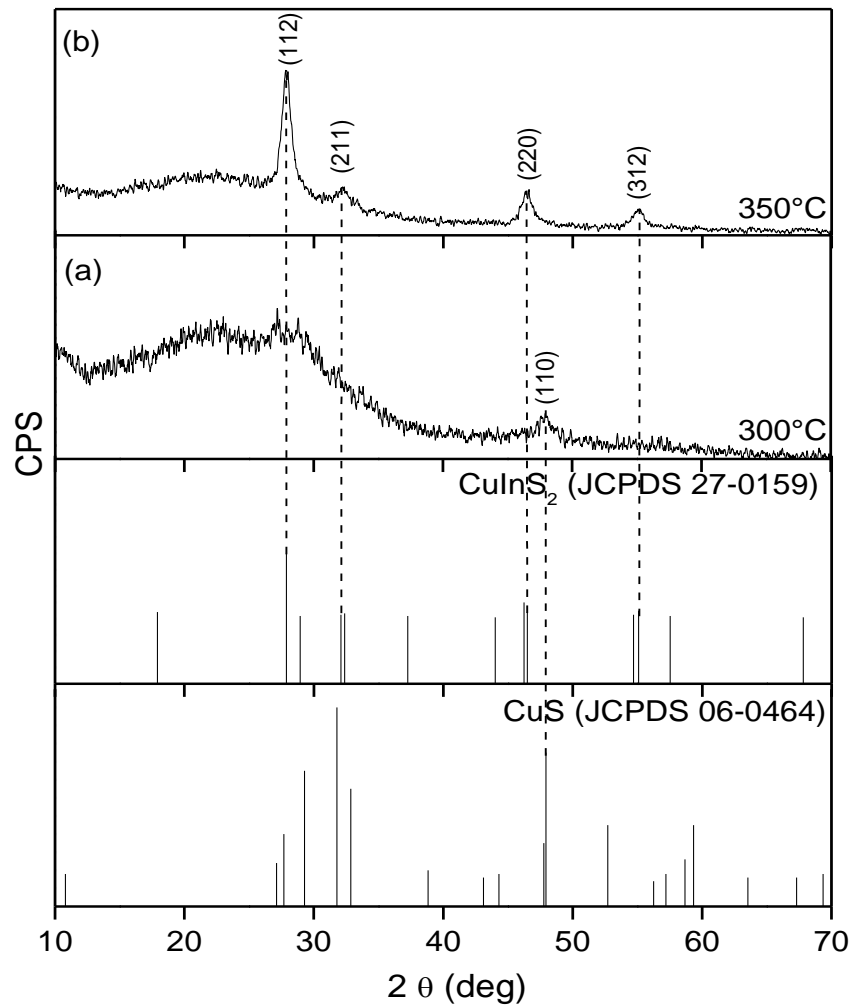


Figura 20. Difractograma de CuInS_2 para 60h In_2S_3 25 °C, 2h CuS 70 °C, 0.28 μm .

En la figura 21 se presenta el difractograma de XRD correspondiente a la muestra de CuInS_2 obtenida a partir de 17h + 14h In_2S_3 35 °C, 2.5h CuS 70 °C, en la cual se observa que a la temperatura de 300 °C del tratamiento térmico se presenta igualmente que en la muestra anterior el plano (110) correspondiente al CuS .

A 350 °C ya no se observa algún otra fase presente, solo se observan los picos correspondientes al CuInS_2 bien definidos y con mayor cristalinidad.

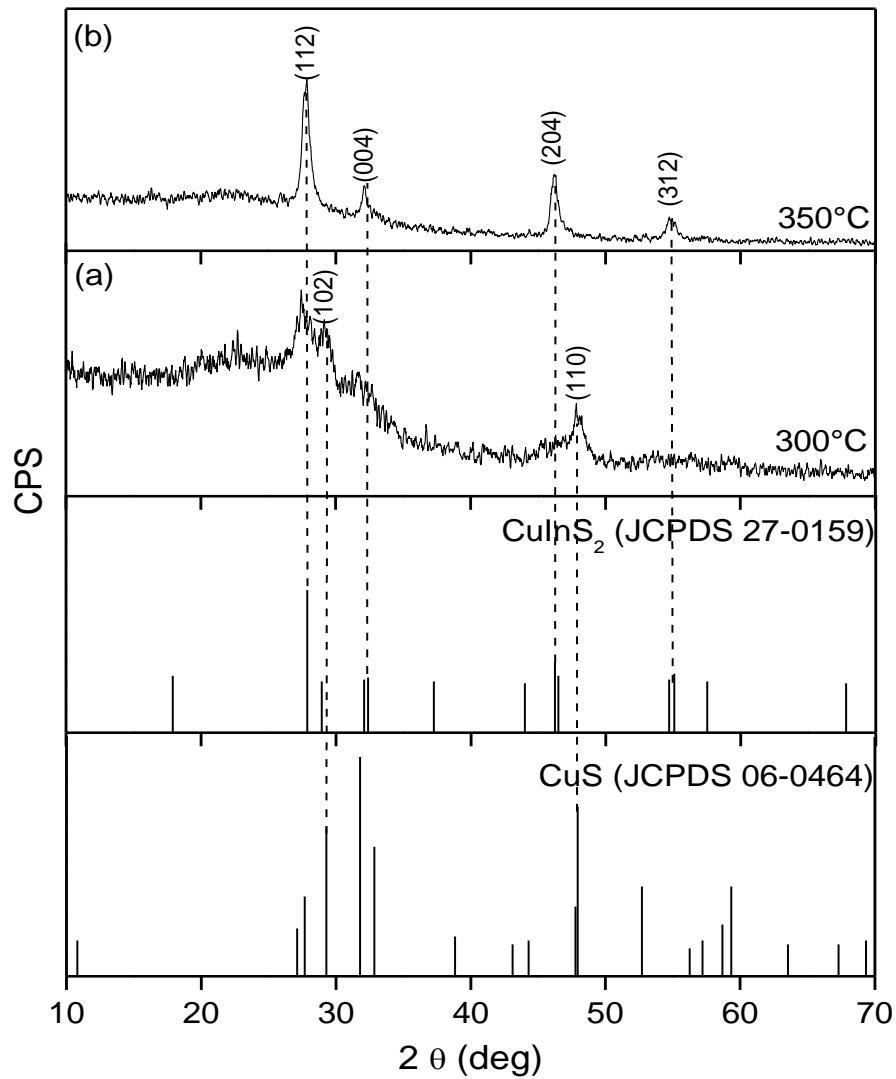


Figura 21. Difractograma de CuInS_2 para 17h + 14h In_2S_3 35 °C, 2.5h CuS 70 °C, 0.35 μm .

Usando la fórmula de Debye-Scherrer: [42]

$$D = 0.9\lambda / \beta \cos \theta \quad (20)$$

Donde D es el diámetro del cristalito formado en la película, λ es la longitud de onda de la línea $\text{CuK}\alpha$ y θ es el ángulo de Bragg.

El tamaño de grano obtenido fue de aproximadamente 11 nm.

4.3.3 Caracterización Óptica

La figura 22 muestra los espectros de transmitancia para las películas de CuInS_2 con a) 0.28 μm y b) 0.35 μm de espesor. Los valores de transmitancia están comprendidos en el rango de 300 nm a 1100 nm.

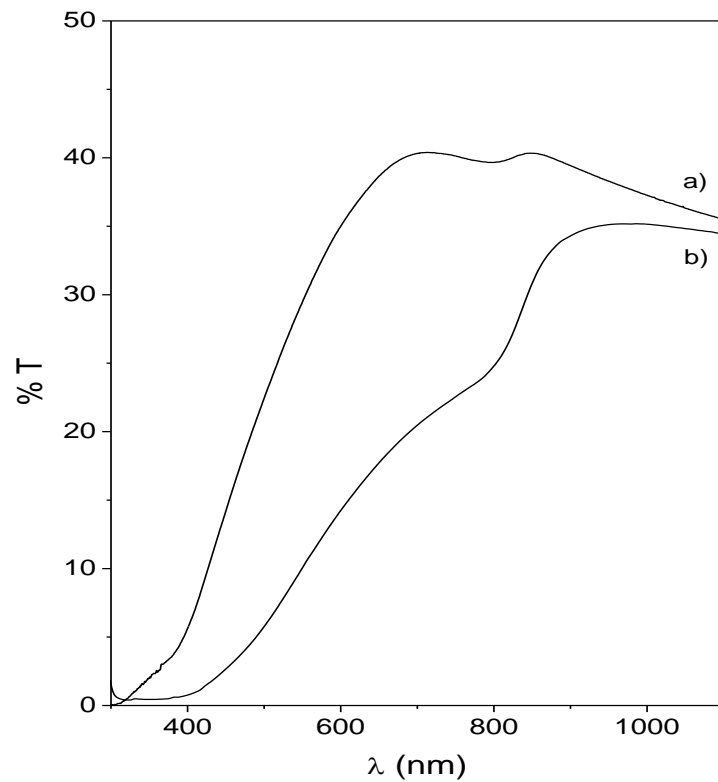


Figura 22. Espectro de % T para la muestra de CuInS_2 a) $0.28 \mu\text{m}$ y b) $0.35 \mu\text{m}$.

De los datos de transmitancia fueron calculados los valores del coeficiente de absorción (α). En la figura 23 se muestra la curva del α contra $h\nu$, en donde se observa una caída en la región de absorción indicando una energía de banda directa. Estos valores de caída corresponden con los valores obtenidos a partir de la figura 30 graficando $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ y extrapolando hacia el eje "x".

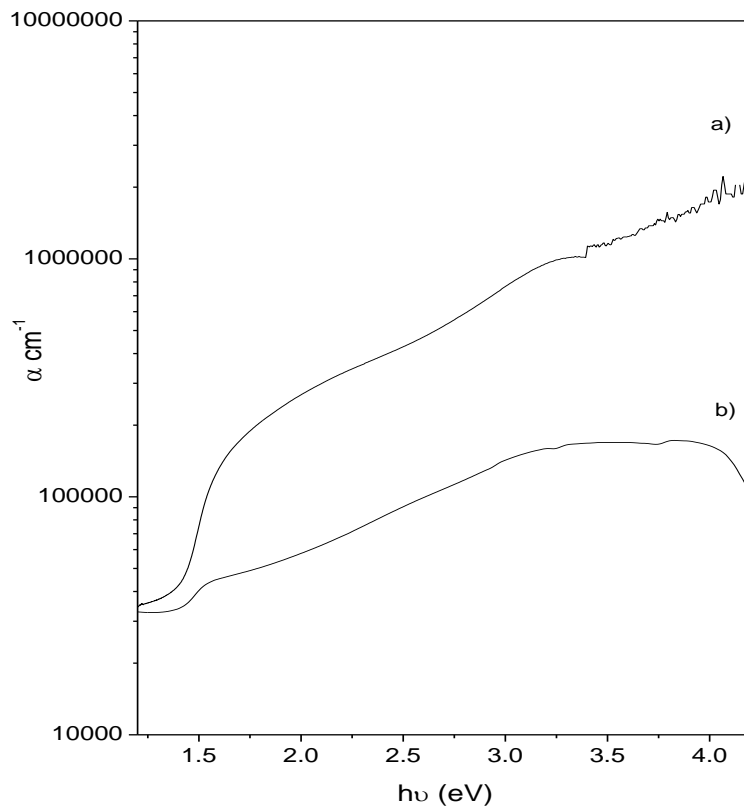


Figura 23. Espectro del α vs $h\nu$ para la muestra de CuInS_2 a) $0.28 \mu\text{m}$ y b) $0.35 \mu\text{m}$

Las películas delgadas tienen valores del coeficiente de absorción (α) mayor a 10^4 cm^{-1} por encima del borde de la banda, fundamental para que éstas sean adecuadas para la fabricación de buenas películas delgadas en celdas solares.

[43]

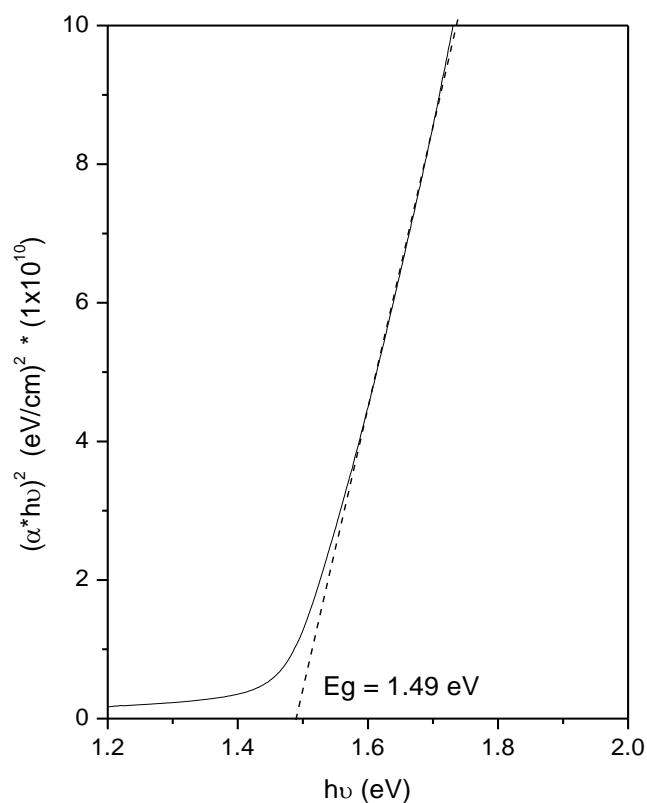


Figura 24. Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ para película de CuInS_2 (In_2S_3 - CuS 350 nm) con tratamiento térmico a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E_g = 1.49 \text{ eV}$) durante 30 min.

La Figura 25 muestra las imágenes típicas de AFM de la topografía de la superficie de la película delgada de CuInS_2 (In_2S_3 - CuS $0,35 \mu\text{m}$) después del tratamiento térmico a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, que muestran que los granos pequeños se había formado a causa de la temperatura del tratamiento térmico, resultando en una superficie uniforme, con algunos granos grandes adicionales observadas en la superficie de la película.

La figura 1a muestra aglomerados de aproximadamente 100-150 nm y un depósito homogéneo en la superficie del sustrato.

El valor de la media cuadrada del sitio (rms) de las películas es de 6,3 nm. Las partículas individuales de escala nanométrica también se observaron como en la figura 1b. La película de CuInS_2 posee nanopartículas elipsoidales con dimensiones cercanas a 28 nm del eje mayor y 14 nm de eje menor (figura 1c, la línea 1 y 2, respectivamente). Este último está en buen acuerdo con el tamaño de partícula estimado por difracción de rayos X (11 nm).

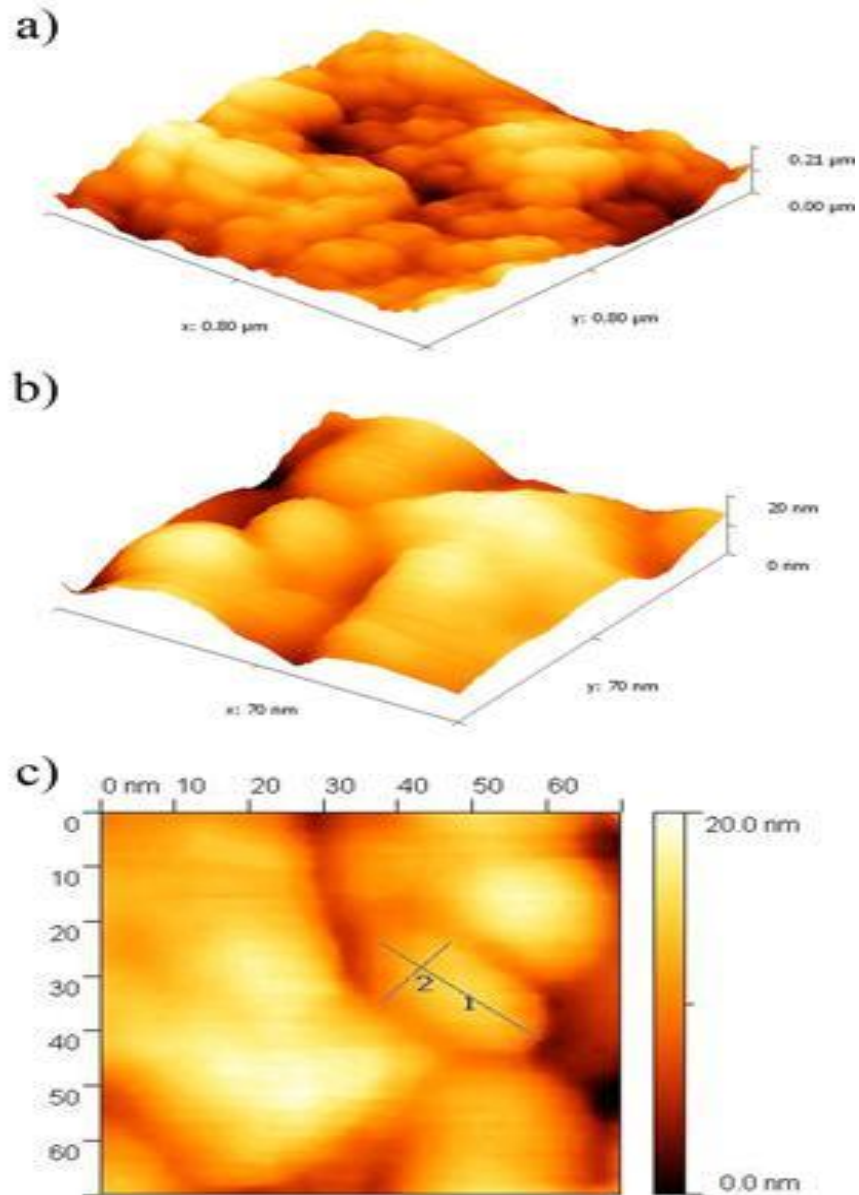


Figura 25. Imágenes de AFM de películas de CuInS_2 obtenidas a 350°C durante 30 min, A) a bajo aumento, b) a una mayor ampliación y c) nanopartículas elipsoidales con 28 nm en el eje mayor (línea 1) y 14 nm en eje menor (línea 2).

4.3.4 Caracterización Eléctrica

En la tabla IV se observan los valores de conductividad obtenidos para las diferentes condiciones de formación del CuInS_2 , observándose que la muestra obtenida a 60 h de depósito de In_2S_3 a 25 °C con 1h CuS 70 °C presenta una conductividad baja debido a que la muestra es resistiva, la muestra obtenida a 17 + 14 h de depósito de In_2S_3 a 35 °C con 2.5 h CuS a 70 °C presenta una conductividad alta, por lo cual estas muestras no son apropiadas para su posterior aplicación.

La muestra obtenida a 60 h de depósito de In_2S_3 a 25 °C con 2h CuS a 70 °C presenta el mejor resultado de conductividad obtenido utilizando la fuente de InCl_3 , sin embargo este valor no es el más apropiado para su uso como absorbedor en la celda solar.

Tabla IV. Conductividad de las muestras de CuInS₂.

Muestra	Espesor (μm)	σ ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹
60h In₂S₃ 25 °C, 1h CuS 70 °C	0.22	10 ⁻⁸
60h In₂S₃ 25 °C, 2h CuS 70 °C	0.28	10 ⁻⁵
17 + 14 h de In₂S₃ 35 °C, 2.5 h CuS 70 °C	0.35	3

4.4 Películas Delgadas de CuInS_2

4.4.1 Crecimiento de CuInS_2 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$

En la Tabla V se observan los espesores obtenidos para diferentes tiempos de depósito de CuInS_2 obtenidas a partir de multicapas y tratadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$ a 3×10^{-3} Torr. Al aumentar el tiempo de depósito, ya sea de sulfuro de indio o de cobre, el espesor aumenta, hasta cierto límite como se observó igualmente en las películas de In_2S_3 a 28 h de depósito la película tiene grietas mayores, observables a simple vista.

Tabla V. Valores de espesor de las películas de CuInS_2 obtenidas de multicapas de In_2S_3 -CuS.

Muestra	Espesor (nm)
22Cu200	306
22Cu230	367
24Cu200	374
24Cu230	391
26Cu200	414
26Cu230	447
28Cu230	418

Ejemplo de la nomenclatura utilizada 22Cu200: 22 h de depósito de In_2S_3 , 2 h de CuS y todas tratadas térmicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

4.4.2 Caracterización Estructural

En la figura 26 se muestra el patrón de difracción de Rayos X de CuInS_2 al depositar 24 h de In_2S_3 y 2.5 h de CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ a vacío a 3×10^{-3} Torr, indicando la fase tetragonal calcopirita. Observándose una buena cristalinidad de la película obtenida. Los valores de Intensidades y espacios interplanares para una película delgada de CuInS_2 , junto con los valores tabulados por JCPDS 27-0159 se muestran en la tabla V.

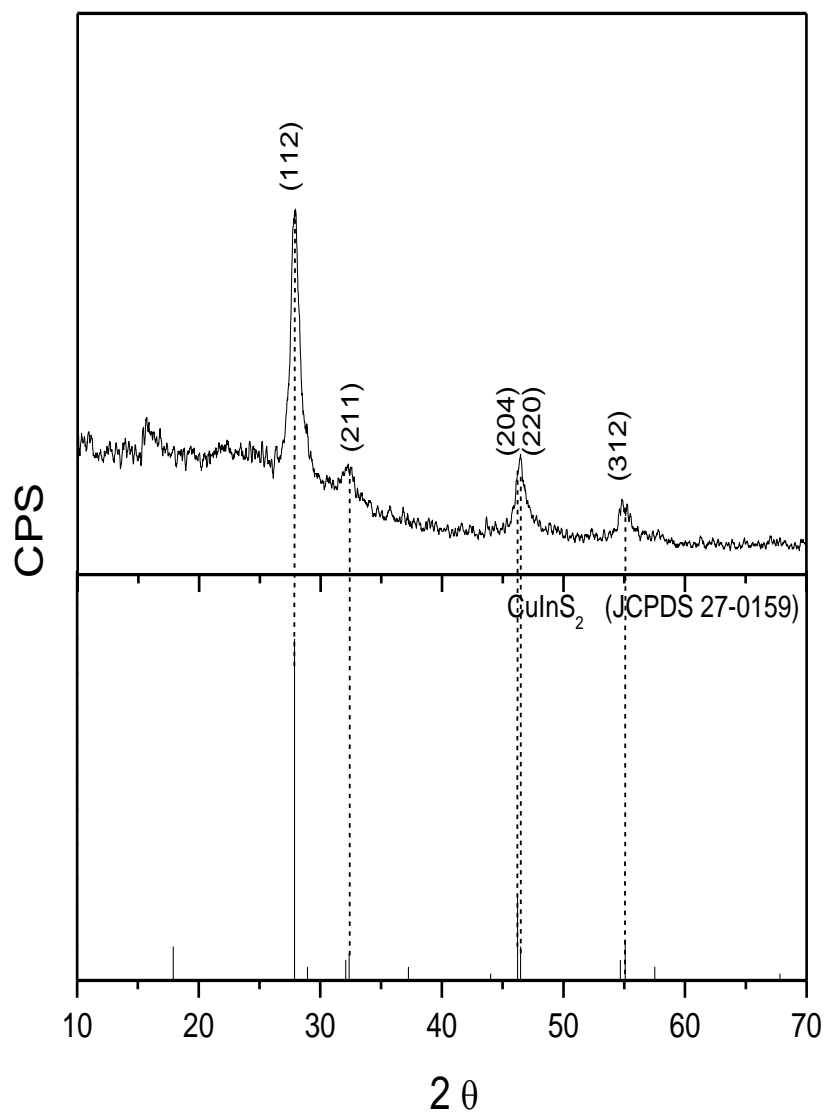


Figura 26. Patrón de XRD de CuInS₂ de 24 h de depósito de In₂S₃ y 2.5 h de CuS a 350 °C durante 1h a 3x10⁻³ Torr.

Tabla VI. Intensidades y espaciados interplanares para una película delgada de CuInS_2 , junto con los valores tabulados por JCPDS 27-0159.

hkl	2θ	d (Å)	I	$2\theta_{\text{exp}}$	$d(\text{Å})_{\text{exp}}$
112	27.875	3.1980	100	27.94	3.1907
204	46.233	1.9620	23.116	46.519	1.9506
312	55.078	1.666	27.539	55.084	1.653

En la tabla VI se muestran los espaciados interplanares principales del patrón JCPDS 27-0159 y posteriormente los obtenidos de la muestra de CuInS_2 experimentalmente.

4.4.3 Caracterización Óptica

En la figura 27 se observa la transmitancia de la película delgada de CuInS_2 (391 nm) con tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío a 3×10^{-3} Torr en el rango de longitud de 300 a 2500 nm. Se observa una transmitancia del material alrededor del 60% y la absorción del material de interés se presenta aproximadamente a una longitud de 900 nm (indicado por la flecha), el cual coincide con la estimación de la $E_g=1.37\text{ eV}$.

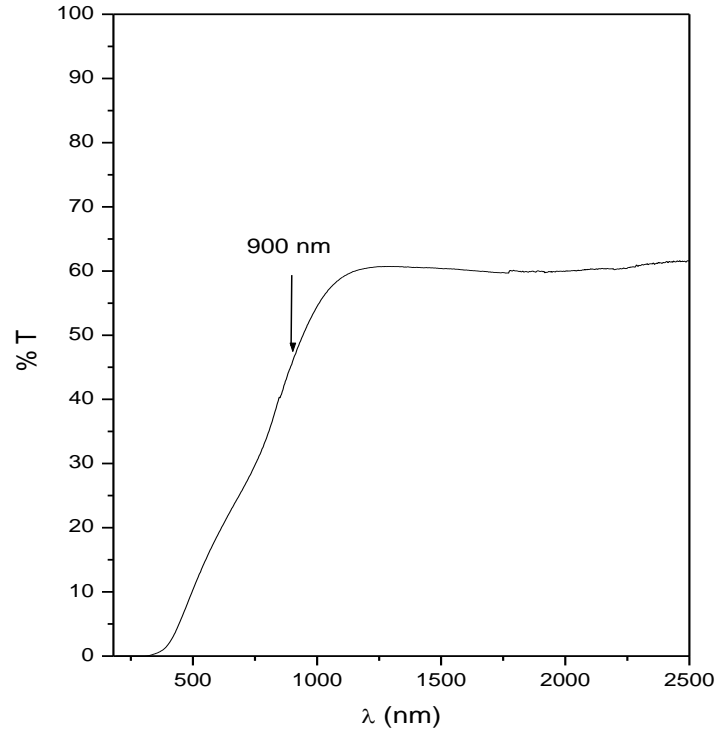


Figura 27. Espectro de Transmitancia para la muestra de CuInS_2 de 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en vacío a 3×10^{-3} Torr.

A partir de los valores de transmitancia se calculó el coeficiente de absorción para poder estimar el valor de la energía de banda, obteniendo un valor de E_g de 1.37 eV para la muestra de 24 h de In_2S_3 con 2.5 h de CuS tratada térmicamente a 350 °C.

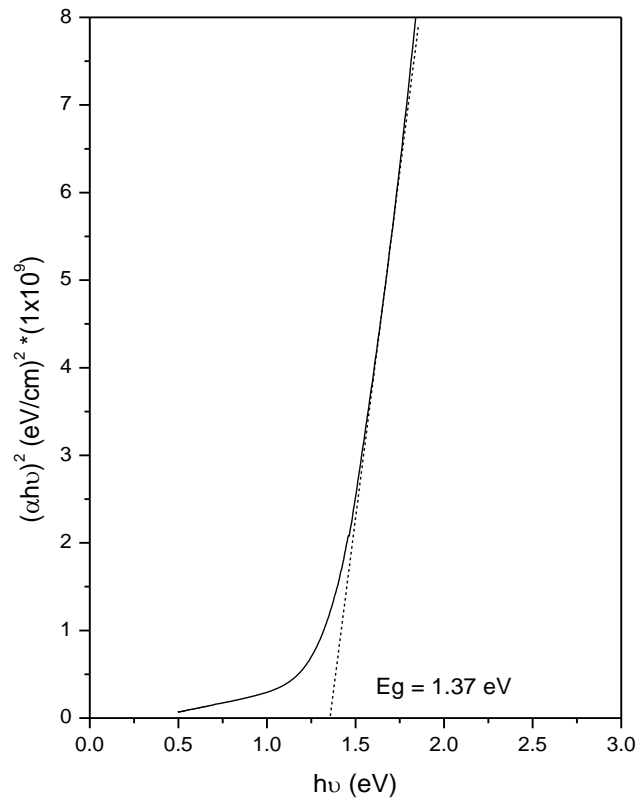


Figura 28. Gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ de CuInS_2 de 24 h de depósito de In_2S_3 y 2.5 h de CuS a 350 °C en vacío a 3×10^{-3} Torr.

A partir de los resultados de la energía de banda (E_g) de CuInS_2 se demuestra que se ha obtenido el compuesto CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS ya que los valores obtenidos están dentro de lo reportado en literatura (~ 1.5 eV) [44, 45], además para una transición directa los valores de la E_g varían entre 1.3-1.5 eV [46].

En los datos obtenidos de la energía de banda prohibida se observa que hay una disminución en la banda para las muestras ya tratadas térmicamente a 350 °C a 3×10^{-3} Torr debido al acomodo en la estructura del material.

Mediante microfotografías de SEM se estudió la morfología superficial de las películas en el proceso de crecimiento, observando que la película es uniforme y las partículas del material son de forma alargada y con un tamaño aproximado de 40 nm de largo.

En la Figura 29 se presentan las micrografías de la muestra preparada a 24 h de In_2S_3 con 2.5 h de CuS a 350 °C en vacío a 3×10^{-3} a diferentes magnitudes desde $2 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, 500 nm y 200 nm.

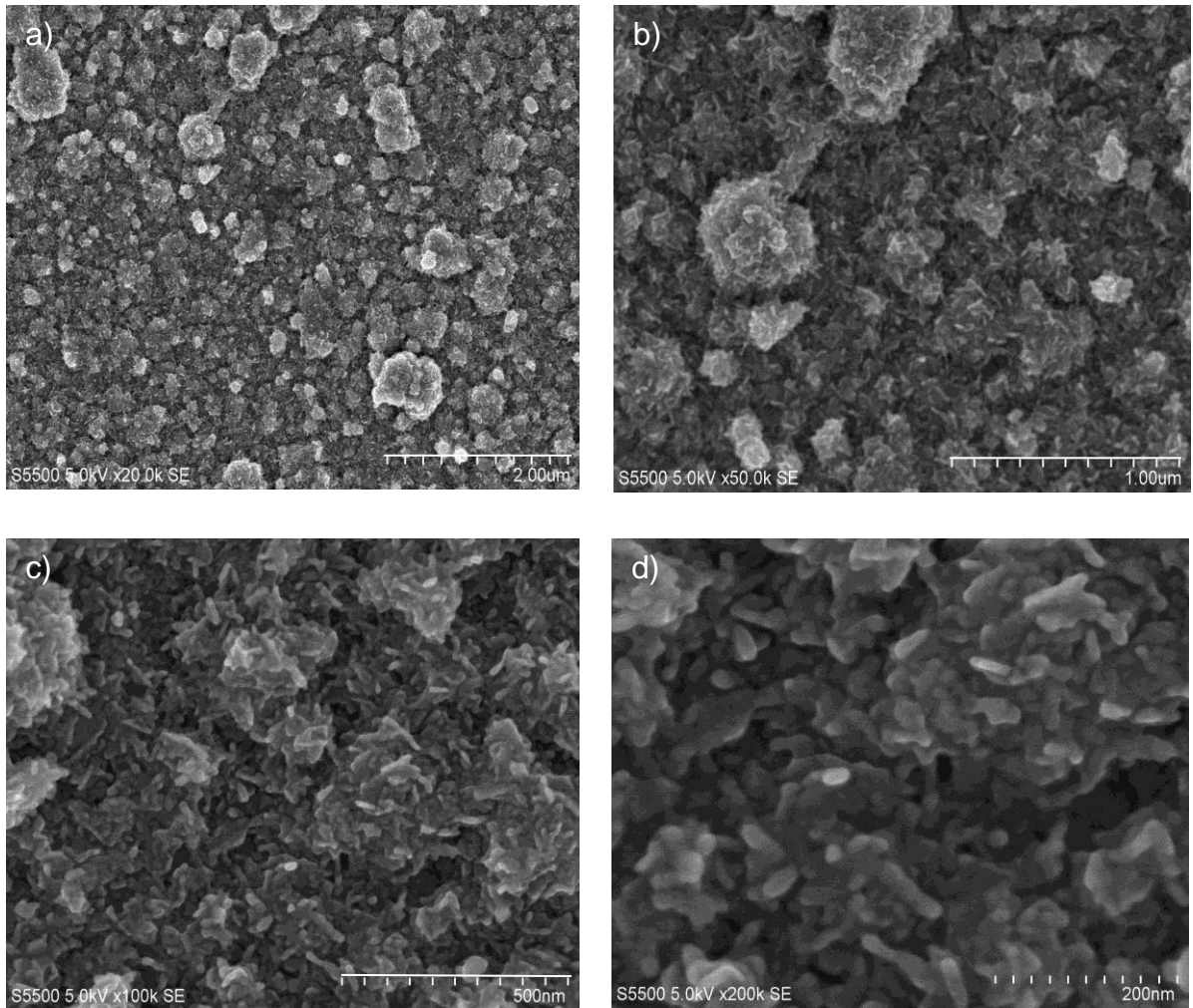


Figura 29. Micrografías de CuInS_2 a) 24 h In_2S_3 + 2.5 h CuS a 350°C (2 μm); b) 1 μm , c) 500 nm, d) 200 nm.

En la figura 30 se observa el perfil de la película de CuInS_2 depositada a 24 h de In_2S_3 con 2.5 h de CuS a 350°C . La topografía de la película presenta crecimiento de granos homogéneos, ya que tiene un crecimiento significativo en su tamaño debido al tratamiento térmico, la película presenta un valor cuadrático medio de rugosidad (rms) de 19.826 nm.

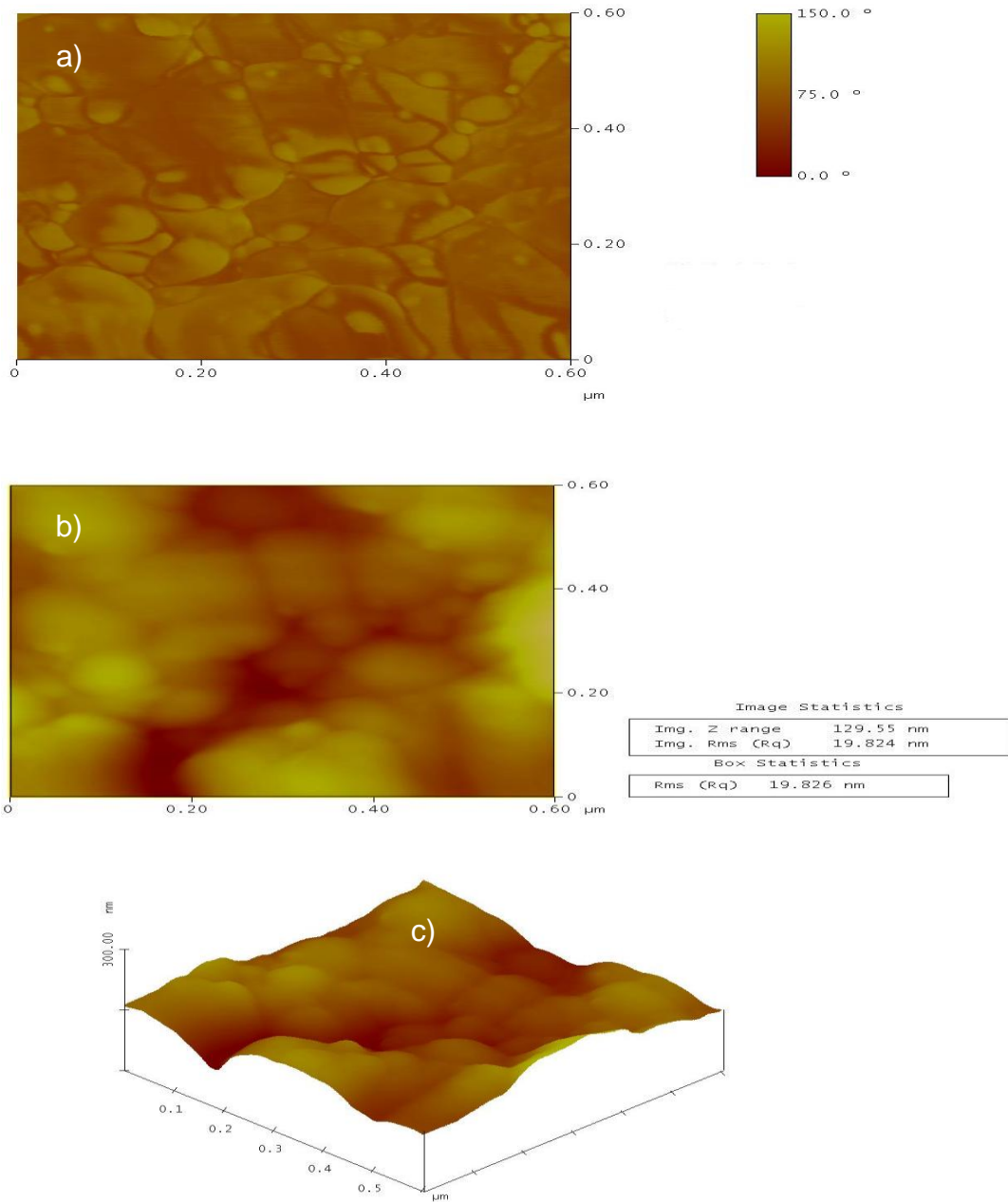


Figura 30. Imagen de AFM para la muestra de CuInS_2 (24h In_2S_3 – 2.5 h CuS) a 350 °C durante 1 h en vacío a 3×10^{-3} Torr. a) Análisis superficial, b) análisis de rugosidad y c) en 3D.

La figura 31 muestra la imagen de perfil de la película de CuInS_2 depositada a 26 h de In_2S_3 con 2.5 h de CuS a $350\text{ }^\circ\text{C}$. La película presenta crecimiento de granos homogéneos con un valor cuadrático medio de rugosidad (rms) de 19.206 nm.

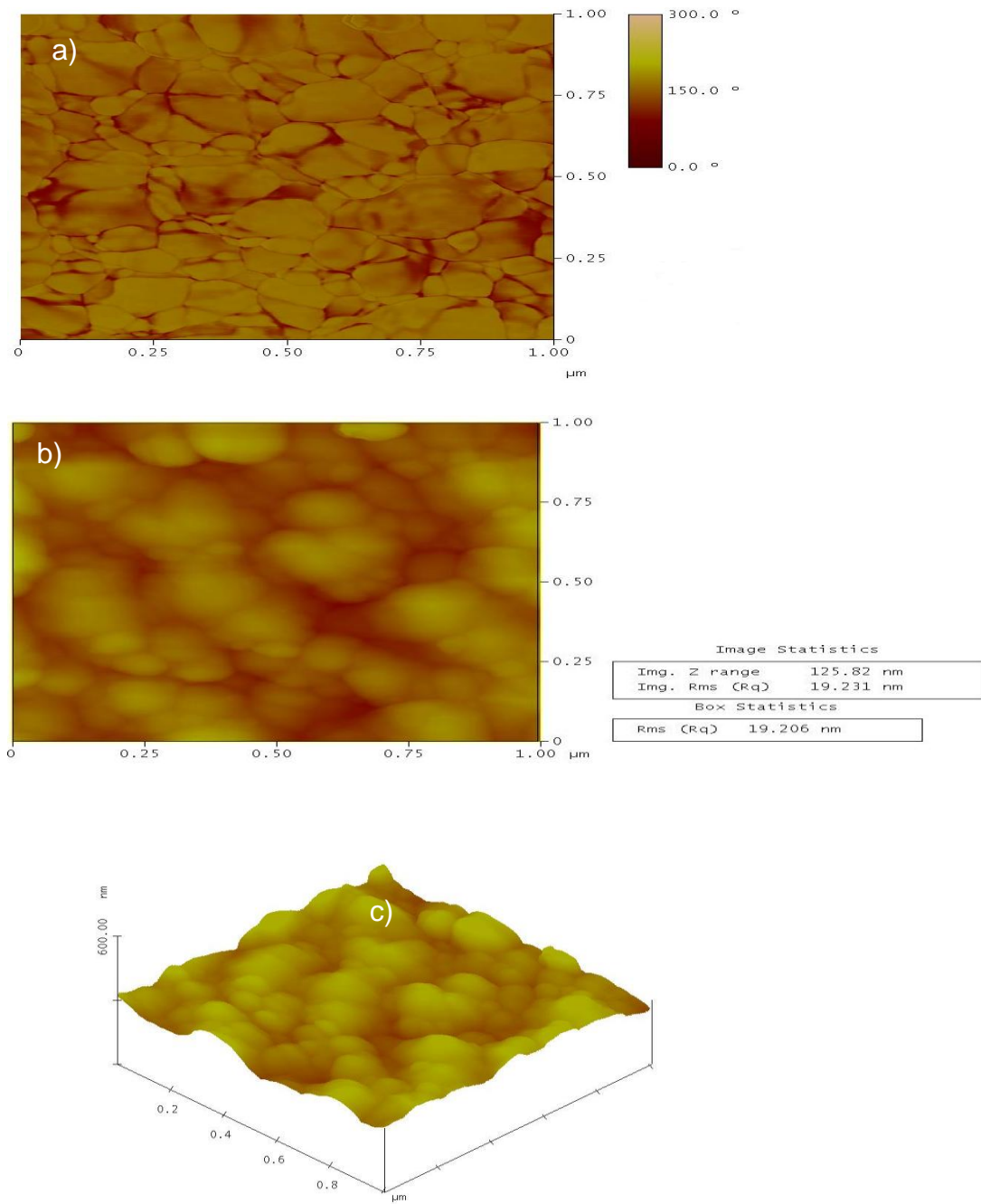


Figura 31. Imagen de AFM para la muestra de CuInS_2 (26h In_2S_3 – 2 h CuS) a 350 °C durante 1 h a 3×10^{-3} Torr. a) Análisis superficial, b) análisis de rugosidad y c) en 3D.

4.4.4 Caracterización Eléctrica

En la tabla VII se presentan los valores de conductividad calculados para las diferentes películas delgadas obtenidas de CuInS_2 tratadas térmicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ a 3×10^{-3} Torr a partir de diferentes tiempos de depósito de las películas multicapas de In_2S_3 y CuS . Dichos valores de conductividad caen dentro de lo reportado para semiconductores que van desde 1×10^{-8} hasta $100 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. [47]

Tabla VII. Valores de conductividad de CuInS_2 a diferentes tiempos de depósito.

Muestra	$\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
22Cu200	8.150×10^{-5}
24Cu200	1.084×10^{-5}
24Cu230	4.110×10^{-3}
26Cu200	4.900×10^{-5}
26Cu230	7.537×10^{-4}
28Cu230	4.640×10^{-4}

Las películas delgadas de CuInS_2 a partir del precursor de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ presentaron valores de conductividad adecuados con respecto a los obtenidos con la fuente de InCl_3 para ser utilizado como material absorbedor dentro de una celda solar, lo cual se utilizaron estas películas para el prototipo de la celda.

4.5 Aplicación del CuInS_2 como absorbedor

Se realizaron pruebas preliminares para estudiar el material obtenido en este trabajo para su potencial uso como capa absorbedora en la celda solar. Se hicieron diferentes estructuras fotovoltaicas para estudiar su respuesta.

Una de las estructuras formadas fue de $\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}/\text{Ag}$. En la figura 32 se muestra el esquema que representa a la celda formada.

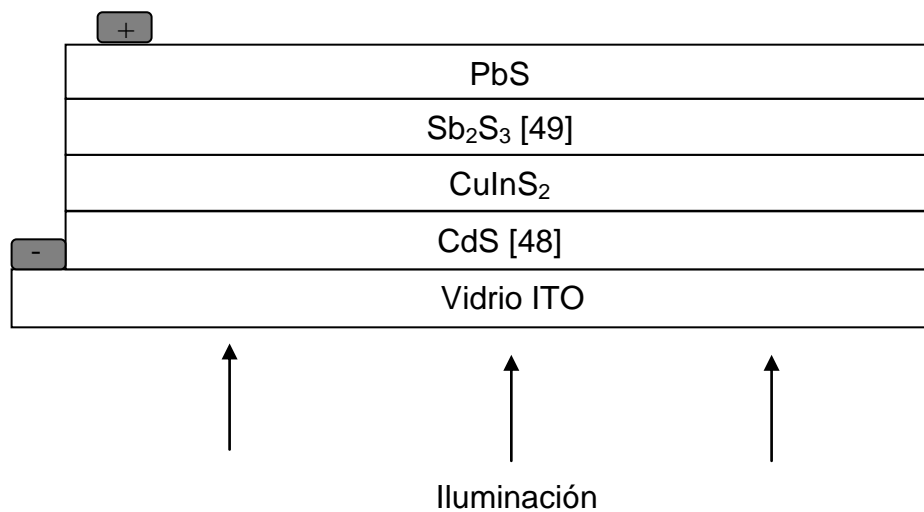


Figura 32. Esquema del prototipo de una estructura fotovoltaica $\text{CdS}/\text{CuInS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}/\text{Ag}$.

Se hicieron mediciones de I vs V, sin embargo, no mostró ninguna respuesta al hacer incidir luz, debido a que se necesita más investigación. En la figura 33 se observa la gráfica obtenida aplicando un voltaje de -0.1 V hasta 0.6 V bajo oscuridad e iluminación.

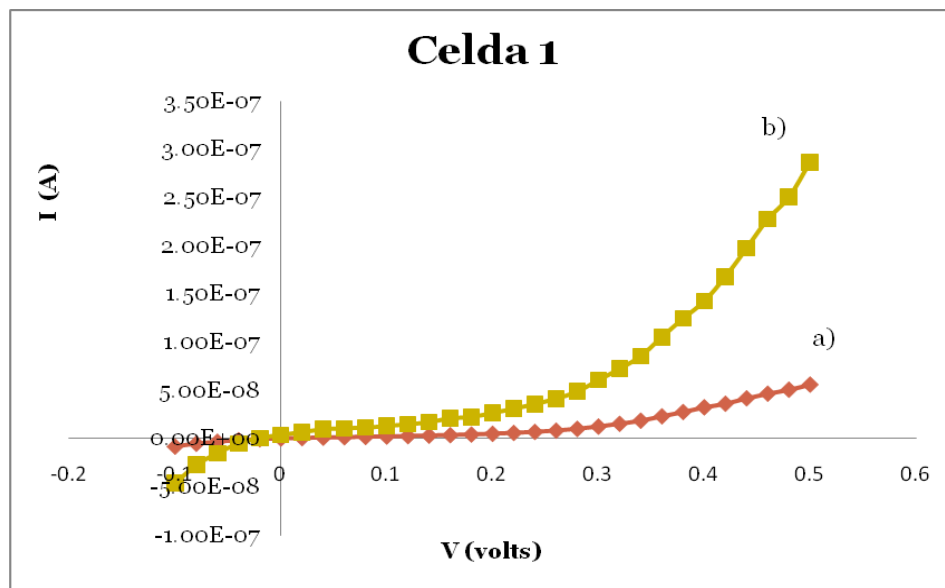


Figura 33. Curvas I vs V de la celda con estructura CdS/CuInS₂/Sb₂S₃/PbS/Ag, a) oscuridad, b) iluminación.

Cabe mencionar que estas son solo pruebas preliminares ya que para la formación de una celda solar se requiere un mayor estudio para determinar los espesores adecuados para cada uno de los componentes, lo cual es un trabajo mayor que no corresponde dentro de este estudio.

Las películas delgadas de CuInS_2 obtenidas mediante multicapas de In_2S_3 - CuS por la técnica de CBD, sometidas a tratamiento térmico, son el objeto de estudio del presente trabajo y cuyas características ópticas, eléctricas y estructurales han sido descritas en este mismo, afirman que este material puede ser usado como capa absorbidora dentro de la celda solar.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de In_2S_3 usando dos fuentes diferentes de In^{3+} : InCl_3 y $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ por medio de depósito químico. También se depositaron multicapas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ para obtener el CuInS_2 a través de un tratamiento térmico durante 1 h a 3×10^{-3} Torr.

Se obtuvo una nueva composición para la formación de In_2S_3 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, CH_3CSNH_2 y CH_3COOH .

Los espesores depositados de películas delgadas de In_2S_3 usando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ alrededor de 300 nm (24 h) a 35°C con tratamiento térmico a 350°C a 3×10^{-3} Torr se caracterizaron y mediante la difracción de Rayos X se confirmó la formación de este material correspondiente al patrón JCPDS 25-0390 para la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. Su E_g calculada fue de 2.5 eV, su análisis por XRD muestra los picos del material de interés y por EDAX la relación In:S fue de 2:3 mostrando que las muestras están en buena relación estequiométrica, obteniendo valores muy cercanos a los teóricos. La conductividad de las películas fue de $3.08 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, lo cual es baja, esto puede ser debido a las grietas que presentan las películas, lo cual al momento de poner los electrodos las grietas están entre ellos y por lo tanto causan un corto circuito.

Por otro lado, las muestras de In_2S_3 usando el InCl_3 se visualizaron resultados similares a excepción de los espesores y la conductividad, ya que el máximo espesor alcanzado fue de 289 nm logrado haciendo un doble depósito de 17 + 14 h con tratamiento térmico a 350 °C a 3×10^{-3} Torr. Éste fue usado para obtener posteriormente el CuInS_2 . La conductividad en este experimento fue de $4.5 \times 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

Se obtuvo por primera vez a partir de multicapas de In_2S_3 -CuS el CuInS_2 utilizando un tratamiento térmico a 350 °C a 3×10^{-3} Torr para la formación del compuesto ternario, obteniendo buena adherencia con el sustrato y una formación completa del material.

Las películas de CuInS_2 utilizando $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ mostraron mejores resultados que las películas usando el InCl_3 . Por difracción de Rayos X se observó la formación de CuInS_2 correspondiente al patrón JCPDS 27-0159 para la fase tetragonal calcopirita sin ningún otro compuesto como subproducto. Al depositar solamente una capa de In_2S_3 de 24 h a 35 °C y 2.5 h de CuS a 70 °C tratadas térmicamente a 350 °C durante 1 h a 3×10^{-3} Torr. La conductividad calculada fue mayor que con InCl_3 , lo cual fue de $4.11 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

En las micrografías de AFM y por SEM se muestra que las películas obtenidas de CuInS_2 son homogéneas ya que no se observan cambios de coloración fuertes debido a los diferentes tamaños que se pudieran presentar y con tamaños de partícula alrededor de 40 nm.

El CuInS_2 se usó como absorbedor en algunos prototipos de celdas solares, pero no se ha logrado obtener voltajes aceptables, ya que a pesar de que se han mostrado características del material aptas para que sea aplicado en sistemas fotovoltaicos, se necesita más investigación para dar las condiciones aptas para el diseño de celdas solares.

CAPÍTULO 6 REFERENCIAS

- [1] Dr. Luis Manuel Hernández García, Revista Digital Universitaria, 10 de Diciembre 2007 • Volumen 8 Número 12 • ISSN: 1067-6079.
- [2] El oro solar y otras fuentes de energía, Juan Tonda, Fondo de Cultura Económica, pág. 72-75.
- [3] Loucas Tsakalacos, Nanostructures for photovoltaics, Materials Science And Engineering R 62 (2008) 175–189.
- [4] Libro Química: la ciencia central pag 473, 9 edición, Brown, LeMay, Bursten, Pearson, Prentice Hall.
- [5] M. Powalla, G. Voorwinden, D. Hariskos, P. Jackson, R. Kniese, Highly Efficient CIS solar cells and modules made by the co-evaporation Process, Thin Solid Films 517 (2009) 2111–2114.
- [6] S. Spiering, L. Burkert, D. Hariskos, M. Powalla, B. Dimmler, C. Giesen, M. Heuken, MOCVD indium sulphide for application as a buffer layer in CIGS solar cells, Thin Solid Films 517 (2009) 2328–2331.
- [7] Kajari Das, Subhendu K. Panda, S. Chaudhuri, Fabrication of nanostructured CuInS_2 thin films by ion layer gas reaction method, Applied Surface Science 253 (2007) 5166–5172.
- [8] Seung -Yup Lee, Byung-Ok Park, CuInS_2 thin films by sol-gel spin-coating Method, Thin Solid Films 516 (2008) 3862–3864.
- [9] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer, R. Klenk, Electro Deposited In_2S_3 buffer layers for CuInS_2 solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 92 (2008) 1274–1278.

- [10] Fangming Cui, Lei Wang, Zhenqiang Xi, Yun Sun, Deren Yang, Fabrication and characterization of CuInS_2 films by chemical bath Deposition in acid conditions, *J. Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20:609–613.
- [11] A. Katerski, Arvo Mere, Vida Kazlauskienė, Juozas Miskinis, Agu Saar, Leonard Matisen, Arvo Kikas, Malle Krunks, Surface analysis of spray Deposited copper indium disulfide films, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7110-7115.
- [12] T.T. John, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Modification in cell structure for better performance of spray pyrolysed $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cell, *Appl. Phys. A* 82, 703–707 (2006).
- [13] Alexander Bayer, David S. Boyle and Paul O'Brien, In situ kinetic studies Of the chemical bath deposition of zinc sulfide from acidic solutions, *Journal of Materials Chemistry, J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 2940–2944.
- [14] Gary Hodes, Marcel Dekker, Inc., Chemical solution deposition of Semiconductor films, pág. 4, 5, 33, 34, 232-234.
- [15] M.G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, J.J Valenzuela-Jáuregui, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, Structural and optical studies on thermal-Annealed In_2S_3 films prepared by chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films* 472 (2005) 5 – 10.
- [16] A.M. Abdel Haleem, M. Ichimura, Electrochemical deposition of indium Sulfide thin films using two-step pulse biasing, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7783–7789.
- [17] Matthew Zervos, Pola Papageorgiou, Andreas Othonos, High yield–low Temperature growth of indium sulphide nanowires via chemical vapor Deposition, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 656–661.

- [18] Indra Puspitasari, T.P. Gujar, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, Simple Chemical method for nanoporous network of In_2S_3 platelets for buffer Layer in CIS solar cells, *Journal of Materials Processing Technology* 201 (2008) 775–779.
- [19] Yi Liu, Huayun Xu and Yitai Qian, Double-Source Approach to In_2S_3 Single crystallites and their electrochemical properties, *Crystal Growth & Design* 2006, Vol. 6, No. 6, 1304-1307.
- [20] Sudip K. Batabyal, Lu Tian, N. Venkatram, Wei Ji and Jagadese J. Vittal, Phase-Selective Synthesis of CuInS_2 Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 33, 2009.
- [21] M. de la L.Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Propiedades físicas de Películas delgadas de CuInS_2 obtenidas mediante la técnica de rocío químico, *Superficies y Vacío* 8, 109-113(1999).
- [22] M. Sahal, B. Marí, M. Mollar., CuInS_2 thin films obtained by spray pyrolysis For photovoltaic applications, *Thin Solid Films* (2008).
- [23] S.H. Chaki, A. Agarwal, Growth, surface microtopographic and thermal Studies of CuInS_2 *Journal of Crystal Growth* 308 (2007) 176–179.
- [24] K.-T. Kuo, San-Yuan Chen, Bing-Ming Cheng, Chin-Ching Lin, Synthesis And characterization of highly luminescent CuInS_2 and $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$ (Core/shell) nanocrystals, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1257–1261.
- [25] F. Heidemann, Levent Gütay, Alexander Meeder, Gottfried H. Bauer, Ensemble analyses by Minkowski-operations for spatially resolved Structural and optoelectronic features of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se}_2,\text{S}_2)$ absorbers, *Thin Solid Films* (2008).
- [26] J.F. Trigo, B. Asenjo, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, Optical characterization of In_2S_3 solar cell buffer layers grown by chemical bath and physical Vapor deposition, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1145– 1148.

- [27] B. Asenjo, C.Sanz, C. Guillén, A.M. Chaparro, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, Indium sulfide buffer layers deposited by dry and wet methods, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6041–6044.
- [28] B. Yahmadi, N. Kamoun, R. Bennaceur, M. Mnari, M. Dachraoui, K. Abdelkrim, Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated By chemical bath deposition, *Thin Solid Films* 473 (2005) 201– 207.
- [29] T.T. John, C.S. Kartha. K.P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, Preparation of indium sulfide thin films by spray pyrolysis using a new Precursor indium nitrate, *Applied Surface Science* 252 (2005). 1360–1367
- [30] R. Cayzac, F. Boulc'h, M. Bendahan, P. Lauque, P. Knauth, Direct Preparation of crystalline CuInS_2 thin films by radiofrequency Sputtering, *Materials Science and Engineering B* (2009).
- [31] Seung-Yup Lee, Byung-Ok Park, CuInS_2 thin films deposited by sol–gel Spin-coating method, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3862–3864.
- [32] Stefan Seeger, Klaus Ellmer, Reactive magnetron sputtering of CuInS_2 Absorbers for thin film solar cells: Problems and prospects, *Thin Solid Films* (2008).
- [33] A. Amara, W. Rezaiki, A. Ferdi, A. Hendaoui, A. Drici, M. Guerioune, J.C. Bernède, M. Morsli, Electrical and optical characterisation of CuInS_2 Crystals and polycrystalline coevaporated thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1916–1921.
- [34] F. Chaffar Akkari, M. Kanzari, B. Rezig, Growth and properties of the CuInS_2 thin films produced by glancing angle deposition, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 692–696.
- [35] N. Guezmir, J. Ouerfelli, S. Belgacem, Optical properties of sprayed CuInS_2 thin layers, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 116–123

- [36] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Chemical deposition and characterization of Copper indium disulphide thin films, *Applied Surface Science* 239 (2004) 11–18.
- [37] S. Bini, K. Bindu, M. Lakshmi, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumara, Y. Kashiwaba, T. Abe, Preparation of CuInS_2 thin films using CBD Cu_xS Films. *Renewable Energy* 20 (2000) 405-413.
- [38] B. Asenjo, A.M. Chaparro, M.T. Gutierrez, J. Herrero, J. Klaer, Influence of In_2S_3 film properties on the behavior of $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ type solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 647–656.
- [39] M.T.S. Nair, L. Guerrero, P.K. Nair, Conversion of chemically deposited CuS thin films to $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ and $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ by annealing, *Semicond. Sci. Technol.* 13 (1998) 190 1164–1169.
- [40] William D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los Materiales, Volumen 2*, Editorial Reverté, pág. 735
- [41] M. Calixto-Rodriguez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, A. Sanchez-Juarez, Optoelectronic properties of indium sulfide thin films prepared by Spray pyrolysis for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 133– 137
- [42] M. Dhanam, P.K. Manoj, Rajeev.R. Prabhu, High-temperature conductivity In chemical bath deposited copper selenide thin films, *Journal of Crystal Growth* 280 (2005) 425–435
- [43] Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, T. Tanaka, N. Tanahashi, A. Yoshida, Characterization of CuInS_2 thin films prepared by sputtering from Binary compounds, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1997) 399-405
- [44] Yunxia Chen, Xin He, Xiujian Zhao, Mingxia Song, Xingyong Gu, Preparation and characterization of copper indium disulfide films by Facile chemical method, *Materials Science and Engineering B* 139 (2007) 88–94

- [45] J. Eberhardt, K. Schulz, H. Metzner, J. Cieslak, Th. Hahn, U. Reislöhner, M. Gossila, F. Hudert, R. Goldhahn, W. Witthuhn, Epitaxial and Polycrystalline CuInS_2 thin films: A comparison of opto-electronic Properties, Thin Solid Films 515 (2007) 6147–6150
- [46] M. Ortega-Lopez, A. Morales-Acevedo, Thin Solid Films 330 (1998) 96
- [47] Fundamentals of Materials Science and Engineering, cap. 12 Electrical Properties, William D. Callister, Jr. John Wiley & Sons, Inc, pág. 368
- [48] Jerry D.; David A.; Mark A. Materials Science and Engineering B 98, 2003, 150.155
- [49] Serap G.; Helmust N.; Elif A.; Proff of spie, 6197, 2006, 619714-1

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Shadai Lugo Loredo

Candidata para el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Tesis: Formación de CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 - CuS como absorbedor en celdas solares

Campo de estudio: Materiales Semiconductores para Celdas Solares

Biografía:

Datos personales: Nacida en Monterrey, N.L el 14 de Octubre de 1986, hija de Francisco Lugo Martínez y Rosalía Loredo de Lugo.

Educación: Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, grado obtenido Licenciada en Química Industrial en 2008.