

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**PELÍCULAS DELGADAS DE SELENIURO DE PLATA Y ANTIMONIO POR  
MEDIO DE LA COMBINACIÓN DE BAÑO QUÍMICO Y EVAPORACIÓN  
TÉRMICA PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**POR**

**ING. JORGE OSWALDO GONZÁLEZ GARZA**

**TESIS**

**CON OPCIÓN A GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

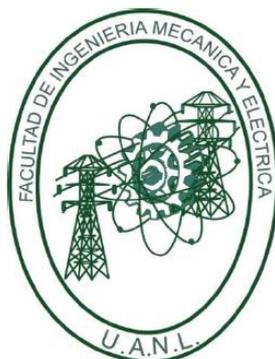
**CD. UNIVERSITARIA**

**MARZO 2010**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**PELÍCULAS DELGADAS DE SELENIURO DE PLATA Y ANTIMONIO POR  
MEDIO DE LA COMBINACIÓN DE BAÑO QUÍMICO Y EVAPORACIÓN  
TÉRMICA PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**POR**

**ING. JORGE OSWALDO GONZÁLEZ GARZA**

**TESIS**

**CON OPCIÓN A GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**MARZO 2010**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

Los miembros del comité de tesis aprobado por la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**, recomendamos que la tesis “**Películas Delgadas de Seleniuro de Plata y Antimonio por Medio de la Combinación de Baño Químico y Evaporación Térmica para Aplicaciones Fotovoltaicas**” sea aceptada para su defensa como Examen Profesional de Maestría; con la finalidad de que el Ing. Jorge Oswaldo González Garza obtenga el título de: Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.



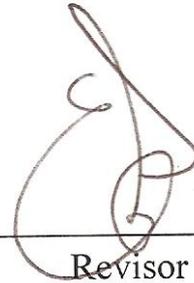
Asesor

Dra. Bindu Krishnan



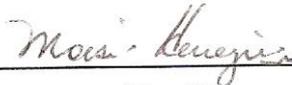
Coasesor

Dra. Ana María Arato Tovar



Revisor

Dr. Eduardo Martínez



Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Posgrado

“ALERE FLAMMAM VERITATIS”

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza N.L., Marzo 2010

# DEDICATORIA

---

A toda mi familia que siempre me apoyó.....

María de los Ángeles Garza Lozano

Oswaldo González Aguilar

Melissa González Garza

Ángela Citlalli González Garza

# AGRADECIMIENTOS

---

Gracias a Dios por haberme brindado la oportunidad de continuar con mis estudios de Postgrado. A mi familia por siempre apoyarme en mis decisiones.

Gracias a la Dra. Bindu Krishnan por ser una parte fundamental en mi formación profesional, por brindarme sus conocimientos. A la Dra. Ana María Arato Tovar por apoyarme en la preparación de las películas delgadas así como en la preparación de soluciones. Al Dr. Shaji que siempre me brindó su apoyo en el uso de los equipos de preparación y caracterización.

Gracias a las Dras. Bertha y Anabel de la Facultad de Ciencias Químicas por darle preferencia a mis muestras en la Difracción de Rayos X. Además, gracias al Dr. Ricardo Obregón de la Facultad de Física por haber corrido mis muestras para Difracción de Rayos X.

Gracias a la M.C. María Lara Banda por apoyarme con las imágenes de SEM. A mis compañeros de trabajo ya que siempre estuvieron alegrándome el día.

Gracias a la M.C. María Luisa Ramón del CIE-UNAM, Temixcy Morelos.

Gracias al Dr. Eduardo Martínez del CIMAV por sus comentarios y recomendaciones durante la revisión de la Tesis.

A todos muchas Gracias y deseo que Dios los bendiga como a mí, que me dio la oportunidad de conocer a personas tan espléndidas como ustedes.

# ÍNDICE GENERAL

---

## Capítulo 1

1. Introducción.....	1
1.1. Justificación.....	4
1.2. Objetivo del trabajo de Tesis.....	5
1.3. Hipótesis.....	6

## Capítulo 2

2. Introducción sobre la Radiación Solar y las Celdas Solares.....	7
2.1. Radiación Solar.....	7
2.1.1. Fuente Física de la Radiación Solar.....	7
2.1.2. La Constante Solar.....	9
2.1.3. Intensidad Solar en la Superficie de la Tierra.....	9
2.2. Celdas Solares.....	11
2.2.1. Funcionamiento de una Celda Solar.....	12
2.2.2. Parámetros de una Celda Solar.....	13

## Capítulo 3

3. Materiales Semiconductores y Películas Delgadas para Celdas Solares.....	18
3.1. Materiales Semiconductores.....	18
3.1.1. Semiconductores Intrínsecos.....	19
3.1.2. Semiconductores Extrínsecos.....	21
3.1.2.1. Tipo n.....	22
3.1.2.2. Tipo p.....	23
3.1.3. Semiconductores de Brecha de Energía Directa.....	24
3.1.4. Semiconductores de Brecha de Energía Indirecta...27	
3.1.5. La unión p-n.....	28
3.2. Películas delgadas para celdas solares.....	29
3.2.1. Antecedentes.....	29

3.2.2. Componentes de una Celda Solar de Películas Delgadas.....	30
3.2.3. Películas Delgadas para Celdas Solares.....	32
3.2.3.1. Películas Delgadas de Silicio Amorfo.....	33
3.2.3.2. Películas Delgadas de Seleniuro de Cobre Indio y Galio (CIGS).....	34
3.2.3.3. Películas Delgadas de Telurio de Cadmio (CdTe).....	36
3.2.3.4. Nuevos Materiales.....	37

## Capítulo 4

4. Métodos de Depósito para Películas Delgadas y sus Técnicas de Caracterización.....	38
4.1. Métodos de Depósito para Películas Delgadas.....	38
4.1.1. Métodos Físicos.....	39
4.1.1.1. Depósito Físico de Vapor por Calentamiento de Resistencia.....	39
4.1.1.2. Evaporación por Emisión de Electrones....	40
4.1.1.3. Ablación Láser.....	42
4.1.1.4. Pulverización Catódica.....	42
4.1.2. Métodos Químicos.....	44
4.1.2.1. Depósito Químico de Vapor.....	44
4.1.2.2. Rocío Pirolítico.....	45
4.1.2.3. Depósito Electroquímico.....	46
4.1.2.4. Deposito por Baño Químico.....	47
4.2. Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas .....	54
4.2.1. Difracción de Rayos X.....	54
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	58
4.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica.....	59
4.2.4. Microscopía Electrónica de Auger.....	64
4.2.5. Conductividad y Fotoconductividad.....	66
4.2.6. Efecto Hall.....	68

4.2.7. Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	70
---	----

## Capítulo 5

5. Preparación y Caracterización de Películas Delgadas de AgSbSe <sub>2</sub> .....	72
5.1. Trabajo Experimental.....	72
5.1.1. Preparación de Películas Delgadas de AgSbSe <sub>2</sub> por Medio de Multicapas de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Ag <sub>2</sub> Se/Ag y de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /Ag <sub>2</sub> Se/Se/Ag.....	72
5.1.2. Tratamiento Térmico de Películas Delgadas de AgSbSe <sub>2</sub> .....	75
5.1.3. Caracterización de Películas Delgadas de AgSbSe <sub>2</sub> ...75	
5.2. Discusión de Resultados.....	76
5.2.1. Análisis de Difracción de Rayos X.....	76
5.2.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido.....	88
5.2.3. Análisis de Auger.....	94
5.2.4. Análisis de Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	95
5.2.5. Análisis Eléctrico.....	104
5.2.6. Análisis de Efecto Hall.....	110

## Capítulo 6

6. Preparación y Caracterización de la Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe <sub>2</sub> .....	113
6.1 Introducción a las Celdas Solares Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe <sub>2</sub> .....	113
6.2 Antecedentes del CdS utilizado como Capa Buffer.....	114
6.3 Trabajo Experimental.....	116
6.3.1 Preparación de Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe <sub>2</sub> .....	116
6.3.2 Caracterización de Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe <sub>2</sub> .....	117
6.4 Discusión de Resultados.....	117

<b>Conclusiones.....</b>	<b>122</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>125</b>
<b>Listado de Tablas.....</b>	<b>131</b>
<b>Listado de Figuras.....</b>	<b>132</b>

# Capítulo 1

---

## 1. Introducción

El desarrollo de las grandes ciudades está directamente ligado a su demanda energética, sin embargo, la generación de esta electricidad posee un costo muy alto, no solamente en el sentido de producción, almacenamiento, mano de obra, sino también en los daños colaterales causados por los residuos generados durante su producción y el efecto negativo que tienen estos sobre la salud de los seres humanos, la flora y la fauna.

La gran mayoría de la electricidad se genera mediante el uso de combustibles fósiles, los cuales generan contaminantes como lo son los ya conocidos gases de invernadero, como lo son el CO, CO<sub>2</sub>, ozono, solo por mencionar algunos. Además, estos combustibles fósiles tienen la desventaja de ser no renovables, por lo tanto, se están agotando y por consiguiente están aumentando los costos de producción.

En el caso de la ciudad de México, la generación de energía eléctrica está compuesta a partir de un 79% de combustibles fósiles (gas natural, aceite, diesel y carbón), 16% de energía renovable (hidroeléctrica, geotérmica y eólica), 5% de energía nuclear (SENER 2005) [34]. Esta estructura de consumo, basada principalmente en hidrocarburos, se traduce en emisiones de CO<sub>2</sub> que representaron en el 2003, el 49% del total de las emisiones generadas en el país [34]. Por último, de acuerdo al SENER, el país

cuenta con reservas de petróleo por 11 años a condiciones de producción actuales [34].

Otra forma de generar electricidad es por medio del uso de la energía nuclear, sin embargo posee grandes desventajas entre las cuales destacan:

1. El alto riesgo generado al trabajar con los reactores nucleares, que en el caso de un accidente, puede causar un daño muy grande a la salud de los seres humanos así como también a los ecosistemas, como lo es el conocido caso de Chernobyl.
2. Los residuos generados tienen una vida media radiactiva de aproximadamente 200 años.

Debido a los grandes daños ocasionados al medio ambiente, aunado a los altos costos de producción de los sistemas actuales de generación de electricidad, es necesario desarrollar métodos de generación de energía alternos, los cuales deben de cumplir con los siguientes requisitos:

1. No contaminantes.
2. Renovables.
3. Abundantes.
4. Económicos.

Actualmente, existen fuentes de generación de energía que cubren estos requisitos como lo son la energía eólica, geotérmica, solar (fotovoltaica), entre otras. Estas fuentes de generación de electricidad están tomando cada vez más importancia a nivel

mundial y se espera que estas sustituyan en gran escala a las actuales.

Una fuente de generación de energía que ha sido objeto de una gran investigación es la energía solar. Ésta energía es basada en la transformación de la energía proveniente del sol en energía eléctrica gracias al efecto fotovoltaico [13,14]. Los primeros dispositivos para la transformación de energía solar en eléctrica fueron realizados sobre el material silicio, en sus formas monocristalinos, policristalinas y amorfas [14]. Estos materiales se les conocen como materiales de primera generación y fueron los primeros en estudiarse debido a la gran abundancia del silicio, sus grandes avances en la industria electrónica y a las propiedades ópticas y eléctricas del mismo. Las desventajas de los materiales de primera generación son las bajas eficiencias, altos costos de producción y a la gran cantidad de material necesario para absorber el espectro electromagnético [17].

Actualmente se está trabajando con materiales de segunda generación, entre los cuales destaca el Seleniuro de Cobre Indio Galio, CIGS (Cobre grupo I, Indio grupo III, Galio grupo III, Selenio grupo VI) debido a sus grandes eficiencias obtenidas de aproximadamente un 19% [34], las cuales pueden ser depositadas por técnicas como baño químico, depósito químico con vapor, pulverización catódica, entre otros. La ventaja de esta segunda generación es que se utilizan películas delgadas que van de pocos nanómetros hasta varias micras de espesor, las cuales son capaces de absorber gran cantidad del espectro electromagnético. Es por ello, que actualmente se trabaja con materiales del grupo I-III-VI debido a su alta eficiencia obtenida.

Desde 1996, el Centro de Investigación en Energía-UNAM-México comenzó a trabajar en el desarrollo de la técnica de electro-deposición para hacer crecer películas de CIGS [34]. Este método consiste en crecer capas de 1-2  $\mu\text{m}$  de espesor a partir de una solución química preparada a partir de sales metálicas, usando tres sistemas de electrodos. Esta capa recibe un tratamiento térmico para obtener el CIGS [34], y una vez obtenida esta película se puede armar una estructura fotovoltaica.

## 1.1. Justificación

El  $\text{AgSbSe}_2$  pertenece a la clase de compuestos semiconductores de los grupos I-V-VI<sub>2</sub> (I-Cu, Ag, V-As, Sb, Bi, VI-S, Se). Este compuesto posee una estructura cúbica centrada en las caras con parámetros de red  $a = 5.786 \text{ \AA}$ , y posee un coeficiente de absorción óptica de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  con un valor de brecha de energía de  $\sim 1\text{eV}$  [57]. El  $\text{AgSbSe}_2$  es un material semiconductor tipo p con una movilidad de huecos de  $1500 \text{ cm}^2/\text{V-s}$  [43]. Todas estas propiedades son comparables a las del  $\text{CuInSe}_2$  [51], por lo cual lo hacen un material absorbedor candidato para aplicaciones en celdas solares.

No existen muchos reportes acerca de este material, sin embargo, se ha reportado la preparación de este material mediante la evaporación de los constituyentes elementales del  $\text{AgSbSe}_2$  en una cámara de Epitaxia de Haz Molecular, las películas obtenidas fueron amorfas y con un tratamiento térmico a temperaturas de 100 hasta 250  $^\circ\text{C}$  por 5 minutos se obtuvo la fase  $\text{AgSbSe}_2$  el cual presentó una estructura tipo NaCl con un parámetro de red de  $5.775 \text{ \AA}$  [61]. Además, se han preparado películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  por medio del calentamiento de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ ,

con el lado de la plata en contacto con una película de selenio químicamente depositada. El proceso consistió en 2 etapas; en la primer etapa se forma la película de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  mediante la reacción de la película de plata (depositada por evaporación térmica) con la película de selenio a  $80^\circ\text{C}$ , en la segunda etapa la reacción se llevo a cabo a  $300^\circ\text{C}$  con la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (depositada químicamente), resultando en la formación de la película de  $\text{AgSbSe}_2$  [39]. Además, películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  han sido preparadas a partir del tratamiento térmico en un rango de  $200 - 300^\circ\text{C}$  de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$  en contacto con una película delgada de Se depositada químicamente; se obtuvo una brecha de energía de 1 eV y se determinó que el material era tipo p [40].

## **1.2. Objetivo del Trabajo de Tesis**

El principal objetivo de esta Tesis es preparación de las películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  por el método de baño químico seguido por el de evaporación térmica para aplicaciones fotovoltaicas.

Los objetivos específicos son:

- Preparar películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  por medio del calentamiento de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  y de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  depositadas sobre sustratos de vidrio.
- Estudiar el efecto del espesor de las capas de Se y Ag.
- Estudiar el efecto de las condiciones de tratamiento térmico.
- Preparar una estructura fotovoltaica  $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{AgSbSe}_2$ .
- Analizar las mediciones de I-V de la estructura fotovoltaica  $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{AgSbSe}_2$ .

### **1.3. Hipótesis**

Es posible la síntesis de películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  con propiedades ópticas y eléctricas controladas por medio de depósitos consecutivos por baño químico de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y Se sobre un sustrato de vidrio, seguido por el depósito de una película de plata mediante evaporación térmica y su posterior tratamiento térmico.

# Capítulo 2

---

## 2. Introducción sobre la Radiación Solar y a las Celdas Solares

Este capítulo tiene como objetivo explicar porque solo una pequeña parte de la Radiación Solar nos llega a la superficie de la Tierra y que factores atenúan la Radiación Solar. Además explicaremos el funcionamiento de una celda Solar, así como también los parámetros que son importantes para medir el desempeño de las celdas solares.

### 2.1. La Radiación Solar

La energía radiante proveniente del Sol es muy importante para nuestro Planeta, ya que determina la temperatura de la Tierra, y es la fuente para que se lleven a cabo procesos naturales muy importantes en nuestro ecosistema como la fotosíntesis. El total de energía radiante proveniente del Sol que incide sobre la superficie de la Tierra anualmente es de  $1.73 \times 10^{14}$  kW, la cual es equivalente a  $1.5 \times 10^{18}$  kWh [54].

#### 2.1.1. Fuente física de la Radiación Solar

El sol esta compuesto de una esfera de gas calentado por una reacción de fusión nuclear, esta reacción se lleva acabo en su centro. Los cuerpos calientes emiten radiación electromagnética con una longitud de onda o distribución espectral determinado por la temperatura del cuerpo. Para un cuerpo negro (absorción

perfecta), la distribución espectral de la radiación emitida esta dada por la ley de radiación de Planck. Como se muestra en la figura 2.1, esta ley indica que cuando se calienta el cuerpo, no solo la energía total de la radiación electromagnética emitida se incrementa, sino que además la longitud de onda del pico de emisión disminuye [18].

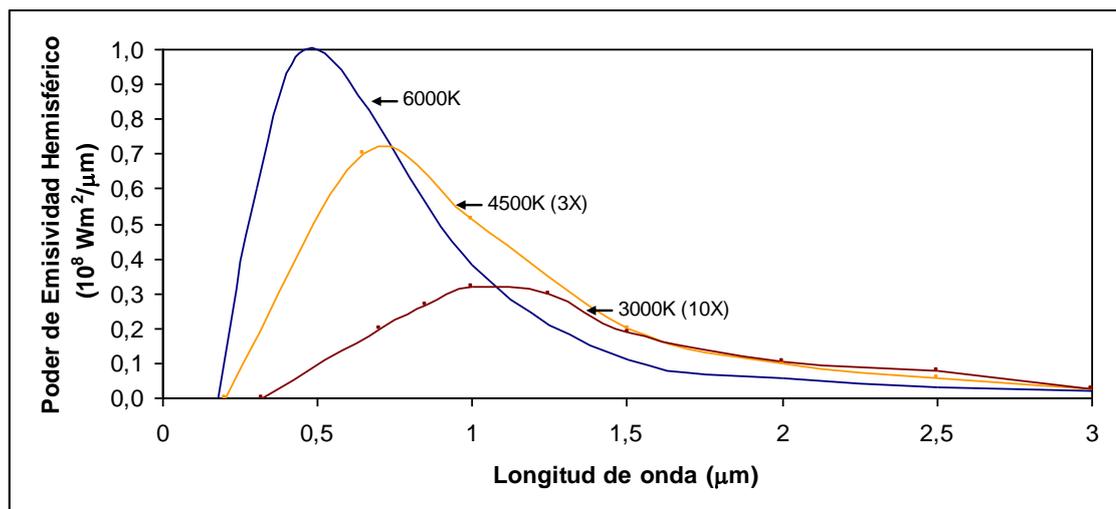


Figura 2.1. Distribuciones de radiación para un cuerpo negro a diferentes Temperaturas.

Se estima que la temperatura del Sol cerca del centro alcanza los 20,000,000 K [18]. Aunque esta temperatura es muy alta, no es la temperatura del espectro de radiación electromagnética emitida por el Sol. La mayor parte de la radiación intensa generada en el interior del Sol es absorbida por una capa de iones hidrógeno, los cuales absorben sobre un amplio rango de longitudes de onda. Esta absorción de radiación provoca que se generen corrientes convectivas, hasta llegar a la capa conocida como la fotosfera, la cual se caracteriza por el cambio en el tipo de transferencia de calor, de conducción a radiación. La temperatura que se llega a alcanzar en la fotosfera es mucho mas baja que en el centro, sin embargo se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 6000 K [18].

### **2.1.2. La Constante Solar**

La constante solar, también conocida como relación de masa de aire cero (AM0) nos dice que el poder radiante por unidad de área perpendicular a la dirección del sol, fuera de la atmósfera terrestre y a una distancia media entre el sol y la Tierra es esencialmente constante [18].

El valor actualmente aceptado para la constante solar en trabajo fotovoltaico (AM1.5) es de  $1.353 \text{ kW/m}^2$  [18]. Un buen conocimiento de la distribución exacta del contenido energético en la luz solar es importante en el trabajo de celdas solares debido a que estas celdas responden distinto a diferentes longitudes de onda de la luz.

### **2.1.3. Intensidad Solar en la Superficie de la Tierra**

La radiación generada por el sol es absorbida por la atmósfera de la Tierra, esta absorción puede disminuir un 30% la Radiación Solar [18], algunos de los factores causantes de esta disminución en la intensidad solar se enlistan a continuación.

- Dispersión Rayleigh o dispersión por moléculas en la atmósfera. Este mecanismo atenúa la luz solar en todas las longitudes de onda, pero es más efectiva en longitudes de onda corta.
- Dispersión por aerosoles o partículas de polvo.
- Absorción por la atmósfera y sus gases constituyentes, oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono, en particular.

El grado en el cual la radiación solar es atenuada es muy variable, sin embargo existe un parámetro muy importante para determinar el poder incidente total bajo cielos despejados, este es la longitud del camino de la luz a través de la atmósfera. Este camino es más corto cuando el sol se encuentra directamente arriba. La relación de cualquier longitud de camino con este valor mínimo se le conoce como masa de aire óptica. Cuando el sol se encuentra directamente arriba, la masa de aire óptica es la unidad y la radiación se describe como radiación de masa de aire 1 (AM1) [18]. Cuando el sol esta a un ángulo  $\theta$ , la masa de aire esta dada por:

$$\text{Masa de Aire} = \frac{1}{\cos \theta} \quad [2.1]$$

De este modo, cuando el sol se encuentra  $60^\circ$  fuera de la posición superior, la radiación es AM2. La manera mas fácil de estimar la masa de aire es midiendo la longitud de la sombra "s" de una estructura vertical de altura "h". Por lo tanto:

$$\text{Masa de Aire} = \sqrt{1 + \left(\frac{s}{h}\right)^2} \quad [2.2]$$

Incrementando la masa de aire y manteniendo constante otras variables atmosféricas, la energía que llega a la Tierra es atenuada en todas las longitudes de onda, esta atenuación se vuelve más severa conforme se acerca a las bandas de absorción.

Con fines de comparación del desempeño de las celdas solares ubicadas en diferentes lugares, se ha determinado un estándar terrestre de masa de aire el cual es de AM1.5 [18].

## 2.2. Celdas Solares

Una celda solar es un dispositivo que convierte la luz solar en electricidad a nivel atómico. Las celdas solares están compuestas esencialmente de materiales llamados semiconductores, los cuales exhiben una propiedad conocida como el efecto fotoeléctrico, el cual causa que absorban fotones de luz y liberen electrones. Cuando estos electrones libres son capturados, se tiene como resultado una corriente eléctrica la cual puede ser usada como electricidad [23]. Las celdas solares ofrecen ventajas sustanciales sobre otras fuentes de conversión de energía convencionales [28]:

- **Confiabilidad:** Incluso en las condiciones ambientales mas adversas, las celdas solares han demostrado ser confiables. Las celdas solares previenen fallas en el suministro de energía muy costosas en situaciones en donde la operación continua es crítica.
- **Durabilidad:** La mayoría de los módulos solares están garantizados por los fabricantes hasta por 25 años, y se estima que puedan seguir produciendo energía por mas tiempo.
- **Bajos costos de mantenimiento:** El transporte de personal y material a áreas remotas es caro. Debido a que los sistemas fotovoltaicos requieren solo de inspección periódica y mantenimiento ocasional, estos costos son usualmente menores que aquellos sistemas convencionales de combustible.
- **No hay costo de combustible:** Debido a que no se requiere combustible, no hay costos asociados con la compra, almacenamiento o transporte de combustible.

- Reducción en la contaminación del ruido: Los sistemas fotovoltaicos operan silenciosamente y con movimiento mínimo.
- Seguridad: Los sistemas fotovoltaicos no requieren del uso de combustibles por lo que son seguros cuando son diseñados e instalados apropiadamente.

### 2.2.1. Funcionamiento de una Celda Solar

En la figura 2.2 se muestra el funcionamiento básico de operación de una celda solar. Las celdas solares se construyen con materiales llamados semiconductores. Estos semiconductores son tratados para formar un campo eléctrico, positivo en un lado y negativo en el otro, formando de esa manera la unión tipo p-n. Cuando la energía de la luz incide sobre la celda solar, los electrones del material semiconductor serán excitados hacia la banda de conducción y separados gracias al campo eléctrico generado por la unión p-n. Si se añaden contactos eléctricos a las partes positivas y negativas, formando un circuito eléctrico, los electrones pueden ser capturados en la forma de corriente eléctrica, esto es, electricidad. Esta electricidad puede ser usada para encender un foco u operar alguna herramienta [23].

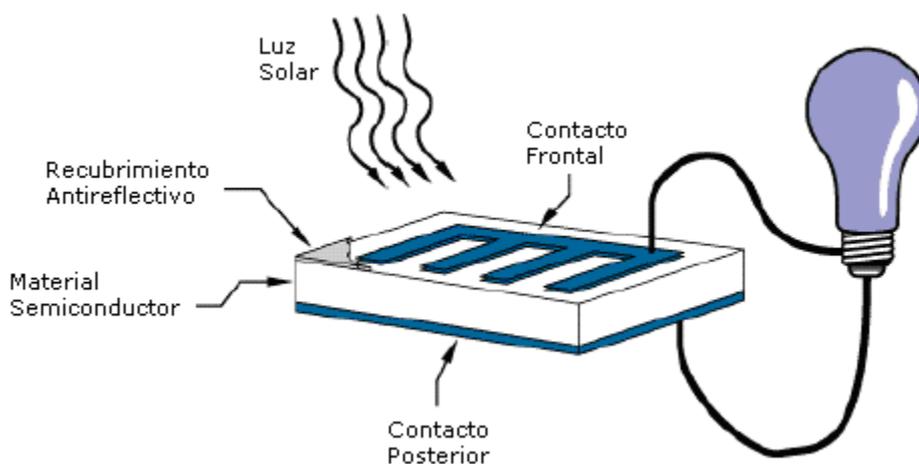


Figura 2.2. Funcionamiento de una Celda Solar.

## 2.2.2. Parámetros de una Celda Solar

Existen dos parámetros muy importantes que caracterizan a una celda solar, estos son [45]:

- Voltaje de Circuito Abierto ( $V_{oc}$ ): Es el voltaje entre las terminales cuando no hay flujo de corriente (resistencia de carga infinita).
- Corriente de Corto Circuito ( $I_{sc}$ ): Es la corriente cuando las terminales son conectadas unas con otras (resistencia a la carga cero).

Debido a que la corriente de corto circuito  $I_{sc}$  es proporcional al área de la celda solar, la densidad de corriente de corto circuito  $J_{sc} = I_{sc}/A$  es más usada para caracterizar a las celdas solares [45].

Las celdas solares contienen una unión tipo p-n, y funcionan como un diodo p-n, por lo tanto pueden ser tratadas como un diodo. Para un diodo ideal, la densidad de corriente en oscuridad ( $J_{dark}$ ) esta dada por [45]:

$$J_{dark}(V) = J_o \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad [2.3]$$

Donde  $J_o$  es una constante,  $q$  es la carga del electrón,  $V$  es el voltaje entre las terminales,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura absoluta. La corriente resultante puede aproximarse a la superposición de la corriente de corto circuito y la corriente en oscuridad mediante [45]:

$$J = J_{sc} - J_o \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right) \quad [2.4]$$

Para obtener una expresión para el voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ , hacemos  $J = 0$  en la expresión anterior. Esto significa que las dos corrientes se cancelan por lo que no hay flujo de corriente, el cual exactamente es el caso el voltaje de circuito abierto. Quedando la expresión para el voltaje de circuito abierto [45]:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_{sc}}{J_o} + 1 \right) \quad [2.5]$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta,  $q$  es la carga del electrón y  $J_o$  es la corriente de saturación del diodo.

En general, la potencia entregada por una fuente de poder es  $P = IV$ , el producto del voltaje y la corriente, si en vez de la corriente utilizamos la densidad de corriente  $J$ , obtenemos la densidad de potencia [45]:

$$P_d = JV \quad [2.6]$$

La densidad de potencia máxima ocurre en un punto entre  $V = 0$  (corto circuito) y  $V = V_{oc}$  (circuito abierto) a un voltaje  $V_m$ . La densidad de corriente correspondiente es  $J_m$  y entonces la densidad de poder máximo es [45]:

$$P_{dm} = J_m V_m \quad [2.7]$$

Esto se muestra en la figura 2.3.

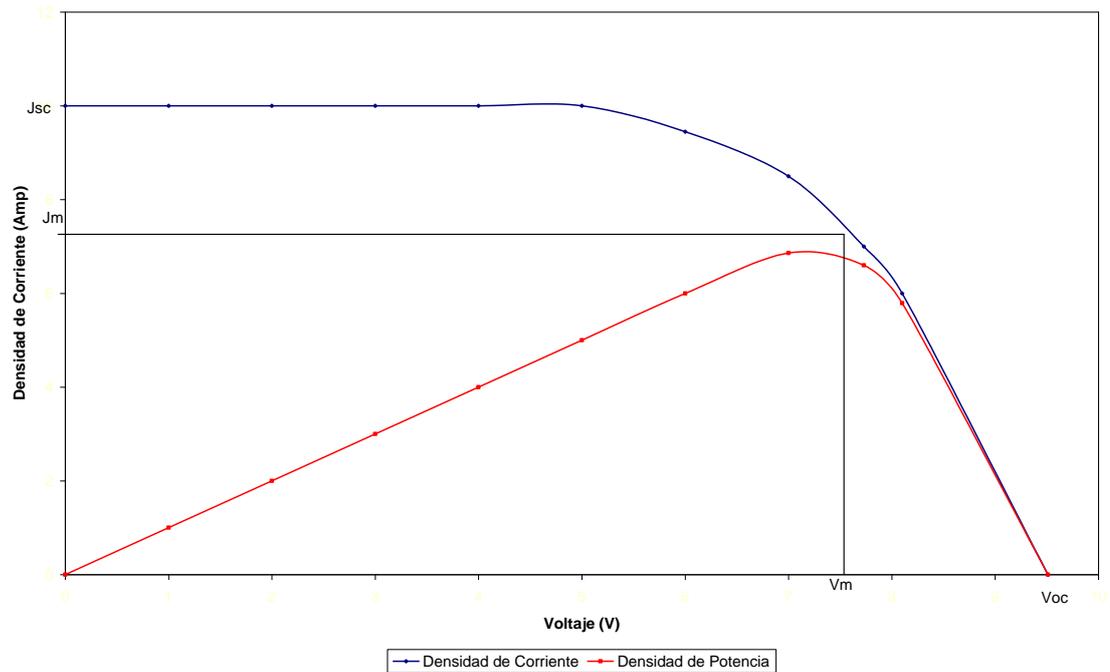


Figura 2.3. Potencia Máxima.

La eficiencia de una celda solar se define como la densidad de potencia de salida dividido entre el poder total de la luz incidente en la celda solar. Si la luz incidente tiene una densidad de poder  $P_{in}$ , entonces la eficiencia será [45]:

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_{in}} \quad [2.8]$$

El factor de llenado,  $FF$ , es otro parámetro el cual es usado para caracterizar a las celdas solares. Este se define como [45]:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad [2.9]$$

Este nos da una medida de cuanto del voltaje de circuito abierto y de la corriente de corto circuito que son utilizados a la potencia máxima. Usando  $FF$  se puede expresar la eficiencia como [45]:

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad [2.10]$$

Los parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  son usados frecuentemente para caracterizar el desempeño de una celda solar. Estos son por lo general medidos bajo condiciones estándar de iluminación, lo que implica un espectro de masa de aire de 1.5, flujo de luz de  $1,000 \text{ W/m}^2$  y una temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Una celda solar puede ser vista como un generador de corriente el cual genera una densidad de corriente  $J_{sc}$ . La corriente en oscuridad fluye en la dirección opuesta y es causada por una diferencia de potencial entre las terminales positiva y negativa. Además, se tienen dos resistencias, una en serie ( $R_s$ ) y una en paralelo ( $R_p$ ) [45]. La resistencia en serie es causada por el hecho de que la celda solar no es un conductor perfecto. La resistencia en paralelo es causada por la fuga de corriente de una terminal a otro debido al mal aislamiento, por ejemplo en las orillas de la celda [45]. En el caso de una celda solar ideal,  $R_s = 0$  y  $R_p = \infty$ . El circuito equivalente para una celda solar se muestra en la figura 2.4.

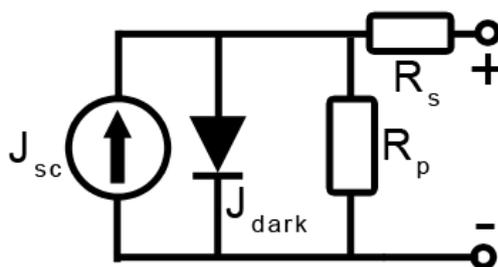


Figura 2.4. Circuito equivalente para una celda solar.

Cuando estas resistencias llamadas parásitos son incluidas, la expresión para la corriente es:

$$J = J_{sc} - J_o \left( e^{q(V+JAR_s)/k_bT} - 1 \right) - \frac{V + JAR_s}{R_p} \quad [2.11]$$

# Capítulo 3

---

## **3. Materiales Semiconductores y Películas Delgadas para Celdas Solares**

En este capítulo se estudiarán los materiales semiconductores, ya que estos son la base de las celdas solares. Se explicarán los mecanismos para la generación de pares hueco – electrón para cada uno de los tipos de materiales semiconductores, intrínsecos, extrínsecos, tipo p, tipo n. Además, se estudiarán las películas delgadas y se describirán algunas películas delgadas que se utilizan actualmente para la elaboración de celdas solares.

### **3.1. Materiales Semiconductores**

Los materiales semiconductores son aquellos en los cuales la banda de valencia y la banda de conducción están separadas por una banda de energía prohibida [5]. Generalmente poseen una energía de banda de energía prohibida de hasta 2 eV. Para que los electrones de la banda de valencia pasen hacia la banda de conducción se necesita que se les suministre energía, esta puede ser en forma de calor o mediante la incidencia de luz sobre el material, solo por mencionar algunas [5]. Este fenómeno se muestra en la figura 3.1.

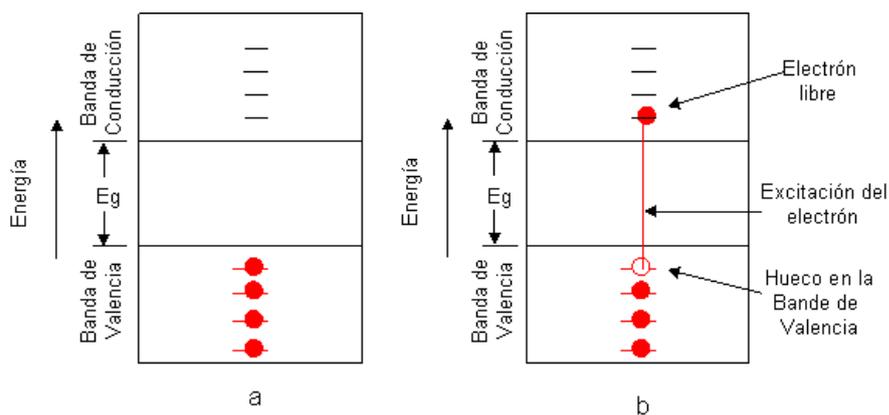


Figura 3.1. Llenado de estados por electrones, a) antes de la excitación y b) después de la excitación

La cantidad de electrones excitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción depende del ancho de la banda prohibida, así como también de la temperatura. A una temperatura dada, entre mayor sea la energía de banda prohibida menor será la probabilidad de que un electrón sea promovido hacia la banda de conducción. En otras palabras, la conductividad eléctrica disminuye con el aumento de la brecha de energía, a una temperatura dada [5].

Existen 2 tipos de materiales semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. La diferencia principal es que las características eléctricas del semiconductor extrínseco están dictadas por la presencia de impurezas [5].

### 3.1.1. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros, esto es, se caracterizan por estar libres de impurezas, y su estructura de banda electrónica está compuesta por una banda de valencia completamente llena, una banda de conducción vacía, ambas separadas por una banda prohibida cuya energía es generalmente menor a los 2 eV [5]. La estructura de banda electrónica se muestra en la figura 3.2.

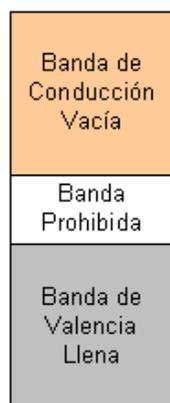


Figura 3.2. Banda de energía para materiales Semiconductores Intrínsecos.

El material semiconductor intrínseco más común y usado es el silicio, el cual posee una energía de banda prohibida de 1.1 eV [5]. El silicio se encuentra en el Grupo IVA de la tabla periódica y posee enlaces tipo covalente. Además del silicio, existen materiales compuestos que presentan un comportamiento intrínseco, como es el caso de materiales que se obtienen mediante la combinación de elementos de los Grupos IIIA y VA, como lo es el Arseniuro de Galio [5]. Algunos ejemplos de estos materiales se muestran en la Tabla 3.1.

Material	Energía de Banda prohibida (eV)	Mobilidad de electrones ( $m^2/V.s$ )	Mobilidad de huecos ( $m^2/V.s$ )
<b>Elementales</b>			
Si	1.11	0.14	0.05
Ge	0.67	0.38	0.18
<b>Compuestos III-V</b>			
GaP	2.25	0.05	0.002
GaAs	1.42	0.85	0.45
InSb	0.17	7.7	0.07

Tabla 3.1. Energías de Banda prohibida, movilidades y conductividades eléctricas intrínsecas para materiales semiconductores

En los semiconductores intrínsecos, para cada electrón que es excitado hacia la banda de conducción se deja atrás un electrón faltante en uno de los enlaces covalentes, o en el esquema de

bandas, un estado de electrón vacante en la banda de valencia. Este electrón faltante de la banda de valencia puede ser tratado como una partícula de carga positiva llamada hueco. Un hueco posee una carga que es de la misma magnitud que la del electrón pero de signo opuesto ( $+1.6 \times 10^{-19}$  C) [5]. Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición de este electrón faltante en la red cristalina puede ser vista como el movimiento de otros electrones de valencia que repetidamente llenan el enlace incompleto [5], como se muestra en la figura 3.3.

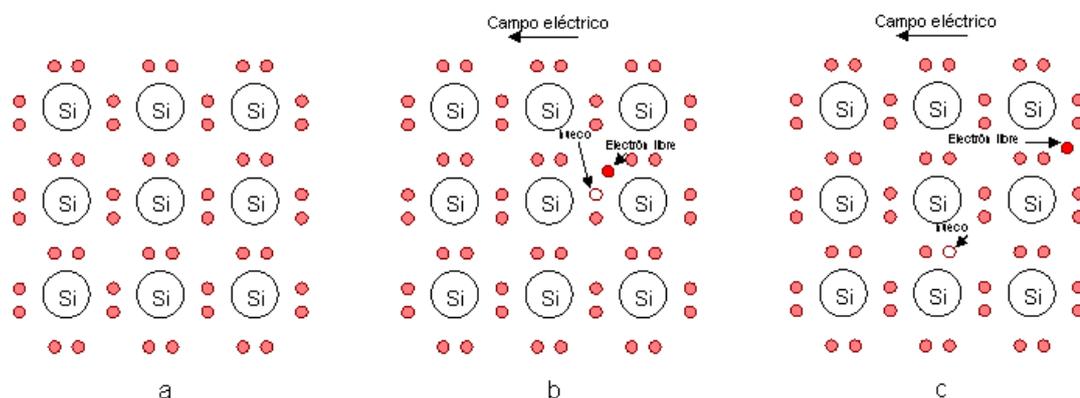


Figura 3.3. Modelo de enlace de electrones de la conducción eléctrica del Silicio (intrínseco) a) antes de la excitación, b) y c) después de la excitación.

Por lo tanto, bajo la presencia de un campo eléctrico, los electrones excitados y los huecos se mueven en direcciones opuestas. Además, en los semiconductores tanto los electrones como los huecos son dispersados por las imperfecciones de la red [5].

### 3.1.2. Semiconductores Extrínsecos

La gran mayoría de los semiconductores comerciales son extrínsecos, esto es, las propiedades eléctricas están dictadas por la presencia de impurezas, las cuales, cuando se encuentran presentes aún en cantidades pequeñas, introducen en exceso de

electrones o huecos. Por ejemplo, la concentración de una impureza de un átomo en  $10^{12}$  es suficiente para hacer extrínseco al silicio, a temperatura ambiente [5].

### **3.1.2.1. Tipo n**

Los semiconductores tipo "n" se caracterizan por poseer un exceso de cargas negativas (electrones), estos se forman cuando un elemento con "n" electrones de valencia es dopado con un elemento con "n+1" electrones de valencia, quedando una carga negativa libre. El caso más común es el del silicio, este posee 4 electrones de valencia los cuales forman enlaces covalentes con otros 4 átomos de silicio. Si el silicio se dopa con materiales del Grupo VA de la tabla periódica, como los son el Fósforo, Arsénico, Antimonio, quedará un electrón extra debido a que solo 4 de los 5 electrones del elemento dopante participan en la formación de enlaces. Este electrón quedará unido muy débilmente al elemento dopante, solo por fuerzas de atracción electrostáticas, del orden de 0.01 eV, por lo tanto, es muy fácil de remover del átomo dopante quedar como un electrón libre [5].

Para cada uno de los electrones que se encuentran muy débilmente unidos al átomo dopante, existe un nivel energético el cual esta localizado en la banda prohibida, justamente debajo de la banda de conducción. La energía de unión del electrón corresponde a la energía necesaria para excitar a este electrón desde los estados de impurezas hacia la banda de conducción. A este tipo de semiconductores se les conoce como donadores, esta debido a que en cada evento de excitación donan un electrón hacia la banda de conducción [5].

Debido a que los electrones son donados desde los estados de impurezas no se crean huecos en la banda de valencia. Lo anterior se muestra en la figura 3.4.

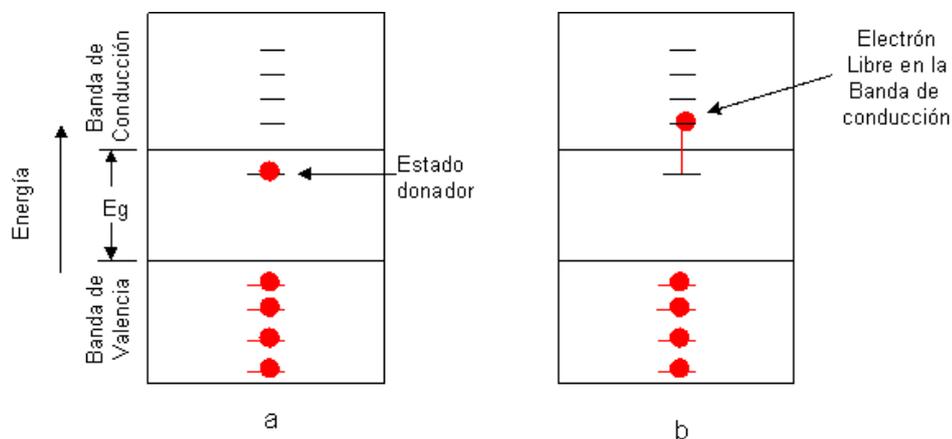


Figura 3.4. a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza donadora justo por debajo de la banda de conducción. b) Excitación del estado donador generando un electrón en la banda de conducción.

### 3.1.2.2. Tipo p

Los semiconductores tipo "p" se caracterizan por poseer un exceso de cargas positivas (huecos), estos se forman cuando un elemento con "n" electrones de valencia es dopado con un elemento con "n-1" electrones de valencia, quedando una carga positiva libre [5]. El caso más común es el del silicio, este posee 4 electrones de valencia los cuales forman enlaces covalentes con otros 4 átomos de silicio. Si el silicio se dopa con materiales del Grupo IIIA de la tabla periódica, como los son el Boro, Aluminio, Galio, uno de los enlaces covalentes alrededor de esta impureza quedará deficiente con un electrón, esta deficiencia puede ser vista como un hueco el cual se encuentra muy débilmente unido al átomo impureza. Este hueco se puede mover desde el átomo impureza mediante la transferencia de un electrón del átomo adyacente [5].

Lo anterior también puede ser descrito utilizando el modelo de bandas. En este caso cada impureza generará un nivel energético en la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia; a este nuevo nivel energético se le conoce como estado del electrón impureza. Los huecos en la banda de valencia pueden ser generados mediante la excitación térmica de electrones desde la banda de valencia hacia el estado del electrón impureza, debido a esta transición se genera un hueco en la banda de valencia. A este tipo de impurezas se les conoce como aceptadoras debido a que son capaces de aceptar electrones de la banda de valencia, dejando atrás un hueco [5], esto se muestra en la figura 3.5.

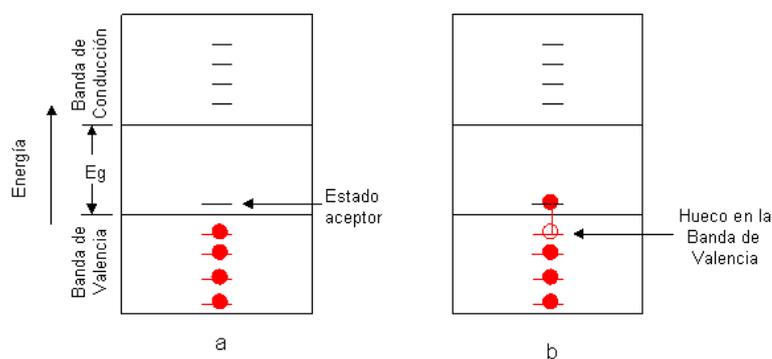


Figura 3.5. a) Esquema de bandas de energía en el cual se muestra un estado aceptor creado por el átomo impureza. b) Excitación de un electrón de la banda de valencia hacia el estado aceptor dejando un hueco.

### 3.1.3. Semiconductores de Brecha de Energía Directa

En este tipo de semiconductores la excitación de los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción ocurre al mismo valor de momento. El momento y la energía deben ser conservados en este tipo de transición, los fotones poseen un gran valor de energía ( $h\nu$ ) pero un pequeño valor de momento comparado con el momento del cristal, por lo tanto este último es

conservado durante la transición [18]. Esto se muestra en la figura 3.6.

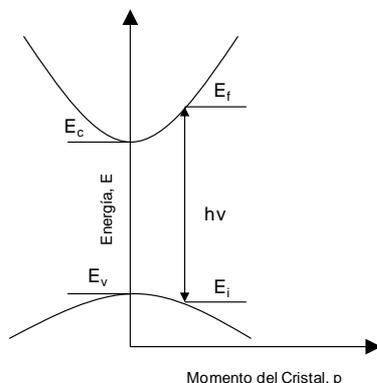


Figura 3.6. Diagrama de energía - momento del cristal para un semiconductor de Band gap directa, se muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción por la absorción de un fotón.

En el diagrama se muestra que la diferencia de energía entre el estado final y el inicial es igual a la energía original del fotón, por lo tanto:

$$E_f - E_i = h\nu \quad [3.1]$$

Lo anterior también puede ser expresado en términos de bandas parabólicas.

$$E_f - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad [3.2]$$

$$E_i - E_v = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad [3.3]$$

Donde  $E_f$  es la energía del estado final,  $E_c$  es la energía de la banda de conducción,  $E_i$  es la energía del estado inicial,  $E_v$  es la energía de la banda de valencia,  $p$  es el momento,  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón y  $m_h^*$  es la masa efectiva del hueco. Por lo

tanto, se puede calcular el valor en el cual se lleva a cabo la transición por medio de la siguiente expresión [18]:

$$hv - E_g = \frac{p^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad [3.4]$$

Conforme aumenta la energía  $hv$  de los fotones, también aumenta el momento en el cual ocurre la transición. La probabilidad de absorción depende de la densidad de electrones en el estado inicial así como también de la densidad de estados libres en el estado final. La densidad de electrones así como también la densidad de estados libres se incrementan conforme se alejan del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, por lo tanto, el valor del coeficiente de absorción se incrementa para valores de energía por encima de la  $E_g$  [18]. La relación entre el coeficiente de absorción y la energía esta dada por:

$$\alpha_{hv} = C (hv - E_g)^n \quad [3.5]$$

En donde  $hv$  es la energía del fotón incidente,  $C$  es una constante,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $n$  es el exponente que determina el tipo de transición electrónica causante de la absorción. El exponente  $n$  puede tomar los valores de  $1/2$ ,  $3/2$ ,  $2$  y  $3$  para transición directa, transición directa prohibida, transición indirecta y transición indirecta prohibida, respectivamente [18].

Para calcular la energía de banda prohibida se grafica  $(\alpha_{hv})^{1/n}$  ( $n = 1/2$  por ser transición directa) en el eje de las ordenadas y  $(hv)$  en el eje de las abscisas, y posteriormente se extrapola a la intersección con el eje de las  $x$  [18].

### 3.1.4. Semiconductores de Brecha de Energía Indirecta

Los semiconductores de  $E_g$  indirecta son aquellos en los que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren a diferentes valores de momento del cristal. En este tipo de transiciones no solo intervienen los fotones y los electrones, sino que también una tercera partícula llamada fonon. Los fonones son generados por la vibración de la red del cristal y a diferencia de los fotones, estos poseen muy baja energía y un momento muy grande [18]. La transición de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción para un semiconductor de  $E_g$  indirecta se muestra en la figura 3.7.

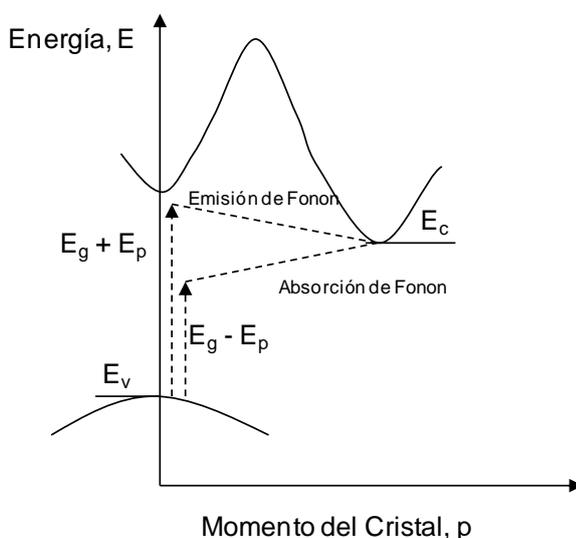


Figura 3.7. Diagrama de energía – momento del cristal para un semiconductor de  $E_g$  indirecta, se muestra que la absorción es un proceso de 2 pasos involucrando la absorción o emisión de fonones.

Debido a que el proceso de absorción de  $E_g$  indirecto involucra la emisión o absorción de fonones con la energía y momento requeridos, la probabilidad de esta transición es mucho menor que en el caso de  $E_g$  directos [18].

### 3.1.5. La unión p-n

La unión p-n es muy importante ya que es el principio del funcionamiento de las celdas solares. Esta unión se forma cuando se ponen en contacto 2 materiales semiconductores, uno tipo p (aceptor) y uno tipo n (donador). Lo que sucede cuando se forma el contacto p-n, es una difusión de electrones del semiconductor tipo n al p y una difusión de huecos del semiconductor tipo p al n. Debido a la difusión de electrones del tipo n hacia el p, se generará una zona de carga positiva del lado del semiconductor tipo n, del mismo modo se generará una zona de carga negativa del lado del tipo p. Como resultado de esta difusión se generará una zona llamada "Zona de Agotamiento" y un campo eléctrico a través de la unión p-n [58]. Esto se muestra en la figura 3.8.

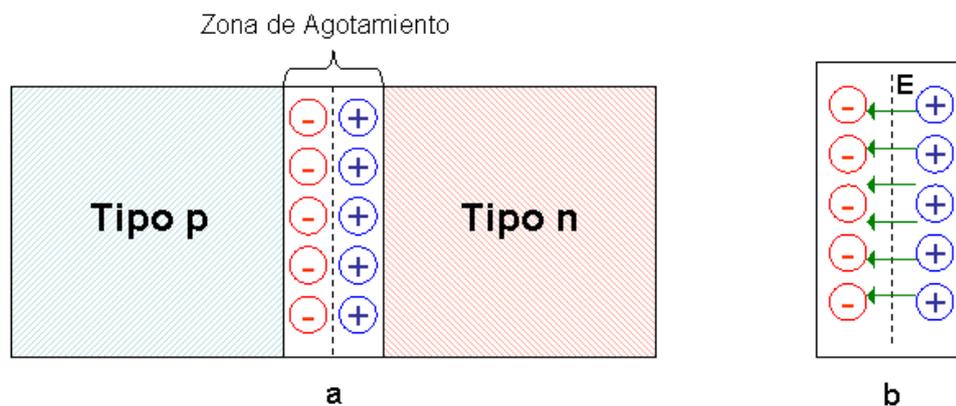


Figura 3.8. a) Generación de la zona de agotamiento al poner en contacto un semiconductor tipo "p" con uno tipo "n". b) Generación de un campo eléctrico debido a las cargas de la Zona de Agotamiento.

El campo eléctrico generado en esta zona de agotamiento actuará como una barrera para la difusión de los acarreadores mayoritarios en cada tipo de semiconductor [58], esto es:

1. Electrones del semiconductor tipo "n" hacia el "p".
2. Huecos del semiconductor tipo "p" hacia el "n".

En el caso de los acarreadores minoritarios ocurre lo contrario, estos son atraídos por el campo eléctrico y son enviados hacia el otro lado de la zona de agotamiento [58].

Cuando esta unión tipo p-n es expuesta a la radiación solar se generarán pares hueco-electrón en ambos semiconductores y, debido a la acción del campo eléctrico, los huecos fluirán del semiconductor tipo "n" al "p" y los electrones del tipo "p" hacia el "n"; agregando contactos metálicos se pueden extraer las cargas y realizar un trabajo [58].

De acuerdo a la forma en la que se forma la unión tipo p-n se pueden clasificar en homouniones y heterouniones [18].

Las homouniones se forman a partir del mismo material semiconductor, como es el caso del silicio, en el cual una cara es dopada con elementos con 3 electrones de valencia (como el Boro) para formar el tipo "p" y la otra cara con elementos con 5 electrones de valencia (como el fósforo) para formar el tipo "n", y ya una vez dopadas las caras se forma la unión tipo p-n [18].

Las heterouniones se forman a partir de 2 materiales semiconductores, uno tipo "p" como el CIG y uno tipo "n" como lo es el CdS [36].

## **3.2. Películas delgadas para celdas solares**

### **3.2.1. Antecedentes**

El desarrollo de las celdas solares ha estado íntimamente ligado con el elemento silicio. Este material es muy abundante y además ha sido fuente de una muy amplia investigación debido a sus aplicaciones en la industria electrónica. La primera celda solar de

silicio fue desarrollada en los laboratorios Bell por Chapin en 1954, obteniendo una eficiencia del 6%, la cual se logro superar rápidamente hasta un 10%. A este tipo de celdas solares se les conoce como de primera generación, y su principal desventaja es que se necesitan grandes espesores para absorber la radiación proveniente del Sol, además de los altos costos de producción debido a la gran cantidad de desperdicios generados [13].

### **3.2.2. Componentes de una Celda Solar de Películas Delgadas**

Las celdas solares de películas delgadas constan de los siguientes componentes: sustrato, contacto superior, material absorbedor, capa tipo buffer, capa ventana, contacto posterior y recubrimiento antireflección [36]. Para cada uno de estos componentes se ha investigado cuales son sus parámetros óptimos y se describen a continuación.

#### **Sustrato**

El sustrato de la celda solar debe ser estable a la temperatura de producción de la celda. Además, se debe crear una buena adhesión con las capas de la celda. Dependiendo de la aplicación, se pueden utilizar sustratos de vidrio o de poliamida. Usualmente, se trata de evitar la difusión de impurezas del sustrato, sin embargo, en otras ocasiones es utilizado para proveer, por ejemplo sodio del vidrio a la celda [36].

### **Contacto superior**

El contacto superior tiene que ser un buen conductor eléctrico y debe de ser fácil de conectar. El aluminio es comúnmente usado para este propósito [36].

### **Material Absorbedor**

La principal función de este componente es la de absorber luz y convertir su energía electromagnética en pares hueco-electrón. La brecha de energía del material debe de concordar con la región espectral donde se espera que opere la celda. El valor de la brecha de energía óptimo se encuentra entre 1.4 y 1.5 eV [36].

### **Capa buffer**

La función de la capa tipo buffer es la de formar una unión frontal transparente óptima con el material absorbedor. Se debe buscar materiales con grandes brecha de energía para que transmitan la luz en la región visible. Se pueden utilizar materiales como el CuI con una brecha de energía de 2.9 eV o el CdS con una  $E_g$  de 2.4 eV [36].

### **Capa ventana**

La capa ventana debe ser altamente transparente y conductiva al mismo tiempo, lo cual es difícil de obtener debido a la absorción óptica de los acarreadores libres en la región infrarroja. Por lo tanto, es necesario incrementar la movilidad en el material con la finalidad de obtener una mayor conductividad y mantener una baja concentración de acarreadores. Los materiales típicos alcanzan movilidades de aproximadamente  $40 \text{ cm}^2 (\text{Vs})^{-1}$  [36].

## **Contacto posterior**

Se debe utilizar un material con una brecha de energía grande para incrementar la selectividad del tipo de acarreador y reducir la recombinación de la interfase [36].

## **Recubrimiento antireflección**

El recubrimiento antireflección debe ser usado para evitar pérdidas de eficiencia debido a la reflexión de luz durante la penetración de la interfase hacia un material ópticamente más denso, como lo es la celda solar [36].

### **3.2.3. Películas delgadas para celdas solares**

Debido al alto costo de las obleas de silicio monocristalino (el cual es aproximadamente de entre el 40 y 50% del módulo terminado), se están buscando materiales alternativos más económicos. Para cubrir esta necesidad surgieron las películas delgadas de silicio amorfo (a-Si), Telurio de Cadmio (CdTe), Seleniuro de Indio Cobre (CIS), Seleniuro de Cobre Indio y Galio (CIGS), los cuales son materiales absorbedores y de bajo costo ya que solo se requiere de 1 micra de espesor [27]. Las ventajas de estos materiales es que:

- Son factibles al ser depositados sobre grandes áreas (en sustratos con dimensiones cercanos a 1 metro) y por lo tanto se incrementan los volúmenes de producción.
- Las capas del semiconductor pueden ser depositadas sobre sustratos baratos como el vidrio.
- La deposición y el ensamblado son más sencillos.

### **3.2.3.1. Películas delgadas de silicio amorfo**

Los materiales amorfos son aquellos en los cuales los átomos no están distribuidos en el espacio de una manera ordenada. Debido a esa falta de orden, el silicio amorfo (a-Si) es un semiconductor con diferentes propiedades optoelectrónicas al silicio cristalino.

Se han utilizado diversas técnicas para preparar películas delgadas de silicio amorfo. Entre ellas, la deposición con vapor químico mejorada con plasma (PECVD) es una técnica que produce películas delgadas de a-Si con propiedades optoelectrónicas adecuadas para ser usadas en celdas solares. Esta técnica se basa en la descomposición del gas de entrada en sus constituyentes mediante el uso de un plasma frío generado en el interior de la cámara de vacío a 13.56 MHz. Debido a que el material de entrada para producir el a-Si por medio de PECVD es el gas silano ( $\text{SiH}_4$ ), el material depositado es una aleación de silicio con hidrógeno. A esta aleación se le conoce como silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H). Bajo condiciones normales de preparación, las películas delgadas de a-Si:H tienen una naturaleza intrínseca con una baja conductividad eléctrica en oscuridad; sin embargo, la conductividad eléctrica a la luz es cerca de 5 ordenes de magnitud mayor que en la oscuridad. Este material puede ser dopado con boro y fósforo para producir a-Si:H tipo p y tipo n respectivamente; sin embargo, esta unión tiene problemas de estabilidad debido al efecto de Staebler-Wronski. Con un espesor de aproximadamente  $1.0 \mu\text{m}$ , las celdas solares de a-Si:H pueden producir electricidad con una eficiencia de cerca del 6% [34].

### 3.2.3.2. Películas delgadas de Seleniuro de Cobre Indio y Galio (CIGS)

El CIGS es un material semiconductor de brecha de energía directa, esta varía de 1.0 eV hasta 1.65 eV dependiendo de la relación  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ . El CIGS tiene un excepcional coeficiente de absorción de más de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , el cual es mayor que cualquier otro material semiconductor usado para módulos solares [A. Romeo, 2004]. Se han alcanzado eficiencias de hasta el 19.9% por el National Renewable Energy Laboratory [21]. Las propiedades del CIGS dependen de la técnica de depositación utilizada, sin embargo, todas tienen en común que forman la fase  $\alpha$  la cual tiene una estructura cristalina tipo calcopirita, figura 3.9. Además, todas poseen una deficiencia de Cu, la cual tiene como finalidad el de incrementar la concentración de acarreadores minoritarios (huecos) mediante el incremento del número de vacancias de Cu. Estas vacancias actúan como aceptadores de electrones [53].

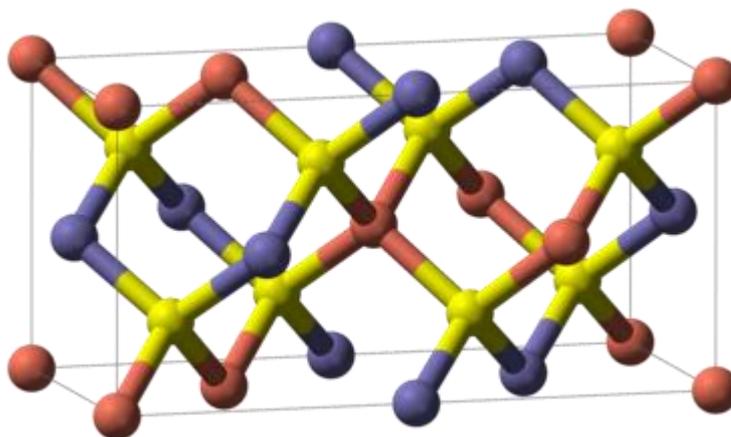


Figura 3.9. Estructura tipo calcopirita para el CIGS. El rojo es el Cobre, Amarillo el Selenio y el Azul el Indio/Galio.

Además, cuando las películas son ricas en Indio (deficientes en Cobre) se forma en la superficie un compuesto de defectos ordenados (ODC) con una estequiometría  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})_3\text{Se}_5$ . Este

compuesto ODC es tipo n, por lo que se forma una homounión tipo p-n en la interfase entre el ODC y la fase  $\alpha$ . La presencia de esta homounión tiene como resultado la disminución en la velocidad de recombinación entre el CIGS y el CdS [32].

Además, se ha encontrado que la incorporación del sodio mejora el desempeño de la celda solar. La concentración ideal de sodio es de aproximadamente 0.1% at, y este es comúnmente suministrado en el vidrio utilizado como sustrato, cuando no se usa al vidrio como sustrato el sodio debe ser agregado deliberadamente. Los efectos benéficos del sodio son un incremento en la conductividad tipo p, en la textura y tamaño de grano promedio.

Se han llevado a cabo simulaciones que han predicho que el sodio, en un sitio de Indio, crea un nivel aceptor y sirve para remover al Indio de los defectos de Cobre, pero esto aún se encuentra en debate. Además, el sodio sirve como catalizador para la absorción de oxígeno. El oxígeno pasiva las vacancias de Selenio y actúa como un donador compensador y centros de recombinación [31].

Cuando se lleva a cabo una aleación entre el CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) y en CGS ( $\text{CuGaSe}_2$ ) se incrementa la energía de banda prohibida. Para obtener una energía de banda prohibida ideal, de 1.5 eV, la relación óptima de Ga/(In+Ga) debe de ser de 0.7. Sin embargo, se ha encontrado que el desempeño de las celdas solares disminuye por encima de la relación de 0.3, esto se debe a que no se forma el compuesto de defectos ordenados necesario para formar una buena interfase con el CdS [31].

Existen diferentes métodos para sintetizar el CIGS, el mas común es el de depositar los materiales precursores Cu, In y Ga, y

en algunas ocasiones también el Se, sobre un sustrato para su posterior tratamiento térmico [31].

El Selenio juega un papel muy importante ya que determina las propiedades y la calidad de la película. Existen diferentes formas de incorporar al Selenio a la película, una de ellas es en la fase gas utilizando  $H_2Se$  o Selenio elemental, a altas temperaturas el Selenio será absorbido por la película para después difundir. A este proceso se le llama calcogenización, en este proceso ocurren interacciones muy complejas como la formación de aleaciones intermetálicas, formación de compuestos binarios de selenio-metal, y la separación de fases de compuestos estequiométricos de CIGS. Debido a la variedad y complejidad de las reacciones que se llevan a cabo, las propiedades del CIGS son difíciles de controlar [31].

Existen diferencias en las películas formadas usando diferentes fuentes de Selenio. Por ejemplo, cuando se usa el  $H_2Se$ , se puede obtener una rápida incorporación del Selenio de hasta el 50% at a temperaturas de 400 °C. En cambio, cuando se utiliza Selenio elemental se necesitan temperaturas de 500 °C o por encima para alcanzar una buena incorporación. El problema con el  $H_2Se$  es que es altamente tóxico y está clasificado como muy peligroso hacia el medio ambiente [31].

### **3.2.3.3. Películas delgadas de Telurio de Cadmio (CdTe)**

Las celdas solares basadas en CdTe son candidatas para ser producidas a gran escala. Su brecha de energía es de 1.5 eV el cual es compatible con el espectro solar terrestre, y teóricamente permite, construir celdas solares de solamente unas micras de

espesor. Los avances en la tecnología han logrado conseguir una eficiencia de hasta el 16.5% [34].

Las películas delgadas de CdTe han sido depositadas sobre sustratos flexibles. Se han reportado eficiencias del 7% para sustratos metálicos flexibles y un 11% en sustratos poliméricos flexibles. La comercialización de estructuras fotovoltaicas de CdTe comenzó en el 2001 aportando un poder de salida en el rango de 45 a 65 W. La eficiencia de las celdas solares de CdTe con un poder de salida de 55W es de cerca del 8% [34].

#### **3.2.3.4. Nuevos Materiales**

- Sulfuro de Estaño Cinc y Cobre (CZTS)

Un material prometedor para aplicaciones fotovoltaicas es el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). El CZTS es un material muy interesante como absorbedor para celdas solares debido a su brecha de energía que tiene valores de 1.4 a 1.5 eV y también a su gran coeficiente de absorción de aproximadamente  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Th. M. Frielmeir et al. fabricaron películas delgadas de CZTS por medio de evaporación térmica de los elementos y calcogenuros binarios en alto vacío. Ellos reportaron la mayor eficiencia de conversión de 2.3% [35].

# Capítulo 4

---

## 4. Métodos de Depósito para Películas Delgadas y sus Técnicas de Caracterización

En este capítulo se presentaran los métodos más utilizados para el depósito de películas delgadas, tanto físicos como químicos, así como también las técnicas de caracterización más utilizadas en películas delgadas.

### 4.1. Métodos de Depósito para Películas Delgadas

El depósito de películas delgadas puede llevarse a cabo por medio de métodos tanto físicos como químicos. En la figura 4.1 se muestran la clasificación general de algunas de las técnicas de depósito.

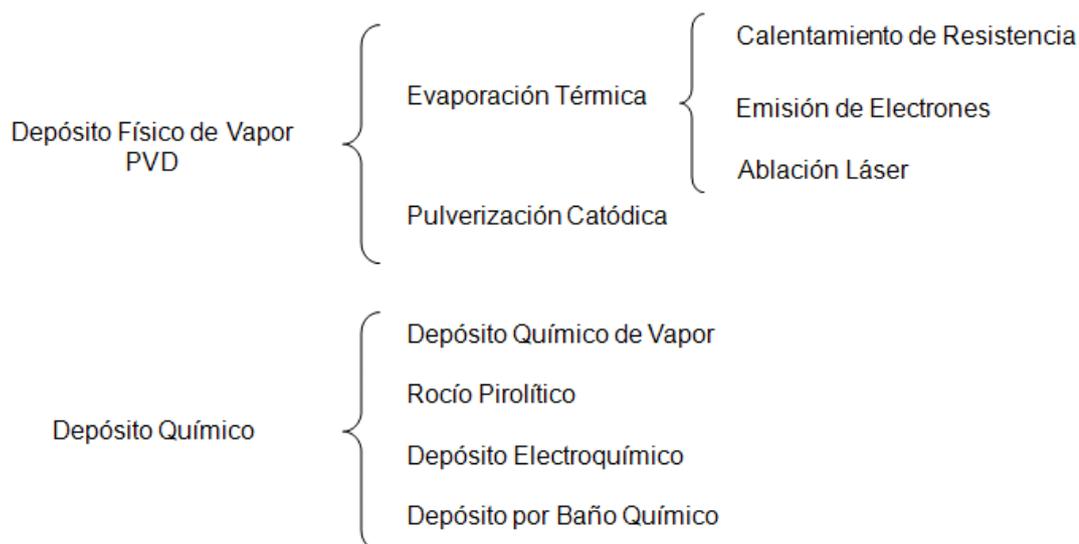


Figura 4.1. Métodos de depósito de películas delgadas.

### 4.1.1. Métodos Físicos

Estos métodos físicos son métodos termodinámicos que permiten producir películas delgadas de metales, aleaciones y otros compuestos, sin alterar su composición química y se llevan a cabo mediante la transferencia de masa de la fuente hacia el sustrato; y conlleva a la siguiente secuencia de pasos [25]:

1. El material a ser depositado es evaporado.
2. El material evaporado cruza una región de baja presión del material fuente hacia el sustrato.
3. El material evaporado se condensa en la superficie del sustrato para formar la película delgada.

#### 4.1.1.1. Depósito Físico de Vapor por Calentamiento de Resistencia

La técnica de depósito físico de vapor por calentamiento de resistencia consiste en el calentamiento del material que se va a depositar por medio de una resistencia hasta que se llega a la evaporación. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío [11], como se muestra en la figura 4.2.

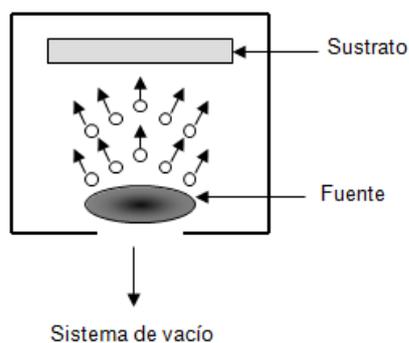


Figura 4.2. Sistema de evaporación por resistencia.

Normalmente la evaporación se lleva a cabo a presiones reducidas, del orden de  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el substrato [11].

Los materiales refractarios típicos usados como resistencia de calentamiento son el tantalio (Ta), molibdeno (Mo), wolframio o tungsteno (W) los cuales presentan una presión de vapor prácticamente nula a la temperatura de evaporación ( $T_{\text{evap}} = 1000\text{-}2000$  °C [11].

Películas delgadas de Samario dopadas con a-Se han sido preparadas por esta técnica, en la cual se partió de la evaporación de una mezcla de Samario y Selenio para dar una composición de  $\text{SeSm}_{0.005}$  [37].

#### **4.1.1.2. Evaporación por Emisión de Electrones**

Esta técnica esta basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones emitidos, en forma de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo mediante una diferencia de potencial muy elevada (kilovolts). El ánodo puede ser el propio crisol o un disco perforado situado en sus proximidades (cañones auto-acelerados). A menudo se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los

electrones, situando el cañón de electrones por debajo de la línea de evaporación [29].

Debido a la posibilidad de focalización de los electrones es posible obtener un calentamiento muy localizado (puntual) sobre el material a evaporar, y con una alta densidad de potencia de evaporación (varios KW). Esto permite un control de la velocidad de evaporación, desde valores bajos hasta muy altos y, sobre todo, la posibilidad de depositar metales de alto punto de fusión (por ejemplo W, Ta, C, etc.). El hecho de tener el crisol refrigerado evita problemas de contaminación producida por el calentamiento y la desgasificación de las paredes de la cámara de vacío. En la figura 4.3 se presenta un esquema del equipo de evaporación por bombardeo de electrones [29].

Esta técnica ha sido utilizada para depositar películas delgadas como el CdSe, el cual fue depositado a partir de polvo de CdSe y el depósito fue llevado a una presión de  $5 \times 10^{-5}$  mbar; se obtuvo una brecha de energía de 1.92 eV [59].

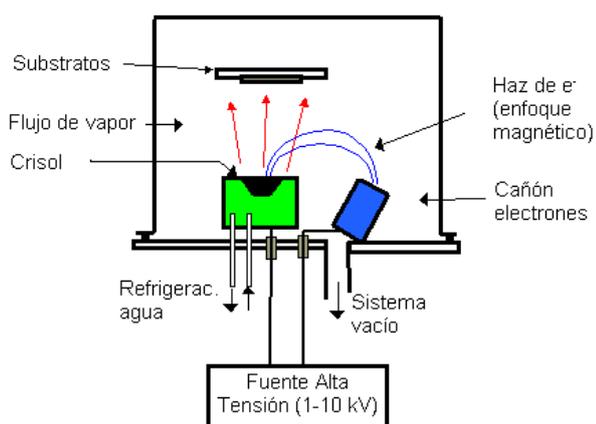


Figura 4.3. Sistema de evaporación por bombardeo de electrones.

### **4.1.1.3. Ablación Láser**

La ablación láser es un proceso en el cual se remueve material de la superficie de un sólido mediante la irradiación con un haz láser. A flujos de irradiación bajos, el material es calentado mediante la absorción de la energía proveniente del haz del láser, provocando la evaporación o sublimación. A flujos de irradiación altos, el material es convertido en plasma [52].

La profundidad sobre la cual la energía del láser es absorbida, y por consiguiente la cantidad de material removida por el láser, depende de las propiedades ópticas del material y de la longitud de onda del láser [52].

Existen varias aplicaciones como lo es la limpieza de superficies, recientemente se ha utilizado para la aplicación de recubrimientos, esto es, el material que tiene la función de recubrimiento es irradiado con el láser para que después se deposite sobre la superficie que va a ser recubierta. Mediante esta técnica se pueden crear recubrimientos de materiales que no podrían ser evaporados de otra manera [52].

Esta técnica ha sido utilizada para preparar películas delgadas de Nitruro de Carbón amoro ( $a\text{-CN}_x$ ) sobre sustratos de vidrio, en donde la brecha de energía varió de 1.04 eV hasta 2.7 eV dependiendo del contenido de Nitrógeno [3].

### **4.1.1.4. Pulverización Catódica**

El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, que consigue el depósito en fase de vapor, sobre un sustrato de vidrio, del material bombardeado.

En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma esta formado por gases de proceso, en este caso argón y oxígeno, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él, como se muestra en la figura 4.4. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo [26,62].

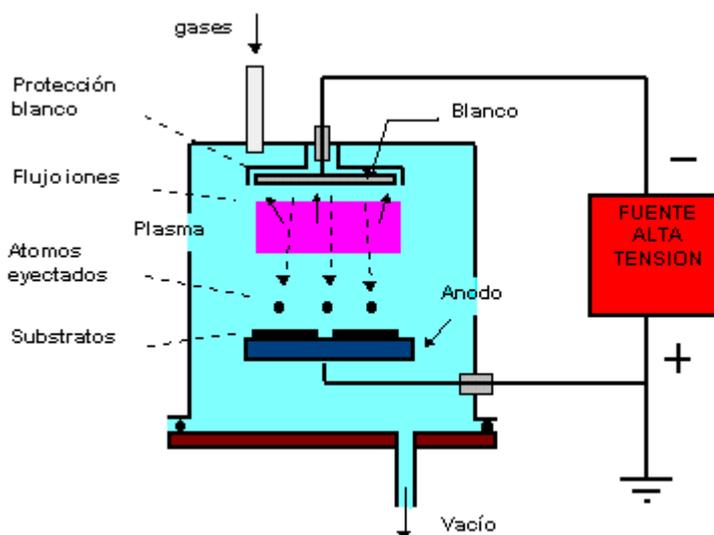


Figura 4.4. Esquema del proceso de Pulverización Catódica.

Esta técnica ha sido utilizada para fabricar películas delgadas de ZnO para aplicaciones de resonancia acústica [33].

## 4.1.2. Métodos Químicos

Los métodos químicos son aquellos en los cuales los materiales precursores reaccionan sobre la superficie del sustrato formando una película delgada. Existen diversas formas de transportar los materiales precursores hacia el sustrato como lo son en forma de vapor "Depósito Químico de Vapor" o en solución "Depósito por Baño Químico".

### 4.1.2.1. Depósito Químico de Vapor

La técnica de depósito químico de vapor consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada, como se muestra en la figura 4.5. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo [11].

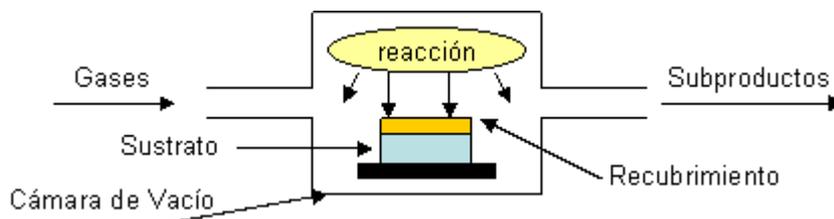


Figura 4.5. Esquema del Depósito Químico de Vapor.

El proceso de depósito químico de vapor está compuesto por los siguientes pasos:

1. Se introduce una mezcla de gases reactivos y gases inertes a una velocidad de flujo especificado hacia la cámara de reacción.
2. Las especies gaseosas se mueven hacia el sustrato.
3. Los reactivos se absorben en la superficie del sustrato.

4. Se llevan a cabo reacciones químicas entre los reactivos sobre la superficie del sustrato y se forma la película.
5. Los subproductos de las reacciones son desabsorbidos y evacuados de la cámara de reacción.

Durante el proceso del depósito químico de vapor, los gases reactivos no solo reaccionan en la superficie del sustrato, sino además en la fase gas en la atmósfera del reactor. Las reacciones que ocurren sobre la superficie del sustrato se conocen como heterogéneas, y ocurren selectivamente en la superficie caliente del sustrato donde se obtienen películas de buena calidad. La reacción que toma lugar en la fase gas es conocida como reacción homogénea, la cual se adhiere pobremente a la superficie, además de crear películas de muy baja calidad y con muchos defectos; por lo que es más deseable la reacción heterogénea que la homogénea [11].

#### **4.1.2.2. Rocío Pirolítico**

Es una de las tecnologías mas simples que es realizada a temperatura ambiente mediante el esparado de una solución iónica sobre sustratos calientes usando una corriente de aire seco. Este procedimiento ha resultado particularmente efectivo en el depósito de óxidos y durante mucho tiempo ha sido utilizado como un método para aplicar  $\text{SnO}_2:\text{F}$  sobre sustratos de vidrio [47]. En la figura 4.6 se muestra un esquema del rocío pirolítico.

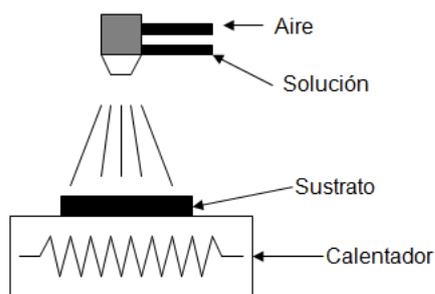


Figura 4.6. Arreglo típico para Rocío Pirolítico.

### 4.1.2.3. Depósito Electroquímico

Este proceso es utilizado para brindar protección a los materiales contra la corrosión, mejorar las propiedades de la superficie y efectos decorativos, y recientemente ha sido utilizada para depositar películas delgadas multicapas. El proceso consta de la secuencia de los siguientes pasos [54]:

1. El sustrato debe ser apropiadamente limpiado por algún método, ya sea por solventes, limpiadores alcalinos, materiales abrasivos y/o agua.
2. Seleccionar el sustrato metálico sobre el que se realizará el depósito, y conectarlo al polo negativo de la fuente de suministro, actuará como cátodo.
3. Conectar en el polo positivo un electrodo, el cual debe ser del mismo material del cátodo si se va a recubrir con sales del metal.
4. Llenar la celda con una solución de las sales del metal que se va a depositar.
5. Al energizar la fuente, las sales del metal se disocian en iones; posteriormente sucede el depósito en la superficie del cátodo y consecuentemente se neutralizan las cargas para formar la película delgada, siguiendo la ley de Faraday  $w = zit\alpha$ , en donde  $w$  es el peso del metal depositado,  $z$  es la

equivalencia electroquímica,  $t$  es el tiempo de depósito y  $\alpha$  es la eficiencia del cátodo.

En la figura 4.7 se muestra el esquema del depósito electroquímico.

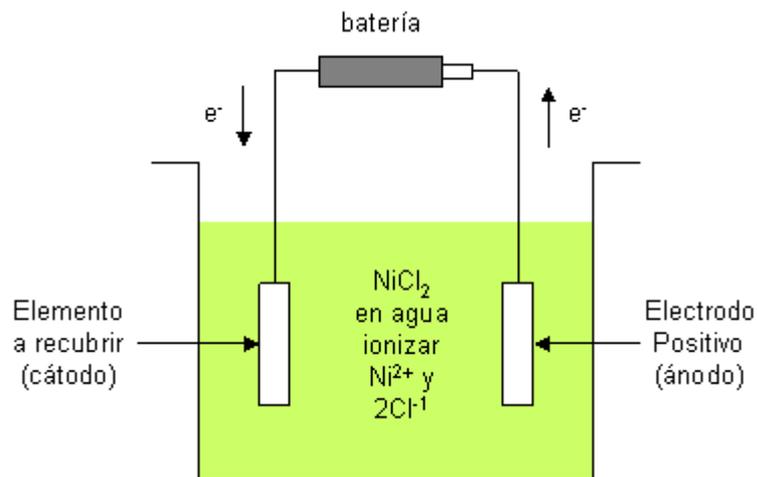


Figura 4.7. Esquema del Depósito Electroquímico.

#### 4.1.2.4. Depósito por Baño Químico

De entre todas las técnicas que se mencionaron anteriormente la técnica de depósito por baño químico sobresale debido a que cuenta con las siguientes características [19]:

- Buen control del espesor de película.
- Parámetros fáciles de controlar, como el pH, temperatura, concentración.
- Puede cubrir áreas grandes.
- Reproducible.
- Bajo costo.
- No requiere de sistemas de vacío.
- No se utilizan vapores, como en el caso del CVD que utiliza vapores de Selenio los cuales son muy tóxicos.

- El proceso se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas.

Factores como el control de espesor de película y depósito de tasa variable de la solución de pH, temperatura y concentración de reactivo están aliados con la capacidad del baño químico para cubrir grandes superficies, es reproducible y de bajo costo [19].

Además, la homogeneidad y la estequiometría del producto se mantienen en parte por el producto de solubilidad del material en cuestión.

- **Antecedentes**

El depósito por baño químico es una técnica en la cual películas delgadas de semiconductores son depositados sobre sustratos inmersos en soluciones diluidas [48]. El primer trabajo reportado se remonta al año 1919 en el cual se depositaron películas delgadas de PbS [48]. Entre las primeras aplicaciones de las películas delgadas de semiconductores depositadas químicamente están los fotodetectores de PbS y PbSe. El uso de películas semiconductoras depositadas químicamente para el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas era de bajo interés, sin embargo el caso de las películas delgadas de CdS y CdSe sobresalían [48]. Recientemente se ha trabajado con películas de CdSe y  $Sb_2S_3$  depositadas químicamente con un componente de  $WO_3$  incorporado, se ha observado que las eficiencias y la estabilidad se incrementan [48]. En 1990, una película delgada de CdS depositada químicamente fue incorporada en una estructura de Mo-CuInSe<sub>2</sub>-CdS-ZnO produciendo una eficiencia de aproximadamente 11%, la cual se incrementó a un 17% debido a un mejor arreglo de la celda solar [48]. La incorporación de

películas delgadas de alta resistencia de CdS en la estructura solar (p)CuInSe<sub>2</sub>-CdS-(n)CdS mostró que es esencial para mejorar la estabilidad de la celda solar [48]. En 1982 se mostró que el espesor de la película delgada de CdS debe ser lo mas pequeña posible para incrementar la eficiencia de la celda solar [48]. La técnica de depósito por baño químico es muy utilizada para depositar películas de CdS ya que provee un depósito sobre toda la superficie además de producir espesores pequeños [48].

- **Introducción**

El depósito por baño químico se refiere al depósito de películas en un substrato sólido a través de una reacción la cual se lleva a cabo en solución [19].

Se necesita 4 requerimientos básicos para satisfacer el depósito químico de algún componente [19]:

- El compuesto puede ser hecho por precipitación simple. Esto generalmente, aunque no exclusivamente, se refiere a la formación de un compuesto estequiométrico formado por una reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente (y preferentemente) insoluble en la solución usada (excepto en muy pocos casos, esto ha sido para el agua).
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- Si la reacción procede vía anión libre, entonces este anión debe ser relativamente generado de una manera lenta (para prevenir la precipitación repentina). Si la reacción es del tipo de descomposición-compleja, entonces la descomposición del metal complejo debe ocurrir de modo similar, relativamente despacio.

El proceso general del proceso de depósito por baño químico se muestra en la figura 4.8.

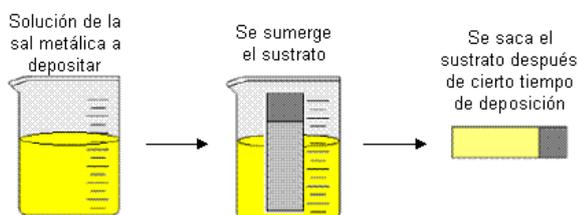


Figura 4.8. Proceso de depósito por Baño Químico.

- **Reactivos**

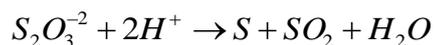
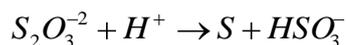
Una vez que se tiene definida la película delgada a preparar, se realiza la selección de reactivos. Generalmente, los ingredientes necesarios consisten en una o más sales del metal, una fuente de calcogenuros del metal y un agente acomplejador en una solución acuosa [19].

Los reactivos seleccionados, al reaccionar deben de cumplir con el principio básico de productos de solubilidad para evitar la precipitación espontánea, permitiendo que se lleve a cabo la formación y crecimiento de la película delgada.

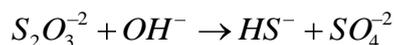
Para comprender mejor este mecanismo se tomará el ejemplo del depósito de películas delgadas de  $Sb_2S_3$ ,  $Ag_2Se$  y  $Se$  para la formación de  $AgSbSe_2$ .

La formación de sulfuro de antimonio en un baño de tiosulfato puede involucrar diferentes mecanismos en la disociación de los iones tiosulfato:

En soluciones ácidas:

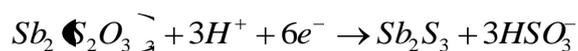


y en soluciones alcalinas:



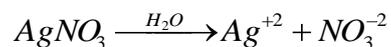
Debido a que el tiosulfato es un agente reductor, puede actuar como un donador de electrones y reducir el S a  $S^{-2}$  en ambos casos. Consideremos que el baño químico que usamos es ácido, por lo tanto la reacción que involucra la formación de azufre y su subsecuente reducción en iones sulfuro es posible. Se ha sugerido que el tiosulfato forma complejos muy fuertes con los iones metálicos como el Sb [38]. Estos complejos de metal-tiosulfato llevan a cabo reacciones de descomposición para formar el metal-sulfuro correspondiente.

Primero el tiosulfato de antimonio  $Sb_2(S_2O_3)_3$  se forma a partir de la reacción de  $SbCl_3$  y  $Na_2S_2O_3$  la cual se hidroliza para formar  $Sb_2S_3$ . Específicamente, los iones  $Sb^{+3}$  y  $S^{-2}$  son producidos a partir de la descomposición del complejo antimonio-tiosulfato  $Sb_2(S_2O_3)_3$  y la subsecuente disociación del  $(S_2O_3)^{-2}$  las cuales reaccionan sobre los sustratos de vidrio para formar  $Sb_2S_3$  de acuerdo a la reacción química [38]:

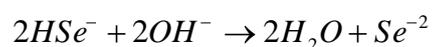
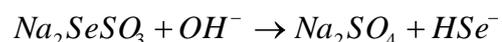


La formación de  $Ag_2Se$  a partir de  $AgNO_3$  y  $Na_2SeSO_3$  se lleva a cabo a partir de las siguientes reacciones:

Primero ocurre una disociación de iones del  $\text{AgNO}_3$  al ponerse en contacto con el  $\text{H}_2\text{O}$ :



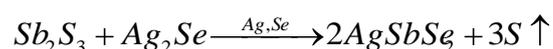
El selenosulfato de sodio se hidroliza en medios alcalinos para dar iones  $\text{Se}^{-2}$  de acuerdo a las siguientes reacciones [1]:



Una vez obtenidos los iones  $\text{Ag}^{+2}$  y  $\text{Se}^{-2}$  estos reaccionan para formar el  $\text{Ag}_2\text{Se}$ .

La formación de la película de Selenio se lleva a cabo a partir de la hidrólisis mencionada anteriormente.

La formación de seleniuro de plata y antimonio se lleva a cabo a partir de la siguiente reacción [39]:



- **Sustratos**

Los sustratos pueden ser de una gran variedad de materiales como lo son los metales, polímeros, cerámicos. La selección del tipo de material depende de la aplicación final, por ejemplo, algunas películas delgadas requieren de un tratamiento térmico para poder obtener una estructura cristalina, por lo que el sustrato debe soportar altas temperaturas [19].

La limpieza de los sustratos es deseable ya que crea centros de nucleación para el crecimiento de la película, obteniendo depósitos altamente adhesivos y uniformes. Se han utilizado muchos métodos de limpieza de los sustratos como el de F.I. Ezema y C.E. Okeke en donde sumergieron el sustrato en  $\text{HNO}_3$  por 48 horas para posteriormente lavarlo con un desengrasante, enjuagarlo con agua destilada y secarlo con aire [10].

- **Nucleación**

En la etapa de nucleación sucede la formación de una monocapa de calcogenuros de metal (núcleos) que actúa como superficie catalítica para la formación de la película. Tal capa esta formada por grupos de partículas llamadas clusters, las cuales ocupan la configuración de mínima energía potencial con respecto a la superficie donde serán depositados. Esto se lleva a cabo en una solución saturada donde existen interacciones del tipo Van der Waals, y mediante el mecanismo de ion por ion. La densidad de nucleación dependerá principalmente de la temperatura del baño y de la limpieza del sustrato. Una vez que los núcleos alcanzan su tamaño crítico, comienza la etapa del crecimiento de grano. La etapa terminal representa el momento en la que el grano crece, y el espesor de la película aumenta, ahora en función principalmente del tiempo de depósito [19].

- **Tratamiento térmico**

El tratamiento térmico tiene como finalidad el aumentar la cristalinidad y el tamaño de grano de las películas delgadas. En el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se ha demostrado que el tratamiento térmico tiene una gran influencia en la fase obtenida. Cuando se les aplicó un tratamiento térmico a las películas del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en una atmósfera de

$N_2$ , se obtuvo la fase estibinita. En cambio, cuando a las películas se les aplicó un tratamiento térmico en aire, inicialmente se obtuvo la fase estibinita la cual se transformó en senarmotita durante un incremento en la temperatura. Los valores de la brecha de energía fueron de 2.57 eV para la muestra sin tratamiento térmico y de 1.73 eV para la muestra en atmósfera de  $N_2$  [19,38].

## **4.2. Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas**

Es muy importante conocer las técnicas de caracterización de películas delgadas ya que estas nos proporcionarán información valiosa sobre las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, eléctricas, solo por mencionar algunas. Por lo que el conocer cada una de ellas nos permitirá seleccionar la más adecuada de acuerdo a la característica a investigar y a la naturaleza de la muestra.

### **4.2.1. Difracción de rayos X**

Las longitudes de onda de algunos rayos X son más o menos iguales a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos. Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, el cual consiste en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones [5].

Este espaciado es del orden de  $\text{Å}$ , que es la misma magnitud de la longitud de onda de los rayos X, éstos últimos pueden ser difractados por el sólido que actúa como rejilla de difracción. Los

elementos de la rejilla son las partículas constituyentes del sólido y más precisamente sus electrones, que al recibir la radiación la reemiten haciendo las veces de nuevas fuentes de radiación [5].

Para determinar la ley de Bragg consideremos el esquema de la figura 4.9.

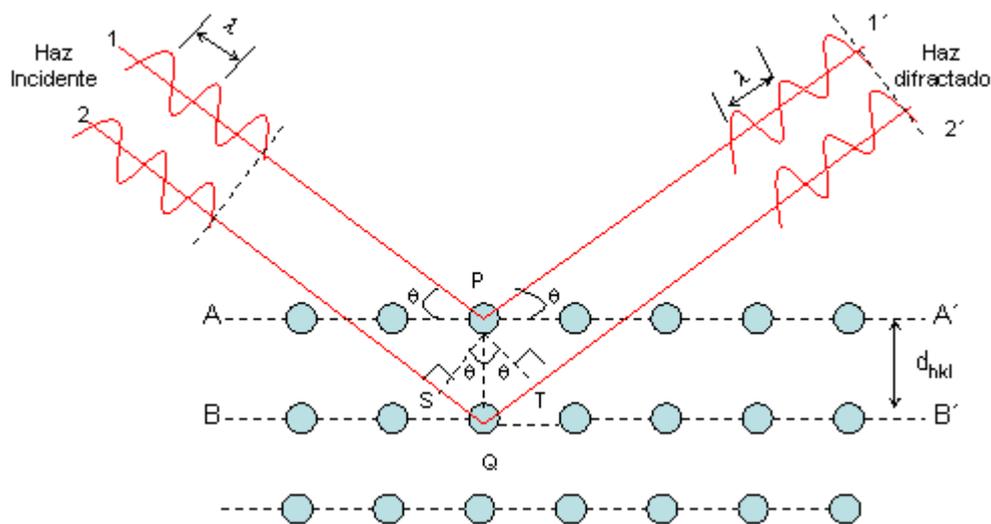


Figura 4.9. Difracción de rayos X por planos de átomos.

Consideremos dos planos de átomos paralelos A-A' y B-B' los cuales tienen los mismos índices de Miller  $h$ ,  $k$ , y  $l$  y están separados por un espaciamiento interplanar  $d_{hkl}$ . Ahora, asumamos que un haz de rayos X paralelos, monocromáticos y coherentes, con una longitud de onda  $\lambda$  se incide sobre estos dos planos de átomos a un ángulo  $\theta$ . Dos rayos de este haz, marcados como 1 y 2 son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' solo si la diferencia en la distancia recorrida 1-P-1' y 2-Q-2' es igual a un número entero,  $n$ , longitudes de onda. Por lo tanto, la condición para que ocurra la difracción es [5]:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta \quad [4.1]$$

Esta es conocida como la ley de Bragg, y cuando no es satisfecha ocurrirá interferencia destructiva.

En la difracción de rayos X la intensidad máxima y la posición es característica de la estructura cristalina y de la composición atómica del material. En el caso de una composición multifase, el patrón resultante es la combinación de los patrones de todas las estructuras presentes. La identificación de una fase puede realizarse por medio de comparar los patrones de difracción de rayos X con los patrones de referencia de las sustancias puras.

Puede ser obtenida información cuantitativa de materiales de fase única y multifase utilizando patrones de cálculo y métodos de patrones adecuados (refinamiento Rietveld). En combinación con el uso de materiales estándar, puede proporcionar valores de exactitud de composición de la muestra, simetría del cristal, parámetros de celda, posición de átomos, por mencionar algunos [16].

En muestras de polvo el número de granos cristalinos es grande. Su orientación es por lo general aleatoria. Sin embargo, puede ocurrir que exista una orientación preferencial de los cristales, en tal caso la muestra es llamada texturizada, y esta orientación generalmente es encontrada en películas delgadas y en hojas de metal laminado. La descripción precisa de la textura presente puede ser determinada por medio de la medición de la difracción en tres dimensiones. Mediante la rotación e inclinación de la muestra con respecto a la emisión de los rayos X una orientación de la distribución de los cristales puede ser calculada [16].

La difracción de rayos X puede suministrar información acerca de la deformación de una muestra cristalina. La deformación de

una red cristalina trae como resultado un cambio en las distancias interatómicas. El ancho de un pico de difracción es también influenciado por el tamaño del cristal; un tamaño grande tiene como resultado una reflexión puntiaguda, mientras que un tamaño pequeño una reflexión ancha. Aunque el tamaño y la deformación resultan en ensanchamiento del pico, sus efectos pueden ser separados ya que su dependencia angular es diferente [16]. El tamaño del cristal puede ser determinado a partir de la relación de Sherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [4.2]$$

En donde:

D = Tamaño promedio del cristal [Å].

$\lambda$  = Longitud de onda de radiación emitida [Å].

$\beta$  = Ancho del pico mas intenso a la mitad de la altura total [°].

$\theta$  = Mitad del ángulo de Bragg [°].

Otro método para determinar al tamaño de cristal y separar el efecto de la deformación de la red es mediante el uso del método de Hall-Williamson. De acuerdo a este método, el ancho del pico mas intenso a la mitad de la altura total puede ser expresado como una combinación lineal de las contribuciones de la deformación ( $\varepsilon$ ) y del tamaño de partícula (D) a través de la relación [2]:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad [4.3]$$

En donde:

D = Tamaño promedio del cristal [Å].

$k$  = Constante relacionada con la forma del cristal y tiene valores de 0.8 a 1.39.

$\lambda$  = Radiación de onda de la radiación usada.

$\theta$  = Angulo de difracción.

$\beta$  = Ancho del pico mas intenso a la mitad de la altura total.

$\varepsilon$  = Deformación de la red.

Al graficar  $\beta \cos\theta/\lambda$  contra  $\sin\theta/\lambda$ , la pendiente de la línea recta nos proporcionará el valor de  $\varepsilon$ , la deformación residual, y la intersección será igual a  $k/D$ , a partir de la cual se puede obtener el tamaño del cristal.

#### **4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico el cual forma la imagen superficial de la muestra mediante el escaneo de la misma con un haz de electrones de alta energía. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo señales que contienen información acerca de la superficie de la muestra como lo es la topografía, composición y otras propiedades como lo es la conductividad eléctrica [15].

Entre los tipos de señales producidas por el SEM están los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X. Las señales resultan de la interacción del haz de electrones con los átomos superficiales de la muestra. Los electrones secundarios son muy importantes ya que a partir de ellos se pueden crear imágenes de muy alta resolución, las cuales pueden revelar detalles de menos de 1 nm en tamaño. Debido al haz tan estrecho de electrones, las imágenes del SEM muestran una gran profundidad de campo, dando una apariencia característica tridimensional muy útil para entender la estructura superficial de la muestra [15].

Los electrones retrodispersados son electrones del haz que fueron reflejados por la muestra por dispersión elástica. Los electrones retrodispersados son comúnmente usados en análisis analíticos junto con el espectro hecho a partir de los rayos X característicos. Debido a que la intensidad de los electrones retrodispersados está altamente relacionada con el número atómico del espécimen, las imágenes creadas pueden proveer información acerca de la distribución de los diferentes elementos en la muestra [15].

Los rayos X característicos son emitidos cuando el haz de electrones remueve un electrón de la capa interna de la muestra, provocando que un electrón de mayor energía llene la capa y libere energía. Estos rayos x característicos son usados para identificar la composición y medir la abundancia de los elementos en la muestra [15].

### **4.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica**

El microscopio de fuerza atómica, muestrea la superficie mediante una punta muy pequeña de unos pocos micrones de largo y un diámetro más pequeño aún, de unos diez nanómetros. La punta esta adherida a una barra flexible o cantilever. Esta barra es como una "viga en voladizo" miniaturizada y se dobla cuando la punta hace contacto con la muestra. La flexión del cantilever se mide a través de un detector al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra. Dado que todo esto ocurre dentro de unas dimensiones muy pequeñas el barrido ocurre a gran velocidad, en comparación con lo que sucedería con una sonda y una barra flexible macroscópica [60].

El barrido puede consistir en mover la punta en distintas partes de la muestra o mover la muestra y dejar la punta fija. La deflexión del cantilever en cada punto se registra mediante la computadora y se genera un mapa del relieve de la muestra. Los microscopios de fuerza atómica a diferencia del microscopio de efecto túnel se pueden usar para todo tipo de muestras, ya sean conductores, aislantes o semiconductores [60].

Las fuerzas que actúan sobre el cantilever son varias. Una de ellas es la fuerza de Van del Waals que ocurre entre átomos. Esta fuerza puede ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos.

Esto da lugar a dos modos de operación, el modo de contacto (fig4.10) y modo de no contacto (fig4.11). En el modo de contacto el cantilever se sitúa a unos pocos angstroms de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión. En el modo de no contacto la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie y las fuerzas son de atracción. La mayoría de los AFM comerciales detectan la posición del cantilever con métodos ópticos, uno de los sistemas mas comunes es usar un rayo láser que se refleja en la punta del cantilever y luego actúa sobre un fotodetector. El detector contiene particiones que permiten detectar cambios pequeños en la posición del haz incidente, incluso de unos pocos angstrom.

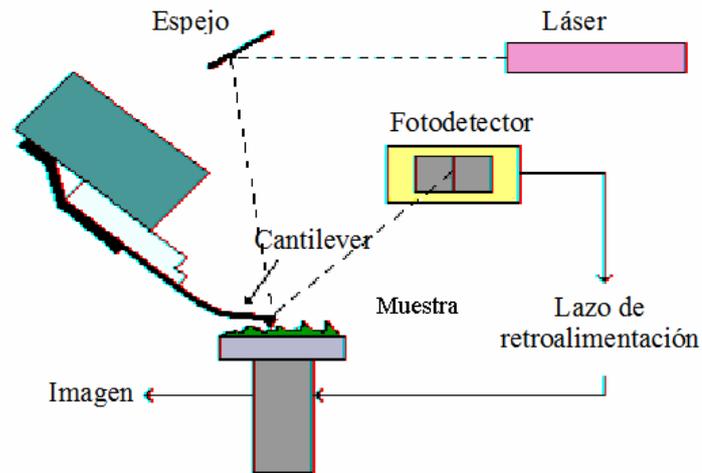


Figura 4.10. Diagrama de operación de un MFA en el modo de contacto.

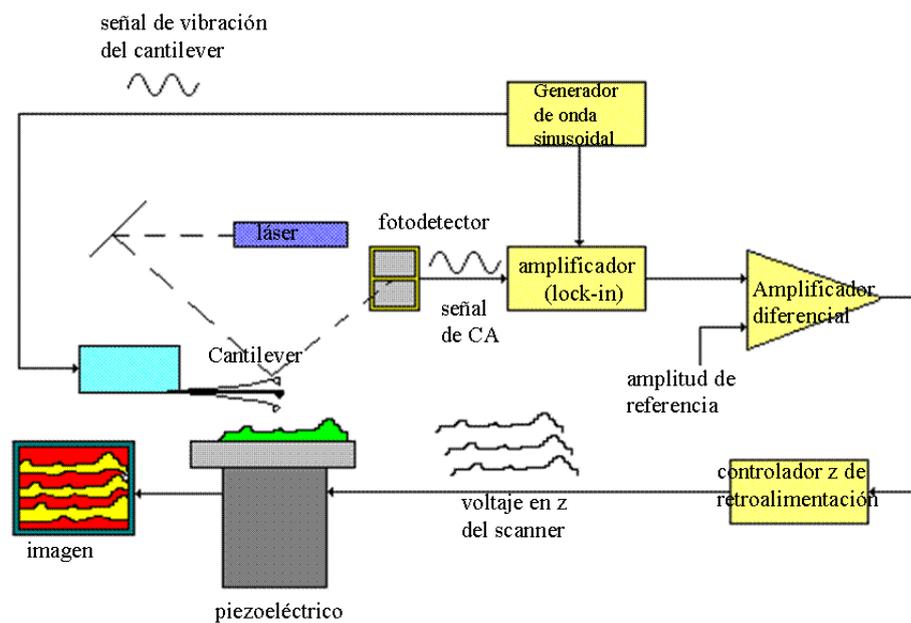


Figura 4.11. Diagrama de operación de un MFA en el modo de no contacto.

El camino óptico entre el cantilever y el detector produce una amplificación mecánica de la señal del láser y como consecuencia el sistema llega a detectar movimientos verticales de la punta con una precisión inferior a un angstrom.

También se pueden usar otros métodos para medir la deflexión del cantilever, como métodos interferométricos, o puramente eléctricos, si el cantilever es de un material piezoresistivo.

Una vez que el AFM detecta la flexión del cantilever en cada punto se puede generar un mapa del relieve de la muestra. Esta operación puede hacerse en dos modos: altura constante o fuerza constante.

El modo de altura constante consiste en medir directamente la deflexión a medida que el cantilever hace el barrido superficial. La imagen se genera con los datos de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantilever [60].

En el modo de fuerza constante se usa un lazo de control automático para mantener la flexión constante, esto se logra con un circuito de retroalimentación que mueve el escáner en la dirección z, es decir hacia arriba o hacia abajo de acuerdo a la topografía del material. En este caso la imagen se genera con las coordenadas x-y del barrido mas la señal z de la altura de la sonda.

En el modo de fuerza constante la velocidad de escaneado esta limitada por el tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación, y la fuerza ejercida sobre la muestra por la punta es constante y bien controlada. Generalmente se prefiere esta modalidad para la mayoría de las aplicaciones.

El modo de altura constante se suele usar para tomar imágenes de escala atómica de superficies extremadamente planas, en las cuales se generan pequeñas deflexiones del cantilever. Dado que este modo es más rápido permite a veces estudiar fenómenos en tiempo real en los que la superficie sufre cambios rápidos.

En el modo de no contacto se tienen que medir fuerzas mas pequeñas y a su vez se tienen que usar cantilevers mas rígidos, ya que si son muy flexibles pueden ser atraídos hacia la muestra y así entrar en el régimen de contacto.

En virtud de que la señal a medir es muy débil, se hace necesario el uso de métodos sensibles con uso de corriente alterna. Para ello el sistema se hace vibrar cerca de la frecuencia de resonancia del cantilever, unos 100 a 400 ciclos por segundo.

Los cambios en la frecuencia o amplitud de la vibración se miden a medida que la punta se acerca a la superficie. La sensibilidad de este sistema permite resolución inferior a un angstrom en la imagen. El modo sin contacto no sufre problemas de degradación de la punta o la muestra tal como ocurre con el modo con contacto luego de varios barridos.

Si la muestra es rígida las imágenes obtenidas en el modo de contacto y de no contacto son similares, en cambio si hay unas pocas monocapas de agua condensada sobre la superficie de la muestra las imágenes pueden ser diferentes. El AFM en modo de contacto penetra la capa líquida y genera una imagen de la superficie sumergida, el modo de no contacto por otro lado va a generar una imagen de la superficie del liquido [60].

También existe otro modo de operación denominado de contacto intermitente, que es útil cuando no se quiere arrastrar la punta del microscopio sobre la muestra para evitar daños o modificaciones a la misma. En esta modalidad la punta sube y baja y toca la muestra durante un tiempo breve entre salto y salto y esto reduce la posibilidad de dañar el material ya que elimina las fuerzas laterales de fricción entre la punta y el material.

#### 4.2.4. Espectroscopía Electrónica de Auger

La técnica de espectroscopía electrónica de Auger debe su nombre a Pierre Auger, quien en 1925 observó el efecto Auger al bombardear con rayos X, átomos, consiguiendo ionizarlos y obtener información de la composición elemental de la superficie, por lo que es considerada como una de las técnicas más importantes de espectroscopía superficial [6].

El mecanismo mediante el cual se obtiene la composición de la superficie de la muestra consiste en hacer pasar rayos X o electrones energéticos en el rango de 2-50 keV, a través de una atmósfera de hidrógeno y argón en una cámara de Wilson o niebla, bombardear con estos rayos X los átomos, y capturar los electrones Auger los cuales son generalmente emitidos a energías menores a 1000 eV, (este rango de energía únicamente puede provenir de las primeras capas superficiales, siendo esta información como la huella digital de los elementos que la componen, y donde finalmente se obtiene un espectro que despliega la composición superficial) [6]. En la figura 4.12 se ilustra el bombardeo en el nivel de energía interno de un átomo, que origina el desprendimiento de un electrón, como resultado de esa excitación, se llevan a cabo dos eventos: un electrón del nivel siguiente superior de energía llena el hueco y un electrón del nivel siguiente superior de energía es el electrón Auger y es desprendido para ser analizado; el estado atómico final tiene dos huecos, uno en el orbital 2s y el otro en el 2p. Lo que sucede es que cuando un electrón es arrancado de una de las capas internas de un átomo, dejando una vacante o hueco, un electrón de un nivel de energía externo puede caer en esta vacancia, teniendo como resultado la liberación del exceso de energía. Este exceso de energía es transferida a otro electrón, el cual es emitido fuera del átomo [6].

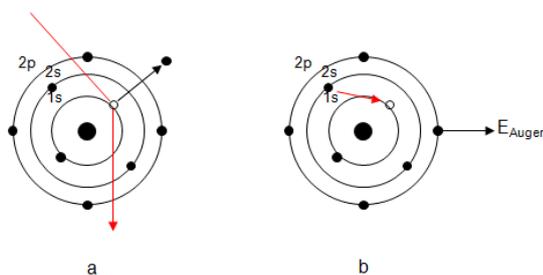


Figura 4.12. Efecto Auger, a) Colisión del electrón, b) Emisión del electrón Auger.

La energía del electrón Auger corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa del cual el electrón Auger fue emitido. Esos niveles electrónicos dependen del tipo de átomo y del ambiente químico en el cual el átomo estaba situado.

La energía cinética del electrón Auger expulsado depende exclusivamente de los tres niveles de energía envueltos en el proceso:

$$E_{cin} = E_2 - E_1 - E_3 - E_{WF} \quad [4.4]$$

En donde:

$E_1$  es la energía del átomo con una vacancia en un nivel interno.

$E_2$  es la energía del nivel energético ocupado por el segundo electrón.

$E_3$  es la energía del electrón que será expulsado en el efecto Auger.

$E_{WF}$  es la función trabajo. Es la energía necesaria para que el electrón deje la superficie del sólido.

En el espectro de electrones Auger se grafica el número de electrones detectados en función de la energía cinética del electrón; los elementos son detectados por la posición de energía

de los picos Auger, mientras que la concentración de un elemento está relacionada con la intensidad de sus picos [6].

#### **4.2.5. Conductividad y Fotoconductividad**

##### **Conductividad**

Como primer requisito para que exista corriente, la resistencia del material debe ser lo suficientemente baja, por lo que su evaluación es de gran importancia.

La resistencia eléctrica (R) de un material se define como la oposición al flujo de corriente eléctrica [5]. La ley que enuncia la relación entre corriente y voltaje en una resistencia es la ley de Ohm, la cual nos dice que la corriente es directamente proporcional al voltaje e inversamente proporcional a la resistencia [5].

$$I = \frac{V}{R} \quad [4.5]$$

En donde la I es la corriente, V el voltaje y R es la resistencia.

El valor de la resistencia se obtiene a partir de la pendiente de la gráfica de corriente "I" contra el voltaje "V".

La resistencia depende de la longitud del conductor, lo que hace necesario introducir el término de resistividad ( $\rho$ ) que es el grado de dificultad que encuentran los electrones en su paso, es decir que la resistividad depende del material, y además de la temperatura; si un material tiene alta resistividad se dice que es mal conductor y si es baja, es muy bueno. La fórmula que relaciona la resistencia con la resistividad es:

$$R = \rho \left( \frac{l}{A} \right) \quad [4.6]$$

Además,

$$A = b \cdot t \quad [4.7]$$

Sustituyendo el área en la ecuación de la resistencia y despejando para la resistividad obtenemos,

$$\rho = \frac{R \cdot b \cdot t}{l} \quad [4.8]$$

En donde:

R= Resistencia del material ( $\Omega$ )

$\rho$ = Resistividad ( $\Omega$ -cm)

l= Longitud del conductor (cm)

A= Área transversal del conductor ( $\text{cm}^2$ )

b= Ancho del conductor (cm)

t= Espesor (cm)

Para la medición de la resistividad de una película delgada se utiliza la pintura de plata para crear los contactos, tal y como se muestra en la figura 4.13.

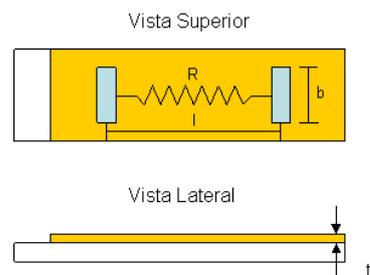


Figura 4.13. Esquema de una película delgada con electrodos de pintura de plata, vista superior y lateral.

Una vez pintados los contactos se procede a la medición de la corriente y voltaje utilizando para esto un multímetro. Después de esto, se gráfica la corriente contra el voltaje y se obtiene la pendiente la cual es equivalente a la resistencia. Ya con el valor de la resistencia y las dimensiones de la muestra es obtenido el valor de la resistividad. Y el valor de la conductancia ( $\sigma$ ), el cual es el grado de conducción de un material, está determinado por el inverso de la resistividad, y esta dada en unidades de  $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

$$\sigma = \rho^{-1} \quad [4.9]$$

### **Fotoconductividad**

La fotoconductividad es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material se vuelve mas conductivo debido a la absorción de radiación electromagnética como lo es la luz visible, ultravioleta o infrarroja. Cuando la luz es absorbida por un material como un semiconductor, se generan pares hueco-electrón y aumenta la conductividad eléctrica del semiconductor. Para que se pueda llevar a cabo la excitación, la luz que incide sobre el semiconductor debe tener la suficiente energía para promover a los electrones a través de la brecha de energía [24].

Las mediciones de fotoconductividad se llevan a cabo mediante la determinación de la conductividad d.c. bajo condiciones de oscuridad y de iluminación.

#### **4.2.6. Efecto Hall**

El efecto Hall consiste en la aparición de un campo eléctrico **E** perpendicular a la dirección de la corriente **I** que atraviesa un

material (conductor o semiconductor) que se encuentra en el seno de un campo magnético  $\mathbf{B}$  perpendicular a dicha corriente [D. Yoshioka, 2002]. Si una material semiconductor de forma rectangular con un ancho  $h$ , un espesor  $d$  y una longitud  $l$  por el que circula una corriente estacionaria  $\mathbf{I}$ , es colocado en el seno de una campo magnético homogéneo  $\mathbf{B}$ , como se muestra en la figura 4.14, los portadores de carga negativa (electrones,  $q=-e$ ) o positiva ( $q=e$ ), que se mueven a una velocidad promedio  $\mathbf{v}$ , sienten la acción de la fuerza magnética o de Lorentz dada por  $\mathbf{F} = q (\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ . Esta fuerza hace que los portadores se desvíen, acumulándose en la región superior o inferior del semiconductor, dependiendo del tipo de conductividad n o p de éste (figura 4.15) y del sentido de  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{B}$  [63].

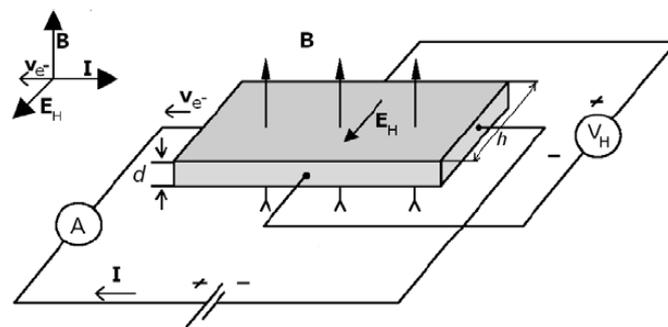


Figura 4.14. Efecto Hall de un Semiconductor tipo n.

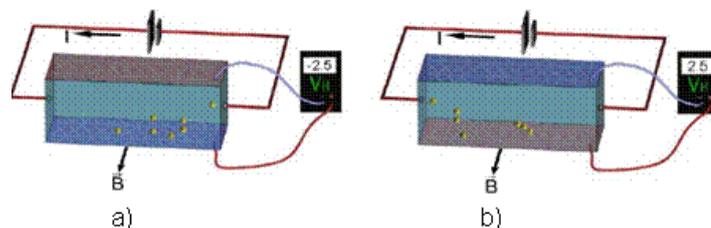


Figura 4.15. a) Semiconductor tipo n. b) Semiconductor tipo p.

La acumulación de portadores en estas regiones genera un campo eléctrico denominado campo Hall  $\mathbf{E}_H$ , que es perpendicular a  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{B}$  y que se opone a que mas portadores se acumulen, alcanzándose el equilibrio para los valores dados de  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{B}$ . Ligada a

$\mathbf{E}_H$  aparece el voltaje Hall,  $\mathbf{V}_H = \mathbf{E}_H \times \mathbf{d}$ , que se puede medir conectando un voltímetro como se muestra en la figura 4.14. Dependiendo de si la lectura del voltímetro es positiva o negativa, y conociendo el sentido de  $\mathbf{B}$  y de la corriente  $\mathbf{I}$  que circula por el circuito proporcionado por la batería, se puede deducir si los portadores de carga en el material semiconductor son las cargas positivas (huecos) o las negativas (electrones). En la figura 4.15 a) los portadores de carga son los electrones y en la 4.15 b) son los huecos [63].

#### 4.2.7. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía UV-Vis permite determinar la absorción de luz de una muestra, entre el intervalo de longitudes de onda de 190 y 900 nm mediante el uso de un espectrofotómetro UV-Vis. Existen dos tipos principales de espectrofotómetros, ambos funcionan bajo la ley de Beer-Lambert, la cual enuncia que la transmitancia (T) es la razón entre la intensidad de luz incidente sobre la muestra y la intensidad de la luz después de que la muestra es atravesada (figura 4.16); del logaritmo de esta razón se obtiene la absorbancia, que es la medida de la capacidad de una material para absorber energía electromagnética en una longitud de onda determinada [50].

$$T = \frac{P}{P_o} \quad [4.10]$$

$$A = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad [4.11]$$

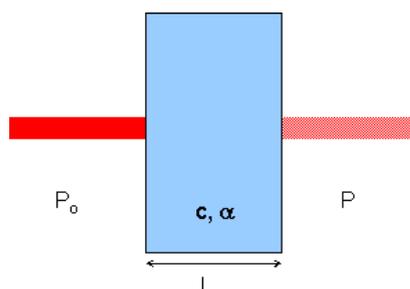


Figura 4.16. Esquema del paso de luz a través de una muestra.

El procedimiento para obtener la absorbancia de un elemento o de una sustancia definida es sencillo mediante el uso de un espectrofotómetro de dos rayos, ya que determina directamente la intensidad de luz que absorbe una muestra, mediante el uso de una referencia en el segundo porta muestras, y ahora con los espectrofotómetros modernos que existen en el mercado, obtenemos automáticamente la gráfica con los valores de absorbancia en las diferentes longitudes de onda de la sustancia.

Para obtener el coeficiente de absorción de un material se utiliza la siguiente relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{100} \left\{ \frac{(100 - R\%)^2}{T\%} + \left[ \left( \frac{(100 - R\%)^2}{2T\%} \right)^2 + R\%^2 \right]^{1/2} \right\} \quad [4.12]$$

En donde:

d = Espesor de la muestra.

R% = Reflectancia.

T% = Transmitancia.

# Capítulo 5

---

## 5. Preparación y Caracterización de Películas Delgadas de $\text{AgSbSe}_2$

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la preparación de las películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$ , además de las técnicas utilizadas para su caracterización.

### 5.1. Trabajo Experimental

#### 5.1.1. Preparación de Películas Delgadas de $\text{AgSbSe}_2$ por Medio de Multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$

Las películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  fueron preparadas mediante el apilamiento de capas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Se}$ , las cuales fueron depositadas por el método de baño químico, y posteriormente se depositó una capa de plata ( $\text{Ag}$ ) por medio de evaporación térmica seguida de un tratamiento térmico en un horno de vacío.

Dentro de los preparativos previos al depósito de las películas por el método de baño químico, se realizó la limpieza de los sustratos; en este caso se utilizaron sustratos de vidrio marca Corning con dimensiones de 72 mm x 25 mm x 1.1 mm. Se lavaron con una mezcla de detergente en polvo y detergente líquido neutro Jalmek disueltos en agua, se enjuagaron con un chorro de agua de la llave y al final se enjuagaron con agua destilada; se procedió a secarlos con una corriente de aire caliente.

### a) Deposición de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$

Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Ag}_2\text{Se}$  fueron depositadas consecutivamente sobre los sustratos de vidrio (previamente limpiados) de la siguiente manera:

**Películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :** Se utilizaron 0.65 g de  $\text{SbCl}_3$  los cuales fueron disueltos en 2.5 ml de acetona utilizando un vaso de precipitado de 100 ml, posteriormente se agregaron 25 ml de una solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1M a  $10^\circ\text{C}$ , seguido por 72.5 ml de agua des-ionizada [39]. Los sustratos de vidrio previamente limpiados fueron colocados horizontalmente en un recipiente de vidrio (figura 5.1) y la solución arriba mencionada fue agregada al recipiente y se mantuvo a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). Después de 3 h de depósito, se formaron películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  las cuales presentaban un color naranja. Una vez secas las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se procedió a aplicar un segundo depósito de 3 h de la misma forma arriba mencionada.

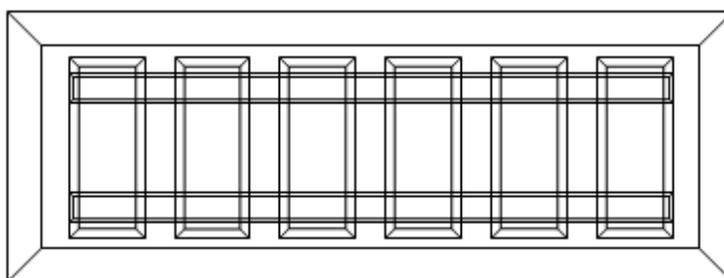


Figura 5.1. Arreglo de sustratos en el recipiente de vidrio.

**Películas delgadas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ :** En este caso, el baño químico fue preparado disolviendo 100 mg de  $\text{AgNO}_3$  en 10 ml de agua des-ionizada utilizando un vaso de precipitado, a esta disolución se le agregaron 2 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluidos en 2 ml de agua des-ionizada, 5 ml de una solución de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  0.1 M y 81 ml de agua des-ionizada [40]. Los sustratos de vidrio recubiertos con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fueron

colocados horizontalmente en el baño del mismo modo que en la figura 5.1. La duración del depósito fue de 1 hr a 25°C. Una vez secas las películas delgadas multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$  se procedió a aplicar un segundo depósito de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  de la misma forma arriba mencionada.

**Películas delgadas de Ag:** Se evaporó en alto vacío ( $2.5 \times 10^{-5}$  torr) alambre de plata con una pureza de 99.999% sobre  $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Vidrio}$ . Se prepararon muestras variando los espesores de Ag a 300 Å, 500 Å, 700 Å y 1000 Å. El espesor de plata fue medido utilizando un monitor de espesor de cristal de cuarzo el cual esta incorporado en la evaporadora térmica.

#### **b) Deposición de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ [12]**

Las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$  se depositaron utilizando la misma metodología del inciso "a".

**Películas delgadas de Se:** En este caso, el baño químico fue preparado utilizando 5 ml de una solución 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$ , la cual fue acidificada a un pH de 4.5 añadiendo 2.2 ml de ácido acético diluido al 50% y al final se le agregó 75 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Los sustratos de vidrio recubiertos con  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}$  fueron colocados verticalmente en un vaso de precipitado de 100 ml, como se muestra en la figura 5.2. La duración del depósito fue de 2 hr a 25°C.

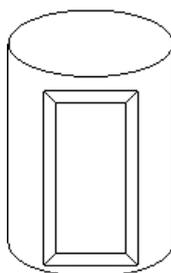


Figura 5.2. Arreglo de sustratos en el vaso de precipitado.

**Películas delgadas de Ag:** Se evaporó en alto vacío ( $2.5 \times 10^{-5}$  torr) alambre de plata con una pureza de 99.999% sobre Se/Ag<sub>2</sub>Se/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Vidrio. Se prepararon muestras variando los espesores de Ag a 300 Å, 500 Å y 1000 Å. El espesor de plata fue medido utilizando un monitor de espesor de cristal de cuarzo el cual esta incorporado en la evaporadora térmica.

### **5.1.2. Tratamiento Térmico de Películas Delgadas de AgSbSe<sub>2</sub>**

Las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Ag fueron calentadas bajo diferentes condiciones, las cuales se muestran a continuación:

- Atmosfera de vacío ( $4 \times 10^{-3}$  Torr) a 350 °C por 1 hora.
- Atmosfera de Argón ( $1 \times 10^1$  Torr) a 350 °C por 1 hora.
- Atmosfera de Nitrógeno (10 Torr) a 350 °C por 1 hora.

Las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Se/Ag fueron calentadas bajo diferentes condiciones, las cuales se muestran a continuación:

- Atmosfera de vacío ( $4 \times 10^{-3}$  Torr) a 350 °C por 1 hora.
- Atmosfera de vacío ( $4 \times 10^{-3}$  Torr) a 300 °C por 2 horas.
- Atmosfera de Argón (10 Torr) a 300 °C por 2 horas.

### **5.1.3. Caracterización de Películas Delgadas de AgSbSe<sub>2</sub>**

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando tres difractómetros:

1. Siemens D5000, el rango de escaneo fue de  $2\theta$  de 10° a 70° utilizando la radiación del CuK $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54056$  Å).

2. Rigaku D-Max, el rango de escaneo fue de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  utilizando la radiación del  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y ángulos  $\theta$  fijos de  $0.2^\circ$  y  $1^\circ$ .
3. RIGAKU Mini Flex II. el rango de escaneo fue de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  utilizando la radiación del  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

Los estudios morfológicos fueron hechos mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (JEOL JSM 6510 LV), el análisis elemental fue hecho usando un detector EDAX incorporado al SEM. La absorbancia de las películas fue medida usando un Espectrofotómetro marca PerkinElmer UV-VIS. Las mediciones eléctricas fueron realizadas usando un medidor de corriente/voltaje marca Keithley 6487. Los contactos usados fueron 2 electrodos planos los cuales fueron pintados usando pintura de plata, esto con la finalidad de realizar las mediciones de conductividad dc; para las mediciones de fotoconductividad se utilizó una lámpara de halógeno de tungsteno con una intensidad de  $870 \text{ W/m}^2$ . La concentración de los acarreadores de carga fue estimada usando un Sistema de Efecto Hall (ECOPIA) en una configuración de electrodos en cuatro puntos.

## **5.2. Discusión de Resultados**

### **5.2.1. Análisis de Difracción de Rayos X**

En la tabla 5.1 se muestran las condiciones de síntesis de las películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  preparadas a partir de las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ .

Muestra	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Ag (Å)				Tratamiento Térmico 350°C por 1 hr		
			300	500	700	1000	N <sub>2</sub>	Ar	Vacío
A	✓	✓	✓						✓
B	✓	✓		✓					✓
C	✓	✓			✓				✓
D	✓	✓				✓			✓
E	✓	✓	✓				✓		
F	✓	✓		✓			✓		
G	✓	✓			✓		✓		
H	✓	✓				✓	✓		
I	✓	✓	✓					✓	
J	✓	✓		✓				✓	
K	✓	✓			✓			✓	
L	✓	✓				✓		✓	

Tabla 5.1. Condiciones de preparación de las Películas Delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Ag.

En la tabla 5.2 se muestran las condiciones de síntesis de las películas delgadas de AgSbSe<sub>2</sub> preparadas a partir de las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Se/Ag.

Muestra	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> Se	Se	Ag (Å)			Tratamiento Térmico				
				300	500	1000	Vacío	Ar	Temperatura °C	Tiempo hr	
M	✓	✓	✓	✓			✓			350	1
N	✓	✓	✓			✓	✓			350	1
O	✓	✓	✓	✓			✓			300	2
P	✓	✓	✓		✓		✓			300	2
Q	✓	✓	✓		✓			✓		300	2

Tabla 5.2. Condiciones de preparación de las Películas Delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Se/Ag.

En las figuras 5.3 a 5.5 se muestran los patrones de difracción para las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Ag, esto es para las muestras de la A a la L.

En la figura 5.3 se muestran los patrones de difracción de las multicapas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>Se/Ag para las muestras A (300 Å de Ag), B (500 Å de Ag), C (700 Å de Ag) y D (1000 Å de Ag), a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de vacío.

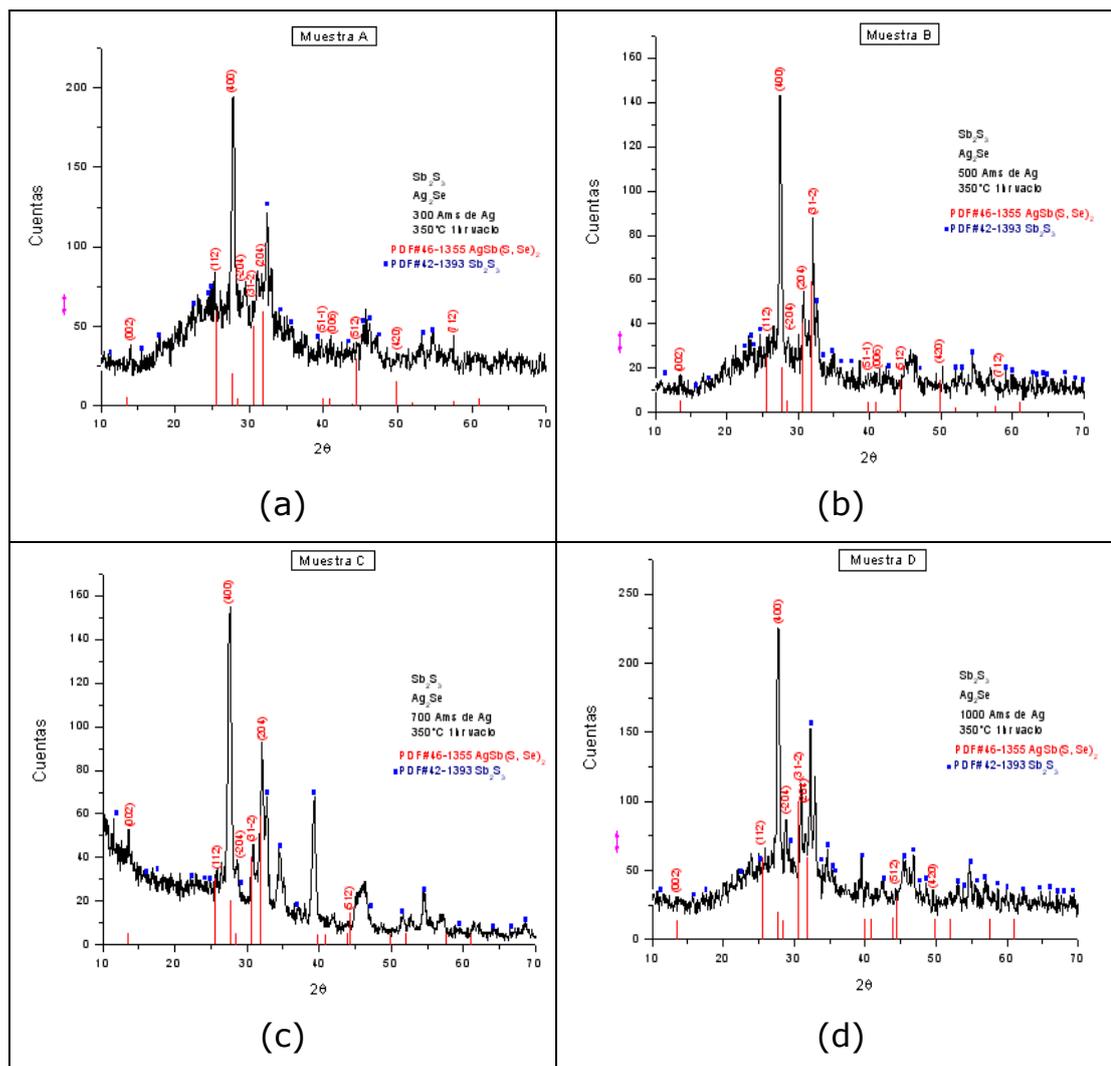


Figura 5.3. Patrones de Difracción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  horneado a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de vacío. (a) 300 Å de Ag, (b) 500 Å de Ag, (c) 700 Å de Ag y (d) 1000 Å de Ag.

En la figura 5.3 se observa que las muestras A, B, C y D consisten de las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo a los patrones estándar PDF#46-1355 y PDF#42-1393, respectivamente. La estructura en el caso de la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  es monoclinica y en el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es ortorrómbica. Conforme se incrementa el contenido de plata de 300 a 1000 Å aumenta la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  y disminuye la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

En la figura 5.4 se muestran los patrones de difracción de las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  para las muestras E (300 Å de Ag),

F (500 Å de Ag), G (700 Å de Ag) y H (1000 Å de Ag), a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de Nitrógeno.

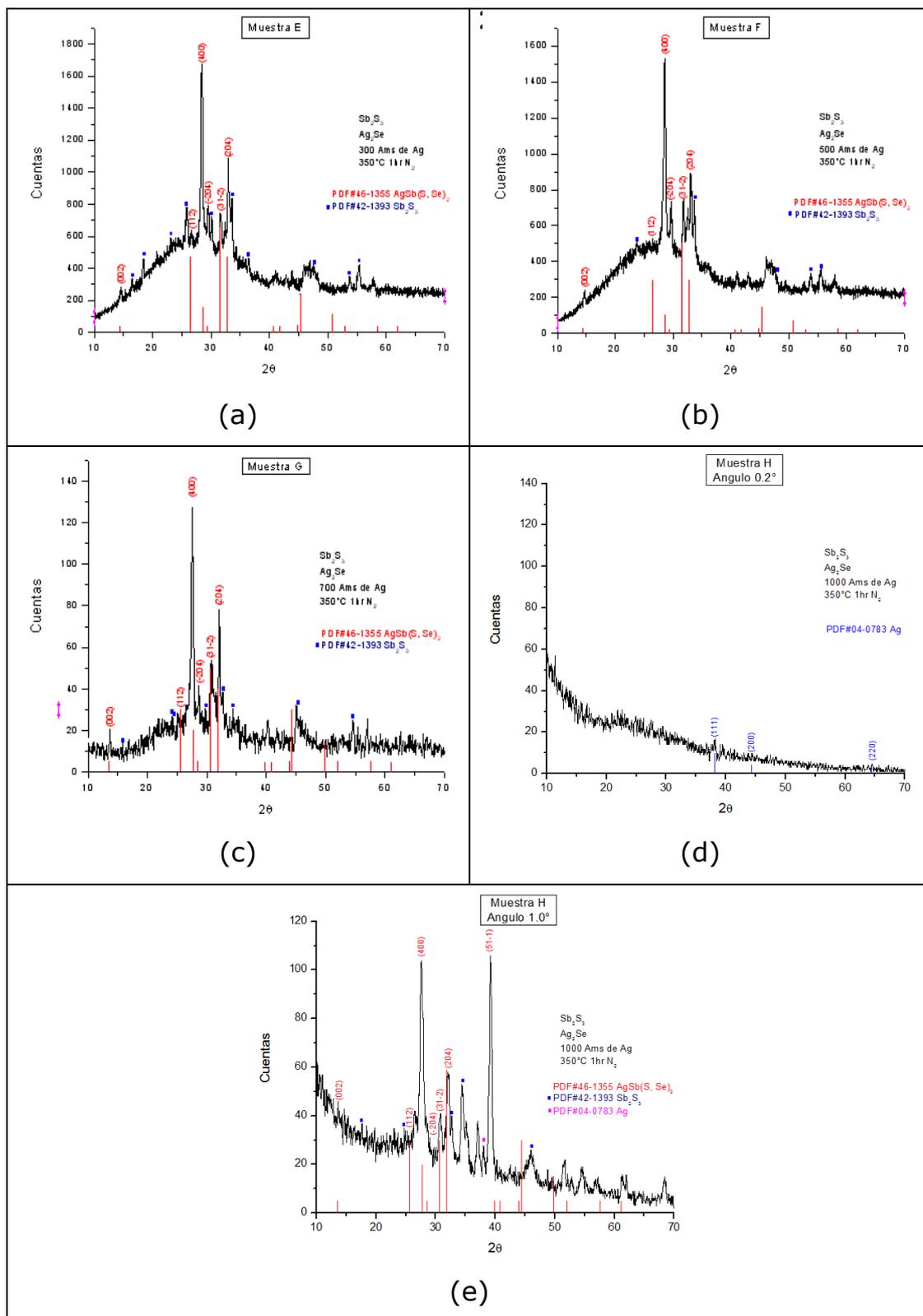


Figura 5.4. Patrones de Difracción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  horneado a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de Nitrógeno. (a) 300 Å de Ag, (b) 500 Å de Ag, (c) 700 Å de Ag, (d) 1000 Å de Ag con un ángulo de  $0.2^\circ$  y (e) 1000 Å de Ag con un ángulo de  $1.0^\circ$ .

En la figura 5.4 se observa que las muestras E, F y G consisten de las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo a los patrones estándar PDF#46-1355 y PDF#42-1393, respectivamente. La estructura en el caso de la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  es monocónica y en el caso del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es ortorrómbica. En el caso de la muestra H, para un ángulo rasante de  $0.2^\circ$ , se observa que la superficie consiste de Ag, cuando se incrementa el ángulo a  $1.0^\circ$  se obtienen las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y Ag. Se observa que aunque el contenido de plata se incrementa desde  $300 \text{ \AA}$  hasta  $1000 \text{ \AA}$  las fases obtenidas son las mismas, sin embargo se observa un decremento en la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Además, se observa que la atmósfera de tratamiento térmico no tiene efecto en la formación de fase, ya que en atmósferas de vacío y nitrógeno se obtuvieron las mismas fases.

En la figura 5.5 se muestran los patrones de difracción de las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  para las muestras I ( $300 \text{ \AA}$  de Ag), J ( $500 \text{ \AA}$  de Ag), K ( $700 \text{ \AA}$  de Ag) y L ( $1000 \text{ \AA}$  de Ag), a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  por una hora en una atmósfera de Argón.

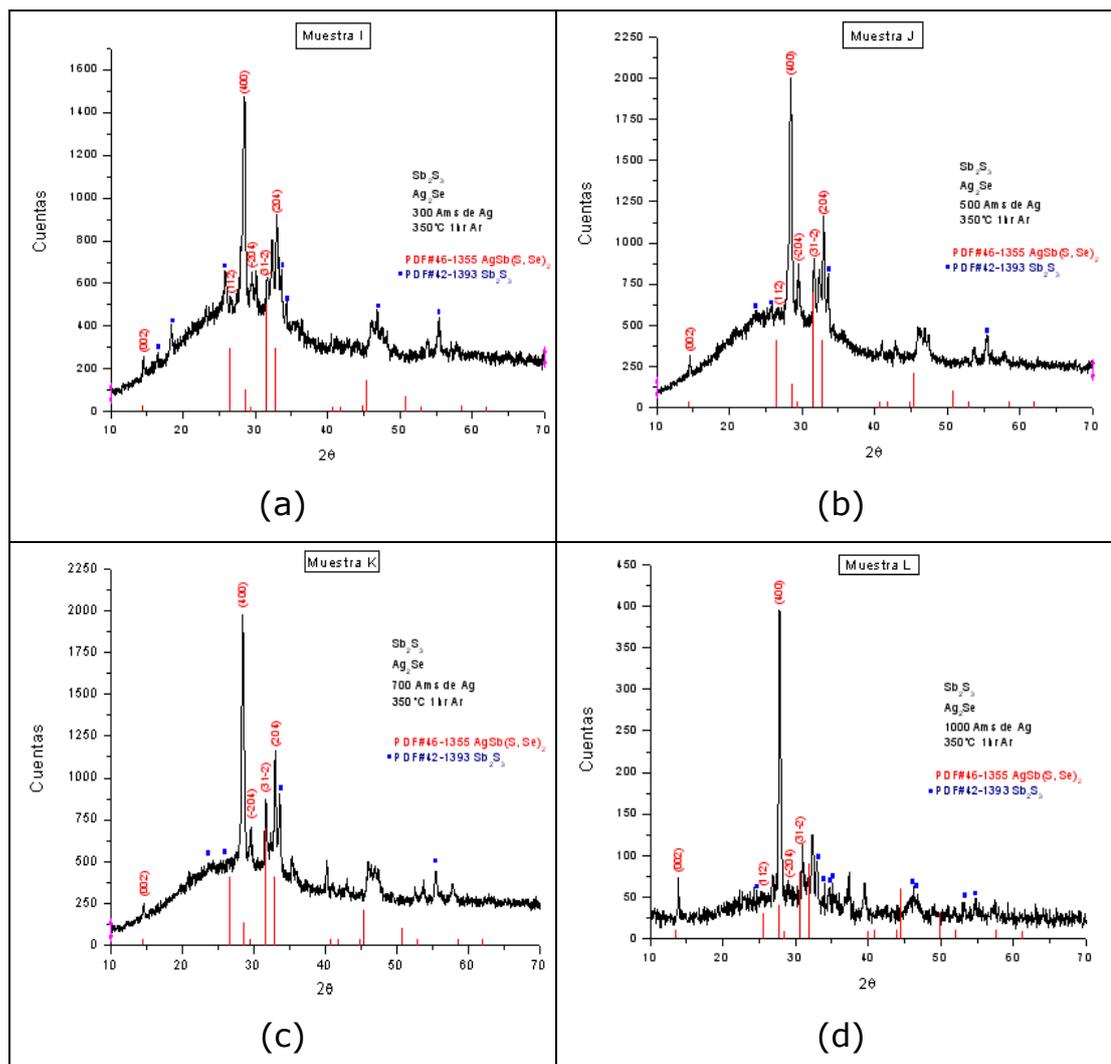


Figura 5.5. Patrones de Difracción de  $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag$  horneado a  $350^\circ C$  por 1 hora en atmósfera de Argón. (a) 300 Å de Ag, (b) 500 Å de Ag, (c) 700 Å de Ag y (d) 1000 Å de Ag.

En la figura 5.5 se observa que las muestras I, J, K y L consisten de las fases  $AgSb(S, Se)_2$  y  $Sb_2S_3$  de acuerdo a los patrones estándar PDF#46-1355 y PDF#42-1393, respectivamente. La estructura en el caso de la fase  $AgSb(S, Se)_2$  es monoclinica y en el caso del  $Sb_2S_3$  es ortorrómbica. Se observa que aunque el contenido de plata se incrementa de 300 Å hasta 1000 Å las fases obtenidas son las mismas, sin embargo se observa un decremento en la fase  $Sb_2S_3$ . Además, se observa que la atmósfera de tratamiento térmico no tiene efecto en la formación de fase, ya que en atmósferas de vacío, nitrógeno y argón se obtuvieron las mismas fases.

En las figuras 5.6 a la 5.7 se muestran los patrones de difracción para las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ .

En la figura 5.6 se muestra el patrón de difracción de la muestras M (300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr), N (1000 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr), O (300 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2 hr), P (500 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2 hr).

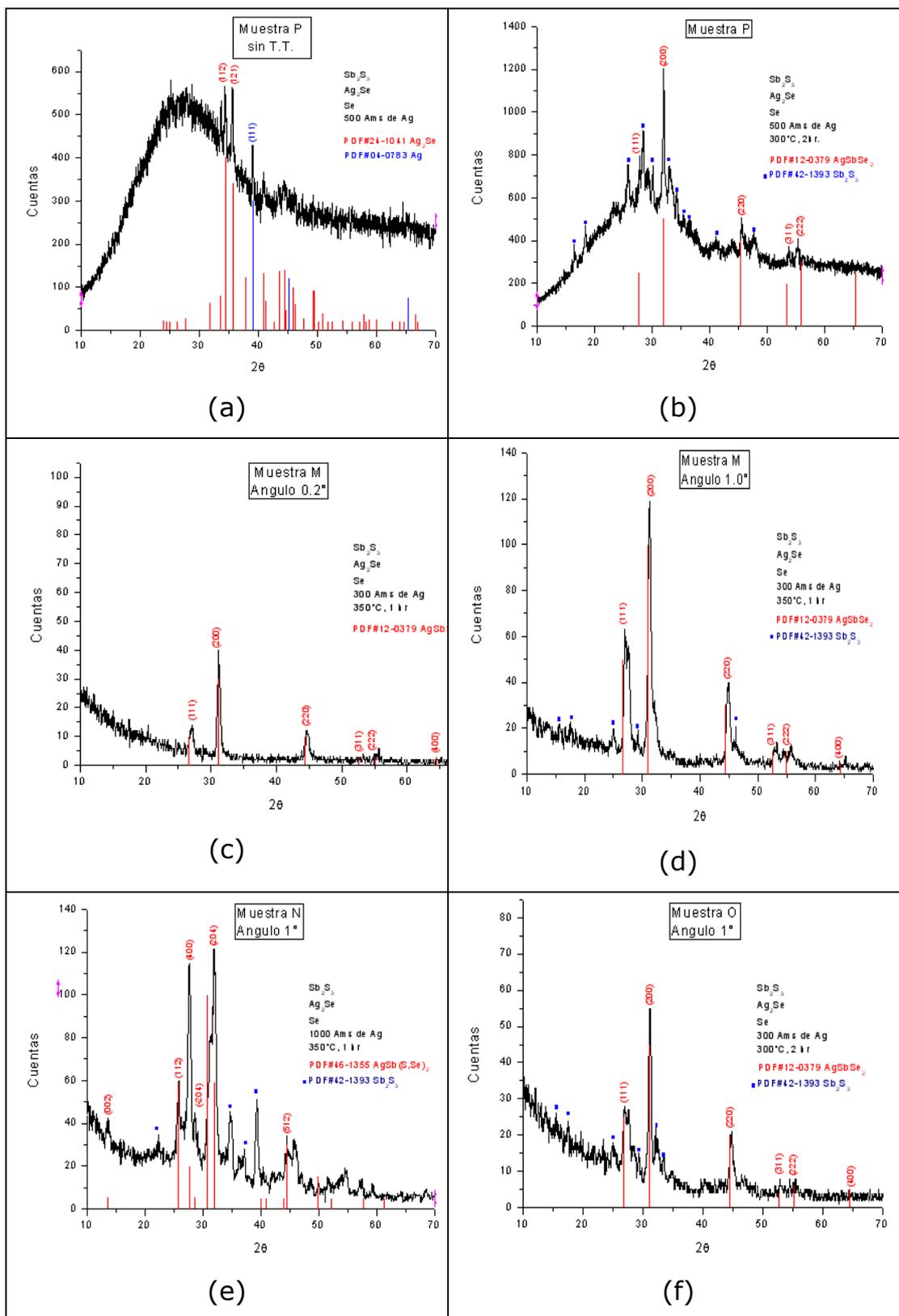


Figura 5.6. Patrones de Difracción de la Muestras (a) P sin tratamiento térmico, (b) P con tratamiento térmico, (c) M con un ángulo de 0.2°, (d) M con un ángulo de 1.0°, (e) N con un ángulo de 1.0° y (f) O con un ángulo de 1.0°.

En la figura 5.6 (a) muestra P ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 500Å de Ag) se observa que las películas delgadas de  $\text{Ag}_2\text{Se}$  y de Ag cristalizan al momento de ser depositadas, esto de acuerdo con los patrones estándar de difracción PDF#24-1041 y PDF# 04-0783 respectivamente, sin embargo las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y el Se son amorfas. Se ha reportado que las películas delgadas de Se al ser depositadas son amorfas, por lo que los picos en el patrón de difracción están ausentes [39]. En la figura 5.6 (b) muestra P se observa que al aplicar un tratamiento térmico a 300 °C por 2 horas en vacío se forma la fase  $\text{AgSbSe}_2$  además de la fase  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , esto de acuerdo con los patrones de difracción PDF#12-0379 y PDF#42-1393 respectivamente.

En la figura 5.6 (c) se muestra que para la muestra M ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 300Å de Ag, 350°C por 1h en vacío) a un ángulo de 0.2° se obtiene la fase cúbica  $\text{AgSbSe}_2$  de acuerdo con el patrón estándar PDF#12-0379. Aumentando el ángulo a 1° para la muestra M figura 5.6 (d) se obtiene la misma fase además de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo al patrón estándar PDF#42-1393. Hay que resaltar que el selenio tiene un efecto muy importante en la formación de la fase  $\text{AgSbSe}_2$ , ya que para las multicapas sin selenio no fue posible obtener esta fase.

En la figura 5.6 (e) muestra N ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 1000Å de Ag, 350°C por 1h en vacío) se observa que incrementando la cantidad de plata a 1000 Å se forma la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  en lugar de la  $\text{AgSbSe}_2$ , como en el caso de la muestra M (300 Å de Ag). Esto nos indica que la cantidad de plata juega un papel muy importante, ya que si se agrega en exceso no se obtiene la fase deseada  $\text{AgSbSe}_2$ .

En la figura 5.6 (f) muestra O ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 300 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2 hr) se observa que se obtiene la fase  $\text{AgSbSe}_2$  de acuerdo con el patrón estándar PDF#12-0379.

En la figura 5.7 se muestra el patrón de difracción de la muestra Q (500 Å de Ag, 300 °C, Argón, 2 hr).

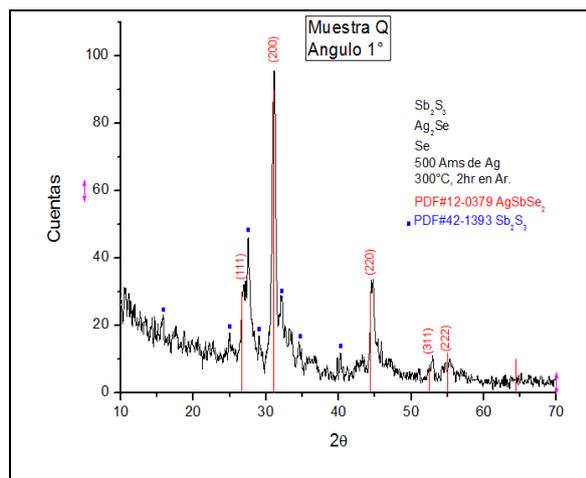


Figura 5.7. Patrón de Difracción de la Muestra Q a un ángulo de 1°.

En la figura 5.7 muestra Q se observa que se forman las fases  $\text{AgSbSe}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo con los patrones estándar de difracción PDF#12-0379 y PDF#42-1393 respectivamente.

En todos los patrones de difracción de las películas multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  se forman las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  además del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que quedó sin reaccionar y cristalizó. En cambio, para las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  se obtuvieron las fases  $\text{AgSbSe}_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , excepto para la muestra N, con 1000 Å de Ag, para la cual se obtuvieron las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Por lo tanto, el Se tiene una gran influencia en la formación de la fase  $\text{AgSbSe}_2$  esto dependiendo también del espesor de Ag, encontrándose que para espesores de Ag mayores a 500 Å de Ag ya no se obtenía la fase deseada.

El tamaño de cristal fue calculado utilizando la relación de Sherrer, ecuación [4.2]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

A partir del difractograma de determinaron los valores de  $\theta$  y  $\beta$ , como se muestra en la figura 5.8 para la muestra Q.

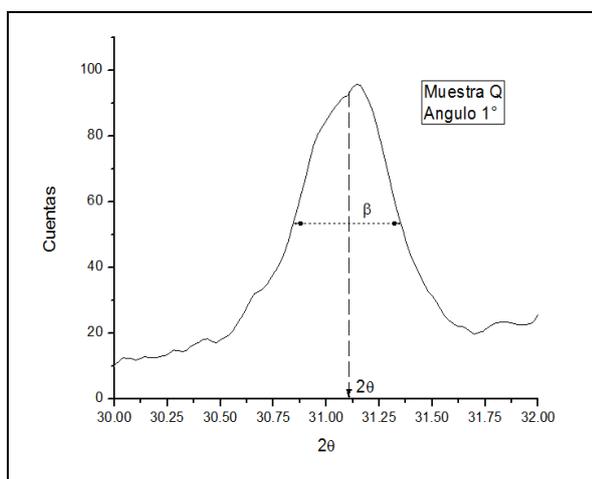


Figura 5.8. Cálculo del tamaño de cristal a partir del Difractograma, Muestra Q.

Esto se hizo para todas las muestras y en la tabla 5.3 se muestran los resultados.

Muestra	$\beta$	$\lambda$	$2\theta$	$\theta$	D (nm)
A	0.33	1.54056	27.87	13.94	25
B	0.30	1.54056	27.51	13.75	27
C	0.39	1.54056	27.58	13.79	21
D	0.38	1.54056	27.76	13.88	22
E	0.29	1.54056	28.42	14.21	28
F	0.31	1.54056	28.55	14.27	27
G	0.29	1.54056	27.55	13.78	28
H	0.44	1.54184	39.23	19.62	19
I	0.35	1.54056	28.45	14.23	24
J	0.30	1.54056	28.42	14.21	27
K	0.30	1.54056	28.40	14.20	27
L	0.25	1.54056	27.83	13.92	33
M	0.44	1.54184	31.25	15.63	19
N	0.41	1.54184	31.86	15.93	20
O	0.37	1.54184	31.11	15.56	22
P	0.17	1.54056	31.94	15.97	47
Q	0.41	1.54184	31.10	15.55	20

Tabla 5.3. Tamaño de cristal de las muestras.

## 5.2.2. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 5.9 se muestran las micrografías para la muestra A ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr) utilizando electrones secundarios.

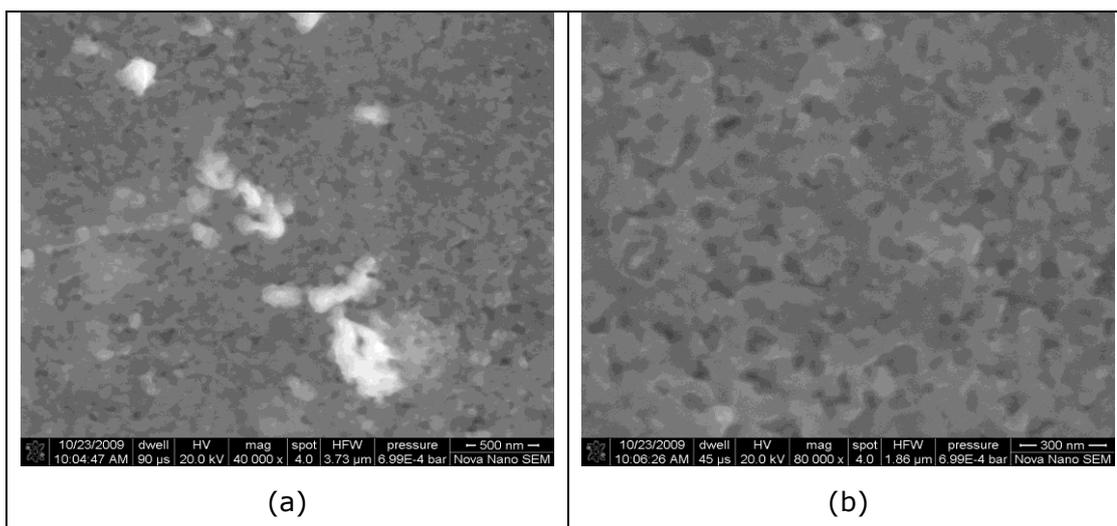


Figura 5.9. Micrografías de SEM para la muestra A, (a) 40,000 X, (b) 80,000 X.

En las micrografías de la figura 5.9 se observa una estructura compacta, sin porosidad y uniforme con las fronteras de granos bien definidas, las fases presentes son  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X.

En la figura 5.10 se muestra la micrografía de la muestra A ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr) montada transversalmente utilizando electrones retro-dispersados, además de un análisis de EDAX.

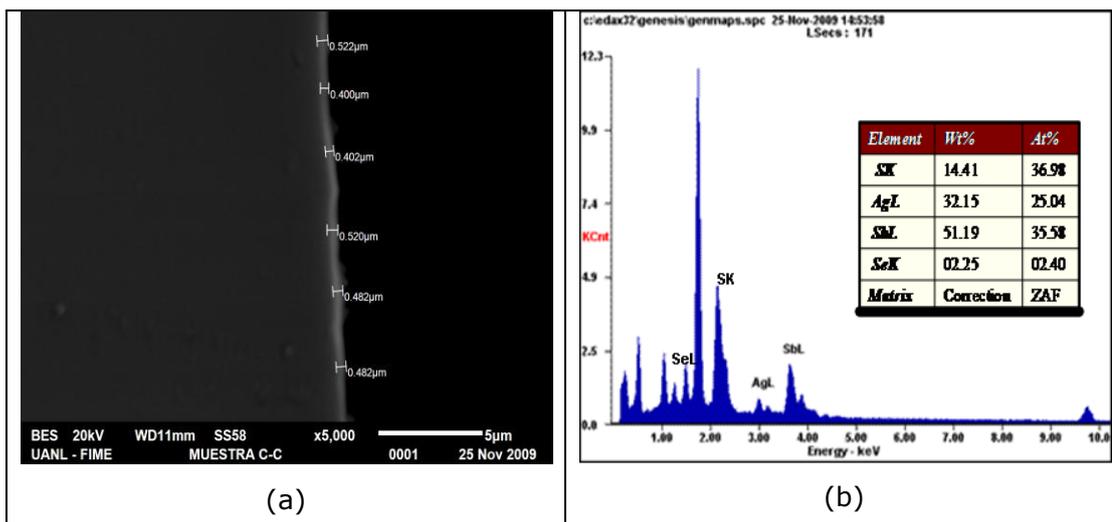


Figura 5.10. (a) Micrografía de SEM en sección transversal para la muestra A, (b) EDAX de la sección de toma de mediciones de espesor.

A partir de la micrografía de la figura 5.10 se determinó el espesor de la película delgada de la muestra A fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ , el espesor es la parte más brillante o blanca. Para corroborar que la parte más brillante era en efecto la película delgada se realizó un análisis de EDAX sobre esta sección, teniendo como resultado la aparición de los elementos Ag, Sb, Se y S, por lo que esta sección es en efecto la película delgada de la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ . Se determinó el espesor y este fue de 470 nm.

En la figura 5.11 se muestra la micrografía de la muestra B ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 500 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr) montada transversalmente utilizando electrones retro-dispersados, además de un análisis de EDAX.

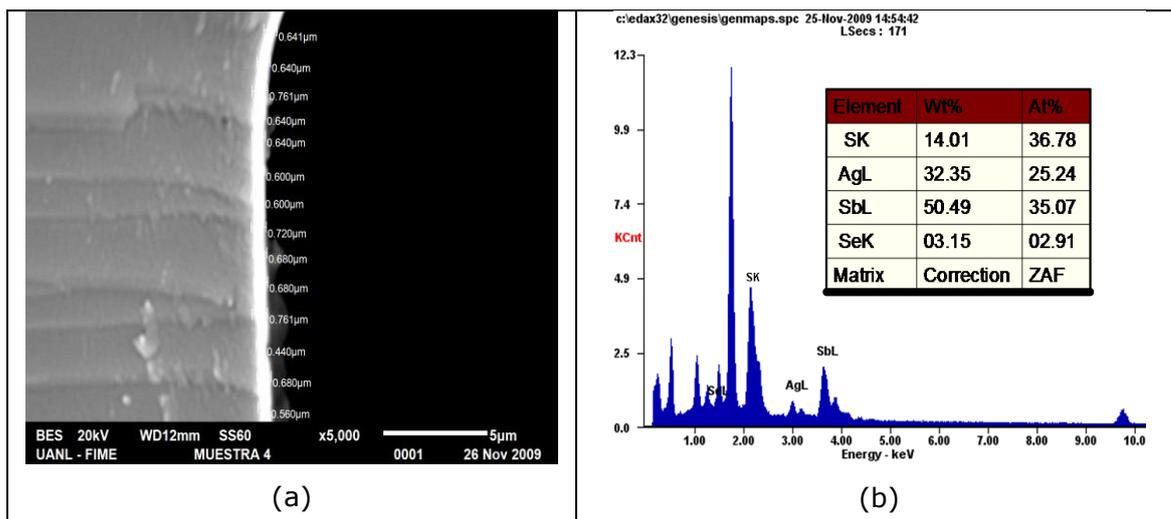


Figura 5.11. (a) Micrografía de SEM en sección transversal para la muestra B, (b) EDAX de la sección de toma de mediciones de espesor.

A partir de la micrografía de la figura 5.11 se determinó el espesor de la película delgada de la muestra B, este fue de 660 nm.

En la figura 5.12 se muestran las micrografías para la muestra L ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 1000 Å de Ag, 350 °C, Argón, 1 hr) utilizando electrones secundarios.

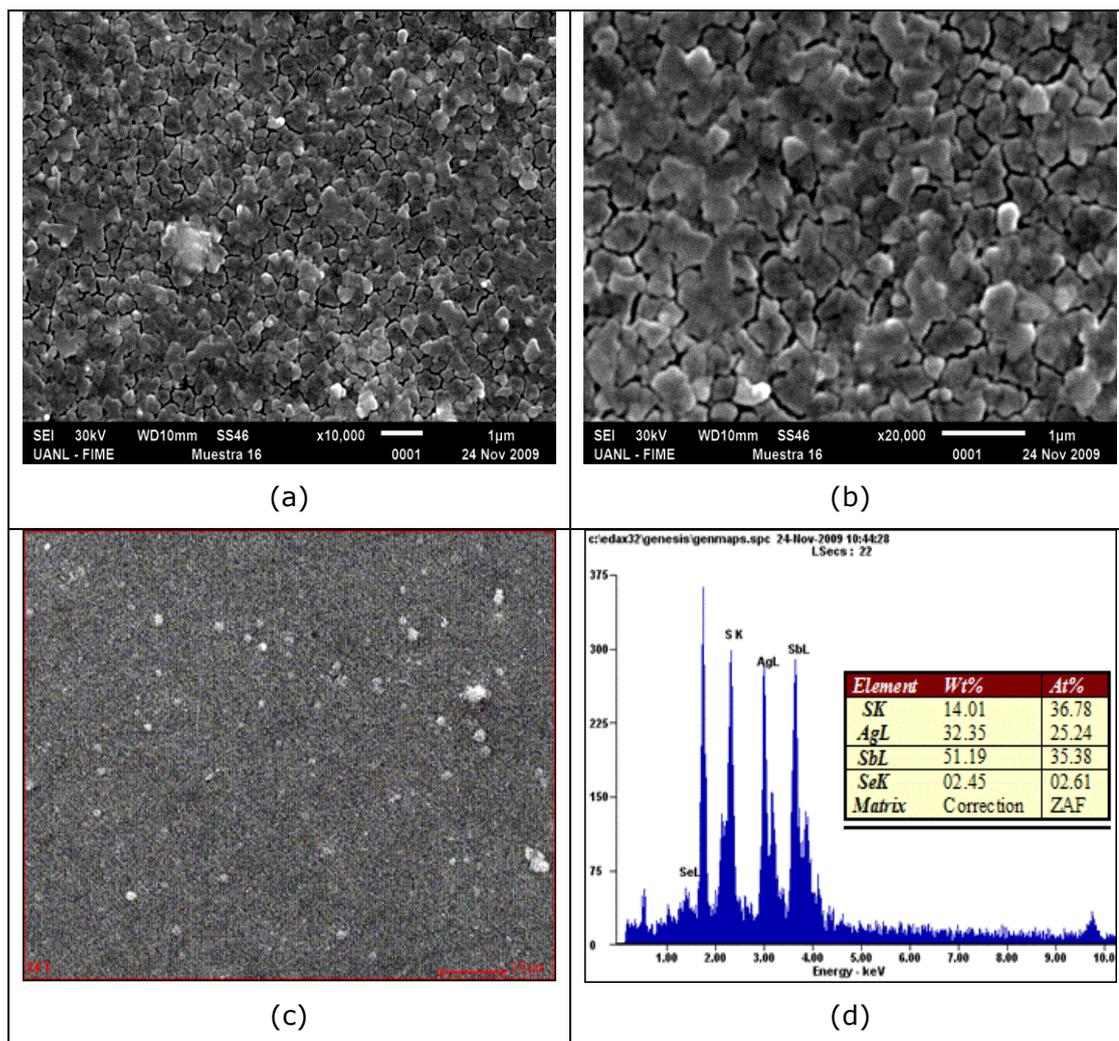


Figura 5.12. (a) Micrografía de SEM para la muestra L (10,000x) ( $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag$ , 1000 Å de Ag, 350 °C, Argón, 1 hr), (b) Micrografía de SEM para la muestra L (20,000x), (c) Área de análisis de EDAX, (d) Análisis de EDAX.

En las micrografías de la figura 5.12 (a) y (b) se observa una estructura compacta, sin porosidad y con una morfología de hojuelas interconectadas. En el inciso (c) se muestra el área sobre la que se realizó el análisis de EDAX. En el inciso (d) se muestra que la película delgada tiene los elementos Se, S, Ag y Sb. El Selenio se encuentra en una cantidad muy pequeña ya que esta muestra se preparó a partir de multicapas de  $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag$ .

En la figura 5.13 se muestran las micrografías para la muestra M ( $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag/Se$ , 300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr) utilizando electrones secundarios, además de un análisis de EDAX.

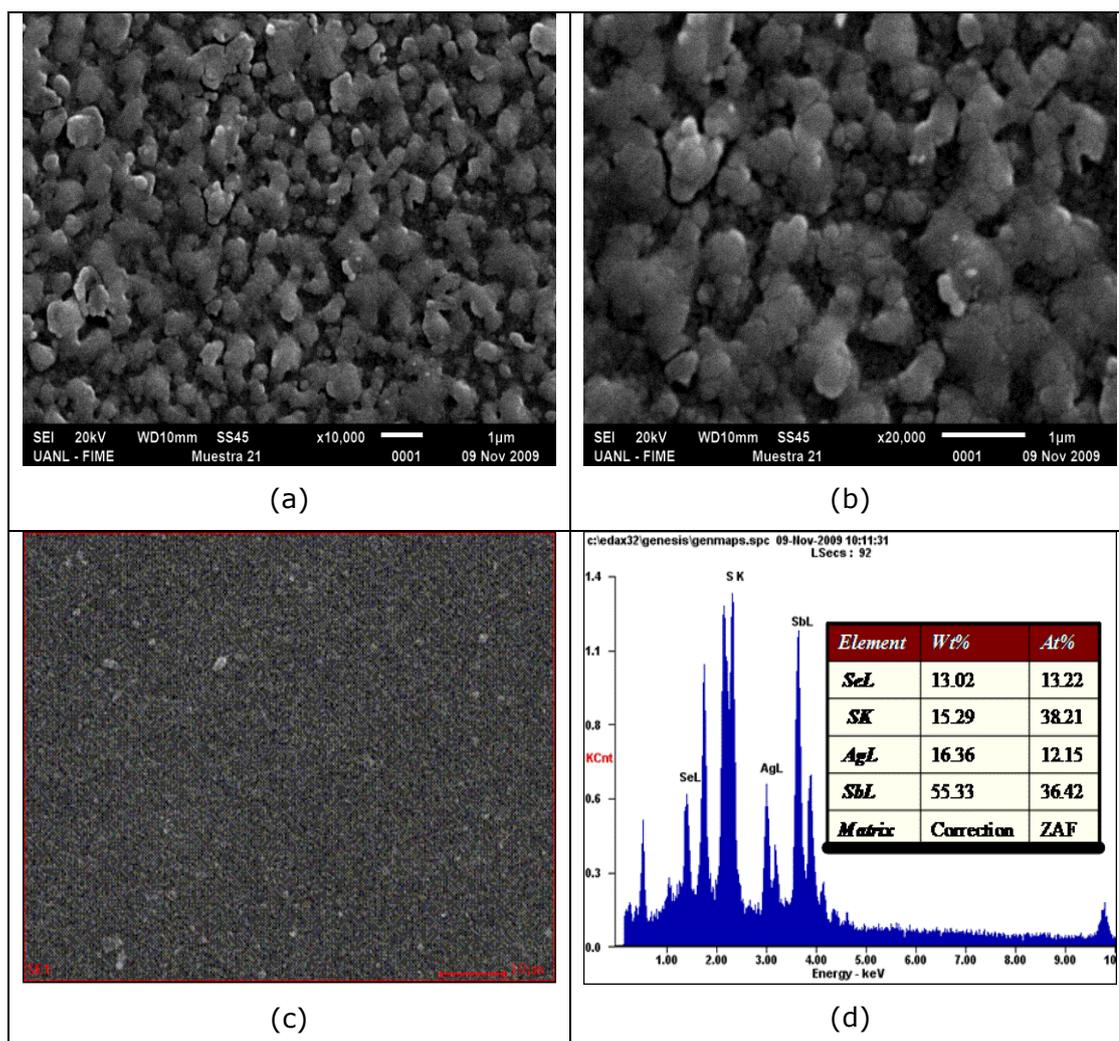


Figura 5.13. Micrografías de SEM para la muestra M, (a) 10,000 X, (b) 20,000 X, (c) Área de análisis de EDAX, (d) Análisis de EDAX.

En las micrografías de la figura 5.13 (a) y (b) se observa una estructura más compacta pero con una morfología indistinguible, sin porosidad y uniforme con las fronteras de granos bien definidas. En el inciso (d) se muestra un incremento en la cantidad de selenio, lo cual concuerda ya que esta muestra fue preparada a partir de multicapas de  $Sb_2S_3/Ag_2Se/Se/Ag$ .

En la figura 5.14 se muestran las micrografías para la muestra P ( $Sb_2S_3/Ag_2Se/Se/Ag$ , 500 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2 hrs) utilizando electrones secundarios.

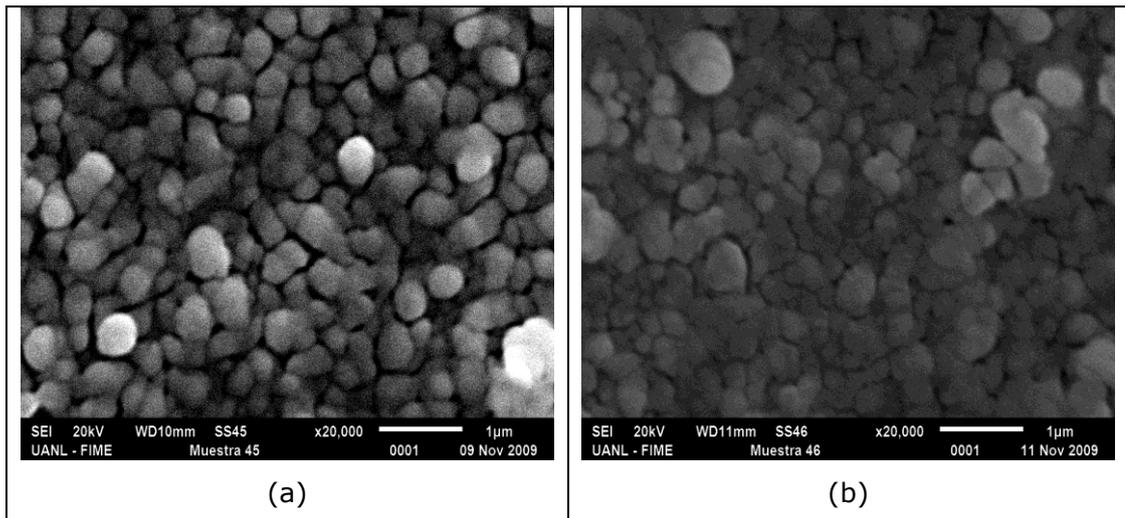


Figura 5.14. Micrográficas de SEM para la muestra P, (a) Sin tratamiento Térmico, (b) Con Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 horas en vacío.

En la figura 5.14 inciso (a) se muestra que el tipo de microestructura es esférica, sin fronteras de grano definidas y no se observa que este compacta. En el inciso (b) se muestra que después del tratamiento térmico la estructura se compacta, no tiene poros y las fronteras de grano están definidas.

En la figura 5.15 se muestran las micrográficas para la muestra Q ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 500 Å de Ag, 300 °C, Argón, 2 hrs) utilizando electrones secundarios.

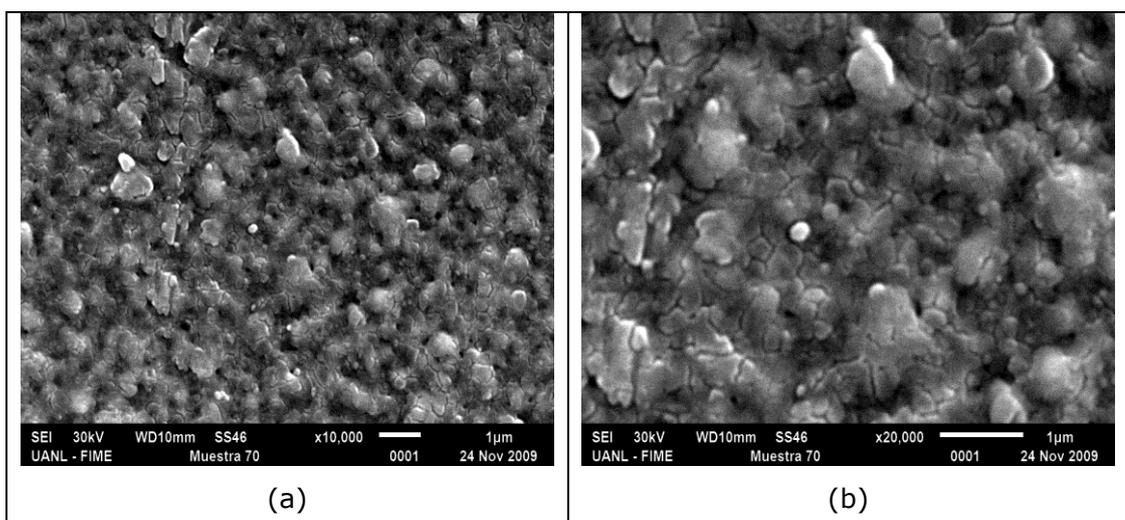


Figura 5.15. Micrográficas de SEM para la muestra Q, (a) 10,000 X, (b) 20,000 X.

En las micrografías de la figura 5.15 (a) y (b) se observa una estructura compacta tipo esférica, sin porosidad y uniforme con las fronteras de granos bien definidas.

En la tabla 5.4 se muestran los espesores medidos por SEM para las muestras.

Muestra	Espesor (nm)
A	470
B	660
C	850
D	1000
E	470
F	660
G	850
H	1000
I	470
J	660
K	850
L	1000
M	560
N	690
O	560
P	1090
Q	1090

Tabla 5.4. Espesores de las muestras.

### 5.2.3. Análisis de Auger

En la figura 5.16 se muestra el espectro del análisis elemental por Auger para la muestra M ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr). La energía cinética para la Ag es 81 y 359 eV, para el Sb es 392, 458 y 494 eV y para el Se es 157 eV.

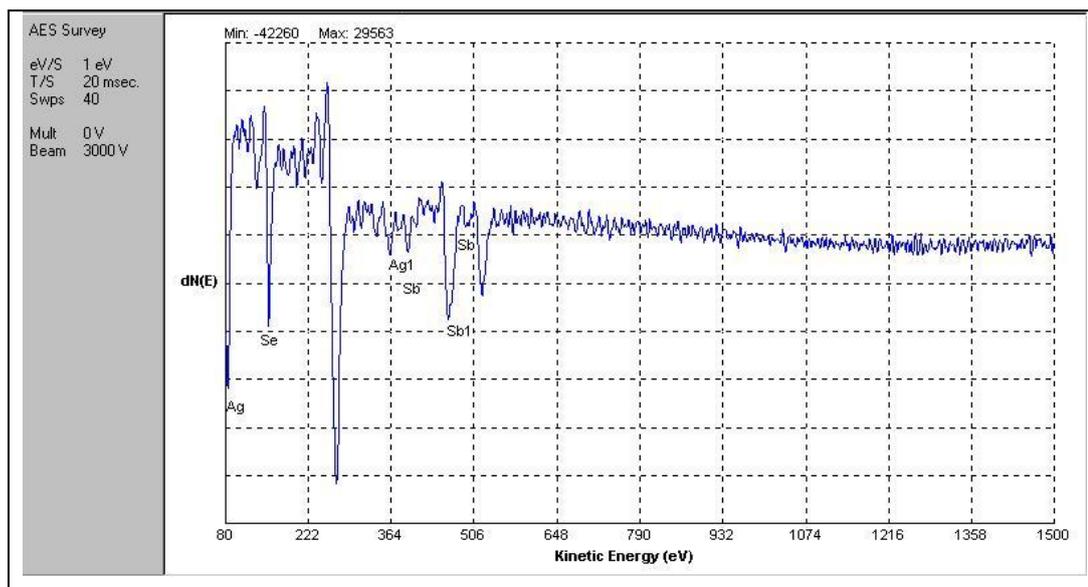


Figura 5.16. Espectros de AES para la muestra M.

En el espectro de espectroscopía electrónica de Auger de la figura 5.16 es evidente la presencia de Sb, Ag y Se en la muestra, lo cual concuerda con los resultados de rayos X, ya que para esta muestra en la superficie se encuentra la fase  $\text{AgSbSe}_2$ .

#### 5.2.4. Análisis de Espectroscopia Ultravioleta-Visible

En la figura 5.17 se muestran las curvas del espectro de absorbancia óptica además de la evaluación de las brechas de energía para las películas delgadas de  $\text{AgSb(S, Se)}_2$  formadas a  $350^\circ\text{C}$  en una atmósfera de vacío para diferentes espesores de plata. A (300 Å de Ag), B (500 Å de Ag), C (700 Å de Ag) y D (1000 Å de Ag).

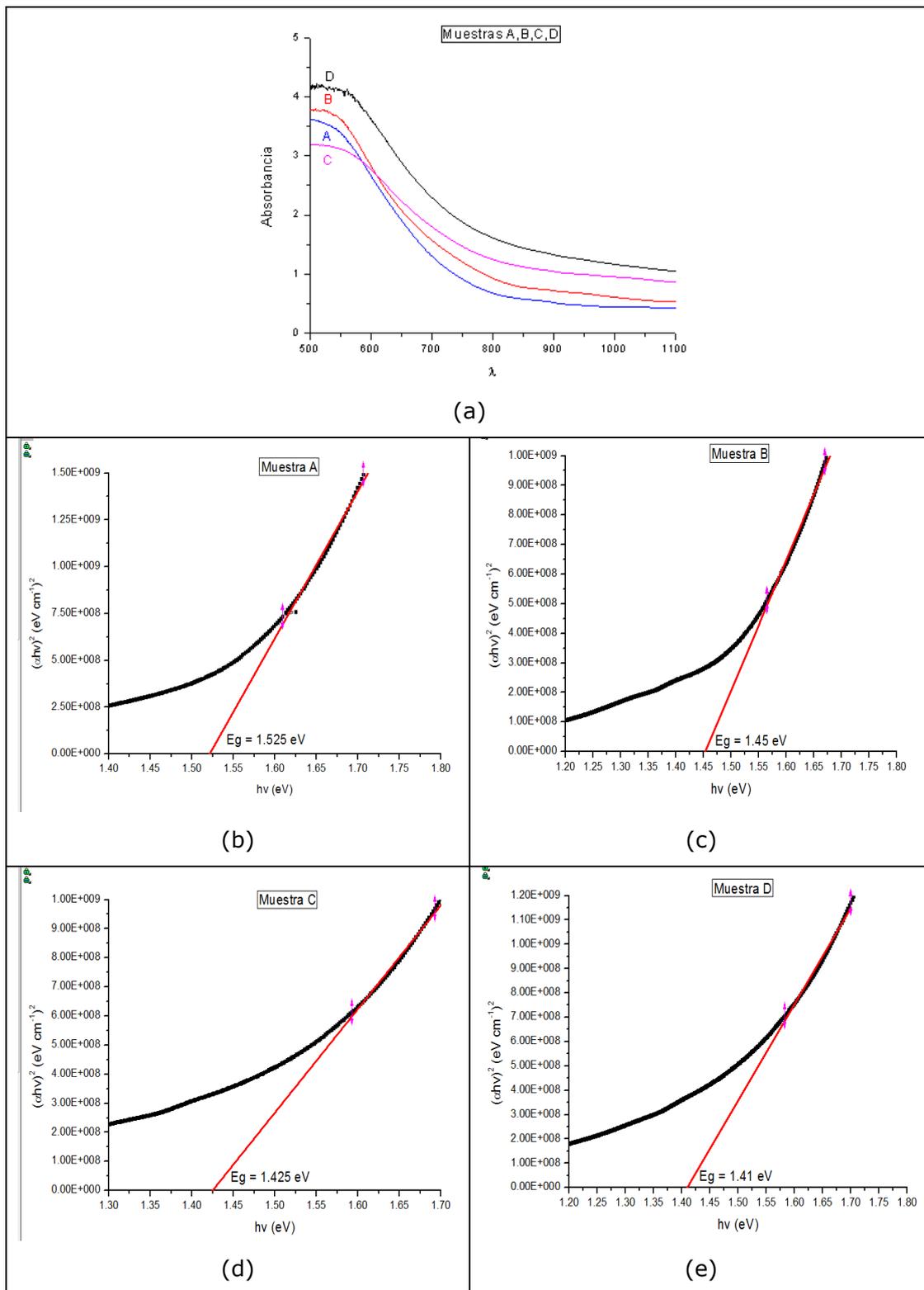


Figura 5.17. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras A, B, C y D. (b) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra A. (c) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra B. (d) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra C. (e) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra D.

En la figura 5.17 (a) se puede observar que la muestra D es la que presenta una mayor absorción. Las muestras A y B presentan un espectro de absorbancia similar, sin embargo la muestra B presenta una mayor absorbancia. La muestra C es la que presentó menor absorbancia.

La brecha de energía de las películas delgadas fue determinada usando la relación empírica:

$$\alpha(h\nu)^n = (h\nu - E_g)^2 \quad [5.1]$$

Donde:

$E_g$  = Brecha de energía [eV].

$n$  = Puede tomar valores de 2, 1/2, 2/3 para brecha directa permitida, indirecta permitida y transición directa prohibida respectivamente.

$h$  = Constante de Planck  $4.135 \times 10^{-15}$  [eV].

$\alpha$  = Es el coeficiente de absorción [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$$\alpha = \frac{A}{\lambda} \quad [5.2]$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad [5.3]$$

Donde:

$A$  = Absorbancia

$\lambda$  = Longitud de onda correspondiente al nivel de absorbancia [cm].

$c$  = Velocidad de la luz [cm/s].

$\nu$  = Frecuencia de los fotones de luz [1/s].

En la figura 5.17 (b), (c), (d), (e) se muestran los valores de las brechas de energía, como se puede observar la brecha de energía disminuye conforme se incrementa el espesor de plata, de

300 Å para la muestra A ( $E_g = 1.525$  eV) hasta 1000 Å para la muestra D ( $E_g = 1.41$  eV). El valor de  $n$  que mejor se ajustó fue el de 2 para las muestras A, B, C, y D, por lo que estas muestras son de brecha directa permitida.

En la figura 5.18 se muestran las curvas del espectro de absorbancia óptica además de la evaluación de las brechas de energía para las películas delgadas de  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  formadas a  $350^\circ\text{C}$  en una atmósfera de nitrógeno para diferentes espesores de plata. E (300 Å de Ag), F (500 Å de Ag), G (700 Å de Ag) y H (1000 Å de Ag).

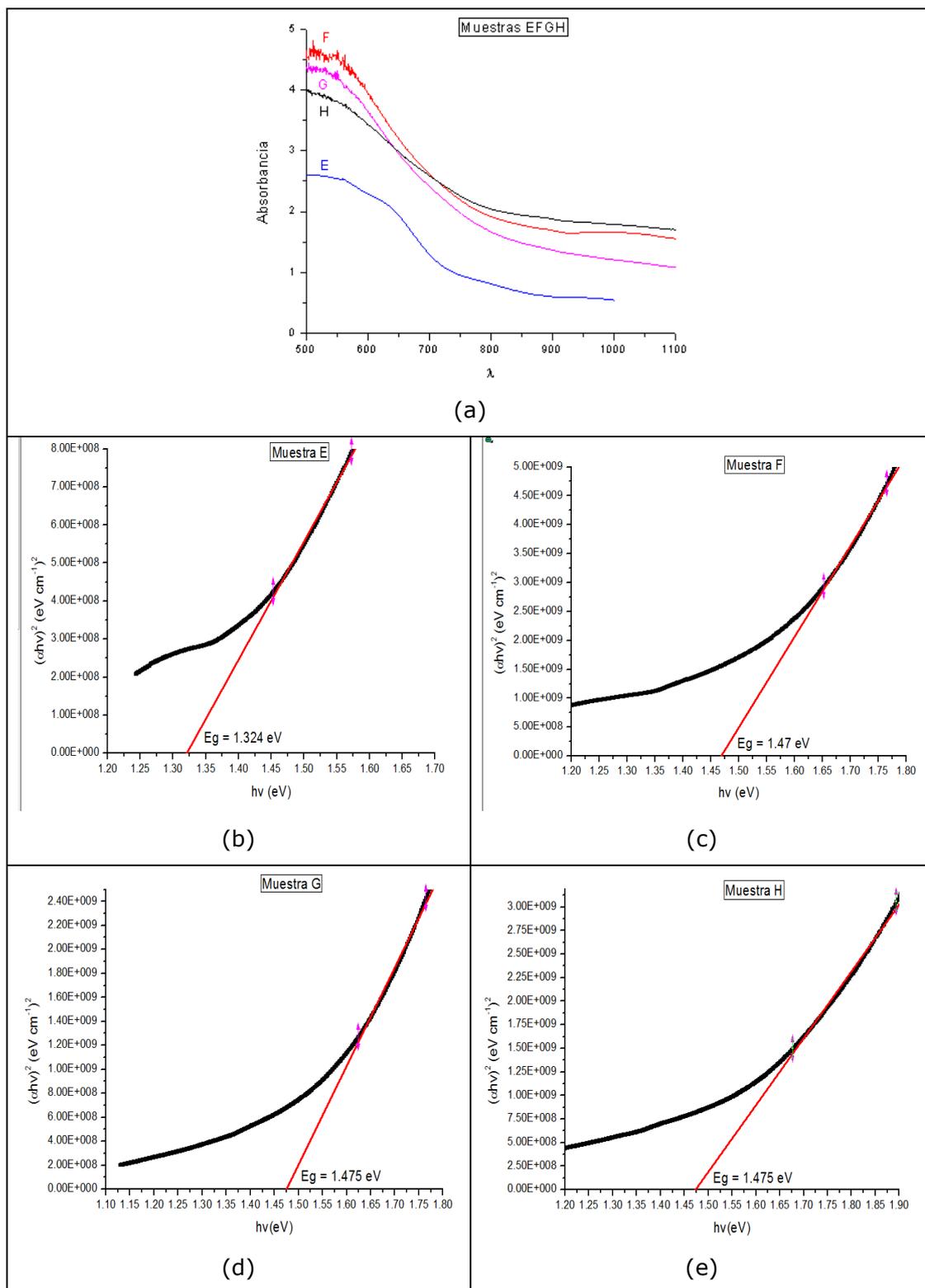


Figura 5.18. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras E, F, G y H. (b) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra E. (c) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra F. (d) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra G. (e) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra H.

En la figura 5.18 (a) se puede observar que la muestra F es la que presenta una mayor absorción. Las muestras G y H presentan

un espectro de absorbanza similar. La muestra E es la que presentó menor absorbanza.

En la figura 5.18 (b), (c), (d), (e) se muestran los valores de las brechas de energía, como se puede observar la brecha de energía aumenta conforme se incrementa el espesor de plata, de 300 Å para la muestra E ( $E_g = 1.324$  eV) hasta 1000 Å para la muestra H ( $E_g = 1.475$  eV). El valor de  $n$  que mejor se ajustó fue el de 2 para las muestras E, F, G, y H, por lo que estas muestras son de brecha directa permitida.

En la figura 5.19 se muestran las curvas del espectro de absorbanza óptica además de la evaluación de las brechas de energía para las películas delgadas de  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  formadas a 350°C en una atmósfera de Argón para diferentes espesores de plata. I (300 Å de Ag), J (500 Å de Ag), K (700 Å de Ag) y L (1000 Å de Ag).

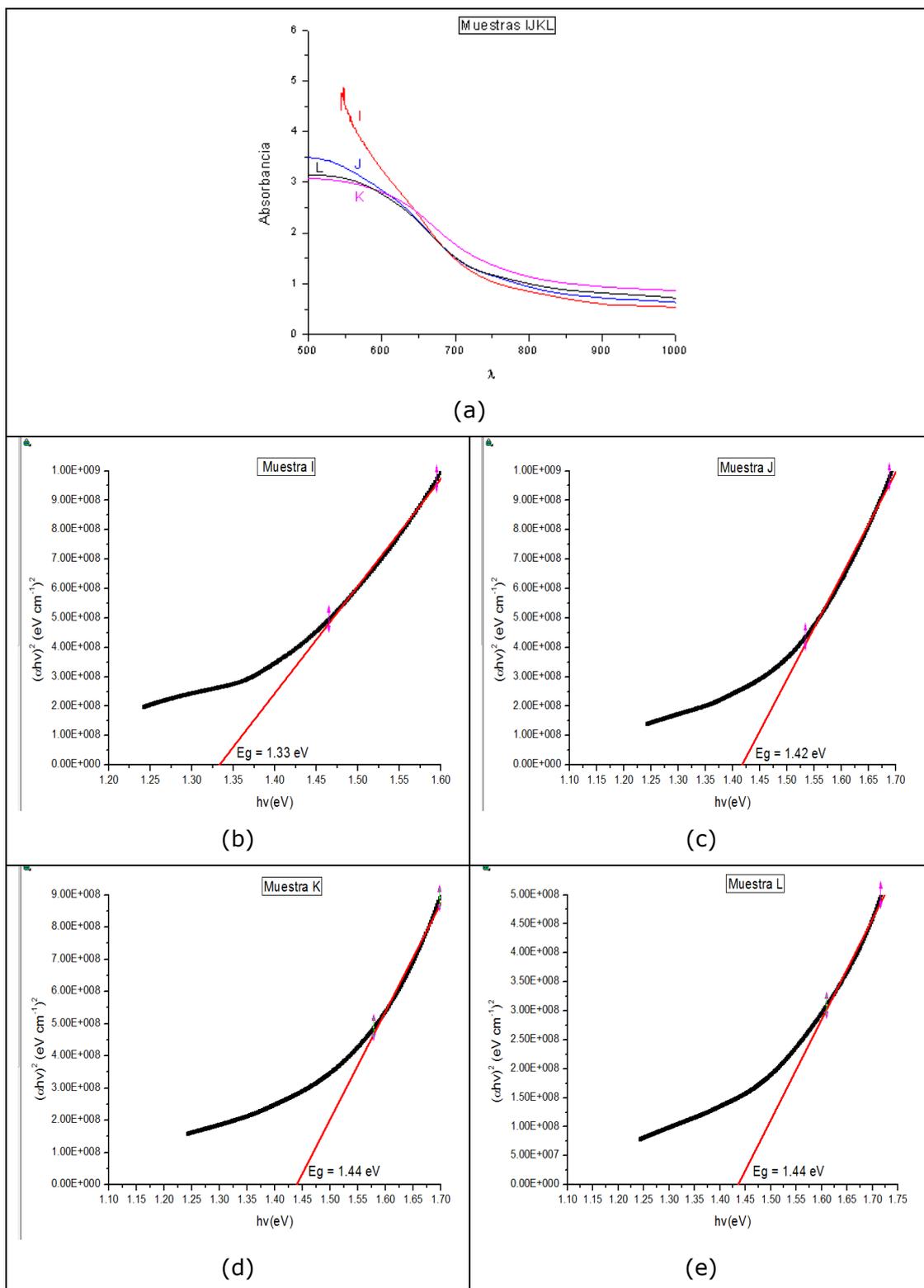


Figura 5.19. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras I, J, K y L. (b) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra I. (c) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra J. (d) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra K. (e) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra L.

En la figura 5.19 (a) se puede observar que la muestra I es la que presenta una mayor absorción. Las muestras J, K y L

presentan un espectro de absorbanza similar, resaltando que la J presenta mayor absorbanza de las 3.

En la figura 5.19 (b), (c), (d), (e) se muestran los valores de las brechas de energía, como se puede observar la brecha de energía aumenta conforme se incrementa el espesor de plata, de 300 Å para la muestra I ( $E_g = 1.33$  eV) hasta 1000 Å para la muestra L ( $E_g = 1.44$  eV). El valor de  $n$  que mejor se ajustó fue el de 2 para las muestras I, J, K, y L, por lo que estas muestras son de brecha directa permitida.

En la figura 5.20 se muestran las curvas del espectro de absorbanza óptica además de la evaluación de las brechas de energía para las películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$ , muestra M (300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr) y muestra O (300 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2 hr). También se muestran las curvas de absorbanza y brechas de energía para las películas delgadas de  $\text{AgSb(S, Se)}_2$ , muestra N (1000 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1 hr).

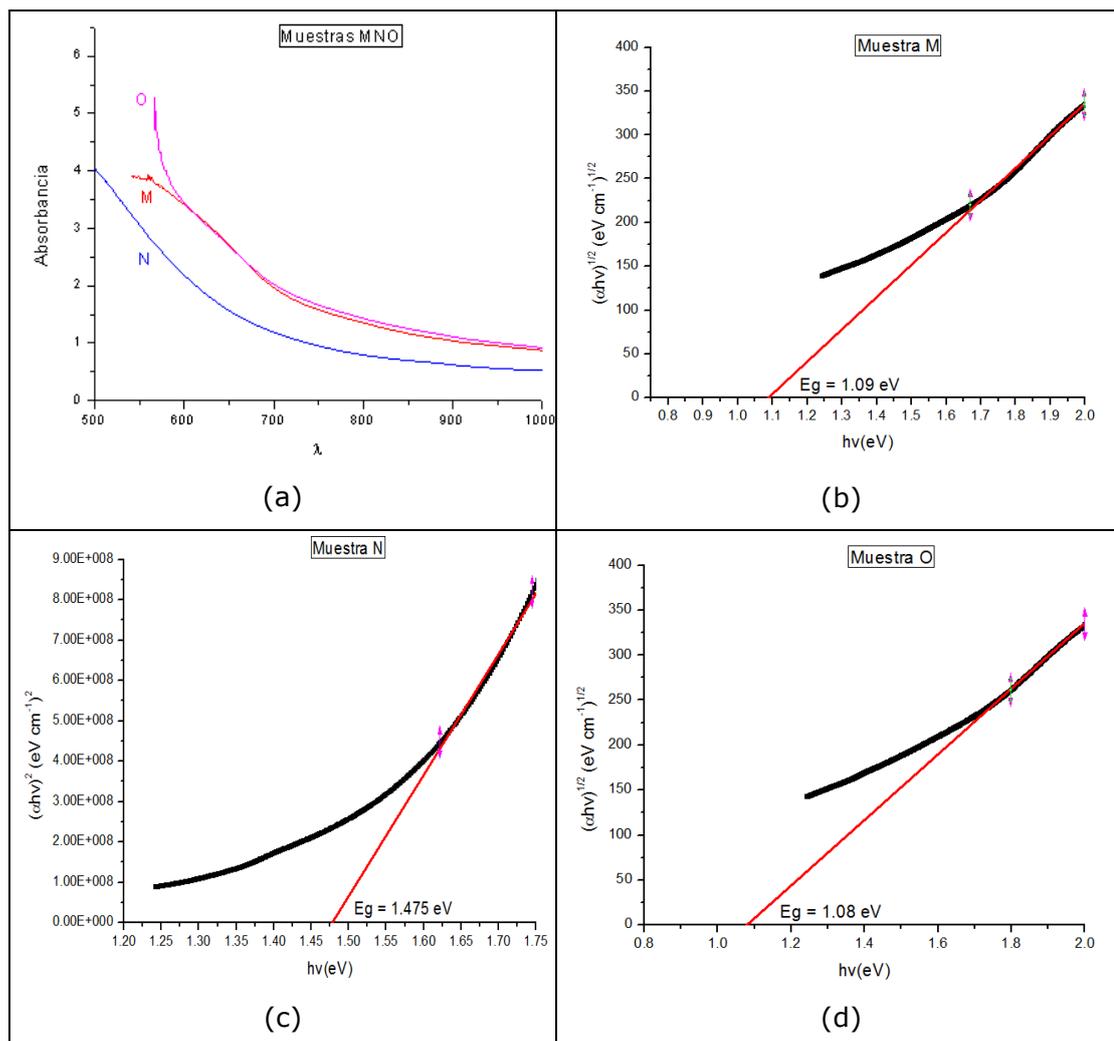


Figura 5.20. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras M, N y O. (b) Gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs  $(hv)$  muestra M. (c) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra N. (d) Gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs  $(hv)$  muestra K. (e) Gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs  $(hv)$  muestra O.

En la figura 5.20 (a) se puede observar que las muestras M, N y O presentan un espectro de absorción similar, resaltando que la O presenta mayor absorción de las 3.

Las muestras M y O presentan una brecha de energía similar 1.09 eV y 1.08 eV, respectivamente; esto se debe a que estas 2 muestras presentan la misma fase  $AgSbSe_2$ . El valor de  $n$  para estas 2 muestras es de  $1/2$ , lo que quiere decir que estas muestras son de brecha de energía indirecta permitida. En el caso de la muestra O la brecha de energía es mayor ya que en este caso el valor de  $n$  es de 2.

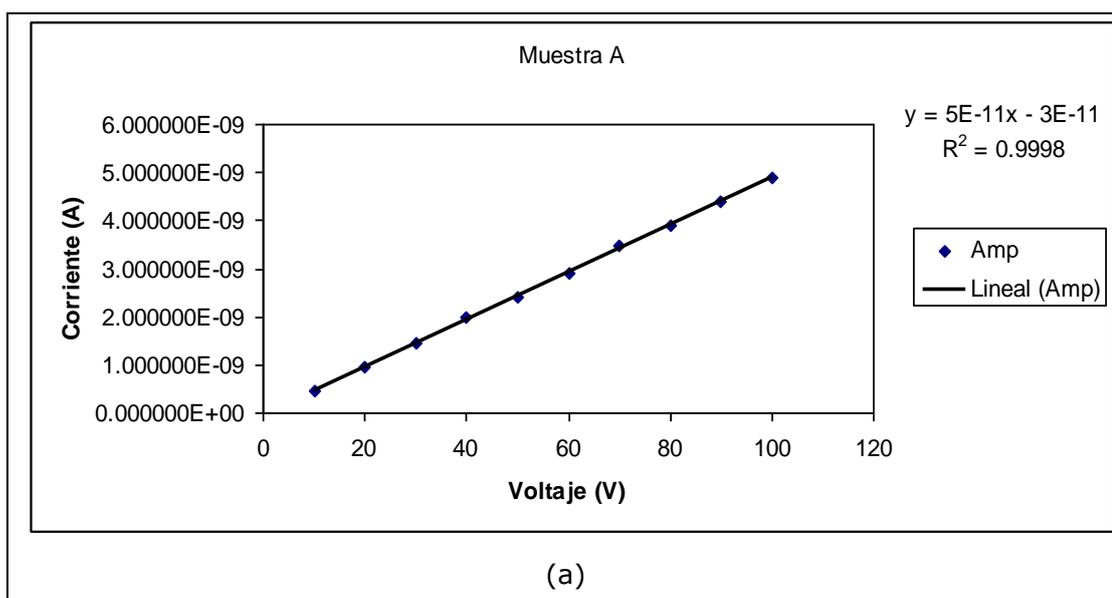
Se observa que aumentando el contenido de plata de 300 a 1000 Å cambia la fase de  $\text{AgSbSe}_2$  (muestra M) a la  $\text{AgSb(S, Se)}_2$  (muestra N) teniendo como resultado un incremento en la brecha de energía de 1.09 eV a 1.475 eV, respectivamente.

Los valores obtenidos para la fase  $\text{AgSbSe}_2$  (muestras M y O) de 1.09 y 1.08 eV concuerdan con lo reportado en la bibliografía de 1 eV [H. S. Soliman et al., 1998].

### 5.2.5. Análisis Eléctrico

La conductividad de las muestras se calculó a partir de la forma indicada en el punto 4.2.5.

En la figura 5.21 se muestran los gráficos de I vs V para las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  de las muestras A (300 Å de Ag), B (500 Å de Ag), C (700 Å de Ag) y D (1000 Å de Ag), a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de vacío.



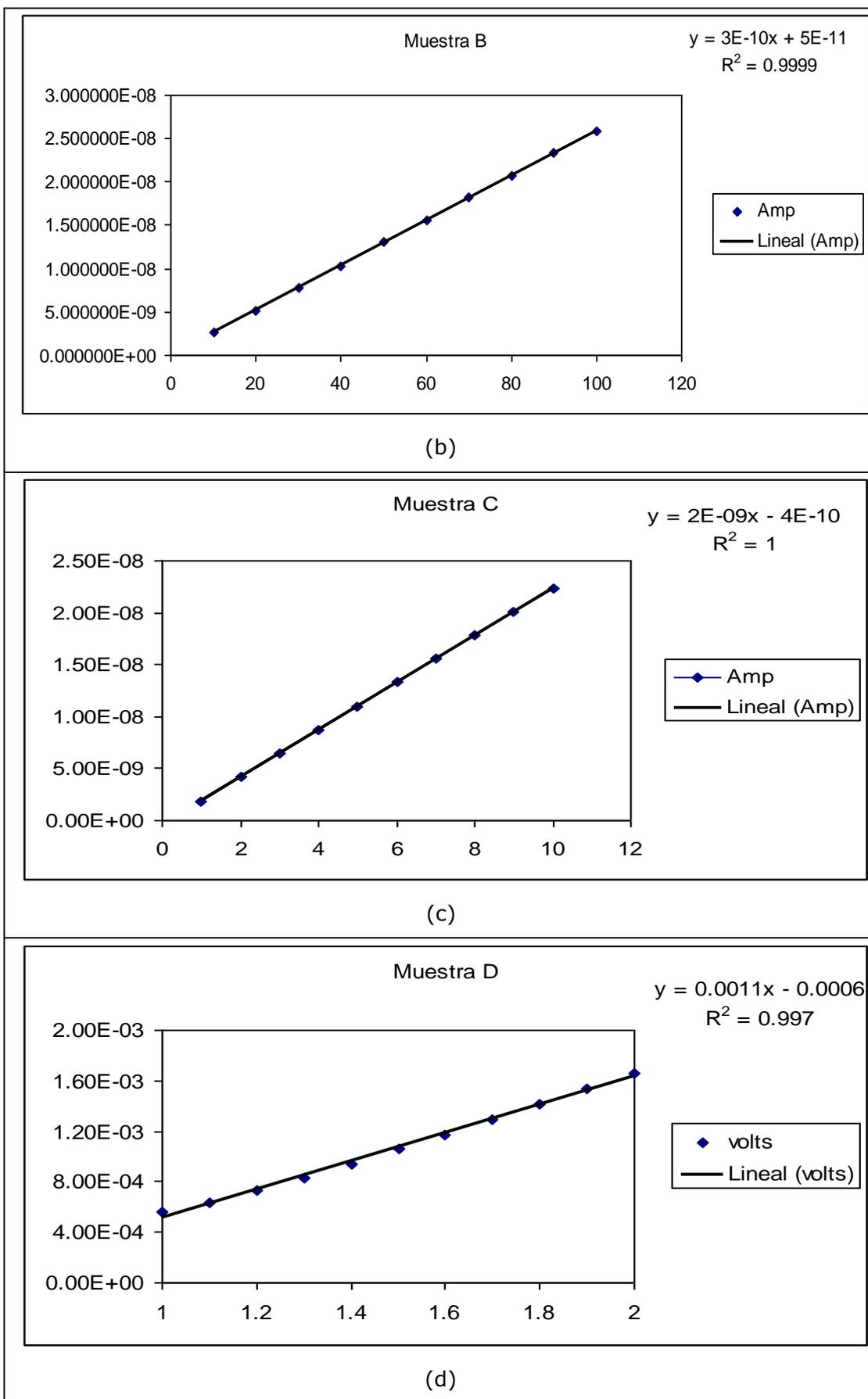


Figura 5.21. Gráficos de I vs V para las muestras (a) A, (b) B, (c) C y (d) D.

A partir del inverso de la pendiente de la regresión lineal se determinó la resistencia. A partir de los valores de resistencia, el espesor de la película y las dimensiones de los electrodos de plata pintados en la muestra se determinó la resistividad. Una vez calculada la resistividad se calculó la conductividad. En la tabla 5.5 se muestran los valores de la resistencia, resistividad y conductividad de las muestras.

Muestra	R ( $\Omega$ )	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$\sigma$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>
A	2.00E+10	1.25E+06	8.01E-07
B	3.33E+09	2.57E+05	3.89E-06
C	5.00E+08	4.85E+04	2.06E-05
D	9.09E+02	1.09E-01	9.16E+00
E	5.00E+10	2.81E+06	3.56E-07
F	5.00E+10	5.29E+06	1.89E-07
G	5.00E+09	5.66E+05	1.77E-06
H	5.00E+07	5.00E+03	2.00E-04
I	2.00E+09	1.25E+05	8.01E-06
J	1.00E+11	9.93E+06	1.01E-07
K	3.33E+09	4.71E+05	2.12E-06
L	1.00E+06	1.14E+02	8.75E-03
M	2.50E+08	1.11E+04	8.98E-05
N	3.33E+07	2.85E+03	3.51E-04
O	1.43E+07	1.19E+03	8.37E-04
P	5.00E+06	5.42E+02	1.84E-03
Q	1.67E+06	1.81E+02	5.52E-03

Tabla 5.5. Valores de Resistencia, Resistividad y Conductividad para todas las muestras.

En las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  para las muestras A (300 Å de Ag), B (500 Å de Ag), C (700 Å de Ag) y D (1000 Å de Ag), a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de vacío, se muestra un aumento en la conductividad conforme se incrementa el contenido de plata en las muestras. Este mismo comportamiento se manifiesta en las muestras E, F, G y H a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de nitrógeno. En las muestras J, K y L, a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico de 350 °C por una hora en una atmósfera de argón, se manifiesta el mismo comportamiento que las A, B, C y D. En las

muestras M, N, O, P y Q se muestra que el selenio mejora la conductividad ya que disminuye el rango ( $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ ).

En la figura 5.22 se muestra la fotorespuesta para las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  de las muestras A (300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1hr), B (500 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1hr) y C (700 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1hr).

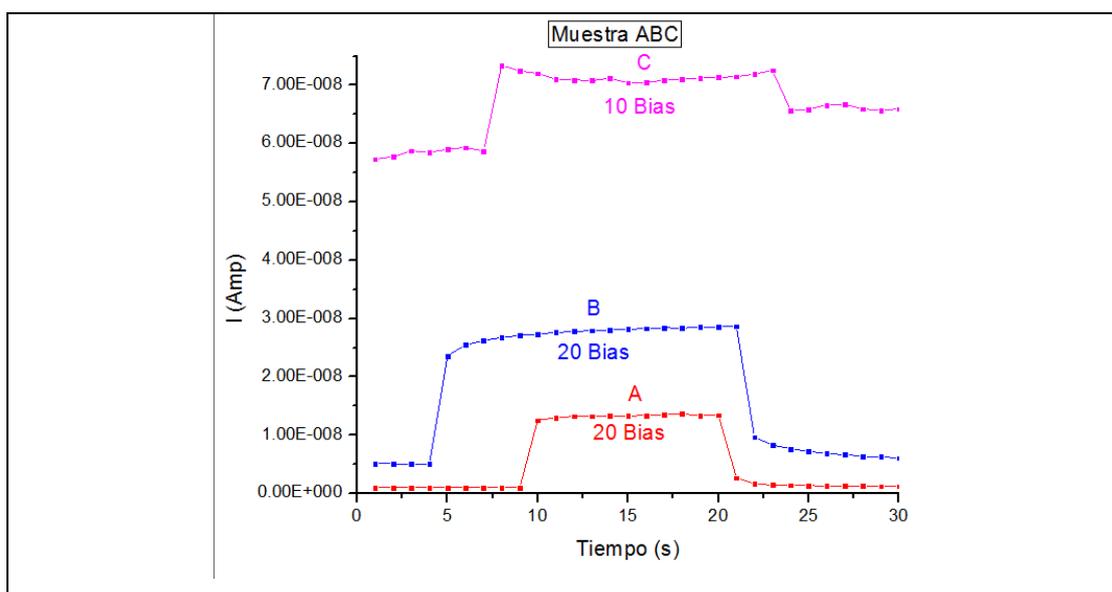


Figura 5.22. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras A, B y C.

En la figura 5.22 se muestra que la fotorespuesta mejora conforme se incrementa la conductividad de las muestras A ( $\sigma = 8.01\text{E}^{-7}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ), B ( $\sigma = 3.89\text{E}^{-6}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ), C ( $\sigma = 2.06\text{E}^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ). La muestra C es la que presenta mejores valores de corriente, sin embargo las muestras B y C presentan una fotorespuesta de un orden de magnitud.

En la figura 5.23 se muestra la fotorespuesta para las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  de las muestras E (300 Å de Ag, 350 °C, nitrógeno, 1hr), F (500 Å de Ag, 350 °C, nitrógeno, 1hr), G (700 Å de Ag, 350 °C, nitrógeno, 1hr) y H (700 Å de Ag, 350 °C, nitrógeno, 1hr).

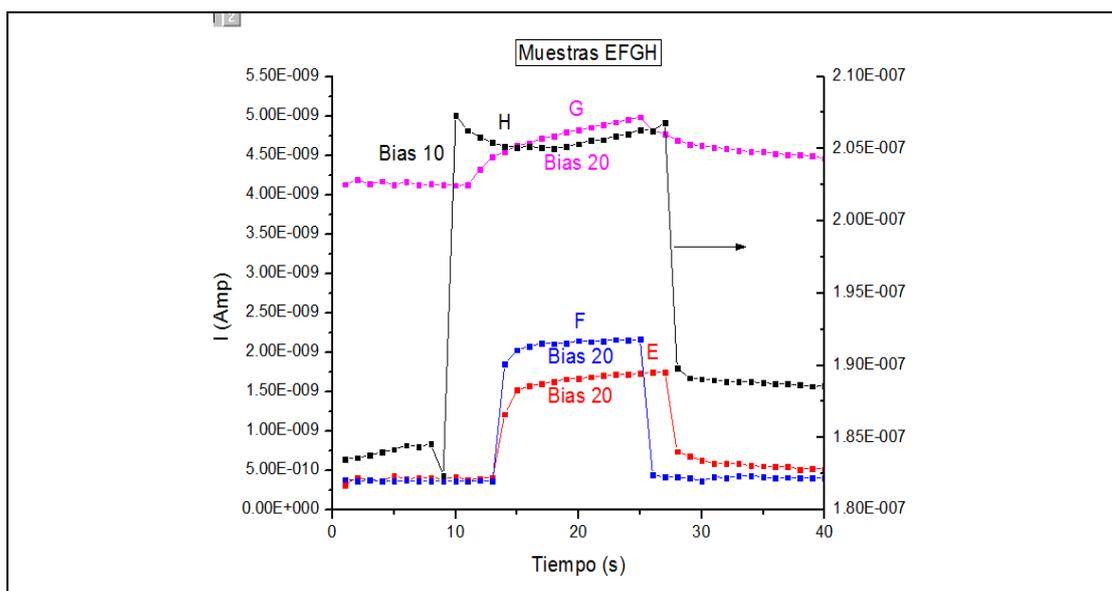


Figura 5.23. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras E, F, G y H.

En la figura 5.23 se puede observar que la muestra H es la que presenta mejor fotorespuesta (eje "y" derecho), ya que presenta la mejor corriente, además esta muestra es la que presenta una conductividad mayor ( $\sigma = 2.00E^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ). Las muestras E y F presentan una buena fotorespuesta la cual es de un orden de magnitud. Las muestras G y H presentan una buena fotorespuesta ya que son las que presentan mayor corriente, sin embargo la fotorespuesta es del mismo orden de magnitud.

En la figura 5.24 se muestra la fotorespuesta para las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  de las muestras I (300 Å de Ag, 350 °C, argón, 1hr), J (500 Å de Ag, 350 °C, argón, 1hr), K (700 Å de Ag, 350 °C, argón, 1hr) y L (700 Å de Ag, 350 °C, argón, 1hr).

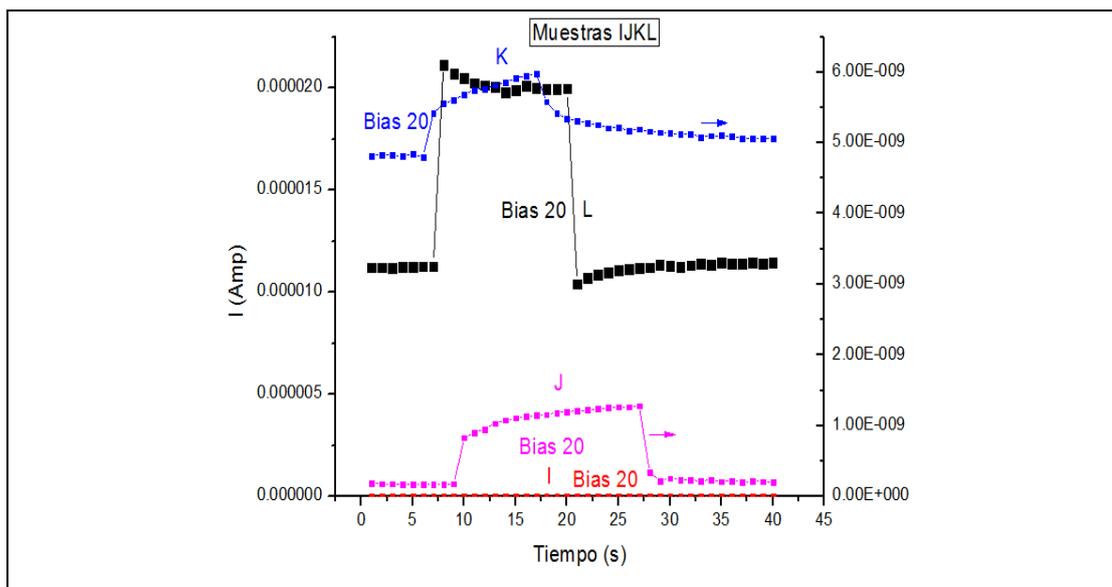


Figura 5.24. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras I, J, K y L.

En la figura 5.24 se observa que la muestra que presenta la mejor fotorespuesta es la L, la cual presenta la mayor conductividad ( $\sigma = 8.75E^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ). Las muestra I presenta una mejor fotorespuesta que las J y K, esto también concuerda en que la muestra I presenta una mayor conductividad que la J y K.

En la figura 5.25 se muestra la fotorespuesta para las multicapas  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  de las muestras M (300 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1hr), N (1000 Å de Ag, 350 °C, vacío, 1hr), O (300 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2hrs), P (500 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2hrs) y Q (500 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2hrs).

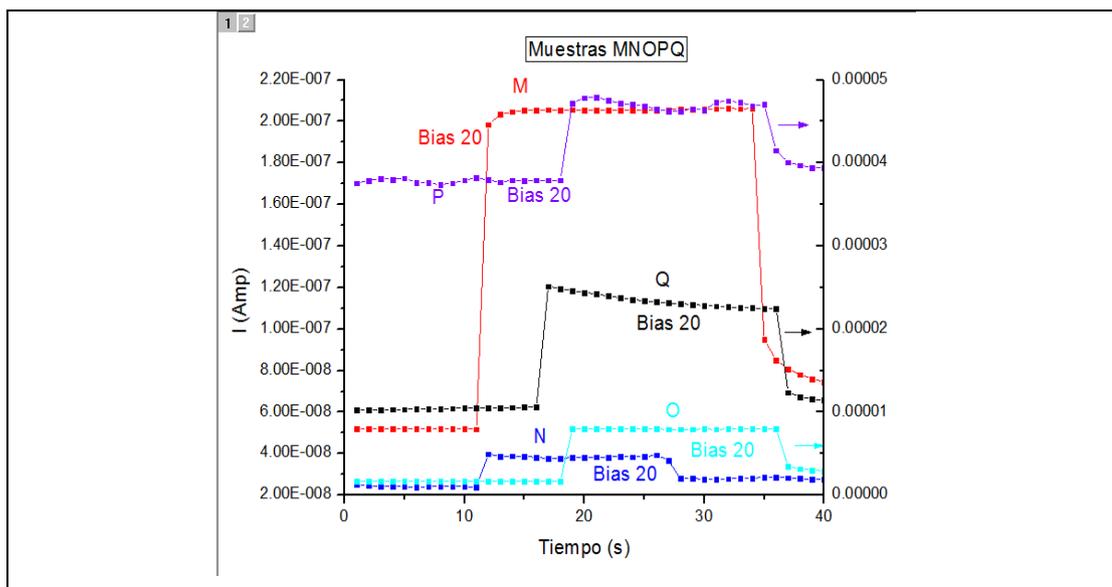


Figura 5.25. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras M, N, O, P y Q.

En la figura 5.25 se observa que la muestra P es la que presenta una mayor fotorespuesta, seguido por la Q y la O. Las muestras M y N son las que presentan menor fotorespuesta.

Comparando las muestras P (vacío) y Q (argón) cuya fase es  $\text{AgSbSe}_2$  se observa que la muestra tratada en vacío presentó una mejor fotorespuesta que la tratada en argón.

Comparando las muestras O (300 Å de Ag) y P (500 Å de Ag) cuya fase es  $\text{AgSbSe}_2$  se observa conforme se incrementa el contenido de plata se mejora la fotorespuesta del material.

### 5.2.6. Análisis de Efecto Hall

En la tabla 5.6 se muestran los resultados del efecto Hall para las muestras H ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 1000 Å de Ag, 350 °C, Nitrógeno, 1hr) y O ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , 300 Å de Ag, 300 °C, vacío, 2hr).

Muestra	Bulk Concentration	Sheet Concentration	Average Hall Coefficient	Conductivity
	[ / cm <sup>3</sup> ]	[ / cm <sup>2</sup> ]	[ cm <sup>3</sup> / C ]	[ 1 / Ω cm ]
H	1.10E+12	1.98E+08	5.69E+06	9.74E-06
O	5.91E+12	1.07E+09	1.06E+06	1.52E-03

Tabla 5.6. Efecto Hall muestras H y O.

A partir de los valores positivos de Bulk concentration, Sheet concentration y Average Hall Coefficient para la muestra H se determina que el material semiconductor es tipo p. Se tiene una movilidad de  $5.539 \text{ E}^{+1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , una resistividad de  $1.025\text{E}^{+5} \text{ } \Omega \text{ cm}$  y una conductividad de  $9.743\text{E}^{-6} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ .

A partir de los valores positivos de Bulk concentration, Sheet concentration y Average Hall Coefficient para la muestra O se determina que el material semiconductor es tipo p. Se tiene una movilidad de  $1.606 \text{ E}^{+3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , una resistividad de  $6.57\text{E}^{+2} \text{ } \Omega \text{ cm}$  y una conductividad de  $1.522\text{E}^{-3} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ . Comparando los resultados de efecto Hall para las muestras H (fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ ) y O (fase  $\text{AgSbSe}_2$ ) se observa que la muestra O tiene una mayor conductividad.

En la tabla 5.7 se presenta un resumen de las condiciones y propiedades de las muestras.

Muestra	Atmósfera	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Fase	D (nm)	t (nm)	Eg (eV)	Conductividad (Ohm. cm) <sup>-1</sup>
A	vacío	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	24.78	470	1.525	8.01282E-07
B	vacío	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27.11	660	1.45	3.88958E-06
C	vacío	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	20.97	850	1.425	2.06125E-05
D	vacío	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	21.65	1000	1.41	9.161678554
E	N <sub>2</sub>	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	28.45	470	1.324	3.56125E-07
F	N <sub>2</sub>	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	26.72	660	1.47	1.88888E-07
G	N <sub>2</sub>	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	28.02	850	1.475	1.76678E-06
H	N <sub>2</sub>	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	19.05	1000	1.475	0.000199891
I	Ar	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	23.71	470	1.33	8.01282E-06
J	Ar	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27.48	660	1.42	1.0074E-07
K	Ar	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	27.08	850	1.44	2.12226E-06
L	Ar	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	33.11	1000	1.44	0.00874523
M	vacío	350	1	AgSbSe <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	18.93	560	1.09	8.97666E-05
N	vacío	350	1	AgSb(S, Se) <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	20.17	690	1.475	0.000351228
O	vacío	300	2	AgSbSe <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	22.26	560	1.08	0.000836985
P	vacío	300	2	AgSbSe <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	47.43	1090	-	0.001844338
Q	Ar	300	2	AgSbSe <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	19.95	1090	-	0.00552197

Tabla 5.7. Resumen de las propiedades medidas para las muestras A a la Q.

# Capítulo 6

---

## 6. Preparación y Caracterización de la Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe<sub>2</sub>

El uso de las películas delgadas de n-CdS como capa buffer es muy popular debido a que las celdas solares del tipo heterounión son las que presentan mayores eficiencias y puede ser utilizado con el p-AgSbSe<sub>2</sub> para de esta manera formar la unión tipo p-n.

### 6.1. Introducción a las Celdas Solares Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe<sub>2</sub>

En la celda solar ITO/CdS/AgSbSe<sub>2</sub>, el vidrio es utilizado como sustrato en el cual se depositan las capas que componen la estructura fotovoltaica, el ITO es utilizado para reducir la resistencia, el CdS es utilizado como una capa buffer tipo n y es necesaria para formar la unión tipo p-n, el AgSbSe<sub>2</sub> es utilizado como material absorbedor el cual es tipo p. La ventaja de esta estructura fotovoltaica son los bajos costos derivados de la deposición por baño químico de las películas, además de reducir los problemas de toxicidad del selenio ya que este se deposita por baño químico y no por otras técnicas como el depósito químico de vapor en el cual se utilizan los vapores tóxicos del selenio.

Los componentes básicos de una estructura fotovoltaica se encuentran en la tabla 6.1, junto con su descripción y el material utilizado en este trabajo; cada una de estas partes juegan un papel muy importante en la eficiencia.

Componente de Celda	Función	Material Utilizado	Otros
Sustrato	Provee superficie para la deposición de las capas que componen la celda solar; esta debe ser resistente para soportar las condiciones de operación.	Vidrio	Metal, polímero.
Capa de óxido conductor transparente	Reduce la resistencia para que exista una conducción adecuada.	ITO	SnO <sub>2</sub>
Capa Buffer	Deja pasar la luz del sol, y es necesaria para formar la heterounión, siendo de conductividad tipo n.	CdS	ZnS
Absorbedor	Absorber la luz del sol y formar la heterounión, con conductividad tipo p.	AgSbSe <sub>2</sub>	CdTe, CIGS
Contacto metálico	Colectar los pares de hueco-electrón generados por la absorción de la luz solar los cuales fluyen a través de la unión.	Al	Al, Au, Pt

Tabla 6.1. Elementos básicos que conforman una estructura fotovoltaica.

## 6.2 Antecedentes de CdS utilizado como Capa Buffer

Han sido preparadas películas delgadas de CdS por varios métodos, como lo son: evaporación [19], rocío pirolítico [56], litografía [7], electrodeposición en solución acuosa [42] y deposición por baño químico [41], de las cuales la que resulta mas adecuada es la de baño químico, por ser una técnica sencilla y de bajo costo [48]; además de proporcionar un fácil control sobre el espesor y la viabilidad de obtener espesores ultradelgados en el rango de nanómetros. El conseguir un espesor lo suficientemente delgado de la capa ventana, es de vital importancia para obtener celdas solares de alta eficiencia, por ejemplo fue reportada la importancia del espesor para la obtención de buenos valores de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y factor de llenado (FF), en celdas solares de alta eficiencia que utilizan CIGS como material

absorbedor [8]; y con el uso de una capa ventada de CdS de 50 nm, en estas celdas fueron obtenidos los mejores resultados [44].

Las películas delgadas de CdS presentan una fuerte fotoconductividad sin necesidad de ser horneadas, y cuando se obtienen por depósito químico son mejores ya que la fotoconductividad aumenta, y esto favorece para obtener una baja resistencia en serie en la celda [46].

Se ha reportado que la fotoconductividad de las películas delgadas de CdS disminuye de  $10^8$  a  $10^4$  cuando se les aplica un tratamiento térmico de 300 – 400°C, sin embargo, a temperaturas mayores a los 400°C la conductividad eléctrica se mejora drásticamente; este incremento en la conductividad surge a partir de la formación de una capa superior de CdO, la cual es altamente tipo n debido a la oxidación incompleta, la cual provoca un exceso de la película de CdO en el Cd [48].

Se han preparado películas delgadas de CdS por la técnica de baño químico y se ha observado que la brecha de energía está directamente relacionada con el tamaño de grano, para un tamaño de grano de 10.2 nm se obtuvo una brecha de energía de 2.48 eV y cuando se disminuyó el tamaño de grano a 5.4 nm se obtuvo una brecha de energía de 2.8 eV; por lo tanto conforme disminuye el tamaño de grano aumenta el valor de la brecha de energía [9].

Otra característica que debe tener una capa buffer, y con la que cumple el CdS es [36]:

- ❖ Tener brecha de energía alta en la región del visible. El valor de brecha de energía esta ligado directamente con el espesor, para obtener un valor de brecha de energía alta es

necesario tener un espesor pequeño. La brecha de energía del CdS comúnmente reportada es de 2.4 eV [36], sin embargo ha llegado a tener valores mas altos, por ejemplo 3.8 eV [49], valor que depende de las condiciones de deposición.

### **6.3. Trabajo Experimental**

#### **6.3.1. Preparación de la Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe<sub>2</sub>**

Se utilizaron sustratos de vidrio Corning No. 1737 de 2.54 x 7.64 x 1.1 mm cubiertos de fábrica (Vin karola) con una capa conductora de ITO, de 1.2 nm de espesor,  $\sim 60 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$  de resistencia.

**Películas delgadas de CdS por método de deposición por baño químico:** Se agregaron 25 ml de 0.1M de Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ), 15 ml 1M de Citrato de Sodio, 2 ml 15M de Hidróxido de Amonia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), 5 ml de tiourea y 53 ml de Agua. Donde  $\text{CdCl}_2$  y tiourea actúan como fuente de iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{S}^{-2}$ ; y el  $\text{NH}_4\text{OH}$  y citrato de sodio actúan como agentes acomplejadores [4]. La temperatura adecuada para realizar la deposición de CdS se encuentra en el rango de 60 a 90°C [19], por lo que se eligió 70°C, y se llevo a cabo el tratamiento térmico en un horno convencional durante 3 horas.

Una vez depositada la película de CdS se procedió a depositar sobre esta una película delgada de AgSbSe<sub>2</sub> a través de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , en donde se utilizaron 2 espesores de plata 300 Å y 500 Å; el tratamiento térmico fue llevado a 300°C por 2

horas en una atmósfera de vacío. La muestra con 300 Å de Ag es la “R” y la de 500 Å de Ag es la “S”.

### **6.3.2. Caracterización de la Celda Solar Vidrio/ITO/CdS/AgSbSe<sub>2</sub>**

Las mediciones eléctricas fueron realizadas usando un medidor de corriente/voltaje marca Keithley 6487. Los contactos usados fueron 2 electrodos planos los cuales fueron de aluminio el cual fue depositado por evaporación térmica, se utilizó una lámpara de halógeno de tungsteno con una intensidad de 870 W/m<sup>2</sup>.

## **6.4. Discusión de Resultados**

En la figura 6.1 se muestran los resultados de corriente contra voltaje en oscuridad e iluminado para la muestra R (300 Å de Ag).

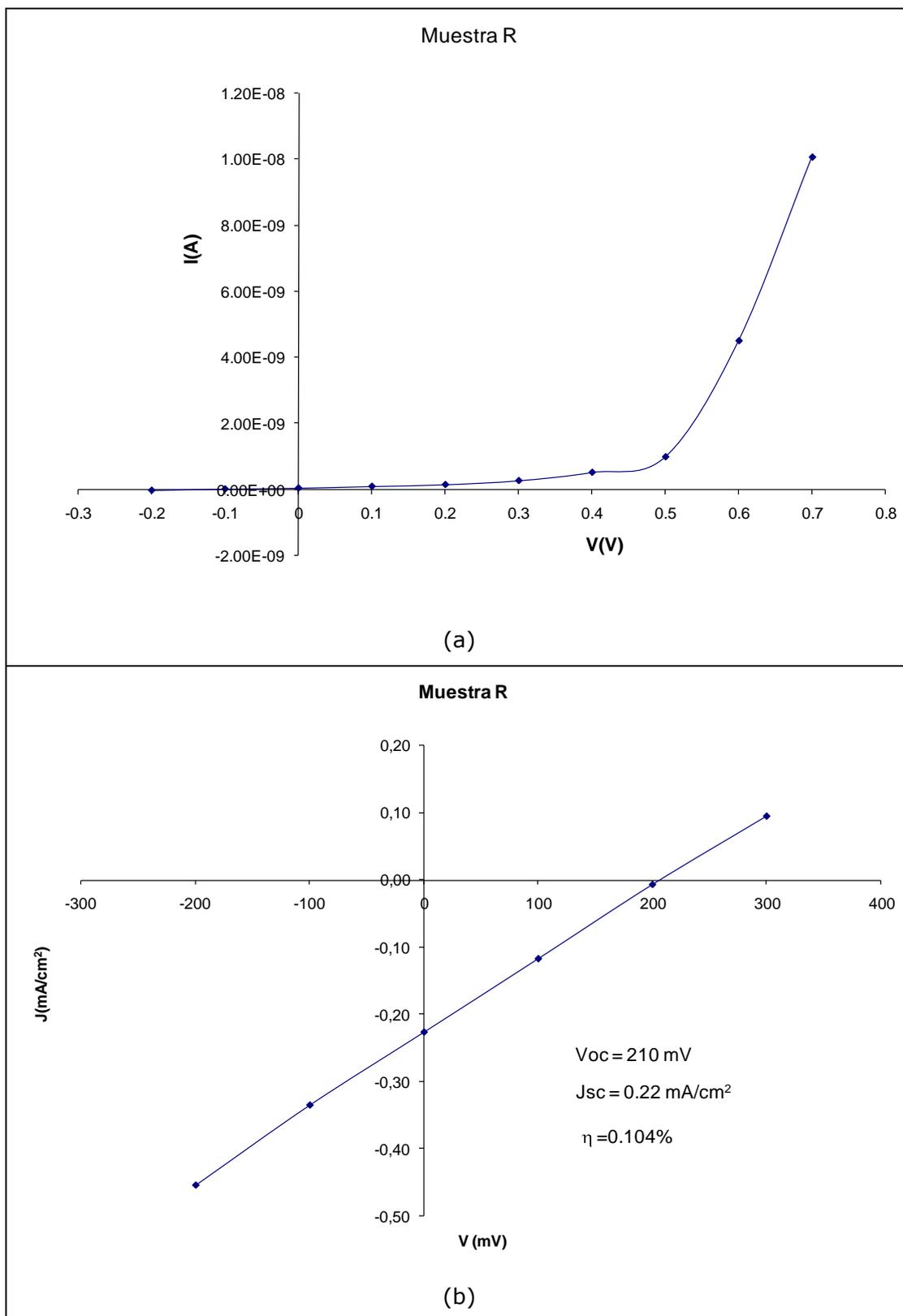


Figura 6.1. (a) Gráfico de I vs V en oscuridad muestra R. (b) Gráfico de J vs V en iluminación muestra R.

En la figura 6.1 (a) se observa que el comportamiento eléctrico es tipo Diodo, lo cual se debe a la unión tipo p-n. En la figura 6.1

(b) se determinaron el  $V_{oc} = 210$  mV (el cual es el cruce con el eje de las x) y la  $J_{sc} = 0.22$  mA/cm<sup>2</sup> (el cual es el cruce con el eje de las y). La eficiencia obtenida fue de 0.104% y se determinó a partir de la ecuación [2.8]:

$$\eta = \frac{V_m J_m}{P_{in}}$$

Donde:

$\eta$  = Eficiencia

$V_m J_m$  = Producto del voltaje y densidad de corriente máximos [W/m<sup>2</sup>].

$P_{in}$  = Es la potencia de entrada [W/m<sup>2</sup>].

En la figura 6.2 se muestran los resultados de corriente contra voltaje en oscuridad e iluminado para la muestra S (500 Å de Ag).

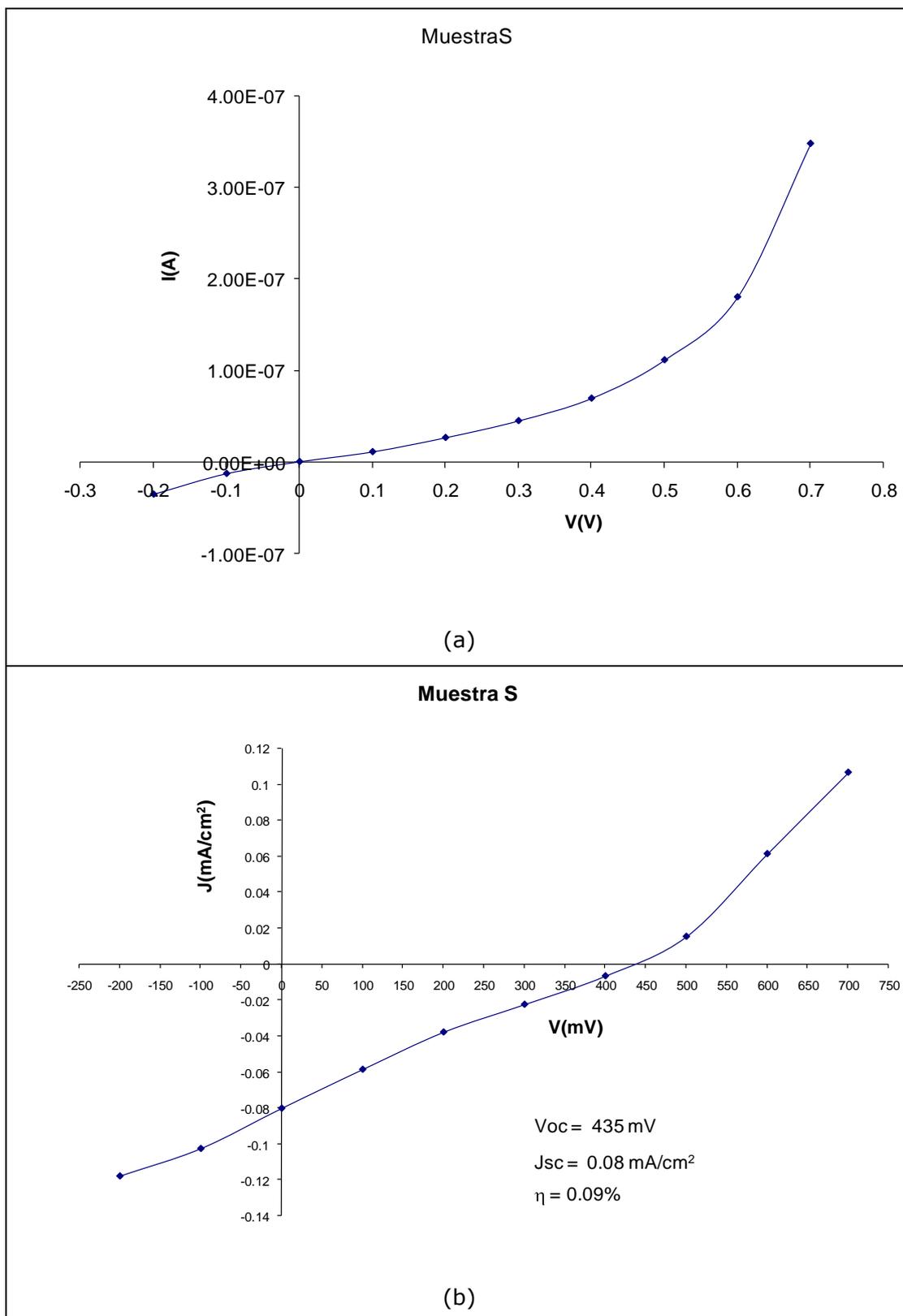


Figura 6.2. (a) Gráfico de I vs V en oscuridad muestra S. (b) Gráfico de J vs V en iluminación muestra S.

En la figura 6.2 (a) se observa que el comportamiento eléctrico es tipo Diodo, lo cual se debe a la unión tipo p-n. En la figura 6.2 (b) se determinaron el  $V_{oc} = 435 \text{ mV}$  ( el cual es el cruce con el eje de las x) y la  $J_{sc} = 0.08 \text{ mA/cm}^2$  (el cual es el cruce con el eje de las y). La eficiencia obtenida fue de 0.09%.

# Conclusiones

---

1. Se sintetizaron películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  por medio del tratamiento térmico de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  por deposición por baño químico y evaporación térmica.
2. Los patrones de difracción para las muestras preparadas a partir del tratamiento térmico de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , para varios espesores de plata, muestran que las fases obtenidas son  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  (PDF#46-1355) y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393). Para los patrones de difracción de las multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  sin tratamiento térmico se observa que las películas delgadas de  $\text{Ag}$  y  $\text{Ag}_2\text{Se}$  cristalizan al ser depositadas.
3. Los patrones de difracción para la muestra M (multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ ) con 300 Å de  $\text{Ag}$ , muestran que para un ángulo razante de  $0.2^\circ$  (superficie) se obtiene la fase  $\text{AgSbSe}_2$  (PDF#12-0379); sin embargo, cuando se incrementa el ángulo razante a  $1^\circ$  se observa que se forma el  $\text{AgSbSe}_2$  como la fase mayoritaria (PDF#12-0379) y el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  que quedo sin reaccionar como fase minoritaria (PDF#42-1393).
4. Los patrones de difracción para la muestra N (multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ ) con 1000 Å de  $\text{Ag}$ , muestran que se obtienen las fases  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  (PDF#46-1355) y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393), por lo tanto la formación de la fase  $\text{AgSbSe}_2$  depende del contenido del selenio además de que el espesor de plata no debe exceder los 500 Å.
5. Los patrones de difracción para las muestras O, P y Q (multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ ) se observa que se

forman las fases  $\text{AgSbSe}_2$  (PDF#12-0379) y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393).

6. A partir de los patrones de difracción de rayos X se calculó el tamaño de cristal el cual fue de 27 nm para la fase  $\text{AgSbSe}_2$  y de 20 nm para la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ .
7. Los espesores de las películas delgadas medidas con la técnica de SEM van desde 470 a 1090 nm.
8. Las imágenes de SEM para las muestras de  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  formadas a partir del tratamiento térmico de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  bajo diferentes condiciones, muestran que las microestructuras son compactas, sin porosidad y con las fronteras de grano bien definidas.
9. Las imágenes de SEM para las muestras de  $\text{AgSbSe}_2$  formadas a partir del tratamiento térmico de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$ , muestran que las microestructuras son compactas, sin porosidad, con fronteras de grano bien definidas.
10. Las brechas de energía obtenidas a partir de los espectros de absorbancia para la fase  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  son de aproximadamente 1.5 eV y se determinó que la transición es directa permitida.
11. Las brechas de energía obtenidas a partir de los espectros de absorbancia para la fase  $\text{AgSbSe}_2$  son de aproximadamente 1.0 eV y se determinó que la transición es indirecta permitida.
12. La conductividad de las muestras A a la L (multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ ) varió en el rango de  $10^{-7}$  hasta  $10^0(\Omega\text{cm})^{-1}$ . Se observó la tendencia de aumentar la conductividad conforme se incrementa el espesor de Ag. En el caso de las muestras de multicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Se}/\text{Ag}$  se observó que se disminuyó el rango de conductividad de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

13. Se observó que la fotoconductividad de las muestras esta íntimamente ligada con la conductividad, ya que las muestras que presentaban mayor conductividad presentaban mejor fotorespuesta; películas de  $\text{AgSbSe}_2$  y películas de  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$ .
14. Los análisis del efecto Hall muestran que las fases obtenidas  $\text{AgSbSe}_2$  (muestra O) y  $\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2$  (muestra H) son semiconductores tipo p.
15. Se prepararon 2 tipos de estructuras fotovoltaicas  $\text{ITO}/\text{CdS}/\text{AgSbSe}_2$ , con 300 Å de Ag (muestra R) y 500 Å de Ag (muestra S).
16. La estructura fotovoltaica R presentó un  $J_{\text{sc}} = 0.22 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{\text{oc}} = 210 \text{ mV}$ .
17. La estructura fotovoltaica S presentó un  $J_{\text{sc}} = 0.08 \text{ mA/cm}^2$  y  $V_{\text{oc}}=435 \text{ mV}$ .

Una forma para mejorar el desempeño de las celdas solares es mediante la disminución del espesor de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ya que este quedó sin reaccionar de acuerdo a los resultados de rayos X y este presenta una gran resistencia, lo cual reduce el desempeño de la celda solar. Además de esto se debe mejorar los contactos de aluminio por otro material más conductivo como lo es el oro. Otra manera de mejorar el desempeño es aplicando post-tratamientos como lo es el plasma o el láser.

# Bibliografía

---

1. Ambade Swapnil B., Mane R.S., Kale S.S., Sonawane S.H., Shaikh Arif V., Han Sung-Hwan. Chemical synthesis of p-type nanocrystalline copper selenide thin films for heterojunction solar cells. *Applied Surface Science* 253 (2006) 2123-2126.
2. Anandakumar V.M. and M. Khadar Abdul. Microhardness studies of nanocrystalline calcium tungstate. *Cryst. Res. Technol.* 43, No. 2, 192 / 199 (2008) / DOI 10.1002/crat.200710987.
3. Arrieta A., Escobar/Alarcón L., Camps E.. Synthesis and characterization of a-CN<sub>x</sub> thin Films prepared by laser ablation. *Superficies y Vacío* 17(3), 17-20, Septiembre de 2004.
4. Caicedo L.M., Moreno L.L., Cediell G. y Gordillo G. (2002). Estudio de las propiedades ópticas y cristalográficas de películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de SnO<sub>2</sub> y vidrio. Departamento de física, Universidad Nacional de Colombia.
5. Callister William D., Jr. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
6. Childs Kenton D., Carlson Brad A., LaVanier Lori A., Moulder John F., Paul Dennis F., Stickle William F., Watson David G.. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Eden Ptairie, Minnesota 55344. 1995.
7. Clemminck R. W., M., Burgelman Vastelyn M. and Depuydt B.. *Int, Solar Energy* 12, 67 (1992).

8. Contreras Romero M. A.. Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> based solar cell. *Thin Solid Films*. 403-404, 204-211.
9. Devi R, Purkayasthe O, Kalita P K and Sarma B K. Synthesis of nanocrystalline CdS thin films in PVA matrix. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 2, April 2007, pp. 123-128.
10. Ezema F.I. and Okeke C.E.. Chemical bath deposition of beryllium sulphide thin film and its applications. 2003. Department of Physics and Astronomy of Nigeria, Nsukka, Enugu State, Nigeria.
11. Freund L. B., Suresh S.. *Thin Film Materials "Stress, Defect Formation and Surface Evolution"*. 2003. 7-12.
12. Garza J. G., Shaji S., Arato A. M., Perez-Tijerina E., Rodríguez A. C., Das Roy T. K. and Krishnan B.. Chemically Deposit Silver Antimony Selenide Thin Films for Photovoltaic Applications. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1165* © 2009 Materials Research Society. 1165-M08-25.
13. Goetzberger Adolf, Hebling Christopher, Shock Hans-Werner. Photovoltaic materials, history, status and Outlook. *Materials Science and Engineering R* 40 (2003) 1-46.
14. Goetzberger Adolf, Joachim Luther, Gerhard Willeke. Solar cells: past, present, future. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 74 (2002) 1-11.
15. Goodhew Peter J., Humphreys John, Beanland Richard. *Electron Microscopy and Analysis*, 3<sup>rd</sup> Edition. 2002. Softcover.
16. Graat Peter. X-Ray Diffraction (XRD). Technical Note 13. 2004. Philips Research Materials Analysis.
17. Green M.A.. Recent developments in photovoltaics. *Solar Energy* (2004), 3-8.

18. Green Martin A.. Solar cells "Operating Principles, Technology and System Applications". The University of New South Wales. February 1992. 1-8. 84-101.
19. Hodes Gary. Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films. Marcel Dekker, Inc. 2002. 42-60.
20. <http://www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/uv-vis/uv-vis.html>
21. [http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\\_indium\\_gallium\\_selenide](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide)
22. <http://energiasolarfotovoltaica.blogspot.com/2006/01/celular-solares.html>
23. <http://homebrewpower.co.uk>
24. <http://en.wikipedia.org/wiki/Photoconductivity>
25. <http://semiconductorglossary.com/default.asp?searchterm=PPPPPhy+Vapor+Deposition%2C+PVD>
26. <http://www.siliconfareast.com/sputtering.htm>
27. <http://solarbuzz.com/Technologies.htm>
28. <http://solarenergy.org>
29. <http://www.vacuumtech.ev>
30. [http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Beer-Lambert_law)
31. <http://wikipedia.org/wiki/CIGS>
32. Igalson M. and Urbaniak A.. Defect states in the CIGS solar cells by photocapacitance and deep level optical spectroscopy. Bulletin of the polish academy of sciences. 2005. Vol.53, No.2.
33. Jae Bin Lee, Hyeong Kim, Soo Gil Kim, Cheol Seong Hwang, Seong-Hyeon Hong, Ypung Hwa Shin, Neung Lee. Deposition on ZnO thin films by magnetron sputtering for a film bulk acoustic resonator. Thin Solid Films 435 (2003) 179-185.
34. Jimenez Gonzalez Antonio, Sanchez-Juarez Aaron, Fernandez Arturo, Mathew Xavier, PJ Sebastian. Converting Solar Radiation to Electric Power in Mexico. 281-302.

35. Katagiri Hironori, Saitoh Kotoe, Washio Tsukasa, Shinohaha, Kurumadani Tomomi, Miyamijama Shinsuke. Development of thin film solar cell base don  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin Films. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 65 (2001). 141-148.
36. Konovalov. Material requirements for CIS solar cells. *Thin Solid Films*. 2004. 451-452, 413-419.
37. Kotkata M F, Abdel-Waha F A b and Maksoud H M. Investigations of the conduction mechanism and relaxation properties of semiconductor Sm doped a-Se films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 2059-2066.
38. Krishnan B., Arato A., Cardenas E., Das Roy T.K., Castillo G.A.. On the structure, morphology, and optical properties of Chemicals bath deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. *Applied Surface Science* 254 (2008) 3200-3206.
39. Krishnan Bindu, Campos José, Nair M T S, Sánchez A., Nair P K. Semiconducting  $\text{AsSbSe}_2$  thin film and its application in a photovoltaic structure. *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 496-504.
40. Krishnan Bindu, Nair M. T. S., Das Roy T. K., and Nair P. K.. Chemically Deposited Photovoltaic Structure Using Antimony Sulfide and Silver Antimony Selenide Absorber Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (6) G195-G199 (2006).
41. Lincot D., Ortega-Borges R., Froment M., *Appl, phys, lett.*, 63, 770 (1994)
42. Lleperuma O. A., Vithana C., Premarante K., Akuranthilaka N.N., MgGregor S. M., Dharmadasa I.M., *J. Mat. Sci.; Mat. In Electronics*, 9, 367 (1998).
43. Madelung O., *Semiconductors other than Group IV Elements and III -V Compounds (Data in Science and Technology)* (Berlin: Springer) p 72, 1992.

44. Maliki, H.E., Bernede, J. Marsillac (2002). Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*, 205, 65-79.
45. Markvard Tom and Castañer Luis. *Solar Cells "Materials, Manufacture and Operation"*. Elsevier. 2006. 6-25.
46. Mendoza R., Santanam G., J. Morales (2002). Effects of thiourea concentration on CdS thin Films Brown by Chemical bath deposition for CdTe solar cells. *Thin films*, 480-481, 173-176.
47. Mooney John B. and Radding Shirley B. (1982). *Spray Pyrolysis Processing*. SRI International, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, California.
48. Nair P.K., Nair M.T.S., García V.M., Arenas O.L., Peña Y., Castillo A., Ayala I.T., Gomezdaza O., Sánchez A., Campos J., H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 313-344.
49. Oliva A. I., Solis Canto O., Castro Rodriguez R., Quintanilla P. (2001). Formation of the band gap energy on CdS thin Films growth by two different techniques. *Thin solid films* 391, 28-35.
50. Pinilla Ruiz Carlos. *Elementos de Teledetección*. Editorial RA-MA.ES. 1995.
51. Ramanathan K., M.A Contreras, Perkins C.L., Asher S., Hasoon F.S., Keane J., Young D., Romero M., Metzger W., Noufi R., Ward J. and Duda A., *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInSe<sub>2</sub> thin film solar cells*, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **11**, 225 (2003).
52. Rao V.V., Ghosh T.B., Chopra K.L.. *Vacuum Science and Technology Mayapuri, phase II*. 1998. New Delhi.

53. Romeo A., Terheggen M., Abou-Ras D., Bätzner D. L., Haug F. J., Kälin M, Rudmann D. and Tiwari. Development of Thin-film  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  and  $\text{CdTe}$  Solar Cells. *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, 2004; 12:93-111.
54. Schlesinger Modechay (2002). Electroplating. Department of Physics University of Windsor Windsor, ON N9B 3P4. Canada.
55. Sen Zekai. *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques "Atmosphere, Environment, Climate Change and Renewable Energy"*. Springer. 2008. 47-55.
56. Shirland F.A. and RAI-Choudhury. Materials for low-cost solar cells. Westinghouse research and development center. Pitsburg, Pennsylvania, 15235, USA.
57. Soliman H. S., D Abdel-Hady and Ibrahim E, *Optical properties of thermally vacuum evaporated  $\text{AgSbSe}_2$  thin films*, *Thin Solid Films* **10**, 847 (1998).
58. Suarez B, S. Stone Donald, J. Kaihofer Christopher, J. Casper Larry. Caracterización de Diodos Comerciales y Experimentales. *Journal of Materials Education*, 2002/vol 4, número 006. 267-278.
59. Suthan Kissinger N J, Jayachandran M, Perumal K and Sanjeevi Raja C. Structural and optical properties of electron beam avaporated  $\text{CdSe}$  thin films. *Bull. Mater. Sci.*, Vol.30, No. 6, December 2007, pp. 547/551.
60. Veeco .A Practical Guide to SPM Scanning Probe Microscopy. Instruments Inc. 2005.
61. Wang K., Steimer C., Wuttig M.. Phase change properties of ternary  $\text{AgSbSe}_2$  chalcogenide films. *Journal of optoelectronics and advanced materials* Vol.9, No. 7, July 2007.
62. Wasa Kiyotaka, Hayakawa Shigeru. *Handbook of Sputter Deposition Technology*. Noyes Publications. 1992.
63. Yoshioka D.. *The Quantum Hall Effect*. Springer. 2002.

# Listado de Tablas

---

Tabla 3.1. Energías de Banda prohibida, movilidades y conductividades eléctricas intrínsecas para materiales semiconductores.....	20
Tabla 5.1. Condiciones de preparación de las Películas Delgadas de $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag$ .....	77
Tabla 5.2. Condiciones de preparación de las Películas Delgadas de $Sb_2S_3/Ag_2Se/Se/Ag$ .....	77
Tabla 5.3. Tamaño de cristal de las muestras.....	87
Tabla 5.4. Espesores de las muestras.....	94
Tabla 5.5. Valores de Resistencia, Resistividad y Conductividad para todas las muestras.....	106
Tabla 5.6. Efecto Hall muestras H y O.....	111
Tabla 5.7. Resumen de las propiedades medidas para las muestras A a la Q.....	112
Tabla 6.1. Elementos básicos que conforman una estructura fotovoltaica.....	114

# Listado de Figuras

---

Figura 2.1. Distribuciones de radiación para un cuerpo negro a diferentes Temperaturas.....	8
Figura 2.2. Funcionamiento de una Celda Solar.....	12
Figura 2.3. Potencia Máxima.....	15
Figura 2.4. Circuito equivalente para una celda solar.....	16
Figura 3.1. Llenado de estados por electrones, a) antes de la excitación y b) después de la excitación.....	19
Figura 3.2. Banda de energía para materiales Semiconductores Intrínsecos.....	20
Figura 3.3. Modelo de enlace de electrones de la conducción eléctrica del Silicio (intrínseco) a) antes de la excitación, b) y c) después de la excitación.....	21
Figura 3.4. a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza donadora justo por debajo de la banda de conducción. b) Excitación del estado donador generando un electrón en la banda de conducción.....	23
Figura 3.5. a) Esquema de bandas de energía en el cual se muestra un estado aceptor creado por el átomo impureza. b) Excitación de un electrón de la banda de valencia hacia el estado aceptor dejando un hueco.....	24

- Figura 3.6. Diagrama de energía – momento del cristal para un semiconductor de Band gap directa, se muestra la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la de conducción por la absorción de un fotón.....25
- Figura 3.7. Diagrama de energía – momento del cristal para un semiconductor de  $E_g$  indirecta, se muestra que la absorción es un proceso de 2 pasos involucrando la absorción o emisión de fonones.....27
- Figura 3.8. a) Generación de la zona de agotamiento al poner en contacto un semiconductor tipo "p" con uno tipo "n". b) Generación de un campo eléctrico debido a las cargas de la Zona de Agotamiento.....28
- Figura 3.9. Estructura tipo calcopirita para el CIGS. El rojo es el Cobre, Amarillo el Selenio y el Azul el Indio/Galio.....34
- Figura 4.1. Métodos de depósito de películas delgadas.....38
- Figura 4.2. Sistema de evaporación por resistencia.....39
- Figura 4.3. Sistema de evaporación por bombardeo de electrones.....41
- Figura 4.4. Esquema del proceso de Pulverización Catódica.....43
- Figura 4.5. Esquema del Depósito Químico de Vapor.....44
- Figura 4.6. Arreglo típico para Rocío Pirolítico.....46
- Figura 4.7. Esquema del Depósito Electroquímico.....47

Figura 4.8. Proceso de depósito por Baño Químico.....	50
Figura 4.9. Difracción de rayos X por planos de átomos.....	55
Figura 4.10. Diagrama de operación de un MFA en el modo de contacto.....	61
Figura 4.11. Diagrama de operación de un MFA en el modo de no contacto.....	61
Figura 4.12. Efecto Auger, a) Colisión del electrón, b) Emisión del electrón Auger.....	65
Figura 4.13. Esquema de una película delgada con electrodos de pintura de plata, vista superior y lateral.....	67
Figura 4.14. Efecto Hall de un Semiconductor tipo n.....	69
Figura 4.15. a) Semiconductor tipo n. b) Semiconductor tipo p....	69
Figura 4.16. Esquema del paso de luz a través de una muestra...	71
Figura 5.1. Arreglo de sustratos en el recipiente de vidrio.....	73
Figura 5.2. Arreglo de sustratos en el vaso de precipitado.....	74
Figura 5.3. Patrones de Difracción de $Sb_2S_3/Ag_2Se/Ag$ horneado a $350^\circ C$ por 1 hora en atmósfera de vacío. (a) $300 \text{ \AA}$ de Ag, (b) $500 \text{ \AA}$ de Ag, (c) $700 \text{ \AA}$ de Ag y (d) $1000 \text{ \AA}$ de Ag.....	78

Figura 5.4. Patrones de Difracción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  horneado a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de Nitrógeno. (a) 300 Å de Ag, (b) 500 Å de Ag, (c) 700 Å de Ag, (d) 1000 Å de Ag con un ángulo de  $0.2^\circ$  y (e) 1000 Å de Ag con un ángulo de  $1.0^\circ$ .....80

Figura 5.5. Patrones de Difracción de  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$  horneado a  $350^\circ\text{C}$  por 1 hora en atmósfera de Argón. (a) 300 Å de Ag, (b) 500 Å de Ag, (c) 700 Å de Ag y (d) 1000 Å de Ag.....82

Figura 5.6. Patrones de Difracción de la Muestras (a) P sin tratamiento térmico, (b) P con tratamiento térmico, (c) M con un ángulo de  $0.2^\circ$ , (d) M con un ángulo de  $1.0^\circ$ , (e) N con un ángulo de  $1.0^\circ$  y (f) O con un ángulo de  $1.0^\circ$ .....84

Figura 5.7. Patrón de Difracción de la Muestra Q a un ángulo de  $1^\circ$ .....86

Figura 5.8. Cálculo del tamaño de cristal a partir del Difractograma, Muestra Q.....87

Figura 5.9. Micrografías de SEM para la muestra A, (a) 40,000 X, (b) 80,000 X.....88

Figura 5.10. (a) Micrografía de SEM en sección transversal para la muestra A, (b) EDAX de la sección de toma de mediciones de espesor.....89

Figura 5.11. (a) Micrografía de SEM en sección transversal para la muestra B, (b) EDAX de la sección de toma de mediciones de espesor.....90

Figura 5.12. (a) Micrografía de SEM para la muestra L (10,000x) ( $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ag}$ , 1000 Å de Ag, 350 °C, Argón, 1 hr), (b) Micrografía de SEM para la muestra L (20,000x), (c) Área de análisis de EDAX, (d) Análisis de EDAX.....91

Figura 5.13. Micrografías de SEM para la muestra M, (a) 10,000 X, (b) 20,000 X, (c) Área de análisis de EDAX, (d) Análisis de EDAX.....92

Figura 5.14. Micrografías de SEM para la muestra P, (a) Sin tratamiento Térmico, (b) Con Tratamiento Térmico a 300 °C por 2 horas en vacío.....93

Figura 5.15. Micrografías de SEM para la muestra Q, (a) 10,000 X, (b) 20,000 X.....93

Figura 5.16. Espectros de AES para la muestra M.....95

Figura 5.17. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras A, B, C y D. (b) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra A. (c) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra B. (d) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra C. (e) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra D.....96

Figura 5.18. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras E, F, G y H. (b) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra E. (c) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra F. (d) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra G. (e) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra H.....99

Figura 5.19. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras I, J, K y L. (b) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra I. (c) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra J. (d) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra K. (e) Gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $(h\nu)$  muestra L.....101

Figura 5.20. (a) Curvas del espectro de absorción óptica de las muestras M, N y O. (b) Gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs  $(hv)$  muestra M. (c) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra N. (d) Gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $(hv)$  muestra K. (e) Gráfica de  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs  $(hv)$  muestra O.....103

Figura 5.21. Gráficos de I vs V para las muestras (a) A, (b) B, (c) C y (d) D.....105

Figura 5.22. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras A, B y C.....107

Figura 5.23. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras E, F, G y H.....108

Figura 5.24. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras I, J, K y L.....109

Figura 5.25. Gráfico de Fotorespuesta para las muestras M, N, O, P y Q.....110

Figura 6.1. (a) Gráfico de I vs V en oscuridad muestra R. (b) Gráfico de J vs V en iluminación muestra R.....118

Figura 6.2. (a) Gráfico de I vs V en oscuridad muestra S. (b) Gráfico de J vs V en iluminación muestra S.....120

# Resumen Autobiográfico

---

**Jorge Oswaldo González Garza**

**Candidato para el Grado de:**

**Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica**

**Con Especialidad en Materiales**

**Tesis:** Películas Delgadas de Seleniuro de Plata y Antimonio por Medio de la Combinación de Baño Químico y Evaporación Térmica para Aplicaciones Fotovoltaicas.

## **Biografía:**

**Datos Personales:** Nacido en Monterrey Nuevo León el 12 de Diciembre de 1980, hijo de Oswaldo González Aguilar y María de los Ángeles Garza Lozano.

**Educación:** Egresado de la Universidad Autónoma de Nuevo León con el Grado de Ingeniero Químico en 2002.

**Experiencia Profesional:** Stahl S.A. de C.V. como Jefe de Ingeniería y Calidad de 2004 a 2007.