

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**“ESTUDIO SOBRE LOS EFECTOS DEL POS-TRATAMIENTO PARA
EL DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS USANDO
SULFURO SELENIURO DE PLATA ANTIMONIO COMO MATERIAL
ABSORBEDOR”**

POR

DORIAN LEONARDO RODRÍGUEZ VELA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“ESTUDIO SOBRE LOS EFECTOS DEL POS-TRATAMIENTO PARA
EL DESARROLLO DE ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS USANDO
SULFURO SELENIURO DE PLATA ANTIMONIO COMO MATERIAL
ABSORBEDOR”**

POR

DORIAN LEONARDO RODRÍGUEZ VELA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "**Estudio sobre los efectos del pos-tratamiento para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas usando sulfuro seleniuro de plata antimonio como material absorbedor**" realizada por el alumno Dorian Leonardo Rodríguez Vela con número de matrícula 1431442, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Sadasivan Shaji



Dra. Bindu Krishnan

Revisor



Dra. Shadai Lugo Loredo

Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez

Vo. Bo.

Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Febrero del 2016.

AGRADECIMIENTOS

A FIME-UANL por proporcionar la infraestructura y el apoyo financiero para la participación en mi conferencia internacional durante mi Maestría.

A CONACYT, por proveerme la beca para mis estudios.

A mi asesor, Dr. Sadasivan Shaji, por el apoyo, por su conocimiento, consejos y comentarios para la realización de esta tesis; así como por la objetividad y lógica necesaria que debe tener un estudiante para alcanzar un desarrollo crítico científico.

A la Dra. Bindu Krishnan, por su dirección, asesoramiento, divulgación de conocimiento científico y por su ejemplo de trabajo incansable y altamente valioso para la conclusión de mi formación científica.

Al Dr. David Avellaneda Avellaneda, por todo el apoyo y conocimientos transmitidos durante mi crecimiento en el área de investigación, gracias por que fue la primera persona en acercarme con más profundidad hacia mi tema de investigación, y provocar en mí el cuestionamiento lógico en temas de mi interés.

Al Dr. Marco Hernández, Dr. Simón Martínez, Dr. Jaime Castillo.

A la Facultad de Ciencias Químicas por el facilitamiento de equipos de medición.

Al CIDET-FIME por sus instalaciones y facilidades para lograr mi experimentación.

A mi mamá Leonor y a mi papá Oscar, los que me educaron, formaron y me han dado su amor.

A mi hermanas, Karol y Katia, que han estado a mi lado siempre.

A mi abuela Aquilina, a mi tía Elva y a mi prima Daniela.

A mi novia Laura por su amor y paciencia.

A mis compañeros del grupo de investigación: Daniel, Agustín, Ivan, José, Lucio, Ernesto, Jorge, Grisel, Linda, Isabel, Arturo, Cesar.

A mis profesores, compañeros de clases y amigos.

Índice

Resumen	i
1- Planteamiento de investigación: estructuras fotovoltaicas	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Justificación.....	9
1.4 Objetivo general.....	9
1.5 Objetivos específicos.....	9
1.6 Referencias.....	10
2-Fundamentos teóricos de estructuras fotovoltaicas, técnicas de depósito y Prcesamiento Térmico Rápido	12
2.1 Introducción.....	12
2.2 Material semiconductor.....	12
2.2.1 Brecha de energía directa e indirecta.....	13
2.2.2 Semiconductor intrínseco.....	15
2.2.3 Semiconductor extrínseco.....	16
2.2.4 Densidad de estados de energía.....	16
2.2.5 Cantidad de electrones y huecos.....	17
2.2.6 Concentración de electrones y huecos en un semiconductor dopado.....	18
2.2.7 Transporte de portadores.....	19
2.2.8 Difusión de portadores.....	20
2.3 Unión p-n.....	21

2.3.1 Diagrama de banda de energía de la unión P-N.....	22
2.4 Dispositivo fotovoltaico.....	23
2.4.1 Heteroestructura.....	24
2.4.2 Componentes de una celda solar.....	26
2.4.3 Curva I-V.....	27
2.4.4 Parámetros de una celda solar.....	29
2.5 Celdas solares de película delgada.....	31
2.5.1 Técnicas de depósito de películas delgadas.....	34
2.5.1.1 Baño químico.....	35
2.5.1.2 Evaporación térmica.....	39
2.7 Procesamiento Térmico Rápido (PTR).....	40
2.8 Técnicas de caracterización.....	43
2.8.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	43
2.8.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	44
2.8.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	46
2.8.4 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	47
2.8.5 Conductividad.....	49
2.8.6 Fotoconductividad.....	51
2.8.7 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).....	52
2.9 Referencias.....	54
3- Fabricación de estructuras fotovoltaicas.....	56
3.1 Introducción.....	56
3.2 Preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$	57
3.2.1 Preparación de películas delgadas de Sb_2S_3	58

3.2.2 Preparación películas de Ag.....	59
3.2.3 Selenización.....	59
3.2.4 Calentamiento.....	60
3.3 Caracterización mediante DRX.....	61
3.4 Película de Sb_2S_3 15°C 3 horas y 25°C 2 hora.....	61
3.5 Películas de $Sb_2S_3/Ag/Se$	63
3.6 Película de Sb_2S_3 15°C 2 horas y 25°C 2 horas.....	68
3.7 Películas $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$	69
3.8 Caracterización de propiedades ópticas.....	72
3.9 Caracterización de Propiedades Eléctricas.....	76
3.10 Morfología por análisis de SEM.....	77
3.11 Discusión.....	80
3.12 Referencias.....	82
4- Análisis y resultados de Pos-tratamiento térmico rápido.....	83
4.1 Introducción.....	83
4.2 Pos-tratamiento térmico rápido.....	84
4.3 Caracterización mediante difracción de rayos x.....	85
4.4 Caracterización mediante XPS.....	87
4.5 Caracterización de morfología mediante AFM.....	91
4.6 Propiedades Ópticas.....	95
4.7 Estructura Fotovoltaica.....	98
4.8 Discusión.....	101

4.9 Referencias.....	103
5.- Conclusiones.....	104
Lista de Figuras.....	109

Resumen

En el presente trabajo de investigación, se presenta la preparación de estructuras fotovoltaicas con el compuesto sulfuro seleniuro de plata antimonio, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, como una alternativa a los materiales empleados en las celdas solares comerciales y de laboratorio. Es un material nuevo y poco estudiado, por lo cual el interés por desarrollarlo y entenderlo, es de suma importancia.

Recientemente, el grupo de investigación construyó estructuras fotovoltaicas con dicho material absorbedor, con un valor de V_{oc} de 520 mV y J_{sc} de 9.7mAcm^{-2} , logrando una eficiencia de 2.7 %. Motivado por los resultados, se propuso aumentar la eficiencia de las mismas. Para alcanzar valores superiores, en este trabajo se optó por aplicar pos-tratamiento térmico rápido a las películas.

El proceso consistió en el depósito secuencial de películas de sulfuro de cadmio, sulfuro de antimonio, plata y selenio, cada material con sus espesores y tiempos particulares. Se aplicó un tratamiento térmico convencional y finalmente el pos-tratamiento térmico rápido (PTR). Para el caso del material absorbedor, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, en todas las condiciones se obtuvieron mejoras en la pureza de la fase al aplicar el PTR, siendo la condición de 450°C por 2 min la mejor. A dicha condición la brecha de energía del material fue de 1.21 eV y el valor de “x” de 0.51.

Las estructuras fotovoltaicas fueron evaluadas antes y después del PTR, utilizando sulfuro de cadmio (CdS), como material tipo ventana. Se observó, al aplicar el PTR a la condición mencionada, cómo las películas sufrían deterioro, y la pérdida de material, por lo cual no fue posible obtener estructuras fotovoltaicas, a pesar que de manera individual, el material absorbedor presentaba mejoras significativas en su pureza, en la conductividad, en su brecha de energía y en su morfología.

Se optó por mejorar los contactos eléctricos con el PTR, empleando una condición de 150°C por 2 min. Los resultados para la celda sin PTR fueron,

$V_{oc}=457$ mV, $J_{sc}=5.87$ mA/cm² y una eficiencia de conversión (η) de 0.8%; mientras que para la celda con PTR, $V_{oc}=473$ mV, $J_{sc}=7.24$ mA/cm², con una eficiencia de conversión (η) de 1.1 %.

El PTR benefició al material absorbedor de manera individual, sin embargo al incorporar las condiciones del tratamiento a una estructura fotovoltaica, éstas fueron destruidas.

Una de las posibles razones de la falla en la construcción de dispositivos fotovoltaicos a estas condiciones, es la interface existente entre el CdS y Sb₂S₃ al momento del depósito, lo cual trae como consecuencia que al aplicarle energía en forma de calor, se presente un proceso de pérdida de adhesión entre dichas películas delgadas. Otra posible razón, es que el CdS no soporta dichas temperaturas cuando las rampas de calentamiento son muy elevadas, debido a los esfuerzos provocados dentro del material; y por consecuencia al orden de depósito de las películas, provoque que todo lo que se encuentra encima de él sea desprendido similarmente. Otra causa factible, es que simplemente la interacción de los materiales, en este caso el CdS y AgSb(S_xSe_{1-x})₂ y la presencia de calor, propicien procesos de ignición; a pesar que de manera separada cada uno de los materiales haya soportado temperaturas similares.

Es necesario realizar más estudios para determinar la razón de los inconvenientes presentados en éste trabajo de investigación.

Capítulo 1

Planteamiento de investigación: estructuras fotovoltaicas.

1.1 Introducción

El requerimiento y crecimiento constante en el consumo de energía eléctrica a nivel mundial, ha dado pie a que se utilicen y mejoren fuentes de energía eléctrica renovables, debido a que actualmente la mayoría de la energía eléctrica se produce a base de fuentes no renovables, como es el caso del petróleo y el carbón, y al producirla se emiten desechos contaminantes para el ser humano y la naturaleza [1].

Algunas fuentes de energía renovables son la solar, eólica, hidráulica y geotérmica. De estas fuentes de energía limpia, la que es abundante y provee seguridad para el crecimiento y desarrollo de nuestro futuro, es la energía solar. Lo anterior se sustenta en el hecho que a la tierra llega una potencia proveniente del sol de 1.8×10^{11} MW, lo cual representa miles de veces más a la potencia consumida actual resultante de todas las fuentes de energía eléctrica. Adicionalmente, la energía solar es gratis, no produce contaminación y puede estar disponible en casi cualquier lugar [2].

Por tal motivo, en este trabajo se presenta la fabricación y caracterización de dispositivos fotovoltaicos, también conocidos, como celdas solares. En una celda la luz solar puede ser convertida en electricidad debido al efecto fotovoltaico descubierto en 1839 por Edmund Becquerel, científico francés. La luz está compuesta de fotones o paquetes de energía. Los fotones tienen diferente energía dependiendo de la longitud de onda de la luz que les corresponda. Cuando los fotones inciden sobre la celda, la cual es un dispositivo semiconductor de unión *p-n*, éstos pueden ser absorbidos, reflejados o pueden atravesar la celda. Cuando un fotón es absorbido, se produce un par electrón-hueco; cuando este par es separado a través de la unión *p-n*, da como

resultado la generación de voltaje a través de la unión, así mismo es posible producir una corriente externa, que a su vez crea una potencia que surge de la celda solar[2].

Actualmente las celdas de Silicio son las más conocidas y las más comercializadas, alcanzando eficiencias en laboratorio de 25.6% aproximadamente, y en módulos comerciales registran una eficiencia de 17%-18 % [2]. A estas celdas se les ha llamado, celdas de primera generación. Existen celdas de silicio monocristalino y policristalino; mostrando gran estabilidad en ambientes exteriores, así como elevadas eficiencias, si se comparan con otro tipo de tecnología de celda solar. Para la fabricación de éstos módulos, se utilizan obleas de silicio cristalino, la producción se realiza a través del método Czochralski. El silicio presenta un valor de brecha de energía indirecta de 1.12 eV. Debido al tipo de brecha de energía, se requieren espesores grandes en las celdas, en el rango de 200 μm a 300 μm , comparados con otros tipos de celdas solares, que oscilan entre 1 a 3 μm .

A causa del costo elevado y a la cantidad de desperdicios por la producción de este tipo de celdas, se han buscado alternativas, que logren disminuir dichos puntos negativos. Una de las soluciones, fue utilizar silicio amorfo, el cual no tiene propiedades adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas, pero una vez adicionado hidrógeno, sus características mejoran, dando así paso a la formación de celdas solares del tipo a-Si:H, para este caso, se utiliza tecnología de película delgada.

Celdas solares basadas en tecnología de película delgada, reciben el nombre de celdas de segunda generación. Con este tipo de celdas, se disminuye el espesor del material, en un rango que varía desde unos cientos de nanómetros a unos pocos micrómetros, permitiendo a su vez reducir costos de producción.

Una estructura fotovoltaica de película delgada está conformada esencialmente por dos tipos de materiales, uno llamado material tipo ventana o material tipo-*n*; y un segundo material denominado, material absorbedor o

material tipo-*p*. Ambos materiales se depositan en forma de películas delgadas, de ahí corresponde la denominación a este tipo de fotoceldas; así mismo las películas deben mantenerse sin que exista una difusión entre ellas.

Las celdas solares de películas delgadas reciben su nombre de acuerdo al material absorbedor que se emplee, por ejemplo, celdas de telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre indio galio (CIGS), silicio amorfo dopado con hidrógeno (a-Si:H) y cobre zinc estaño azufre (CZTS).

Las celdas de telurio de cadmio (CdTe) [3] y de seleniuro cobre indio galio (CuInGaSe₂) [4], que funcionan como material semiconductor tipo *p*, presentan una brecha de energía directa, con un valor de 1.45 y 1.15 eV [2] respectivamente.

En el caso de celdas de cobre zinc estaño azufre (Cu₂ZnSnS₄) [5], el material absorbedor es excelente debido a su alto coeficiente de absorción y a su brecha de energía ideal de 1.5eV [6]. Celdas de CdTe, CIGS, CZTS han presentado una eficiencia de 21.0%, 21.7% y 9.1% [7] respectivamente.

Por otro lado, las celdas de tercera generación, engloban a las celdas orgánicas, celdas de tintas sensibilizadoras, celdas con estructura tipo perovskita, y celdas de puntos cuánticos; logrando eficiencias de 11.5%, 11.9%, 20.1% y 10.6% respectivamente [8]. Este tipo de celdas se caracteriza por alcanzar valores teóricos de eficiencia superiores a los de tecnología de silicio.

Una de las razones de estudiar nuevos materiales de película delgada para dispositivos fotovoltaicos, consiste en poder incrementar las eficiencias y que al mismo tiempo éstos sean más económicos; lo anterior es posible al emplear materiales que sean abundantes acompañados de procesos tecnológicos menos complejos. Se busca que los materiales empleados no sean nocivos para la salud.

Debido a la creciente búsqueda de nuevos materiales para aplicaciones fotovoltaicas esta investigación se enfoca en la preparación de estructuras cuaternarias de sulfoseleniuro de plata antimonio, AgSb(S_xSe_{x-1})₂, el cual se incorpora en un dispositivo fotovoltaico como material absorbedor, teniendo al

CdS (sulfuro de cadmio) como material ventana[9]. En este caso se utilizó el baño químico y la evaporación térmica como técnicas de depósito para la preparación de las películas delgadas. El objetivo es desarrollar celdas solares con materiales absorbedores preparados mediante técnicas de bajo costo y no tóxicas, aunado a lo anterior, se aplicará un post tratamiento térmico rápido a las películas y a la celda, para mejorar las características de las mismas.

Debido a que el sulfoseleniuro de plata antimonio, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, es un material nuevo, no existen demasiadas investigaciones, se presenta la oportunidad de poder desarrollarlo y entenderlo; siendo nuestro grupo de investigación el primero en construir celdas solares con este compuesto.

$\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$ es un material que ha sido reportado con características adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas, sin embargo no existen muchos estudios extensivos, por lo cual aquí se realiza su caracterización e incorporación a estructuras fotovoltaicas. El material absorbedor con el cual trabajaremos es una fase intermedia que se encuentra entre las fases de AgSbS_2 y AgSbSe_2 . Presenta una estructura similar a la de NaCl, cúbica centrada en sus caras, en la Figura 2.16 se muestra su estructura cristalina. Los átomos de Ag se encuentran en los puntos de red, mientras que los átomos de Sb están localizados a medio camino entre los puntos de red a lo largo de los bordes de la celda cubica centrada en las caras; ahora bien los átomos de S y Se, jugarán un papel importante ya que unos u otros ocuparán los sitios intermedios entre los átomos de Ag y Sb. A este tipo de materiales en los cuales un átomo de un tipo puede sustituir a átomos de otro tipo, sin destruir o deformar por completo la estructura, se les conoce como solución sólida. Los átomos de S y Se, se reemplazan entre sí, o están presentes de manera intersticial, afectando las propiedades del material.

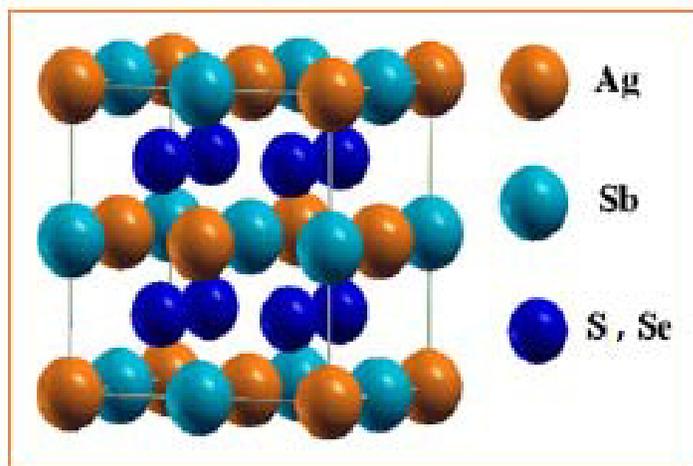


Figura 1.1 Estructura cristalina para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, adaptada de S. Berri, et al [10].

Como antecedente a este tipo de estructuras cuaternarias [$\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$] los primeros trabajos presentaron estructuras de fases ternarias, como es el caso de la investigación desarrollada por K. Bindu [11], donde se logró la formación de películas delgadas de AgSbSe_2 mediante la reacción química de películas de Sb_2S_3 y Ag_2Se a $200\text{-}300^\circ\text{C}$ en presencia de vapor de Se. Se obtuvo una estructura fotovoltaica con la configuración vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/n-CdS/Sb}_2\text{S}_3/\text{p-AgSbSe}_2/\text{Ag-electrodo}$, en la cual las capas de Sb_2S_3 y p-AgSbSe_2 formaban el material absorbedor.

En 2011 J.G.Garza et al [12], prepararon películas delgadas de AgSbSe_2 y $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$ para aplicaciones fotovoltaicas como materiales absorbedores, su preparación consistió en el calentamiento de capas secuenciales. En este caso se depositó Sb_2S_3 , Ag_2Se y Se mediante baño químico, Ag fue evaporada térmicamente en vacío. Posteriormente, se aplicó un tratamiento térmico a 350°C en vacío. La principal diferencia en la preparación de una u otra película, fue el contenido de Se, ya que las películas de $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$ muestran una deficiencia en la fase de selenio. Las películas de AgSbSe_2 mostraron un valor de brecha de energía de 1 eV, mientras que las películas de $\text{AgSb}(\text{S,Se})_2$

tuvieron un valor de 1.5 eV en su brecha de energía. Las películas de AgSbSe_2 mostraron una conductividad tipo p. Se fabricó una estructura fotovoltaica: $\text{glass/ITO/CdS/AgSbSe}_2/\text{Al}$; posterior a esto, se caracterizó mediante la curva J-V, mostrando $V_{oc}=435$ mV y $J_{sc}=0.08$ mA/cm^2 bajo iluminación usando una lámpara de tungsteno. Una de las características relevantes en este estudio consistió en que se desarrolló mediante un método simple, controlado y no tóxico, aunado a que representa un proceso de costo efectivo para el desarrollo de tecnología fotovoltaica.

Recientemente ha sido reportado la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ por medio de selenización en solución[13], este proceso consistió en el depósito secuencial de Sb_2S_3 mediante baño químico y Ag evaporada, en forma de películas sobre vidrio, para posteriormente sumergirlas en una solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3), una vez conseguido esto, se llevó a cabo un tratamiento térmico a 350° por 1 hora. Mediante las técnicas de caracterización de Rayos X (DRX) y Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), se confirmó la formación de la estructura $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Una vez realizado lo anterior, se procedió a incorporar esta estructura como material absorbedor dentro de un dispositivo fotovoltaico y como material ventana se utilizaron películas delgadas de CdS, depositadas sobre un sustrato de vidrio recubiertos con FTO. La caracterización del dispositivo por medio de la curva J-V presentó V_{oc} entre 230 a 490 mV y J_{sc} entre 0.28 a 5.70 mAcm^{-2} , bajo iluminación con una radiación de AM 1.5 usando un simulador solar.

En el 2014 se reportó una estructura fotovoltaica [14] usando $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ como material absorbedor, con un valor de V_{oc} de 520 mV y J_{sc} de 9.7 mAcm^{-2} , logrando una eficiencia de 2.7 %, siendo uno de los primeros reportes de eficiencia con este material absorbedor. Se calculó el valor de x en función del tiempo de sumergido en Se, obteniendo valores para de 0.53, 0.58, 0.61 para 3, 4 y 5 horas. Las películas mostraron una brecha de energía indirecta entre 1.0 y 1.1 eV en función del valor de x.

Motivado por los estudios anteriores, el presente trabajo se enfocó en el desarrollo de preparación de películas delgadas del compuesto de cuaternario que consiste en los elementos plata, antimonio, azufre y selenio.

Post-Tratamiento Térmico Rápido:

Se ha comprobado que las propiedades de un material se mejoran al aplicarle calor por tiempos breves y con una rampa de calentamiento alta y constante. Comparado con el calentamiento convencional, el calentamiento térmico rápido o procesamiento térmico rápido (PTR) tiene la ventaja de llevarse a cabo por lapsos de tiempos cortos, lo cual es importante en el caso de procesos térmicos bajos ya que de esta manera se reduce el tiempo de recuperación de la inversión en las celdas solares de película delgada. Además, PTR ofrece mejor control sobre los parámetros de procesamiento para las películas delgadas y control preciso de su morfología sin perder materiales precursores (15) Se ha reportado para el caso de uniones $p-n$, la eliminación de centros de recombinación, la reducción de pérdidas ópticas superficiales así como el mejoramiento de contactos óhmicos[16]. De igual forma con el calentamiento térmico rápido se da paso a la eliminación de fases superficiales no deseadas en películas delgadas y a la suavización de superficies al momento de incrementar la velocidad de calentamiento [17].

En 2012, D.S. Chen et al, [18], utilizó la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X para estudiar los efectos del PTR en lo que atañe a la tasa composicional de los átomos en las películas multicapas y en la zona de unión de la interface Mo/CIGS. El proceso de calentamiento consistió en incrementar la temperatura hasta 300°C con una tasa de 50°C/s, se mantuvo la dicha temperatura durante 30s, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente de manera natural, el proceso fue llevado a cabo en vacío a una presión cercana a 2.0 Pa. Observó que al aplicar dicho tratamiento, las celdas mostraron un incremento en la eficiencia de 1.2 %. Concluyendo que el PTR redujo la resistencia en serie, optimizó la posición del valor mínimo de la brecha de energía en las películas delgadas y mejoró la cristalinidad de las mismas.

En 2013, Dong-Sheng et al, [19], demostró la mejora existente al aplicar el procesamiento térmico rápido a estructuras de CdS/Cu(In,Ga)Se₂; se obtuvo una mejora en la eficiencia con un incremento del 1.5% para las celdas con tratamiento comparadas con celdas sin tratamiento. El PTR eliminó centros de recombinación en la unión *p-n*, redujo las pérdidas ópticas superficiales, mejoró la capa de CdS así como el contacto eléctrico entre las capas de Mo y Cu(In,Ga)Se₂. En este caso de estudio se variaron las condiciones de calentamiento, para encontrar la más favorable, las temperaturas fueron 100, 150, 300, 400 y 500 °C, así como una muestra sin calentamiento, a todas se les dio un tiempo de 30s, se midieron sus propiedades eléctricas mediante la curva J-V; para las primeras tres temperaturas la eficiencia iba en incremento, pero al llegar a 400 y 500°C, las eficiencias empeoraban, se concluyó que la mejor eficiencia se presentaba a la condición de 300 °C.

En 2014, Hong et al, [20], realizaron un estudio comparativo sobre las propiedades de películas delgadas de Cu₂ZnSnS₄(CZTS) y el desempeño de las estructuras fotovoltaicas con las mismas, preparadas con diferentes tipos de sulfurización, con un horno convencional y un PTR. Las condiciones de calentamiento para las estructuras en horno convencional fueron de 580 °C por 30 min, mientras que para las tratadas en el PTR, la temperatura fue la misma pero por un lapso de tiempo de 10 min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/s. Las películas de CZTS preparadas en un horno convencional mostraron una microestructura densa con muchos huecos y fases secundarias, mientras que las preparadas con el PTR mostraron una microestructura sin huecos y con algunas fases secundarias. Las celdas solares con estructura Al/AZO/ZnO/CZTS/Mo/Vidrio preparadas mediante PTR mostraron mejor desarrollo que las preparadas en el horno convencional, la eficiencia de las primeras fue de 1.9% mientras que las segundas registraron una eficiencia de 0.8%.

1.2 Hipótesis

La estructura, así como las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ serán mejoradas controlando las condiciones del pos-tratamiento térmico rápido, logrando una mejor eficiencia para el dispositivo fotovoltaico con la configuración vidrio/FTO/CdS/AgSb/ $(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

1.3 Justificación

El compuesto cuaternario, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, ha sido reportado recientemente con propiedades eléctricas y ópticas apropiadas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos. Presenta un valor de brecha de energía indirecta de 1.1 eV y un coeficiente de absorción aproximado de 10^5cm^{-1} , una conductividad en el rango de $10^{-3}\text{-}10^{-1} (\text{ohm cm})^{-1}$. Ha presentado un valor para x en el rango de 0.53 a 0.61 [14].

Este puede ser utilizado como un semiconductor tipo *p* cuando las cantidades de sulfuro y selenio son controladas, al mismo tiempo puede ser modulado su brecha de energía en función del valor de x. La preparación de películas se llevará a cabo mediante el depósito de baño químico y evaporación térmica. Se utilizará el post tratamiento térmico rápido para mejorar las propiedades del material absorbedor así como de la celda.

1.4 Objetivo general

Mejorar la estructura, las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ por medio del pos-tratamiento térmico rápido para su uso en estructuras fotovoltaicas.

1.5 Objetivos específicos

- Preparar películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ a través del calentamiento de multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ depositadas por medio de baño químico y evaporación térmica.
- Caracterizar las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

- Aplicar el pos-tratamiento térmico rápido a las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.
- Caracterizar las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y hacer un estudio comparativo antes y después del pos-tratamiento térmico rápido.
- Fabricar estructuras fotovoltaicas usando películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con las mejores propiedades eléctricas y ópticas alcanzadas como material tipo absorbedor y CdS como material tipo ventana.
- Caracterizar la estructura con la curva J-V

1.6 Referencias

- 1.-BP-Statistical Review of World Energy 2015, Vol 64, pp 6-18, 38-39.
- 2.- Chetan Singh Solanki, Solar Photovoltaics, Fundamentals, Technologies and Applications, Second Edition, PHI 2013, Vol 1, pp. 3-22.
3. - J.Britt and C. Ferekides, Applied Physics Letters, (1993), pp 2851-1852.
4. - Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16 (2008), pp 235-239.
- 5.- Byungha Shin, Oki Gunawan, Yu Zhu, Nestor A. Bojarczuk, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21 (2013), pp 72-76.
- 6.- Tara P. Dhakal, Chien-Yi Peng, R. Reid Tobias, Ramesh Dasharathy, Charles R. Westgate, Solar Energy, 100 (2014), pp 23-30.
- 7.- Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop, Progress in Photovoltaics, 23 (2015), pp 1-9 .
- 8.- Best Research-Cell Efficiencies 2015, National Renewable Energy Laboratory. Disponible en www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- 9.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Applied Physics A, 116 (2014), pp 2095-2105.
- 10.- S. Berri, D. Mauche, Y. Medkour, Physica B, 407 (2012), pp 3320-3327.
- 11.- K. Bindu, M.T. S. Nair, T. K. Das Roy and P.K. Nair, Electrochemical and Solid State Letters, 9 (2006), pp G195-G199.

- 12.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodríguez, T. K. Das Roy, B. Krishnan, *Applied Surface Science*, 257 (2011), pp 10834-10838.
- 13.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013), pp 1939-1945.
- 14.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, *Applied Physics A*, 116 (2014), pp 2095-2105.
- 15.- Dorian Leonardo Rodriguez Vela, Bindu Krishnan, Josue Amilcar Aguilar Martinez, Shadai Lugo Loreda, and Sadasivan Shaji, *Phys. Status Solidi C*, 13 (2016), pp 47-52.
- 16.- Chen Dong-Sheng, Yang Jie, Xu Fei, Zhou Ping-Hua, Du Hui-Wei, Shi Jian-Wei, Yu Zheng-Shan, Zhang Yu-Hong, *Chinese Physics B* 22 (2013).
- 17.- Erkan Aydin, Mehmet Sankir, Nurdan demirci Sankir, *Journal of Alloys and Compounds* 615(2014), pp 461-468.
- 18.- D.S. Chen, J. Yang, F. Xu, P.H. Zhou, H.W. Du, J.W. Shi, *Applied Surface Science*, 264 (2013), pp 459-463.
- 19.- Chen Dong-Sheng, Yang Jie, Xu Fei, Zhou Ping-Hua, Du Hui-Wei, Shi Jian-Wei, Yu Zheng-Shan, Zhang Yu-Hong, *Chinese Physics B*, 22 (2013), pp 101-105.
- 20.- Chang Woo Hong, Seung Wook Shin, K.V. Gurav, S.A. Vanalakar, Soo Jung Yeo, Han Seung Yang, *Applied Surface Science*, 334 (2014), pp 180-184.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos de estructuras fotovoltaicas, técnicas de depósito y Procesamiento Térmico Rápido.

2.1 Introducción

En este capítulo se presentan las bases teóricas de los semiconductores, se describe la estructura fotovoltaica y sus principales elementos; así mismo se especifican las técnicas de depósito para los diferentes materiales, en este caso el baño químico y la evaporación térmica y finalmente se explican las técnicas de caracterización empleadas para las películas delgadas.

2.2 Material semiconductor

Los semiconductores son un grupo de materiales que tienen conductividades intermedias entre metales y aislantes [1]. Desde un punto de vista de la mecánica cuántica, se puede definir a un semiconductor, como aquel que tiene su brecha de energía en un valor intermedio entre metales y aislantes. La brecha de energía, es la diferencia que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción, la primera recibe el nombre debido a que en ella se encuentra los electrones de valencia, y la segunda debido a la corriente de conducción que es posible gracias a los electrones que se encuentran en la banda de energía superior.

Una banda de energía completamente llena o completamente vacía, no es lo adecuado para el flujo de corriente. Esto es debido a que, para cada electrón moviéndose en una banda debe de existir otro movimiento de electrón igual y opuesto, lo cual resulta en un flujo de carga neta igual a cero. Para que exista una corriente de conducción, es necesario que las bandas se encuentren parcialmente llenas o parcialmente vacías. Un material aislante tiene una brecha de energía mayor que un semiconductor, de manera contraria un

material metálico no presenta brecha de energía, ya que sus bandas están parcialmente llenas o empalmadas.

Un semiconductor a 0°K tiene su banda de valencia completamente llena y su banda de conducción completamente vacía, por lo cual se comporta como un material aislante.

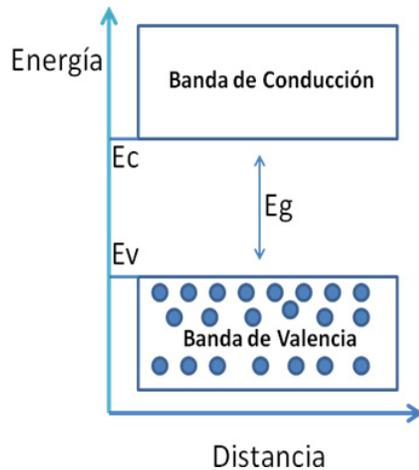


Figura 2.1 Representación de la brecha de energía para un semiconductor.

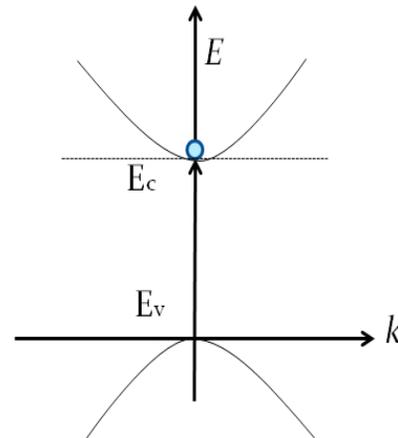


Figura 2.2 Diagrama del espacio E - k .

En la Figura 2.1 se ve la representación de la brecha de energía y sus bandas, mientras en la Figura 2.2 se presenta el diagrama del espacio k , el cual es la relación de la energía de la partícula E contra el momento k (número de onda).

2.2.1 Brecha de energía directa e indirecta

En un semiconductor de brecha de energía directa, el valor máximo E_v de la banda de valencia y el valor mínimo E_c de la banda de conducción existen en el mismo valor de k . En este caso, para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, solo se requiere un fotón de energía $E_c - E_v = E_g$ (Figura 2.3).

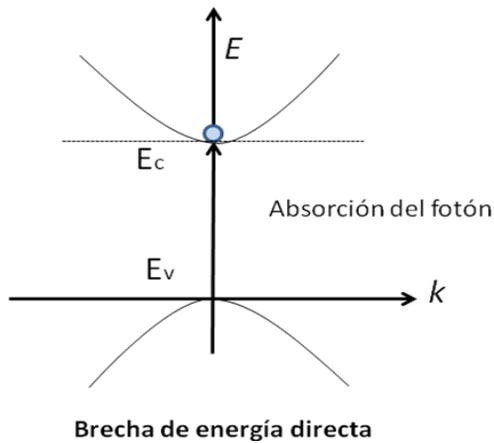


Figura 2.3 Representación esquemática de la brecha de energía directa de un semiconductor.

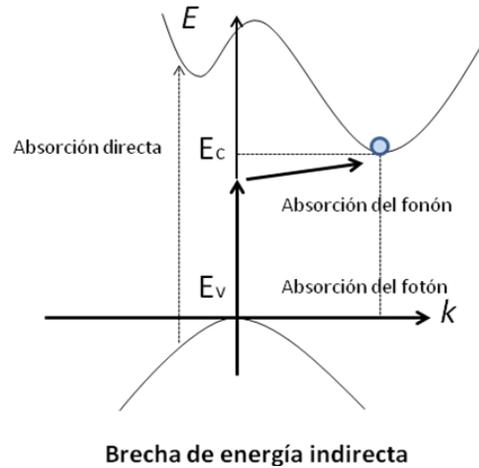


Figura 2.4 Representación esquemática de la brecha de energía indirecta de un semiconductor.

Cuando se cumple, $E_c - E_v = E_g$, un fotón es considerado como una partícula con energía suficiente para presentar una transición directa y bajo momento; por lo cual la transición es casi en vertical en el diagrama $E-k$. En el caso del proceso contrario, cuando un electrón excitado cae a un estado basal proveniente de un estado de mayor energía, se genera un fotón de energía E_g . La excitación de un electrón hacia la banda de conducción debido a la absorción de un fotón es conocida como generación de portadores, mientras que la caída del mismo hacia la banda de valencia a un estado basal es referida como recombinación de portadores.

En un semiconductor de brecha de energía indirecta (Figura 2.4), el mínimo de la banda de conducción no coincide en el mismo valor k para el máximo en la banda de valencia. Debido a que el eje k representa el momento del electrón, la excitación de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción no solo requiere la absorción de un fotón, sino también un cambio en el momento por la absorción de un fonón. En este tipo de semiconductores, el fotón y el fonón, están involucrados en la generación y

recombinación de electrones, pero al mismo tiempo éstas son menos probables de existir, provocando un coeficiente de absorción relativamente bajo.

Sin embargo, ambos tipos de semiconductores, de brecha de energía directa e indirecta, son utilizados en la fabricación de celdas solares. Por ejemplo, el Si es un semiconductor de brecha de energía indirecta; el GaAs, CdTe y CdS son semiconductores de brecha de energía directa.

En un semiconductor existen dos tipos de portadores de carga, los electrones (e) y los huecos (h). La cantidad relativa de portadores de carga dará las propiedades del material, como lo es la conductividad, movilidad, entre otros. El movimiento de los portadores de carga puede estar desencadenado por un campo eléctrico o por la diferencia en la cantidad de cada uno de ellos dentro del material.

Las propiedades eléctricas de un material están controladas por los portadores de carga libres; éstos pueden moverse libremente en el material bajo la presencia de un campo eléctrico. Gracias a los portadores de carga libre, las propiedades del material pueden ser modificadas al doparlas, lo cual se logra al adherir impurezas a un semiconductor puro; lo anterior permite crear la clasificación de semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

2.2.2 Semiconductor intrínseco

Los semiconductores intrínsecos, son cristales puros, aquellos que no tienen átomos de otros elementos.

Como se mencionó párrafos arriba, a 0° K, el semiconductor se comporta como un aislante. A altas temperaturas, algunos de los enlaces de valencia son rotos y los electrones se encuentran libres, los electrones excitados térmicamente tienen suficiente energía para pasar a la banda de conducción. Estos electrones dejan atrás una vacancia en la banda de valencia. El espacio vacante es uno de los estados electrónicos que puede ser ocupado por otro electrón. A este espacio vacante se le conoce como hueco. Al electrón excitado en la banda de valencia y el correspondiente hueco en la banda de valencia es llamado par electrón-hueco.

El electrón excitado en la banda de conducción puede conducir corriente en presencia de un campo eléctrico. Los huecos también intervienen en la producción de corriente.

En un semiconductor intrínseco, los electrones y huecos son creados en pares, por lo cual, la concentración de electrones y huecos, que se refiere la cantidad de uno u otro por cm^3 , en cualquier momento o a cualquier temperatura, será igual.

Si lo expresamos matemáticamente como n , el número de electrones por cm^3 en la banda de conducción; p , el número de huecos por cm^3 en la banda de valencia; tenemos que $n=p=n_i$. En este caso, n_i , representa la concentración de portadores de carga intrínsecos. n_i es una propiedad intrínseca del material y depende de la brecha de energía.

2.2.3 Semiconductor extrínseco

Es posible variar la conductividad si dopamos al semiconductor, cuando esto sucede estamos ante un semiconductor extrínseco.

Las impurezas pueden ser seleccionadas para que éstas incrementen la concentración de electrones o de huecos. Existen dos tipos de semiconductores dopados: el semiconductor en donde el número de electrones es mayor que el de huecos es llamado semiconductor tipo- n , y el semiconductor en donde la concentración de huecos es significativamente mayor que la de electrones conocido como semiconductor tipo- p .

En un semiconductor tipo- n , los electrones son portadores mayoritarios, mientras los huecos son portadores minoritarios. En un semiconductor tipo- p , los huecos son portadores mayoritarios, y los electrones son los portadores minoritarios.

2.2.4 Densidad de estados de energía

Un solo átomo tiene niveles discretos de energía, cuando una gran cantidad de átomos están juntos, los niveles de energía se separan y forman bandas de energía. Los niveles de energía de átomos aislados, cuando están rodeados de muchos otros átomos, no recaen en los mismos niveles de

energía, esto de acuerdo al principio de exclusión de Pauli, más sin embargo son distribuidos en la banda de energía como una función de la energía. Dicha distribución de niveles de energía en la banda de conducción y de valencia como función de energía está dada por la densidad de estados g . La densidad de estados en la banda de conducción, $g_c(E)$, y en la banda de valencia, $g_v(E)$, en un nivel de energía E , se representa en Eq. 1 y Eq. 2.

$$g_c(E) = \frac{m_n^* \sqrt{2m_n^* (E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad \text{para } E \geq E_c \quad (2.1)$$

$$g_v(E) = \frac{m_p^* \sqrt{2m_p^* (E_v - E)}}{\pi^2 \hbar^3} \quad \text{para } E \leq E_v \quad (2.2)$$

Donde m_n^* y m_p^* son las masas efectivas de electrones y huecos en un semiconductor, \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π , E_c y E_v es energía en la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

2.2.5 Cantidad de electrones y huecos

Con la ayuda de la densidad de estados y la función de Fermi, es posible calcular de manera exacta la cantidad de electrones que hay en la banda de conducción y cuántos huecos existen en la banda de valencia. La concentración en equilibrio de electrones n_0 en la banda de conducción es el producto de la densidad de estados en la banda de conducción y la probabilidad de electrones ocupando esos estados. Se representa a continuación:

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c(E) dE \quad (2.4)$$

donde $f(E)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac.

De manera similar para la concentración de huecos, tenemos:

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(E)] g_v(E) dE \quad (2.5)$$

Después de la integración y simplificando al momento de considerar la densidad de estados efectiva N_c , en el borde de banda de conducción E_c , la concentración de electrones en equilibrio puede expresarse como $n_0 = N_c f(E_c)$. De manera similar la concentración de huecos en equilibrio puede escribirse

como $p_0 = N_v[1 - f(E_v)]$. En este caso N_v es la densidad de estados efectiva en la banda de valencia, en el borde de la banda de valencia E_v . Las expresiones para n_0 y p_0 son:

$$n_0 = N_c f(E_c) = N_c \frac{1}{1 + e^{(E_c - E_F)/kT}} \cong N_c e^{-(E_c - E_F)/kT} \quad (2.6)$$

la aproximación es válida para $(E_c - E_F) > \text{poco } kT$

$$p_0 = N_v [1 - f(E_v)] = N_v \frac{1}{1 + e^{(E_v - E_F)/kT}} \cong N_v e^{-(E_F - E_v)/kT} \quad (2.7)$$

la aproximación es válida para $(E_F - E_v) > \text{poco } kT$

donde N_c y N_v son:

$$N_c = 2 \frac{(2\pi m_n^* kT)^{3/2}}{h^2} \quad (2.8)$$

$$N_v = 2 \frac{(2\pi m_p^* kT)^{3/2}}{h^2} \quad (2.9)$$

2.2.6 Concentración de electrones y huecos en un semiconductor dopado

Un semiconductor extrínseco se encuentra dopado con átomos donantes o átomos aceptores. Las densidades de átomos aceptores o donantes están representados en términos de N_a (átomos/cm³) y N_d (átomos/cm³), respectivamente. La manera en que funciona esto es: un átomo donante dona electrones a la banda de conducción y se convierte en un ion positivo, y un átomo aceptor acepta electrones de la banda de valencia para convertirse en un ion negativo creando un hueco en la banda de valencia. Cuando átomos aceptores y donadores son introducidos en un semiconductor, éste permanece electrostáticamente neutro. Esto implica que la suma de todas las cargas positivas deban ser iguales a la suma de todas las cargas negativas dentro del semiconductor; se puede representar de la siguiente manera:

$$p_0 + N_d^+ = n_0 + N_a^- \quad (2.10)$$

2.2.7 Transporte de portadores

El flujo neto de electrones y huecos en un semiconductor genera corriente. El proceso en el cual estas partículas cargadas se mueven es llamado transporte. Existen dos mecanismos por los cuales se permite el transporte en un semiconductor: arrastre, que consiste en el movimiento de cargas debido a un campo eléctrico, y difusión, el flujo de cargas debido al gradiente de concentración.

Arrastre de portadores. Un campo eléctrico aplicado a un semiconductor puede producir una fuerza sobre los electrones y huecos, por lo tanto ellos pueden presentar una aceleración neta y un movimiento neto, siempre y cuando haya estados de energía disponibles en la banda de conducción y en la banda de valencia. A este movimiento neto de carga debido a un campo eléctrico es llamado arrastre. El arrastre neto de cargas da surgimiento a la corriente de arrastre.

Si tenemos un volumen positivo de densidad de carga ρ moviéndose a una velocidad de arrastre v_d , la densidad de corriente de arrastre es dada por:

$$J_{drf} = \rho v_d \quad (2.11)$$

en donde J esta expresada en amps/cm². Si sustituimos para un volumen de densidad de cargas de huecos cargados, tenemos:

$$J_{p|drf} = (ep)v_{dp} \quad (2.12)$$

donde $J_{p|drf}$ es la densidad de corriente positiva debido a huecos y v_{dp} es la velocidad de arrastre promedio de los huecos.

La ecuación de movimiento de un hueco cargado positivamente en la presencia de un campo eléctrico es

$$F = m_p^* a = eE \quad (2.13)$$

Donde e es la magnitud de la carga electrónica, a es la aceleración, E es el campo eléctrico. Una partícula cargada en un semiconductor está involucrado en múltiples colisiones, debido a esto, los eventos de dispersión, alteran la velocidad característica de la partícula. Debido a que la partícula choca y pierde

energía, la energía se transmite a otra partícula, así sucesivamente; mediante este proceso la partícula puede ganar una velocidad de arrastre promedio; en el caso de campos eléctricos pequeños, es directamente proporcional a el campo eléctrico, dando paso a :

$$v_{dp} = \mu_p E \quad (2.14)$$

Donde μ_p es el factor de proporcionalidad llamado movilidad de huecos; este parámetro describe que tan bien puede moverse una partícula dentro de un campo eléctrico, y se expresa en $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Combinando las Ecuaciones (2.14) y (2.12), podemos reescribir la densidad de corriente de arrastre para huecos como:

$$J_{p|drf} = (ep)v_{dp} = e\mu_p pE \quad (2.15)$$

La misma discusión aplica para los electrones:

$$J_{n|drf} = e\mu_n nE \quad (2.16)$$

Debido a que los electrones y los huecos contribuyen a la corriente de arrastre, la densidad de corriente de arrastre total es la suma de la densidad de corriente de arrastre de huecos y electrones:

$$J_{drf} = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.17)$$

2.2.8 Difusión de portadores.

La difusión es el proceso donde las partículas fluyen de una región de alta concentración hacia una región de baja concentración.

La difusión de electrones de una región de alta concentración a una región de baja concentración produce un flujo de electrones fluyendo hacia determinada dirección. Podemos escribir la densidad de corriente de difusión de electrones:

$$J_{n|drf} = eD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.18)$$

en donde D_n es llamada coeficiente de difusión de electrones, sus unidades son cm^2/s .

La densidad de corriente de difusión para huecos es proporcional al gradiente de densidad de huecos y a la carga electrónica, representado por:

$$J_{n|drf} = -eD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.19)$$

La densidad corriente total de electrones y huecos es la sumatoria de las dos componentes, corriente de arrastre y difusión:

$$J = e\mu_n nE + e\mu_p pE + eD_n \frac{dn}{dx} + -eD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.20)$$

2.3 Unión *p-n*

Una unión *p-n* se forma cuando un semiconductor tipo-*p* es puesto en contacto con un semiconductor tipo-*n*. En dicha unión existe una diferencia de concentración de portadores de carga para ambos casos, por lo cual existe una difusión de los mismos, los electrones fluyen del lado *n* hacia el lado *p*, mientras que los huecos difunden del lado *p* hacia el lado *n*. En la Figura 3 aparece una representación de esto.

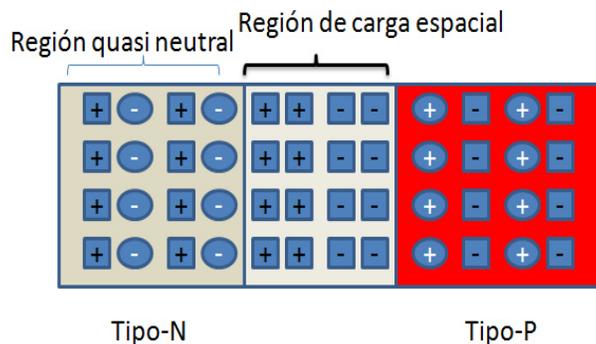


Figura 2.5 Representación de una unión *p-n*.

Conforme los huecos difunden del lado *p* hacia el lado *n*, van dejando una carga negativa fija en forma de un átomo de impureza aceptor ionizado. Las impurezas aceptoras se convierten en cargas negativas después de donar un hueco cargado positivamente. De igual manera, los electrones difunden del lado *n* al lado *p*, y dejan una carga positiva fija en la forma de una impureza donadora ionizada. De esta manera se forma una capa de cargas positivas y

cargas negativas en la región de unión. Esta región es conocida como región de carga espacial o región de agotamiento, el ancho de dicha zona es representada con W .

Debida a la separación de cargas positivas y negativas en la región de carga espacial, se forma un campo eléctrico, apuntando de la carga positiva hacia la carga negativa. La presencia de este campo eléctrico causa una corriente de arrastre. En estado de equilibrio, la corriente de arrastre debe ser igual y opuesta la corriente de difusión que resulta debido al gradiente de concentración.

La región fuera de la región de carga espacial es eléctricamente neutral hacia ambos lados, lo cual implica que el campo eléctrico es cero. A un nivel atómico, el material no es neutro, pero a un nivel micro, la suma de todas las cargas debe ser cero en cualquier momento; debido a esto la región fuera de la región de carga espacial es conocida como región casi neutral, en donde la densidad de carga es cero.

2.3.1 Diagrama de banda de energía de la unión $p-n$

En la figura 3(a) se muestra el diagrama de banda para ambos tipos de semiconductores cuando se encuentran aislados. Para cada caso el nivel de Fermi, se mantiene sin cambios. Como se puede observar el nivel de Fermi se encuentra más cercano a la banda de valencia para el caso del semiconductor tipo- p ; mientras que en el semiconductor tipo- n , se encuentra cercano a la banda de conducción.

Cuando se unen ambos materiales, se crea un campo eléctrico, éste ocasiona que las bandas se doblen, así mismo el nivel de Fermi se mantiene en línea recta, como se puede observar en la figura 3(b). Fuera de la región de carga espacial, los materiales se mantienen inalterados.

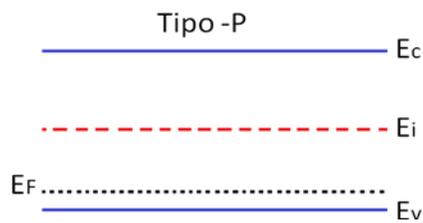


Figura 2.6 Diagrama de banda de un semiconductor tipo p .

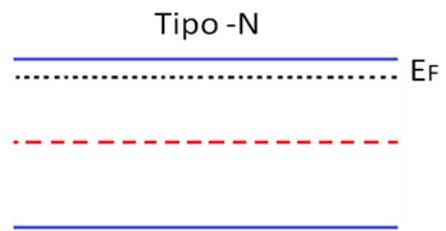


Figura 2.7 Diagrama de banda de un semiconductor tipo n .

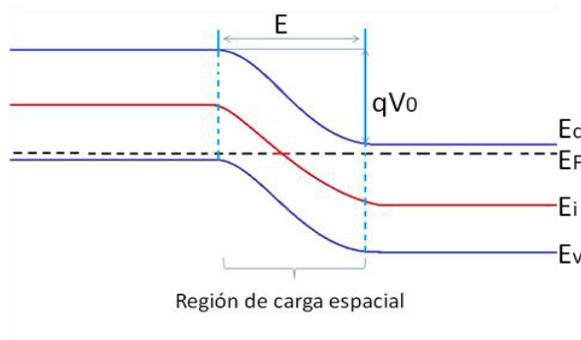


Figura 2.8 Diagrama de la zona de unión de un semiconductor tipo p y n .

2.4 Dispositivo Fotovoltaico

Un dispositivo fotovoltaico o celda solar, es un semiconductor formado por la unión de dos materiales, uno llamado material tipo p y otro nombrado, material tipo n . Una celda solar es aquella que convierte la luz del sol en energía eléctrica. La conversión de energía fotovoltaica consiste en la producción de energía eléctrica en forma de corriente y voltaje proveniente de la energía electromagnética.

Stephen Fonash [2] reconoce cuatro pasos esenciales en este proceso de conversión:

- 1.- el proceso de absorción de luz el cual provoca una transición en un material del estado básico a un estado excitado,
- 2.- la conversión de un estado excitado en un par de portadores de carga libres positivo y negativo, y

3.- un mecanismo de transporte discriminatorio, el cual provoca que los portadores de carga libre negativos se muevan en una dirección, hacia un contacto, el cual puede ser llamado cátodo, y los portadores de carga libre positivos en dirección opuesta, hacia otro contacto llamado ánodo.

Estos portadores de cargas libres negativos que llegan al cátodo, son los electrones, éstos últimos si son tomados y aprovechados, viajan a través de un camino, y durante su viaje pierden energía, para finalmente regresar al ánodo,

4.- se combinan con los portadores de carga positivos, de esta manera regresan al material absorbedor en su estado basal.

2. 4.1 Heteroestructura

Una heteroestructura es la unión de dos materiales semiconductores, los cuales normalmente tienen diferente valor de brecha de energía. Las celdas solares desarrolladas en esta investigación serán una heteroestructura, y esta debe ser pensada como un conjunto entre el material absorbedor, la ventana y los electrodos, cada uno teniendo una función específica que favorece la creación de una corriente eléctrica.

La Figura 2.8 es un ejemplo del diagrama de bandas en una heteroestructura para la celda solar de ZnO/CdS/CIGS; se observa el comportamiento de cada heterounión; el doblamiento de bandas es necesario para mantener el mismo nivel de energía de Fermi. En la parte central del diagrama se encuentra el material tipo ventana (sulfuro de cadmio, CdS) y absorbedor (seleniuro de cobre indio galio, CIGS), a los extremos se encuentran los electrodos, en este caso el óxido de zinc (ZnO) y el seleniuro de molibdeno (MoSe_2). Cada material tiene un valor de brecha de energía diferente, sin embargo cada uno interactúa con otro material de tal forma que las bandas se doblan para así ajustarse al mismo nivel de Fermi. La brecha de energía cambia a través de la unión debido a que ésta se ha formado al poner en contacto dos tipos de material semiconductor. Ahora se puede producir la absorción de fotones a partir de dos frecuencias diferentes, con lo que aumenta el total de fotones componentes del espectro solar que son absorbidos por la

célula, con lo que disminuyen las pérdidas debidas a un exceso de energía en los fotones. El semiconductor de banda más ancha suele ponerse en la parte superior, de modo que los fotones de menor energía, pero suficiente para excitar al semiconductor de banda más estrecha colocado debajo, puedan atravesar esta primera capa sin ser absorbidos.

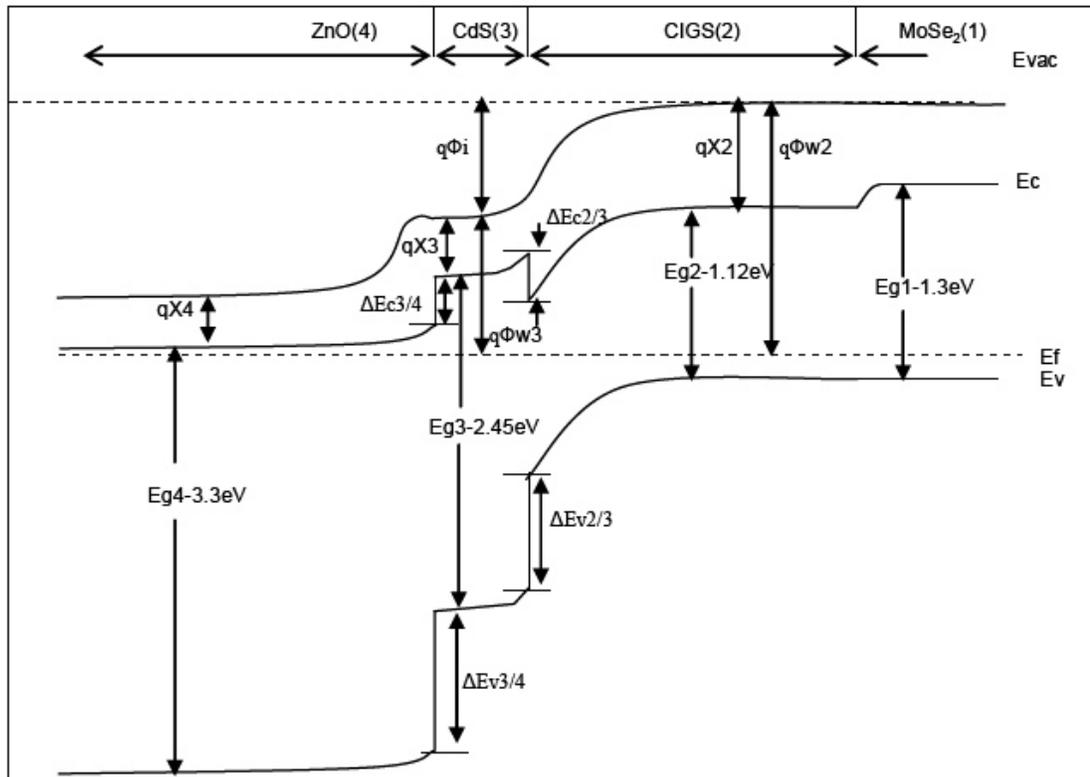


Figura 2.9 Diagrama de banda de una heterounión para una célula de ZnO/CdS/CIGS. Los números 1, 2, 3, y 4 se refieren al MoSe₂, CIGS, CdS y ZnO, respectivamente; Eg1, Eg2, Eg3, y Eg4 son la brecha de energía; qX2, qX3 y qX4 es la afinidad electrónica; qΦw2, qΦw3 son la función de trabajo; qΦi es el potencial autoconstruido en la unión p-n; ΔEc2/3 compensación de banda de conducción entre CIGS y CdS, ΔEv2/3 compensación de la banda de valencia entre CIGS y CdS, ΔEc3/4 compensación de la banda de conducción entre CdS y ZnO, ΔEv3/4 compensación de la banda de valencia entre CdS y ZnO.

2.4.2 Componentes de una celda solar

Las celdas solares están formadas por los siguientes elementos:

- a) Material tipo ventana: Debe tener la característica de permitir pasar la mayor cantidad de luz o fotones posibles, para que estos lleguen hasta el material absorbedor. Debe tener un valor de brecha de energía elevado, para que de esa manera no absorba los fotones con menor energía, normalmente este valor se encuentra en al menos 2.5 eV, pudiendo llegar a ser mayor. A este material se le conoce como material semiconductor tipo *n*.
- b) Material absorbedor: Permite absorber la luz o fotones que inciden sobre la celda, y aprovechar la energía de los mismos, para excitar a los electrones que se encuentran en la banda de valencia de los átomos, y puedan pasar a la banda de conducción de los mismos, dichos fotones tuvieron que atravesar el material tipo ventana. Es aquí donde se produce un par electrón hueco y se da la separación de los portadores de carga tanto positivos como negativos dentro de la unión *p-n*. El valor de brecha de energía recomendable debe ser de 1.5 eV [1]. Se le conoce como material semiconductor tipo *p*. Debe tener un coeficiente de absorción elevado, en el rango de 10^4 cm^{-1} a 10^6 cm^{-1} .
- c) Electrodo de contacto: Mediante éstos, se permite tomar los portadores de carga libres y extraerlos, para poder utilizar la energía de los mismos. Es en ellos donde se toma la corriente y el voltaje a ser utilizados. Deben tener una función de trabajo acorde a los materiales de la celda.
- d) Óxido conductor transparente: Material altamente conductor, el cual actúa como un electrodo de recolección. Cabe aclarar que este elemento es utilizado para celdas solares de película delgada, mas no para celdas de silicio, de las cuales se habló en el Capítulo 1. Además, debe tener una transmitancia elevada, para permitir el paso de la luz sin que sea absorbida, lo cual obliga a tener una brecha de energía en el rango de 3.0 eV o superior.

2.4.3 Curva I-V

La curva I-V, es la curva característica de una celda solar, ésta representa dos estados, cuando se encuentra en iluminación, y en el caso opuesto, cuando se está en oscuridad.

La curva es similar a la de un diodo (Figura 2.8) polarizado directamente. La manera en que se polariza un diodo directamente consiste en aplicar un voltaje positivo a la terminal positiva del diodo y un voltaje negativo a la terminal negativa del mismo, en la Figura 2.9 se observa lo anterior.

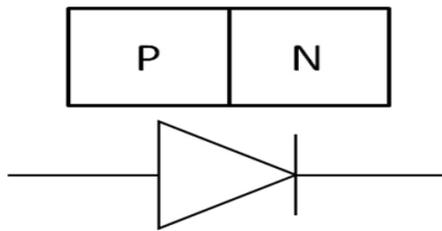


Figura 2.10 Representación de un diodo.

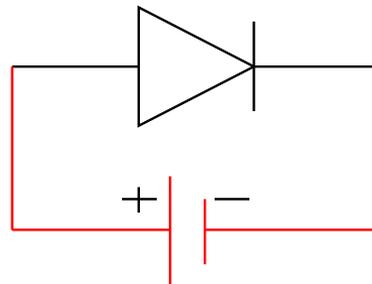


Figura 2.11 Diagrama de polarización directa de un diodo.

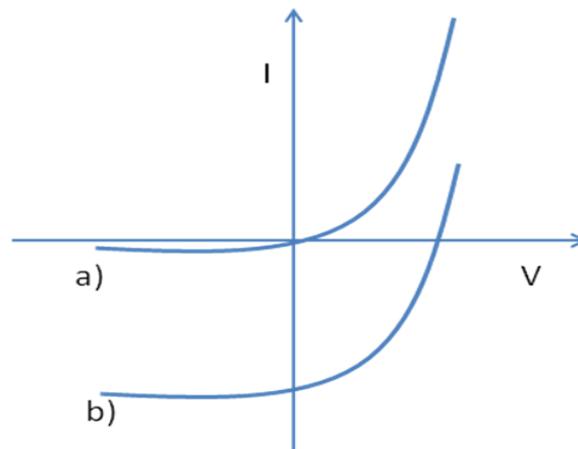


Figura 2.12 Gráfica I-V de una celda solar. a) Curva en oscuridad similar a la de un diodo en polarización directa. b) Curva en iluminación.

En la Figura 2.10 a) se puede observar la gráfica característica de un diodo polarizado directamente, la gráfica representa a la curva característica de una celda solar en oscuridad; mientras que la Figura 2-10 b) representa la curva característica de una celda en iluminación. El eje de la X representa el voltaje y el eje de la Y muestra la corriente eléctrica.

La ecuación para un diodo es la siguiente:

$$I_D = I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.21)$$

Considerando la unión *p-n* que se muestra en la Figura 10 con una carga resistiva. Inclusive con un voltaje de polarización cero aplicado a la unión, un campo eléctrico existe en la región de carga espacial, como se muestra en la Figura 10. La iluminación de un fotón incidente puede crear un par electrón-hueco en la región de carga espacial, el cual produce una fotocorriente I_L en la dirección de polarización inversa.

La fotocorriente I_L produce una caída de tensión en la carga resistiva que polariza directamente la unión *p-n*. El voltaje de polarización directa produce una corriente de polarización directa I_F como se indica en la Figura 2.11.

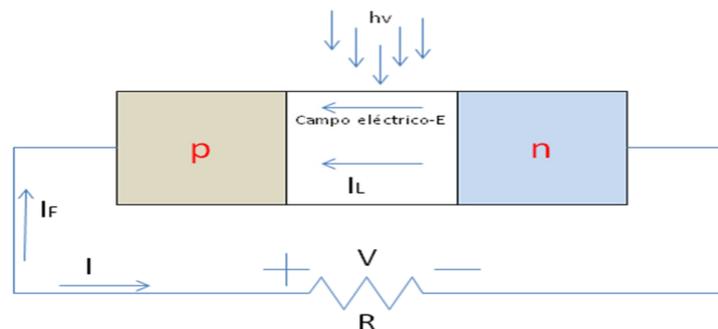


Figura 2.13 Representación esquemática de una celda solar bajo iluminación y una carga externa.

La corriente neta de la unión $p-n$, en la dirección de polarización inversa es:

$$I = I_L - I_F = I_L - I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.22)$$

donde la ecuación ideal del diodo es empleada. Conforme el diodo se polariza directamente, la magnitud del campo eléctrico en la región de carga espacial decrecimiento, pero no llega a cero ni cambia de dirección. La fotocorriente se presenta siempre en la dirección de polarización inversa al igual que la corriente total de la celda solar.

En una celda solar real, debemos considerar las resistencias en serie y en paralelo, como se observa en la Figura 2.14. Del circuito eléctrico se obtiene la ecuación 2.23.

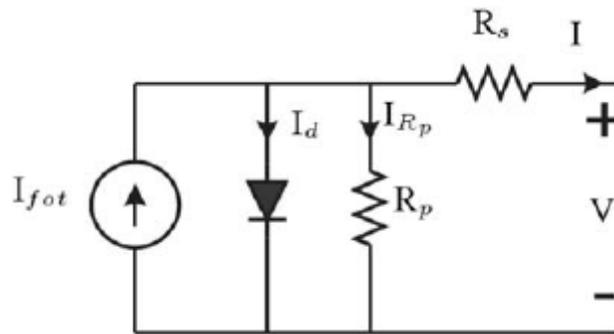


Figura 2.14 Circuito de celda solar.

$$I = I_{fot} - I_o \left[\exp\left(\frac{qV - qIR_s}{kT}\right) - 1 \right] - \frac{V - IR_s}{R_p} \quad (2.23)$$

2.4.4 Parámetros de una celda solar

Una celda solar es caracterizada y comparada con otras mediante cuatro parámetros: corriente en corto circuito I_{sc} , voltaje en circuito abierto V_{oc} , factor de llenado FF y eficiencia η [3].

Corriente en corto circuito I_{sc} : Esta es la corriente máxima que fluye en un celda solar cuando sus terminales del lado p y lado n se encuentran en corto una con la otra, en este caso $V=0$.

$$I = I_{sc} = I_L \quad (2.23)$$

Voltaje en circuito abierto V_{oc} : Este es el máximo voltaje generado a través de las terminales de una celda solar cuando el circuito es abierto, en este caso $I=0$.

$$I = 0 = I_L - I_F = I_L - I_s \left[\exp\left(\frac{eV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.24)$$

así podemos encontrar V_{oc} :

$$V_{oc} = \frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{I_L}{I_s}\right) \quad (2.25)$$

Factor de llenado FF : Es la tasa de potencia máxima $p_m = V_m I_m$ que puede ser extraída de una celda solar de la potencia ideal $p_0 = V_{oc} I_{sc}$.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.26)$$

Éste representa la cuadratura de la curva I-V de la celda solar y se representa en términos de porcentaje.

Eficiencia η : Se define como la tasa entre la potencia de salida y la potencia de entrada. La potencia de salida es la potencia máxima en el punto p_m de la celda solar, y la potencia de entrada es la potencia de la radiación solar p_{rad} . De acuerdo al estándar internacional para la caracterización de celdas solares, p_{rad} es igual a 100 mW/cm² o 1000 W/m².

$$\eta = \frac{p_m}{p_{rad}} \quad (2.27)$$

Usando $p_m = V_m I_m$ y las ecuaciones (2.26) y (2.27) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{V_m I_m}{p_{rad}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{p_{rad}} \quad (2.28)$$

2.5 Celdas solares de películas delgadas

La operación de una celda solar está basada en la generación de un fotovoltaje cuando se encuentra bajo iluminación. Los materiales semiconductores son adecuados para este fin. Los semiconductores son empleados para formar uniones que permitan la reparación de portadores de carga. La unión puede ser creada entre dos materiales similares, a esto se le conoce como homo-unión o entre dos materiales diferentes, llamada hetero-unión. Normalmente se emplean materiales inorgánicos para la fabricación de celdas solares.

En teoría cualquier semiconductor puede ser utilizado para la fabricación de celdas solares, pero el problema es que existen pocos materiales que pueden proveer de una eficiencia de conversión de luz en electricidad aceptable. A continuación se mencionan los requerimientos para que un material semiconductor pueda ser empleado como material para celda solar de película delgada:

- Debe presentar una brecha de energía en el rango de 1 eV a 1.5 eV.
- El coeficiente de absorción del material debe ser elevado, encontrándose cerca de 10^4 cm^{-1} a 10^6 cm^{-1} .
- La tasa de recombinación de los portadores de carga generados debe ser baja.
- La longitud de difusión de los portadores de carga generados debe ser alta.
- Los materiales deben ser altamente disponibles, reproducibles y no tóxicos.

El término película delgada lo define Chopra et al. (2004) como “una nucleación aleatoria y proceso de crecimiento por condensación individual/reactiva atómica/iónica/molecular de especies en un sustrato. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de dichas películas dependen fuertemente de los parámetros de deposición. Estos parámetros de igual manera pueden depender del espesor de las películas. Dichos espesores

pueden estar en el rango de unos pocos nanómetros hasta unas decenas de micrómetros; por lo cual se prefiere definir una película delgada en términos del proceso de producción que en función del espesor de la misma.

Materiales semiconductores de interés son los pertenecientes al grupo II-VI de la tabla periódica, como lo son los compuestos de telurio de cadmio (CdTe) y diseleniuro de cobre indio (CuInSe_2). Éstos son de interés debida a que presentan una brecha de energía directa, y sencillos de depositar en forma policristalina. La estructura química de estos materiales es tal que la superficie interna y la superficie externa han sido pasivadas, lo cual confiere una recombinación muy baja de portadores de carga en las superficies. Con esta característica, celdas con eficiencias altas pueden ser concebidas inclusive cuando el material presenta una cualidad de policristalino. Actualmente se comercializan celdas de película delgada pertenecientes a estos materiales.

También están presentes los materiales semiconductores compuestos del grupo III-V, como lo son el arseniuro de galio (GaAs), fosforo de indio (InP), arseniuro de galio indio (InGaAs) y compuestos similares los cuales muestran una brecha de energía directa y son ideales para su aplicación en celdas solares. El inconveniente que presentan son los elevados costos en los sistemas de deposición así como en los materiales precursores, por lo cual no son factibles de depositar a gran escala, y son reservados para aplicaciones espaciales y para celdas con concentrador solar.

Entre las principales celdas solares de película delgada que existen se encuentran las de telurio de cadmio (CdTe), seleniuro de cobre indio galio (CIGS), silicio amorfo dopado con hidrógeno (a-Si:H) y cobre zinc estaño azufre (CZTS).

Existen razones por la cuales se opta por utilizar la tecnología de películas delgadas, a continuación se presentan las ventajas más significantes:

Bajo consumo de material: Debido a la fabricación de celdas solares de película delgada (espesores entre 1 a 3 μm), la cantidad de material consumido por unidad de celda solar de determinada área es significativamente menor que la cantidad empleada en celdas solares basadas en tecnología de obleas (espesores de 200 μm a 300 μm). La utilización de menos material de construcción implica un menor costo de fabricación y por lo tanto un menor costo de módulos solares.

Corto periodo de recuperación de energía: Esto se refiere al tiempo en que la celda debe estar en operación en el campo durante el cual puede generar la cantidad de energía equivalente a la energía requerida para su producción. El periodo de recuperación en el caso de la tecnología de película delgada es mejor por un factor de dos comparadas con las celdas basadas en obleas. En este caso es menor a un año comparado con los dos o tres años que requieren las celdas de obleas de Si.

Integración monolítica: Se refiere al proceso en el cual las celdas solares son conectadas en serie durante su fabricación para hacer un módulo. La mayoría de las tecnologías de película delgada ofrecen la posibilidad de la integración monolítica.

Módulos de área grande: El tamaño de las celdas solares de obleas, dependen directamente del tamaño de la oblea, lo cual a su vez depende de las capacidades de producción de los lingotes de Si y de las obleas. El tamaño de las obleas en la tecnología actual está limitada a 150 mm x 150 mm o 225 cm^2 . Este no es el caso de las películas delgadas, ya que el área dependerá del tamaño de los equipos utilizados en la deposición. La tecnología de película delgada permite la fabricación de celdas y módulos de tamaño casi arbitrario limitado a las dimensiones de las herramientas de construcción.

Propiedades del material modificables: Las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas dependen de la estructura y la composición de las

películas. Estos parámetros son usualmente controlados con el tiempo de depósito. Esta flexibilidad es útil en la realización de celdas solares multiunión para el aprovechamiento de una porción grande del espectro solar.

Procesamiento a temperaturas bajas: Los procesos para la deposición de películas delgadas son normalmente llevados a cabo a bajas temperaturas, menores a 500 °C, a diferencia de las celdas de obleas de Si que requieren temperaturas que rondan los 800 °C a los 1000 °C. El procesamiento a bajas temperaturas permite la utilización de sustratos económicos como lo es el vidrio, plástico y láminas de acero inoxidable.

Módulos transparentes pueden ser fabricados: Debido a que las películas pueden ser depositadas sobre vidrio y a que el espesor puede ser controlado, es posible depositar un espesor menor al óptimo requerido para absorber el espectro total logrando ser transparente. Esto permitiría en edificaciones la producción de electricidad aunado a la utilización de la luz natural para iluminar cierta área de interés.

2.5.1 Técnicas de depósito de películas delgadas

Existen diferentes métodos de depósito para películas delgadas, entre los cuales se encuentran:

Métodos Químicos	Métodos Físicos por Vapor
<ul style="list-style-type: none">• Sol gel• Baño químico• Fotoquímico• Rocío pirolítico• spin coating• Electrodeposición• SILAR	<ul style="list-style-type: none">• Evaporación térmica• Evaporación por haz de electrones• Sputtering• Laser pulsado

Para el desarrollo de nuestro trabajo, utilizamos la técnica de baño químico y la evaporación térmica, la primera es una técnica económica, fácil de reproducir y escalable, la segunda técnica aunque costosa, permite tener un control preciso del espesor a depositar, elevada pureza y rapidez de depósito, así como la capacidad de variar el área de recubrimiento.

2.5.1.1 Baño químico.

La deposición química se refiere a la deposición de películas sobre un sustrato sólido ocurriendo una reacción en solución, normalmente acuosa.

Existen al menos tres maneras en que se puede llevar a cabo la deposición química [4], a continuación se mencionan.

a) Mecanismo de Ion por Ion

Es la unión secuencial de iones de solución, éstos se van depositando sobre el sustrato, primero de manera individual, posteriormente empiezan a formar el compuesto, hasta cubrir por completo el área del sustrato (ver Figura 2.12). La presencia de una superficie introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación, la misma actúa como un catalizador de nucleación. Más iones pueden ser absorbidos por las aglomeraciones ya existentes, provocando el crecimiento de las mismas, ya que es más favorable la deposición sobre superficies nucleadas que sobre superficies limpias.

Para una nucleación homogénea se requiere una supersaturación. La principal fuerza involucrada es la de van der Waals.

El crecimiento de los cristales puede continuar hasta que sea bloqueado por algún proceso, como el efecto estérico por cristales cercanos, el cual se puede describir como el impedimento causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química.

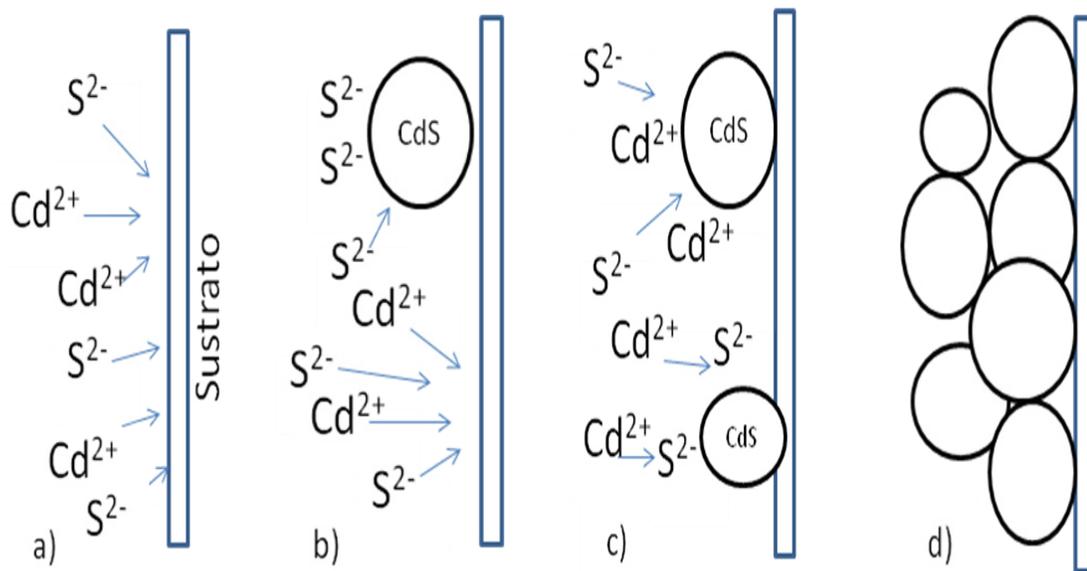


Figura 2.15 Esquema del mecanismo ion por ion para el CdS: a) los iones disueltos de Cd y S se adhieren al sustrato de forma independiente, b) conforme continúa la nucleación de iones, se permite la nucleación de CdS, c) los iones se adhieren por absorción a los centros de nucleación y permiten el crecimiento del mismo, d) continua el crecimiento de cristales de CdS, estos se adhieren entre sí a través de las fuerzas de van der Waals.

b) Mecanismo de agrupación de hidróxido

La nucleación de calcogenuros es más simple en este proceso, ya que la fase sólida, en este caso un hidróxido metálico, está presente y el proceso pasa por una reacción de sustitución en fase sólida. Primero sucede la adhesión del hidróxido en el sustrato. Posteriormente, los iones que se encuentran libres van adhiriéndose a los hidróxidos, conforme avanza el proceso, dicha cantidad de iones se incrementa y logran penetrar por difusión o convección los aglomerados hasta formar el compuesto de interés (ver Figura 2.13).

La formación de película ocurre cuando partículas con alta energía superficial alcanzan el sustrato antes de que los mismos precipiten fuera del mismo en la forma de grandes agregados.

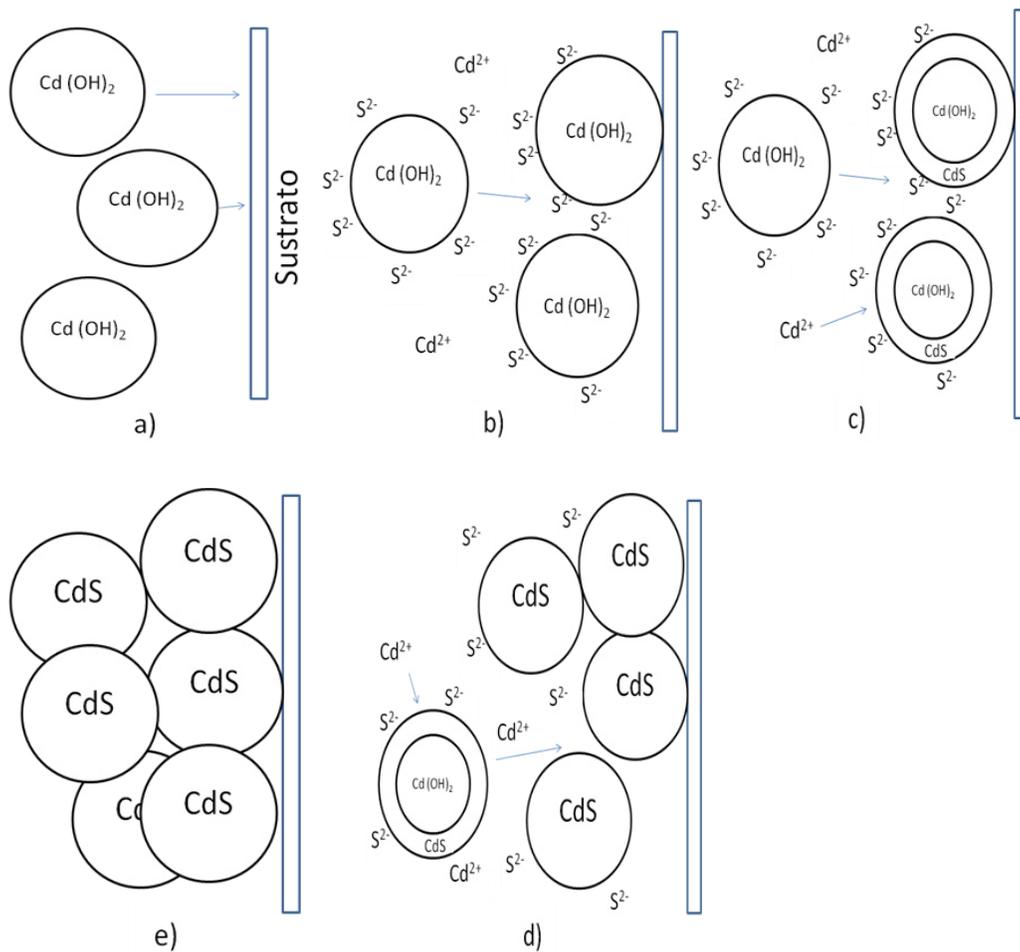


Figura 2.16 Esquema del mecanismo de agrupación de hidróxido para el CdS: a) Primero se da una difusión de partículas coloidales de hidróxido hacia el sustrato, donde se adhieren b) al mismo y reaccionan con los iones de S. Dicha reacción resulta en un intercambio de hidróxidos por sulfuros, iniciándose en la superficie del coloide y avanzando hacia dentro de la misma c). La reacción puede suceder en la superficie del coloide absorbido y en la dispersión dentro de la solución. La reacción puede continuar hasta que la mayoría de los hidróxidos se conviertan en sulfuros d).; eventualmente las partículas primarias de CdS podrían adherirse a otras para formar agregados de películas e): las partículas que no fueron absorbidas pueden agregarse y precipitar fuera de la solución.

c) Mecanismo de descomposición del complejo

En este tipo de proceso existe un complejo, en el cual está presente un ligante, que realiza la función de mantener unidos a los elementos a ser depositados. El complejo se descompone sobre el sustrato para formar el compuesto deseado, el sustrato funciona como catalizador. Los núcleos formados crecen por absorción y descomposición de más especies complejas hasta que una película de cristales agregados es formada, similar a los otros mecanismos mencionados (ver Figura 2.14).

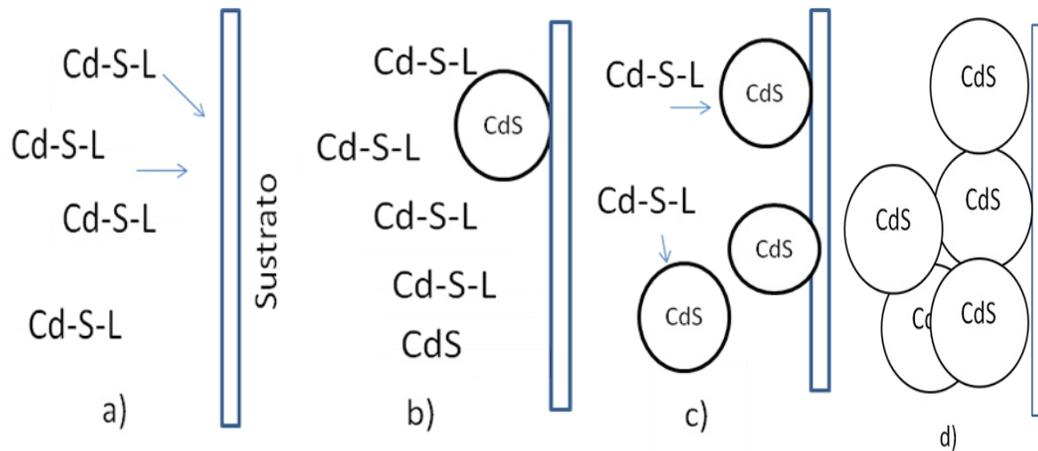


Figura 2.17 Esquema del mecanismo de descomposición de complejos para el CdS: El complejo ($Cd-S-L$, donde L es un ligante o parte de las especies que forman al S) se descompone en CdS sobre el sustrato (posiblemente catalizado por el sustrato) y, a menor o mayor grado, en la solución de manera homogénea (a, b). Los núcleos de CdS formados, crecen por absorción y descomposición de más especies complejas c) hasta que uno cristales agregados forman películas d) de manera similar como los dos procesos anteriores.

2.5.1.2 Evaporación térmica.

La evaporación es usada para la deposición de muchos materiales incluyendo metales, como Ag, Al, Cu; dieléctricos, SiO₂; y semiconductores amorfos como el Si amorfo. El material a ser depositado debe estar en forma sólida, este será la fuente para la deposición. En el proceso de evaporación, la energía para la deposición es proveída en forma de calor. Se utilizan pequeñas piezas de material a ser evaporado en forma sólida [5].

El proceso de evaporación térmica está conformado por tres pasos [5]: transición de fase, en este caso de sólido a gas, transporte de vapor de la fuente al sustrato y condensación del vapor sobre el sustrato.

Debido a que el metal necesita ser fundido en un bote, se debe utilizar un bote apropiado para materiales metálicos, tal que éste no llegue a contaminar al material a ser evaporado. Materiales con alto punto de fusión son utilizados como bote, tal es el caso del tungsteno, tantalio o molibdeno; los metales que son evaporados tienen un punto de fusión más bajo que el de los botes. El calor para llevar a cabo la fundición del material a evaporar es conducido por una resistencia térmica o por calentamiento mediante haz de electrones. Otro requerimiento muy importante en este proceso es un ambiente en alto vacío durante el momento de la evaporación. El vacío debe permanecer en un rango de 10⁻⁴ torr hasta 10⁻⁶ torr.

Las moléculas que se encuentran en estado gaseoso viajan en línea recta de la fuente hacia el sustrato, sin chocar con ninguna otra molécula gaseosa, esto es conocido como camino libre medio. Un elevado vacío dará como resultado un alto camino libre medio. Se debe establecer una temperatura de operación para la fusión la cual permita tener una presión de vapor de al menos 10⁻² torr. Esto es necesario para la adecuada condensación de metales sobre el sustrato.

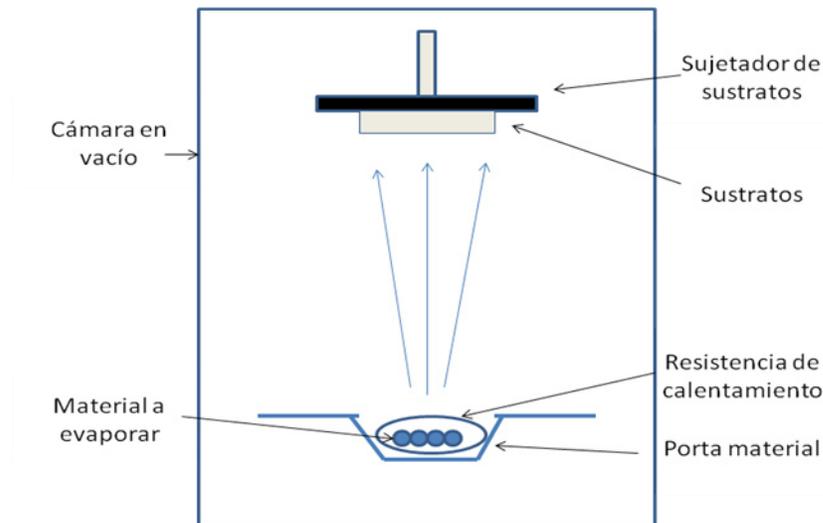


Figura 2.18 Esquema del sistema de evaporación térmica a vacío.

2.7 Procesamiento Térmico Rápido (PTR)

Es un sistema de calentamiento de tiempo corto, el cual está caracterizado por una rampa de incremento de calor elevado y una atmósfera de vacío. Comparado con el calentamiento convencional, los tiempos del PTR son demasiado cortos (ver Figura 2.17). El proceso de enfriamiento se puede controlar o llevarse a cabo de manera natural, mediante un intercambio de calor del interior de la cámara hacia el ambiente exterior. Durante el proceso de calentamiento es posible introducir algún tipo de gas inerte. Se ha demostrado con este proceso el suavizado de superficies, la eliminación de huecos, fases no deseadas y centros de recombinación, provocando un aumento en la eficiencia de las celdas solares, resaltando la rapidez del proceso.

El Procesamiento Térmico Rápido originalmente desarrollado para el procesamiento de dispositivos microelectrónicos ha sido investigado durante las últimas décadas por su potencial en la producción de celdas solares [6].

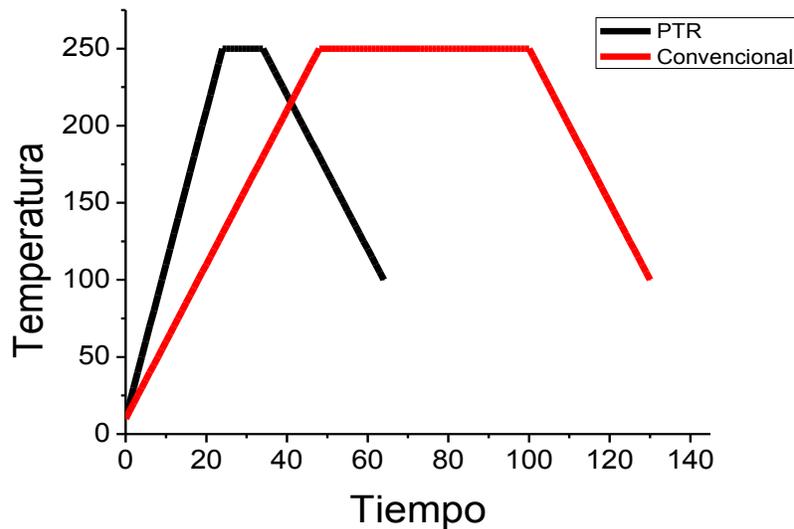


Figura 2.19 Gráfica comparativa entre PTR y el calentamiento convencional. Se aprecia la diferencia en el tiempo que toma en llegar y que permanece a la temperatura deseada.

PTR provee una manera rápida de calentar sustratos a una temperatura elevada para desarrollar procesos relativamente cortos, normalmente menor de 1-2 minutos, de esa manera se reduce el costo térmico. En los años pasados, PTR se convirtió esencial para la manufactura de semiconductores avanzados, en donde fue utilizado para llevar a cabo procesos de oxidación, recocido, así como para formar y depositar siliciuros. Un sistema de procesamiento térmico rápido calienta el sustrato individualmente, usando una fuente de energía radiante controlada por un pirómetro que mide la temperatura del sustrato. PTR es una tecnología flexible que provee calentamiento y enfriamiento rápido para procesar temperaturas de ~200-1300 °C con tasas de rampa típicas de 20-250 °C/s, combinado con un excelente control de ambiente, permitiendo la creación de sofisticados procesos multi-etapas con un solo programa de procesamiento.

Sistemas de PTR emplean una variedad de configuración de calentamiento, fuentes de energía y métodos de control de temperatura. El más típico involucra el calentamiento del sustrato usando un banco de lámparas de tungsteno-halógeno debido a que estas lámparas proveen un conveniente, eficiente y una fuente térmica de reacción rápida que fácilmente puede ser controlada.

En un sistema típico de PTR (Figura 2.18), el sustrato es calentado por dos bancos lineales de lámparas, uno arriba y uno abajo del sustrato. Las lámparas a su vez están subdivididas en grupo o zonas que pueden ser programadas individualmente con diferente potencia para optimizar la uniformidad en la temperatura. En estos sistemas, la fuente de energía incide sobre las superficies del sustrato más que en sus bordes. De esta manera, pueden procesar largos sustrato sin comprometer la uniformidad del proceso o las tasas de rampa.

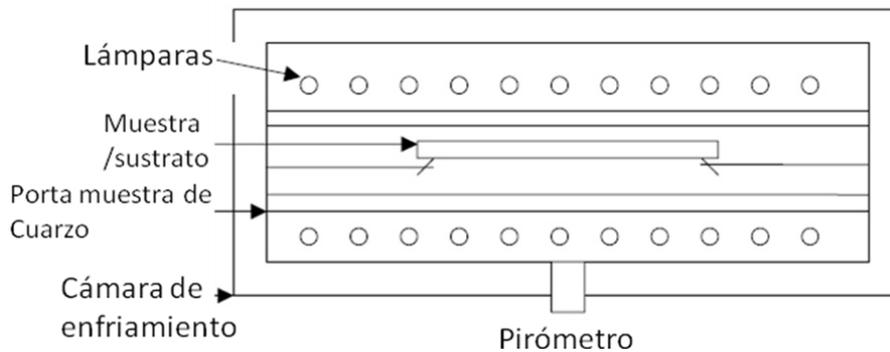


Figura 2.20 Sistema genérico PTR.

2.8 Técnicas de caracterización

A continuación se presentan las técnicas de caracterización empleadas para las películas delgadas, principalmente para observar propiedades del material absorbedor y de esta manera poder entender los cambios que presenta dicho material. Las técnicas de caracterización son difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), conductividad, fotoconductividad y espectroscopia ultravioleta-visible.

2.8.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X proporciona información acerca del arreglo atómico y molecular que presentan los sólidos. El proceso de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos ordenados los cuales son capaces de dispersar la onda y tiene espaciamientos que son comparables en magnitud con la longitud de onda. La difracción es una consecuencia de relaciones específicas de fase que se establecen entre dos o más ondas, las cuales han sido dispersadas por obstáculos [7].

La difracción de Rayos X se basa en la ley de Bragg, la cual está dada por (2.29).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (2.29)$$

La ley de Bragg es una condición necesaria mas no suficiente para que ocurra difracción en cristales reales. Ésta especifica cuándo ocurrirá la difracción para celdas unitarias en las cuales los átomos se encuentran posicionados solo en las esquinas de la celda. Los átomos situados en otros sitios (caso de estructuras FCC y BCC) actúan como centros de dispersión extras, los cuales pueden producir dispersión fuera de fase a ciertos ángulos de Bragg.

Mediante esta técnica podemos identificar materiales por la comparación del espectro de difracción experimental con el estándar (JCPDF o PDF). La

identificación puede realizarse utilizando el método de Hanawalt, el cual consiste en utilizar los valores de espaciamiento “d” de los 3 picos más intensos del patrón de difracción (d_1 , d_2 , d_3) junto con sus intensidades, los cuales son utilizados para realizar la búsqueda en la base de datos PDF [8].

2.8.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones como fuente de radiación, el cual se enfoca mediante el uso de lentes electromagnéticas, y se lleva a cabo un escaneo línea por línea sobre la muestra siguiendo un patrón rectangular, obteniéndose una imagen topográfica de la misma [9]. El microscopio permite observar detalles tan pequeños del orden de 0.1 nm.

Existen diferentes interacciones entre el haz de electrones y la muestra, estas son [9]:

-La muestra emite electrones secundarios.

-Algunos de los electrones primarios son reflejados. Estos electrones retro-dispersados también pueden causar la emisión de electrones secundarios cuando viajan a través de la muestra y salen por la superficie de la misma.

-La muestra emite Rayos X.

-La muestra algunas veces emite fotones y luz visible, conocido como catodoluminiscencia.

La interacción entre el haz de electrones y la muestra depende principalmente del volumen de interacción. Los electrones secundarios presentan el menor volumen de interacción; éstos han sido dispersados por el haz de electrones y tiene energías muy pequeñas.

Los electrones retro-dispersados presentan un volumen de interacción mayor que los electrones secundarios; éstos son electrones del haz que han

sido elásticamente dispersados por el núcleo de los átomos de la muestra y dirigidos hacia afuera de la misma.

Otro tipo de señal son los rayos X, estos son generados cuando el haz de electrones impacta la muestra, expulsando electrones de los orbitales internos, estas vacancias generadas pueden ser llenados por electrones de orbitales externos del mismo átomo, emitiendo durante el proceso, radiación de rayos X característica del átomo que la emite.

Las imágenes de SEM brindan información sobre la muestra. La nitidez y las características de las micrografías de SEM dependen de 4 parámetros: diámetro del haz de electrones (d_p), corriente de electrones (i_p), ángulo de convergencia de electrones (α_p) y el voltaje de aceleración del haz de electrones (V_0). El diámetro de haz de electrones se define como el diámetro del haz final en la superficie del espécimen; la corriente de electrones es la corriente que impacta al espécimen y genera varias señales; el ángulo de convergencia de electrones es la mitad del ángulo del cono de electrones que convergen hacia el espécimen; el voltaje de aceleración de electrones es el potencial aplicado para acelerar los electrones hacia el espécimen. Cada uno de estos parámetros da lugar a los modos de imagen en SEM, los cuales son: modo de resolución, modo de alta corriente, modo de profundidad de foco y modo de bajo voltaje [10].

Modo de resolución

Para obtener la mayor resolución en imagen de SEM d_p debe ser lo más pequeño posible. La resolución se refiere al tamaño de los detalles más finos que pueden ser observados.

Modo de alta corriente

Las imágenes de más alta calidad se obtiene mediante la aplicación de altas corrientes, i_p .

Modo de profundidad de foco

Para obtener la mejor profundidad de foco α_p debe ser lo más pequeña posible, Conforme α_p se hace más pequeño, el diámetro del haz cambia muy poco en distancias verticales, por lo que las características de la superficie a diferentes alturas aparecerán enfoco al mismo tiempo.

Modo de bajo voltaje

En este modo se utilizan bajos voltajes de aceleración ($\leq 5\text{kV}$), por lo que la interacción del haz de electrones se confina en regiones muy cercanas a la superficie. De esta manera se obtiene una imagen rica en detalles superficiales, sin embargo la resolución de la imagen no es muy buena.

2.8.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los pico-newtons. Para esto se utiliza un sonda (probador), la cual interactúa con la superficie de la muestra, probando las fuerzas de atracción y de repulsión que existen entre la sonda y la muestra, generando de esta manera una imagen tridimensional topográfica de alta resolución de la superficie. Este microscopio permite el análisis de muestras conductivas así como no conductivas [11].

La parte principal de un AFM es la sonda (probador), la cual es montada en el extremo de un brazo flexible (micro-cantiléver). Mediante el escaneo de esta sonda a través de la superficie de interés y al mismo tiempo midiendo la deflexión del brazo podemos obtener una imagen tridimensional de alta resolución de la superficie de la muestra. Dependiendo de las propiedades de la muestra y de la información que se desee recabar, el AFM puede ser operado en diferentes modos, estático y dinámico. Una forma de modo estático es el modo de contacto, en donde la sonda permanece en contacto constante con la muestra. En el caso del modo dinámico, como lo es el modo intermitente o de no-contacto, el cantiléver puede oscilar [11].

Modo de contacto

El modo de contacto es aquel en el cual la punta permanece en contacto en todo momento con la superficie de la muestra. Por lo tanto, las fuerzas generadas entre la sonda y la muestra son de carácter repulsivo.

Modo intermitente

En el modo de contacto intermitente el cantiléver oscila a un valor cercano a su frecuencia de resonancia. Cuando las oscilaciones ocurren cerca de la muestra ocurre una restricción en la amplitud de la oscilación. Conforme se escanea la superficie de la muestra, la amplitud oscilatoria del cantiléver varía conforme se encuentra con diferencias en la topografía.

Modo de no contacto

El modo de no contacto es similar al modo intermitente, sin embargo en el primero la amplitud de oscilación es menor. En este modo se miden las interacciones de largo alcance, como lo son las fuerzas de van der Waals y fuerzas electrostáticas. Estas fuerzas causan un cambio detectable en la frecuencia de oscilación del cantiléver, lo cual permite que se ajuste la altura del cantiléver para que este permanezca en fuera de contacto de la superficie. Este modo es el que brinda la mayor resolución debido a que el área de interacción entre la sonda y la superficie se minimiza, lo cual permite potencialmente obtener una resolución a escala atómica, sin embargo en la práctica esto es muy complicado.

2.8.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica de análisis superficial muy importante y es ampliamente utilizada en muchos campos de estudio tanto físicos como químicos, como los son la microelectrónica, catálisis heterogénea, geoquímica ambiental, entre otros. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en donde, la generación de

fotoelectrones se lleva a cabo mediante la irradiación de rayos X sobre una muestra sólida, estos fotoelectrones generados contienen información acerca del estado químico de oxidación, estructura electrónica y composición atómica del material analizado [12].

Los equipos de XPS miden la energía cinética de los fotoelectrones, la cual depende de la energía “ $h\nu$ ” de la fuente primaria de rayos X. El parámetro característico del fotoelectrón es su energía de enlace (B.E., por sus siglas en inglés). La relación entre estos parámetros viene dada por [12]:

$$B. E. = h\nu - E_c - \Phi_{espec} \quad (2.30)$$

En donde:

B.E. = Energía de enlace

$h\nu$ = Energía de los rayos X

E_c = Energía cinética de los fotoelectrones

Φ_{espec} = Función de trabajo del espectrómetro

A partir de la ecuación 4.4, podemos observar que solo energías de enlace menores que la energía de la fuente de excitación pueden ser probadas. La energía de radiación en el caso del Al- K_α es de 1486.6 eV y para el caso del Mg- K_α es de 1253.6 eV [19]. Cada elemento posee una estructura electrónica característica, y por lo tanto un espectro de XPS característico.

Esta técnica es utilizada para medir:

- Composición elemental de la superficie (1 a 10 nm).
- Elementos que contaminan la superficie.
- Uniformidad en la composición elemental en la superficie.
- Estado químico y electrónico de cada elemento en la superficie.
- Uniformidad en la composición elemental en profundidad.

2.8.5 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. 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 [13].

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.31)$$

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

El valor de la resistencia se obtiene a partir del inverso 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 (ρ) 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 relación entre la conductividad (inverso de la resistividad) de un semiconductor intrínseco y la temperatura absoluta está dada por [13]:

$$\ln \sigma \cong C - \frac{E_g}{2kT} \quad (2.32)$$

donde:

C = Constante independiente de la temperatura

E_g = Brecha de energía del semiconductor

k = Constante de boltzmann

T = Temperatura

La fórmula que relaciona la resistencia con la resistividad está dada por [13]:

$$R = (\rho) \left(\frac{l}{A} \right) \quad (2.33)$$

en la cual

$$A = (b)(t) \quad (2.34)$$

Sustituyendo el área de la sección transversal en la ecuación de la resistencia y despejando para la resistividad obtenemos, [13]

$$\rho = \frac{(R)(b)(t)}{l} \quad (2.35)$$

En donde:

R = Resistencia del material (Ω)

ρ = Resistividad (Ω -cm)

l = Longitud del conductor (cm)

b = Ancho del conductor (cm)

t = Espesor (cm)

Para la medición de la resistividad de una película delgada se utiliza ya sea pintura de plata o de carbón para crear los contactos óhmicos. 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 el inverso de 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 conductividad (σ), el cual es el grado de conducción de un material, está determinado por el inverso de la resistividad, y está dada en unidades de $(\Omega \text{ cm})^{-1}$.

$$\sigma = \rho^{-1} \quad (2.36)$$

La forma más común de medir la resistividad de un material semiconductor es mediante el método de 4 puntos, también conocido como

método Kelvin. En éste método 2 probadores (sondas) son usados para suministrar corriente y los otros 2 probadores son usados para medir el voltaje. Mediante el uso de éste método se eliminan errores de medición ocasionados por la resistencia de los probadores y la resistencia generada en el contacto entre el probador metálico y el material semiconductor. En ésta técnica los 4 probadores, igualmente espaciados entre ellos, se colocan en contacto con el material semiconductor. A través los probadores externos se aplica una corriente, mientras en los probadores internos se mide la caída de potencial a través de la muestra. La resistividad mediante ésta técnica está dada por [14]:

$$\rho = \left(\frac{\pi}{ln2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) (t)(k) \quad (2.37)$$

En donde:

V = Voltaje medido

I = Corriente aplicada

t = Espesor de la muestra

k = Factor de correlación basado en la relación del espaciado de los probadores y el diámetro de la oblea y en la relación del espesor de la oblea y el espaciado de los probadores.

2.8.6 Fotoconductividad

La fotoconductividad es un fenómeno óptico y eléctrico en el cual un material se vuelve más 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 aumentando de esta manera 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 (mayor a E_g) para promover a los electrones a través de la brecha de energía [15]. Las mediciones de fotoconductividad se llevan a cabo mediante la determinación de la conductividad d.c. bajo condiciones de oscuridad y de iluminación.

2.8.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia es UV-Vis es una técnica que permite determinar la cantidad de radiación absorbida, reflejada y transmitida por una muestra tanto sólida como líquida, en el rango de 190 a 900 nm [16]. Un espectrofotómetro de UV-vis trabaja bajo la ley de Beer-Lambert, la cual enuncia que la transmitancia es la razón entre la intensidad de radiación que atraviesa la muestra y la intensidad de radiación incidente sobre la misma, como se muestra en la figura 4.10.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.38)$$

Donde:

T = Transmitancia

I = Intensidad emergente

I₀ = Intensidad incidente

La relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y el espesor del material está dado por [4]:

$$T = e^{-\alpha t} \quad (2.39)$$

En donde:

α = Coeficiente de absorción del material

t = Espesor del material

La transmitancia comúnmente se expresa en porcentaje, por lo que la ecuación 4.10 toma la forma:

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.40)$$

La relación entre la transmitancia y absorbancia está dada por [16]:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.41)$$

La conversión entre absorbancia y transmitancia utilizando la ecuación 4.13 funciona bien solo en casos en que la muestra no sea reflectiva, como lo son las soluciones claras. En el caso de muestras reflectivas (como lo son las películas delgadas), la transmitancia a través de un medio absorbente con espesor “t” está dada por [16]:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha t}(1 - R_2) \quad (2.42)$$

En donde:

R_1 = Reflectancia en la superficie frontal

R_2 = Reflectancia en la superficie posterior

t = Espesor de la muestra

α = Coeficiente de absorción

Si la reflectancia en las superficies frontal y posterior son iguales, entonces la ecuación 4.14 toma la forma [22]:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha t} \quad (2.43)$$

Por lo tanto, utilizando los valores de transmitancia y reflectancia para una muestra se puede determinar el coeficiente de absorción del material.

En este capítulo se presentaron los fundamentos teóricos de semiconductores, los métodos de depósito como el baño químico y la evaporación térmica, el procesamiento térmico rápido que será aplicado a las películas delgadas y las técnicas de caracterización que servirán para determinar las propiedades y características de las muestras preparadas.

2.9 Referencias

- 1.- Donald A. Neamen, Semiconductor Physics And Devices: Basic Principles, 4th Edition, Mc Graw Hill, 2003, USA.
- 2.- Stephen Fonash, Solar Cell Device Physics, 2nd Edition, Academic Press, 2010, USA.
- 3.- Chetan Singh Solanki, Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications, 2nd Edition, 2011, Prentice-Hall of India.
- 4.- Gary Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, 1^o Edition CRC Press, 2002, USA.
- 5.- Guozhong Cao, Nanostructures and Nanomaterials, synthesis, properties and applications, Imperial College Press, 2004, Inglaterra.
- 6.- Hisashi Fukuda, Rapid Thermal Processing for Future Semiconductor Devices, 2003, Japón.
- 7.- William D. Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering, Fifth edition, John Wiley & Sons, 2001, pp. S-6, 366 -376.
- 8.- J. D. Hayawalt, H. W. Rinn, I. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1938, 10 (9), 457 – 512.
- 9.- An Introduction to electron microscopy, FEI company.
- 10.- Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Third edition, Springer, 2003, pp. 21 – 29.
- 11.- W. Richard Bowen, Atomic force microscopy in process engineering, First edition, Butterworth Heinemann, 2009, pp. 2 –20.
- 12.- C.S. Fadley, X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 178–179 (2010), 2 – 32.
- 13.- William D. Callister Jr, Fundamentals of Materials Science and Engineering, Fifth edition, John Wiley & Sons, 2001, pp. S-6, 366 -376.

14.- Measuring the Resistivity and Determining the Conductivity Type of Semiconductor Materials Using a Four-Point Collinear Probe and the Model 6221 DC and AC Current Source, Keithley Application Note Series.

15.- Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, First edition, John Wiley & Sons, Inc (2003), pp. 61 – 70.

16.- Mark Fox, Optical properties of solids, First edition, Oxford University Press (2001), pp. 1 – 4.

Capítulo 3

Preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

3.1 Introducción

En este capítulo se presenta la preparación y caracterización de películas delgadas de sulfoseleniuro de plata antimonio, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, las cuales fungirán como material absorbedor en celdas fotovoltaicas. Se presentan dos etapas en la fabricación de la fase cuaternaria, diferenciadas por el depósito de sulfuro de antimonio y por la secuencia de las multicapas de plata y selenio, así como por las temperaturas de calentamiento; lo anterior fue necesario debido a los inconvenientes que presentaron en la reproducción de las condiciones, de esta manera se evaluó la mejor para poder implementarla en los dispositivos fotovoltaicos. En los diagramas siguientes se presenta la secuencia de los dos procesos empleados. La condición que se emplea al final del capítulo y a lo largo del capítulo 4 será la representada en el diagrama de la Figura 3.2. En los



Figura 3.1 Diagrama de secuencia de depósito y tratamientos utilizados como primera etapa.



Figura 3.2 Diagrama de secuencia de depósito y tratamientos utilizados como segunda etapa.

diagramas se pueden observar las diferencias, entre los dos procesos, los cuadros de color verde, representan los cambios de uno con respecto a otro; las

diferencias son los tiempos de depósito del sulfuro de antimonio, el número de capas de plata y baños de selenio.

3.2 Preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$

El proceso empleado en la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ consiste en la deposición secuencial de capas de los materiales involucrados para posteriormente aplicarles tratamiento térmico. Las películas delgadas se depositan una sobre otra mediante el baño químico y la evaporación, una vez alcanzada la secuencia de interés se aplica un tratamiento térmico convencional en vacío.

La secuencia implementada en esta investigación para conseguir películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ fue mediante el calentamiento de multicapas de sustrato/ Sb_2S_3 /Ag/Se, en el caso del sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) y el selenio (Se) el depósito se realizó mediante la técnica de baño químico, para la plata (Ag) se utilizó la evaporación térmica, posteriormente se sometieron a un proceso de calentamiento térmico.

Para la deposición de las películas lo primero que se necesita es un sustrato, en este caso, se emplearon sustratos de vidrio de la marca Fisher Premium de dimensiones 72 x 25 x 1.1 mm. Éstos requieren estar completamente limpios, para lo cual se utilizó jabón neutro y agua destilada para su lavado, se enjuagaron con agua corriente y agua destilada, y secados con aire caliente.

El proceso para la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ a partir del calentamiento de multicapas de vidrio/ Sb_2S_3 /Ag/Se se realizó de la siguiente manera:

1. Se depositaron películas delgadas de Sb_2S_3 mediante baño químico sobre sustratos de vidrio.
2. Se depositaron películas delgadas de Ag sobre sustrato/ Sb_2S_3 , mediante la técnica de evaporación térmica.

3. Se sumergieron las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ en un baño químico de Se.
4. Finalmente se aplicaron tratamientos térmicos a las estructuras multicapas de vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ para poder formar el compuesto $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

3.2.1 Preparación de películas delgadas de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 .

Para la preparación de estas películas, se utilizó un método de deposición por medio de baño químico [1], primero se disolvieron 0.65 g de SbCl_3 en 2.5 ml de acetona, posteriormente se adhirieron 25 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y finalmente 62.5 ml de agua desionizada. Los sustratos fueron colocados en forma horizontal en una caja de vidrio, para después verter la solución. Como proceso de prueba y análisis, primero se realizaron dos depósitos consecutivos, variando el tiempo de depósito y la temperatura del baño de recirculación, el primero se realizó por un tiempo de 3 horas a 15°C y el segundo por 1 hora a 25°C . Finalmente la condición de las películas de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) fueron dos depósitos consecutivos de dos horas cada uno, el primero a 15°C y el segundo 25°C .

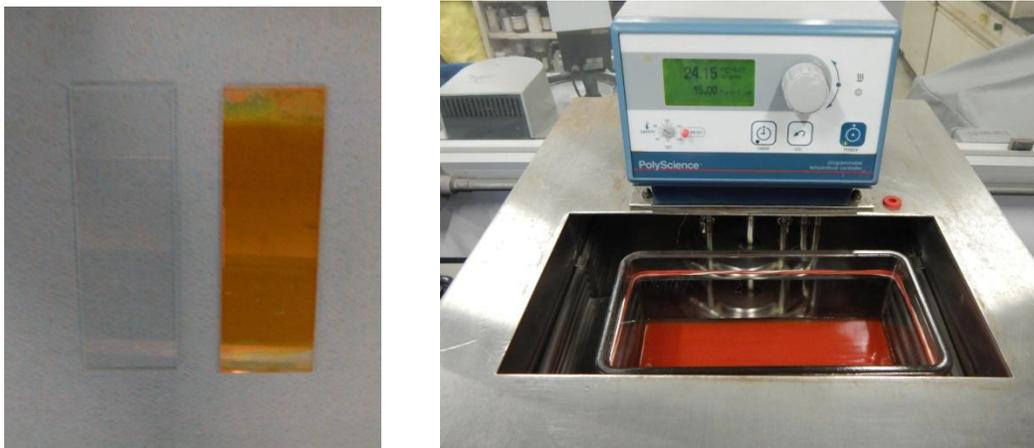


Figura 3.3 La imagen de lado izquierdo muestra dos sustratos utilizados, con y sin película de Sb_2S_3 . De lado derecho se muestra el depósito de Sb_2S_3 mediante baño químico en un sistema de recirculación con control de temperatura.

3.2.2 Preparación películas de plata, Ag.

Sobre las películas delgadas de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , se depositó una capa de plata, Ag, mediante evaporación térmica [2], para lo cual se utilizó el equipo evaporadora térmica modelo TE12P INTERCOVAMEX (Figura 3.4). Alambre de plata de alta pureza fue usado como fuente de la plata. La tasa de depósito empleada fue de 0.5 \AA/s y una presión en el rango de 7.0×10^{-5} torr. El espesor de las películas de plata fue de 50 nm, depositadas en un solo paso sobre Sb_2S_3 . Se debe considerar el número de depósitos de plata, ya que como se indicó mediante los diagramas (Figuras 3.1 y 3.2), se tienen dos condiciones de depósito.



Figura 3.4 Sistema de evaporación térmica INTERCOVAMEX TE12P.

3.2.3 Selenización, Se.

Una vez depositadas las capas precursoras sulfuro de antimonio/plata, Sb_2S_3/Ag , se llevo a cabo el proceso de selenización a temperatura ambiente. Para alcanzar esto, se disolvieron 2.2 ml de ácido acético al 25% del volumen en 40 ml de agua desionizada, mientras por otro lado, se disolvieron 7 ml de 0.1M de Na_2SeSO_3 en 33 ml de agua desionizada [3]. Finalmente, la solución con ácido acético fue vertida en la solución que contenía al Na_2SeSO_3 . Las películas delgadas de Sb_2S_3/Ag fueron sumergidas en esta solución por un

periodo de una hora. El proceso se repitió después de un segundo depósito de plata para el caso del diagrama de la Figura 3.1.

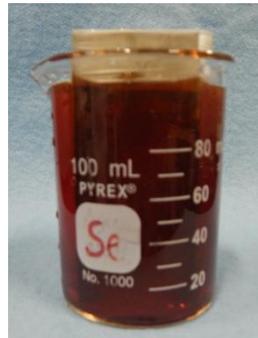


Figura 3.5 Depósito de selenio por medio de baño químico.

3.2.4 Calentamiento

Una vez alcanzado los depósitos anteriores se sometieron las películas delgadas a tratamiento térmico, para lo cual se empleó un horno de vacío. El equipo utilizado fue el modelo V/IG-803-14 de la compañía T-M VACUUM PRODUCTOS (Figura 3.6). El tratamiento térmico se realizó por tiempo de 30 minutos en cada muestra. Las temperaturas fueron 300°C, 330°C, 340°C y 350°C. El tratamiento térmico permite cristalizar el material y formar la estructura de interés, el objetivo es la solución sólida cuaternaria $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$. El efecto del calentamiento permite al material reacomodar sus átomos, a su vez produce cambios en sus propiedades, principalmente en su morfología, conductividad eléctrica, propiedades ópticas y estructura cristalina, concluyendo que el calentamiento mejora las cualidades del material.



Figura 3.6 Horno convencional de vacío.

3.3 Caracterización mediante DRX

Mediante la técnica de difracción de rayos X se analizó la estructura formada antes y después del tratamiento térmico y se identificó a que compuesto correspondía. Para la obtención de los patrones de difracción de rayos x se utilizaron dos difractómetros:

- 1- Bruker D8 Advance Eco, en un rango de escaneo de 2θ de 10° a 70° utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).
- 2- Empyrean Panalytical, en un rango de escaneo de 2θ de 10° a 70° utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

3.3.1 Película de Sb_2S_3 15°C 3 horas y 25°C 1 hora

Para formar nuestro material absorbedor, primero se realizó el depósito de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , se utilizaron condiciones de tiempo de depósito y temperatura diferentes.

La Figura 3.7 representa las películas delgadas multicapas de Sb_2S_3 ; estas películas consistieron de dos baños químicos consecutivos, el primero a 15°C por 3 horas, alcanzando un espesor aproximado de 400 nm, y el segundo a 25°C por 1 hora, con un espesor aproximado de 250 nm. Una vez concretado el depósito de las capas correspondiente se analizaron mediante difracción de rayos X. En la Figura 3.8a) se presenta el patrón de difracción para la muestra sin tratamiento térmico; como se aprecia, es un material amorfo, por lo cual no presenta picos de difracción. La Figura 3.8b) representa la misma muestra después de aplicar un tratamiento térmico en vacío, dicho tratamiento consistió en someter la muestra a 350°C por 1 h. Para este último caso, se pudo identificar la estructura cristalina ortorrómbica de Sb_2S_3 , correspondiente a la carta PDF #42-1393, a continuación se presentan los principales ángulos 2θ difractados y sus correspondientes planos, 11.13° , 15.75° , 17.53° , 22.29° , 24.90° , 25.03° , 25.74° , 28.60° , 29.27° , 32.63° , 33.69° , (110), (200), (120), (220), (130), (310), (111), (320), (211), (140), (330).



Figura 3.7 Representación de las multicapas Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h.

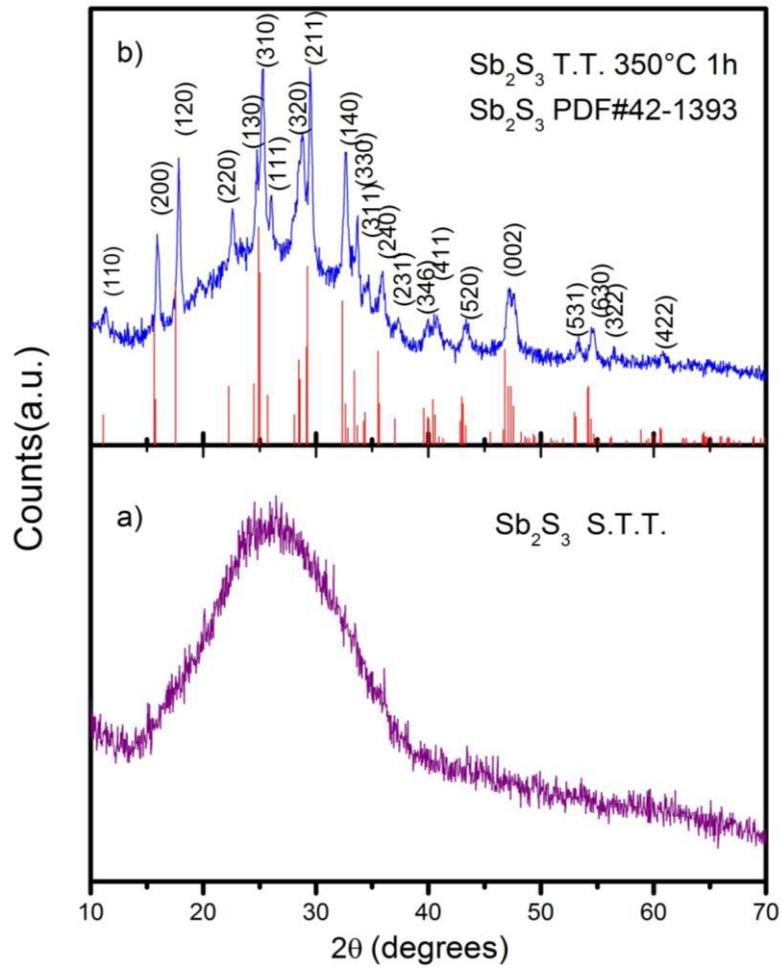


Figura 3.8 Espectro de difracción para Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h a) sin tratamiento térmico b) con tratamiento térmico.

3.5 Películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$

Una vez depositado el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3), se evaporó plata (Ag). Se incrementó progresivamente el espesor de Ag, con la intención de verla reflejada mediante la técnica de difracción de rayos X. Así mismo, después del depósito de Ag, las muestras se sumergieron en un baño de selenio (Se) por tiempos diferentes.

En las figuras 3.9 y 3.10 se observan las representaciones de las multicapas para las estructuras de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$, respectivamente. Una vez depositadas las películas, se tuvieron los patrones de difracción para las películas mencionadas, en ambos casos el espesor de Ag fue de 10 nm.



Figura 3.9 Representación de las multicapas Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag 10 nm.

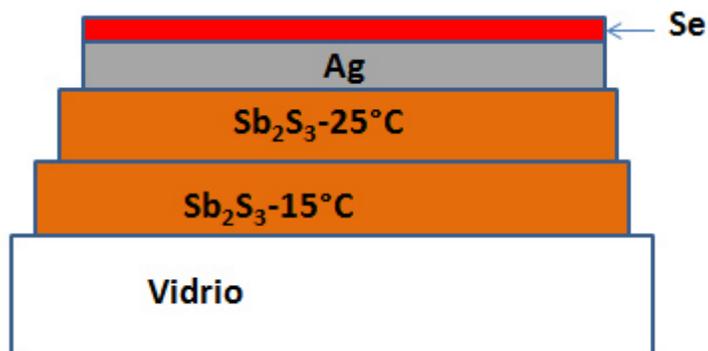


Figura 3.10 Representación de las multicapas Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag 10 nm /Se 1h.

La Figura 3.11 a) representa la muestra de sulfuro de antimonio/plata, $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$, con un tratamiento térmico de 350°C por 1 hora. Se identificó la estructura cristalina ortorrómbica de Sb_2S_3 , correspondiente a la carta PDF 42-1393. La plata, Ag, no se vio reflejada en dicho difractograma. La Figura 3.11b) representa la muestra $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$, en la cual el tiempo de sumergimiento en el baño de Se fue de 5 s, con un tratamiento térmico de 350°C por 1 hora. La estructura identificada fue Sb_2S_3 , correspondiente a la carta PDF #42-1393, la misma que para la Figura 3.11 a), lo cual indica que no se detectó Ag ni Se. Con esto se evidencia que las cantidades y tiempo de depósito, para Ag y Se, respectivamente, no son comparables con la cantidad de Sb_2S_3 .

Posteriormente se incrementó la cantidad de Ag, la Figura 3.12 representa las multicapas $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ con un espesor de Ag de 50 nm y un sumergimiento en baño de Se por un tiempo de 3 minutos.

En la Figura 3.12a) está representada la estructura $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ con calentamiento térmico de 350°C por 1 hora. Se logró identificar la fase AgSbS_2 con el PDF 12-4932; los principales ángulos difractados 2θ son: 13.91° , 28.03° , 28.78° , 32.56° para los planos (200), (400), (-204), (204), respectivamente. Después del sumergimiento de la muestra en Se y del tratamiento térmico, se obtuvo el espectro de la Figura 3.12 b), se detectó la presencia de la fase AgSbS_2 identificándose con la carta PDF 12-4932, difractando esencialmente los mismos picos que para el inciso a). A diferencia de la Figura 3.11, aquí si se reflejó el elemento Ag, aunque la presencia de Se no se detectó.

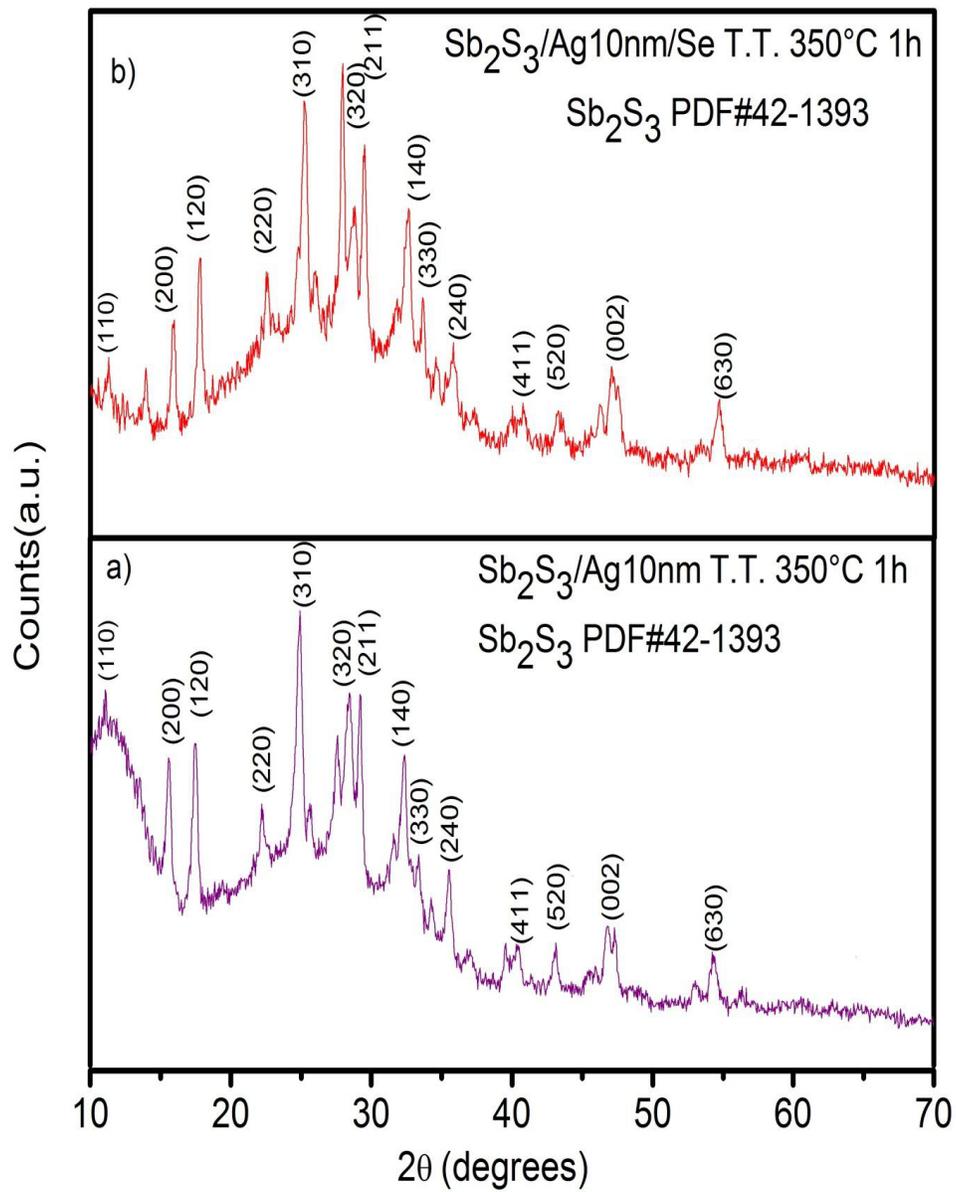


Figura 3.11 Difractogramas para las multicapas Sb₂S₃ 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag 10 nm a) y Sb₂S₃ 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag 10nm/Se 5s b) con tratamiento térmico a 350°C por 1 hora.

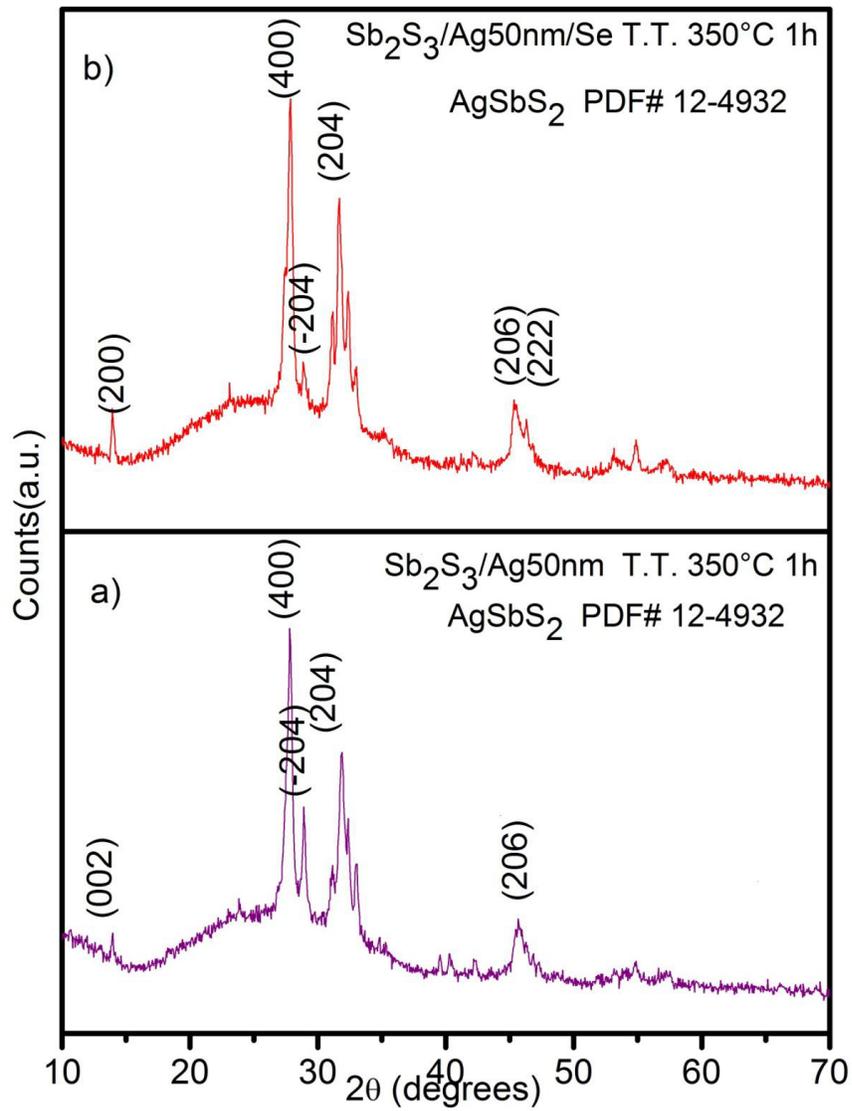


Figura 3.12 Difractogramas para las multicapas Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag50nm a) y Sb_2S_3 a 15°C y 25°C/Ag 50 nm/Se 3 min b) con tratamiento térmico a 350°C por 1 hora.

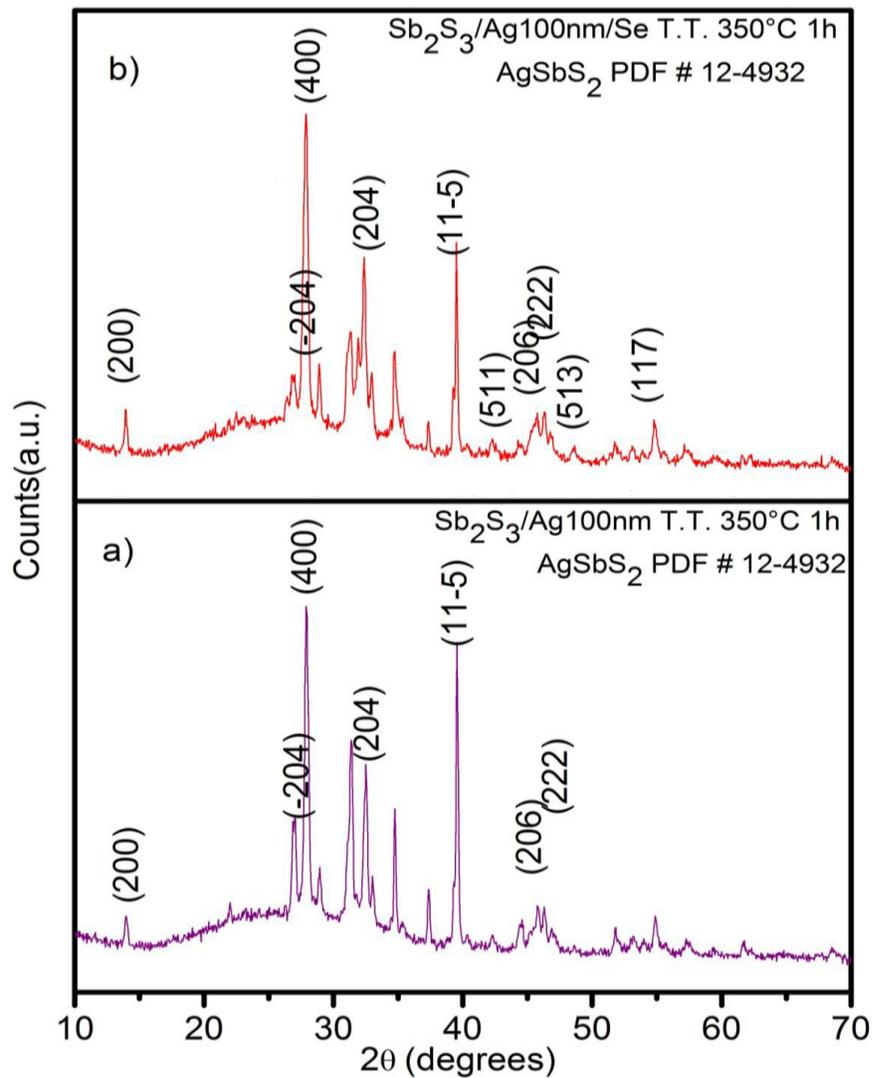


Figura 3.13 Difractogramas para las multicapas Sb_2S_3 15°C 3 h y 25°C 1 h /Ag 100 nm a) y Sb_2S_3 a 15°C y 25°C /Ag 100 nm/Se 5 min b) con tratamiento térmico a 350°C por 1 hora.

En la Figura 3.13 se presenta el difractograma para las muestras con la estructura $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ (a) y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ (b), la cantidad de plata fue de 100 nm y el depósito correspondiente de selenio se realizó por un periodo de tiempo de 5 minutos, seguido en ambos casos por el tratamiento térmico a 350°C por 1 hora. Similar a la Figura 3.12, en este caso se detectó la fase AgSbS_2 identificándose con la carta PDF 12-4932, siendo los ángulos 2θ más

representativos: 13.91° , 28.03° , 28.78° , 32.56° para los planos (200), (400), (-204), (204), respectivamente. Haciendo un comparativo entre los difractogramas de las Figuras 3.11 y 3.12, en la última hubo una mayor cantidad de picos difractados para la fase en cuestión, posiblemente debido a la mayor presencia de plata sobre la muestra. El selenio no se ve reflejado en este caso.

La condición de depósito y la subsecuente caracterización representada mediante las Figuras 3.8, 3.10, 3.11 y 3.12 para las estructuras $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}$ se realizó con la intención de conocer la condición(es) más conveniente desde el punto de vista de la obtención de la fase deseada.

3.6 Películas de Sb_2S_3 15°C 2 horas y 25°C 2 horas.

Una vez realizado el depósito de Sb_2S_3 a la condición de 15°C 3 horas y 25°C 1 hora y la posterior deposición de Ag y Se, se optó por cambiar dichas condiciones, debido a la mala calidad de las películas de Sb_2S_3 que se observó a simple vista, se presentaban zonas con manchas y lugares opacos sobre la misma. Para la estructura final que contenía Ag y Se, se presentaron problemas con la repetitividad de los experimentos a dichas condiciones. Por todo lo anterior se procedió a modificar los parámetros de depósito. La condición para las películas de Sb_2S_3 a partir de este punto fue de dos depósitos secuenciales, el primero a 15°C por 2 horas y el segundo a 25°C por 2 horas.

En la Figura 3.14 se presenta el patrón de difracción para el Sb_2S_3 con tratamiento térmico a 350°C por 30 minutos. Se identificó la fase cristalina ortorrómbica de Sb_2S_3 , correspondiente a la carta PDF #42-1393. A pesar de modificar los parámetros de depósito se obtiene el mismo resultado, en lo que corresponde a la fase Sb_2S_3 . Debido a que el depósito se realizó sobre sustratos conductores, se observan picos de óxido de estaño dopado con fluor (FTO, por sus siglas en inglés), identificados con la carta PDF 88-0287, estos están señalados mediante recuadros verdes sobre el patrón de difracción experimental.

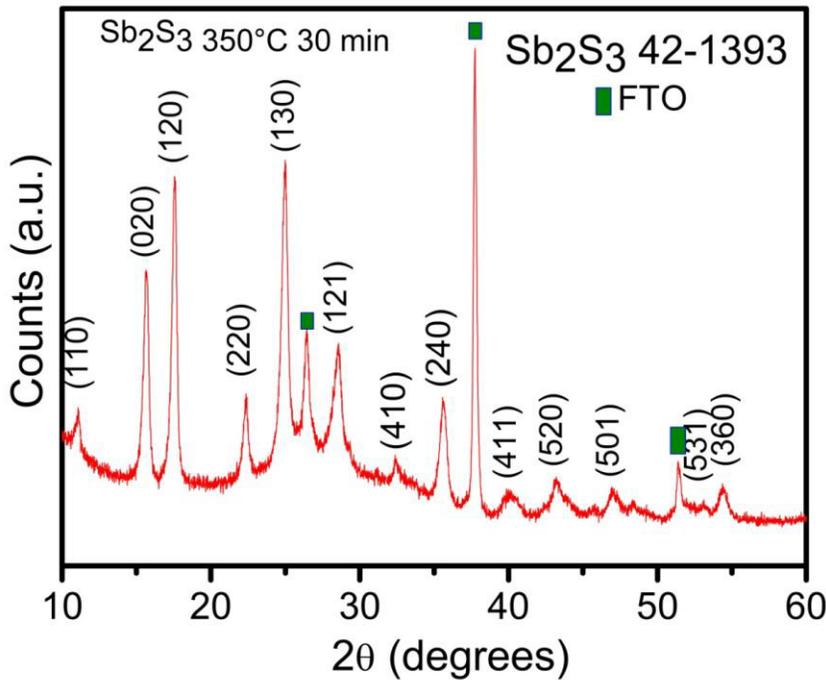


Figura 3.14 Patrón de difracción Sb_2S_3 después del tratamiento térmico en vacío a 350° por 30 minutos.

3.7 Películas $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$

Una vez establecida y caracterizada la condición de Sb_2S_3 se procedió a realizar los depósitos de plata y selenio. El procedimiento consistió en la secuencia: Ag, Se, Ag, Se; los depósitos de plata fueron de 50 nm y los sumergimientos en selenio de 1 h.

En la Figura 3.15 se muestran los patrones de difracción para diferentes temperaturas de calentamiento en vacío por un tiempo de 30 minutos para todos los casos, así como de una muestra sin tratamiento.

En la Figura 3.15 a) se presentan los picos del patrón de difracción para la muestra sin tratamiento térmico; se identifica la fase seleniuro de plata, Ag_2Se , correspondiente a la carta PDF 24-1041, los picos pertenecen a los planos (002), (102), (120), (112), (121), (013), (031), (113), (201), (130), (211), (004), Siendo los planos (112), (121), (013), los tres picos más intensos en

orden descendiente. No hay presencia de Sb_2S_3 , a pesar que se encuentra depositado. Se identifican los picos del sustrato, mediante recuadros verdes. Debido a que la reacción química entre las películas y el selenio se llevó a temperatura ambiente, la fase Ag_2Se se obtiene sin introducir energía extra al sistema.

La Figura 3.15 b), c) y d), muestra el efecto del tratamiento térmico en vacío a las temperaturas de 330°C , 340°C y 350°C , respectivamente. En los patrones de difracción obtenidos para las tres temperaturas se identifican tres fases: AgSbS_2 con la carta PDF 17-0456, AgSbSe_2 con la carta PDF 12-0379 y Sb_2S_3 con la carta PDF 42-1393. Se asume que los picos que coinciden entre las fases de AgSbS_2 y AgSbSe_2 , corresponden a la fase buscada, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, cuyos planos son (111), (200), (220). La asignación de esos tres picos a la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$ se hace debido a que esos picos no coincidían con el patrón de difracción estándar del sulfuro de antimonio, y a que actualmente no existe una carta para dicha composición del material, se infiere que son pertenecientes a una fase intermedia o a la combinación de esas dos fases. No se observó la presencia de la fase Ag_2Se , propiciándose una difusión entre los elementos de todas las películas depositadas.

El plano (200) corresponde al pico de mayor intensidad para el caso de las muestras con tratamiento térmico, seguido por el plano (111) y (220). Conforme la temperatura se incrementa, la intensidad de los picos sigue el mismo comportamiento, aumenta. Para todos los casos la intensidad de los picos asciende al compararlo con la temperatura previa, excepto en el caso del plano (111) ya que a 350°C presenta un incremento negativo con respecto al mismo plano para la temperatura de 340°C . Para los tres casos en los que se aplicó tratamiento térmico sigue habiendo presencia de la fase Sb_2S_3 , sin embargo conforme se incrementa la temperatura, la intensidad de los picos desciende.

Debido a los resultados observados, a partir de este punto se tomará la condición de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h) seguida de dos

depósitos alternados de plata (Ag 50 nm) y selenio (Se 1 h), como la que se mantendrá en lo restante de éste y del capítulo subsecuente.

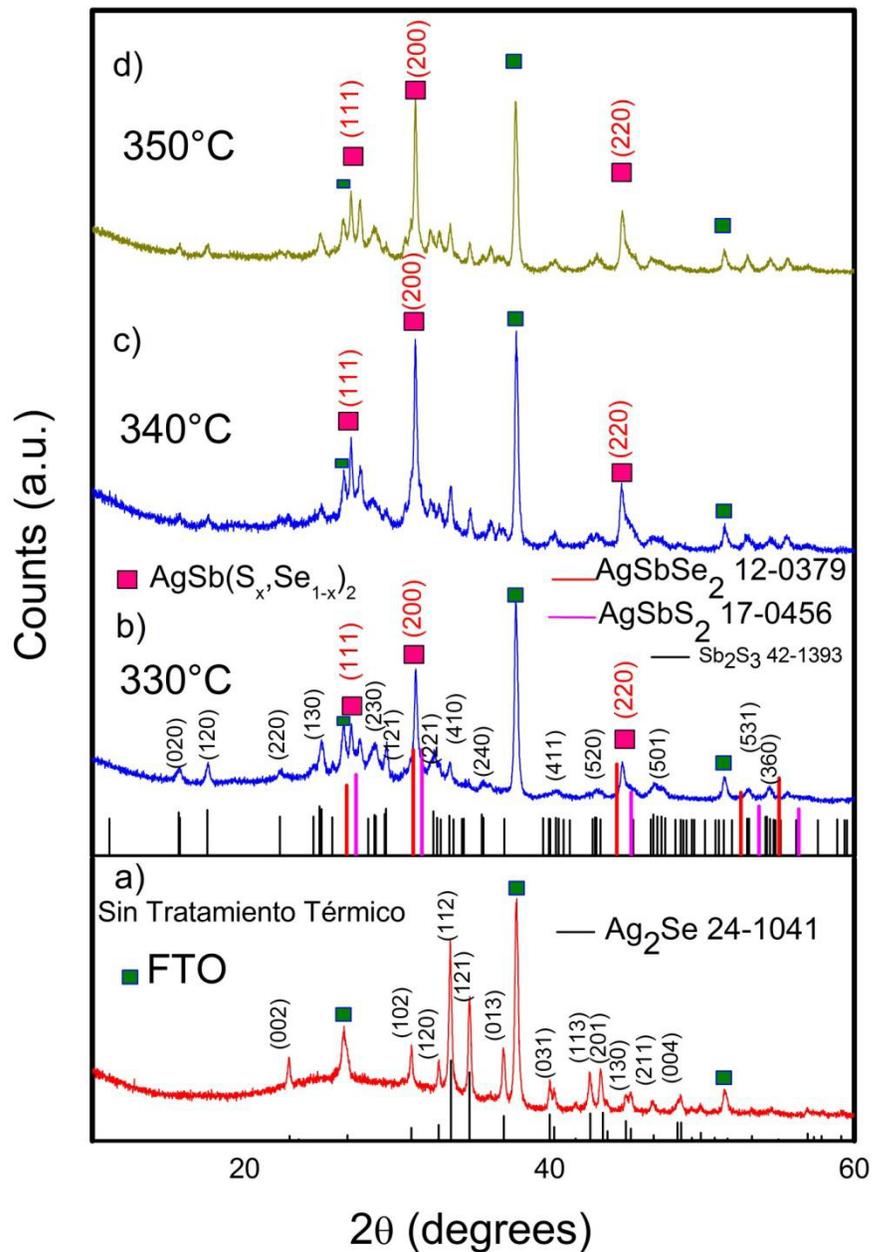


Figura 3.15 Patrones de difracción para la estructura sustrato:FTO/Sb₂S₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h sin tratamiento térmico a) y con tratamiento térmico a 330°C b), 340°C c) y 350°C d).

3.8 Caracterización de propiedades ópticas

A continuación se presentan los resultados de la medición de reflectancia y transmitancia de las muestras con la condición final mencionada en el apartado anterior, así como la brecha de energía calculada. Conociendo el espesor de la película, en este caso 520 nm, se calculó el coeficiente de absorción (α) para cada longitud de onda. Posteriormente se evaluó el valor de la brecha de energía.

Para el cálculo de la brecha de energía se utilizó la fórmula:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (4.1)$$

Donde E_g es la brecha de energía para una transición indirecta permitida, α es el coeficiente de absorción a una frecuencia ν y A es una constante. Para la estimación del valor de E_g , se utilizó el método Tauc para la graficación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$. Se observó un buen ajuste lineal para $n=1/2$. Lo cual implica que la absorción óptica fundamental en las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es dominada por una transición indirecta permitida [4]. De la curva, el valor de la brecha de energía para cada muestra fue estimada por extrapolación de la región lineal correspondiente a $\alpha=0$.

La Figura 3.10 muestra las gráficas para transmitancia y reflectancia, y la Figura 3.11 representa el coeficiente de absorción y la brecha de energía, ambas figuras corresponden a la condición Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1 h después del tratamiento térmico a 330°C por 30 min. De la misma manera las figuras 3.12 y 3.13 pertenecen a las muestras con tratamiento térmico a 340°C por 30 min, mientras las figuras 3.14 y 3.15 corresponden a la condición de 350°C por 30 min.

Los valores de brecha de energía para las muestras a las temperaturas de 330°C, 340°C y 350°C, fueron de 1.27 eV, 1.21 eV y 1.15 eV, respectivamente.

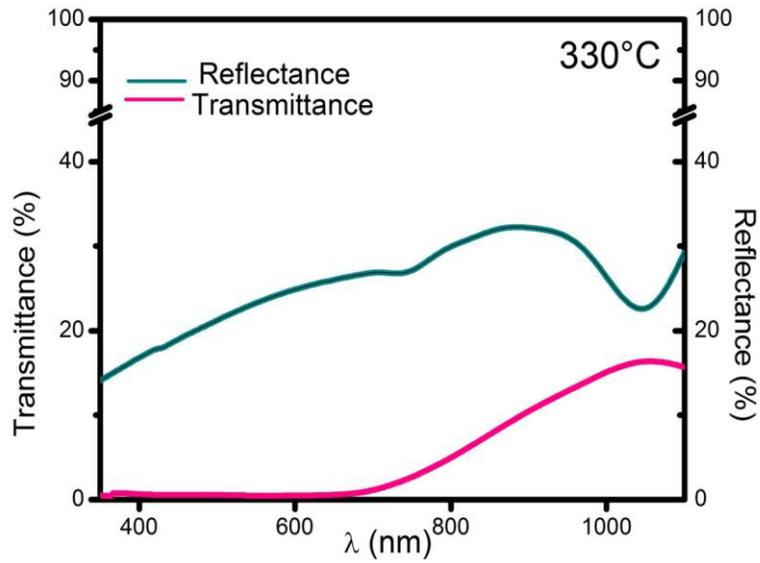


Figura 3.16 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 330°C por 30 minutos.

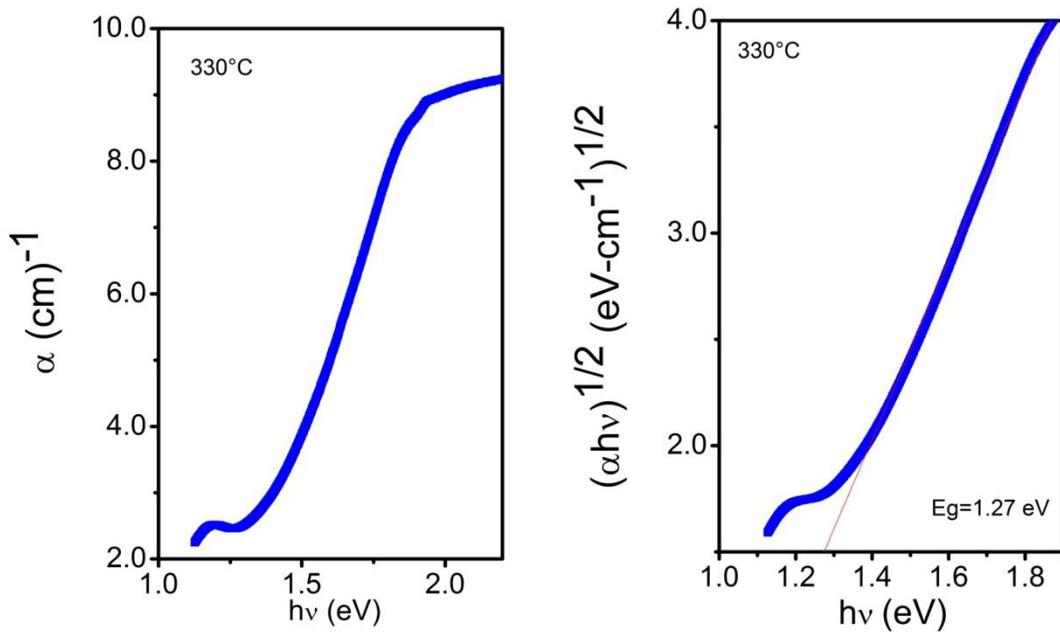


Figura 3.17 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 330°C por 30 minutos.

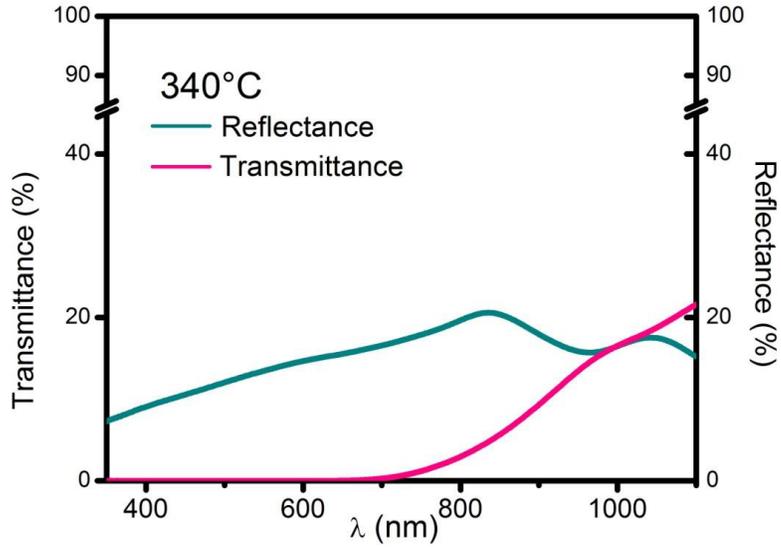


Figura 3.18 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 340°C por 30 minutos.

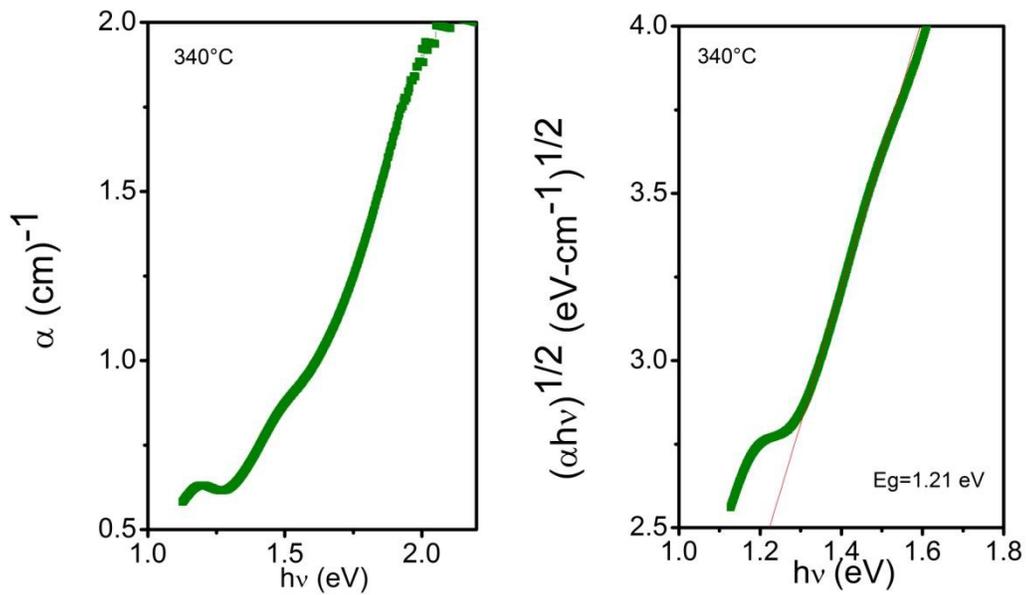


Figura 3.19 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 340°C por 30 minutos.

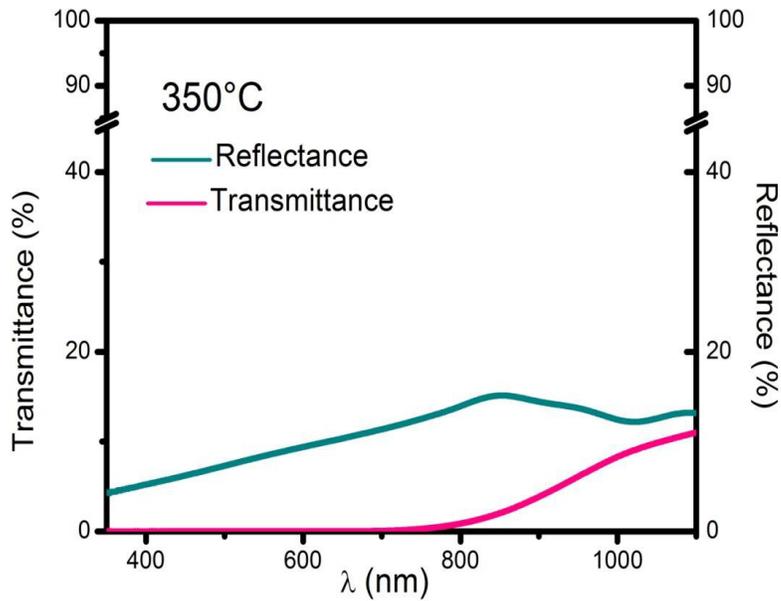


Figura 3.20 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 350°C por 30 minutos.

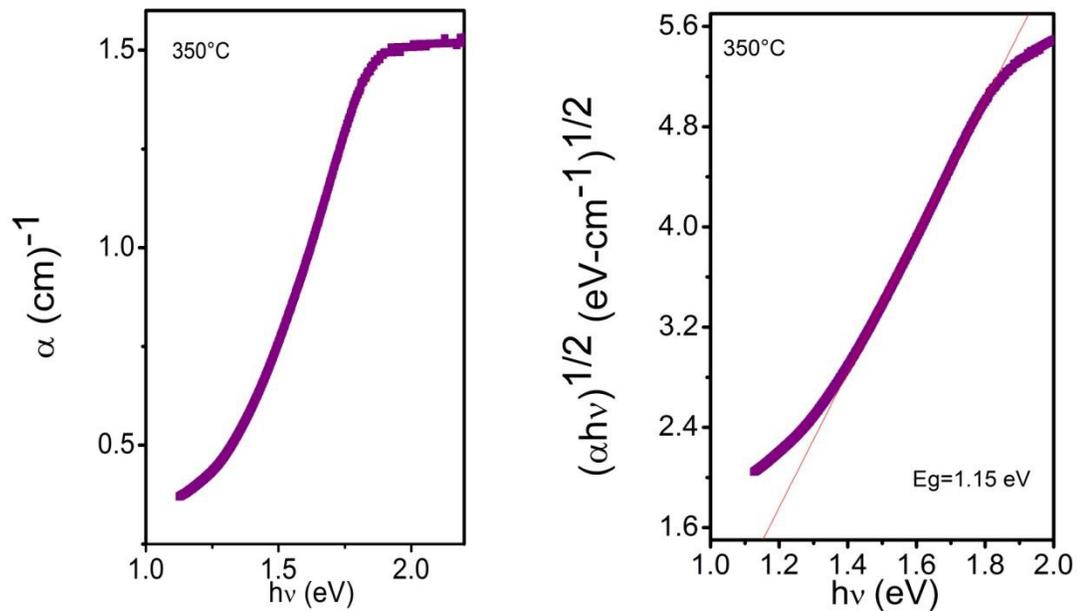


Figura 3.21 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 350°C por 30 minutos.

3.9 Caracterización de propiedades eléctricas

Se analizó la foto-respuesta de las películas, con dicho análisis se pudo obtener la conductividad de las mismas. Esta prueba se realizó de la siguiente manera: se utilizó una lámpara de 60W, también un multímetro y una fuente fusionados en el equipo Keithley 6487 de dos puntas, se colocaron dos electrodos sobre la muestra; se aplicó un voltaje constante, se tomó la medición de la corriente, para todos los casos por periodo de 20 s, sin iluminación, después se midió con iluminación y finalmente una vez más sin iluminación, resultando así, una prueba corrida de 60 s en total. Una vez alcanzado lo anterior, los datos fueron graficados, corriente (A) vs tiempo (s).

En la Figura 3.13 se presentan las gráficas para la conductividad eléctrica de las multicapas $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Se}/\text{Ag}/\text{Se}$ con tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Para la película a la condición de 330°C se obtuvo un valor de conductividad de $5.36 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, la siguiente muestra con un tratamiento térmico a 340°C presentó una conductividad de $1.12 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ y finalmente para la condición de 350°C el valor fue $1.69 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Se observa que conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la conductividad de la película se comporta de forma similar, incrementando su valor

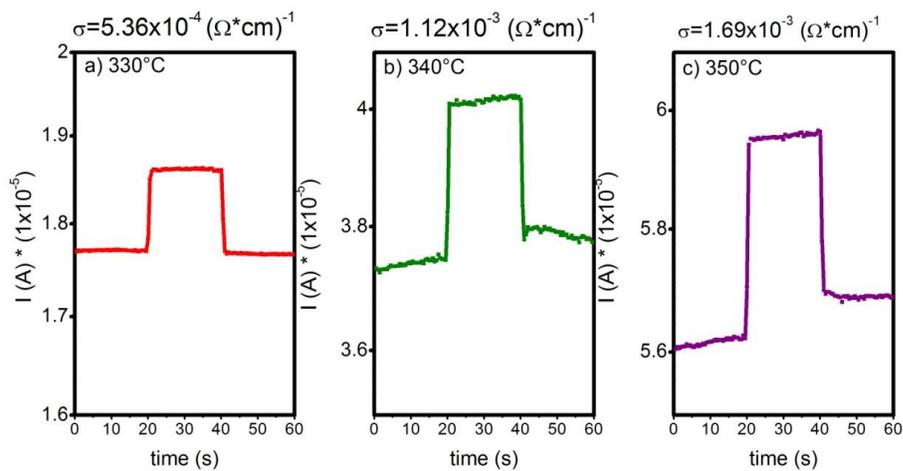


Figura 3.22 Conductividad eléctrica de las películas multicapas Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1 h a la temperatura de 330°C a), 340°C b) y 350°C c) por 30 minutos con un voltaje aplicado de 10V.

3.10 Morfología por análisis de SEM

Para poder observar la morfología de las muestras, éstas fueron llevadas al microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las muestras consistieron en películas con la condición final sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, esto para poder contrastar y poder observar cambios evidentes en el material.

La Figura 3.14 representa la muestra sin tratamiento térmico, mientras las Figuras 3.15, 3.16, 3.17 son sobre las cuales se aplicó tratamiento térmico en vacío a 330, 340, y 350°C, respectivamente.

En la Figura 3.14 se observa la morfología superficial de la película sin tratamiento térmico; se aprecian granos no definidos, de diferente tamaño y de formas irregulares; a pesar de esto, no se presentan grandes poros o zonas sin material, implicando que el material se encuentra distribuido de manera general adecuadamente sobre el sustrato.

En la Figura 3.15, la cual presenta tratamiento térmico, se pueden identificar granos con formas definidas, en este caso con aspecto circular; así mismo de manera general se observan granos de tamaño pequeño, 0.1-3µm, y resaltan algunos mas con dimensiones mucho mayores, cercanas a 1 µm. La distribución de los granos se aprecia homogénea y no se observan huecos significativos.

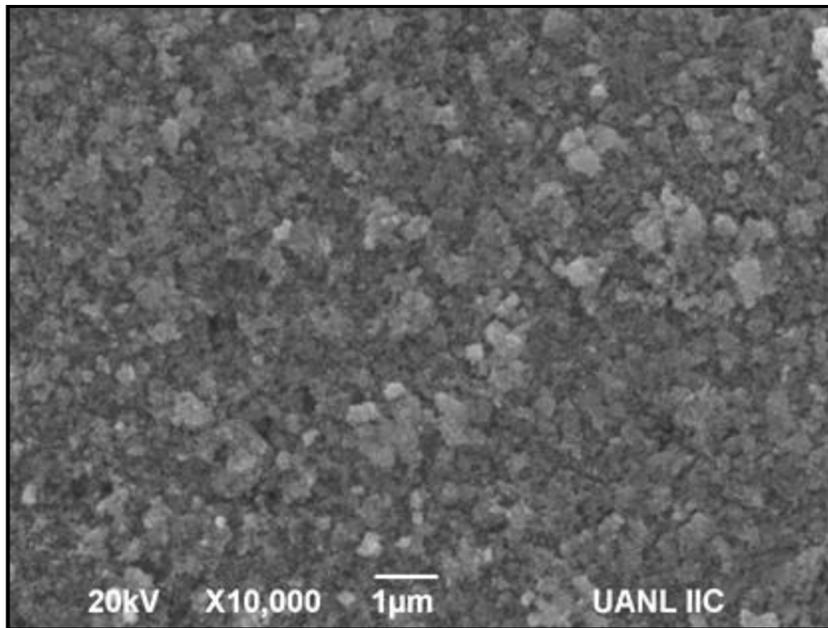


Figura 3.23 Imagen de SEM para la estructura Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h sin tratamiento térmico.

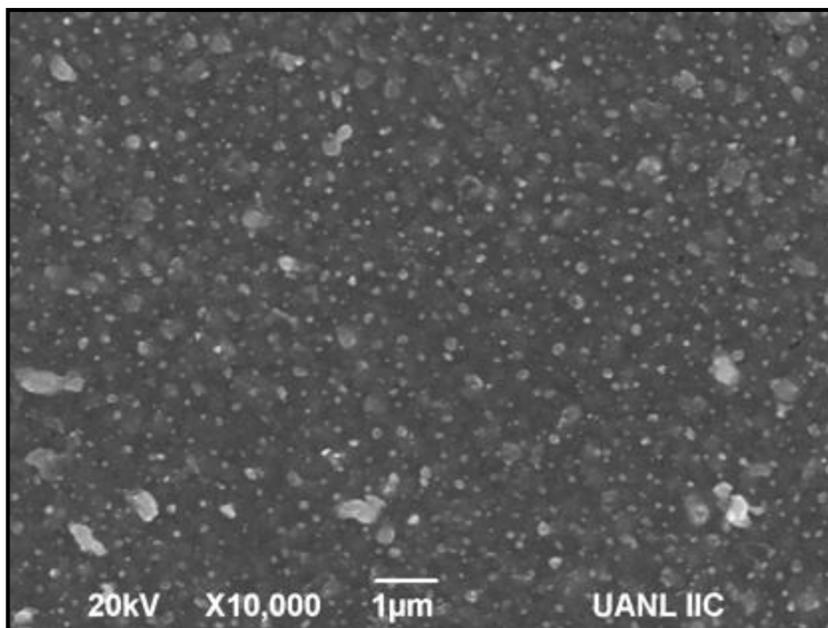


Figura 3.24 Imagen de SEM para la estructura Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 330°C por 30 minutos.

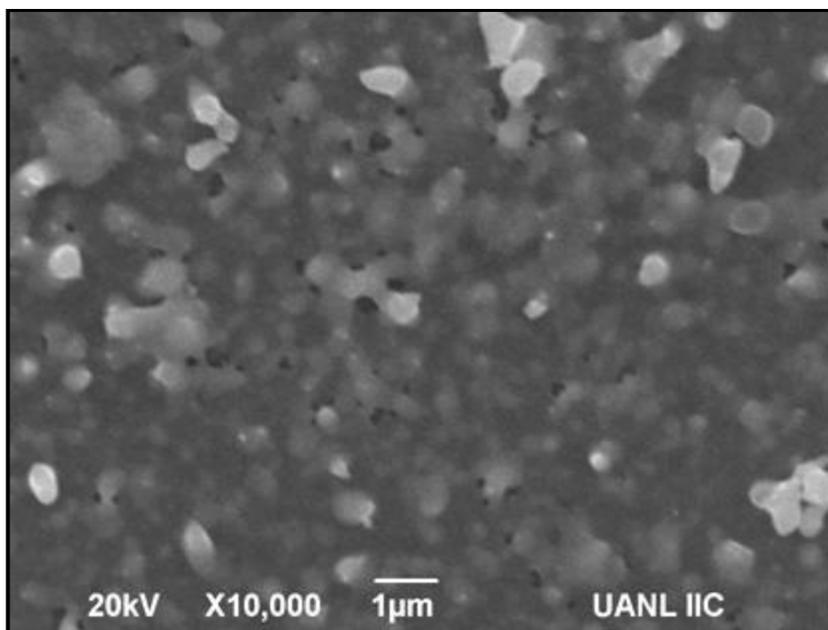


Figura 3.25 Imagen de SEM para la estructura Sb₂S₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 340°C por 30 minutos.

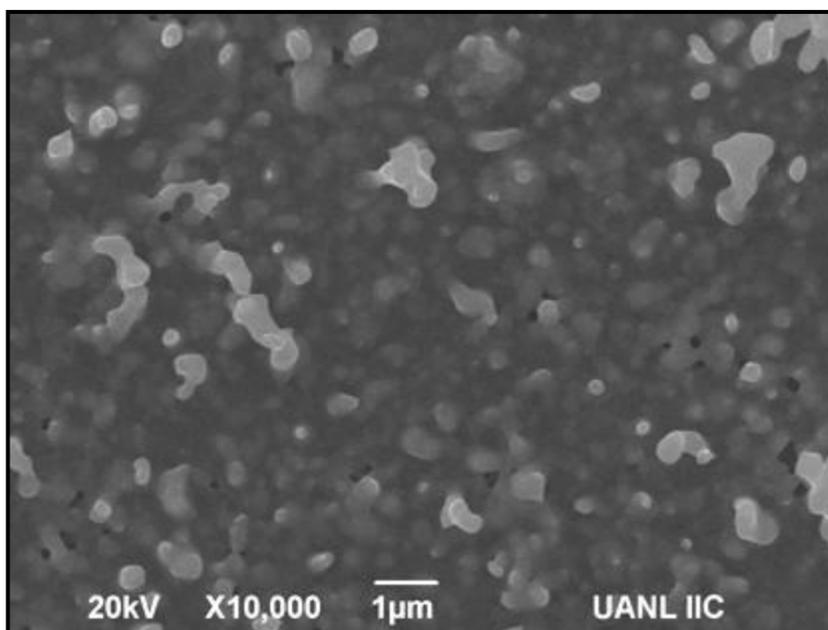


Figura 3.26 Imagen de SEM para la estructura Sb₂S₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 350°C por 30 minutos.

Con respecto a la Figura 3.16, a cuya muestra se le sometió a un proceso de calentamiento de 340°C, se aprecia una combinación de granos bien definidos y de granos no definidos en lo que respecta a su forma, a pesar de esto, el tamaño de los mismos son mayores que en la condición de la Figura 3.15, para este caso, se encuentran en el rango de 0.5-1µm. Se alcanzan a apreciar pequeños huecos a lo largo de la muestra.

La condición de calentamiento a 350°C fue aplicada sobre la muestra representada en la Figura 3.17; se observan granos muy definidos con formas irregulares. En cuanto al tamaño de grano, rondan en un rango de 0.5-1µm. Existe una cantidad muy pequeña de huecos, contrastado con la muestra de la Figura 3.16.

3.11 Discusión

El depósito de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) se realizó utilizando dos condiciones diferentes a la misma temperatura de calentamiento convencional, posteriormente, mediante difracción de rayos X se confirmó la obtención de la fase Sb_2S_3 , identificada con la carta PDF # 42-1393.

Al observar los patrones de difracción para las multicapas de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3 -15°C 3 h y 25°C 1 h), plata (10, 50 y 100 nm) y selenio (5 s, 3 y 5 min) posterior al calentamiento convencional, se identifica la fase $AgSbS_2$ con la carta PDF # 12-4932 para los casos de plata 50 y 100 nm; en ninguna de las condiciones se observa presencia de selenio (Se), probablemente por la pequeña cantidad que reaccionó con la plata, a consecuencia del breve tiempo de sumergimiento de las muestras en el baño químico de selenio.

Utilizando la condición de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3 -15°C 2 h y 25°C 2 h) y realizando dos depósitos de plata (50 nm) y dos de selenio (1 h cada uno) sobre muestras sin tratamiento térmico, se aprecia la formación de la fase de seleniuro de plata, Ag_2Se y la ausencia de la fase Sb_2S_3 . Para las mismas muestras con tratamiento térmico (330°C, 340°C y 350°C), se detectaron las fases de $AgSbS_2$ con la carta PDF # 17-0456, $AgSbSe_2$ con la carta PDF # 12-

0379 y Sb_2S_3 con la carta PDF # 42-1393, lo que indica que existió una mejor difusión entre las capas depositadas; las fases AgSbS_2 y AgSbSe_2 , son necesarias para poder localizar y designar los picos de difracción en los cuales coinciden, y a su vez establecer que dichos picos corresponden a la fase de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$, lo anterior se realiza debido a que no existe una carta de difracción específica para dicho compuesto. Conforme la temperatura se incrementa la intensidad de los picos de interés hacen lo mismo, lo cual nos indica acerca de los beneficios de variar las temperaturas hacia valores más altos.

Con respecto a las propiedades ópticas, se registró una brecha de energía en el rango de 1.1 a 1.3 eV, esto nos dice que hubo cambios conforme se modificaba la temperatura, ya que al incrementarla disminuía la brecha de energía. El rango de valores para la brecha de energía se encuentra dentro de lo adecuado para que funcione como material absorbedor (1- 1.5 eV).

En función de la temperatura se midió la conductividad eléctrica a través de la curva de foto-respuesta, observando que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico de las muestras, incrementa el valor de conductividad. A través de las imágenes de SEM, se observa un comportamiento similar, al aumentar la temperatura, la morfología de las muestras va cambiando progresivamente, pasando de pequeños granos a granos más grandes y mucho más definidos, así como una disminución de los huecos. El mejoramiento de la superficie de las muestras, va acorde a presentar una mejor conductividad eléctrica, ya que al aumentar el tamaño de grano, se reducen las fronteras de los mismos, disminuyendo la resistencia eléctrica, de igual forma, la desaparición de huecos, permite que haya menos pérdidas por resistencia. Se mejora el camino para que los electrones tengan mayor facilidad de viajar a través del material.

La condición Sb_2S_3 (15°C 2 h y 25°C 2 h) /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 350°C por 30 minutos, debido a sus resultados positivos, será la que permanezca y sea utilizada en el capítulo 4.

3.12 Referencias

- 1.- M.T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, and P. K. Nair, J. Electrochem. Soc. 145 (1998), pp 2113-2120.
- 2.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Applied Physics A, 116 (2014), pp 2095-2105.
- 3.- J.O. Gonzalez, S. Shaji, A. Arato, T. K. Das Roy, G. A. Castillo, B. Krishnan, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1165 (2009), 1165-M08-25.
- 4.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodríguez, T. K. Das Roy, B. Krishnan, Applied Surface Science, 257 (2011), pp 10834-10838.

Capítulo 4

Análisis y resultados de Pos-tratamiento térmico rápido

4.1 Introducción

Una vez obtenidas las condiciones apropiadas del material absorbedor, todo esto reflejado en el Capítulo 3, se procedió a realizar sobre las muestras un pos-tratamiento térmico rápido.

A partir de la obtención de la fase deseada, $\text{AgSb}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$, esto con la ayuda de un tratamiento térmico en vacío convencional, se decidió como objetivo de este trabajo de investigación, observar el efecto de un segundo tratamiento térmico, en este caso se optó por el pos-tratamiento térmico rápido. En este capítulo se presenta los resultados de dicho proceso, como son los beneficios y las complicaciones o situaciones que se observaron a lo largo de la experimentación, lo anterior se incluye con la intención de que los investigadores que continúen con el presente trabajo, eviten cometer errores, o al menos tengan una referencia práctica para dicho material.

Se ha reportado para el caso de uniones $p-n$, la eliminación de centros de recombinación, la reducción de pérdidas ópticas superficiales así como el mejoramiento de contactos óhmicos, gracias al calentamiento térmico rápido. Permite la eliminación de fases superficiales no deseadas en películas delgadas y a la suavización de superficies al momento de incrementar la velocidad de calentamiento.

El equipo utilizado para la realización del post-tratamiento térmico rápido fue un horno caracterizado por tener una rampa de incremento de temperatura muy elevada, el modelo es RTP-1200 Ecopia (Figura 4.1). Las temperaturas empleadas sobre las diferentes muestras fueron 350, 400 y 450°C por un tiempo de 2 minutos cada una y la rampa utilizada fue de 35°C/s.

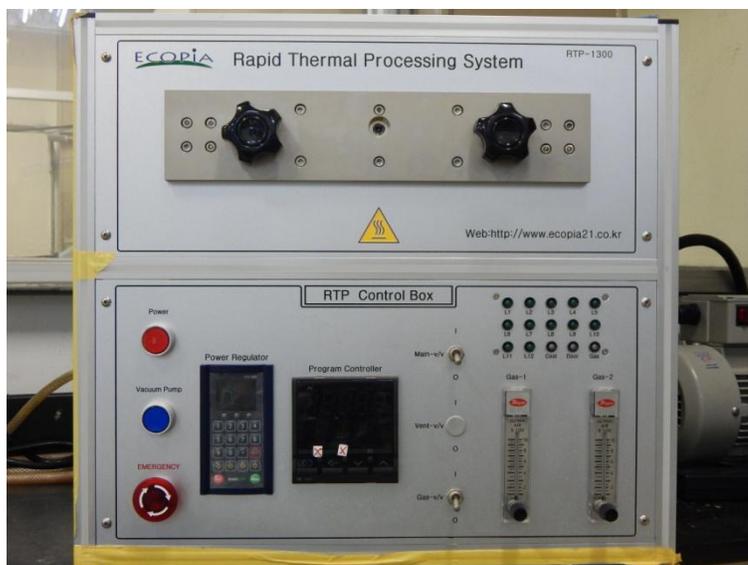


Figura 4.1 Horno-sistema de procesamiento térmico rápido, modelo RTP-1200 Ecopia.

4.2 Pos-tratamiento térmico rápido

Después de observar la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$, se procedió a la aplicación del pos-tratamiento térmico rápido. Era necesario observar los cambios sobre el material absorbedor una vez aplicado el tratamiento térmico rápido.

En el horno de procesamiento térmico rápido (Figura 4.1) las muestras fueron colocadas de forma horizontal sobre el porta muestras de cuarzo dentro de la cámara metálica; se cerró la compuerta de la cámara y se procedió a producir vacío, una vez alcanzado el valor de presión deseado se inicializó el programa de calentamiento, el cual estaba previamente configurado con los valores necesarios para alcanzar la temperatura en los tiempos deseados.

Las condiciones de proceso consistieron en tres temperaturas, 350, 400 y 450°C, por 2 minutos, para todos los casos la rampa de calentamiento fue de 35°C/s, los tiempos en alcanzar la temperatura fueron 10, 11.5 y 12.9s, respectivamente. La presión de vacío en la cámara de calentamiento fue de 4.0×10^{-3} Torr. El proceso de enfriamiento se llevó a cabo mediante convección

térmica, entre la cámara y el ambiente, asistido por un sistema de flujo de agua continuo.

En la Figura 4.2, se observan las etapas del proceso de fabricación de las muestras, se señala mediante el recuadro verde, la etapa que se adhirió, el pos-tratamiento térmico rápido. Estas condiciones serán las utilizadas a lo largo del capítulo, para todas las muestras.



Figura 4.2 Diagrama de fabricación de las muestras para alcanzar la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con pos-tratamiento térmico.

4.3 Caracterización mediante difracción de rayos X

En la Figura 4.3, se observan los resultados llevados a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, a diferentes temperaturas, a todas se les aplicó un primer tratamiento térmico convencional, que consistió en una temperatura de 300°C por 30 minutos. En la Figura 4.3 a) está representado el difractograma para la muestra sin pos-tratamiento; se identificó solo un pico de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$; y continuó la presencia mayoritaria de la fase de Sb_2S_3 identificada con la carta PDF 42-1393.

En las Figuras 4.3 b), c) y d), se aplicó el pos-tratamiento térmico rápido, para todos los casos, se pudieron identificar tres picos correspondientes a la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, pero con diferentes intensidades. En la Figura 4.3 b), en cuya muestra se aplicó un pos-tratamiento de 350°C por 2 minutos se comienza a notar la presencia de manera débil de los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220). Al pasar a un pos-tratamiento con una temperatura mayor, en este caso la Figura 4.3 c) representa la muestra a 400°C, están más

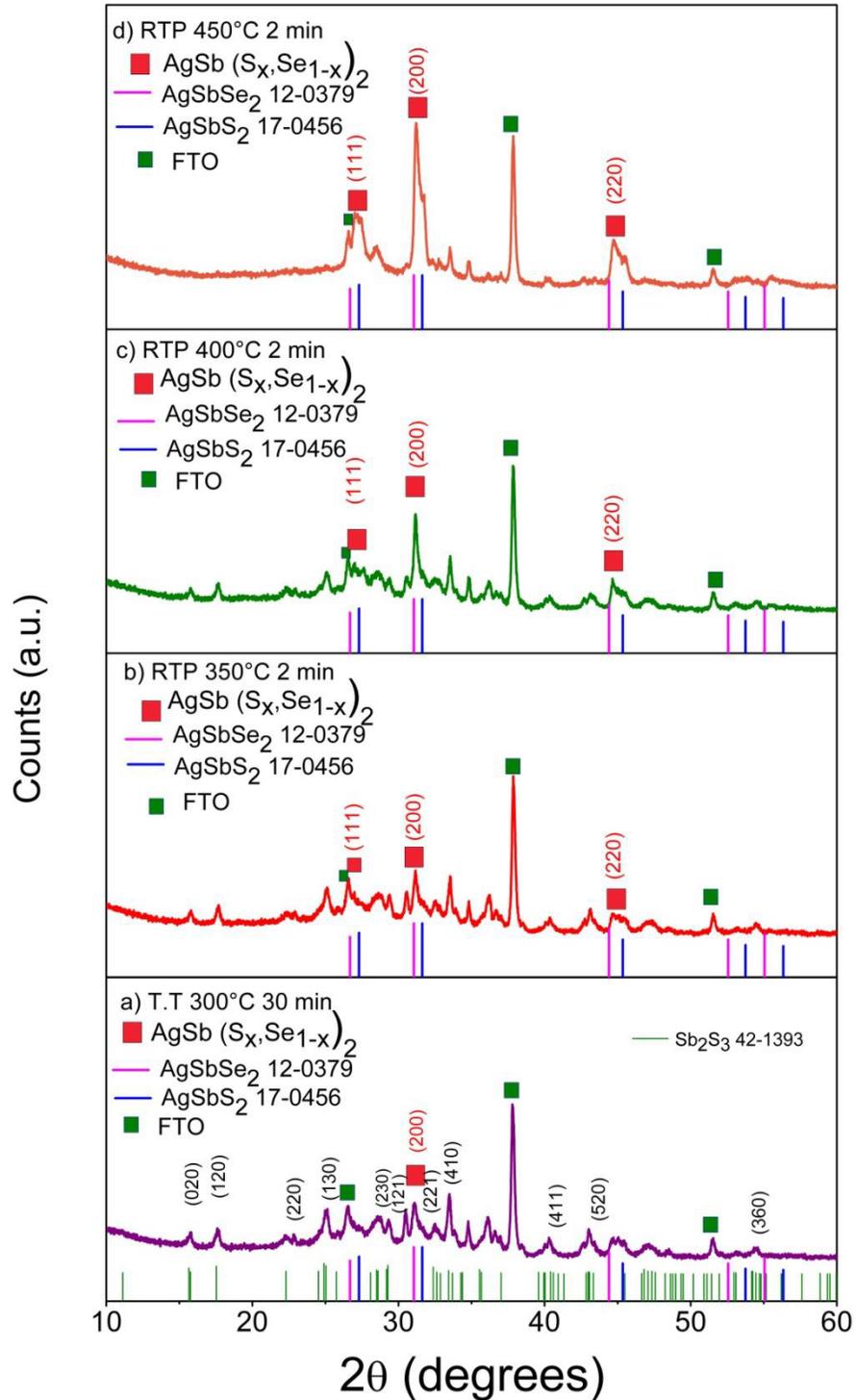


Figura 4.3 Difractogramas para muestras (Sb₂S₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h) con un solo tratamiento térmico a) y con pos-tratamiento térmico rápido a 350, 400 y 450°C para b), c) y d) respectivamente por 2 minutos.

definidos; así mismo el pico correspondiente al plano (200) presenta un incremento en la intensidad de manera marcada.

Al alcanzar la temperatura de 450°C, Figura 4.3 d), todos los picos de la fase de interés han aumentado en su intensidad y continúa la tendencia de incremento para el plano (200).

En todos los casos con pos-tratamiento térmico, se observa cómo mientras los picos correspondientes a la fase de Sb_2S_3 van en decremento, los picos de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$ van en incremento. De esta manera se ve un favorecimiento en la cristalización hacia la fase cuaternaria, por la inclusión del proceso térmico.

Una vez obtenida la solución sólida, $\text{AgSb}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_2$, se procedió a calcular el valor de x , para lo cual se tomó la condición de 450°C. Para encontrar el valor de x , se aplicó la relación empírica dada por la Ley de Vegard [1]. Dicha ley establece que en una aleación, la constante de red es aproximadamente igual al promedio composición-peso de la constante de red de los materiales puros. Usando esta ley, $a_{\text{AgSb}(\text{S}, \text{Se})_2} = (x) a_{\text{AgSbS}_2} + (1-x) a_{\text{AgSbSe}_2}$, en la cual “a” es la constante de red. A partir de dicha relación empírica, el valor de x fue determinado como 0.51, para el plano (111).

4.4 Caracterización mediante XPS

Con la intención de observar algún cambio en las muestras conforme aumentaba la temperatura del pos-tratamiento térmico rápido, se planteó la necesidad de observar la energía de enlace en los elementos presentes y ver como variaba, esto mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés).

Las Figuras 4.4-4.7 muestran el barrido de alta resolución de Ag 3d, Sb 3d, Se 3d y S 2p, respectivamente, las muestras se analizaron después de un desbaste superficial de 50s. Se hizo uso del método Shirley para calcular el

fondo de los escaneos de alta resolución. Los picos de interés fueron deconvolucionados usando la función de suma Gaussian-Lorentzian.

Para todos los casos de análisis de XPS se hizo la corrección de cambio, tomando en cuenta el valor de energía del C1s (carbono adventicio), el cual es de 284.6 eV, en adición a la compensación de cargas debido al cañón de la fuente de electrones.

En la Figura 4.4, podemos observar el escaneo de alta resolución de Ag, para las temperaturas de 350, 400 y 450°C, consistente de dos picos, los cuales corresponden al doblete spin-orbital de la Ag 3d (Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2}) con separación de 6.0 eV.

Existe un cambio en la energía de enlace, para el caso de 350 y 400°C, el valor del pico 3d_{5/2} se mantiene en 367.91 eV, mientras que a 450°C presenta un valor de 368.1 eV, siguiendo con el orden de temperaturas, para el pico 3d_{3/2} se obtuvo una energía de 373.91 eV y 374.1. Si estos valores de energía se comparan con el valor reportado para la Ag elemental, en este caso Ag 3d_{5/2} (368.3 eV) y Ag 3d_{3/2} (374.3 eV), se observa que hubo un corrimiento hacia valores de energía menores. Cabe mencionar que conforme la temperatura incrementa la intensidad de los picos disminuye.

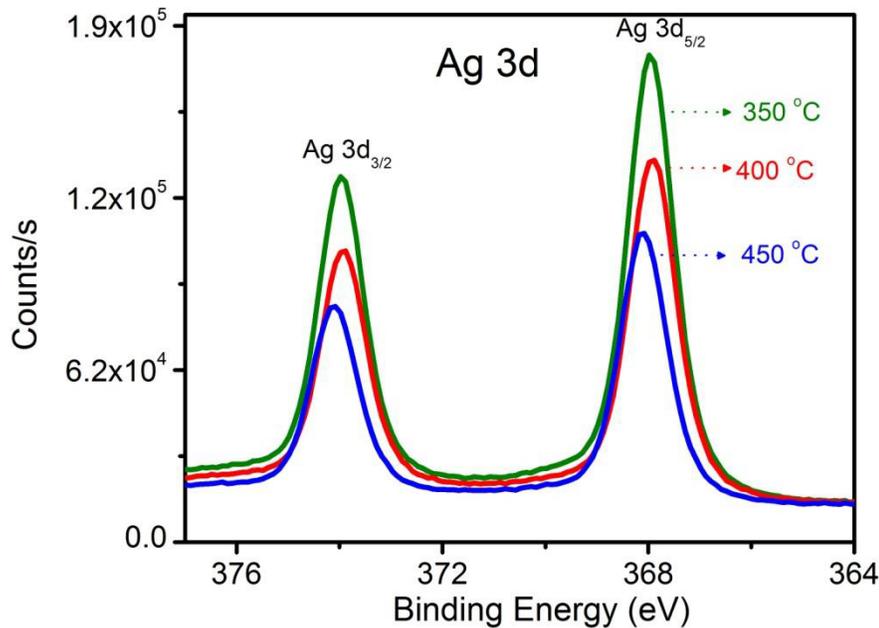


Figura 4.4 Espectro de XPS para Ag con pos-tratamiento térmico rápido a 350°C, 400°C y 450°C.

En la Figura 4.5, se presenta el escaneo de alta resolución para Sb. Se observan dos picos, los cuales corresponden al doblete spin-orbital de Sb 3d (Sb 3d_{5/2} y Sb 3d_{3/2}) con una distancia de separación de 9.39 eV. Para 450°C, la intensidad fue la mayor. En esta muestra el doblete Sb 3d_{5/2} y Sb 3d_{3/2}, está localizado en 529.1 eV y 538.5 eV, respectivamente. De acuerdo a valores reportados de energía de enlace para Sb 3d elemental [2], 528 y 537 eV, el cambio puede ser debido a la formación de AgSb(S_xSe_{1-x})₂.

En la Figura 4.6 se muestra el espectro de alta resolución para Se 3d, el cual exhibe un ligero cambio en el pico conforme la temperatura aumenta, indicando la formación de AgSb(S_xSe_{1-x})₂ [2].

En la Figura 4.7 está representado el espectro S 2p, el cual se encuentra sobrepuesto con la región de Se 3d, mostrando los dobletes se 2p y s3p, lo cual implica la formación de un sulfo-selenuro como lo puede ser AgSb(S_xSe_{1-x})₂, que está en correspondencia con los resultados de rayos X.

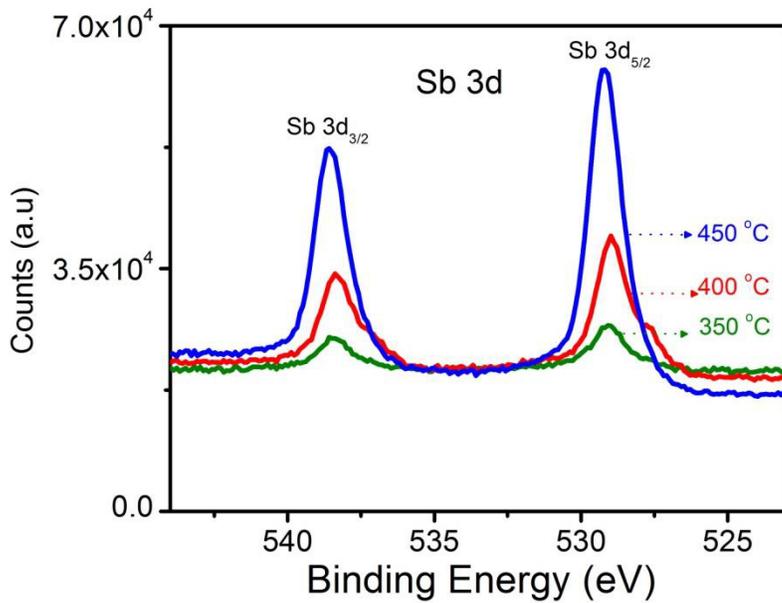


Figura 4.5 Espectro de XPS para Sb con pos-tratamiento térmico rápido a 350°C, 400°C y 450°C.

Conforme la temperatura del pos-tratamiento térmico rápido aumenta, la intensidad del pico de Sb 3d incrementa, y la intensidad del pico de Ag 3d decrece, existiendo un efecto similar para los picos de Se y S, indicando una difusión entre capas y una reacción para la formación de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

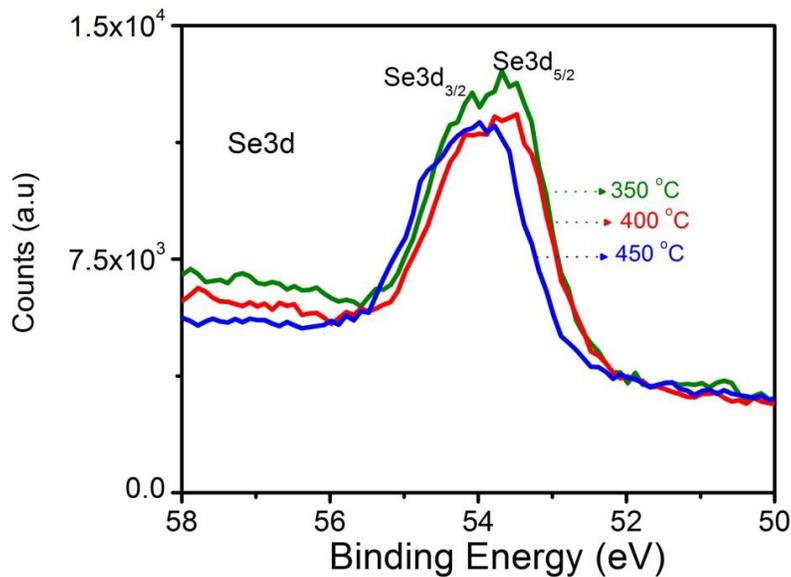


Figura 4.6 Espectro de XPS para Se con pos-tratamiento térmico rápido a a 350°C, 400°C y 450°C.

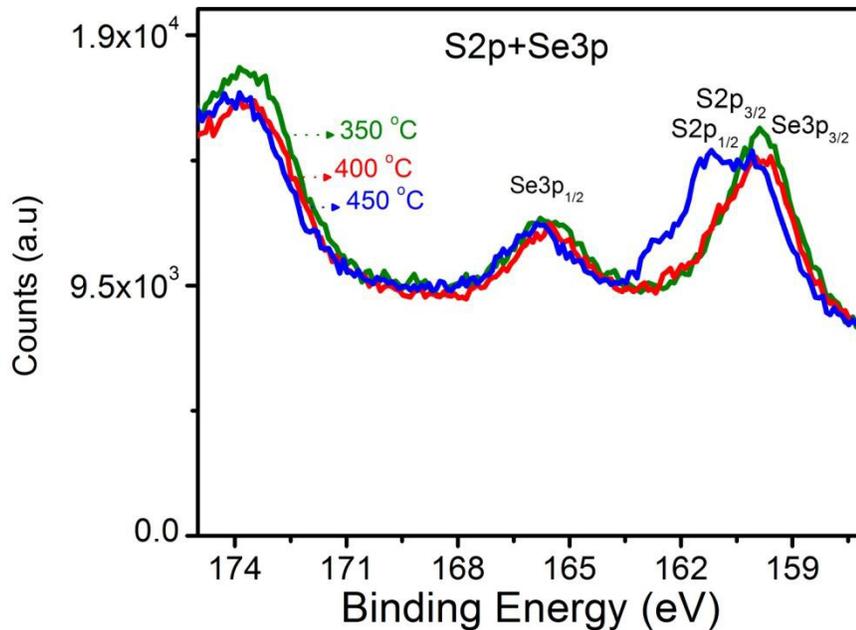


Figura 4.7 Espectro de XPS para S con pos-tratamiento térmico rápido a a 350°C, 400°C y 450°C.

4.5 Caracterización de morfología mediante AFM

Se analizó la morfología superficial de las películas delgadas usando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscope), las micrografías se presentan en las Figuras 4.8-4.12 correspondientes a imágenes 3D.

Las micrografías obtenidas a diferentes condiciones demuestran que los granos se vuelven más compactos debido al pos-tratamiento térmico rápido a medida que la temperatura se incrementa. La superficie de las películas delgadas se vuelve más lisa con el incremento de la temperatura.

Lo anterior se comprueba al contrastar las Figuras 4.11 y 4.12, ya que en la primera, los picos han disminuido y la superficie tiene una forma más regular, mientras que en la segunda, se aprecian los picos, por lo tanto mantiene una superficie más escarpada.

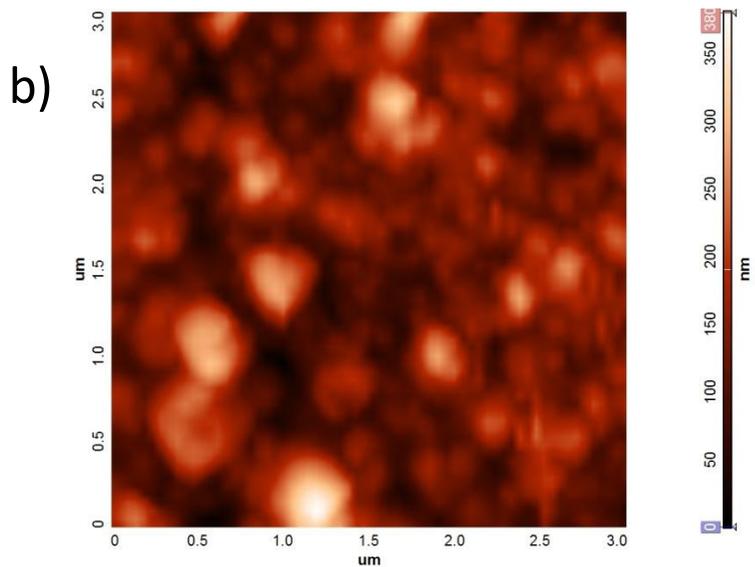
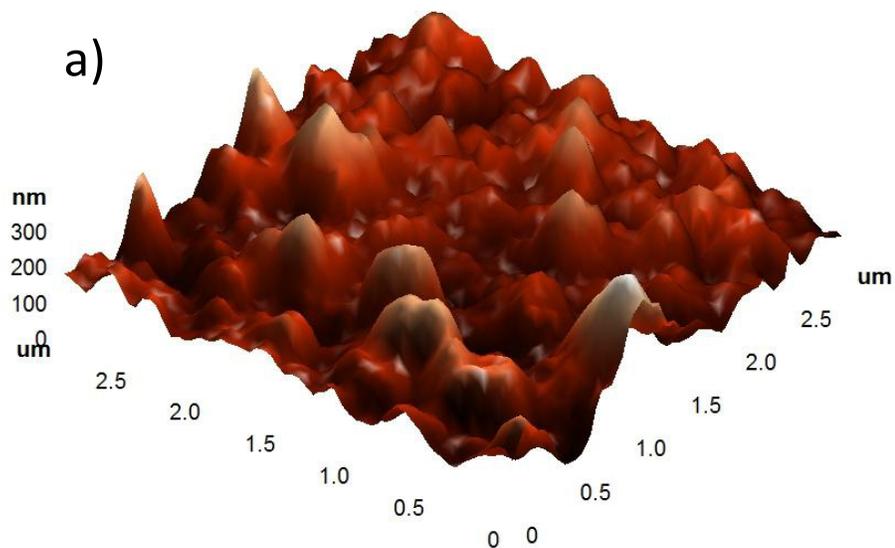


Figura 4.8 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h /Ag 50 nm /Se 1 h con tratamiento térmico 300°C por 30 min.

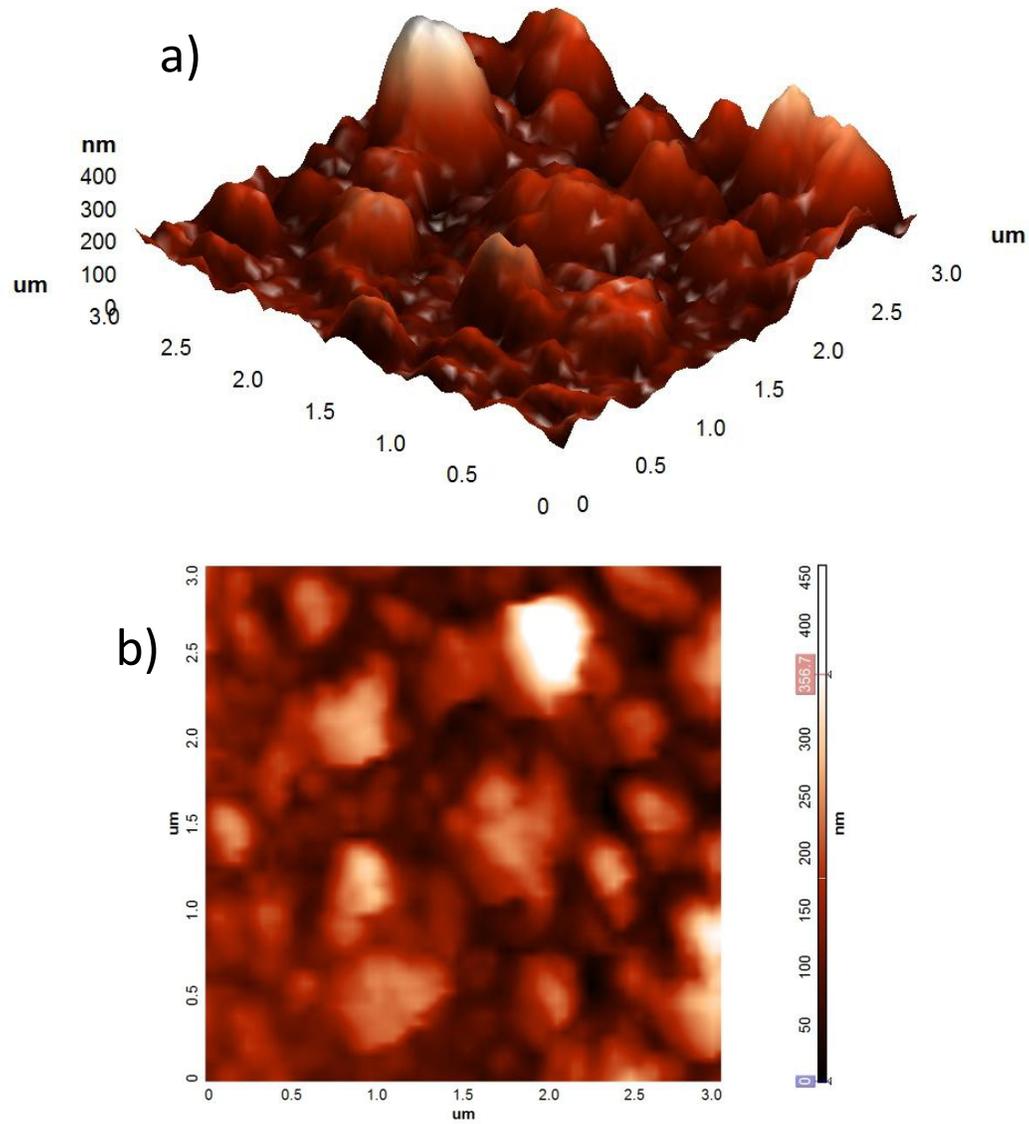


Figura 4.9 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 350°C 2 min.

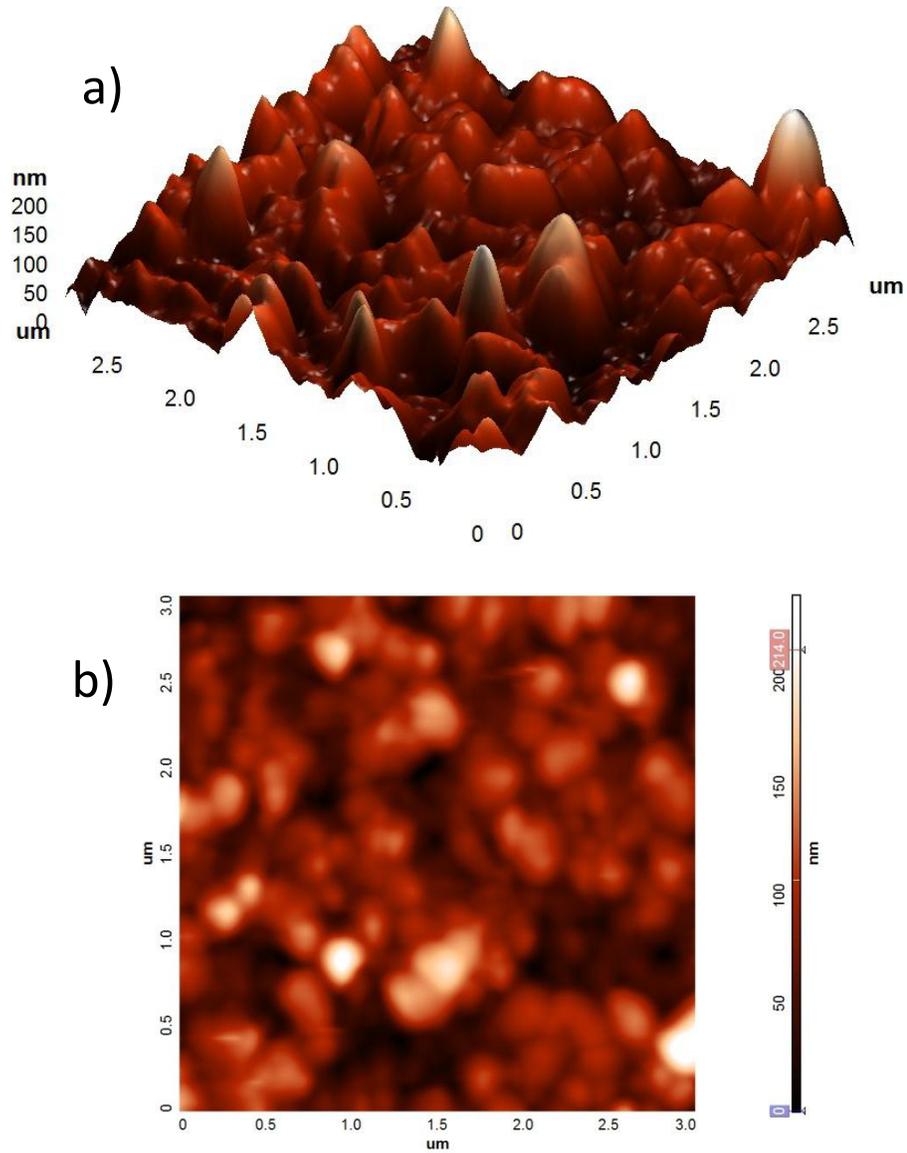


Figura 4.10 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 400°C por 2 min.

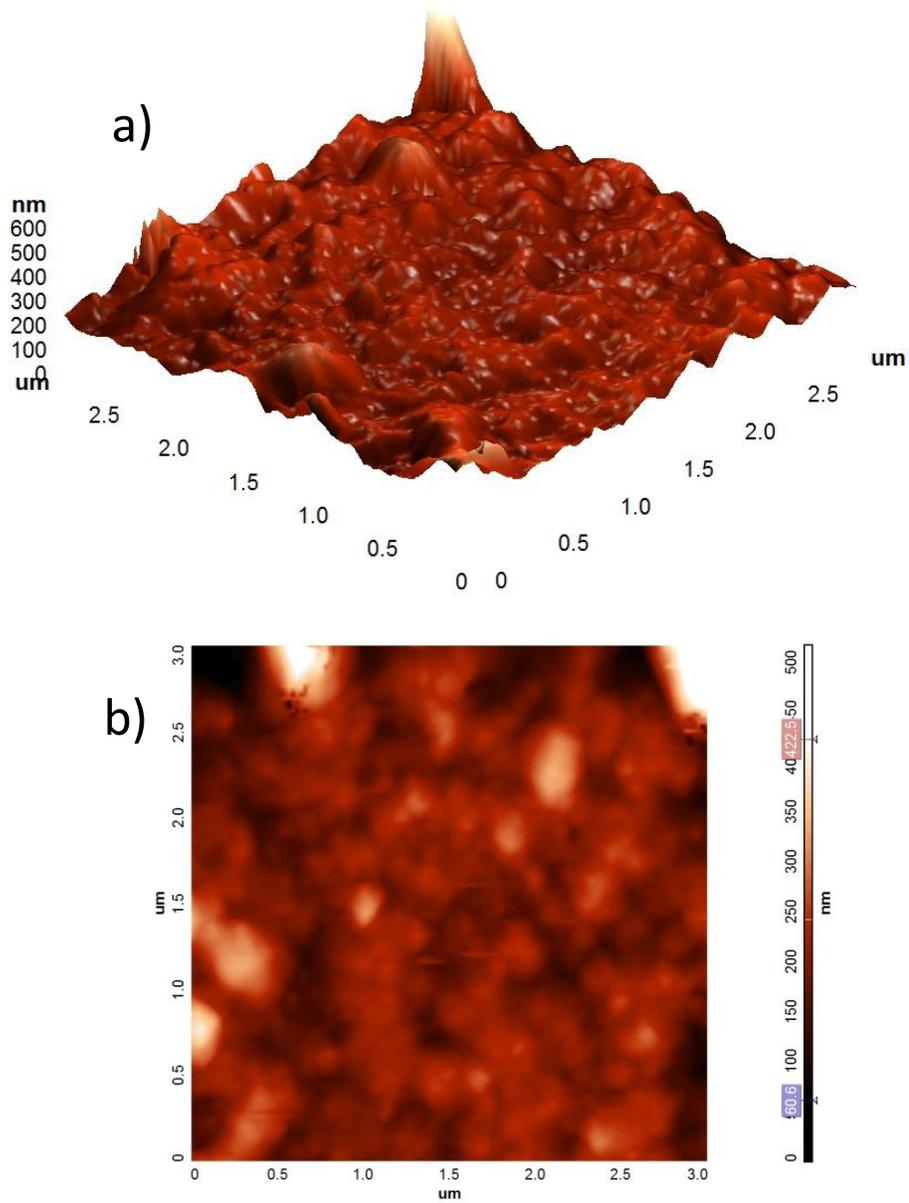


Figura 4.11 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 450°C por 2 min.

4.6 Propiedades Ópticas

Se analizaron las propiedades ópticas de la muestra que presentó la fase más pura, en este caso fue la condición de pos-tratamiento térmico rápido a 450°C. El espectro de absorbancia fue analizado en el rango de longitud de onda de 300-1100 nm. En la figura 4.12 se presenta las curvas de transmitancia y reflectancia, en la figura 4.13 se encuentran las gráficas de coeficiente de absorción contra energía y de brecha de energía.

Conociendo el espesor de la película, en este caso 520 nm, se calculó el coeficiente de absorción (α) para cada longitud de onda, (Figura 4.13-izquierda). Posteriormente se evaluó el valor de la brecha de energía.

Para el cálculo de la brecha de energía se utilizó la fórmula:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (4.1)$$

Donde E_g es la brecha de energía para una transición indirecta permitida, α es el coeficiente de absorción a una frecuencia ν y A es una constante. Para la estimación del valor de E_g , se utilizó el método Tauc para la graficación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$. Se observó un buen ajuste lineal para $n=1/2$. Lo cual implica que la absorción óptica fundamental en las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es dominada por una transición indirecta permitida [3]. De la curva, el valor de la brecha de energía para cada muestra fue estimada por extrapolación de la región lineal correspondiente a $\alpha=0$ como se observa en la Figura 4.13-derecha. El valor fue de 1.21 eV para las películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

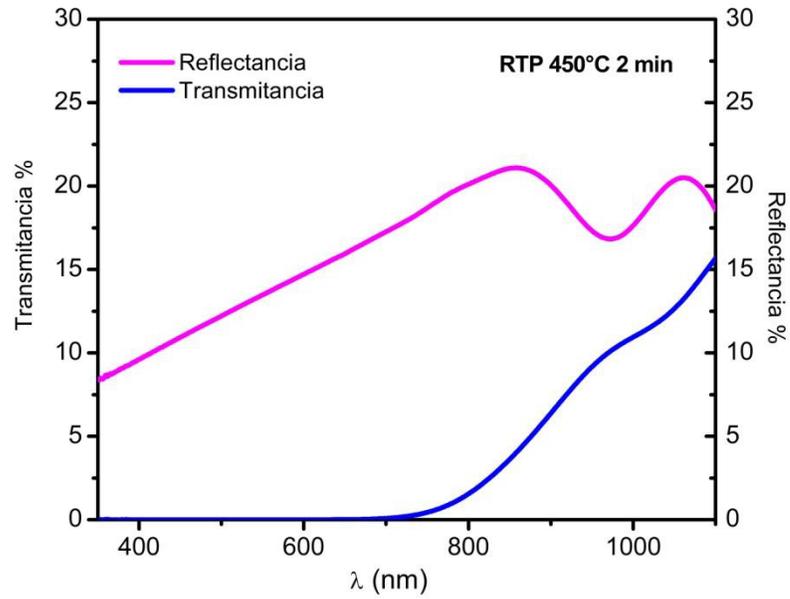


Figura 4.12 Transmittancia y reflectancia para la muestra con PTR a 450°C por 2 min.

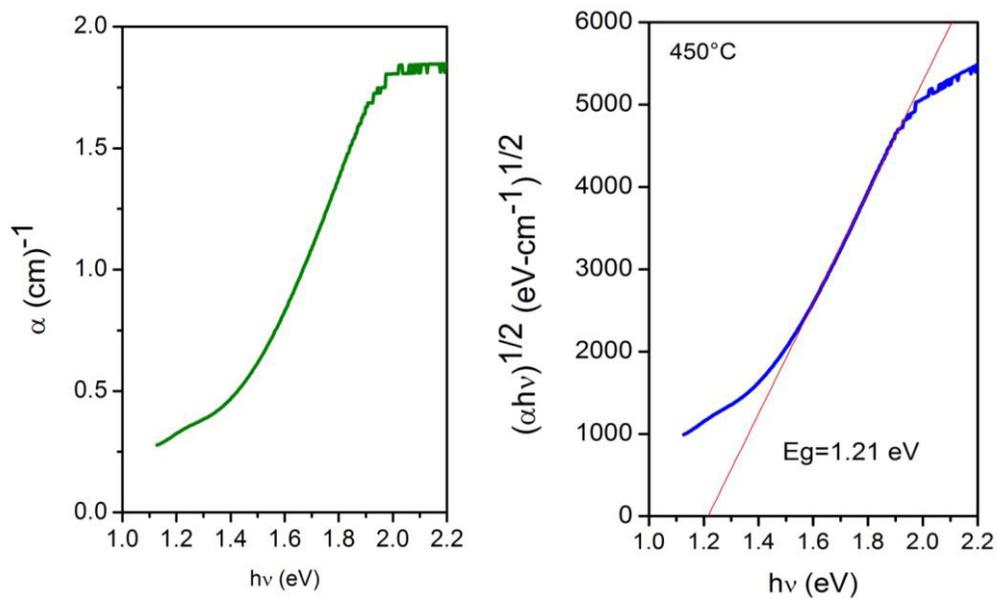


Figura 4.13 Coeficiente de absorción vs energía (lado izquierdo) y brecha de energía (lado derecho) para la muestra con PTR a 450°C por 2 min.

4.7 Estructura Fotovoltaica

Se fabricaron estructuras fotovoltaicas usando películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, como material absorbedor, y como material ventana se empleó películas delgadas de CdS, de un espesor aproximada de 120 nm.

Las películas de CdS se emplean como material tipo ventana en la construcción de dispositivos fotovoltaicos, a pesar que en este trabajo de tesis no se profundizará en este material, se debe reconocer la importancia para una celda solar; ya que éste permitirá crear la heteroestructura de nuestro dispositivo solar, propiciando la zona de deserción o agotamiento. La deposición de películas delgadas de CdS, se hizo a través del baño químico. El procedimiento consistió en mezclar 10 ml de CdCl_2 a 0.1 M con 5 ml de $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, después se agregaron 10 ml de NH_4OH y posteriormente 10 ml $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ a 1M y finalmente 65 ml de H_2O [3], el baño químico se realizó a una temperatura de 70°C por un tiempo de 20 minutos; una vez obtenida la película, se le sometió a un tratamiento térmico en aire a 400°C por 1 hora.

En la Figura 4.14 se observa la representación de la celda con las diferentes capas; el depósito se realizó sobre vidrio conductor (SnO:F). La estructura consistió de los siguientes depositos: película de CdS, seguida de dos depósitos de Sb_2S_3 , capa de Ag, capa de Se, capa de Ag y capa de Se.

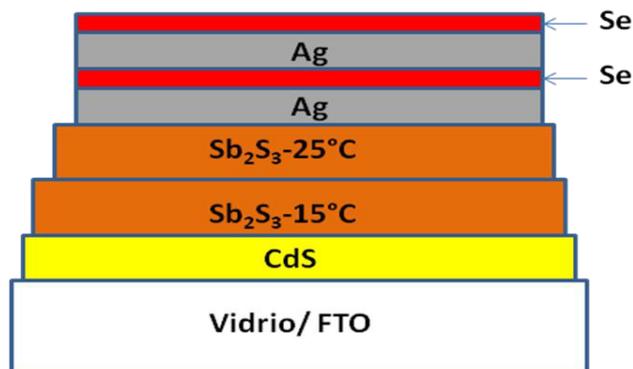


Figura 4.14 Representación de los depósitos para la estructura fotovoltaica.

Una vez alcanzado los depósitos se sometió a calentamiento en horno de vacío, esto para formar el material absorbedor y cristalizarlo. Todas las capas posteriores al CdS, se emplean para lograr la estructura $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Una vez aplicado el calentamiento se obtiene una estructura que se ve representada en la Figura 4.13.

En la Figura 4.15 se observan dos estructuras definidas, el CdS y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, esto es necesario para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico, ya que se crea una heteroestructura. Idealmente ambas capas no deben de mezclarse o recombinarse, en pocas palabras no debe haber difusión entre ambas películas.

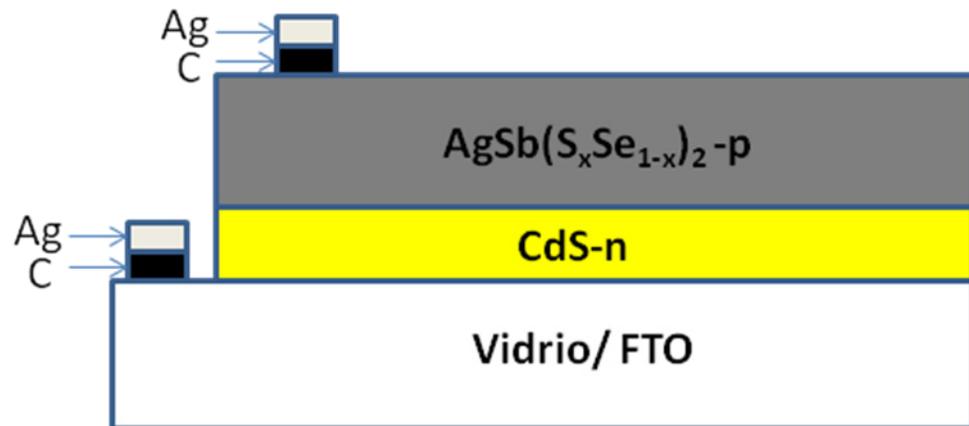


Figura 4.15 Representación de Estructura fotovoltaica; el CdS es nuestro material tipo ventana y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ es el material absorbedor.

La Figura 4.16 muestra la curva característica J-V de la estructura fotovoltaica vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2/\text{C}/\text{Ag}$ medida bajo condición de iluminación.

La estructura fotovoltaica con material absorbedor fabricado a 300°C presentó un desempeño inferior comparado a trabajos previos de estructuras fotovoltaicas usando $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ a una condición de calentamiento a 350°C

por 1 hora [4]. Los valores para la estructura fotovoltaica formada a 300°C fueron, $V_{oc}=457$ mV, $J_{sc}=5.87$ mA/cm² y una eficiencia de conversión (η) de 0.8%.

Al obtener dicha estructura, se procedió a aplicar el PTR, primero se aplicó la condición con los resultados más favorables para el material absorbedor, en este caso 450°C por 2 min; sin embargo la estructura se destruyó, al momento de retirar la muestra del horno, se observó su deterioro por desprendimiento de material. Por lo anterior, se procedió a seguir con el PTR con las temperaturas inferiores (350°C y 400°C), a pesar del descenso en la temperatura, las muestras continuaron fallando. No fue posible obtener una muestra integra, todas presentaron efectos negativos.

Debido a lo anterior, se optó por observar el efecto del PTR sobre los contactos eléctricos (carbono –plata, C-Ag), ya que se tenía documentado a través de otras investigaciones, el efecto positivo sobre contactos óhmicos. Se llevo a cabo el tratamiento térmico a una condición de 150°C por 2 min, con una rampa de calentamiento de 25°C/s.

Posterior al pos-tratamiento térmico rápido para los contactos de C-Ag, el V_{oc} incrementó a 473 mV, así mismo J_{sc} incrementó a 7.24 mA/cm², para pasar a tener una eficiencia de conversión de 1.1 % (Figura 4.16).

La mejora en la eficiencia puede ser atribuida a la reducción de pérdidas óhmicas debido a la resistencia del contacto.

No se continuó indagando los efectos positivos del PTR sobre los contactos eléctricos, a pesar de los beneficios observados, debido a que esta investigación tenía como propósito estudiar el efecto del PTR sobre el material absorbedor.

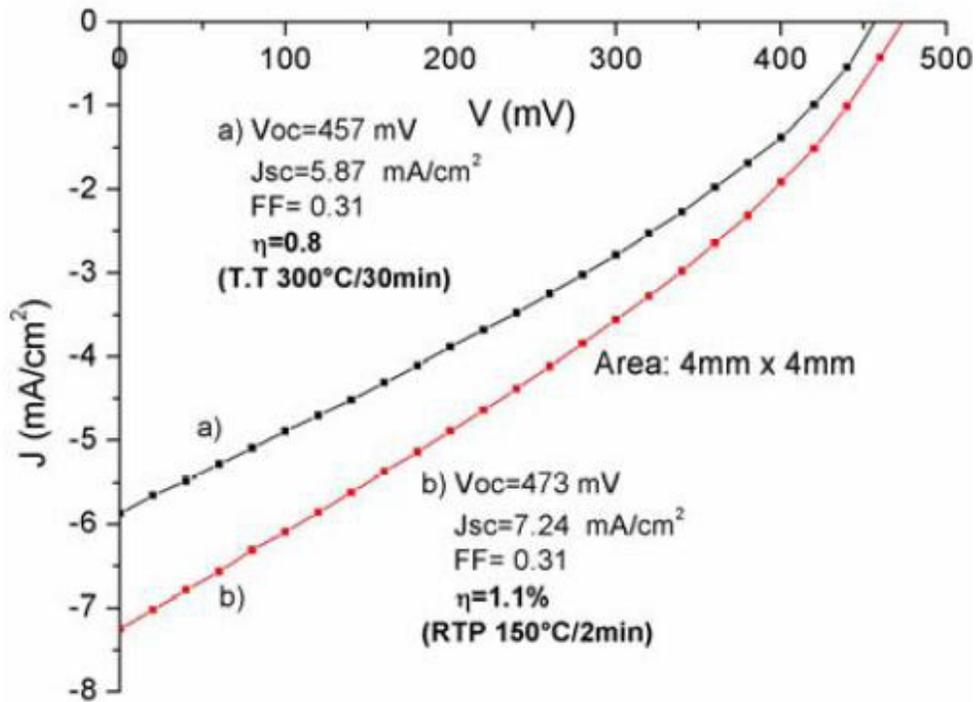


Figura 4.16 Curva J-V para dispositivo fotovoltaico con tratamiento térmico a) y con pos-tratamiento térmico rápido b).

4.8 Discusión

El diagrama (Figura 4.17) muestra la secuencia y condiciones de depósito de las películas delgadas implementadas en este capítulo. Las muestras se distinguen por la temperatura del pos-tratamiento térmico rápido. Mediante la técnica de difracción de rayos X, la muestra que presentó la fase más pura de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, fue a la que se le realizó en su etapa final un PTR a 450°C por 2 min; en las muestras restantes se detectaron picos de la fase de Sb_2S_3 . Con respecto a las propiedades ópticas, las muestras a dicha condición presentaron una brecha de energía de 1.21 eV; la morfología superficial del material sufrió un suavizamiento y crecimiento de grano. Por lo anterior, se determinó que la condición más apropiada para la incorporación en un

dispositivo solar, debería ser el material absorbedor con PTR a 450°C por 2 min.

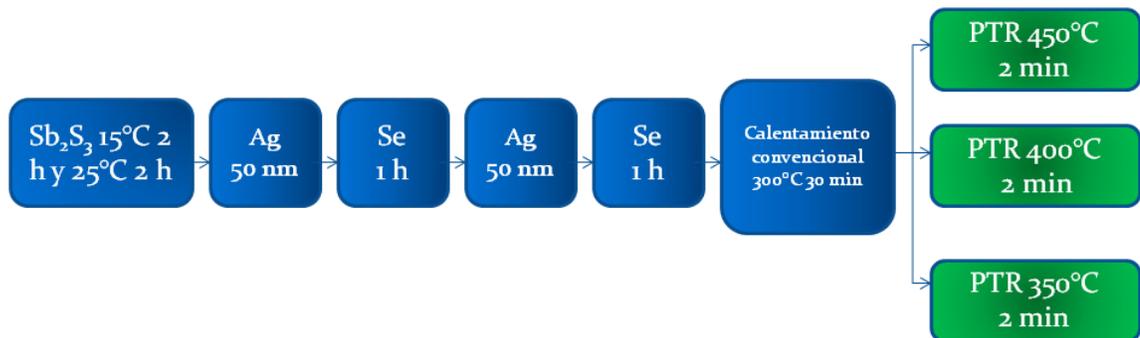


Figura 4.17 Diagrama- condiciones de depósito para las películas delgadas y tratamientos térmicos.

Se incorporó el material absorbedor en un dispositivo fotovoltaico, el cual quedó conformado con la estructura sustrato/CdS/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se con calentamiento convencional a 300°C por 30 min, al proceder con la aplicación del PTR a 450°C por 2 min, la estructura se destruyó, el material sufrió deterioro y desprendimiento. Se probó con las condiciones restantes (PTR 350°C y 400°C), dando el mismo resultado, pérdida y deterioro de material. Múltiples muestras con las condiciones establecidas fueron creadas, pero no se obtuvieron resultados favorables; así que se procedió a evaluar la estructura sin PTR.

Sin embargo, el PTR se aplicó a una temperatura inferior, ahora con la intención de mejorar los contactos óhmicos, reduciendo las pérdidas eléctricas. Mostrando efectos favorables entre la misma muestra, antes y después del PTR; la eficiencia (η) de la estructura pasó de 0.8 a 1.1%. La razón por la cual no se presentan más resultados con respecto a los contactos eléctricos, se debe al hecho que ésta investigación estaba enfocada completamente a los efectos sobre el material absorbedor y la fabricación de estructuras fotovoltaicas con el mismo.

4.9 Referencias

1.- M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering, First ed., Weimheim, 2006, pp. 75–80, 120–126.

2.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, A.G. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Materials Research Bulletin, 48 (2013), pp 1939-1945.

3.- J.G. Garza, S. Shaji, A.C. Rodríguez, T. K. Das Roy, B. Krishnan, Applied Surface Science, 257 (2011), pp 10834-10838.

4.- J.O. González, S. Shaji, D. Avellaneda, G.A. Castillo, T.K. Das Roy, B. Krishnan, Applied Physics A, 116 (2014), pp 2095-2105.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo de tesis, se presentó la preparación de películas delgadas de $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, utilizando el baño químico y la evaporación térmica como técnicas de depósito, y la posterior implementación de dos métodos de calentamiento, el calentamiento convencional y el pos-tratamiento térmico rápido.

Material absorbedor con calentamiento convencional

El depósito de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) se realizó utilizando dos condiciones diferentes, pero aplicando la misma temperatura de calentamiento convencional, a pesar de esto, mediante difracción de rayos X se confirmó la obtención de la fase Sb_2S_3 , identificada con la carta PDF # 42-1393.

Al agregar los depósitos de plata y selenio subsecuentes al sulfuro de antimonio, se observa que las cantidades y tiempos de depósito, definirán la obtención o no, de las fases de interés.

Para las multicapas de sulfuro de antimonio Sb_2S_3 , a la condición de 15°C 3 h y 25°C 1 h, de plata, con depósitos de 10, 50 y 100 nm, y de selenio, con tiempos de 5 s, 3 y 5 min, posterior al calentamiento convencional, se identificó la fase AgSbS_2 con la carta PDF # 12-4932 para los casos de plata 50 y 100 nm; no fue observada la presencia de selenio, Se, debido a la pequeña cantidad que reaccionó con la plata, a consecuencia del breve tiempo de sumergimiento de las muestras en el baño químico de selenio y a la cantidad de plata depositada.

Empleando la condición de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3 - 15°C 2 h y 25°C 2 h) y realizando dos depósitos de plata (50 nm) y dos de selenio (1 h cada uno) sobre muestras sin tratamiento térmico, se aprecia la formación de la fase de

seleniuro de plata, Ag_2Se y la ausencia de la fase Sb_2S_3 . Para las mismas muestras con tratamiento térmico, 330°C , 340°C y 350°C , se detectaron las fases de AgSbS_2 con la carta PDF # 17-0456, AgSbSe_2 con la carta PDF # 12-0379 y Sb_2S_3 con la carta PDF # 42-1393, lo que indica que existió una mejor difusión entre las capas depositadas. Se pudo apreciar la influencia de los depósitos de plata y selenio, para la formación de la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Se da por sentado que los picos en los que coinciden las fases AgSbS_2 y AgSbSe_2 , son los correspondientes a la fase de interés, ya que no existe una carta de difracción de rayos X para el compuesto cuaternario.

En este punto de la investigación se decidió trabajar con las condiciones últimas de depósito, Sb_2S_3 - 15°C 2 h y 25°C 2 h/Ag 50 nm/Se 1h/Ag 50 nm/Se 1h, y con las temperaturas de 330°C , 340°C y 350°C , debido a que las películas presentaron mayor calidad y no se tuvieron problemas en su reproducción.

Con respecto a las propiedades ópticas, se registró una brecha de energía en el rango de 1.1 a 1.3 eV, conforme incrementaba la temperatura, disminuía la brecha de energía. El rango de valores para la brecha de energía se encuentra dentro de lo adecuado para que funcione como material absorbedor (1- 1.5 eV).

En función de la temperatura se midió la conductividad eléctrica a través de la curva de foto-respuesta. Los valores de conductividad, para las muestras tratadas a 330°C , 340°C y 350°C fueron $5.36 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, $1.12 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $1.69 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, respectivamente.

A través de las imágenes de SEM, al aumentar la temperatura, la morfología de las muestras va cambiando progresivamente, pasando de pequeños granos a granos más grandes y mucho más definidos, así como una disminución de huecos. El mejoramiento de la superficie de las muestras, va acorde a presentar una mejor conductividad eléctrica, ya que al aumentar el tamaño de grano, se reducen las fronteras de los mismos, disminuyendo la

resistencia eléctrica, de igual forma, la desaparición de huecos, permite que haya menos pérdidas por resistencia.

Material absorbedor con PTR

Se tomaron las condiciones de depósito mencionadas en el apartado anterior, y se les aplicó un tratamiento térmico convencional a 300°C por 30 min. Posteriormente se les sometió a un pos-tratamiento térmico rápido, siendo las temperaturas empleadas de 350°C, 400°C y 450°C por un tiempo de 2 min.

La fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, se mantenía presente, incrementando la intensidad de los picos de difracción conforme aumentaba la temperatura del PTR. De esta manera a una temperatura de 450°C fue donde se presentaron los picos con mayor intensidad y con la desaparición casi por completo de la fase de Sb_2S_3 . Con respecto a la morfología superficial de las muestras analizadas mediante AFM, se concluye que éstas sufren un suavizado conforme la temperatura asciende, siendo una vez más a la temperatura de 450°C donde se observa la mayor uniformidad en su topología, ya que fue en donde se apreció menos contraste en cuanto a tamaño y forma de los granos, dando así una apariencia más regular de su superficie.

Lo anterior se confirma mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés); ya que se observa una mayor difusión de Ag y Sb, conforme la temperatura del pos-tratamiento térmico rápido aumenta.

Se hizo el cálculo de la brecha de energía para la fase más pura, en este caso para la muestra con pos-tratamiento térmico rápido a 450°C, obteniendo un valor de 1.21 eV. Así mismo se calculó el valor “x” mediante la ley de Vegard para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, dando como resultado $x=0.51$.

Dispositivo fotovoltaico

El haber alcanzado la formación de la fase cuaternaria, $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, dio pie a la necesidad de implementar dicho material, como material absorbedor dentro de un dispositivo fotovoltaico. Se realizaron los depósitos consecutivos en el siguiente orden sustrato-SnO:F/CdS/Sb₂S₃/Ag/Se/Ag/Se, y se aplicó el tratamiento térmico convencional, al proceder con el pos-tratamiento térmico rápido, en este caso con la mejor condición alcanzada, 450°C por 2 min., se presentó desprendimiento de las capas y por consiguiente la destrucción del dispositivo fotovoltaico. Se optó por disminuir la temperatura del PTR, en este caso a 400°C y 350°C, a pesar de esto, ninguna muestra pudo ser obtenida de manera satisfactoria.

La estructura fotovoltaica no pudo ser obtenida a las condiciones más favorables encontradas para el material absorbedor.

Una de las posibles razones de la falla en la construcción de dispositivos fotovoltaicos a estas condiciones, es la interface existente entre el CdS y Sb₂S₃ al momento del depósito, lo cual trae como consecuencia que al aplicarle energía en forma de calor, se presente un proceso de pérdida de adhesión entre dichas películas delgadas. Otra posible razón, es que el CdS no soporta dichas temperaturas cuando las rampas de calentamiento son muy elevadas, debido a los esfuerzos provocados dentro del material; y por consecuencia al orden de depósito de las películas, provoque que todo lo que se encuentra encima de él sea desprendido similarmente. Otra causa factible, es que simplemente la interacción de los materiales, en este caso el CdS y $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y la presencia de calor, propicien procesos de ignición; a pesar que de manera separada cada uno de los materiales haya soportado temperaturas similares.

Debido a lo anterior, se evaluó una estructura fotovoltaica con la aplicación de calentamiento convencional (300°C), y posterior a un pos-tratamiento térmico rápido pero a una temperatura de 150°C por 2 min.; la intención con la estructura a la que se le aplicó pos-tratamiento, era evaluar la

mejora en los contactos de C/Ag colocados en la superficie de la celda. Los resultados para el primer caso de la celda fueron, $V_{oc}=457$ mV, $J_{sc}=5.87$ mA/cm² y una eficiencia de conversión (η) de 0.8%; mientras que para el segundo caso, $V_{oc}=473$ mV, $J_{sc}=7.24$ mA/cm², con una eficiencia de conversión (η) de 1.1 %.

Lista de Figuras

Figura 1.1 Estructura cristalina para la fase $\text{AgSb}(\text{S}_x\text{Se}_{x-1})_2$	5
Figura 2.1 Representación de la brecha de energía para un semiconductor.....	8
Figura 2.2 Diagrama del espacio $E-k$	8
Figura 2.3 Representación esquemática de la brecha de energía directa de un semiconductor.....	9
Figura 2.4 Representación esquemática de la brecha de energía indirecta de un semiconductor.....	9
Figura 2.5 Representación de una unión $p-n$	16
Figura 2.6 Diagrama de banda de un semiconductor tipo p	18
Figura 2.7 Diagrama de banda de un semiconductor tipo n	18
Figura 2.8 Diagrama de la zona de unión de un semiconductor tipo p y n	18
Figura 2.9 Diagrama de banda de una heterounión para una celda de ZnO/CdS/CIGS	20
Figura 2.10 Representación de un diodo.....	22
Figura 2.11 Diagrama de polarización directa de un diodo.....	22
Figura 2.12 Gráfica $I-V$ de una celda solar. a) Curva en oscuridad similar a la de un diodo en polarización directa. b) Curva en iluminación.....	22
Figura 2.13 Representación esquemática de una celda solar bajo iluminación y una carga externa.....	23
Figura 2.14 Circuito de celda solar.....	24
Figura 2.15 Esquema del mecanismo ion por ion para el CdS	31
Figura 2.16 Esquema del mecanismo de agrupación de hidróxido para el CdS	32
Figura 2.17 Esquema del mecanismo de descomposición de complejos para el CdS	33
Figura 2.18 Esquema del sistema de evaporación térmica a vacío.....	35
Figura 2.19 Gráfica comparativa entre PTR y el calentamiento convencional.....	36
Figura 2.20 Sistema genérico PTR.....	37

Figura 3.1 Diagrama de secuencia de depósito y tratamientos utilizados como primera etapa.....	44
Figura 3.2 Diagrama de secuencia de depósito y tratamientos utilizados como segunda etapa.....	44
Figura 3.3 La imagen de lado izquierdo muestra dos sustratos utilizados, con y sin película de Sb_2S_3 . De lado derecho se muestra el depósito de Sb_2S_3 mediante baño químico en un sistema de recirculación con control de temperatura.....	46
Figura 3.4 Sistema de evaporación térmica INTERCOVAMEX TE12P	47
Figura 3.5 Depósito de selenio por medio de baño químico.....	48
Figura 3.6 Horno convencional de vacío.....	48
Figura 3.7 Representación de las multicapas Sb_2S_3 a $15^\circ C$ y $25^\circ C$	50
Figura 3.8 Espectro de difracción para Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h a) sin tratamiento térmico b) con tratamiento térmico.....	50
Figura 3.9 Representación de las multicapas Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3h y $25^\circ C$ 1h/Ag10 nm.....	51
Figura 3.10 Representación de las multicapas Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h /Ag 10 nm /Se 1 h	51
Figura 3.11 Difractogramas para las multicapas Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h /Ag 10 nm a) y Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h /Ag 10nm/Se 5s b) con tratamiento térmico a $350^\circ C$ por 1 hora.	53
Figura 3.12 Difractogramas para las multicapas Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h /Ag50nm a) y Sb_2S_3 a $15^\circ C$ y $25^\circ C$ /Ag 50 nm/Se 3 min b) con tratamiento térmico a $350^\circ C$ por 1 hora.....	54
Figura 3.13 Difractogramas para las multicapas Sb_2S_3 $15^\circ C$ 3 h y $25^\circ C$ 1 h /Ag 100 nm a) y Sb_2S_3 a $15^\circ C$ y $25^\circ C$ /Ag 100 nm/Se 5 min b) con tratamiento térmico a $350^\circ C$ por 1 hora.....	55
Figura 3.14 Patrón de difracción Sb_2S_3 después del tratamiento térmico en vacío a 350° por 30 minutos.....	57

Figura 3.15 Patrones de difracción para la estructura sustrato:FTO/Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h sin tratamiento térmico a) y con tratamiento térmico a 330°C b), 340°C c) y 350°C d).....	59
Figura 3.16 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 330°C por 30 minutos.....	61
Figura 3.17 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 330°C por 30 minutos.....	61
Figura 3.18 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 340°C por 30 minutos.....	62
Figura 3.19 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 340°C por 30 minutos.....	62
Figura 3.20 Curva de transmitancia y reflectancia para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 350°C por 30 minutos.....	63
Figura 3.21 Gráficas de coeficiente de absorción (izquierda) y brecha de energía (derecha) para las multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h después del tratamiento térmico a 350°C por 30 minutos.....	63
Figura 3.22 Conductividad eléctrica de las películas multicapas Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a la temperatura de 330°C a), 340°C b) y 350°C c) por 30 minutos con un voltaje aplicado de 10V.....	64
Figura 3.23 Imagen de SEM para la estructura Sb ₂ S ₃ 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h sin tratamiento térmico.....	66

Figura 3.24 Imagen de SEM para la estructura Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 330°C por 30 minutos.....	66
Figura 3.25 Imagen de SEM para la estructura Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 340°C por 30 minutos.....	67
Figura 3.26 Imagen de SEM para la estructura Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h a 350°C por 30 minutos.....	67
Figura 4.1 Horno-sistema de procesamiento térmico rápido, modelo RTP-1200 Ecopia.....	68
Figura 4.2 Diagrama de fabricación de las muestras para alcanzar la fase $AgSb(S_x,Se_{1-x})_2$ con pos-tratamiento térmico.....	69
Figura 4.3 Difractogramas para muestras (Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h) con un solo tratamiento térmico a) y con pos-tratamiento térmico rápido a 350, 400 y 450°C para b), c) y d) respectivamente por 2 minutos.....	70
Figura 4.4 Espectro de XPS para Ag con pos-tratamiento térmico rápido a 350°C, 400°C y 450°C.....	73
.Figura 4.5 Espectro de XPS para Sb con pos-tratamiento térmico rápido a diferentes temperaturas.....	74
Figura 4.6 Espectro de XPS para Se con pos-tratamiento térmico rápido a diferentes temperaturas.....	74
Figura 4.7 Espectro de XPS para S con pos-tratamiento térmico rápido a diferentes temperaturas.....	75
Figura 4.8 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con tratamiento térmico 300°C por 30 min.....	76
Figura 4.9 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 350°C 2 min.....	77

Figura 4.10 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 400°C por 2 min.....	78
Figura 4.11 Micrografía en 3D a) y 2D b) para película multicapa Sb_2S_3 15°C 2 h y 25°C 2 h /Ag 50 nm /Se 1 h/Ag 50 nm /Se 1h con pos- tratamiento 450°C por 2 min.....	79
Figura 4.12 Transmitancia y reflectancia para la muestra con PTR a 450°C por 2 min.....	81
Figura 4.13 Coeficiente de absorción vs energía (lado izquierdo) y brecha de energía (lado derecho) para la muestra con PTR a 450°C por 2 min.....	81
Figura 4.14 Representación de los depósitos para la estructura fotovoltaica.....	82
Figura 4.15 Representación de Estructura fotovoltaica; el CdS es nuestro material tipo ventana y $AgSb(S_xSe_{1-x})_2$ es el material absorbedor.....	83
Figura 4.16 Curva J-V para dispositivo fotovoltaico con tratamiento térmico a) y con pos-tratamiento térmico rápido b).....	85
Figura 4.17 Diagrama- condiciones de depósito para las películas delgadas y tratamientos térmicos.....	86