



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

Doctorado en Ciencias de la Energía

**“Estudio de heteroestructuras tipo n-p para su aplicación en dispositivos
fotovoltaicos flexibles, obtenidas mediante las técnicas de baño químico
y depósito por láser pulsado”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Ciencias de la Energía

PRESENTA

PAOLA ELIDETH RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

DIRIGIDO POR

Dr. Francisco Javier de Moure Flores.

CU, Santiago de Querétaro, Qro.
Febrero, 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Doctorado en Ciencias de la Energía

Estudio de heteroestructuras tipo n-p para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos flexibles, obtenidas mediante las técnicas de baño químico y depósito por láser pulsado

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Doctorado en Ciencias de la Energía

Presenta:

Ing. Paola Elideth Rodríguez Hernández

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente



Firma

Dr. José G. Quiñones Galván
Secretario




Firma

Dr. José Santos Cruz
Vocal

Enrique Campos

Firma

Dr. Enrique Campos González
Suplente



Firma

Dr. Rodrigo R. Velázquez Castillo
Suplente



Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Directora de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Febrero, 2021

RESUMEN

La producción de energía mediante dispositivos fotovoltaicos es un tema de gran relevancia hoy en día. Dentro de la elaboración de dispositivos fotovoltaicos se han encontrado alternativas para la reducción de costos, una de ellas, es el uso de películas delgadas para fabricar celdas, a través de la cual se obtienen dispositivos usando poco material. Existen técnicas físicas y químicas para depositar películas semiconductoras para aplicaciones fotovoltaicas.

Por otra parte, los dispositivos flexibles han llamado la atención por su peso ligero y que a su vez son fáciles de plegar y transportar; ofrecen una fuente de energía alternativa de bajo costo y amplia área de superficie. El presente trabajo se enfoca en la elaboración de heteroestructuras semiconductoras flexibles del tipo n-p, libre de elementos tóxicos para su uso como dispositivo fotovoltaico; empleando las técnicas de baño químico y depósito por láser pulsado. Mediante la técnica de baño químico se impurificó el sulfuro de indio con Al, B y Ga; controlando parámetros de crecimiento, tales como: la temperatura y tiempo de depósito. Se crecieron películas de sulfuro de cobre y cobre, indio, disulfuro usando depósito por láser pulsado, variando longitud de onda y distancia blanco-sustrato.

La caracterización estructural se realizó utilizando espectrometría Raman y Difracción de Rayos-X, cuyos resultados mostraron películas cristalinas en fases estables a temperatura ambiente de: β - In_2S_3 , Sulfuro de cobre fase covelita, y el compuesto ternario con estequiometría CuInS_2 con baja cristalinidad. Mediante la espectroscopia UV-Vis, se estimó el ancho de banda prohibida y transmitancia promedio de las películas con valores de 2.8 eV para el In_2S_3 ; de 2.2 para CuS y 1.7 para CuInS_2 . La conductividad de los materiales fue: tipo-n para el In_2S_3 , tipo-p para el CuS y CuInS_2 . Finalmente, se obtuvo una heteroestructura de tipo n-p con la configuración PET/ITO/ In_2S_3 / CuS .

Palabras clave: Técnica de baño químico; depósito por láser pulsado; heteroestructura semiconductoras; sustratos flexibles.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ABSTRACT

Nowadays, energy production through renewable resources, is an important issue. Within development of photovoltaic devices, some alternative materials have been studied in order to reduce cost, one of these alternatives consists in the use of thin films to fabricate solar cells, which allows elaboration of devices with low amount of materials. There are physical and chemical deposition techniques for the growth of semiconductor materials.

On the other hand, flexible substrates have attracted attention because they are lightweight and easy to transport; they represent a low-cost alternative and could be installed on irregular large surface areas. The present work is focused on the elaboration of flexible n-p type semiconductor heterojunctions toxic-free compounds to be used as a photovoltaic device, using chemical bath deposition and pulsed laser deposition techniques. In_2S_3 was doped with Al, B and Ga by chemical bath deposition technique, temperature and growth time deposition were fixed as growth parameters. CuS and CuInS_2 were grown using pulsed laser deposition technique, wavelength and target-substrate distance were controlled.

Raman spectroscopy and X-Ray diffraction were used to get structural properties, stable phases were obtained: $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, CuS covellite phase and ternary semiconductor compound with CuInS_2 stoichiometry. Optical bandgap and transmittance were estimated by UV-Vis spectroscopy, with values 2.8 eV for In_2S_3 ; 2.2 eV for CuS and 1.7 for CuInS_2 . The electrical conductivity was an n-type conductivity for In_2S_3 , and p-type for CuS y CuInS_2 . Finally, an n-p type heterojunction was obtained with PET/ITO/ In_2S_3 /CuS configuration.

Keywords: Chemical bath deposition; Pulsed laser deposition; semiconductor heterojunction; Flexible substrates.

Queda prohibido no sonreír a los problemas, no luchar por lo que quieres, abandonarlo todo por miedo, no convertir en realidad tus sueños.

(Pablo Neruda)

Dedicada a mis padres, hermanas y sobrinos; a mis amigos y colegas de posgrado, Bruno, Daniela y Maritza; a mis amigos Fernando, Isa y Julio y a mi compañero de vida E.M.C; por siempre escucharme y motivarme para concluir esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo brindado durante mi estancia en el programa de doctorado. Por el financiamiento otorgado por el FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico 37 “Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores”

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por el financiamiento otorgado durante el primer semestre del doctorado; por permitirme ser parte de su comunidad durante 6 años.

A mis sinodales, Dr. Santos, Dr. Campos y Dr. Velázquez, gracias por compartir sus conocimientos, por su disponibilidad y por ser parte de mi desarrollo en esta etapa.

A la doctora Claudia Gutiérrez, por su inmensurable apoyo como jefa de posgrado, por compartir sus conocimientos conmigo; todo lo que sé respecto a escritura de artículos se lo debo a usted. Gracias por estar siempre dispuesta a escuchar y por su comprensión para con una servidora.

A la doctora Sandra Mayén por ofrecerme un espacio en su laboratorio, por las asesorías académicas, por las pláticas, consejos y risas que compartimos; hicieron bastante llevadero el estrés que en momentos me invadía.

Al Departamento de Física del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico (CINVESTAV) Unidad Zacatenco por la estancia doctoral.

Al doctor Miguel Meléndez Lira, por brindarme un espacio en su laboratorio, la confianza y libertad para utilizar los equipos, por todo su apoyo para la caracterización de las muestras, quedo en deuda con usted doctor.

A Marcela Guerrero, Alejandra García, Ángel Guillén, Michael Luna y Bruno Flores, por el soporte técnico y su disponibilidad para con una servidora.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) y a la Sociedad Mexicana de Materiales, por brindarme siempre un espacio y apoyarme en mi

desarrollo profesional a través de los cursos del capítulo CFATA–UNAM, Juriquilla.

Al doctor Francisco de Moure por la dirección del proyecto doctoral, por otorgar todas las facilidades de principio a fin.

Al doctor José G. Quiñones, por su infinita paciencia, por su apoyo y confianza en todo momento, por respaldar y orientar cada una de las decisiones que se tomaron para poder concretar el presente proyecto. Fue un honor haber trabajado bajo su tutela y haberlo escogido como co-director, sin usted el proyecto doctoral no se habría visto finalizado.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	19
1.1 Sistemas fotovoltaicos.....	23
1.1.1 Características y parámetros técnicos de las celdas solares o fotovoltaicas	23
1.1.2 Hetero-uniones p-n.....	24
1.1.3 Semiconductores tipo-p: Sulfuro de cobre y compuesto ternario de calcopirita-cobre-indio-disulfuro	25
Sulfuro de cobre (CuS).....	25
Compuesto ternario de calcopirita – cobre-indio-disulfuro (CuInS ₂)	26
1.1.4 Semiconductor tipo-n: sulfuro de indio.....	27
Sulfuro de indio (In ₂ S ₃)	27
1.2 Impurificación de materiales.....	28
1.3 Técnicas de crecimiento.....	29
1.4 Sustratos flexibles	29
2. ANTECEDENTES	31
3. HIPÓTESIS	35
4. OBJETIVOS	35
4.1 Objetivo General	35
4.2 Objetivos Particulares	35
5. METODOLOGÍA	37
5.1 Obtención de películas de sulfuro de indio (In ₂ S ₃) impurificadas con aluminio, boro y galio por la técnica de baño químico.	37
5.1.1 Técnica de baño químico.....	37
Mecanismo ion por ion.....	38
Mecanismo de agrupación (cluster) de hidróxido	39
5.1.2 Impurificación de películas de sulfuro de indio (In ₂ S ₃).....	40

5.2	Obtención de películas de sulfuro de cobre (CuS) y cobre, indio, disulfuro (CuInS ₂) por la técnica de depósito de ablación por láser pulsado.	44
5.2.1	Técnica de depósito por láser pulsado.	44
5.2.2	Películas de sulfuro de cobre	48
5.2.3	Películas de cobre, indio, disulfuro	49
5.3	Técnicas de caracterización	51
5.3.1	Espectroscopia Raman	51
5.3.2	Difracción de Rayos-X	52
5.3.3	Espectroscopia UV-Vis	55
5.3.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	56
5.3.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	59
5.3.6	Efecto Hall	61
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	63
6.1	Semiconductor tipo-n. Películas de sulfuro de indio (In ₂ S ₃), impurificación con aluminio (Al), boro (B) y galio (Ga) por la técnica de baño químico (CBD)	63
6.1.1	Películas de sulfuro de indio a 60 y 70 °C con diferente concentración de ácido cítrico y tiempo de crecimiento	63
6.1.1.1	Espectroscopia Raman	64
6.1.1.2	Espectroscopia UV-Vis	72
6.1.1.3	Mediciones de efecto Hall	82
6.1.2	Películas de sulfuro de indio a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempo de crecimiento de 180 min; con variación de concentración de impurificante.	86
6.1.2.1	Espectroscopia Raman	86
6.1.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	90
6.1.2.3	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	93
6.1.2.4	Espectroscopia Uv-Vis	96

6.1.2.6	Mediciones de efecto Hall	100
6.2	Semiconductor tipo-p. Películas obtenidas por la técnica de depósito por láser pulsado.	104
6.2.1	Películas de sulfuro de cobre (CuS)	104
6.2.1.1	Difracción de Rayos-X.....	104
6.2.1.2	Espectroscopia Raman	107
5.2.1.3	Espectroscopia UV-Vis.....	109
6.2.2	Películas de cobre-indio-azufre (CuInS ₂)	113
6.2.2.1	Difracción de Rayos-X.....	113
6.2.2.2	Espectroscopia Raman	115
6.2.2.3	Espectroscopia Uv-Vis	117
6.3	Heteroestructura n-In ₂ S ₃ /p-CuS sobre sustratos de PET/ITO.....	121
6.3.1	Difracción de Rayos-X	121
6.3.2	Espectroscopia Raman.....	122
6.3.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	123
7.	CONCLUSIONES	125
8.	TRABAJOS FUTUROS.....	126
9.	REFERENCIAS.....	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1-1 Principales formas de energía solar.....	19
Figura 5.1-1 Diagrama de la elaboración de películas delgadas de In_2S_3 impurificadas con aluminio, boro y galio, impurificadas por la técnica de baño químico sobre sustratos flexibles.	41
Figura 5.2-1 Diagrama del sistema de depósito por láser pulsado para el depósito de películas semiconductoras.....	48
Figura 5.2-2 Diagrama de la configuración del sistema de depósito por láser pulsado utilizado para el depósito de películas semiconductoras de CuS	49
Figura 5.2-3 Diagrama de la configuración del sistema de depósito por láser pulsado utilizado para el depósito de películas semiconductoras de CuS	50
Figura 5.3-1 Diagrama general de un espectrómetro Raman. 1) Óptica para enfocar el rayo láser en la muestra; 2) Óptica de captación para la radiación dispersa.....	52
Figura 5.3-2 Microscopio Electrónico de Barrido, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos-X.....	58
Figura 5.3-3 Representación esquemática de la técnica de XPS.....	60
Figura 5.3-4 Figura esquemática de efecto Hall en una muestra tipo-p.	62
Figura 6.1-1 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	65
Figura 6.1-2 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	66
Figura 6.1-3 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	67
Figura 6.1-4 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	68

Figura 6.1-5 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	68
Figura 6.1-6 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	69
Figura 6.1-7 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	73
Figura 6.1-8 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	74
Figura 6.1-9 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	75
Figura 6.1-10 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	75
Figura 6.1-11 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	76
Figura 6.1-12 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.	77
Figura 6.1-13 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	87
Figura 6.1-14 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	88
Figura 6.1-15 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min;	

concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	88
Figura 6.1-16 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	91
Figura 6.1-17 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	92
Figura 6.1-18 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	93
Figura 6.1-19 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con aluminio a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución de b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ 0.1 % atómico.	94
Figura 6.1-20 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con boro a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución para b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ 0.2 % atómico.	95
Figura 6.1-21 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con galio a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución para b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ 0.3 % atómico.	95
Figura 6.1-22 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	97

Figura 6.1-23 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con boro a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	98
Figura 6.1-24 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con galio a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.	98
Figura 6.2-1 Patrones de difracción de Rayos–X de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser.	105
Figura 6.2-2 Patrones de difracción de Rayos–X de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.	106
Figura 6.2-3 Espectros Raman de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser. .	108
Figura 6.2-4 Espectros Raman de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.	109
Figura 6.2-5 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser.	110
Figura 6.2-6 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.	111
Figura 6.2-7 Patrones de difracción de Rayos–X de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.	114
Figura 6.2-8 Patrones de difracción de Rayos–X de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.	115
Figura 6.2-9 Espectros Raman de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, a) con diferentes composiciones de Cu:In; b) deconvolución de la película con estequiometría $Cu_{0.5}InS_2$	116

Figura 6.2-10 Espectros Raman de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.	117
Figura 6.2-11 Espectros de transmisión óptica de películas de cobre, indio, disulfuro; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.	118
Figura 6.2-12 Espectros de transmisión óptica de películas de cobre, indio, disulfuro; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.	119
Figura 6.3-1 Patrón de difracción de Rayos-X de la heteroestructura n-In ₂ S ₃ /p-CuS obtenida por las técnicas de CBD y PLD sobre sustratos de PET/ITO. .	122
Figura 6.3-2 Espectros Raman de la heteroestructura n-In ₂ S ₃ /p-CuS obtenida por las técnicas de CBD y PLD sobre sustratos de PET/ITO; medidas en distintas zonas de la muestra.	123
Figura 6.3-3 Micrografías SEM de la heteroestructura n-In ₂ S ₃ /p-CuS; a) películas que conforman la heteroestructura, b) película de CuS, c) corte transversal.....	124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1-1 Principales propiedades de semiconductores acorde al tipo de conductividad	25
Tabla 6.1-1 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga	63
Tabla 6.1-2 Cálculo de FWHM del modo activo Raman 131 cm^{-1} para muestras de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga a diferentes temperaturas y tiempos de crecimiento	71
Tabla 6.1-3 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintos tiempos de crecimiento.....	78
Tabla 6.1-4 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintos tiempos de crecimiento	80
Tabla 6.1-5 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintos tiempos de crecimiento	81
Tabla 6.1-6 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintos tiempos de crecimiento	83
Tabla 6.1-7 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintos tiempos de crecimiento	84
Tabla 6.1-8 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintos tiempos de crecimiento.....	85
Tabla 6.1-9 Condiciones experimentales de crecimiento de películas de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga	86
Tabla 6.1-10 Cálculo de FWHM del modo activo Raman 137 cm^{-1} para muestras de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga a $60\text{ }^\circ\text{C}$, 180 minutos con una concentración de 0.1 M de ácido cítrico; variando la concentración de impurificante en % atómico.	89
Tabla 6.1-11 Composición elemental de películas impurificadas de In_2S_3 con distintas concentraciones de impurificante, determinación de la relación S:In .	96

Tabla 6.1-12 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.....	99
Tabla 6.1-13 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.....	99
Tabla 6.1-14 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.....	99
Tabla 6.1-15 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintas concentraciones en % atómico.....	101
Tabla 6.1-16 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintas concentraciones en % atómico.....	102
Tabla 6.1-17 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintas concentraciones en % atómico.....	103
Tabla 6.2-1 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de CuS a dos longitudes de onda	104
Tabla 6.2-2 Estimación de ancho de banda óptico, determinado a partir del gráfico de T_{auc} y espesores de las películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD a dos longitudes de onda	112
Tabla 6.2-3 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de CuInS a dos longitudes de onda y diferentes estequiometrías	113
Tabla 6.2-4 Estimación de ancho de banda óptico, determinado a partir del gráfico de T_{auc} y espesores de las películas de CuInS, obtenidas por PLD a dos longitudes de onda y diferentes estequiometrías	120

1. INTRODUCCIÓN

A diferencia de los combustibles fósiles, que son básicamente fuentes de energía almacenada a lo largo de millones de años; las fuentes de energía renovable son definidas como “energía obtenida de flujos existentes en el medio ambiente y que tienen carácter permanente y reproductor” [1].

La ley de conservación de energía, que es una de las leyes fundamentales de la física dicta que, en los procesos físicos la energía no puede ser destruida o disminuida, sólo puede ser transformada [1]. En este sentido, existen diferentes procesos de conversión de energía; algunos de ellos provienen de energía primaria, que es toda aquella contenida en fuentes originales o naturales. Dependiendo de su origen, las fuentes de energía renovable están divididas dentro de grupos que incluye la energía solar y otras formas de energía que obtienen indirectamente de la radiación solar, tal como lo muestra la Figura 1.1-1 [1].

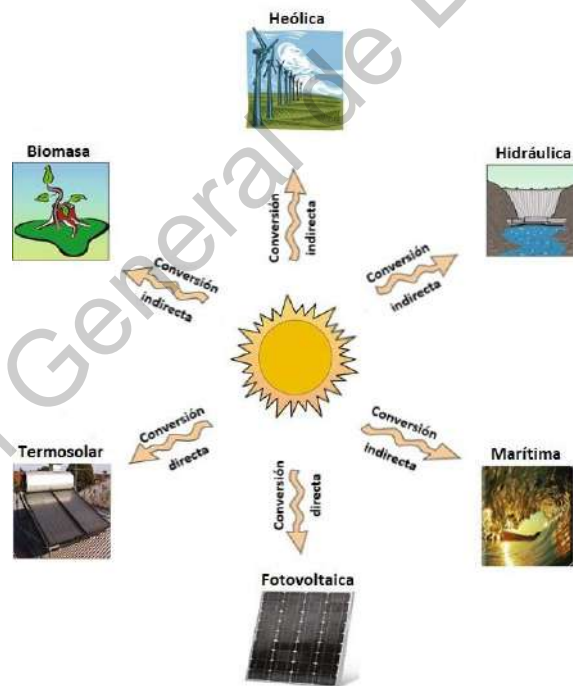


Figura 1.1-1 Principales formas de energía solar

La explotación directa de energía solar capturada mediante paneles solares usa dos tecnologías diferentes: energía térmica que produce calorías y la llamada energía fotovoltaica, que produce electricidad [2].

La energía fotovoltaica consiste en la conversión directa de radiación solar en electricidad. Esta transformación de energía se lleva a cabo usando módulos o paneles solares conformados de celdas fotovoltaicas [2]. Una instalación fotovoltaica exitosa se basa en un diseño riguroso y el uso de componentes confiables que respondan a las necesidades del proyecto [2].

Las energías renovables en general, y la fotovoltaica en particular, son consideradas a menudo como soluciones alternativas sostenibles a la problemática actual de recursos y energía, dentro de los cuales se pueden enlistar los siguientes puntos [2].

➤ Impactos al planeta.

- El sol, es la principal fuente de energía presente en la Tierra. La agencia internacional de energía ha calculado que una superficie de 145,000 km², o 4% de los desiertos más áridos, serían suficientes para satisfacer todas las necesidades energéticas del planeta.
- El uso de tecnología fotovoltaica reduce la cantidad de energía consumida para producir electricidad. Está estimado que un panel solar genera la energía requerida para su elaboración en pocos años (4 – 6 dependiendo de la tecnología usada).
- La fabricación de paneles solares usa principalmente materiales reciclables. Las celdas fabricadas a base de silicio provienen de residuos electrónicos; mientras que el vidrio y aluminio utilizados como matrices y soporte mecánico, cuentan con una alta tasa de reciclaje.
- La energía producida por un generador fotovoltaico no emite gases de efecto invernadero, por lo que, no se produce contaminación comparable con los métodos tradicionales. De acuerdo con la Asociación Europea de la Industria Fotovoltaica (EPIA, por sus siglas en inglés), para el 2030, la energía solar fotovoltaica permitirá reducir las emisiones de CO₂ a 1.6 billones de toneladas por año.

- Es una fuente confiable y sostenible; los módulos fotovoltaicos son fáciles de instalar y mantener; presentan un mínimo desgaste y su tiempo de vida es de 20 – 30 años.
- Impactos a la humanidad
 - Esta industria minimiza los residuos tóxicos. La contaminación generada por la fabricación de celdas solares es relativamente pequeña, las emisiones resultantes de la generación de energía por paneles solares, no son tóxicas.
 - La tecnología fotovoltaica puede ayudar a mejorar la salud pública, especialmente en países con baja densidad de población.
 - La tecnología fomenta el desarrollo humano. Puede mejorar los estándares de vida locales, al llevar electricidad a áreas rurales remotas, por ejemplo.
 - Genera actividad económica y trabajos, en los países donde se producen los paneles solares, también en donde se instalan o se les da mantenimiento.

Un mayor consumo de energía conlleva un incremento continuo en la extracción de fuentes fósiles, las cuales hoy en día, proveen más del 85% de la energía utilizada. Actualmente, el consumo anual de energía es equivalente a más de 11 billones de toneladas de combustible convencional, de las cuales sólo el 15% es de origen no fósil [1]. Lo anterior conlleva a que la crisis energética y los impactos producidos al ambiente se hayan convertido en dos problemas serios a nivel global [1].

Hoy en día la mayor cantidad de energía para consumo diario, proviene de combustibles fósiles como carbono, petróleo y gas natural; sin embargo, el incremento en la generación de energía quemando este tipo de combustibles convencionales pondría en peligro el sistema ecológico. La expectativa de profesionales está basada en encontrar propuestas y procesos que satisfagan las necesidades energéticas de la humanidad en las próximas décadas o siglos; aunado a la necesidad de desarrollar soluciones de energía alterna que sean además ambientalmente amigables [1].

Con la primera crisis de petróleo a principios de la década de los 70's, la humanidad empezó a darse cuenta de la necesidad de una estrategia sostenible, aumentando la eficiencia del uso de energía e implementando programas de eficiencia energética, tomando en cuenta el agotamiento de las reservas naturales de combustibles fósiles [1].

Dado que el mundo es dependiente de la energía, hoy en día se trabaja en una política de energía global y una estrategia concertada para reducir emisiones nocivas hacia la atmosfera; basadas en soluciones técnicas y económicas del uso racional de las reservas de los combustibles fósiles; así como la valorización de fuentes de energía renovable a gran escala, también llamadas “energías limpias” o “no convencionales”, como alternativa al sistema actual de reservas de la tierra [1].

Las fuentes renovables más aceptables y conocidas son la energía solar; eólica (deriva de la energía solar); hidráulica (usa la energía potencial y cinética del agua); geotérmica y la bioenergía. Una de las principales ventajas de las energías renovables es que pueden ser usadas de forma centralizada o descentralizada; esta última es particularmente ventajosa para zonas rurales o consumidores aislados [1].

La eliminación del procesamiento intermedio de la cadena tecnológica; la falta de movimiento, el ruido y la vibración; la construcción modular y una vida útil de cerca de 25 años; son argumentos para afirmar que el futuro de la energía descentralizada pertenecerá a la tecnología fotovoltaica [1].

Desde la década de los 50's las celdas fotovoltaicas han presentado un desarrollo debido a la inversión y resultado de su uso en sistemas de vuelo espacial, tecnología de materiales, seguido de la reducción de costos [1].

Durante los últimos 30 años, los sistemas de energía solar se han desarrollado rápida y significativamente permitiendo la reducción de costos de capital y de energía generada. Su uso brinda una diversidad de consumo energético, así como a la reducción de emisiones a la atmosfera y contribuye a la fiabilidad a largo plazo del suministro de energía sostenible, satisfaciendo las necesidades energéticas, particularmente en países subdesarrollados y zonas rurales [1].

El diseño de un sistema para la conversión de energía solar en energía térmica o eléctrica se basa en una evaluación precisa de la radiación solar de una región dada y del conocimiento de las propiedades de dicha radiación [1].

1.1 Sistemas fotovoltaicos

El término fotovoltaico se deriva de la combinación de la palabra griega “*photos*” que significa luz y del nombre de la unidad de fuerza electromotriz *volt*. Por lo tanto, la tecnología fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) describe la generación de electricidad usando luz [1].

La luz consiste en radiación electromagnética en regiones del ultravioleta (UV), luz visible y radiación infrarroja (IR). Tradicionalmente, hay dos formas de capturar energía solar. La primera consiste en la absorción de energía calórica (o radiación IR) y es conocida como “tecnología solar térmica”. El segundo método es la conversión de luz UV y visible (fotones) directamente en energía eléctrica, método conocido como conversión o efecto fotovoltaico [3].

1.1.1 Características y parámetros técnicos de las celdas solares o fotovoltaicas

Una celda fotovoltaica es un dispositivo optoelectrónico, cuyo funcionamiento se debe a la generación de electricidad a partir de portadores de carga y su separación por el campo eléctrico interno de las uniones n-p o tipo Schottky. El material semiconductor básico utilizado para producir celdas fotovoltaicas es el silicio; sin embargo esta tecnología tiene una desventaja crucial, el potencial limitado para la disminución futura de costos de producción de dispositivos fotovoltaicos [1].

Las celdas fotovoltaicas modernas producen energía eléctrica, la cual no excede una potencia entre 1.5–2 W con voltajes de 0.5 a 0.6 V. Para obtener el voltaje y la potencia necesaria del consumidor, las celdas son conectadas en serie y/o en paralelo. La instalación fotoeléctrica más pequeña consiste en celdas conectadas en serie o en paralelo y encapsuladas para obtener una mayor resistencia y protegerlas del daño ambiental; este sistema en conjunto es el llamado módulo fotovoltaico [1].

Los sistemas fotovoltaicos han evolucionado en términos de reducción de costos de producción, lo que ha sido posible gracias a la investigación de diferentes materiales semiconductores y técnicas de crecimiento [1].

Dentro de los materiales semiconductores, los retos consisten en identificar aquellos que sean más adecuados para absorber eficazmente la luz y crear portadores de carga para la conversión de la energía solar, ancho de banda directo y baja densidad de los centros de recombinación. Cuando estos materiales son elaborados en forma de película delgada, las propiedades dependen de los efectos de estados de superficie [3].

La tecnología de película delgada ha sido estudiada con la finalidad de reducir la cantidad de material utilizado y como resultado, reducir costos al incrementar el volumen de su producción [4]–[6]. Una película delgada puede definirse como aquella que ha sido creada *ab initio* por los procesos de nucleación y crecimiento aleatorios de especies atómicas/iónicas/moleculares de condensación/reacción individual en un sustrato, en donde el límite de espesor es aquel a partir del cual los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades del material. En un gran número de casos el límite del espesor puede abarcar el orden de decenas de nanómetros o estar por encima de la micra [7], [8].

Un dispositivo fotovoltaico puede ser creado por una o más películas, creando interfaces de combinaciones de semiconductores y dos contactos eléctricos para recolectar los portadores de carga del dispositivo, en donde pueden ser incorporados materiales conductores, semiconductores y aislantes para formar uniones p–n, uniones p–i–n, uniones n–n y p–p y heterouniones p–n [3]; estas últimas forman parte del objetivo del presente trabajo.

1.1.2 Hetero-uniones p-n

Una hetero-unión es una estructura compuesta de dos capas interconectadas, formada por dos materiales semiconductores diferentes; uno con una conducción eléctrica del tipo–p y otro del tipo–n. La principal característica es la existencia de dos anchos de banda distintos en cada lado. Una ventaja de usar dos diferentes semiconductores en el dispositivo, es la

absorción en diferentes regiones del espectro solar. Sin embargo, en una hetero-unión, un semiconductor tiene que ser depositado físicamente sobre otro semiconductor, lo cual introduce estados de superficie perjudiciales o defectos, afectando el rendimiento del dispositivo debido a desajustes de la red cristalina, la existencia de estados de superficie y átomos extraños como carbono y oxígeno [3].

Los materiales semiconductores que conforman una hetero-unión p-n, poseen distinto tipo de conductividad. Para entender con mayor claridad este concepto, es importante explicar que, existen dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son aquellos cuyas propiedades no están controladas por las impurezas o dopantes. Un semiconductor extrínseco es aquel en donde sus propiedades están en función de los portadores mayoritarios, propiedad que determina el tipo de conductividad (tipo-p o tipo-n) [9], [10]. En la Tabla 1.1-1 se describen las principales características de cada uno de los materiales semiconductores de acuerdo al tipo de conductividad [3], [10].

Tabla 1.1-1 Principales propiedades de semiconductores acorde al tipo de conductividad

Semiconductores tipo-p	Semiconductores tipo-n
Los portadores mayoritarios son huecos.	Los portadores mayoritarios son electrones.
Estos semiconductores están impurificados con aceptores; añadidos externamente, por defectos nativos o por variación en la composición.	Estos semiconductores están impurificados con donores; añadidos externamente, por defectos nativos o por variación en la composición.
El nivel de fermi está posicionado cerca de la banda de valencia.	El nivel de fermi está localizado cerca de la banda de conducción.

1.1.3 Semiconductores tipo-p: Sulfuro de cobre y compuesto ternario de calcopirita-cobre-indio-disulfuro

Sulfuro de cobre (CuS)

Los metales calcogenuros como el sulfuro de cobre (Cu_xS), sulfuro de zinc (ZnS), selenuro de cobre (Cu_xSe) y sulfuro de cadmio (CdS); debido a sus propiedades físico-químicas han sido de interés en la investigación, especialmente en el campo de películas semiconductoras. El CuS se considera

un material comúnmente usado debido a que sus componentes elementales (Cu y S) no son tóxicos y además, son abundantes en la naturaleza [11], [12].

Las propiedades del CuS dependen de las distintas composiciones estequiométricas del material. A temperatura ambiente, Cu_xS presenta cinco fases estables: covelita (CuS), anilita ($\text{Cu}_{1.7}\text{S}$), Digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), djurtita ($\text{Cu}_{1.95}\text{S}$) y calcocita (Cu_2S). El ancho de banda óptico de Cu_xS varía en el rango de 1.2 a 2,5 eV [13].

El CuS en su fase covelita (pobre en cobre), es un compuesto binario de color azul-índigo con una estructura cristalina hexagonal. Tiene potencial en las áreas de óptica, electrónica, baterías de litio recargables, sensores y dispositivos fotovoltaicos debido a su excelente absorción de la radiación solar [14].

La calcocita (Cu_2S) es el segundo mineral más común del sulfuro de cobre, su estructura está basada en una celda unitaria monoclinica que contiene 96 Cu_2S y en una sub-celda hexagonal [15].

Las estructuras complejas y estados de valencia que se pueden obtener del sulfuro de cobre, son las responsables de las interesantes propiedades físicas del material [16].

Compuesto ternario de calcopirita – cobre-indio-disulfuro (CuInS_2)

Los compuestos binarios y ternarios III-V, II-VI, II-IV-V₂ y I-III-VI₂ y sus análogos, forman parte de una familia llamada calcopiritas que presentan coordinación tetrahedral, han sido de interés tecnológico en el área de aplicación de diodos emisores de luz en el visible e infrarrojo, detectores de infrarrojo y aplicaciones en el infrarrojo lejano. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos han tenido dificultad para ser crecidos en gran escala con alta calidad [6], [17].

Los compuestos I-III-VI₂ (ABC_2) poseen fase tetragonal, estructura tipo E_1 con 4 unidades de fórmula por celda unitaria. La mayoría de las calcopiritas cuentan con anchos de banda con valores que van desde 1.0 hasta 1.7 eV, propiedad que ha resultado ser una alternativa en el uso de celdas solares y su uso potencial en la industria [7], [17], [18].

Las celdas solares basadas en calcopiritas combinan de forma única las ventajas de la película delgada, con la eficiencia y estabilidad que ofrecen las celdas convencionales de silicio. Por lo tanto, se cree que los dispositivos basados en estos materiales pueden ser un factor importante una vez que la producción en serie comience [7].

El compuesto ternario CuInS_2 (CIS), tiene un ancho de banda prohibido de 1.5 eV, que lo hace ideal como capa absorbente para reemplazar el CdTe [17], [19].

1.1.4 Semiconductor tipo-n: sulfuro de indio

Sulfuro de indio (In_2S_3)

El sulfuro de indio es un semiconductor tipo-n que puede cristalizar en una de las tres estructuras puede cristalizar en una de las tres estructuras cúbica (α), tetragonal (β) y hexagonal (γ). Las fases usualmente obtenidas son α y β ; de las dos anteriores la fase tetragonal del sulfuro de indio es estable a temperatura ambiente. El In_2S_3 tiene un ancho de banda con un valor entre 2.0 hasta 2.9 eV. Mediante las propiedades eléctricas se ha observado que el material tiene una conductividad tipo-n y que dicha conductividad depende fuertemente de la concentración de azufre [20]–[23].

Aunque podría cuestionarse la disponibilidad del indio, debido a que la abundancia en la tierra está estimada en 0.05 ppm en la corteza terrestre y 0.072 ppm en la corteza oceánica. Globalmente, la mitad de obtención de indio tiene lugar en China y es usado principalmente en pantallas planas, monitores de ordenador y teléfonos inteligentes [24], [25].

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el sulfuro de indio es un material semiconductor que representa una opción admisible para ser empleado en dispositivos fotovoltaicos como capa ventana [26]. Este material ha sido investigado con el fin de reemplazar al sulfuro de cadmio; que representa un gran problema debido a su alta toxicidad [27].

Al agregar una cantidad considerable de dopante a cualquier material semiconductor, controlando la concentración; podemos dominar su conductividad, dicha técnica se le conoce como impurificación [9].

1.2 Impurificación de materiales

Para lograr cambios en un material semiconductor, es viable introducir otros materiales. A los materiales introducidos, se les conoce como defectos puntuales o impurificaciones; los cuales son definidos como cualquier perturbación en una red cristalina [28], [29].

Los defectos pueden ser clasificados por estructura atómica y simetría; también, se clasifican de acuerdo a los niveles de energía que introducen en el ancho de banda [29].

Los cuatro diferentes tipos de defectos nativos, son de importancia en semiconductores elementales, los cuales son [29]:

- Vacancias en la red (V_A), donde A es un átomo de la red.
- El intersticio en un átomo de la red (A_i), también llamado auto-intersticial.
- Defecto de schottky: Un átomo de la red deja su posición y se mueve a la superficie, formando una vacancia.
- Defecto de Frenkel: Un átomo de la red que se mueve a una posición intersticial, formando un par de vacante–intersticial.

En compuestos semiconductores, se pueden encontrar dos tipos de los defectos escritos anteriormente, y residir en varios sitios. Una impureza sustitucional, es aquella que normalmente está ocupando un átomo en la red inicial; mientras que un defecto intersticial, son átomos que se encuentran en los espacios entre la red cristalina [29].

Existen defectos específicos, que se clasifican en orden de creciente dimensionalidad: defectos de punto (impurezas y defectos intrínsecos), defectos de línea (dislocaciones), y defectos de área (superficies e interfaces) [29].

Cuando se impurifica un semiconductor, se está afinando la energía de Fermi. Para un semiconductor tipo–n, la energía de Fermi está cerca de la banda de conducción mínima, de modo que la banda se llena de electrones libres. Para un semiconductor tipo–p, la energía de Fermi se encuentra cerca de la banda de

valencia máxima, dando como resultado estados sin llenar (huecos) en la banda de valencia [30], [31].

Una película delgada se puede obtener por distintas técnicas de crecimiento, que serán las que definan el espesor y propiedades del material.

1.3 Técnicas de crecimiento

Existen numerosas técnicas de preparación de películas delgadas, las cuales pueden ser clasificadas en técnicas físicas y químicas [8], [32].

Dentro de las técnicas físicas podemos mencionar:

- Depósito en fase vapor de tipo físico (PVD, por sus siglas en inglés),
- Pulverización catódica o sputtering,
- Depósito asistido por haz de iones (IBAD),
- Epitaxia de haces moleculares (MBE).
- Depósito de ablación por láser pulsado (PLD).

En las técnicas químicas, se encuentran:

- Depósito en fase vapor de tipo químico (CVD),
- Electrodeposición,
- Sol-gel,
- Rocío pirolítico,
- Baño químico (CBD).

Al igual que las técnicas de crecimiento, la elección del sustrato es un factor importante en la elaboración de celdas solares, que permite hacer dispositivos en donde el tamaño y la forma son importantes como estructura [33].

1.4 Sustratos flexibles

El uso de sustratos como el tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés), puede ser utilizado como películas de protección y en dispositivos precisos, electrónicos, alimentos y drogas. Si se utilizan en campos al aire libre,

pueden ser recubiertos en diferentes soportes o portadores con diferente geometría o curvatura. Este tipo de sustratos a base de polímeros exhiben propiedades únicas de ligereza, flexibilidad y estiramiento que aumentan su demanda en la industria electrónica y optoelectrónica [34].

Los dispositivos convencionales requieren de un sistema de captación con una superficie de entre 0.5 y 0.8 m² para lograr la conversión de radiación solar en electricidad. Dado el costo de una instalación fotovoltaica, el cual es proporcional a la cantidad y tamaño de los paneles [35]; se comprende la importancia de desarrollar dispositivos flexibles, que resulten de gran aplicación para la vida cotidiana, que puedan ser fácilmente transportables y que no requieran de gran área para su almacenamiento.

En el presente proyecto, se depositaron tres materiales semiconductores: In₂S₃ que presenta una conductividad tipo-n, mismo que fue impurificado con aluminio, boro y galio con el fin de mejorar sus propiedades optoelectrónicas utilizando la técnica de baño químico (CBD). Por otra parte, se sintetizaron dos materiales con conductividad tipo-p: CuS y CuInS₂ utilizando la técnica física de depósito por láser pulsado (PLD). Finalmente, se obtuvo una heteroestructura n-p sobre sustratos flexibles de PET; para futuras aplicaciones fotovoltaicas.

2. ANTECEDENTES

En 1839 durante la revolución industrial, Alexander Edmond Becquerel descubrió el efecto fotovoltaico, el cual explica como la electricidad puede ser generada a partir de la luz del sol; en donde concluyó que “la iluminación de un electrodo inmerso en una solución conductiva crearía una corriente eléctrica” [1]. El primer reporte de efecto fotovoltaico o fotoeléctrico se hizo por los científicos de Cambridge W. Adams y R. Day en 1877. Dicho reporte describe los cambios que ocurren en un plato de selenio expuesto a la luz [1].

La primera celda fotovoltaica fue construida por el electricista americano Charles Fritts en 1883; se construyó usando selenio obteniendo una eficiencia de la celda fue menor a 1% [1]. En 1953, D. Chapin, C. Fuller and G. Pearson crean una celda fotovoltaica de silicio con una eficiencia mucho mayor a la creada a base de selenio [1].

En 1957, Se instalaron celdas solares en el primer satélite artificial de la tierra “Sputnik 3” y en 1958 se instalan a bordo del satélite estadounidense Vanguard 1 que sirven para alimentar un transmisor de radio% [1]. A partir de entonces son diversos los materiales que han sido estudiados para la elaboración de celdas solares.

El In_2S_3 es un material semiconductor tipo-n que representa una alternativa para sustituir al CdS en las celdas solares debido a su ancho de banda tan diverso y que se puede obtener a temperatura ambiente [21]. Ha sido ampliamente utilizado como capa buffer o ventana en forma de película delgada sintetizándolo por numerosas técnicas como son: pulverización catódica con radio frecuencia (RF sputtering); depósito de capa atómica (ALD); depósito metal-orgánico en fase vapor de tipo químico (MOCVD); rocío pirolítico y baño químico (CBD), principalmente [21].

Con la finalidad de modificar las propiedades físicas del In_2S_3 se han usado distintos métodos, por ejemplo: tratamientos térmicos después del depósito, tratamientos con plasma, añadiendo elementos impurificantes ó radiaciones rápidas de iones pesados o gamma [36]. Se añadió Mg en In_2S_3 con la finalidad de sustituir el In, preparadas por el método convencional de reacción

de estado sólido, seguido por una sinterización por corriente pulsada; reduciendo la conductividad térmica y los parámetros de red [37].

Al añadir Ag al material por la técnica de rocío pirolítico en una concentración de 0–6 % atómico, la conductancia eléctrica aumenta con el incremento de la temperatura y presentando un aumento en el tamaño de cristal con una concentración de 4% atómico de Ag [38].

Se depositaron películas delgadas de sulfuro de indio con diferente concentración de cloro en sustratos de vidrio mediante la técnica de rocío pirolítico, calentando el sustrato a una temperatura de 350 °C. Se estudió el efecto de la incorporación de cloro sobre las propiedades estructurales, ópticas y de fotoconductividad del material. El ancho de banda aumentó y el estudio de fotoconductividad mostró que las películas resultaron ser ligeramente más sensitivas a la luz, que aquellas que no se impurificaron, volviendo al material un gran candidato para aplicaciones fotovoltaicas y optoelectrónicas [39].

En la impurificación de películas de ZnO con Al usando la técnica de sol-gel, se encontró que las propiedades eléctricas tales como la resistividad, concentración de portadores y movilidad estaban estrechamente relacionadas con la concentración de aluminio; la transmitancia en la región visible resultó tener valores por encima del 90% [40]. Adicionalmente, se han depositado películas delgadas de CdS dopadas con aluminio sobre sustratos de vidrio mediante rocío pirolítico; se observó que el aumento de la conductividad eléctrica con la incorporación de aluminio puede atribuirse a la reducción de la dispersión de los límites de grano, modulando la movilidad y concentración de portadores [41].

Se estudiaron las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de CdS impurificadas con boro preparadas por la técnica de baño químico. Al incorporar boro a un semiconductor tipo-n se tiene que, al aumentar la concentración de impurificación, la resistividad disminuye rápidamente; mejorando también la transmitancia óptica en la región visible del espectro electromagnético y aumentando el ancho de banda prohibida [42].

Se ha reportado que al dopar fibras de óxido de zinc con galio con una concentración de 0.73% atómico, la resistividad del material fue de $8.9 \times 10^{-4} \Omega$

cm [43]. Al utilizar este elemento como impurificante en películas delgadas de CdS por la técnica de baño químico, se mejoró el ancho de banda, logrando su reducción de 2.4 a 2.26 eV; la incorporación de iones Ga^{3+} , pueden remplazar los iones Cd^{2+} en la red de manera sustitucional [44].

Dentro de los sulfuro metálicos, los sulfuros de cobre con diferentes morfologías y anchos de banda han sido reconocidos como materiales semiconductores con gran potencial para ser aplicados en distintos campos como celdas solares, baterías recargables de ion-litio, supercapacitores, biosensores electroquímicos y conversión fototérmica [46].

Mediante la técnica de depósito por capa atómica se depositaron películas delgadas de sulfuro de cobre con conductividad tipo-p y un ancho de banda óptico en el rango de 2.2 a 2.5 eV; obteniendo compuestos multifase como digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$), calcocita (Cu_2S), djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) y covelita (CuS); para aplicación en celdas solares [47].

Las calcopiritas ofrecen un potencial de eficiencia alto entre los materiales elaborados con base en película delgada. La eficiencia registrada para una celda a escala laboratorio es cercana al 20%, utilizando sólo una capa anti reflejante. Las celdas solares basadas en calcopiritas han estado bajo investigación desde 1974 [7].

En películas delgadas de $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ el sulfuro de indio ha sido utilizado como capa buffer para la fabricación de celdas solares, ya que posee aplicaciones opto-electrónicas y fotovoltaicas importantes, además de ser químicamente estable, mostrando una eficiencia cerca del 15.7% [45].

Uno de los objetivos de la investigación en materiales semiconductores, como se ha mencionado, es crear dispositivos que puedan ser empleados en la generación de energía; siguiendo este concepto, mediante la técnica de electrodeposición se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de indio sobre sustratos con estructura del tipo $\text{CuInS}_2/\text{Mo}/\text{vidrio}$ [48].

Se han buscado distintos arreglos cuando de heteroestructuras se habla; por ejemplo, se estudiaron las propiedades de celdas solares de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ en función de las condiciones de depósito del In_2S_3 como capa

buffer, utilizando la técnica de baño químico. Se observó que el incremento de la eficiencia está en función de la disminución en el espesor y el aumento en la temperatura de crecimiento [49].

En una heteroestructura de $\text{CuZnS}/\text{In}_2\text{S}_3$ sobre sustratos de vidrio/ITO, se mejoraron los parámetros de red aumentando la relación del radio Cu–Zn en el compuesto ternario CuZnS ; las películas de In_2S_3 fueron depositadas sobre la de CZS con contactos de Ag depositados sobre la película de sulfuro de indio por evaporación al vacío. Al aumentar la relación, aumentó la densidad de corriente, mejorando a su vez la eficiencia de conversión de 1 a 1.95 % [50].

Adicionalmente se busca que las celdas sean flexibles y ligeras para que se pueda producir electricidad de manera fiable; que requieran de poco mantenimiento y que puedan ser integradas a edificios, tiendas de campaña, velas de barco, tejidos usados en ropa o cualquier tipo de superficie [33].

Se han utilizado sustratos flexibles y metálicos para elaborar celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$; estos sustratos han sido considerados por su estabilidad, propiedades de expansión térmica y rugosidad de la superficie. Sin embargo, un aspecto importante a considerar cuando se utilizan sustratos poliméricos es la baja temperatura a la que se debe trabajar [51]. El depósito de películas de CIGS sobre sustratos flexibles a nivel industrial, data de 1992 [52].

3. HIPÓTESIS

El estudio sobre las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las películas semiconductoras de In_2S_3 y CuS , CuInS_2 , permitirá determinar los parámetros críticos de crecimiento para obtener heteroestructuras del tipo n-p sobre sustratos flexibles, con configuración PET/ITO/ In_2S_3 / CuS y/o PET/ITO/ In_2S_3 / CuInS_2 .

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Obtener una heteroestructura del tipo n-p sobre sustratos flexibles con configuración PET/ITO/ In_2S_3 / CuS y/o PET/ITO/ In_2S_3 / CuInS_2 que cuente con propiedades físicas y químicas para ser aplicadas en dispositivos fotovoltaicos, empleando técnicas de crecimiento de baño químico y depósito por láser pulsado.

4.2 Objetivos Particulares

Obtener películas semiconductoras de In_2S_3 impurificadas con aluminio, boro y galio sobre sustratos flexibles por la técnica de baño químico, variando temperatura y tiempo de crecimiento.

Evaluar el efecto que tiene la impurificación en las películas de sulfuro de indio sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas a través de espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis y mediciones de efecto Hall, respectivamente.

Obtener películas semiconductoras de CuInS_2 y CuS mediante la técnica de depósito por láser pulsado.

Determinar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de CuInS_2 y CuS , mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis y mediciones de efecto Hall, respectivamente.

Obtener una heteroestructura del tipo n-p, con configuración PET/ITO/ In_2S_3 / CuS y/o PET/ITO/ In_2S_3 / CuInS_2 con base en los parámetros críticos de crecimiento de cada uno de los materiales semiconductores.

Evaluar las propiedades estructurales a través de difracción de rayos-X y espectroscopia Raman, y las propiedades morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5. METODOLOGÍA

El presente proyecto se centró en la obtención de películas de In_2S_3 , CuS y CuInS_2 , así como de heteroestructuras semiconductoras para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Se emplearon dos técnicas de crecimiento: baño químico (CBD, Chemical Bath Deposition), por sus siglas en inglés; como técnica química y como técnica física, depósito por láser pulsado (PLD, Pulsed Laser Deposition).

Las propiedades estructurales de las películas delgadas se evaluaron mediante espectroscopia Raman y Rayos-X. Se realizaron mediciones de espectroscopia UV-Vis para conocer las propiedades ópticas de los materiales. Para determinar el tipo y densidad de portadores, así como la movilidad de portadores se llevaron a cabo mediciones de efecto Hall. Se realizaron otras caracterizaciones complementarias para algunas de las muestras, que brindaron un panorama específico de las propiedades de los materiales y de esta forma poder elegir las mejores condiciones de crecimiento para cada uno de los materiales semiconductores; tales como microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés).

5.1 Obtención de películas de sulfuro de indio (In_2S_3) impurificadas con aluminio, boro y galio por la técnica de baño químico.

5.1.1 *Técnica de baño químico*

Esta técnica fue descrita por primera vez en 1869 y ha sido utilizada para el depósito de películas de diferentes semiconductores. El rango de materiales depositados por CBD fue extendida gradualmente, particularmente en la década de los 80's, incluyendo sulfuros y selenuros de algunos metales, algunos óxidos y compuestos ternarios. Probablemente es el método disponible más simple para este propósito; todo lo que se necesita es un recipiente para contener la solución acuosa hecha a base de compuestos químicos generalmente, un sustrato en el cual depositar; un mecanismo de agitación y calentamiento, para mantener una temperatura específica y constante [53].

CBD ha sido enfatizada como una técnica para formar recubrimientos solares. Los recubrimientos solares han sido concebidos para su uso en ventanas en climas cálidos y poseer la característica de moderar la transmisión visible para proveer una iluminación adecuada. Este método es adecuado para preparar este tipo de recubrimientos en áreas de vidrio grandes.

El baño químico se refiere al depósito de películas sobre un sustrato a partir de una reacción que ocurre en una solución. Dicho baño puede llevarse a cabo en soluciones ácidas y alcalinas [53].

La técnica de baño químico puede ser usada para depositar cualquier compuesto que satisfaga cuatro requisitos básicos [53]:

- El compuesto puede formarse por una simple precipitación. Esto generalmente se refiere a la formación de un compuesto estequiométrico formado por reacción iónica.
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución usada.
- Debe ser químicamente estable en la solución
- Si la reacción procede vía anión libre, entonces este anión debe ser generado relativamente despacio. Si la reacción es del tipo descomposición compleja, la descomposición del complejo metálico debe ocurrir relativamente despacio.

La formación de la película, basada en la formación de iones calcogenuros, puede ocurrir mediante dos procesos fundamentalmente diferentes [54]–[56].

Mecanismo ion por ion

El mecanismo más simple, a menudo se supone que es el único en general, comúnmente es llamado mecanismo ion por ion, ocurre mediante reacciones secuenciales iónicas. Para que la nucleación ocurra homogéneamente en una solución de partículas libres mediante en proceso ion por ion, usualmente es requerido un alto grado de supersaturación. La presencia de una superficie (el sustrato o las paredes del reactor) introduce un grado de

heterogeneidad que facilita la nucleación. Por esta razón los crecimientos que proceden vía ion por ion, tienden a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies. La superficie puede ser considerada un catalizador en la nucleación[53], [54].

La fuerza más importante involucrada en la adherencia de la película al sustrato en general, es la fuerza de atracción de van der Waals. En las etapas iniciales de crecimiento, puede haber interacciones químicas específicas entre el depósito y el sustrato.

El hecho de que películas razonablemente adherentes puedan crecer sobre sustratos aparentemente no reactivos, tal como los plásticos o incluso en materiales inertes e hidrofóbicos como el teflón, sugiere que mientras las interacciones específicas entre semiconductor y sustrato pueden mejorar la adherencia al sustrato, no son esenciales para la formación de la película [53].

Mecanismo de agrupación (cluster) de hidróxido

La nucleación de los calcogenuros es mucho más simple en este proceso, desde que una fase sólida ya está presente y el proceso pasa por una reacción de sustitución en esta fase sólida. En este caso el paso inicial en el crecimiento es la adherencia del hidróxido al sustrato. Este es un proceso de agregación, consecuencia de las fuerzas de Van Der Waals [53].

La formación de la película ocurre cuando las partículas de alta energía superficial (nanocristales individuales o pequeños agregados) alcanzan el sustrato (o cualquier otra superficie) antes de que precipiten en forma de grandes agregados [54], [55]

Una esperada diferencia entre los mecanismos ion por ion e hidróxido (o cualquier otro mecanismo de agrupación) es que este último, el tamaño del cristal no cambia extremadamente con el espesor de la película. Para el crecimiento ion por ion, es probable que el crecimiento del cristal ocurra en núcleos ya presentes en el sustrato, y por lo tanto el tamaño del cristal aumente con el incremento del depósito [53].

Las películas pueden ser depositadas mediante baño químico en cualquier superficie. Existen ciertas excepciones, como los sustratos que son

inestables en solución o “sucios”. Sin embargo, una importante ventaja del baño químico es que la forma del sustrato no es generalmente importante, se pueden usar sustratos con forma irregular. La naturaleza del sustrato es importante a fin de obtener una película adherente, algunos sustratos tienen mayor adherencia que otros [53].

Existen varios semiconductores que han sido depositados por la técnica de baño químico. Los grupos de semiconductores se pueden dividir de muchas maneras [54]:

- Compuestos II–VI: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, HgS, HgSe y varias mezclas de estos compuestos
- Compuestos IV–VI: La mayor parte de los estudios de estos compuestos, se enfocan en PbS, seguido por PbSe.
- Sulfuros y selenuros binarios.
- Óxidos, Otros semiconductores binarios y Se elemental.
- Compuestos ternarios.

5.1.2 Impurificación de películas de sulfuro de indio (In_2S_3)

La primera parte del presente proyecto de tesis consistió en la impurificación de las películas de sulfuro de indio para mejorar las propiedades de la película por la técnica de baño químico. Las soluciones precursoras de indio y azufre fueron cloruro de indio (InCl_3) y tioacetamida (CH_3CSNH_2), respectivamente. Además, se sabe que la descomposición de la tioacetamida se da a valores bajos de pH, es decir en soluciones ligeramente ácidas ($\text{pH} > 2$); por lo que, como solución complejante se usó ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) para mantener un valor ácido. La impurificación de las películas de sulfuro de indio se llevó a cabo; empleando cloruro de aluminio (AlCl_3), ácido bórico (H_3BO_3) y cloruro de galio (GaCl_3); como fuentes de aluminio (Al), boro (B) y galio (Ga); respectivamente, tal como se muestra en la figura 5.1-1.

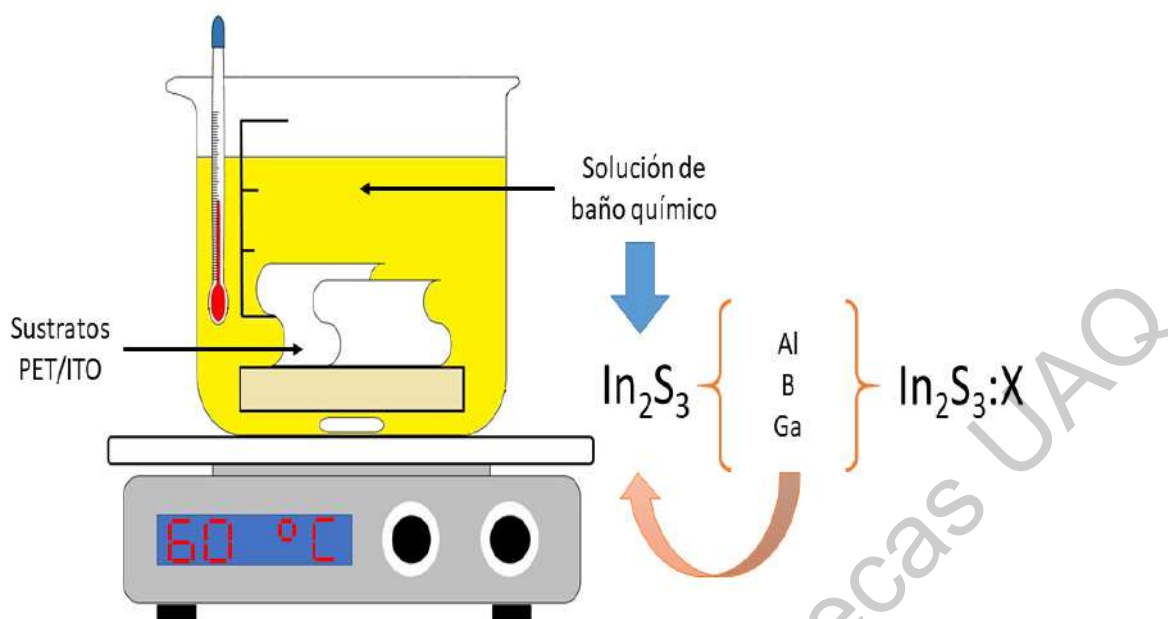


Figura 5.1-1 Diagrama de la elaboración de películas delgadas de In_2S_3 impurificadas con aluminio, boro y galio, impurificadas por la técnica de baño químico sobre sustratos flexibles.

La determinación de las cantidades a utilizar de cada impurificante, se realizó utilizando las propiedades y solución de cloruro de indio ($InCl_3$); el cual tiene un peso molecular (PM) = 221.18 g/mol y una masa de (m) = 0.1105 g añadidos a 20 ml de agua, para formar una solución 0.025 M. Con los datos anteriores se obtiene el número de moles del compuesto a sustituir, tal como lo indica la ecuación (1):

$$n_{InCl_3} = \frac{m}{PM} \quad (1)$$

Teniendo que:

$$n_{InCl_3} = \frac{0.1105 \text{ g}}{221.18 \text{ g/mol}} = 4.9959 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (2)$$

Una vez calculado el número de moles totales, se determinará en número de moles del impurificante, con base en el porcentaje de impurificación que se requiere. Para un porcentaje de impurificación de 0.1% atómico:

$$4.9959 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{InCl_3} = 99.9\% \text{ atómico}$$

$$x = 0.1\% \text{ atómico}$$

$$x = \frac{4.9959 \cdot 10^{-4} \text{ mol}_{InCl_3} \cdot 0.1}{99.9} = 5.0009 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \quad (3)$$

$$x = 5.0009 * 10^{-7} \text{ mol}_{\text{impurificante}}$$

Para garantizar que las mediciones se puedan llevar a cabo de manera certera; se propuso una base en peso para cada compuesto utilizado como impurificante.

- Impurificación con aluminio

Para el impurificante de aluminio, se propuso un peso de 0.1 g de AlCl_3 para un volumen de 25 ml de solución. De la base propuesta, se requirió determinar los moles contenidos en dicha masa, haciendo uso del peso molecular del compuesto $PM_{\text{AlCl}_3} = 133.34 \text{ g/mol}$; por lo que:

$$0.1 \text{ g}_{\text{AlCl}_3} = \frac{1 \text{ mol}_{\text{AlCl}_3}}{133.34 \text{ g}_{\text{AlCl}_3}} = 7.4996 * 10^{-4} \text{ mol}_{\text{AlCl}_3} \quad (4)$$

Los moles calculados de AlCl_3 para la base propuesta, corresponden a los contenidos en 25 ml de solución; con los datos anteriores se calcula el volumen necesario para los moles de impurificante

$$7.4996 * 10^{-4} \text{ mol}_{\text{AlCl}_3} = 0.025 \text{ L}$$

$$5.0009 * 10^{-7} \text{ mol}_{\text{AlCl}_3} = x$$

$$x = \frac{0.025 \text{ L} * 5.0009 * 10^{-7} \text{ mol}_{\text{AlCl}_3}}{7.4996 * 10^{-4} \text{ mol}_{\text{AlCl}_3}} = 1.6671 * 10^{-5} \text{ L} \quad (5)$$

Lo anterior indica que para una solución de 20 ml de InCl_3 impurificada a una concentración de 0.1% atómico; se necesitan añadir 16.67 μl de AlCl_3 .

- Impurificación con boro

Para impurificar la solución con boro, proponiendo un peso de 0.1 g de H_3BO_3 en un volumen de 25 ml de solución y de acuerdo a $PM_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 61.83 \text{ g/mol}$; los moles contenidos en dicha masa, fueron:

$$0.1 \text{ g}_{\text{AlCl}_3} = \frac{1 \text{ mol}_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{61.83 \text{ g}_{\text{H}_3\text{BO}_3}} = 1.6173 * 10^{-4} \text{ mol}_{\text{H}_3\text{BO}_3} \quad (6)$$

Los moles calculados de H_3BO_3 anteriormente, se utilizan para calcular el volumen necesario para los moles de impurificante

$$1.6173 * 10^{-4} mol_{H_3BO_3} = 0.025 L$$

$$5.0009 * 10^{-7} mol_{H_3BO_3} = x$$

$$x = \frac{0.025 L * 5.0009 * 10^{-7} mol_{H_3BO_3}}{1.6173 * 10^{-4} mol_{H_3BO_3}} = 7.7303 * 10^{-5} L \quad (7)$$

Lo anterior indica que, para una solución de 20 ml de $InCl_3$ impurificada a una concentración de 0.1% atómico; se necesitan añadir 77.30 μl de H_3BO_3 .

- Impurificación con galio

Para impurificar la solución con galio, proponiendo un peso de 0.1 g de H_3BO_3 en un volumen de 25 ml de solución y un peso molecular de $PM_{GaCl_3} = 176.08 g/mol$; los moles contenidos en dicha masa, fueron:

$$0.1 g_{AlCl_3} = \frac{1 mol_{GaCl_3}}{176.08 g_{GaCl_3}} = 5.6792 * 10^{-4} mol_{GaCl_3} \quad (8)$$

Con los moles anteriormente calculados de $GaCl_3$, se calcula el volumen necesario para los moles de impurificante

$$5.6792 * 10^{-4} mol_{GaCl_3} = 0.025 L$$

$$5.0009 * 10^{-7} mol_{GaCl_3} = x$$

$$x = \frac{0.025 L * 5.0009 * 10^{-7} mol_{GaCl_3}}{5.6792 * 10^{-4} mol_{GaCl_3}} = 2.2014 * 10^{-5} L \quad (9)$$

Lo anterior indica que, para una solución de 20 ml de $InCl_3$ impurificada a una concentración de 0.1% atómico; se necesitan añadir 22.01 μl de $GaCl_3$.

Para llevar a cabo la impurificación de las películas semiconductoras de sulfuro de indio de manera experimental, se variaron condiciones de temperatura y tiempo de crecimiento; tomando como base los tiempos de crecimiento y temperatura de las películas de In_2S_3 depositadas sobre PET, obtenidas en el programa de Maestría en Ciencias de la Energía [57], de las cuales se obtuvo el mejor comportamiento en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Por

lo tanto, las condiciones de crecimiento iniciales fueron: 60°C y 70°C a 120, 150 y 180 minutos y concentración de la solución acomplejante de 0.1 y 0.2 M.

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización optoelectrónica y estructural de las películas de In_2S_3 , a 60 y 70 °C con dos concentraciones de ácido cítrico para cada temperatura y tres tiempos de crecimiento; se procedió a fijar la temperatura de crecimiento, concentración de ácido cítrico y tiempo de crecimiento; variando la concentración del impurificante desde 0.1 % atómico hasta 0.3% atómico; con la finalidad de ver el comportamiento producido por el incremento de porcentaje de impurificación de cada uno de los elementos (Al, B y Ga) sobre el compuesto base (In_2S_3).

Una vez evaluadas y fijadas las propiedades óptimas de las películas impurificadas, se procedió con la segunda etapa de la investigación.

En dicha etapa se depositaron películas de compuestos semiconductores: sulfuro de cobre (CuS) y cobre, indio, disulfuro (CuInS_2).

5.2 Obtención de películas de sulfuro de cobre (CuS) y cobre, indio, disulfuro (CuInS_2) por la técnica de depósito de ablación por láser pulsado.

5.2.1 Técnica de depósito por láser pulsado.

La técnica de depósito por láser pulsado es un proceso que se caracteriza por el depósito de un amplio rango de materiales y es popularizada por la versatilidad, flexibilidad y rapidez en el proceso de producción. Puede ser aplicada a prácticamente cualquier material; desde metales simples, compuestos binarios hasta monocristales multicomponentes de alta calidad. Hoy en día la técnica es usada en el depósito de aislantes, semiconductores, metales, polímeros e incluso materiales biológicos [58].

El uso de láser pulsado como fuente de energía dirigida para el crecimiento de películas ha sido explorado desde el descubrimiento de láseres, entre los años 1965 y 1969 [59].

PLD, posee características que lo convierten en una técnica competitiva en el crecimiento de películas de materiales complejos; tal como la transferencia

estequiométrica del material ablativo, cuando se tienen condiciones controladas del proceso; generación de especies energéticas; especies oxidantes excitadas; simplicidad en el ajuste inicial y la reacción hipertermal entre los cationes ablacionados y el gas de fondo en el plasma de ablación [58].

El depósito por láser pulsado es un proceso físico de depósito de vapor, llevado a cabo en un sistema de vacío, en donde un sustrato es colocado a una distancia de 2 a 10 cm de un blanco. Una cámara de ablación por láser pulsado consiste en un sistema de bombas de vacío, calentador de sustrato, manipulador de blanco y una entrada de gases. La presión de fondo de la cámara se mantiene en un rango de 10^{-6} y 10^{-11} Torr usando bombas de vacío como bombas turbomoleculares o de iones. Típicamente el manipulador de blancos tiene múltiples blancos, facilitando la producción de una estructura multicapas usando diferentes materiales. Distintos gases tal como oxígeno, nitrógeno, argón e hidrogeno pueden ser introducidos durante el proceso de crecimiento de las películas, para promover reacciones en fase gas de las especies ablacionadas [58], [60].

En PLD un láser pulsado es enfocado hacia un blanco del material a depositar. Cada pulso de láser ablatona o vaporiza una pequeña cantidad de material creando un plasma en forma de pluma. El material ablacionado es expulsado del blanco en una pluma altamente dirigida, la cual, está compuesta principalmente de especies atómicas, diatómicas y otras especies de baja masa. La pluma de ablación proporciona el flujo de material para el crecimiento de la película. Esto se logra, seleccionando una longitud de onda de láser y un ancho de pulso en nanosegundos [58].

Los láseres empleados para el procesamiento de materiales. van desde los de alta potencia de pico y duración de pulso extremadamente corta hasta los de alta energía y salida de onda continua. Dependiendo del tipo de emisión del láser requerido (duración, potencia y longitud de onda); el medio activo del láser podría ser sólido, líquido o gaseoso [59], [60].

Los láseres se denominan comúnmente de acuerdo al estado o las propiedades físicas del medio activo. Hay láseres de estado sólido (con cristales,

vidrios o semiconductores), líquidos y de gas. Los láseres típicos disponibles para el depósito de materiales son [59]:

- Cristales de estado sólido o láseres de gas: Nd-YAG, Láseres de rubí;
- Láseres semiconductores: láseres de AlGaAs, GaAsSb y GaAlSb;
- Colorantes o láseres de soluciones líquidas de colorantes en agua/alcohol y otros solventes;
- Láseres de gases neutros o atómicos: HeNe, Cu o Au;
- Láseres de gas ionizado o láseres de iones: argón (Ar) y láseres de ión kriptón (Kr);
- Láseres de gas molecular: CO₂ o CO;
- Láseres de éximeros: XeCl, KrF, etc.

La técnica de PLD se emplea para la micro y nano-distribución de materiales, limpieza de las superficies de las capas de contaminación y partículas; para el análisis químico de materiales, incluyendo líquidos; para diversas aplicaciones en biotecnología y medicina. Mientras que muchos de estos procesos pueden realizarse, en principio, en el vacío o en una atmósfera inerte; algunos tipos de modificaciones de superficie y síntesis de tipos especiales de nanopartículas, requieren de un medio reactivo [59].

La ablación depende del coeficiente de absorción del material y, por tanto, de la longitud de onda. A fluencias mayores, se produce la absorción por parte de la especie ablacionada, lo que da lugar a la formación de un plasma en la superficie del blanco; las densidades de alta energía son absorbidas por un pequeño volumen de material, dando lugar a la vaporización que no depende de las presiones de vapor de los cationes constituyentes [58].

El proceso de ablación consiste en tres etapas. La primera, involucra la absorción del fotón en la superficie del blanco, en la cual la energía del láser incidente es convertida en excitaciones electrónicas antes de ser transformadas a energía térmica, química o mecánica. Durante esta etapa, la temperatura alrededor del área irradiada de la superficie del blanco se eleva varios miles de Kelvin a una velocidad que alcanza los 10¹¹ K/s bajo irradiación ultravioleta y pulsos de nanosegundos. La segunda fase consiste en la vaporización del

material del blanco y la formación del plasma. Las especies en el área calentada son expulsadas del blanco durante la ionización multi-fotónica de la fase gaseosa, creando así, la pluma característica. Estas especies eyectadas absorben continuamente la luz del láser incidente, lo que da lugar a una fuerte interacción entre la pluma y el rayo del láser incidente, así como al recalentamiento de la pluma. La tercera etapa involucra la expansión de la pluma después del pulso del láser. Átomos, moléculas, electrones, iones, clusters y micro-partículas expulsadas fluyen lejos de la superficie del objetivo a una velocidad de transporte de masa alta, o colisionan con las moléculas o átomos de gas del ambiente [60].

El proceso de PLD depende en gran medida de los parámetros experimentales, los cuales tienen una fuerte influencia sobre las propiedades de la película. Primero, los parámetros del láser como la densidad de potencia, la duración del pulso, la longitud de onda, la tasa de repetición y la fluencia del láser. Segundo, las condiciones de preparación, incluyendo la distancia entre el sustrato y el blanco, temperatura del sustrato, gas y presión de fondo; así como de las propiedades químicas y físicas del material del blanco [60], [61].

Para los materiales obtenidos mediante la técnica de PLD para este proyecto, se usó una presión de cámara de 2.6×10^{-4} Torr; la ablación fue inducida por un láser Nd: YAG con dos longitudes de onda, 1064 y 532 nm; repetición de pulso de 3.5 ns y frecuencia de 10 Hz, en un sistema como el que se muestra en la figura 5.2-1.

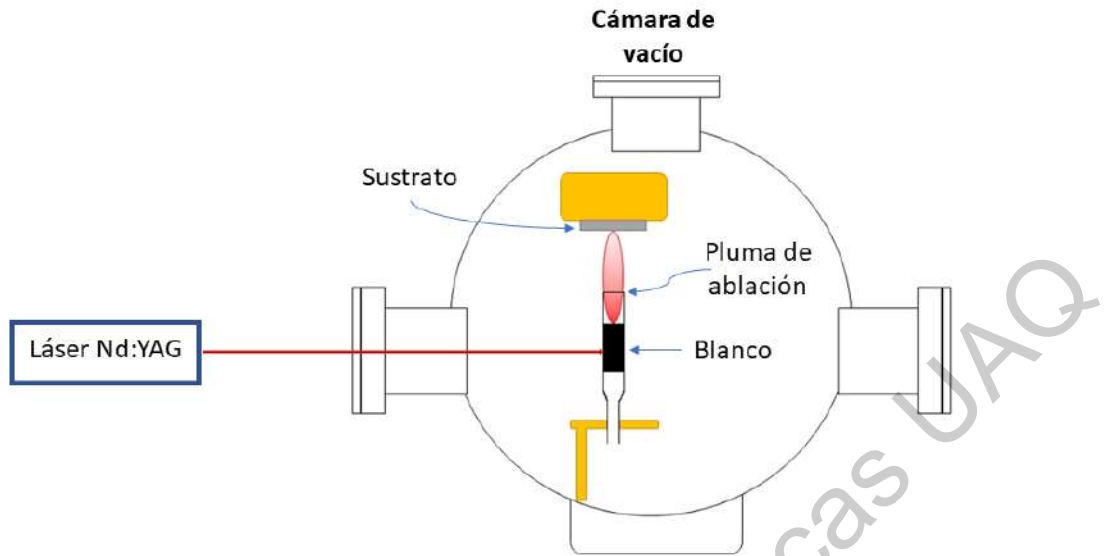


Figura 5.2-1 Diagrama del sistema de depósito por láser pulsado para el depósito de películas semiconductoras.

5.2.2 Películas de sulfuro de cobre

Las películas de sulfuro de cobre se obtuvieron empleando un blanco de sulfuro de cobre (CuS) en fase covelita. El blanco fue obtenido en forma de pastilla a una presión de 1200 psi durante 10 minutos; con un diámetro de 1 pulgada.

Las condiciones iniciales de crecimiento, consisten en un tiempo de crecimiento de 300s; distancia del blanco al sustrato de 2 cm; dos longitudes de onda en el láser de incidencia. Se obtuvieron valores de fluencia de 0.7 a 13.6 J/cm² para 1064 nm y de 0.6 a 13.1 J/cm² para 532 nm, variando el tamaño del spot en cada una de las muestras, con ayuda de un lente; tal como lo muestra la Figura 5.2-2.

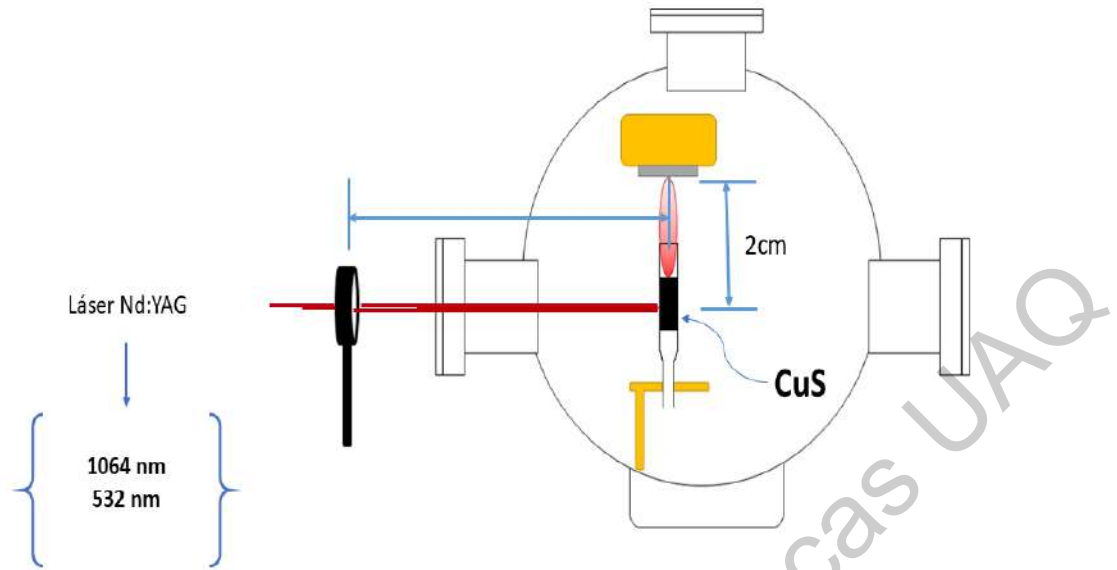


Figura 5.2-2 Diagrama de la configuración del sistema de depósito por láser pulsado utilizado para el depósito de películas semiconductoras de CuS.

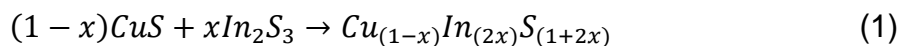
5.2.3 Películas de cobre, indio, disulfuro

Por otro lado, las películas de cobre–indio–disulfuro, se obtuvieron empleando un blanco de cobre–indio–azufre (CuInS), elaborado a partir de una mezcla de CuS y In_2S_3 en polvo con diferentes composiciones.

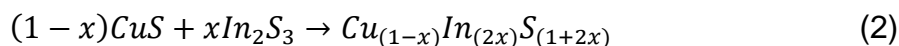
Las condiciones iniciales de crecimiento, consisten en un tiempo de crecimiento de 600s; distancia del blanco al sustrato de 4.5 cm; dos longitudes de onda en el láser de incidencia; por lo tanto, dos valores de fluencia de 0.7 y 0.6 J/cm^2 , tal como lo muestran la Figura 5.2-3.

Se probaron tres valores de estequiometría iniciales en la mezcla, variando la composición de CuS y In_2S_3 ; dichos valores se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones.

Proponiendo el In_2S_3 como base para los cálculos, se tiene que:



Balanceando la ecuación:



Proponiendo un valor de $x=0.5$ mol para In_2S_3 y de acuerdo a la reacción anterior, los moles para CuS necesarios son:

$$Moles_{CuS} = (1 - x) \quad (3)$$

$$Moles_{CuS} = (1 - 0.5) = 0.5$$

Para obtener la estequiometría resultante, respetando el balance en la ecuación:

$$Moles_{CuInS} = Cu_{(1-x)}In_{(2x)}S_{(1+2x)} \quad (4)$$

$$Moles_{CuInS} = Cu_{(1-0.5)}In_{(2*0.5)}S_{(1+2*0.5)} = Cu_{0.5}InS_2$$

Una vez obtenidos los moles necesarios, se calculó la masa de cada compuesto para formar la mezcla y proceder a realizar los blancos.

Con el blanco obtenido, se formó una pastilla a una presión de 1200 psi durante 10 minutos; con un diámetro de 1 pulgada.

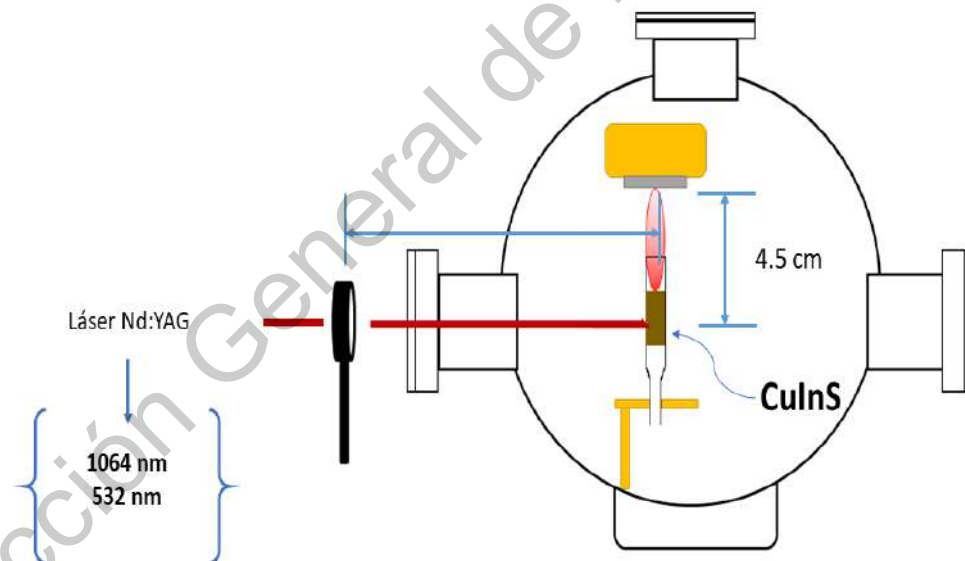


Figura 5.2-3 Diagrama de la configuración del sistema de depósito por láser pulsado utilizado para el depósito de películas semiconductoras de CuS.

5.3 Técnicas de caracterización

5.3.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica óptica no destructiva, basada en la dispersión inelástica de fotones con excitaciones vibratorias elementales en el material. Es una herramienta analítica para la evaluación química y cristalina de las películas [62].

Al incidir un haz de luz sobre un medio material ocurren varios fenómenos fáciles de observar a simple vista. No obstante, cuando la luz atraviesa un medio material, ocurren otros fenómenos no siempre fáciles de observar a simple vista. En los fenómenos llamados de dispersión, una pequeña fracción de la luz, mediante interacción con el medio, abandona su trayectoria primitiva y se dispersa en todas las direcciones [63].

Cabe esperar que algunos de estos choques sean elásticos y que, en otros, por el contrario, haya transferencia (ganancia o pérdida) de energía; es decir, sean choques inelásticos. De acuerdo a este razonamiento, al observar la luz dispersada por la muestra, una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh) y otra tendrá diferente frecuencia (dispersión Raman, inelástica), bien por haber cedido energía al medio (dispersión Stokes) o por haber tomado energía de él (dispersión antistokes) [63].

La dispersión Raman brinda información espectral sobre el medio material que la produce y su análisis. A diferencia de las espectroscopias de absorción, en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir, que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre niveles del mismo [63].

Cuando se usa la espectroscopia Raman, un haz monocromático intenso de radiación electromagnética es centrado en la muestra y la intensidad de la radiación dispersa es medida en función de su longitud de onda, Figura 5.3-1. Usualmente en un espectro Raman la intensidad es trazada como una función del número de onda Raman, expresado en cm^{-1} , el cual está relacionado a la diferencia en la frecuencia entre la luz dispersa y la radiación electromagnética incidente [64].

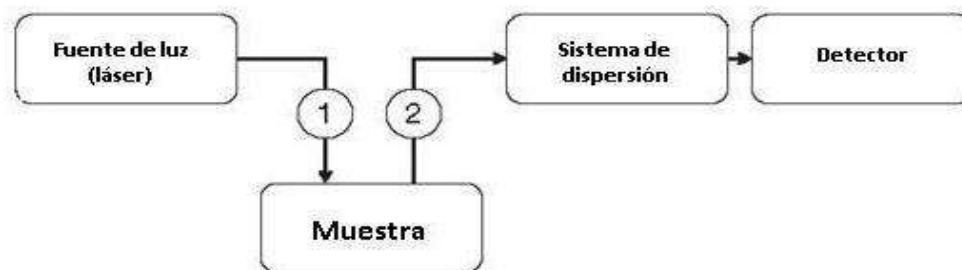


Figura 5.3-1 Diagrama general de un espectrómetro Raman. 1) Óptica para enfocar el rayo láser en la muestra; 2) Óptica de captación para la radiación dispersa.

La posición de la banda Raman en un espectro es determinada por dos factores: la masa reducida de los átomos y la constante de fuerza del enlace. El medio químico no influye en la masa reducida, sin embargo, si lo hace en la constante de fuerza del enlace químico. Un medio químico diferente puede causar un corrimiento en la banda de posición Raman. Si cada uno de estos enlaces presentes en el volumen medido de la muestra no tiene el mismo medio químico, puede existir una gama ligeramente diferente de constantes de fuerza, que pueden causar consecuentemente un ensanchamiento de bandas. Esto explica claramente porque la banda Raman de un material amorfo es más ancho que la de un material cristalino [64].

5.3.2 Difracción de Rayos-X

Las técnicas de difracción de rayos-X proporcionan conocimiento de las posiciones que ocupan en el espacio los átomos, iones o moléculas que lo forman. Este ordenamiento, junto con la periodicidad y simetría que implica, son los que determinan las propiedades físicas y químicas que presentan los materiales [8].

Los materiales sólidos, se clasifican en cristalinos y amorfos. Los sólidos cristalinos, presentan un ordenamiento periódico de los átomos. Tienen un orden de largo alcance a distancias mucho mayores que las distancias interatómicas. Su clasificación se realiza en función de las operaciones de simetría que cumple su red [8].

Los sólidos amorfos no tienen un orden a largo alcance, aunque suelen presentar un cierto orden en el rango de las distancias interatómicas a los primeros vecinos, incluso a veces hasta los segundos. Por tanto, no presentan un ordenamiento periódico de sus átomos [8].

La posición de un átomo dentro de la celda unidad se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza mediante la red de Bravais, existen 14 redes diferentes. Estas redes pueden ser [65]:

- Tipo P. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.
- Tipo I. Red centrada en el cuerpo. Esta presenta puntos de red en los vértices y centros de la celda.
- Tipo F. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- Tipo C. Red centrada en la base. Se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b, así como en el origen.

Además de la simetría traslacional descrita en una red cristalina existen elementos de simetría, como son [65]:

- Centro de inversión
- Plano de reflexión
- Ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6
- Ejes de rotación–inversión de orden 3, 4 y 6

Los elementos de simetría anteriores pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como *grupo puntual de simetría*. Existen 32 grupos puntuales de simetría y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar operaciones [65].

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos

planos se nombran usando los índices de Miller; que se designan convencionalmente h, k, l y se escriben entre paréntesis (h, k, l) y son enteros: positivos, negativos o cero. La separación de los planos se conoce con el término de espaciado d_{hkl} . La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse geoméricamente y depende del sistema cristalino [65].

Los métodos experimentales basados en técnicas de difracción son útiles y de fácil interpretación en sistemas con alguna periodicidad [8].

Los rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta, estos se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos-X [65].

Los rayos-X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. La radiación emitida está formada por muchas longitudes de onda y es denominada *continua o blanca* [65].

Cuando el voltaje de un tubo de rayos-X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L; M, etc; en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco [65].

La interacción de los rayos-X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada, exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de difracción).

- Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco, y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

La difracción es, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas, los rayos estarán completamente en fase y, por tanto, se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Esta relación se conoce como ley de Brag y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin\theta$, menor o igual que 1.

5.3.3 Espectroscopia UV-Vis

Las diferentes espectroscopias están fundamentadas en fenómenos básicos: absorción, reflexión, emisión o dispersión de la materia por radiación en un selectivo intervalo de frecuencias, bajo ciertas condiciones [66].

La radiación ultravioleta o visible es comúnmente requerida para producir estados electrónicos excitados de las moléculas. La muestra es sometida a un haz de radiación y la energía transmitida es detectada como una función de la frecuencia [67].

La espectroscopia de emisión se limita en gran medida a las regiones del ultravioleta y del visible, en donde los espectros se pueden producir en un arco o descarga por excitación láser. La espectroscopia de absorción es, generalmente hablando, una técnica más frecuentemente usada en todas las regiones del espectro [68].

La espectroscopia de absorción en la región del ultravioleta (UV) y visible (VIS), ocupa sólo una muy estrecha frecuencia o región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, dado que las diferencias de energía corresponden a los estados electrónicos de átomos y moléculas. Además, en la región espectral visible, las interacciones entre materia y radiación electromagnética se manifiestan como color [69].

Generalmente, la región de longitud de onda de 350 a 700 nm, es definida como la región visible del espectro. La radiación ultravioleta es comúnmente definida dentro de las longitudes de onda de 200 a 350 nm [70].

La absorbancia es definida como:

$$A = -\log T = (\%T/100)$$

La ley de Lambert – Beer asume que la radiación electromagnética absorbida es monocromática [70].

5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM), se emplean rayos de electrones en vez de rayos de luz con el objetivo de producir imágenes magnificadas con alta resolución. Las longitudes de onda ópticas que van desde el UV hasta el IR están en rangos de cientos de nanómetros, mientras que los rayos de energía de electrones en keV tienen longitudes de onda en fracciones de nanómetros [71].

El microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) es reconocido no sólo como un microscopio, sino como una familia de instrumentos modulares de micro caracterización computarizada [72].

Un SEM consiste en dos sub-sistemas, estos son: *i)* una columna óptica de electrones, que produce una sonda de electrones finamente enfocada que puede ser escaneada sobre la superficie de la muestra y *ii)* un sistema de detección que incluye algunos instrumentos de procesamiento y salida de señales. Un tercer elemento esencial es la muestra. Los tres elementos en conjunto determinan el rendimiento del sistema. El microscopio tiene una cierta

resolución espacial y de señal (espectroscópica); sin embargo, los resultados que se pueden obtener son limitados [72].

Como se ha mencionada, un microscopio electrónico de barrido con haces de electrones en el rango de keV permite producir imágenes de objetos en el rango de micro a nanómetros con efectos de difracción relativamente menores. El uso de un SEM para producir una imagen adecuada requiere una elección juiciosa de la energía del haz, intensidad, anchura y preparación adecuada de la muestra que se estudia [71].

Un SEM básico consiste en un cañón de electrones (del tipo de emisión de campo) que produce los haces de electrones, la óptica electromagnética guía el haz y lo enfoca. Los detectores recogen los electrones que provienen de la muestra (ya sea de dispersión directa o emitidos desde la muestra) y la energía del electrón detectado, junto con la intensidad (densidad numérica) y la ubicación de la emisión, se utiliza para formar la imagen. Actualmente, un SEM también ofrece detectores de fotones de energía dispersiva que proporcionan análisis de los rayos-X que se emiten desde la muestra debido a las interacciones de los electrones incidentes con los átomos de la muestra tal como se muestra en la Figura 5.3-2 [71], [73].

El haz de electrones de un SEM se genera utilizando un filamento de emisión de campo que utiliza ideas de tunelización cuántica. La desviación del haz de electrones de cierta energía E , se realiza mediante lentes electromagnéticas. Los valores típicos de E para el SEM convencional, pueden variar desde 2–5 keV hasta 20–40 keV [71].

Un haz de electrones de energía E , con una sección transversal circular A y una corriente de haz I , incide sobre una muestra con número atómico Z . A medida que el haz de electrones entra en la muestra, interactúa con los átomos. Esta interacción de los electrones no se debe sólo a las capas superficiales, sino también a los átomos y moléculas del interior. La interacción del haz de electrones con la muestra es de naturaleza repulsiva, ya que, los electrones son desviados por los electrones del objetivo. Los electrones pueden sufrir cambios de momento y/o energía o ambos en estas interacciones [71].

La profundidad de penetración de electrones, la trayectoria libre media y las intensidades de las diferentes dispersiones; desempeñan un papel en la información que se obtiene (en forma de imágenes) sobre la muestra. Los electrones de retrodispersión proporcionan una señal electrónica que delinea el volumen de interacción y transporta detalles sobre la dispersión. Además, la información de la muestra, también proviene de la producción de electrones secundarios [71].

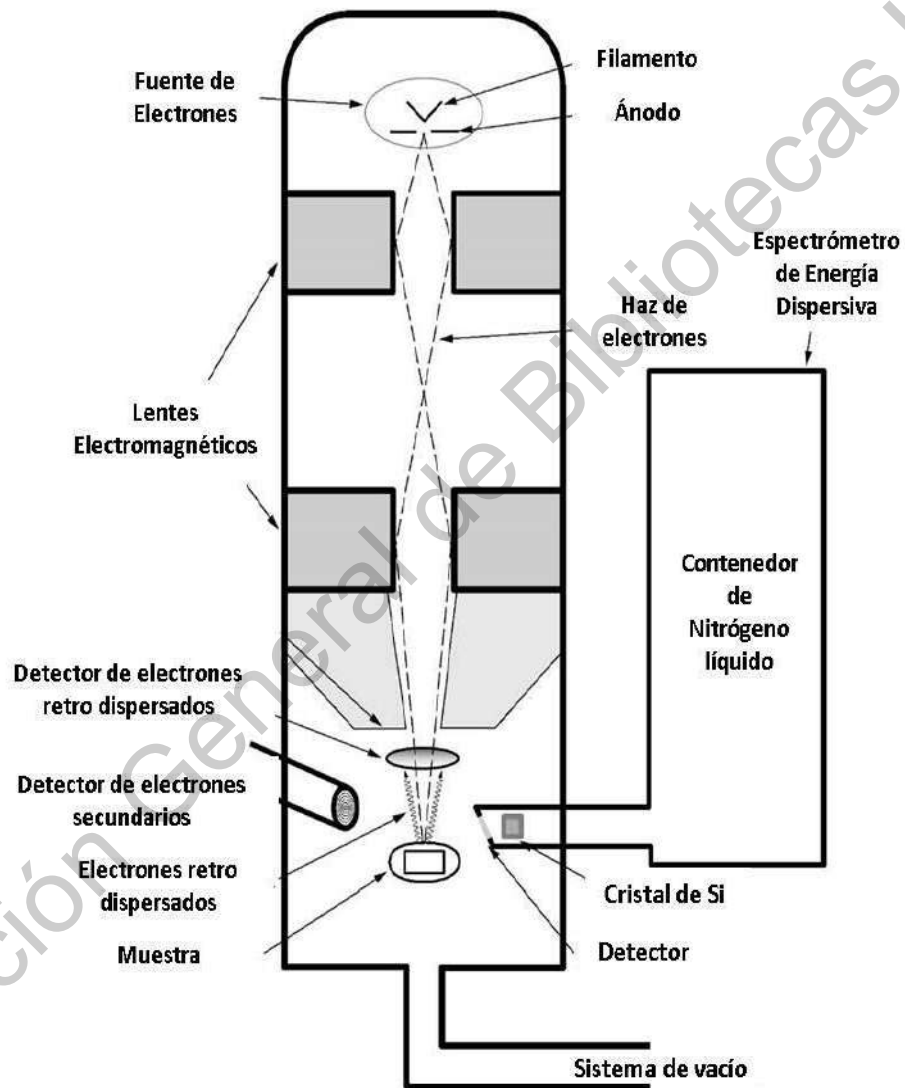


Figura 5.3-2 Microscopio Electrónico de Barrido, equipado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos-X.

5.3.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Las propiedades físicas de la materia se definen de una forma u otra por los elementos presentes (los tipos de átomos) y por la forma en que estos elementos se unen entre sí; a esto último se le denomina especiación [74].

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (X-ray photoelectron spectroscopy), es una de las espectroscopias electrónicas más utilizadas para definir la composición elemental y/o especiación del exterior de cualquier material sólido dentro de los primeros 10 nm [74].

Al caracterizar la composición de la superficie y la especiación, se puede comprender mejor la manera en que el respectivo sólido interactúa con su entorno. Esto, introduce la posibilidad de modificar o adaptar estas propiedades como se desee [74].

Los electrones de núcleo son sostenidos por energías de enlace características. Estas energías dependen del tipo de orbital, tipo de átomo (carga nuclear y tamaño) y de la naturaleza de los átomos vecinos. El análisis químico de superficie por XPS está basado en la medición de las energías de enlace de los electrones expulsados de la superficie de la muestra [75].

La fotoionización es usada como mecanismo de expulsión de electrones de la superficie. Este proceso es explicado en la Figura 5.3-3. Un haz de fotones de rayos-X monocromático de baja energía se ilumina sobre la superficie de la muestra. Los fotones penetran la superficie a una profundidad de aproximadamente 1 μm . Si un fotón interactúa con un átomo de la muestra, la energía del fotón ionizará los electrones del núcleo causando su expulsión del átomo [75].

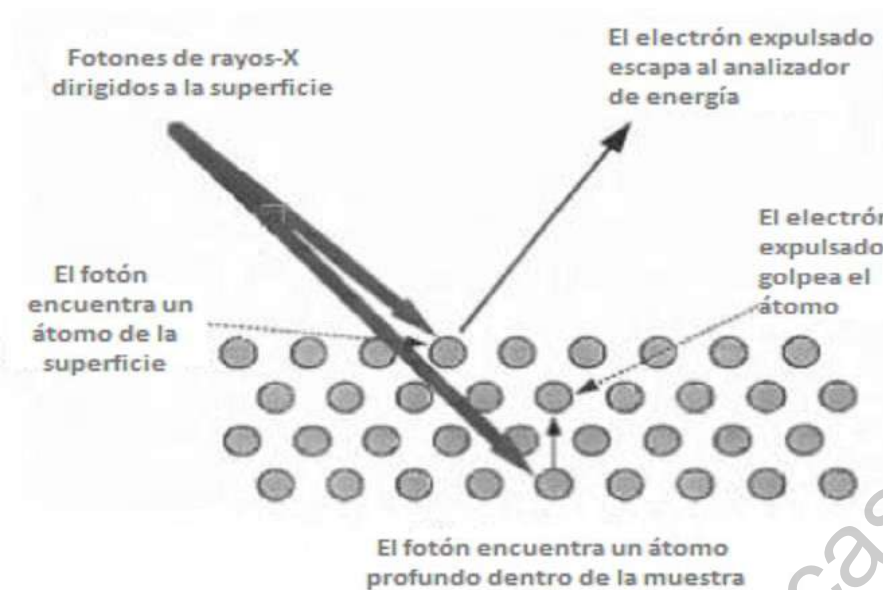


Figura 5.3-3 Representación esquemática de la técnica de XPS.

La energía cinética E_K de los átomos expulsados es medida por un analizador de energía electrónica. La energía de enlace original E_K experimentada por el electrón en la muestra puede ser calculada a partir de E_K usando la relación

$$E_K = h\nu - E_B - \phi$$

Donde es $h\nu$ la energía del fotón incidente y ϕ es la función de trabajo del espectrómetro, medida por la calibración de muestras estándar. El cálculo de E_B permite la derivación de información química detallada de la superficie [75].

La popularidad de la técnica se debe a su capacidad de [74]

- Identificar y cuantificar la composición elemental de los 10 nm o menos de cualquier superficie sólida; bajo el supuesto de que el elemento de interés existe a $>0.05\%$ atómico. H y He no son detectables debido a sus secciones transversales de fotoelectrones extremadamente bajas y al hecho de que XPS está optimizado para analizar los electrones del núcleo.
- Revelar el entorno químico donde el elemento respectivo existe en la especiación de los respectivos elementos observados.

- c) La información anterior, se obtiene con relativa facilidad y un mínimo de preparación de la muestra.

5.3.6 Efecto Hall

La técnica de mediciones de efecto Hall ha sido ampliamente usada en la caracterización de materiales conductores, ya que determina la resistividad, densidad de portadores, tipo de portadores y la movilidad [73].

La teoría Hall, predice el coeficiente Hall R_H

$$R_H = \frac{r(p - b^2n)}{q(p + bn)^2}$$

Donde $b = \mu_n/\mu_p$ y r es el factor de dispersión, el cual tiene un valor entre 1 y 2, dependiendo del mecanismo de dispersión en el semiconductor. Este factor está también en función del campo magnético y la temperatura. El factor de dispersión puede determinarse midiendo R_H en el límite superior del campo magnético ($r \rightarrow 1$) [73].

El coeficiente Hall es determinado experimentalmente como:

$$R_H = \frac{tV_H}{BI}$$

Donde t es el espesor de la muestra, V_H es el voltaje Hall, I la corriente y B el campo magnético.

Hall encontró que, al campo magnético de un conductor, se aplica un flujo de corriente en dirección perpendicular; produciendo un campo eléctrico transversal al campo magnético y a la corriente como se observa en la Figura 5.3-4. La intensidad de corriente I fluye en la dirección-x indicada por los huecos y un campo magnético se aplica en la dirección-z [73].

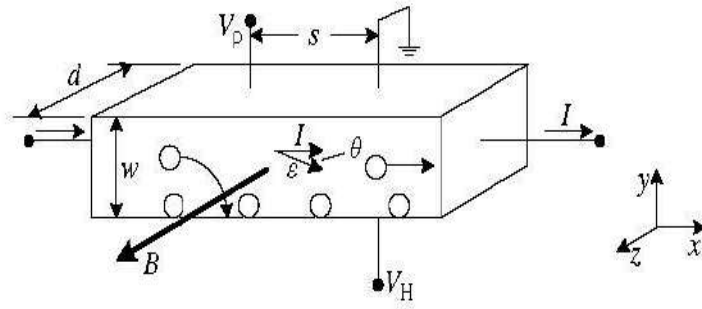


Figura 5.3-4 Figura esquemática de efecto Hall en una muestra tipo-p.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de los materiales semiconductores. Se muestran primeramente los resultados del semiconductor tipo-n que es In_2S_3 impurificado con aluminio, boro y galio en forma de película delgada. Seguido de esto, se presenta la caracterización correspondiente a las películas semiconductoras tipo-p de CuS y CuInS_2 . Finalmente, se describe la obtención y caracterización de una heteroestructura tipo n-p.

6.1 Semiconductor tipo-n. Películas de sulfuro de indio (In_2S_3), impurificación con aluminio (Al), boro (B) y galio (Ga) por la técnica de baño químico (CBD)

6.1.1 Películas de sulfuro de indio a 60 y 70 °C con diferente concentración de ácido cítrico y tiempo de crecimiento

Las condiciones iniciales de crecimiento, para el material semiconductor tipo-n, fueron fijadas de acuerdo a los resultados reportados en el trabajo del proyecto de maestría [57], produciendo películas a 60 y 70 °C con dos concentraciones de ácido cítrico para cada temperatura y tres tiempos de crecimiento para cada condición a la vez, permaneciendo constante la concentración del impurificante, tal como se muestra en la tabla 6.1-1.

Tabla 6.1-1 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga

Concentración de impurificante (% atómico)	Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo de crecimiento (Min.)
0.1	60	0.1	120
			150
			180

Concentración de impurificante (% atómico)	Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo de crecimiento (Min.)
		0.2	120
			150
			180
	70	0.1	120
			150
			180
		0.2	120
			150
			180

6.1.1.1 Espectroscopia Raman

En las figuras 6.1-1 y 6.1-2 se presentan los espectros Raman de las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio; 6.1-3 y 6.1-4 para las películas de sulfuro de indio impurificadas con boro; y 6.1-5 y 6.1-6 para las que fueron impurificadas con galio a 60 °C y 70 °C; 0.1 y 0.2 M de ácido cítrico, en función de los distintos tiempos de crecimiento.

Como se puede observar en la Figura 6.1-1, los espectros de las películas de In_2S_3 impurificadas con aluminio ($\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$) a 60 °C presentan algunos hombros ligeramente definidos correspondientes a la fase tetragonal de sulfuro de indio ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$); debido a que los modos vibracionales carecen de intensidad, puede decirse que las películas obtenidas a 60 °C tienen baja cristalinidad.

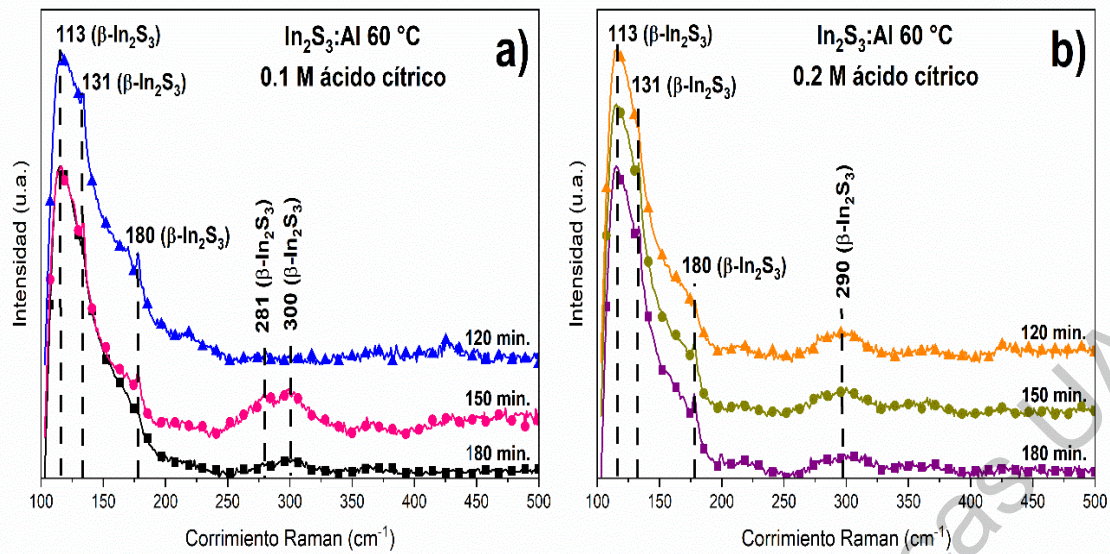


Figura 6.1-1 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Los espectros de las películas de $(\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al})$ a 70 °C, tienen picos mayormente definidos, indicando obtención de una mayor cristalinidad (Figura 6.1-2). Los modos vibracionales correspondientes a 131, 180 y 199 cm^{-1} son característicos de $(\beta\text{-In}_2\text{S}_3)$, fase estable a temperatura ambiente [76].

Cuando se aumenta la concentración de ácido (Figura 6.1-2.b), se empiezan a definir algunas bandas en 281 y 300 cm^{-1} correspondientes a un defecto estructural del tipo espinela y a la fase tetragonal con simetría A_1 ; respectivamente [76], [77]. El modo centrado en 300 cm^{-1} , depende fuertemente de la temperatura de depósito; especialmente cuando esta es baja [78].

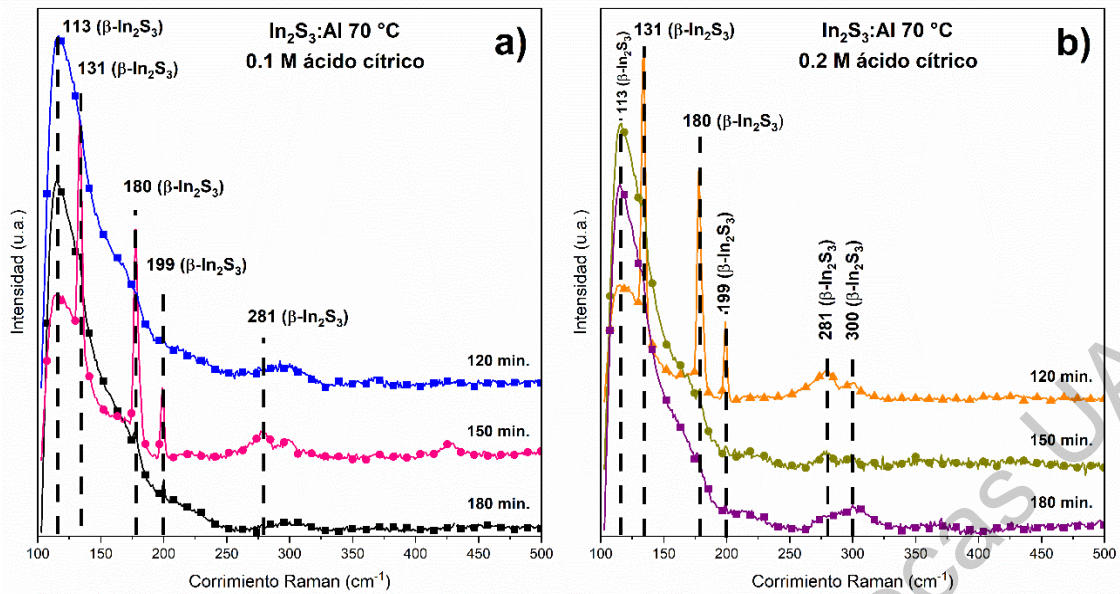


Figura 6.1-2 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Los espectros de las películas de In_2S_3 impurificadas con boro ($\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$) a 60 °C presentadas en la Figura 6.1-3, presentan modos vibracionales bien definidos en 131, 180 y 199 cm^{-1} para los tres tiempos de crecimiento y ambas concentraciones de ácido cítrico.

Se observa que al utilizar boro como impurificante e incrementar la concentración de ácido, comienza a definirse el modo vibracional situado en 281 cm^{-1} favoreciendo la formación de un defecto estructural tipo espinela; tal como ocurre con las películas impurificadas con aluminio [77]. Este tipo de defectos, comienzan a ser mas evidentes al aumentar la concentración de ácido cítrico y el tiempo de crecimiento.

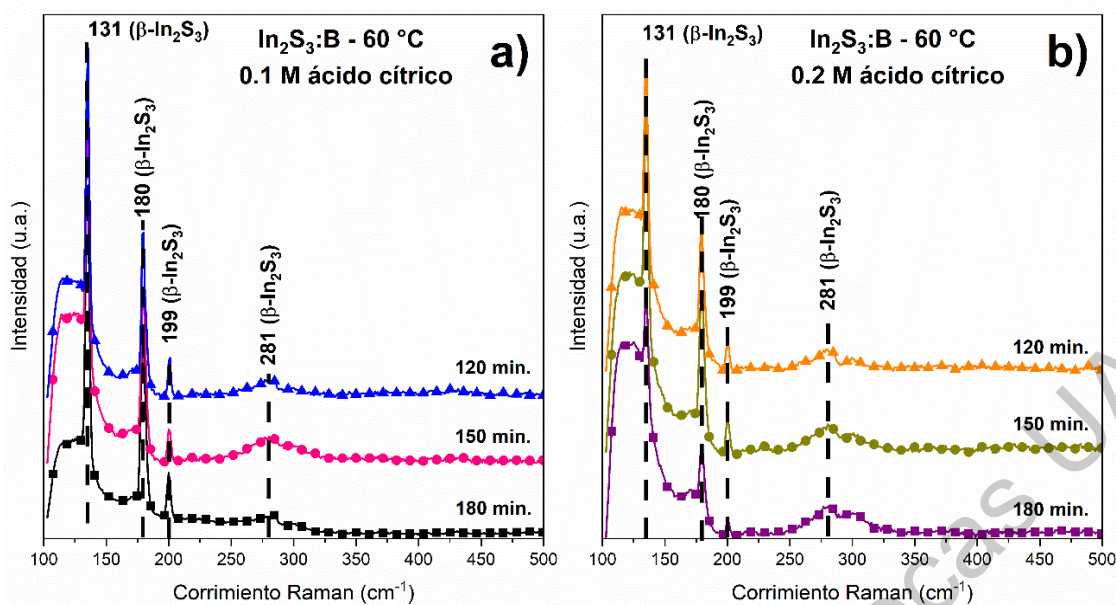


Figura 6.1-3 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Al incrementar la temperatura a 70 °C, los espectros de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ presenta modos vibracionales bien definidos correspondientes a la fase estable del material, situados en 131, 180 y 199 cm^{-1} y un ligero hombro en 281 cm^{-1} para los tres tiempos de crecimiento y ambas concentraciones de ácido cítrico (Figura 6.1-4) [76], [79]. Al incrementar la concentración de ácido, se detecta un modo vibracional adicional en 219 cm^{-1} .

Los resultados anteriores podrían indicar que, el aumento en la concentración del agente acomplejante y la temperatura de crecimiento, favorecen la cristalinidad del material, al utilizar boro como elemento impurificante.

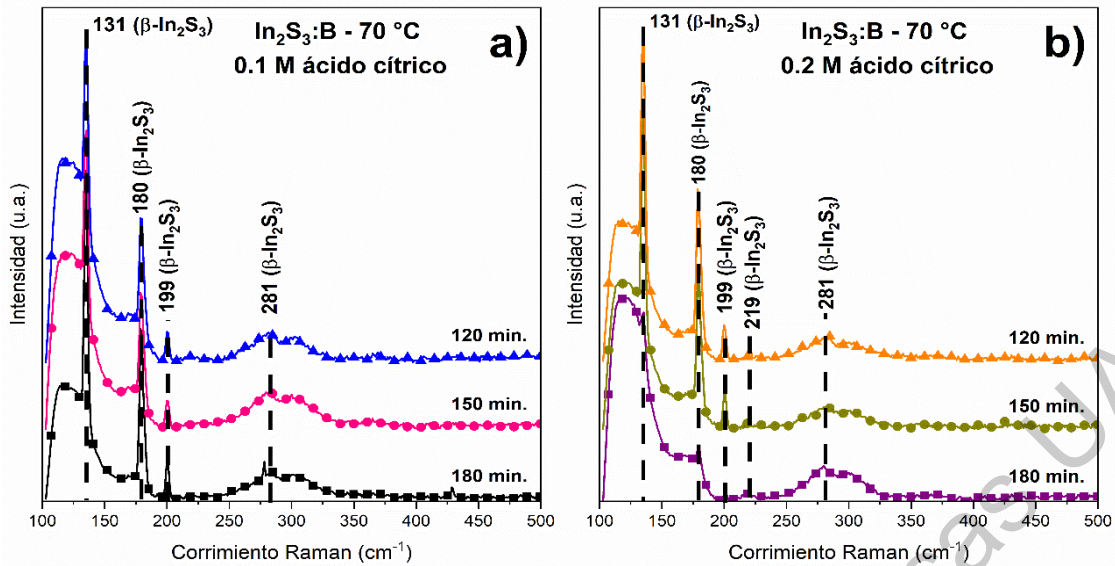


Figura 6.1-4 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

En la Figura 6.1-5 se observan los espectros Raman de las películas de sulfuro de indio impurificadas con galio ($\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$) a 60 °C, la cual presenta modos vibracionales bien definidos en 131, 180 y 199 cm^{-1} para los tres tiempos de crecimiento y ambas concentraciones de ácido cítrico. Al incrementar la concentración de ácido cítrico de 0.1 a 0.2 M, comienza a definirse el modo vibracional situado en 281 cm^{-1} .

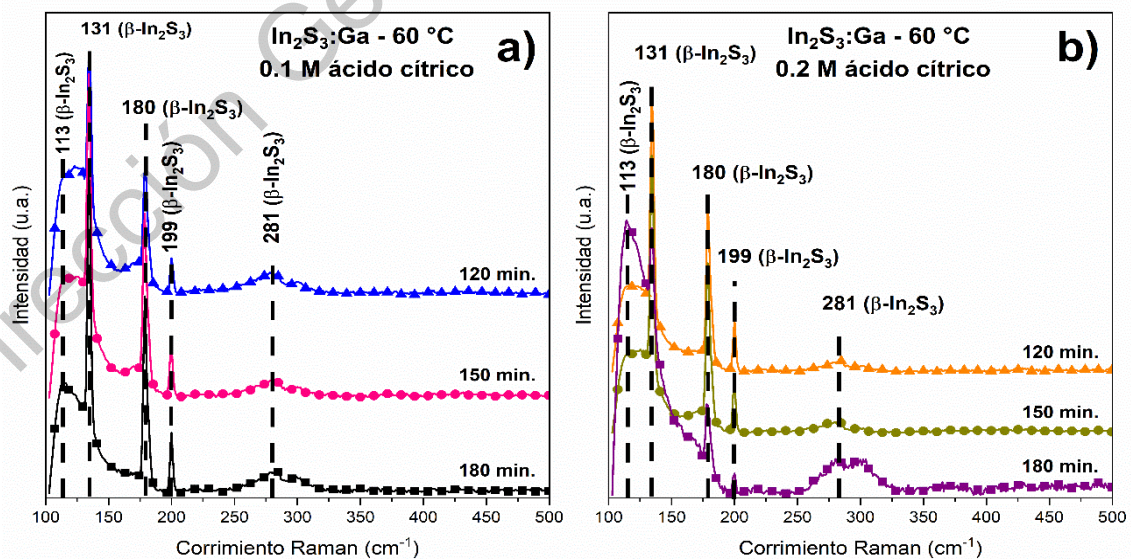


Figura 6.1-5 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Cuando la temperatura se incrementa a 70 °C, en los espectros de las películas de (In₂S₃:Ga) se observan modos vibracionales bien definidos en 131, 180 y 199 cm⁻¹ para 150 minutos y en 131 y 180 cm⁻¹ para 180 minutos con una concentración de ácido cítrico de 0.1 M (Figura 6.1-6.a); presentándose la mayor intensidad en los modos vibracionales obtenidos a 150 min.

Al aumentar la concentración de ácido cítrico en las películas (Figura 6.1-6.b) la cristalinidad y uniformidad de las películas se vio afectada; razón por la cual sólo se presentan resultados para la muestra obtenida a 150 minutos.

Como se observa en los espectros Raman, la intensidad de los modos vibracionales de la muestra redujo considerablemente, notando que el aumento de concentración del agente acomplejante y temperatura no favorecen la cristalinidad.

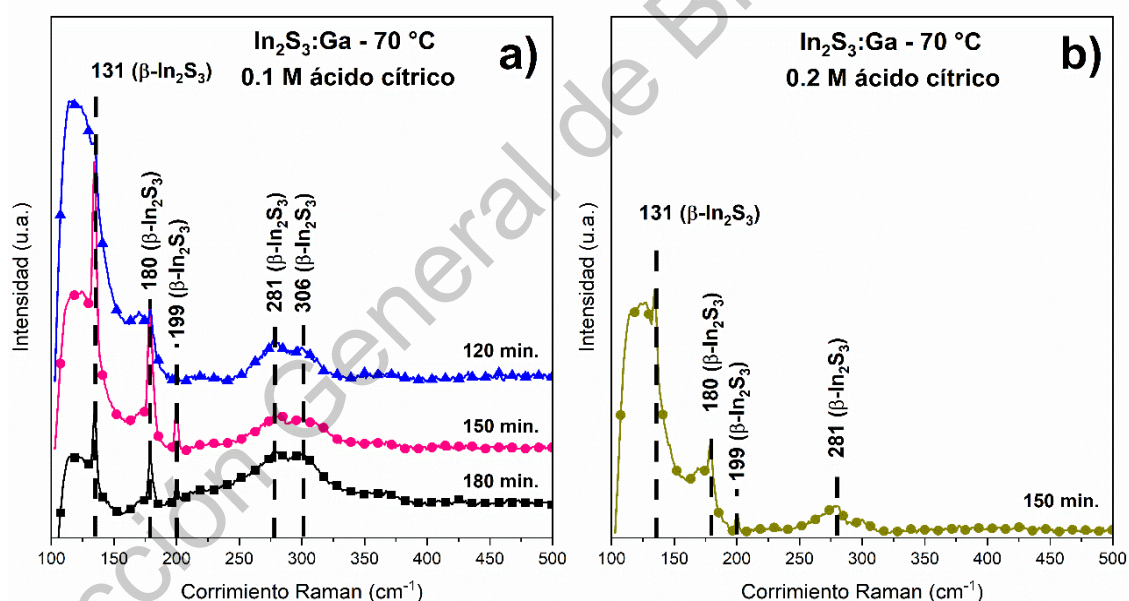


Figura 6.1-6 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

En la tabla 6.1-2 se presenta el cálculo del ancho medio del pico a la altura media ó (FWHM, por sus siglas en inglés) para el modo activo Raman posicionado en 131 cm⁻¹, el cual presentó una intensidad alta para la mayoría de las muestras.

Con la información presentada, se puede detallar y complementar lo que anteriormente se describió en los gráficos. Es bien sabido que un aumento en FWHM significa una reducción en la cristalinidad de las películas [76], [80].

Para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ se tiene que, al incrementar la concentración de ácido cítrico, FWHM disminuye; mientras que al aumentar la temperatura de crecimiento, incrementa significativamente el ancho del pico de 1 a 3 cm^{-1} . Dados los valores obtenidos; podría considerarse que las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ obtenidas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ tienen una mayor cristalinidad que aquellas que se obtuvieron a $70\text{ }^\circ\text{C}$; sin embargo, las bandas amplias de los espectros Raman indican la obtención de películas casi amorfas, por lo que, existiría la posibilidad de que se hayan obtenido películas nanocristalinas [80].

Para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$, la concentración de la solución acomplejante y el tiempo de crecimiento no son factores decisivos como lo es la temperatura.

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ presentan un comportamiento en específico cuando se usa una concentración de ácido cítrico 0.1 M : a mayor tiempo de crecimiento el FWHM disminuye de 3 a 2 cm^{-1} , por lo tanto la cristalinidad de la película aumenta. Al incrementar la concentración de ácido este comportamiento se pierde, sin embargo, los valores de FWHM son muy parecidos a los de la concentración menor.

Cuando se incrementa la temperatura a $70\text{ }^\circ\text{C}$, nuevamente se presenta el comportamiento antes mencionado, en donde la cristalinidad de las películas aumenta al incrementar el tiempo de crecimiento conservando valores de ancho medio de pico entre 2 y 3 .

El valor del ancho medio del pico a la altura media para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ oscila entre 2 y 3 ; excepto por la muestra obtenida a 150 minutos y una concentración de ácido 0.1 M , la cual podría presentar nanocristalinidad en la película, comportamiento similar a las películas impurificadas con aluminio [80].

La incorporación de Galio a las películas no presenta algún comportamiento decisivo en las condiciones de crecimiento, tal como se muestra en los gráficos (Figuras 6.1-5 y 6.1-6) [81].

Tabla 6.1-2 Cálculo de FWHM del modo activo Raman 131 cm^{-1} para muestras de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga a diferentes temperaturas y tiempos de crecimiento

Impurificante	Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo de crecimiento (min.)	FWHM Modo activo Raman $131\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Al	60	0.1	120	---
			150	1.896
			180	---
		0.2	120	---
			150	1.230
			180	---
	70	0.1	120	---
			150	3.190
			180	---
		0.2	120	3.216
			150	---
			180	---
B	60	0.1	120	3.110
			150	3.078
			180	2.688
		0.2	120	2.807
			150	3.110
			180	2.910
	70	0.1	120	3.172
			150	3.092
			180	2.908
		0.2	120	3.633
			150	3.020
			180	2.177
Ga	60	0.1	120	3.010
			150	1.940
			180	2.736
		0.2	120	2.655
			150	2.856
			180	2.612
	70	0.1	120	---
			150	2.932

Impurificante	Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo de crecimiento (min.)	FWHM Modo activo Raman 131 (cm ⁻¹)
			180	2.759
		0.2	120	---
			150	2.449
			180	---

6.1.1.2 Espectroscopia UV-Vis

En las figuras 6.1-7 y 6.1-8 se presentan los espectros de transmisión óptica para las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio, 6.1-9 y 6.1-10 para las películas impurificadas con boro, y 6.1-11 y 6.1-12 para las que fueron obtenidas con galio a 60 °C y 70 °C; 0.1 y 0.2 M de ácido cítrico y los distintos tiempos de crecimiento.

Los espectros de transmisión de las películas de In₂S₃:Al a 60 °C (Figura 6.1-7.a), tienen una transmitancia promedio de 65% en el intervalo del espectro visible, para películas obtenidas a una concentración de ácido cítrico 0.1 M; a dicha concentración se tiene que al aumentar el tiempo de depósito, la transmitancia disminuye.

Al aumentar la concentración a 0.2 M (Figura 6.1-7.b) la transmitancia presenta un ligero decremento, situándose en 60% aproximadamente; sin embargo, se pierde el comportamiento observado con la primer concentración. Se han reportado valores similares de transmitancia óptica para películas de sulfuro de indio, usando ácido cítrico como solución acomplejante con una concentración de 0.1 M [82]

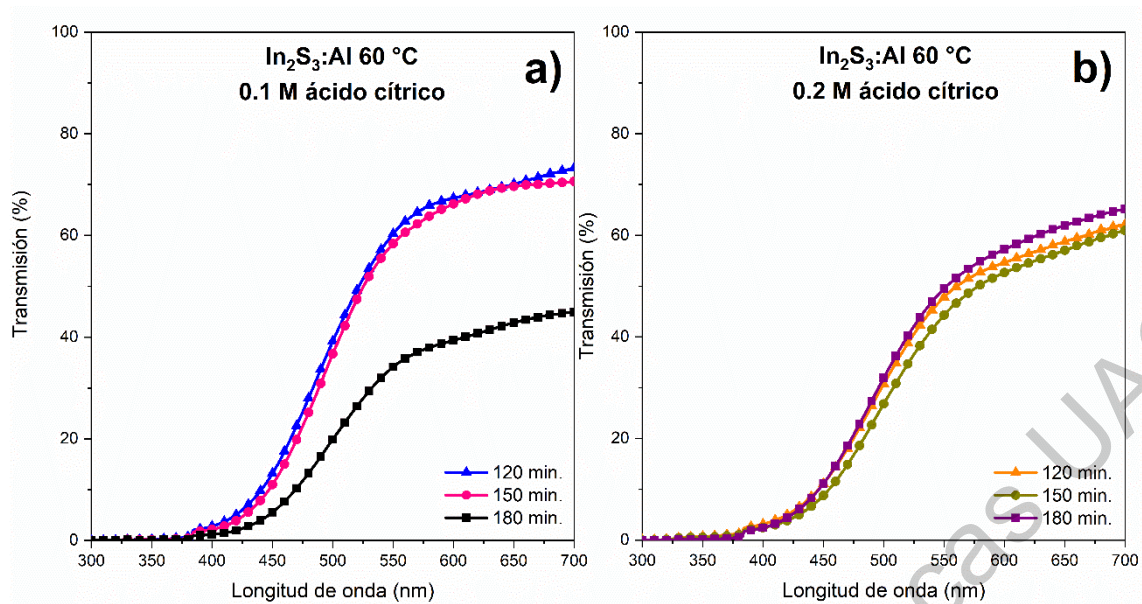


Figura 6.1-7 Espectros de transmision óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Al incrementar la temperatura a 70 °C para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ (Figura 6.1-8) la transmitancia óptica promedio es alrededor de 60% en el intervalo del espectro visible, para películas obtenidas a una concentración de ácido cítrico 0.1 M (Figura 6.1-8.a); y de 70% para una concentración de ácido cítrico 0.2 M (Figura 6.1-8.b).

A diferencia de las películas obtenidas a 60 °C, a 70 °C las películas muestran un efecto contrario; la transmitancia presenta una disminución cuando el tiempo de depósito aumenta, para una concentración mayor de solución acomplejante. Estos valores presentan una mayor similitud con lo reportado en literatura, en donde se usa la misma temperatura de crecimiento [82].

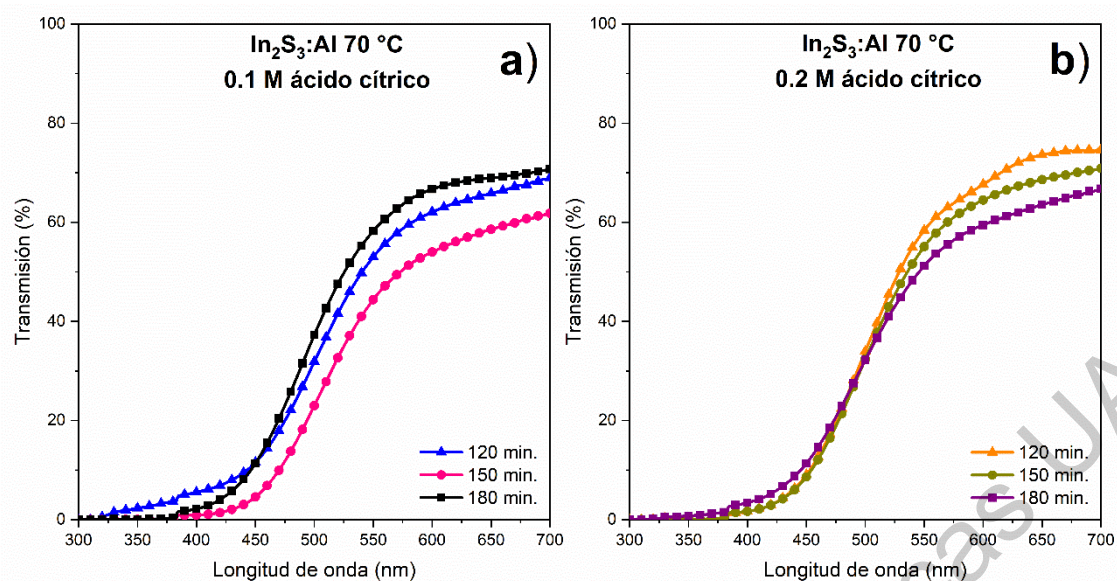


Figura 6.1-8 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

En la Figura 6.1-9 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ a 60 °C, que tienen una transmitancia promedio de 65%, en el intervalo del espectro visible, para películas obtenidas a una concentración de ácido cítrico 0.1 M y de 70 % para una concentración de 0.2 M.

Al impurificar con boro a una temperatura de 60 °C y aumentar la concentración de solución acomplejante y el tiempo de depósito, la transmitancia disminuye; este comportamiento podría deberse al aumento en los defectos en el material, tal como se describió en los espectros Raman para dichas películas [77]; comportamiento que se ha reportado con anterioridad para películas que han sido crecidas a altas temperaturas [83].

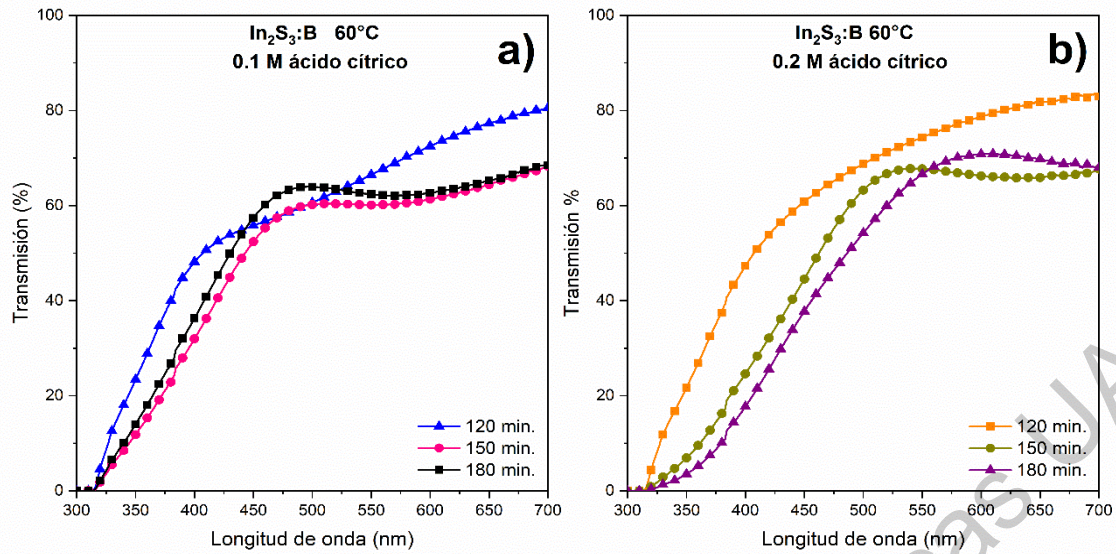


Figura 6.1-9 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Los espectros de transmisión óptica de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3\text{:B}$ a 70 °C, se muestran en la Figura 6.1-10; en donde se observa una transmitancia promedio en el intervalo del espectro visible, de 60% para ambas concentraciones de ácido cítrico (0.1 y 0.2 M). Al incrementar la temperatura se nota una ligera disminución en la transmitancia, sin embargo, el comportamiento en los espectros es similar a los de 60 °C [83].

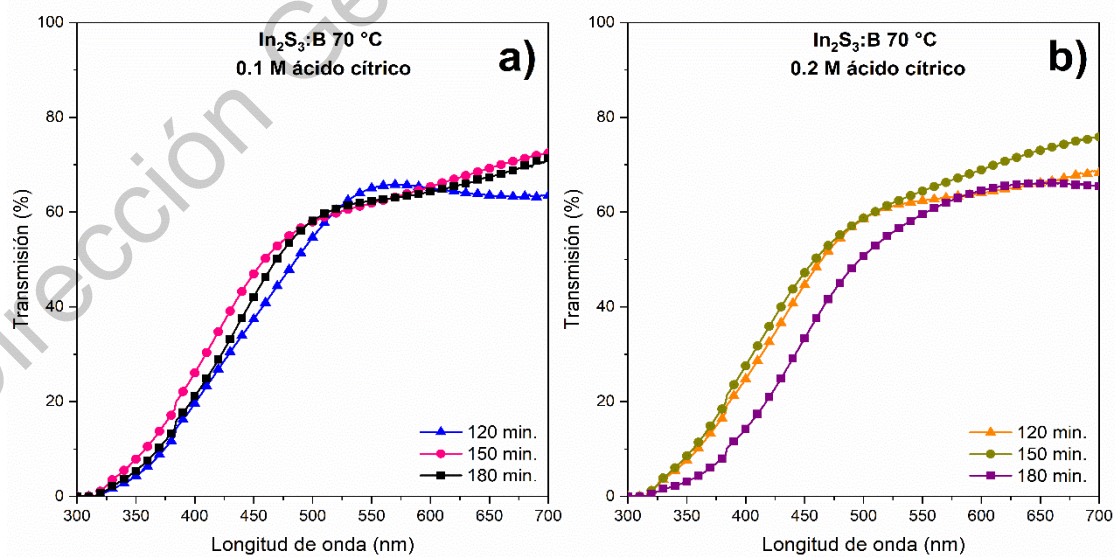


Figura 6.1-10 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

Los espectros de transmisión óptica para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ a 60°C , se muestran en la Figura 6.1-11. La transmitancia promedio en el intervalo del espectro visible, es considerablemente mayor que la obtenida con los dos elementos anteriores, con un valor de alrededor de 80% para ambas concentraciones de ácido cítrico (0.1 y 0.2 M).

Al aumentar el tiempo de crecimiento, el borde de absorción presenta ligeros corrimientos hacia el intervalo del rojo; comportamiento que es característico en materiales que han sido impurificados con Ga y han sido atribuidos a transiciones del tipo electrónico (transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas o indirectas prohibidas) [84].

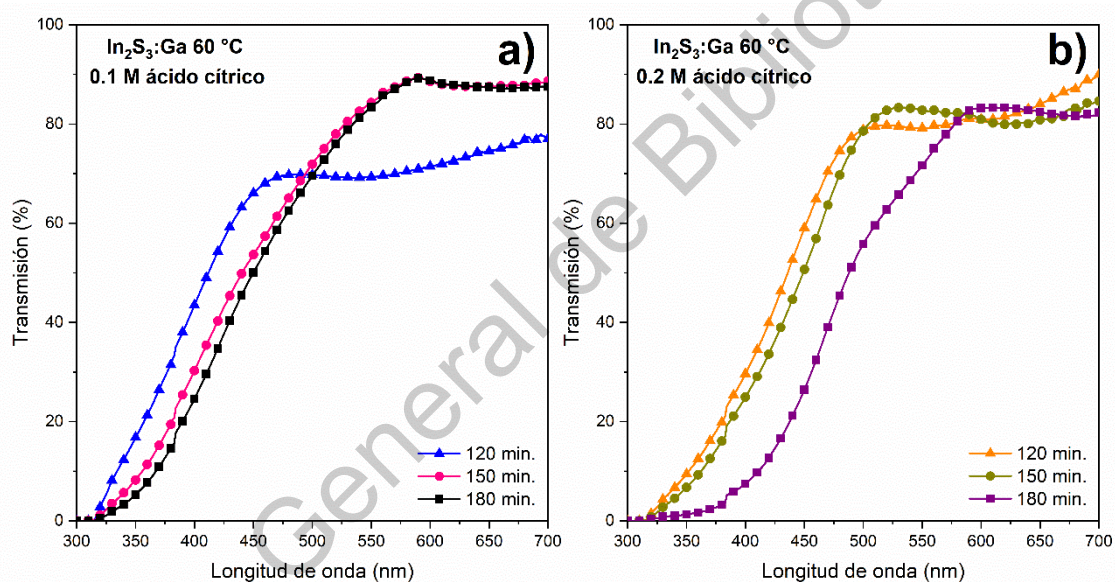


Figura 6.1-11 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60°C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

En la Figura 6.1-12 se muestran los espectros de transmisión óptica de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ a 70°C , los cuales tienen una transmitancia promedio en el intervalo del espectro visible, de 80% para películas obtenidas a una concentración de ácido cítrico 0.1 M y de 90 % para una concentración de 0.2 M. Al igual que las películas obtenidas a 60°C , el coeficiente de absorción está fuertemente influenciado por pérdidas fundamentales de absorción y dispersión [84].

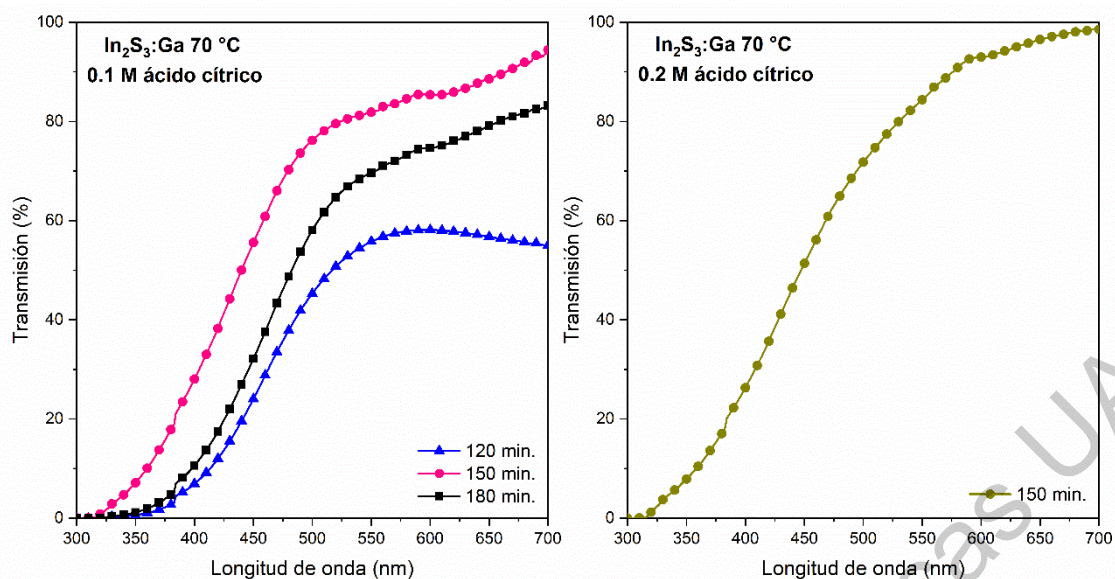


Figura 6.1-12 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 70 °C y diferentes tiempos de crecimiento; concentración de ácido cítrico a) 0.1 M y b) 0.2 M.

A partir de los datos de transmitancia se determinó el coeficiente de absorción (α) usando la relación $I = I_0 \exp(-\alpha t)$ donde t es el espesor de la película, I e I_0 son las intensidades de la luz transmitida e incidente, respectivamente. El ancho de banda óptico de las películas impurificadas de In_2S_3 , fue calculado usando la relación dada por $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$, donde α es el coeficiente de absorción que está en función de la transmitancia; $h\nu$ es la energía del fotón; B es una constante dependiente de la probabilidad de transición. El ancho de banda óptico fue determinado mediante una extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ en el eje x .

Los resultados para las distintas muestras se presentan en la tabla 6.1-3, para las películas de In_2S_3 impurificadas con aluminio; en la tabla 6.1-4 para In_2S_3 impurificadas con boro; y para las que fueron impurificadas con galio, se muestran en la Tabla 6.1-5.

La estimación del ancho de banda para las películas $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ a 60 °C se encuentra entre 2.00 y 2.31 eV para ambas concentraciones de ácido cítrico (Tabla 6.1-3). El valor más pequeño corresponde al menor espesor obtenido a dicha temperatura; el ancho de banda presenta el mismo comportamiento que los espectros de transmitancia para una concentración de solución acomplejante

de 0.1 M. El mayor ancho de banda corresponde a la película que obtuvo el mayor porcentaje de transmisión en el intervalo del espectro visible.

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ presentan un ancho de banda óptico ligeramente mayor a los obtenidos a $60\text{ }^\circ\text{C}$, con valores entre 2.17 y 2.39 eV. A pesar de presentar una transmisión promedio, los valores de ancho de banda óptico son bajos en comparación con los valores que usualmente se obtienen para el material, Este orden de valores se ha reportado para películas que han sido sulfurizadas, agregando un exceso de azufre o para películas puras de $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ [85].

Tabla 6.1-3 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
60	0.1	120	471	2.31
		150	442	2.28
		180	573	2.09
	0.2	120	497	2.21
		150	379	2.00
		180	565	2.27
70	0.1	120	454	2.23
		150	493	2.17
		180	666	2.39
	0.2	120	409	2.25
		150	433	2.25
		180	533	2.28

El ancho de banda óptico de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ tiene valores entre 2.62 y 3.06 eV para ambas concentraciones de ácido cítrico; mientras que para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra entre 2.39 y 2.77 eV (Tabla 6.1-4).

Cuando el material es impurificado con boro, se logra un aumento considerable en el ancho de banda, relacionado probablemente con la

disminución en los espesores, los cuales son más bajos que los que se obtienen impurificando con aluminio. El Eg obtenido, es considerablemente mayor que el que se ha reportado anteriormente [26], [86], [87].

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Tabla 6.1-4 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
60	0.1	120	161	2.84
		150	338	2.97
		180	201	2.81
	0.2	120	240	3.06
		150	366	2.96
		180	227	2.62
70	0.1	120	138	2.39
		150	251	2.77
		180	248	2.69
	0.2	120	130	2.46
		150	217	2.71
		180	215	2.55

La estimación del ancho de banda para las películas $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ a 60 °C se encuentra entre 2.07 y 2.97 eV para ambas concentraciones de ácido cítrico; y tiene valores de entre 2.09 y 2.81 eV para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ a 70 °C (Tabla 6.1-5).

Tal como se describió anteriormente en los espectros de transmisión, al aumentar el tiempo de crecimiento, y la concentración de ácido cítrico; el borde de absorción presenta ligeros corrimientos hacia el intervalo del rojo, reflejándose en una disminución del valor del ancho de banda prohibida; comportamiento que es característico en materiales que han sido impurificados con Ga y han sido atribuidos a transiciones del tipo electrónico (transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas o indirectas prohibidas) [84].

Tabla 6.1-5 Estimación de ancho de banda prohibido de películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
60	0.1	120	239	2.97
		150	315	2.95
		180	246	2.78
	0.2	120	344	2.21
		150	278	2.19
		180	375	2.07
70	0.1	120	251	2.53
		150	248	2.81
		180	262	2.62
	0.2	120	---	---
		150	283	2.09
		180	---	---

5.1.1.3 Mediciones de efecto Hall

Los resultados de la caracterización eléctrica para las distintas películas se muestran en la Tabla 6.1-6, para las películas de In_2S_3 impurificadas con aluminio; Tabla 6.1-7 para In_2S_3 impurificado con boro; y para las que fueron impurificadas con galio, se muestran en la Tabla 6.1-8.

La Resistividad para las películas impurificadas con Al, se encuentra en el orden de $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ y una concentración de portadores del orden de $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-6); para las películas impurificadas con B, se encuentra en el rango de 1×10^{-2} a $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ y una concentración de portadores del orden de 1×10^{12} a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-7); por último, para las películas impurificadas con Ga, el rango de resistividades es de 1×10^{-1} a $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ y la concentración de portadores está en el orden de 1×10^{11} a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-8).

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$, son muy resistivas y con una concentración de portadores baja, lo que podría indicar que la impurificación de iones Al^{3+} así como a una deficiencia de azufre en las películas, da lugar a niveles de donantes en el ancho de banda; estos niveles se degeneran y se fusionan en la banda de conducción, haciendo que dicha banda se extienda y reduzca el ancho de banda del material, tal como se ha mostrado en otros materiales [41]; esto aunado a los defectos en la red debido a las películas casi amorfas, podrían ser causantes del aumento en la resistividad del material.

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ presentan valores de resistividad muy variados, en donde los valores más bajos de resistividad se presentan a una temperatura de crecimiento de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. El aumento y variación en la concentración de portadores se podría deber a las propiedades donoras de los átomos de boro [88].

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$, al igual que las que fueron impurificadas con B; presentan valores de resistividad muy variados; en donde la temperatura a la cual se obtuvo la menor resistividad fue $60 \text{ }^\circ\text{C}$. El aumento en la resistividad de las películas puede deberse a la acumulación de sitios de atrapamiento de portadores de carga en las fronteras de grano [89].

Tabla 6.1-6 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}^*\text{s}$)	Resistividad ($\Omega^*\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	120	471	1.206×10^{13}	3.500×10^1	1.941×10^5	5.405×10^6
		150	442	1.922×10^{12}	2.914×10^1	1.955×10^5	5.421×10^6
		180	573	1.348×10^{12}	3.759×10^1	2.204×10^5	6.044×10^6
	0.2	120	497	1.420×10^{12}	8.997×10^1	1.419×10^5	4.958×10^6
		150	379	1.595×10^{12}	2.842×10^1	1.968×10^5	5.149×10^6
		180	565	2.786×10^{12}	1.981×10^1	2.203×10^5	4.317×10^6
70	0.1	120	454	1.641×10^{12}	3.464×10^1	1.658×10^5	4.338×10^6
		150	493	2.581×10^{12}	6.806×10^1	1.351×10^5	5.676×10^6
		180	666	1.323×10^{12}	4.546×10^1	2.759×10^5	8.680×10^6
	0.2	120	409	2.077×10^{12}	4.150×10^1	1.915×10^5	3.867×10^6
		150	433	3.029×10^{12}	1.791×10^2	8.433×10^4	5.323×10^6
		180	533	1.195×10^{13}	4.573×10^1	2.061×10^5	8.588×10^6

Tabla 6.1-7 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	120	161	2.398×10^{17}	5.185×10^2	7.938×10^{-2}	3.939×10^1
		150	338	1.257×10^{17}	2.248×10^3	1.049×10^{-1}	8.333×10^1
		180	201	9.194×10^{17}	4.253×10^2	1.973×10^{-1}	9.717×10^1
	0.2	120	240	4.574×10^{13}	1.561×10^1	1.377×10^5	1.824×10^6
		150	366	3.955×10^{17}	3.210×10^2	5.876×10^{-1}	1.745×10^2
		180	227	3.421×10^{16}	3.578×10^4	4.950×10^0	1.299×10^3
70	0.1	120	138	4.740×10^{17}	2.999×10^3	2.551×10^{-1}	1.729×10^2
		150	251	4.010×10^{16}	9.207×10^2	2.820×10^0	4.934×10^2
		180	248	1.048×10^{13}	1.130×10^0	7.190×10^6	3.082×10^6
	0.2	120	130	1.577×10^{12}	2.041×10^3	1.380×10^4	2.035×10^7
		150	217	1.763×10^{17}	1.672×10^7	8.137×10^1	3.773×10^5
		180	215	4.436×10^{12}	3.574×10^1	1.828×10^5	6.348×10^6

Tabla 6.1-8 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintos tiempos de crecimiento

Temperatura (°C)	Concentración de ácido (M)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}^*\text{s}$)	Resistividad ($\Omega^*\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	120	239	1.856×10^{12}	2.244×10^3	3.637×10^4	5.283×10^7
		150	315	9.194×10^{17}	4.253×10^2	1.973×10^{-1}	9.717×10^1
		180	246	2.712×10^{11}	6.965×10^1	3.343×10^5	1.170×10^7
	0.2	120	344	2.932×10^{12}	1.694×10^1	1.979×10^5	3.212×10^6
		150	278	2.294×10^{12}	6.008×10^1	1.207×10^5	3.928×10^6
		180	375	1.384×10^{12}	2.808×10^1	9.229×10^5	5.4053×10^6
70	0.1	120	251	6.120×10^{12}	1.910×10^1	9.547×10^4	1.884×10^6
		150	248	2.534×10^{12}	2.686×10^2	2.776×10^9	1.511×10^7
		180	262	2.105×10^{11}	3.019×10^2	1.413×10^5	3.367×10^7
	0.2	120	---	----	----	----	----
		150	283	2.696×10^{12}	1.913×10^1	2.660×10^5	3.456×10^6
		180	---	----	----	----	----

6.1.2 Películas de sulfuro de indio a 60 °C, concentración de ácido cítrico 0.1 M y tiempo de crecimiento de 180 min; con variación de concentración de impurificante.

Con base en los resultados obtenidos de la caracterización optoelectrónica y estructural de las películas de In_2S_3 anteriormente mostradas, se procedió a fijar la temperatura de crecimiento, concentración de ácido cítrico y tiempo de crecimiento. Se varió la concentración de impurificante desde 0.1 % atómico hasta 0.3% atómico (tabla 6.1-9), con la finalidad de ver el comportamiento producido por el incremento de porcentaje de impurificación de cada uno de los elementos (Al, B y Ga) sobre el compuesto base (In_2S_3).

Tabla 6.1-9 Condiciones experimentales de crecimiento de películas de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga

Temperatura (°C)	Concentración de ácido cítrico (M)	Tiempo de crecimiento (Min.)	Concentración de impurificante (% atómico)
60	0.1	180	0.1
			0.2
			0.3

6.1.2.1 Espectroscopia Raman

En las figuras 6.1-13, 6.1-14 y 6.1-15, se presentan los espectros Raman para las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio, boro y galio, respectivamente. Las cuales fueron obtenidas bajo las condiciones de 60 °C, concentración de 0.1 M de ácido cítrico, tiempo de crecimiento de 180 minutos; a diferentes concentraciones, en porcentaje atómico, de impurificante.

Los espectros Raman de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ a diferentes concentraciones de impurificante (Figura 6.1-13) muestran 5 modos vibracionales correspondientes a la fase tetragonal del material [77], [79]. Los modos vibracionales ubicados en 137 y 180 cm^{-1} presentan picos bien definidos para todas las concentraciones de impurificante. Los modos centrados en 281 y 306 cm^{-1} indican defectos en la estructura y sitios tetraédricos de indio [76], [77].

La intensidad de los modos vibracionales reduce a medida que la concentración de impurificante aumenta, considerando que una mayor concentración de aluminio provoca una menor cristalinidad en las películas.

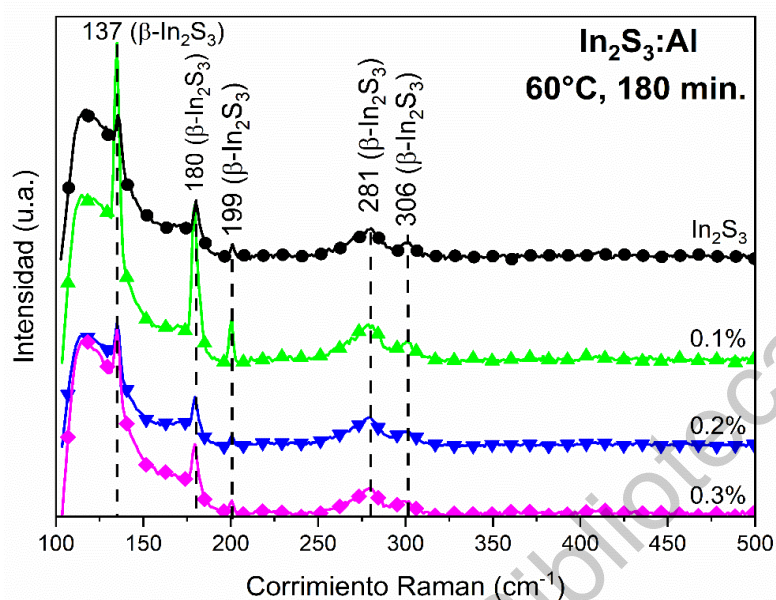


Figura 6.1-13 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60°C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$ con diferentes concentraciones de impurificante, se muestran en la figura 6.1-14; las cuales tienen 4 modos vibracionales activos pertenecientes a la fase tetragonal del material [76], [77], [79]; los picos más angostos y definidos pertenecen a la concentración más baja. El pico localizado en 281 cm^{-1} incrementa a medida que la concentración de impurificante también lo hace, lo cual indica que una mayor adición de boro al In_2S_3 , promueve defectos en la estructura.

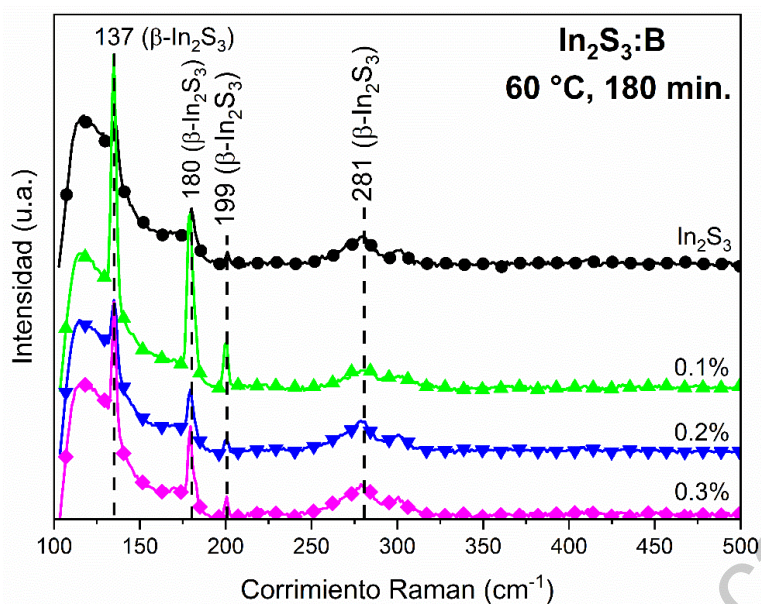


Figura 6.1-14 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Las películas de sulfuro de indio impurificadas con galio, no presentaron ningún modo vibracional en los espectros Raman (Figura 6.1-15); por lo que puede decirse que la incorporación de este elemento promueve la obtención de películas amorfas.

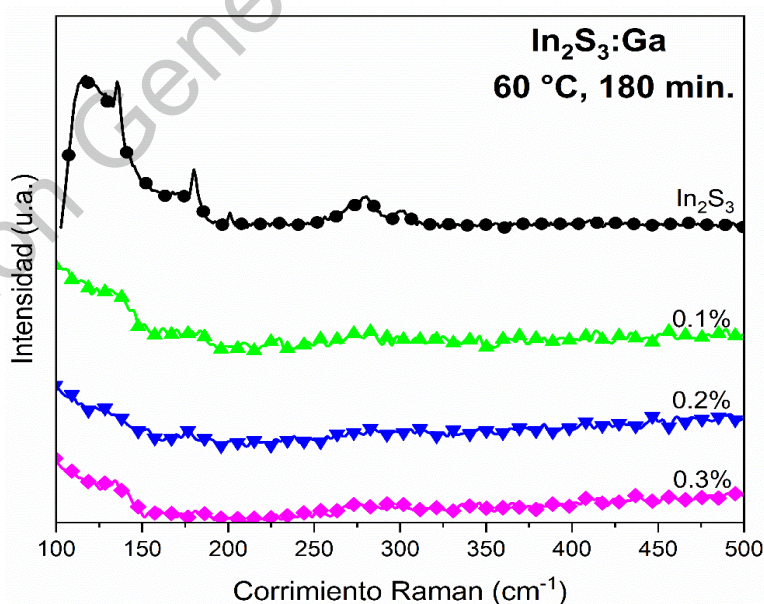


Figura 6.1-15 Espectros Raman de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Se presenta el cálculo del ancho medio del pico a la altura media para el modo activo Raman centrado en 137 cm^{-1} , el cual presentó una intensidad considerable para la mayoría de las muestras (Tabla 6.1-10).

Las películas impurificadas tienen valores entre 2.4 y 2.9; exceptuando la muestra impurificada con boro a una concentración en porcentaje atómico de 0.2, que obtuvo un valor de 3.1 cm^{-1} . Como se ha mencionado, una disminución en el valor de FWHM representa un incremento en la cristalinidad de las películas [76], [80].

Para los valores de FWHM de las películas impurificadas no se tiene un comportamiento en específico al incrementar la concentración de impurificante; sin embargo, el menor valor obtenido corresponde a la muestra impurificada con boro a una concentración de 0.3 por ciento atómico, en donde es incluso más pequeño que el que se tiene para la película de In_2S_3 sin impurificar.

Mediante los valores obtenidos de FWHM, se puede decir que el boro como elemento impurificante, promueve cambios considerables en la cristalinidad de las películas. No se muestran valores para las muestras impurificadas con galio, ya que, como se vio en el gráfico correspondiente (Figura 6.1-15) las películas no muestran ningún modo vibracional.

Tabla 6.1-10 Cálculo de FWHM del modo activo Raman 137 cm^{-1} para muestras de In_2S_3 impurificadas con Al, B y Ga a $60\text{ }^\circ\text{C}$, 180 minutos con una concentración de 0.1 M de ácido cítrico; variando la concentración de impurificante en % atómico.

Impurificante	Concentración de impurificante (%a)	FWHM Raman active mode $137\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Al	0.1	2.946
	0.2	2.651
	0.3	2.738
B	0.1	2.945
	0.2	3.167
	0.3	2.416
In_2S_3	---	2.465

6.1.2.2 *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)*

Se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, para las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio, boro y galio en las figuras 6.1-16, 6.1-17 y 6.1-18; respectivamente.

Los resultados del estudio morfológico de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ se muestran en la Figura 6.1-16, que tienen una mayor rugosidad que la película de In_2S_3 sin impurificar con agregados esféricos de forma y tamaño irregular.

La (Figura 6.1-16.a) tiene una superficie lisa y uniforme que podría atribuirse a la temperatura de depósito usada, este comportamiento se ha observado en películas obtenidas por baño químico a bajas temperaturas de trabajo [45]. Se observa un ligero incremento en el tamaño de los agregados cuando se incrementa la concentración de aluminio. Para la concentración más alta (Figura 6.1-16.d), la morfología de la película empieza a cambiar; además de los agregados en forma esférica como en el resto de las películas (Figuras 6.1-16.a-c), se obtienen a su vez pequeñas columnas sobre la superficie de manera aleatoria y discontinua.

Lo anterior indicaría que la adición de aluminio a altas concentraciones, promueve la formación de películas heterogéneas con distintas estructuras. Se ha reportado que la incorporación de Al en ciertos semiconductores incrementa el tamaño de grano, teniendo el efecto anteriormente reportado [90].

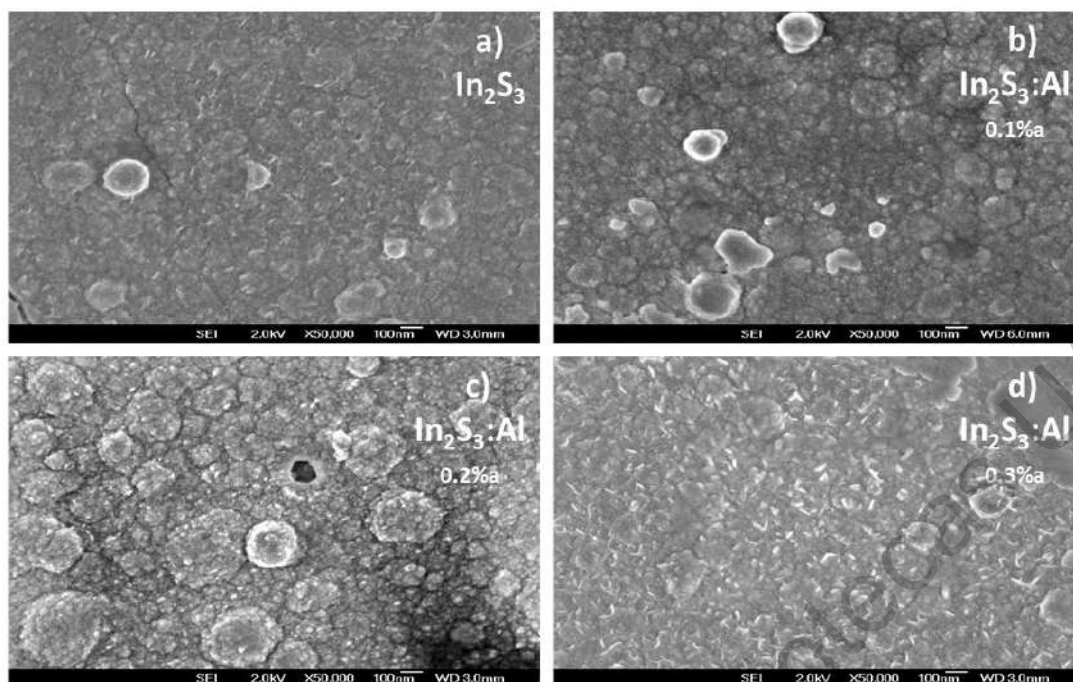


Figura 6.1-16 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con aluminio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

En la Figura 6.1-17, se muestra el estudio morfológico de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{B}$. Al igual que las películas impurificadas con aluminio, la impurificación con boro promueve una mayor rugosidad que la película de In_2S_3 sin impurificar, al incrementar la concentración. La superficie es ligeramente diferente en cada una de las muestras.

Cuando se incorpora boro en una cantidad de 0.1 % atómico, la superficie presenta pequeños grupos granulares en forma de aguja, con una distribución aleatoria [91]. La forma de los agregados cambia para las siguientes concentraciones. Para una concentración de 0.2 % atómico (Figura 6.1-16.c), se tienen pequeños granos heterogéneos en forma esférica dominada por la aglomeración de las partículas; dando como resultado una superficie rugosa [42], [92]. Sin embargo, a la concentración más alta de B (Figura 6.1-16.d), la superficie que tiene la película es más lisa que las muestras anteriores, similar a la obtenida en la película de In_2S_3 sin impurificar.

Al incrementar la concentración de impurificación con boro, se tiene una película homogénea y densa, debido al aumento del tamaño de cristal [88]; coincidiendo con los resultados de espectroscopia Raman, en donde a mayor concentración de B, se tiene la mayor cristalinidad.

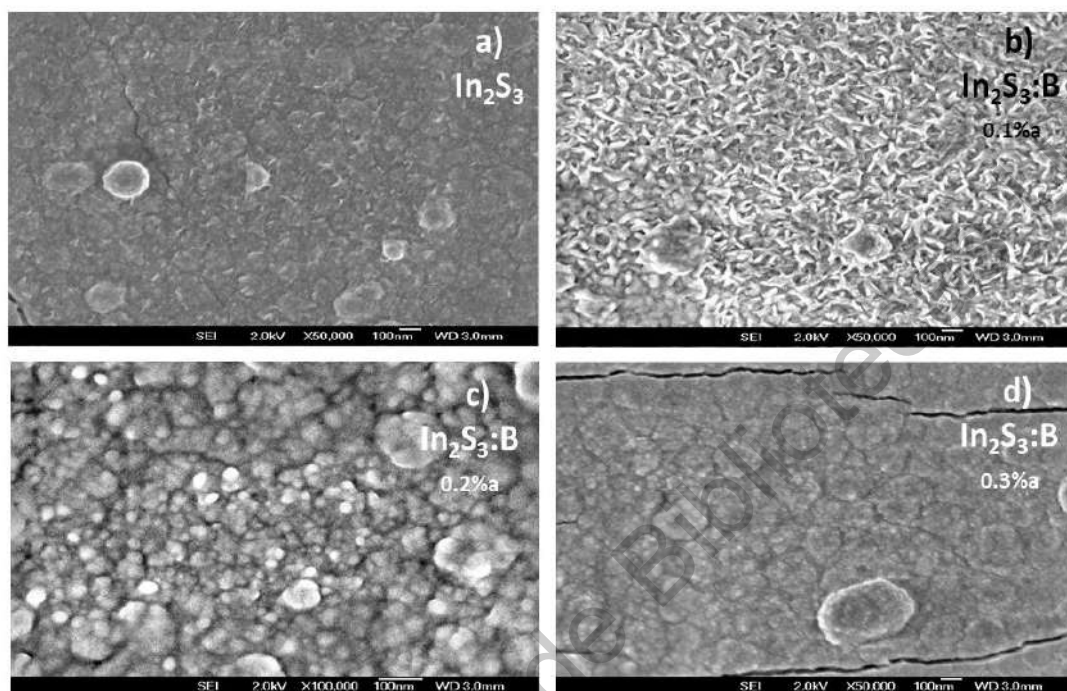


Figura 6.1-17 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con boro a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

La morfología de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$ se muestra en la Figura 6.1-18. De manera general, las películas muestran una superficie rugosa, consistente en agregados esféricos de tamaño irregular [93].

Hay un ligero incremento en la porosidad de la película, al incrementar la concentración. Todas las micrografías lucen de manera similar, lo cual indicaría que la incorporación de galio promueve el crecimiento de cristales pequeños que, a su vez, forman agregados de distintos tamaños [94]; esto impide la obtención de muestras cristalinas, tal como se ha mostrado en los espectros Raman, los cuales carecen de modos vibracionales.

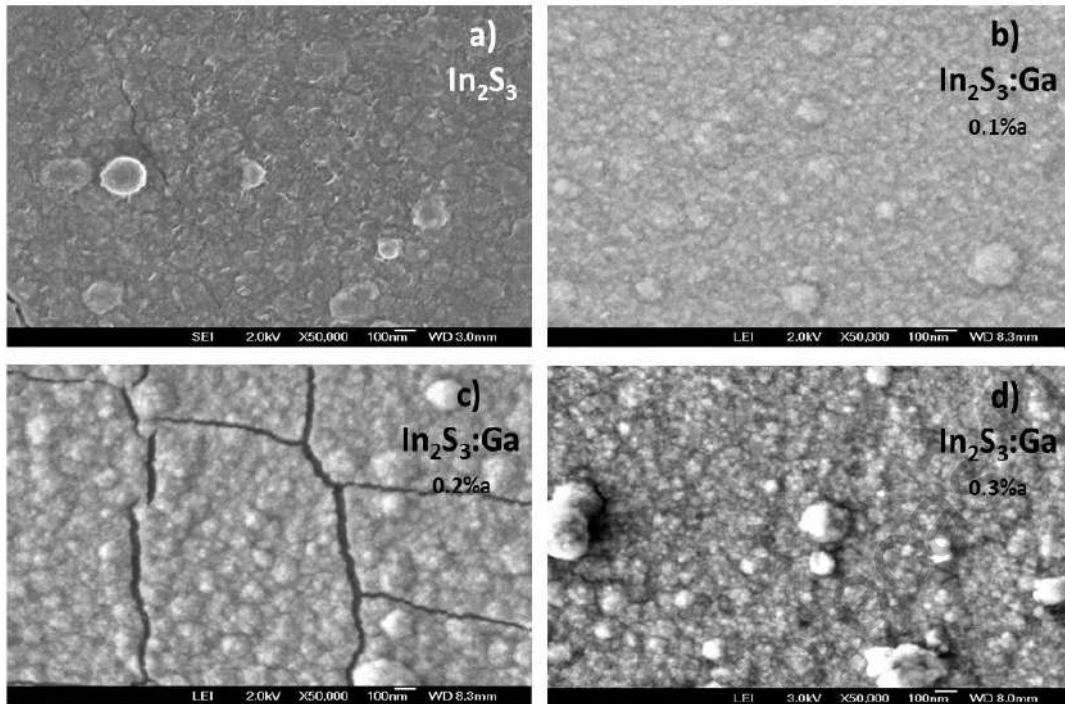


Figura 6.1-18 Micrografías SEM de películas de sulfuro de indio obtenidas por CBD, impurificadas con galio a 60 °C con tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

6.1.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Se presentan los gráficos de espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X para las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio, boro y galio, en las figuras 6.1-19, 6.1-20 y 6.1-21 respectivamente; obtenidas a 60 °C, 180 minutos y 0.1 M de ácido cítrico con distintas concentraciones de impurificante.

En la Figura 6.1-19.a, se muestra el espectro de inspección para una película de In_2S_3 impurificadas con Al para las tres concentraciones de impurificante; las señales obtenidas corresponden a indio, oxígeno y carbono. Los estados químicos de dichos componentes, así como las especiaciones químicas; fueron identificadas aplicando un método de ajuste iterativo a los espectros de alta resolución.

En el pico de S 2p situado en ~161 eV (Figura 6.1-19.b), se detectaron dos componentes: 2p en 162.4 eV y $2p_{3/2}$ en 161.2 eV, ambos asociados al In_2S_3 . En la Figura 6.1-19.c), la deconvolución para la señal de In en ~445 eV, muestra dos especies: In $3d_{5/2}$ (444.68 eV) e In $3d_{3/2}$ (452.18 eV), indicando la formación

de sulfuro de indio. Por último, la señal en 531.71 eV correspondiente a O 1s, indica la presencia del compuesto $\text{In}(\text{OH})_3$ (Figura 6.1-19.d).

El $\text{In}(\text{OH})_3$ es un compuesto común en el crecimiento de materiales mediante síntesis en solución, el cual promueve la formación de complejos de acetato de indio y reduce la cantidad de indio libre en la solución, con tendencia a la aparición de precipitado. Este compuesto no contribuye a la relación estequiométrica entre S e In, ya que es absorbido únicamente en la superficie de la película y permanece en las muestras en donde no se aplica tratamiento térmico, como se muestra en la Tabla 6.1-11 [95]–[97].

Para las películas impurificadas con B y Ga (Figuras 6.1-20, 6.1-21) se presentan las mismas señales con ligeros corrimientos en los enlaces de energía. Adicionalmente, los espectros no presentan señal de los elementos impurificantes; ya que, la concentración a la cual fueron añadidos es muy pequeña para ser detectada.

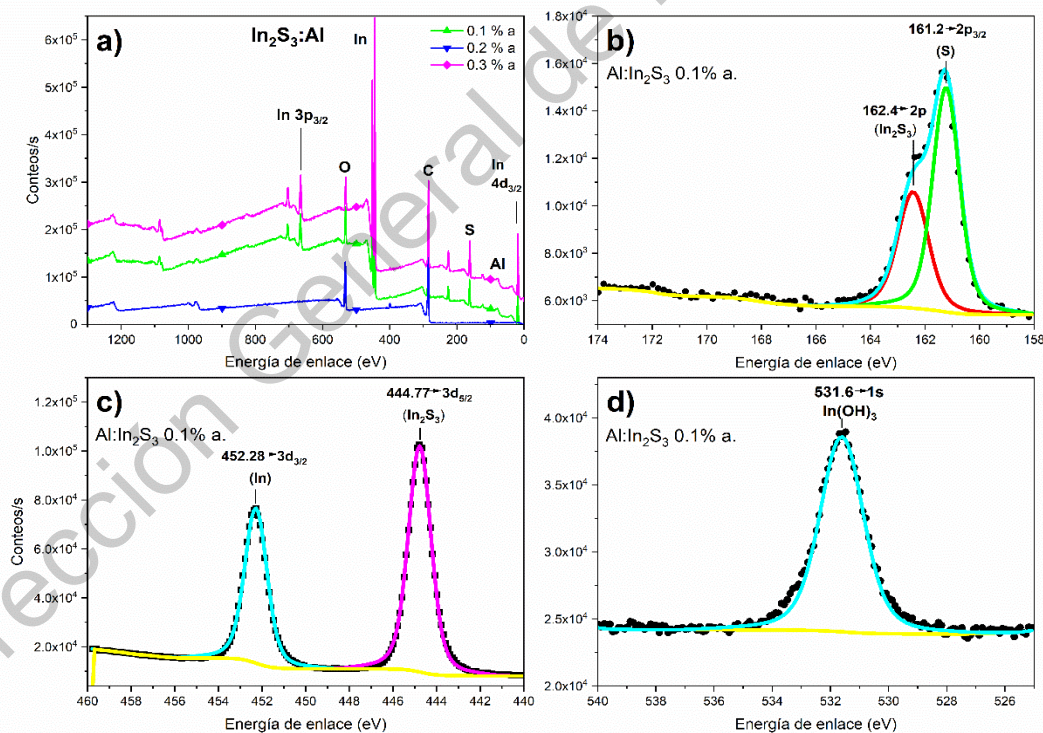


Figura 6.1-19 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con aluminio a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución de b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Al}$ 0.1 % atómico.

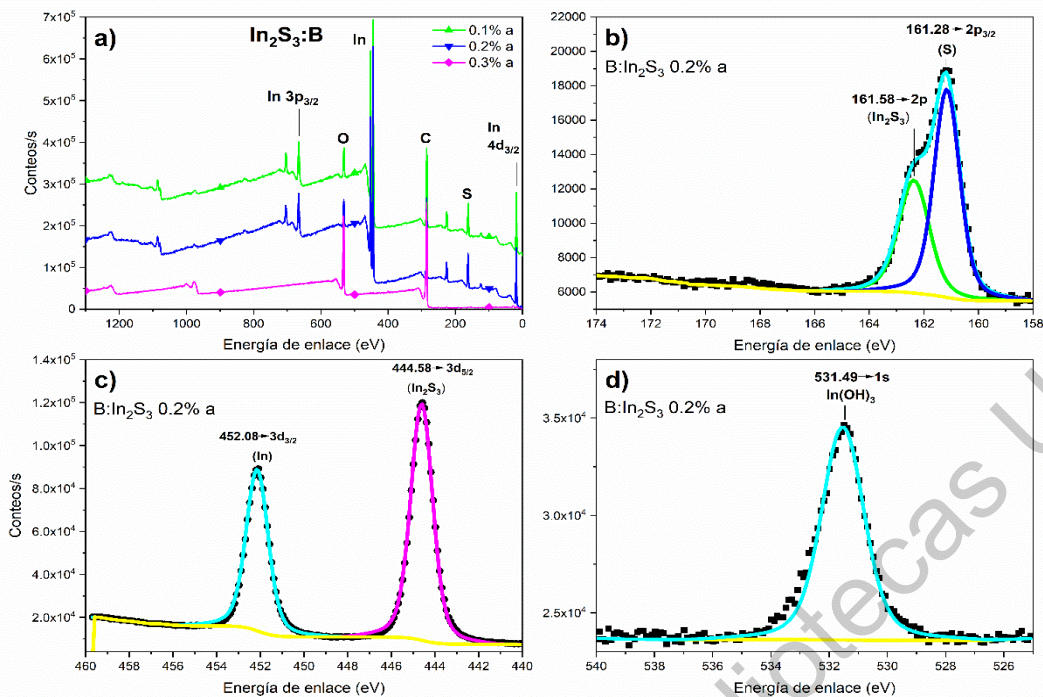


Figura 6.1-20 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con boro a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución para b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3\text{:B}$ 0.2 % atómico.

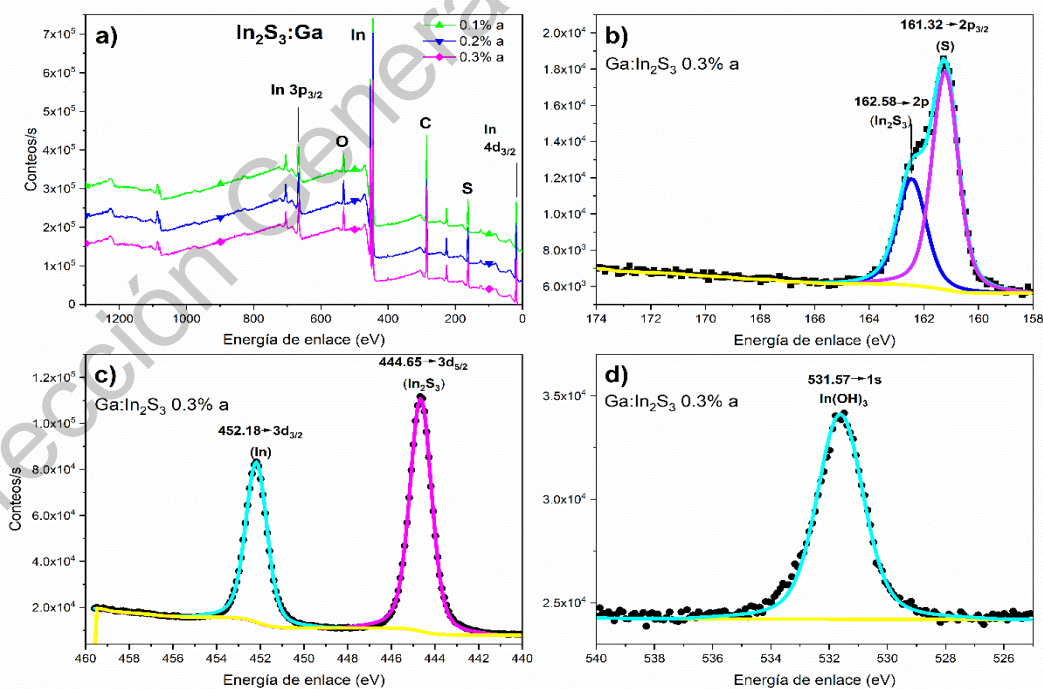


Figura 6.1-21 Espectros XPS de una película de sulfuro de indio impurificada con galio a 60 °C y tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M. a) Espectro de inspección para las tres concentraciones de impurificante; espectros de alta resolución para b) azufre, c) indio y d) oxígeno para $\text{In}_2\text{S}_3\text{:Ga}$ 0.3 % atómico.

En la tabla 6.1-11 se muestra la composición elemental de las películas de In_2S_3 impurificadas, en donde se determina la relación S:In que existe en cada una de ellas. La relación estequiométrica teórica para el sulfuro de indio es de 1.5, siguiendo la relación que se tienen 3 átomos de S por cada 2 de In.

El valor más cercano a la relación estequiométrica teórica, es el que se tiene al impurificar con Al. Para el caso de B, los iones de B^{3+} , podrían estar reemplazando en la red a los iones In^{2+} de forma sustitucional, de ahí el hecho de tener una disminución considerable de In, tal como se ha demostrado con otros compuestos [42]. El Ga por otro lado, promueve un incremento en la deficiencia de azufre [44].

Tabla 6.1-11 Composición elemental de películas impurificadas de In_2S_3 con distintas concentraciones de impurificante, determinación de la relación S:In

Impurificante	Concentración de impurificante	elemento	%atómico	Relación S:In [In_2S_3]
Al	0.1	S	61.02	1.56
		In	38.93	
		O	0	
B	0.2	S	64.52	1.81
		In	35.48	
		O	0	
Ga	0.3	S	59.54	1.47
		In	40.46	
		O	0	

6.1.2.4 Espectroscopia Uv-Vis

En las figuras 6.1-22, 6.1-23 y 6.1-24 se presentan los espectros de transmisión óptica para las películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio, boro y galio, respectivamente; obtenidas a 60 °C, 180 minutos y 0.1 M de ácido cítrico con distintas concentraciones de impurificante; así como los espectros de transmisión del sustrato PET/ITO y del In_2S_3 sin impurificar.

Los espectros de transmisión de las películas de In_2S_3 :Al para las distintas concentraciones de impurificante se muestran en la Figura 6.1-22 y tienen una transmitancia promedio de entre 55 y 60%; las películas de In_2S_3 :B (Figura 6.1-23) y In_2S_3 :Ga (Figura 6.1-24); presentan una transmitancia óptica promedio de 60% en el intervalo del espectro visible.

El ligero incremento en los espectros de transmisión podría deberse al incremento en el tamaño de grano y el aumento en la cristalinidad del material, tal como se ha descrito anteriormente en los análisis de micrografías SEM y espectros Raman. Los hombros mostrados en la región del azul o verde, podrían tener relación con efectos de confinamiento cuántico y los corrimiento hacia el rojo con el incremento de tamaño de cristal [84].

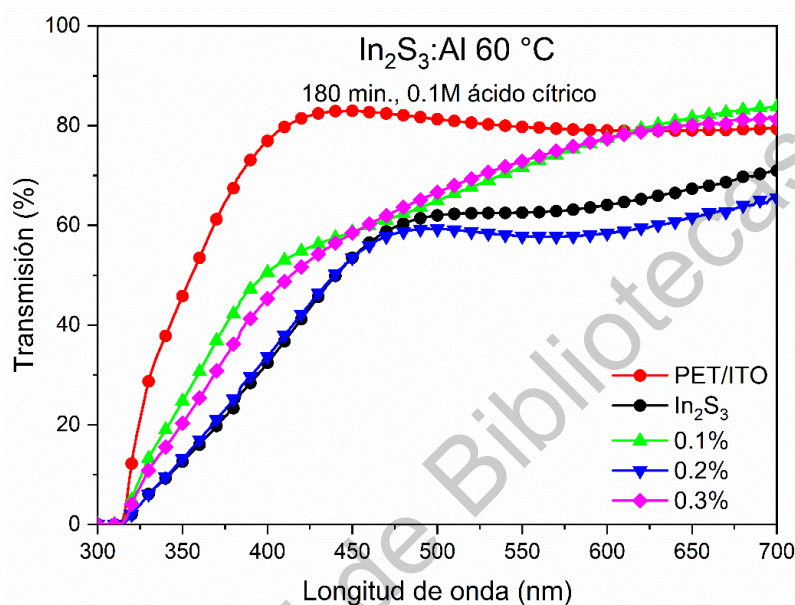


Figura 6.1-22 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con aluminio a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

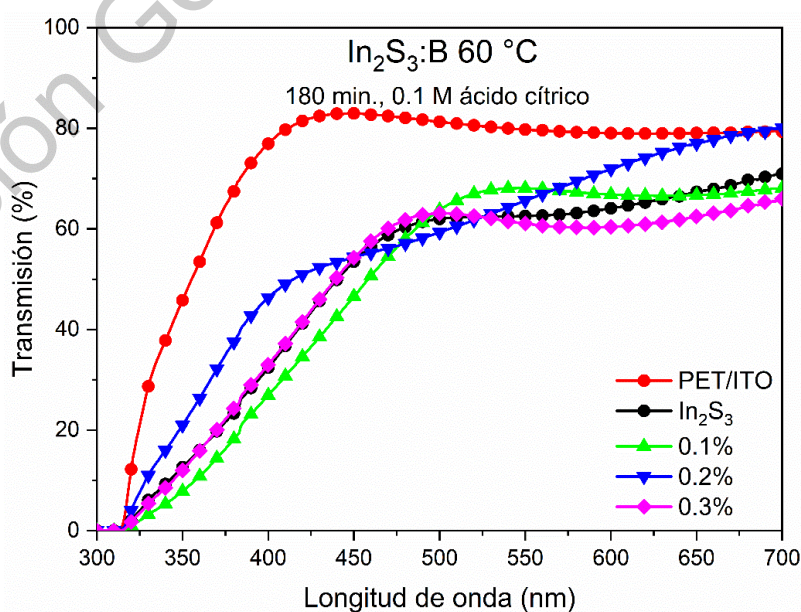


Figura 6.1-23 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con boro a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

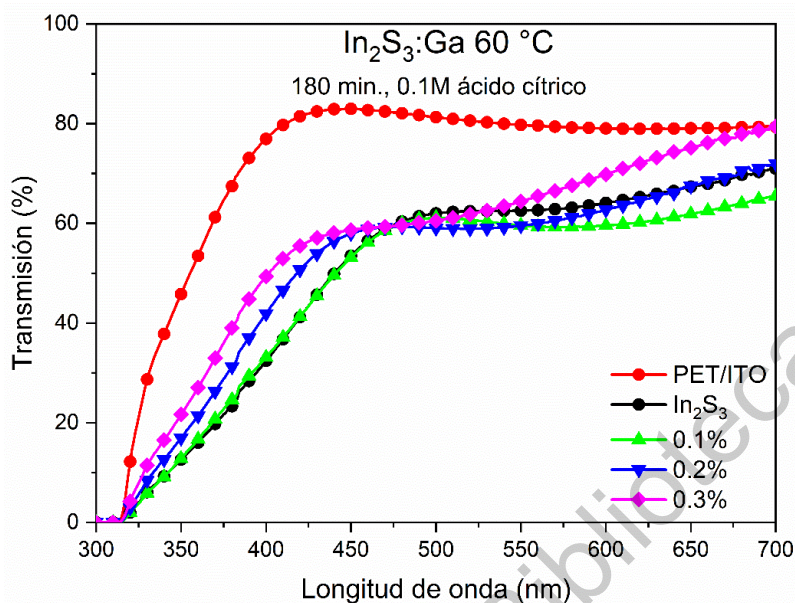


Figura 6.1-24 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de indio impurificadas con galio a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

El ancho de banda óptico de las películas impurificadas de In_2S_3 , fue calculado usando la relación dada por $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$, donde α es el coeficiente de absorción que está en función de la transmitancia; $h\nu$ es la energía del fotón; B es una constante dependiente de la probabilidad de transición. El ancho de banda óptico fue determinado mediante una extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ en el eje x.

En la Tabla 6.1-12 se muestra la estimación del ancho de banda prohibido para las películas de In_2S_3 impurificadas con aluminio; en la Tabla 6.1-13 para In_2S_3 impurificadas con boro; y para las películas de In_2S_3 impurificadas con galio, se muestran en la Tabla 6.1-14.

Existe un aumento en el ancho de banda prohibida de las películas de In_2S_3 impurificadas con Al y Ga; esto podría deberse a un ligero incremento en el tamaño de los agregados cuando se incrementa la concentración de impurificante.

La disminución en el ancho de banda prohibida de las películas de In_2S_3 impurificadas con B podría deberse al aumento de absorción de portadores libres [98].

Tabla 6.1-12 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Concentración de Al (%a)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
0.1	190	2.95
0.2	276	2.88
0.3	373	3.16
In_2S_3		
0.0	254	2.85

Tabla 6.1-13 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Concentración de B (%a)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
0.1	273	2.36
0.2	312	2.09
0.3	278	2.38
In_2S_3		
0.0	254	2.85

Tabla 6.1-14 Estimación de ancho de banda prohibido para películas de In_2S_3 impurificado con Al a 60 °C, tiempo de crecimiento de 180 min; concentración de ácido cítrico 0.1 M y distintas concentraciones de impurificante en % atómico.

Concentración de Ga (%a)	Espesor (nm)	Ancho de Banda (eV)
0.1	327	3.01
0.2	276	3.02
0.3	325	3.19
In_2S_3		
0.0	254	2.85

6.1.2.6 Mediciones de efecto Hall

La caracterización eléctrica para las películas de In_2S_3 impurificadas con aluminio, se muestran en la Tabla 6.1-15; en la Tabla 6.1-16 para las películas de In_2S_3 impurificadas con boro; y por último, la Tabla 6.1-17 contiene los resultados para las que fueron impurificadas con galio.

La Resistividad para las películas impurificadas con Al, se encuentra en el orden de $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ y una concentración de portadores del orden de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-15); para las películas impurificadas con B, se encuentra en el rango de 1×10^{-1} a $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y una concentración de portadores del orden de 1×10^{14} a $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-16); por último, para las películas impurificadas con Ga, el orden de resistividades es de $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ y la concentración de portadores está en el orden de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (Tabla 6.1-17).

La concentración de portadores y resistividad de las películas, mantienen un orden casi constante, todos los valores son mayores o igual a los que se han reportado para el material anteriormente [99], [100]. La disminución en la resistividad, está relacionada con el aumento en el tamaño de cristal y el aumento en la cristalinidad que presentaron las películas al ser impurificadas; promoviendo una menor dispersión entre las fronteras de grano [41].

Para el caso de aluminio, lo anterior podría deberse a una impurificación del tipo intersticial, proporcionando electrones deslocalizados cuando se incorporan a la red [40], [101].

El aumento en la concentración de portadores en las películas impurificadas con boro, podría deberse a las propiedades donoras de los átomos de boro y al reemplazo de átomos de In de forma sustitucional en la red [88].

La disminución en la resistividad de las películas $\text{In}_2\text{S}_3:\text{Ga}$, tal como se ha descrito anteriormente, puede deberse a la acumulación de sitios de atrapamiento de portadores de carga en las fronteras de grano [89].

Tabla 6.1-15 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Al a distintas concentraciones en % atómico

Temperatura (°C)	Conc. de aluminio (%a)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	180	190	1.562×10^{17}	6.411×10^2	1.568×10^{-1}	8.989×10^1
	0.2		276	1.031×10^{17}	4.524×10^2	2.265×10^{-1}	9.029×10^1
	0.3		373	4.348×10^{18}	2.320×10^2	3.233×10^{-1}	5.216×10^1
In_2S_3							
60	---	180	254	9.191×10^{16}	6.699×10^1	1.047×10^{-1}	8.064×10^1

Tabla 6.1-16 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con B a distintas concentraciones en % atómico

Temperatura (°C)	Conc. de boro (%a)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	180	273	1.519×10^{14}	6.014×10^0	2.993×10^4	1.781×10^5
	0.2		312	1.800×10^{17}	1.074×10^3	1.873×10^{-1}	5.203×10^1
	0.3		278	1.137×10^{17}	1.477×10^1	7.270×10^4	8.569×10^1
In_2S_3							
60	---	180	254	9.191×10^{16}	6.699×10^1	1.047×10^{-1}	8.064×10^1

Tabla 6.1-17 Propiedades eléctricas obtenidas a través de mediciones de efecto Hall para películas de PET/ITO/ In_2S_3 impurificadas con Ga a distintas concentraciones en % atómico

Temperatura (°C)	Conc. de galio (%a)	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Concentración de portadores ($1/\text{cm}^3$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Coefficiente de Efecto Hall (cm^3/C)
60	0.1	180	327	1.443×10^{17}	7.832×10^2	1.429×10^{-1}	8.986×10^1
	0.2		276	3.380×10^{17}	5.029×10^2	1.193×10^{-1}	5.446×10^1
	0.3		325	1.439×10^{17}	6.213×10^2	1.703×10^{-1}	1.040×10^2
In_2S_3							
60	---	180	254	9.191×10^{16}	6.699×10^1	1.047×10^{-1}	8.064×10^1

6.2 Semiconductor tipo-p. Películas obtenidas por la técnica de depósito por láser pulsado.

6.2.1 Películas de sulfuro de cobre (CuS)

Las condiciones iniciales de crecimiento, consisten en un tiempo de crecimiento de 300 s; distancia del blanco al sustrato de 2 cm; dos longitudes de onda en el láser de incidencia: 1064 nm con valores de fluencia de 0.7 a 13.6 J/cm² y de 0.6 a 13.1 J/cm² para 532 nm, variando el tamaño del spot en cada una de las muestras; tal como se muestra en la tabla 5.2-1.

Tabla 6.2-1 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de CuS a dos longitudes de onda

Tiempo de depósito (s)	Longitud de onda (nm)	Distancia entre el blanco y el lente (cm)	Spot (cm)	Fluencia (J/cm ²)
300	1064	s/l	0.9	0.7
		18.5	0.35	4.4
		20.5	0.25	8.7
		22.0	0.20	13.6
	532	s/l	0.9	0.6
		18.5	0.35	4.2
		20.5	0.25	8.1
		22.0	0.20	12.7

6.2.1.1 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de las películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD, se muestran en las Figuras (6.2-1 y 6.2-2) para longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm; respectivamente.

Dos de las películas obtenidas con una longitud de láser de 1064 nm, presentan algunas reflexiones que indican cristalinidad en las muestras (Figura 6.2-1).

El difractograma de la muestra obtenida a 0.7 J/cm² presenta dos picos centrados en 21.87 y 26.49°. Este último que es el de mayor intensidad, corresponde al plano de difracción (002) de la fase hexagonal de calcocita (Cu₂S)

(PDF No. 26–1116) [15], [102], [103]; el pico en $2\theta=21.87^\circ$ está relacionado al plano de difracción (220) del azufre (S) (PDF No. 08–0247).

Cuando la fluencia aumenta a 4.4 J/cm^2 se observan 6 reflexiones de Bragg adicionales a la muestra anterior. Nuevamente, el pico más intenso corresponde a Cu_2S ubicado en $2\theta=26.49^\circ$; el pico en 23.08° está asociado al plano (222) de azufre; las reflexiones centradas en 29.27 , 31.78 , 47.94 , 52.71 y 59.34° corresponden a la covelita (CuS) en su fase hexagonal (PDF No. 06–0464) [104], [105].

Al aumentar la fluencia en las películas a 8.7 y 13.6 J/cm^2 , la cristalinidad en los patrones de reflexión se pierde. Para el valor más pequeño de fluencia, la película es mayoritariamente Cu_2S con una pequeña cantidad de azufre elemental.

El incremento en la fluencia del láser tiene como consecuencia un incremento en la densidad del plasma y la energía cinética. Se podría suponer que, la movilidad de los átomos depositados mejora con fluencias altas; sin embargo, cuando esta fluencia es muy alta, la cristalinidad se ve afectada por el bombardeo a la superficie con especies de alta energía cinética. Este comportamiento en particular, ha sido reportado para otros materiales [106].

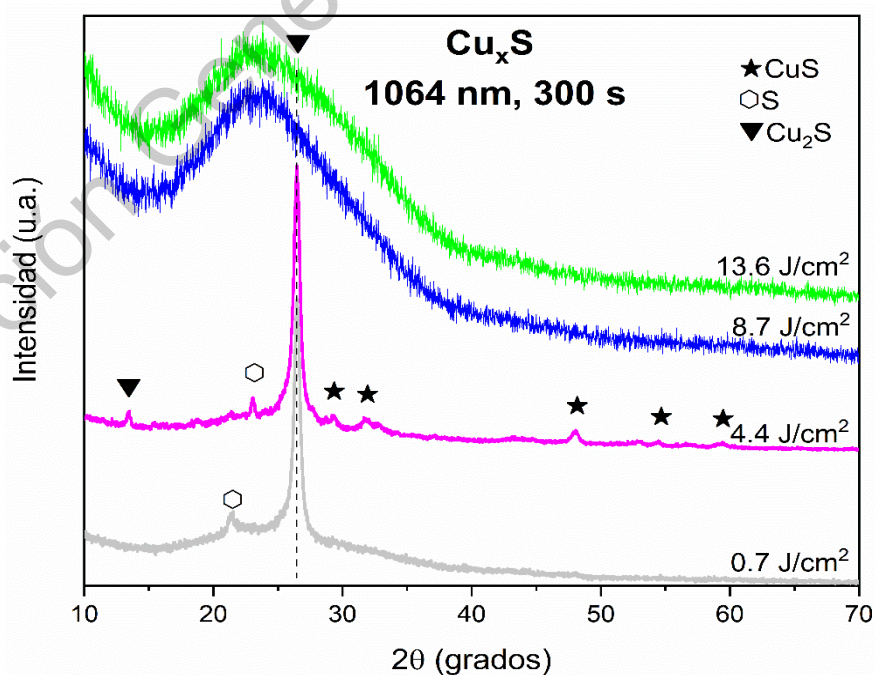


Figura 6.2-1 Patrones de difracción de Rayos-X de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser.

Los patrones de difracción de rayos-X de las películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm (Figura 6.2-2), presentan una cristalinidad más baja que las muestras crecidas a 1064 nm.

Para la fluencia más baja (0.6 J/cm^2), se muestra un hombro grande y unos pequeños picos apenas definidos de intensidad muy baja; la reflexión ubicada en 23.08° corresponde a S, específicamente al plano (222); los picos mas pequeños están ubicados en 32.85° y 47.94° , ambos pertenecientes a la fase de CuS. Cuando incrementa el valor de la fluencia, aparece una señal relacionada con impurezas de azufre en $2\theta=21.87^\circ$ (PDF No. 08-0247).

La longitud de 532 nm, favorece una mezcla de fases amorfas y cristalinas con orden de corto alcance, tal como se indica en los patrones de difracción [107].

La elección de una apropiada energía incidente del láser es necesaria para vaporizar el blanco y que la energía cinética de la pluma de ablación pueda ser mejorada; y que a su vez, la cristalinidad también aumente [106], [108].

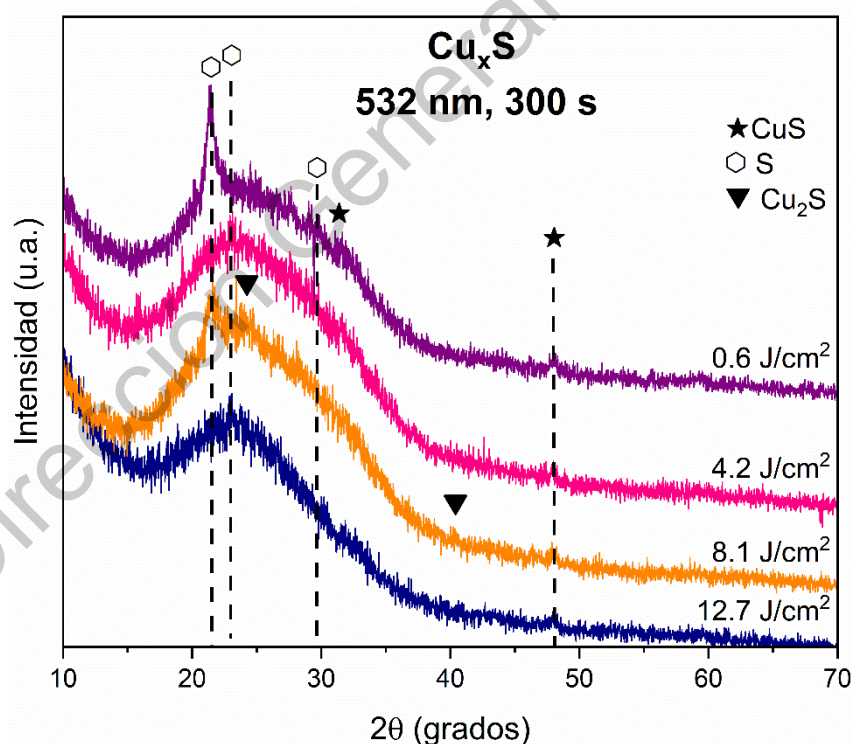


Figura 6.2-2 Patrones de difracción de Rayos-X de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.

6.2.1.2 Espectroscopia Raman

En las figuras 6.2-3 y 6.2-4, se presentan los espectros Raman para las películas de sulfuro de cobre; obtenidas por PLD con dos longitudes de onda y diferentes fluencias de láser.

Las películas de CuS crecidas mediante ablación láser con una longitud de onda de 1064 nm, presentan dos modos vibracionales en 264 y 470 cm^{-1} para las muestras obtenidas a 0.7 y 4.4 J/cm^2 (Figura 6.2-3).

El modo centrado en 470 cm^{-1} , puede atribuirse a un octasulfuro de la fase Cu_2S [107], [109]; algunos autores han reportado una pequeña banda cerca de 267 cm^{-1} , atribuida a vibraciones de la red de CuS en su fase covelita [109].

La intensidad del modo vibracional en 470 cm^{-1} , en la muestra obtenida a 8.7 J/cm^2 es más baja con un pico no bien definido, que la señal correspondiente a las películas crecidas a fluencias bajas; lo cual indica poca cristalinidad en la muestra.

Finalmente a 13.6 J/cm^2 , no se presenta ninguna señal, lo que quiere decir que a esa fluencia en específico, se obtiene una película amorfa, en concordancia con lo mostrado en el análisis de rayos-X.

De acuerdo a los patrones de difracción de rayos-X y espectroscopía Raman, las muestras obtenidas usando una longitud de 1064 nm con valores de fluencia baja favorecen el crecimiento de películas cristalinas, siendo la calcocita la fase predominante.

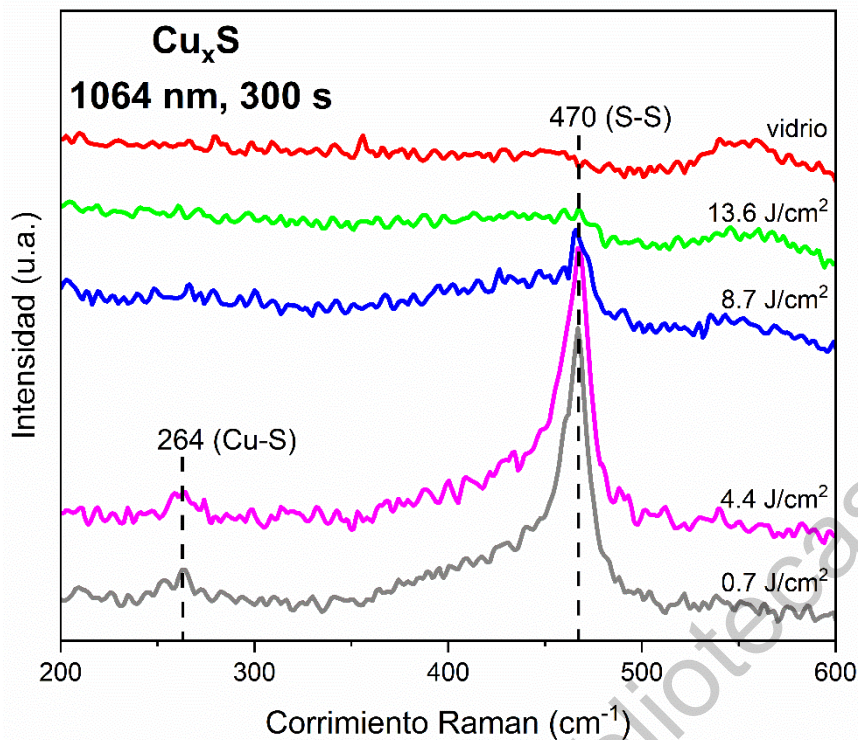


Figura 6.2-3 Espectros Raman de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser.

Los espectros Raman de las películas de CuS crecidas mediante ablación láser con una longitud de onda de 532 nm, se muestran en la Figura 6.2-4.

La señal Raman centrada en 450 cm⁻¹, es atribuida a una vibración del tipo ν S-S, que es diferente a la producida por las señales de un octasulfuro (471 cm⁻¹) o de covelita (474 cm⁻¹) [109]. Como se ha mencionado antes, el pico alrededor de 470 cm⁻¹, ha sido identificado a la fase de calcocita, de manera específica a un modo de estiramiento S-S de iones S₂ en sitios de 4e [104].

El modo vibracional observado a 482 cm⁻¹ en el espectro Raman, es asignado a vibraciones de estiramiento S-S sulfuro de cobre del tipo Cu_xS con deficiencia de cobre, en donde x=1.12 [110].

Los espectros Raman de las muestras confirman los resultados obtenidos por DRX; la ablación producida con una longitud de onda de 532 nm, induce el crecimiento de multiples fases de CuS.

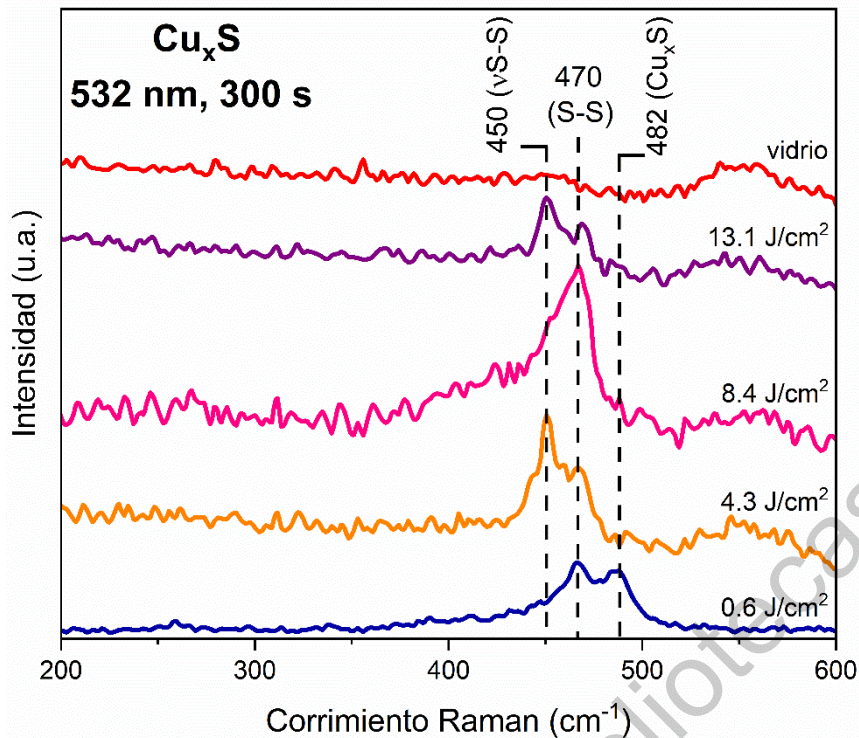


Figura 6.2-4 Espectros Raman de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.

5.2.1.3 Espectroscopia UV-Vis

En las figuras 6.2-5 y 6.2-6 se presentan los espectros de transmisión óptica para las películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con dos longitudes de onda y diferentes fluencias de láser.

En la Figura 6.2-5 se tienen los espectros de transmisión óptica para las películas de sulfuro de cobre, en la región del espectro electromagnético de 300 – 1000 nm, para muestras crecidas a 1064 nm.

La transmitancia óptica aumenta cuando hay un incremento en la fluencia; excepto por la muestra obtenida a 4.4 J/cm², la cual presenta la mayor absorbancia (<10%) en el intervalo del espectro visible (400–700 nm).

Para las películas obtenidas a 532 nm (Figura 6.2-6), la muestra a 0.6 J/cm² presenta la mayor absorción de luz en el rango visible. A valores de fluencia de 4.3 y 13.1 J/cm² con una longitud de onda de 532 nm, se observa un hombro en la región azul con un ligero corrimiento; esto puede ser debido a

efectos de confinamiento de la covelita o absorción de intra banda de portadores libres [13], [111], [112].

Se sabe que existe confinamiento cuántico, cuando un material de baja dimensión presenta un cambio evidente en las propiedades ópticas o electrónicas, como resultado de un confinamiento en al menos una dimensión; dicho efecto depende de cada material y se regirá por la naturaleza mecánica cuántica de los electrones y huecos. Se ha reportado con anterioridad la aparición de un hombro en la región del azul, debido a efectos de confinamiento cuántico en nanomateriales de CuS; que es resultado de la disminución de la estructura dimensional y el tamaño de las nanopartículas [13], [113], [114].

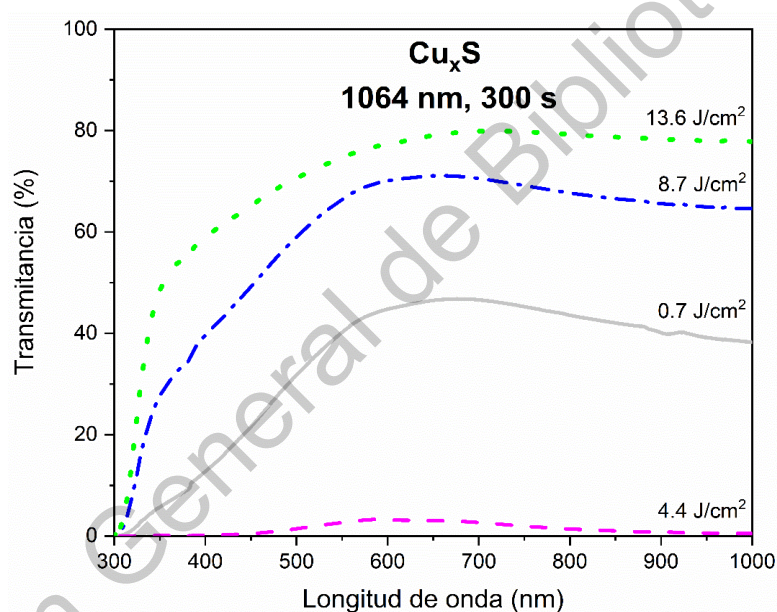


Figura 6.2-5 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm, a diferentes fluencias de láser.

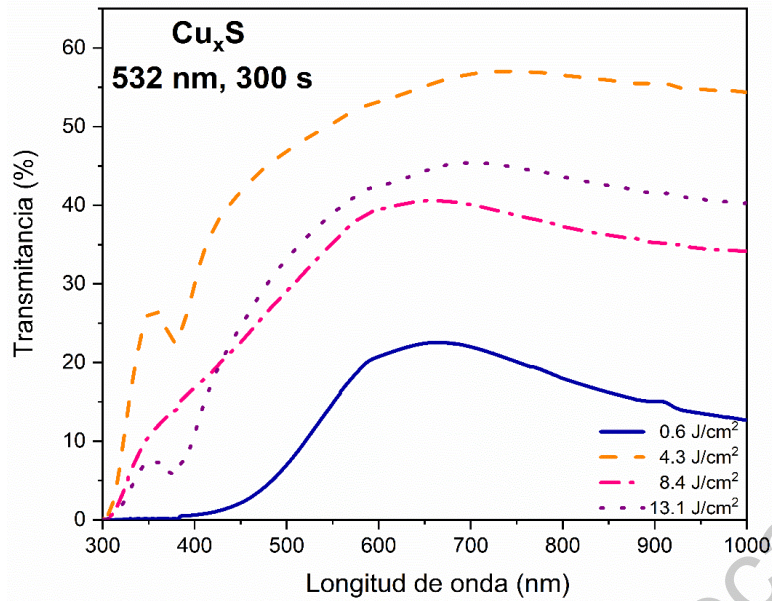


Figura 6.2-6 Espectros de transmisión óptica de películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm, a diferentes fluencias de láser.

El coeficiente de absorción fue calculado a partir de la ecuación $\alpha = \frac{1}{d} \left[\ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \right]$; donde d es el espesor de la película y $(1 - R) = A + T$ considerando que $A + T + R = 1$. Usando el coeficiente de absorción, se calculó el ancho de banda óptico (E_g) usando la relación $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2}$, donde $h\nu$ es la energía del fotón. El E_g fue estimado mediante una extrapolación de la parte lineal del gráfico de Tauc al eje de energía (x). Los valores obtenidos del ancho de banda óptico y los espesores son mostrados en la Tabla 6.2-2.

El ancho de banda varía de 2.24 a 2.74 eV, el cual es similar a valores anteriormente reportados en la literatura, específicamente para películas amorfas de CuS [111], [113], [115]; como es el caso de las películas obtenidas en este proyecto, tal y como se mostró en los difractogramas de rayos-X.

Como se observa en la tabla, el espesor obtenido no presenta algún comportamiento en específico; el mayor espesor obtenido es para la muestra obtenida a 4.4 J/cm^2 y 1064 nm, misma que presentó la menor transmitancia óptica. Es bien sabido que, las propiedades ópticas de un semiconductor, depende de la cristalinidad y esta muestra en específico mostró una alta cristalinidad, tal como se mostró en los difractogramas de rayos-X y espectros Raman.

El menor ancho de banda obtenido (2.24 eV) corresponde a la muestra crecida a 532 nm y 8.4 J/cm². Un incremento en el ancho de banda también podría estar relacionado con un cambio en la composición o estequiometría del material [111], [113].

Tal como se observa en la tabla, la variación en el ancho de banda podría deberse a la existencia de múltiples fases cristalinas en las muestras.

Tabla 6.2-2 Estimación de ancho de banda óptico, determinado a partir del gráfico de T_{auc} y espesores de las películas de sulfuro de cobre obtenidas por PLD a dos longitudes de onda

Longitud de onda (nm)	Fluencia (J/cm²)	Espesor (nm)	E_g (eV)
1064	0.7	829	2.74
	4.4	1094	2.29
	8.7	124	2.62
	13.6	64	2.44
532	0.6	257	2.51
	4.3	135	2.33
	8.4	303	2.24
	13.1	158	2.66

6.2.2 Películas de cobre-indio-azufre (CuInS₂)

Las condiciones iniciales de crecimiento, consisten en un tiempo de crecimiento de 600 s; distancia del blanco al sustrato de 4.5 cm; dos longitudes de onda en el láser de incidencia: 1064 y 532 nm. Se probaron tres valores de estequiometría en la mezcla, variando la composición de CuS y In₂S₃, tal como se muestra en la tabla 6.2-3.

Tabla 6.2-3 Condiciones iniciales de crecimiento de películas de CuInS a dos longitudes de onda y diferentes estequiometrías

Tiempo de depósito (s)	Longitud de onda (nm)	Fluencia (J/cm ²)	Estequiometría
600	1064	0.7	Cu _{0.7} In _{0.6} S _{1.6}
			Cu _{0.5} InS ₂
			Cu _{0.3} In _{1.4} S _{2.4}
	532	0.6	Cu _{0.7} In _{0.6} S _{1.6}
			Cu _{0.5} InS ₂
			Cu _{0.3} In _{1.4} S _{2.4}

6.2.2.1 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X de las películas de Cu-In-S obtenidas por PLD, se muestran en la Figura 6.2-7 para una longitud de 1064 nm y en la Figura 6.2-8 para una longitud de onda de 532 nm para las distintas estequiometrías.

En los patrones de difracción para las películas obtenidas a 1064 nm (Figura 6.2-7), se observan dos reflexiones de Bragg situadas en 2θ en 27.87° y 46.23° correspondientes a los planos de difracción (112) y (204), respectivamente; ambas reflexiones pertenecen a la fase cristalina (CuInS₂) del compuesto ternario (PDF No. 27-0159) [116].

Como se puede apreciar en los patrones de difracción, la intensidad de ambos picos es muy baja indicativo de un ordenamiento de corto alcance, por lo tanto, una baja cristalinidad en las películas. A pesar que los picos de difracción son anchos y poco definidos, se muestra una tendencia de crecimiento

preferencial en el plano (112); el mismo comportamiento ha sido reportado anteriormente al crecer el material por la técnica de PLD, utilizando una longitud de onda menor ($\lambda = 248 \text{ nm}$) [117].

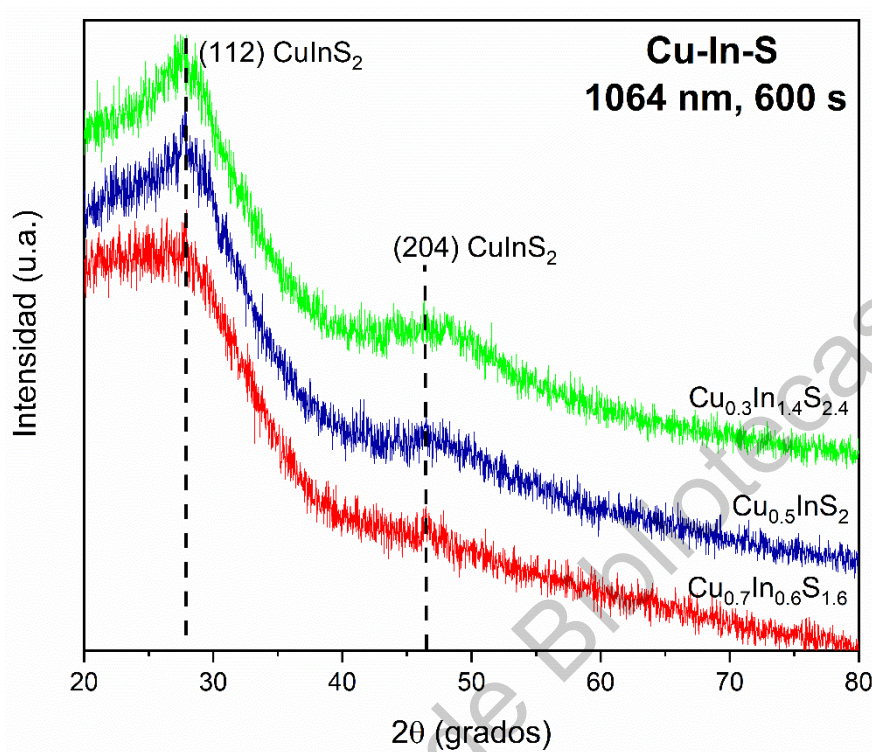


Figura 6.2-7 Patrones de difracción de Rayos-X de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.

En la Figura 6.2-8 se muestran los patrones de difracción de las películas obtenidas a 532 nm, las cuales presentan una reflexión de Bragg en $2\theta = 27.87^\circ$ correspondiente al plano de difracción (112) de la fase cristalina (CuInS_2) (PDF No. 27-0159).

Al realizar un cambio de longitud de onda incidente, se observa una disminución en la intensidad y número de reflexiones. El cambio a longitudes de onda más bajas favorece un ordenamiento de corto alcance en las películas.

En el proceso de depósito de películas por ablación láser, existen procesos fuera de equilibrio debido a las altas energías involucradas. La movilidad en la superficie se puede reducir drásticamente cuando a un sustrato con baja energía llegan partículas altamente energéticas, esta reducción se ve reflejada en la baja cristalinidad de las películas [118].

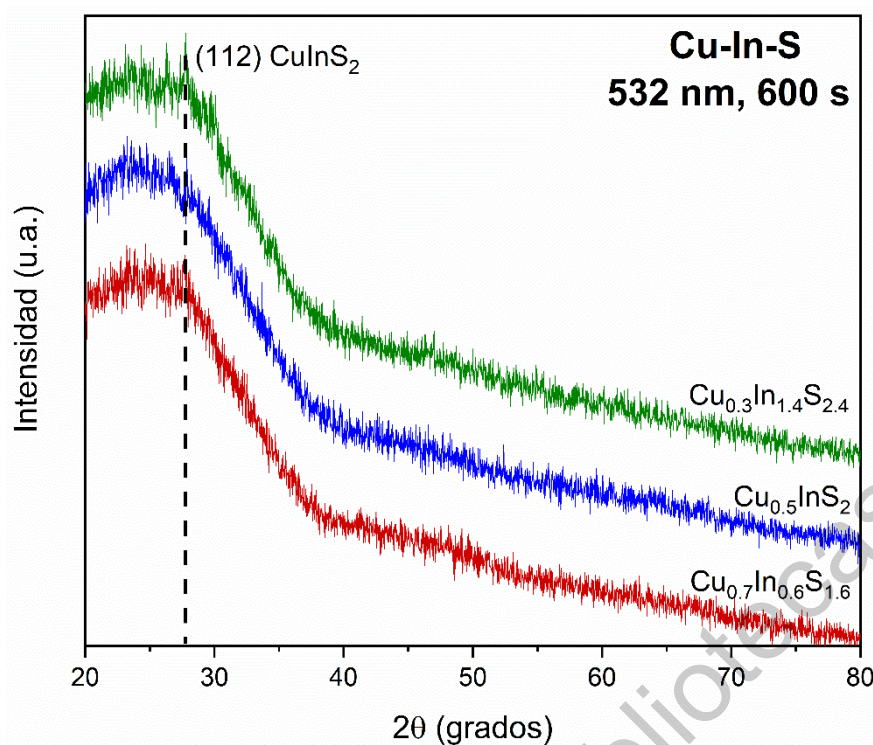


Figura 6.2-8 Patrones de difracción de Rayos-X de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.

6.2.2.2 Espectroscopia Raman

En las Figuras 6.2-9 y 6.2-10 se muestran los espectros Raman para las películas de CuInS obtenidas por PLD, para las dos longitudes de onda de trabajo (1064 y 532 nm) con distintas estequiometrías.

En la Figura 6.2-9a se presentan los espectros Raman para las películas de Cu-In-S crecidas mediante ablación láser con una longitud de onda de 1064 nm, para las tres estequiometrías iniciales: se presentan cuatro modos vibracionales representativos del compuesto ternario de interés (CuInS_2) en 235, 296, 336 y 356 cm^{-1} ; obtenidos mediante una deconvolución para la estequiometría $\text{Cu}_{0.5}\text{InS}_2$ (Figura 6.2-9b).

La banda alrededor de 240 cm^{-1} corresponde a los modos E_{TO}^3 , B_{TO}^2 ; en 290 cm^{-1} se localiza el modo A_1 orden CH perteneciente al grupo espacial (I42d); alrededor de 338 cm^{-1} , se observa el modo E_{LO}^1 de la estructura de la calcopirita y en 356 cm^{-1} se encuentra en modo B_{LO}^1 del orden CH [116], [119], [120].

Existen tres posibles fases metaestables del compuesto CIS; la fase ordenada de Cu-Pt (CP), la fase ordenada de Cu-Au (CA) y la fase de calcopirita (CH) [119].

El modo de baja frecuencia a 340 cm^{-1} , está relacionado con una película deficiente de cobre; todos los modos vibracionales pertenecen al ordenamiento de la estructura de la calcopirita (CH). Los modos vibracionales forman en conjunto un hombro ancho de baja intensidad, lo cual es indicativo de baja cristalinidad en el material, tal como lo indicaron los difractogramas de rayos-X; a medida que disminuye la composición de cobre, los modos se definen más y la intensidad aumenta.

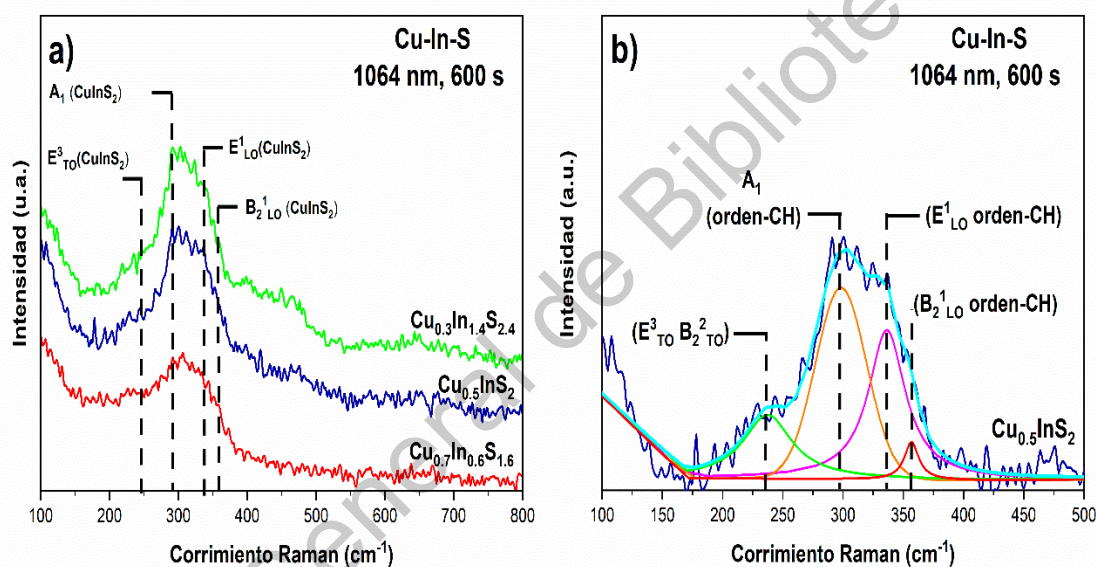


Figura 6.2-9 Espectros Raman de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, a) con diferentes composiciones de Cu:In; b) deconvolución de la película con estequiometría $\text{Cu}_{0.5}\text{InS}_2$.

Los espectros Raman para las películas de Cu-In-S obtenidas mediante ablación láser con una longitud de onda de 532 nm, para las tres estequiometrías iniciales, se presentan en la Figura 6.2-10a.

Mediante una deconvolución realizada a la muestra $\text{Cu}_{0.5}\text{InS}_2$, se pudieron observar tres modos vibracionales representativos del compuesto ternario calcopirita (CuInS_2); en 240 , 292 y 334 cm^{-1} (Figura 6.2-10b). El modo vibracional alrededor de 240 cm^{-1} corresponde a los modos E^3TO , B_2^2TO ; el modo A_1 con

orden CH perteneciente al grupo espacial (I42d) se localiza en 290 cm^{-1} ; alrededor de 338 cm^{-1} , se observa el modo E_{LO}^1 de la estructura de la calcopirita [116], [119], [120].

Al igual que para la longitud de 1064 nm , los modos vibracionales son poco definidos y de baja intensidad; tal como lo indicaron los difractogramas de rayos-X, las películas presentan cristalinidad con orden de bajo alcance.

La obtención de compuestos calcopirita con una alta cristalinidad, ha sido posible debido a los tratamientos post-crecimiento o la aplicación de temperatura sobre el sustrato durante el proceso de crecimiento [118], [121]; dichas técnicas no son viables en el presente proyecto debido a la naturaleza del sustrato utilizado.

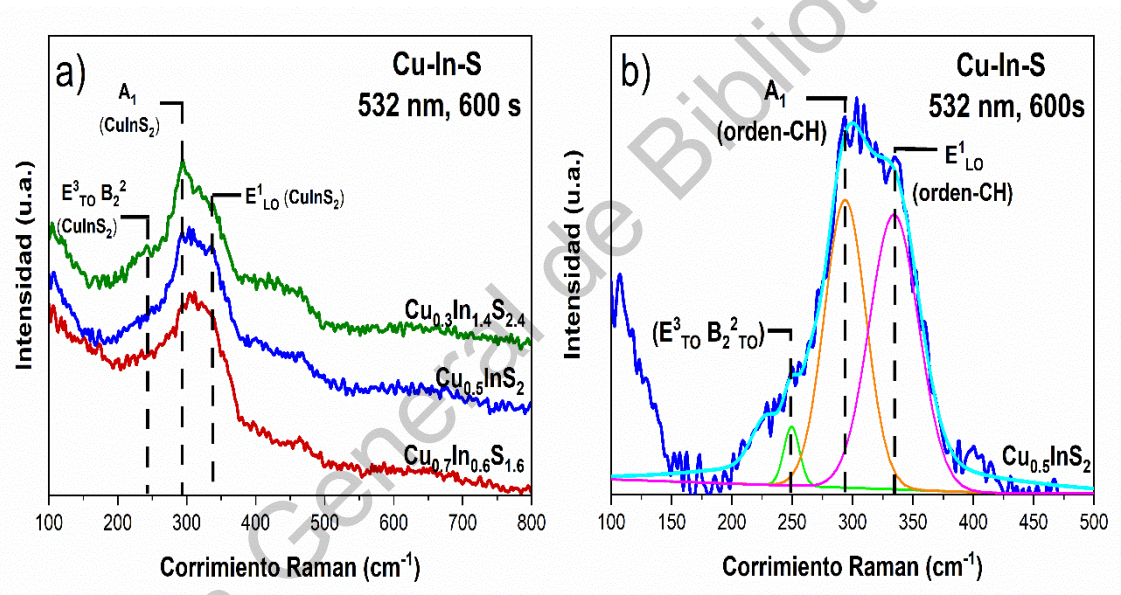


Figura 6.2-10 Espectros Raman de películas de cobre, indio, azufre; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos , con diferentes composiciones de $\text{Cu}:\text{In}$.

6.2.2.3 Espectroscopia $Uv-Vis$

Los espectros de transmisión óptica para las películas de CuInS obtenidas por PLD, para las dos longitudes de onda de trabajo (1064 nm y 532 nm) con distintas estequiometrías, se muestran en las Figuras 6.2-11 y 6.2-12, respectivamente.

En la Figura 6.2-11 se tienen los espectros de transmisión óptica para las películas de CuInS, en la región del espectro electromagnético de 300 – 1000 nm, para muestras crecidas a 1064 nm. La transmitancia óptica presenta valores entre 2 y 17% y aumenta cuando la concentración de cobre disminuye; la mayor absorbancia (<5%) en el intervalo del espectro visible (400–700 nm) corresponde a la muestra $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.6}\text{S}_{1.6}$.

Una transmitancia baja es atribuida a películas ricas en Cu [122]; lo cual tiene concordancia con lo presentado en los espectros de transmisión.

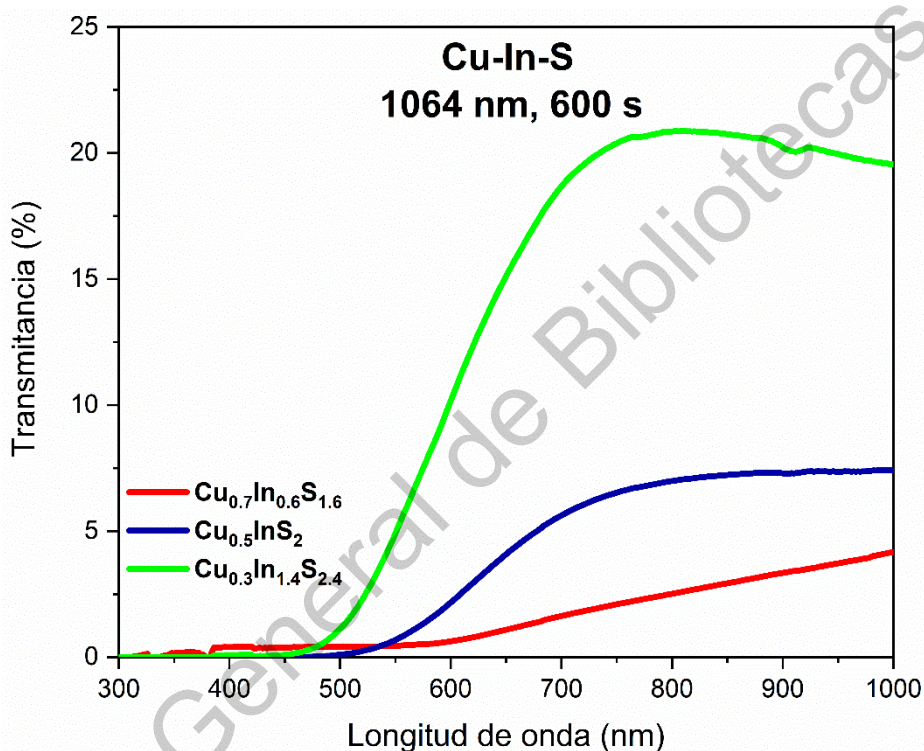


Figura 6.2-11 Espectros de transmisión óptica de películas de cobre, indio, disulfuro; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 1064 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.

Para las películas obtenidas a 532 nm (Figura 6.2-12), la muestra $\text{Cu}_{0.3}\text{In}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ presenta la mayor absorción de luz en el rango visible, contrario a lo que se obtuvo para una longitud de onda mayor.

La transmitancia óptica tiene una gran influencia de la composición de los materiales precursores. Al no existir un incremento pronunciado en el borde de absorción, indica la falta de calidad en la cristalinidad del material [122]; aunado

al aumento en la transmitancia de las películas de Cu-In-S, que promueve el uso de longitudes menores.

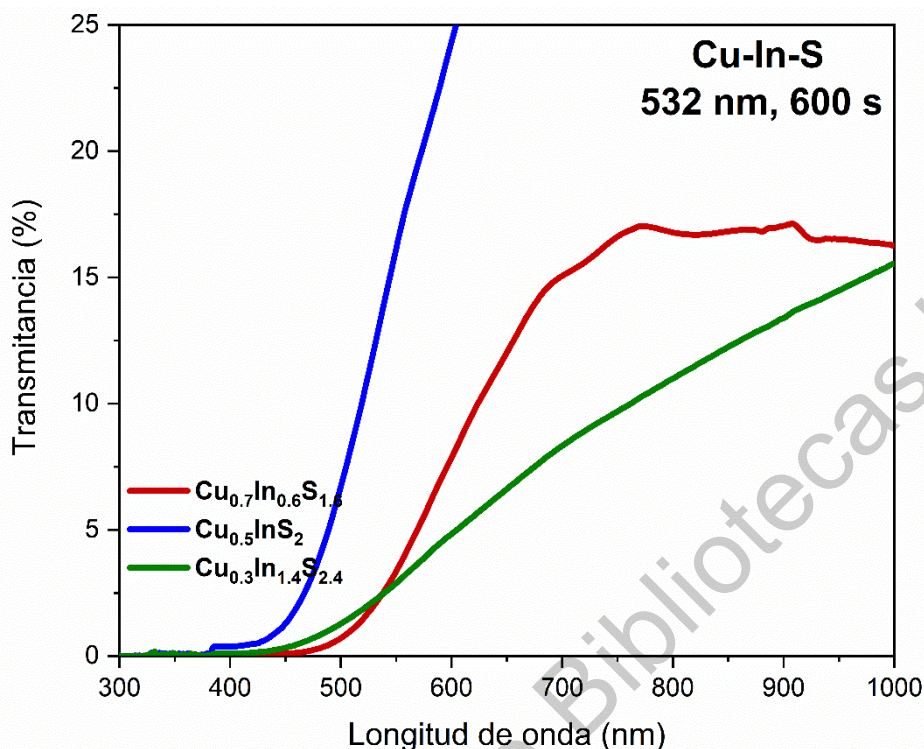


Figura 6.2-12 Espectros de transmisión óptica de películas de cobre, indio, disulfuro; obtenidas por PLD con una longitud de onda de 532 nm y 600 segundos, con diferentes composiciones de Cu:In.

El ancho de banda óptico de las películas del compuesto ternario CuInS_2 , fue calculado usando la relación dada por $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$, donde α es el coeficiente de absorción que está en función de la transmitancia; $h\nu$ es la energía del fotón; B es una constante dependiente de la probabilidad de transición. El ancho de banda óptico fue determinado mediante una extrapolación lineal de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ en el eje x.

Los valores obtenidos del ancho de banda óptico y los espesores son mostrados en la Tabla 6.2-4.

El ancho de banda aumenta cuando la concentración de cobre disminuye; siendo $\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.6}\text{S}_{1.6}$ la película con el menor ancho de banda para ambas longitudes. Las desviaciones en el ancho de banda se deben probablemente a

las imperfecciones en la cristalinidad, defectos de estado o el corrimiento en el borde de absorción [122].

Tabla 6.2-4 Estimación de ancho de banda óptico, determinado a partir del gráfico de T_{auc} y espesores de las películas de $CuInS$, obtenidas por PLD a dos longitudes de onda y diferentes estequiometrías

Longitud de onda (nm)	Estequiometría	Espesor (nm)	E_g (eV)
1064	$Cu_{0.7}In_{0.6}S_{1.6}$	1829	1.54
	$Cu_{0.5}InS_2$	1517	1.79
	$Cu_{0.3}In_{1.4}S_{2.4}$	1985	2.19
532	$Cu_{0.7}In_{0.6}S_{1.6}$	1168	1.73
	$Cu_{0.5}InS_2$	1032	2.25
	$Cu_{0.3}In_{1.4}S_{2.4}$	864	2.08

Dirección General de Bibliotecas UAQ

6.3 Heteroestructura n-In₂S₃/p-CuS sobre sustratos de PET/ITO

La heteroestructura que se presenta a continuación fue desarrollada escogiendo parámetros óptimos de crecimiento. Para el semiconductor tipo-n se utilizó una película de sulfuro de indio impurificada con boro en una concentración de 0.3% atómico crecidas a 60 °C y 180 minutos. Para el semiconductor tipo-p se utilizó una película de sulfuro de cobre

6.3.1 Difracción de Rayos-X

El patrón de difracción de rayos-X de la heteroestructura n-In₂S₃/p-CuS obtenida por las técnicas de baño químico y ablación por láser pulsado sobre sustratos de PET/ITO, se muestra en la Figura 6.3-1.

En la Figura 6.3-1a, se observan dos reflexiones de Bragg situadas en 2θ en 23.27° y 25.85° correspondientes a los planos de difracción (116) y (204), respectivamente; ambas reflexiones pertenecen al sulfuro de indio (PDF No. 25-0390) [77], [99].

Adicional a estas dos reflexiones que son bien definidas e intensas, se presenta un pico ancho en forma de hombro entre 10 y 20 °; el cual a través de una deconvolución mostró 4 reflexiones más que pudieran estar presentes (Figura 6.3-1b). Dichas reflexiones están situadas en $2\theta = 11.90, 13.03, 14.18$ y 15.40 °. Los picos situados en 11.90 y 14.18 ° están relacionados a los planos (101) y (103) del In₂S₃ en su fase tetragonal (PDF No. 25-0390) [123].

En 13.03 ° se observa un pico correspondiente a sulfuro de cobre en su fase calcocita (Cu₂S) con estructura monoclinica (PDF No. 33-0490); y finalmente la reflexión de Bragg en 15.40 °, se relaciona con azufre elemental (PDF No. 08-0247).

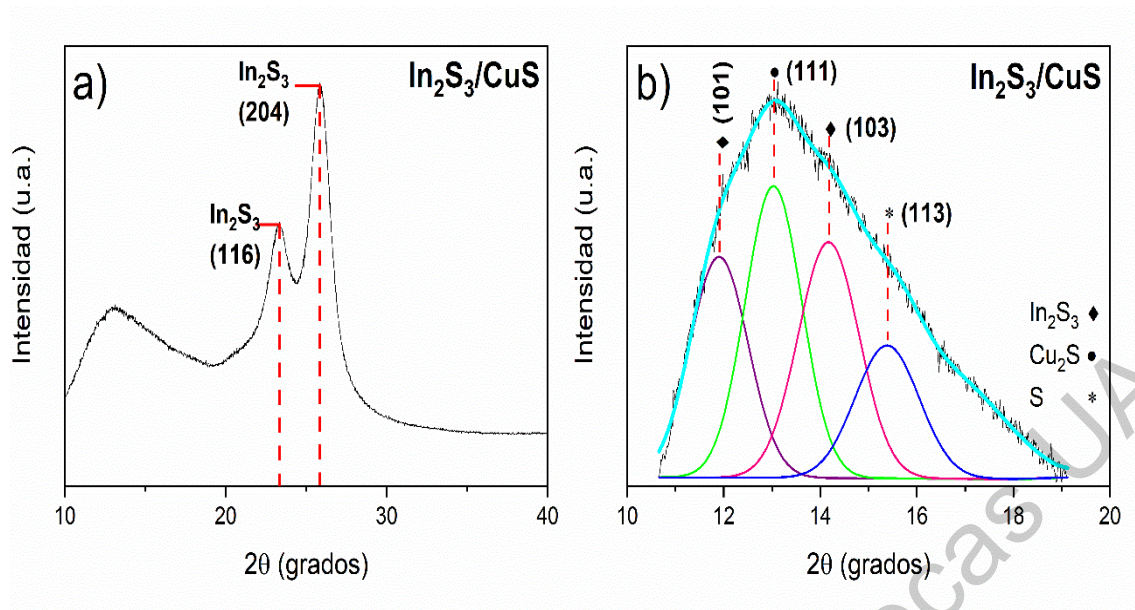


Figura 6.3-1 Patrón de difracción de Rayos-X de la heteroestructura $n\text{-In}_2\text{S}_3/p\text{-CuS}$ obtenida por las técnicas de CBD y PLD sobre sustratos de PET/ITO.

6.3.2 Espectroscopia Raman

En la Figura 6.3-2 se presentan espectros Raman para la heteroestructura $n\text{-In}_2\text{S}_3/p\text{-CuS}$ obtenida por las técnicas de baño químico y ablación por láser pulsado sobre sustratos de PET/ITO. Se realizaron mediciones en distintas zonas de la muestra, comprobando que se tiene homogeneidad al obtener los mismos modos en ambas mediciones.

Se presentan tres modos estrechos y definidos en 466 , 629 y 854 cm^{-1} , y un modo adicional de menor intensidad situado en 698 cm^{-1} . El primer modo (466 cm^{-1}), pertenece a una vibración del tipo $\nu\text{ S-S}$ del CuS [109]; la señal en 629 cm^{-1} está relacionada con un modo vibracional In-O del In_2O_3 con estructura cúbica [124]; y los modos ubicados en 698 y 854 cm^{-1} son atribuidas al tereftalato de polietileno (PET) [125].

En los espectros Raman se observa un modo de la capa absorbente correspondiente al CuS y los modos restantes podrían ser atribuidos al sustrato (PET/ITO); sin embargo, mediante los patrones de difracción de rayos-X, se puede corroborar que también está presente la película de In_2S_3 .

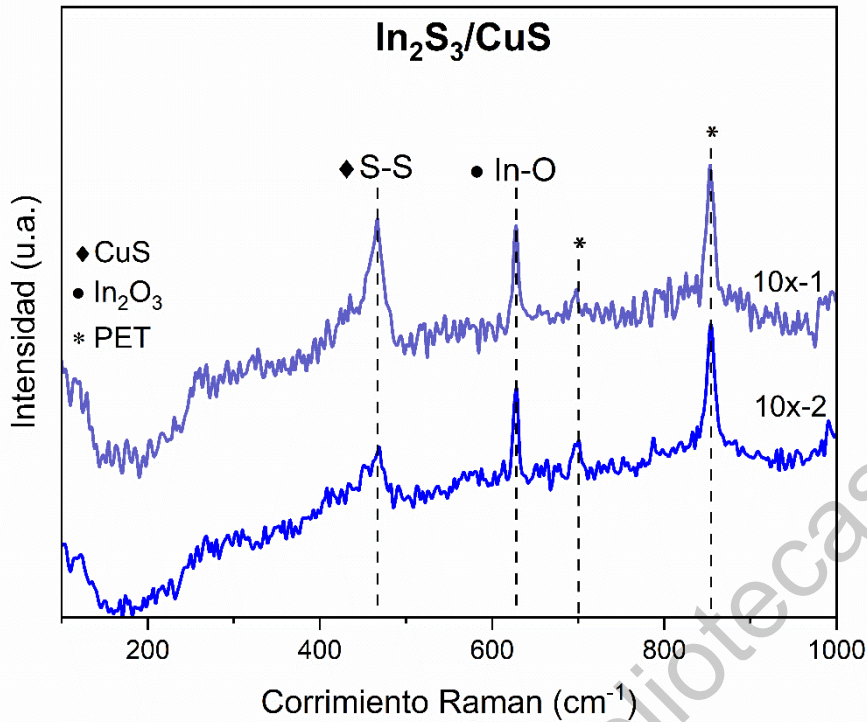


Figura 6.3-2 Espectros Raman de la heteroestructura $n\text{-In}_2\text{S}_3/p\text{-CuS}$ obtenida por las técnicas de CBD y PLD sobre sustratos de PET/ITO; medidas en distintas zonas de la muestra.

6.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Mediante Microscopía Electrónica de Barrido, en la Figura 6.3-3, se presentan micrografías de la heteroestructura $n\text{-In}_2\text{S}_3/p\text{-CuS}$ obtenida por las técnicas de baño químico y ablación por láser pulsado sobre sustratos de PET/ITO.

En la Figura 6.3-3a, se especifican las dos películas que conforman la heteroestructura depositada sobre el sustrato flexible; también se puede apreciar el espesor de cada una de las películas, notando que la capa de sulfuro de indio es más delgada y uniforme que la de sulfuro de cobre.

En la Figura 6.3-3b se presenta un acercamiento a la película absorbente de la heteroestructura, en donde se puede ver con mayor detalle la morfología. Presenta una superficie rugosa formada por pequeños núcleos de CuS, que a su vez van formando islas más grandes con una tendencia a formar un patrón de cuasicapas, comportamiento que ha sido reportado con anterioridad para el material [13], [15], [126].

En la última micrografía (Figura 6.3-c), se observa el corte transversal de la película desde un ángulo distinto a la primera imagen.

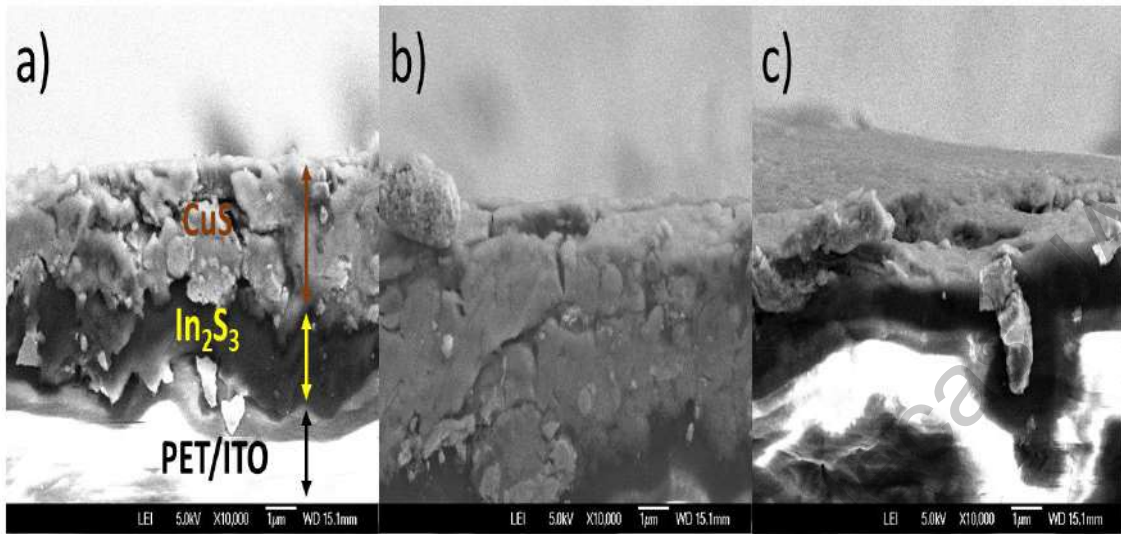


Figura 6.3-3 Micrografías SEM de la heteroestructura n-In₂S₃/p-CuS; a) películas que conforman la heteroestructura, b) película de CuS, c) corte transversal

7. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas semiconductoras de In_2S_3 impurificadas con aluminio, boro y galio, sobre sustratos flexibles por la técnica de baño químico eligiendo temperaturas de 60 y 70 °C, y tiempos de crecimiento de 120, 150 y 180 minutos como condiciones iniciales de crecimiento. Se realizó caracterización, estructural óptica y eléctrica de las películas impurificadas, fijando una temperatura de crecimiento de 60 °C, tiempo de 180 minutos y una concentración de solución acomplejante de 0.1 M; condiciones a las cuales se obtuvo una mayor la cristalinidad del material, incremento en los anchos de banda y los valores más bajos de resistividad.

El análisis mediante espectroscopia Raman permitió determinar que la impurificación con Al y B incrementan la calidad cristalina de las películas de In_2S_3 . La transmitancia promedio de las películas se mantuvo entre 55 y 60% en el intervalo visible del espectro electromagnético. El mayor ancho de banda obtenido fue para la película impurificada con Al a 0.1% atómico, con un valor de 2.95 eV. El valor de la resistividad de las películas impurificadas se mantuvo en el orden de $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ y concentración de portadores con órdenes entre 10^{17} y 10^{18} cm^{-3} .

Se evaluó el efecto final que tiene la impurificación en las películas de sulfuro de indio sobre las propiedades estructurales y ópticas y eléctricas; determinando que, al obtener una película con una superficie de mayor homogeneidad, el boro es un gran candidato para impurificar las películas de sulfuro de indio y utilizarlas en la elaboración de la heteroestructura flexible.

Se obtuvieron películas de sulfuro de cobre por la técnica de ablación por láser pulsado variando la longitud de onda incidente. Se determinaron las propiedades estructurales y ópticas mediante difracción de Rayos-X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis. La muestra obtenida a 1064 nm y 4.4 J/cm² presenta una alta cristalinidad y la mayor absorbancia óptica en la región visible del espectro magnético (<10%); que a su vez corresponde con el valor de espesor más alto y un ancho de banda de 2.29 eV, muy cercano a lo reportado para el material. Las condiciones anteriores, son las óptimas para

elegir la película como capa absorbente para su aplicación en la heteroestructura fotovoltaica.

Se obtuvieron películas de cobre, indio, disulfuro por la técnica de ablación por láser pulsado a dos longitudes de onda distintas, variando la estequiometría del compuesto. Difracción de rayos-X y espectroscopía Raman muestran películas del compuesto ternario con la fase de interés (CuInS_2) con un ordenamiento de corto alcance y por lo tanto una baja cristalinidad en las películas.

Se obtuvo una heteroestructura del tipo n-p con la configuración PET/ITO/ In_2S_3 /CuS con base en las condiciones óptimas de crecimiento; evaluando sus propiedades estructurales a través de la espectroscopía Raman y la morfología se analizó usando microscopía electrónica de barrido.

8. TRABAJOS FUTUROS

Con la finalidad de obtener mediciones de V-I, se pueden realizar las siguientes mejoras en el proyecto:

Realizar tratamientos térmicos a la heteroestructura a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y por tiempos prolongados para mejorar las propiedades de las películas que la conforman.

Para el compuesto ternario, la variación de la fluencia podría permitir obtener la fase de interés con una alta cristalinidad.

Realizar una heteroestructura en donde se coloque una película con conductividad de tipo-n sin realizar impurificación al material.

Depositar la heteroestructura sobre sustratos de Kapton, cambiando la configuración a una de tipo p-n; para poder llevar a cabo tratamientos térmicos a mayor temperatura.

9. REFERENCIAS

- [1] I. Bostan, A. Gheorghe, V. Dulgheru, I. Sobor, V. Bostan, and A. Sochirean, *Resilient Energy Systems - Renewables: wind, solar, hydro*. New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2004.
- [2] A. Labouret and V. Michel, *Solar Photovoltaic Energy*. London, UK: The Institution of Engineering and Technology, 2009.
- [3] I. M. Dharmadasa, *Advance in Thin-Film Solar Cell*. Taylor & Francis Group, 2012.
- [4] J. C. I. Stuart, *Materials Challenges - Inorganic Photovoltaic Solar Energy*, vol. 32. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2015.
- [5] S. Krishna, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*, Second Edi. Oxford, United Kingdom: Elsevier, 2001.
- [6] L. a Kosyachenko, *Solar Cells - Thin-Film Technologies*. 2011.
- [7] J. Poortmans and V. Arkhipov, *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*. Leuven, Belgium: John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- [8] J. M. Albella, *LÁMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS Preparación, Propiedades y Aplicaciones*. España: CSIC-CSIC, 2003.
- [9] D. R. Askeland and P. P. Phulé, *CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES*, Cuarta Edi. México, D.F.: International Thomson Editores, S.A., 2004.
- [10] R. Enderlein and N. J. M. Horing, *FUNDAMENTALS OF SEMICONDUCTOR PHYSICS AND DEVICES*, vol. 53, no. 9. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1997.
- [11] P. Kosoljitzkul, P. Rakkroekong, and P. Vas-Umnuay, "Parameter-controllable microchannel reactor for enhanced deposition of copper sulfide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 646, no. July 2017, pp. 150–157, 2018.
- [12] F. A. Sabah, N. M. Ahmed, Z. Hassan, and H. S. Rasheed, "Effect of

- Annealing on the Electrical Properties of Cu_xS Thin Films,” *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 15–20, 2016.
- [13] S. H. Chaki, J. P. Tailor, and M. P. Deshpande, “Covellite CuS - Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, no. 1, pp. 577–585, 2014.
- [14] S. Conejeros, I. D. P. R. Moreira, P. Alemany, and E. Canadell, “Nature of holes, oxidation states, and hypervalency in covellite (cus),” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 23, pp. 12402–12406, 2014.
- [15] Y. Li, L. Zhang, J. C. Yu, and S. H. Yu, “Facet effect of copper(I) sulfide nanocrystals on photoelectrochemical properties,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 585–591, 2012.
- [16] H. Grijalva, M. Inoue, S. Boggavarapu, and P. Calvert, “Amorphous and crystalline copper sulfides, CuS ,” *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 7, pp. 1157–1160, 1996.
- [17] J. L. SHAY and J. H. WERNICK, *CHAPTER 1 - INTRODUCTION BT - Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, vol. 7. Oxford, United Kingdom: Pergamon Press Ltd., 1975.
- [18] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, and I. Luck, “ CuInS_2 based thin film photovoltaics,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 777–784, 2004.
- [19] R. H. Bube, *Photovoltaic Material*, vol. 1. London: Imperial College Press, 1998.
- [20] R. Kumaresan, M. Ichimura, N. Sato, and P. Ramasamy, “Application of novel photochemical deposition technique for the deposition of indium sulfide,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 96, no. v, pp. 37–42, 2002.
- [21] N. Barreau, “Indium sulfide and relatives in the world of photovoltaics,” *Sol. Energy*, vol. 83, no. 3, pp. 363–371, 2009.
- [22] Z. Gao, J. Liu, and H. Wang, “Investigation on growth of In_2S_3 thin films by chemical bath deposition,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 15, no. 2,

pp. 187–193, 2012.

- [23] S. Lugo-Loredo *et al.*, “Indium sulfide thin films as window layer in chemically deposited solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 110–113, 2014.
- [24] U. Schwarz-Schampera and P. M. Herzig, *Indium: geology, mineralogy and economics*. New York: Springer-Verlag, 2002.
- [25] D. Bauer, D. Diamond, J. Li, D. Sandalow, P. Telleen, and B. Wanner, “Critical Materials Strategy.” U.S. Department of Energy, New York, pp. 1–171, 2010.
- [26] S. Thierno, H. Bouchaib, M. Bernabe, M. Mollar, L. Larbi, and F. Mounir, “Elaboration and characterization of In_2S_3 thin films by spray pyrolysis with [S]/[In]=3 ratio,” in *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 2013.
- [27] V. Avrutin, N. Izyumskaya, and H. Morko, “Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 49, no. 4, pp. 337–364, 2011.
- [28] V. I. Fistul, *Impurities in Semiconductors: Solubility, Migration, and Interactions*. United States of America: CRC Press LLC, 2004.
- [29] M. D. McCluskey and E. E. Haller, *Dopants and defects in semiconductors*. United States of America: Taylor & Francis Group, 2012.
- [30] W. Lambrecht, *Dopants and Defects in Semiconductors*, vol. 15, no. 7–8. 2012.
- [31] D. A. Drabold and S. K. Estreicher, “Theory of Defects in Semiconductors,” in *Topics in Applied Physics*, vol. 111, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008, p. 264.
- [32] K. Wasa, M. Kitabatake, and A. Hideaki, *THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY, Sputtering of Compound Materials*, vol. 53, no. 9. New York: William Andrew, Inc., 2004.
- [33] M. Pagliaro, R. Ciriminna, and G. Palmisano, “Flexible solar cells.,”

ChemSusChem, vol. 1, no. 11, pp. 880–891, 2008.

- [34] M. Imran, R. Ahmad, N. Afzal, M. Rafique, M. Akram Raza, and Z. Khaliq, “Structural, optical and electrical characteristics of silver ions irradiated ZnO film on flexible substrate,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 144, p. 106586, 2020.
- [35] J. A. Carta-González, R. Calero-Pérez, A. Colmenar Santos, and M. A. Castro-Gil, *Centrales de energías renovables: Generación eléctrica con energías renovables*. Madrid, España: Pearson Educación, 2009.
- [36] S. Rasool *et al.*, “Annealing and plasma treatment effect on structural, morphological and topographical properties of evaporated β -In₂S₃ films,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, 2020.
- [37] Y. X. Chen, A. Yamamoto, and T. Takeuchi, “Doping effects of Mg for In on the thermoelectric properties of β -In₂S₃ bulk samples,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 1631–1636, 2017.
- [38] B. Tiss *et al.*, “Electrical transport of sprayed In₂S₃:Ag thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 114, no. March, pp. 2–11, 2020.
- [39] M. Toumi, N. Bouguila, R. Souissi, B. Tiss, M. Kraini, and S. Alaya, “Impact of chlorine doping on structural, optical and photoconductive properties of sprayed In₂S₃ thin layers,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 217, no. April, p. 164896, 2020.
- [40] W. Tang and D. C. Cameron, “Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process,” *Thin Solid Films*, vol. 238, no. 1, pp. 83–87, 1994.
- [41] S. A. Zahra, “EFFECT OF GRAIN SIZE ON THE ELECTRICAL CONDUCTION MECHANISM FOR ALUMINUM DOPED CdS THIN FILMS,” *J. Electron Devices*, vol. 17, pp. 1494–1499, 2013.
- [42] J. H. Lee, J. S. Yi, K. J. Yang, J. H. Park, and R. D. Oh, “Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 431–432, no. 03, pp. 344–348, 2003.
- [43] C. X. Xu, X. W. Sun, and B. J. Chen, “Field emission from gallium-doped

- zinc oxide nanofiber array,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 9, pp. 1540–1542, 2004.
- [44] H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S. Park, and A. Schulte, “Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 7, pp. 4129–4134, 2009.
- [45] G. R. Gopinath, R. W. Miles, and K. T. R. Reddy, “Influence of Bath Temperature on the Properties of In_2S_3 Films Grown by Chemical Bath Deposition,” *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 399–406, 2013.
- [46] L. Isac, C. Cazan, A. Enesca, and L. Andronic, “Copper Sulfide Based Heterojunctions as Photocatalysts for Dyes Photodegradation,” *Front. Chem.*, vol. 7, no. October, pp. 1–9, 2019.
- [47] N. Schneider, D. Lincot, and F. Donsanti, “Atomic layer deposition of copper sulfide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 600, pp. 103–108, 2016.
- [48] T. Todorov, J. Carda, P. Escribano, A. Grimm, J. Klaer, and R. Klenk, “Electro deposited In_2S_3 buffer layers for CuInS_2 solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 10, pp. 1274–1278, 2008.
- [49] B. Asenjo, A. M. Chaparro, M. T. Gutierrez, J. Herrero, and J. Klaer, “Influence of In_2S_3 film properties on the behavior of $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ type solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 647–656, 2005.
- [50] M. S. Sreejith, D. R. Deepu, C. Sudhakartha, K. Rajeevkumar, and K. P. Vijayakumar, “Improvement of sprayed $\text{CuZnS}/\text{In}_2\text{S}_3$ solar cell efficiency by making multiple band gap nature more prominent,” *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 8, no. 2, 2016.
- [51] F. Kessler and D. Rudmann, “Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules,” *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 685–695, 2004.
- [52] J. Ramanujam *et al.*, “Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 110, p. 100619, 2020.
- [53] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. New York, New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.

- [54] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O. S. Joo, and C. D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 2, pp. 117–161, 2011.
- [55] P. O. Brien and J. Mcaleese, "Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS," *J. Mater. Chem.*, vol. 8, no. 11, pp. 2309–2314, 1998.
- [56] B. A. Ezekoye, P. O. Offor, V. A. Ezekoye, and F. I. Ezema, "Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films : A Review," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 2, no. 8, pp. 452–456, 2013.
- [57] P. E. Rodríguez Hernández, "Crecimiento de películas de sulfuro de indio por la técnica de baño químico para aplicaciones fotovoltaicas flexibles." Mexico, p. 92, 2016.
- [58] R. Eason, *PULSED LASER DEPOSITION OF THIN FILMS: applications-led growth of functional materials*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [59] M. Stafe, N. N. Puscas, and A. Marcu, *Pulsed laser ablation of solids: basics, theory and applications*, vol. 53. New York Dordrecht London: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [60] H. Fujioka, *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, Second Edi., vol. 3. Elsevier B.V., 2015.
- [61] H.-U. Krebs *et al.*, "Pulsed Laser Deposition (PLD) -- A Versatile Thin Film Technique," *Adv. Solid State Phys.*, vol. 43, pp. 505–518, 2003.
- [62] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [63] D. R. Tobergte and S. Curtis, *INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA RAMAN*, Washington., vol. 53, no. 9. The General Secretariat of the Organization of American States, 1988.
- [64] P. Vandenabeele, *Practical Raman Spectroscopy - An Introduction*. West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2013.

- [65] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third., vol. 108, no. 2. England: Pearson Educación, 2014.
- [66] J. García-Solé, L. E. Bausá-López, and D. Jaque-García, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, vol. 6. Madrid, España: John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- [67] A. Wold and K. Dwight, *SOLID STATE CHEMISTRY: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*. Springer-Science+Business Media Dordrecht, 1993.
- [68] M. J. Hollas, *MODERN SPECTROSCOPY*, Fourth. England: John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- [69] H.-H. Perkampus, *UV-VIS spectroscopy and Its Applications*, vol. 12, no. 7. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [70] S. Ahuja and D. Diehl, *COMPREHENSIVE ANALYTICAL CHEMISTRY*. Barcelona, España: Wilson & Wilsons, 2006.
- [71] V. Kazmiruk, *Scanning Electron Microscopy*. Croatia: InTech Design, 2012.
- [72] D. B. Holt and D. C. Joy, "SEM Microcharacterization of Semiconductors," in *Techniques of Physics*, vol. III, England: Thomson Press, 1989, pp. 45–86.
- [73] D. K. Schroder, *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION Third Edition*, Third Edit. Hoboken, New Jersey: A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2006.
- [74] P. Van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy - An Introduction to Principles and Practices*. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- [75] A. J. Miling, *SURFACE CHARACTERIZATION METHODS: Principles, Techniques and Applications*. England: Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [76] E. Kärber, K. Otto, A. Katerski, A. Mere, and M. Krunks, "Raman spectroscopic study of In₂S₃ films prepared by spray pyrolysis," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, pp. 137–142, 2014.
- [77] H. Izadneshan and V. F. Gremenok, "Micro Structural Analysis of In₂S₃ Thin

- Films by Raman Spectroscopy," *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 81, no. 5, pp. 765–770, 2014.
- [78] H. Spasevska, C. C. Kitts, C. Ancora, and G. Ruani, "Optimised In_2S_3 Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [79] K. Kambas, J. Spyridelis, and M. Balkanski, "Far Infrared and Raman Optical Study of α - and β - In_2S_3 Compounds," *Phys. Status Solidi*, vol. 105, no. 1, pp. 291–296, 1981.
- [80] K. Nanda, S. Sahu, R. Soni, and S. Tripathy, "Raman spectroscopy of PbS nanocrystalline semiconductors," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 58, no. 23, pp. 15405–15407, 1998.
- [81] B. Asenjo *et al.*, "Properties of In_2S_3 thin films deposited onto ITO/glass substrates by chemical bath deposition," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 71, no. 12, pp. 1629–1633, 2010.
- [82] L. Atourki *et al.*, " In_2S_3 buffer layer prepared by chemical bath deposition," *Proc. 2014 Int. Renew. Sustain. Energy Conf. IRSEC 2014*, pp. 85–88, 2014.
- [83] T. Sall, B. Marí Soucase, M. Mollar, B. Hartitti, and M. Fahoume, "Chemical spray pyrolysis of β - In_2S_3 thin films deposited at different temperatures," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 76, pp. 100–104, 2015.
- [84] Y. Wang, W. Tang, and L. Zhang, "Crystalline Size Effects on Texture Coefficient, Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 2, pp. 175–181, 2015.
- [85] M. Dou, M. Liu, F. Wang, J. Ji, and Z. Li, "Properties of nanostructured pure β - In_2S_3 thin films prepared by sulfurization-assisted electrodeposition," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 6, pp. 5044–5052, 2016.
- [86] F. Y. Su, W. De Zhang, Y. Y. Liu, R. H. Huang, and Y. X. Yu, "Growth of porous In_2S_3 films and their photoelectrochemical properties," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 8, pp. 2321–2330, 2015.

- [87] Y. Sharma and P. Srivastava, "Electronic, optical and transport properties of α -, β - And γ -phases of spinel indium sulphide: An ab initio study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 385–394, 2012.
- [88] V. D. Novruzov, E. F. Keskenler, M. Tomakin, S. Kahraman, and O. Gorur, "Effects of ultraviolet light on B-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis method using perfume atomizer," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 318–324, 2013.
- [89] E. Muchuweni, T. S. Sathiaraj, and H. Nyakoty, "Effect of gallium doping on the structural, optical and electrical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 8, pp. 10066–10070, 2016.
- [90] K. H. Maria, P. Sultana, and M. B. Asfia, "Chemical bath deposition of aluminum doped zinc sulfide thin films using non-toxic complexing agent: Effect of aluminum doping on optical and electrical properties," *AIP Adv.*, vol. 10, no. 065315, 2020.
- [91] L. Lin, C. Wu, C. Lai, and T. Lee, "Controlled Deposition of Silver Indium Sulfide Ternary Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 13, pp. 4475–4483, 2008.
- [92] S. D. Senol, E. Ozugurlu, and L. Arda, "The effect of cobalt and boron on the structural, microstructural, and optoelectronic properties of ZnO nanoparticles," *Ceram. Int.*, 2019.
- [93] H. Gomez, A. Maldonado, M. D. L. Olvera, and D. R. Acosta, "Gallium-doped ZnO thin films deposited by chemical spray," vol. 87, pp. 107–116, 2005.
- [94] A. R. Babar, P. R. Deshamuk, R. J. Deokate, D. Haranath, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, no. 135404, 2008.
- [95] R. Bayón, C. Maffiotte, and J. Herrero, "Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films: process and XPS characterization," *Thin Solid Films*, vol. 353, no. 1, pp. 100–107, 1999.

- [96] T. T. John *et al.*, "Characterization of Spray Pyrolysed Indium Thin Films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 491–500, 2003.
- [97] X. Fu *et al.*, "Photocatalytic performance of tetragonal and cubic β - In_2S_3 for the water splitting under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no. 3–4, pp. 393–399, 2010.
- [98] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 70, no. 11, pp. 7119–7123, 1991.
- [99] M. Liu, Z. Li, J. Ji, M. Dou, and F. Wang, "Properties of nanostructured pure β - In_2S_3 thin films prepared by sulfurization-assisted electrodeposition," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 6, pp. 5044–5052, 2017.
- [100] J. R. Mohamed and L. Amalraj, "Effect of precursor concentration on physical properties of nebulized spray deposited In_2S_3 thin films," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 4, no. 3, pp. 357–366, 2016.
- [101] F. J. Willars-Rodríguez, I. R. Chávez-Urbiola, R. Ramírez-Bon, P. Vorobiev, and Y. V. Vorobiev, "Effects of aluminum doping in CdS thin films prepared by CBD and the performance on Schottky diodes TCO/CdS:Al/C," *J. Alloys Compd.*, vol. 817, p. 152740, 2020.
- [102] Y. Wang *et al.*, "One-pot synthesis and optical property of copper(I) sulfide nanodisks," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 14, pp. 6601–6608, 2010.
- [103] Y. Wu, C. Wadia, W. Ma, B. Sadtler, and A. P. Alivisatos, "Synthesis and photovoltaic application of copper(1) sulfide nanocrystals," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 8, pp. 2345–2350, 2008.
- [104] T. Hurma and S. Kose, "XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film," *Optik (Stuttg.)*, vol. 127, no. 15, pp. 6000–6006, 2016.
- [105] P. V. Quintana-Ramirez *et al.*, "Growth evolution and phase transition from chalcocite to digenite in nanocrystalline copper sulfide: Morphological, optical and electrical properties," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1542–1552, 2014.

- [106] J. I. Rhee *et al.*, "Effect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 10, no. 2, pp. 565–569, 2009.
- [107] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, and C. J. Chunnillal, "Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides," *J. Mol. Struct.*, vol. 410–411, no. 96, pp. 267–270, 1997.
- [108] Z. M. Liu, M. Z. Luo, D. S. Jiang, L. Liu, and X. L. Tong, "Effect of the laser fluence on structural and optical characterization of thin CdS films synthesized by femtosecond pulsed laser deposition," *Opt. Commun.*, vol. 270, no. 2, pp. 356–360, 2006.
- [109] G. K. Parker, R. Woods, and G. A. Hope, "Raman investigation of chalcopyrite oxidation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 318, no. 1–3, pp. 160–168, 2008.
- [110] N. A. Yeryukov *et al.*, "Synthesis and characterization of Cu_xS ($x = 1-2$) nanocrystals formed by the Langmuir-Blodgett Technique," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 40, pp. 23409–23414, 2014.
- [111] A. Cuevas, R. Romero, D. Leinen, E. A. Dalchiele, J. R. Ramos-Barrado, and F. Martin, "Effect of the stoichiometry of Cu_xS thin films on the optical and electrical properties and the solar thermal performance," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 134, pp. 199–208, 2015.
- [112] H. M. Pathan, J. D. Desai, and C. D. Lokhande, "Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu_2S) thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 202, no. 1–2, pp. 47–56, 2002.
- [113] K. Diwate *et al.*, "Chemical spray pyrolysis synthesis of covellite copper sulphide (CuS) thin films for economical counter electrode for DSSCs," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 6, pp. 4940–4947, 2018.
- [114] S. K. Maji *et al.*, "Deposition of nanocrystalline CuS thin film from a single precursor: Structural, optical and electrical properties," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 1–2, pp. 392–397, 2011.
- [115] E. Güneri and A. Kariper, "Optical properties of amorphous CuS thin films

- deposited chemically at different pH values," *J. Alloys Compd.*, vol. 516, pp. 20–26, 2012.
- [116] I. Oja *et al.*, "Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 82–86, 2005.
- [117] L. Zhang, J. Fang, M. Li, X. Shang, Y. He, and T. W. Kang, "Annealing effects on CuInS₂ thin films grown on glass substrates by using pulsed laser deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 64, no. 3, pp. 410–41, 2014.
- [118] J. G. Quiñones-Galván *et al.*, "Influence of plasma parameters and substrate temperature on the structural and optical properties of CdTe thin films deposited on glass by laser ablation," *J. Appl. Phys.*, vol. 118, no. 12, 2015.
- [119] D. Y. Lee and J. Kim, "Characterization of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 22, pp. 6537–6541, 2010.
- [120] M. Nanu, J. Schoonman, and A. Goossens, "Raman and PL study of defect-ordering in CuInS₂ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 451–452, pp. 193–197, 2004.
- [121] D. M. Zhang *et al.*, "Influence of kinetic energy and substrate temperature on thin film growth in pulsed laser deposition," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 12–13, pp. 4027–4031, 2006.
- [122] K. M. A. Hussain, J. Podder, D. K. Saha, and M. Ichimura, "Structural , electrical and optical characterization of CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 50, no. February, pp. 117–122, 2012.
- [123] F. Mesa, W. Chamorro, and M. Hurtado, "Optical and structural study of In₂S₃ thin films growth by co-evaporation and chemical bath deposition (CBD) on Cu₃BiS₃," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 38–42, 2015.
- [124] O. M. Berengue, A. D. Rodrigues, C. J. Dalmaschio, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, "Structural characterization of indium oxide nanostructures: A Raman analysis," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 4,

2010.

[125] J. Stokr, B. Schneider, D. Dosekocilova, and J. Lovy, "Conformational structure of poly (ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and n.m.r. spectra," *Polymer (Guildf)*., vol. 23, pp. 714–721, 1982.

[126] Z. Zhang and M. G. Lagally, "Atomistic processes in the early stages of thin-film growth," *Science (80-)*., vol. 276, no. 5311, pp. 377–383, 1997.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Dirección General de Bibliotecas UAQ