

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE QUÍMICA
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**“Propiedades optoelectrónicas de electrodos
transparentes tipo p para su uso en celdas solares
basadas en CdS/CdTe”**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL
GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

M. en C. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES

DIRIGIDO POR

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

CODIRIGIDO POR

Dr. JOSÉ GUADALUPE QUIÑONES GALVÁN

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2023.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales de
Información



Propiedades optoelectrónicas de electrodos
transparentes tipo p para su uso en celdas solares
basadas en CdS/CdTe

por

Karen Rodríguez Rosales

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQDCC-225926-0323-323



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

“Propiedades optoelectrónicas de electrodos transparentes tipo p para su uso en celdas solares basadas en CdS/CdTe”

Tesis

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

Presenta:

M. en C. Karen Rodríguez Rosales

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Codirigido por:

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Secretario

Firma

Dr. José Santos Cruz
Vocal

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad de Química

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

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
enero, 2023.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales.
- ❖ A Marcela Guerrero, Alejandra García y Ángel Guillén del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.
- ❖ También a la Universidad Autónoma de Querétaro a través de FOPES-UAQ 2019.

Contenido

Página

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

RESUMEN

ABSTRACT

1. Introducción	1
1.1. Semiconductores transparentes	3
1.1.1. Estructura electrónica en los óxidos	4
1.2. Semiconductores transparentes tipo <i>p</i>	7
1.3. Propiedades asociadas a los semiconductores transparentes tipo <i>p</i>	8
1.3.1. Estructura de banda e impurificación.....	8
1.3.2. Transporte	10
1.3.3. Propiedades ópticas	11
1.4. Factor de mérito.....	14
1.5. Semiconductores transparentes a base de oxicalcogenuros.....	15
1.5.1. Semiconductores transparentes tipo <i>p</i> a base de BiCuOCh y LaCuOCh (Ch = S, Se).....	17
1.6. Justificación del problema.....	20
2. Hipótesis.....	22
3. Objetivos	23
3.1. Objetivo General.....	23
3.2. Objetivos específicos	23
4. Metodología.....	24
4.1. Métodos	24
4.1.1. Reacción por estado sólido.....	24
4.1.1.1. Fabricación de blancos cerámicos de LaCuOS y LaCuOSe mediante reacción en estado sólido	25
4.1.1.1.1. Impurificación de blancos cerámicos de LaCuOS y LaCuOSe	28

4.1.1.2. Fabricación de blancos cerámicos de BiCuOS y BiCuOSe mediante reacción en estado solido.....	30
4.1.1.1.2. Impurificación de blancos cerámicos de BiCuOS y BiCuOSe.....	31
4.1.2. Depósito por Láser Pulsado (PLD)	32
4.1.2.1. Fabricación de películas de LnCuOCh (Ln=Bi, La y Ch=S, Se) mediante Depósito por Láser Pulsado.....	35
5. Caracterización de los blancos cerámicos y películas delgadas	37
5.1. Propiedades estructurales	37
5.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX)	37
5.1.2. Espectroscopia Raman.....	38
5.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
5.1.4. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	40
5.2. Caracterización óptica	41
5.2.1. Espectroscopía UV-Vis	41
5.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa	41
5.3. Caracterización eléctrica.....	42
5.3.1. Efecto Hall	42
5.4. Respuesta fotovoltaica.....	43
5.4.1. Simulador solar	43
6. Análisis y discusión de resultados.....	45
6.1. Caracterización de blancos cerámicos	45
6.1.1. Blanco de CuLaO ₂ sintetizado mediante reacción en estado sólido	45
6.1.1.1. Caracterización estructural del blanco de CuLaO ₂	45
6.1.1.2. Caracterización óptica del blanco de CuLaO ₂	49
6.1.2. Blancos de LaCuOS sintetizados mediante reacción en estado sólido y sulfurización.....	50
6.1.2.1. Caracterización estructural del blanco de LaCuOS	50
6.1.2.2. Caracterización óptica del blanco de LaCuOS	55
6.1.3. Blancos de LaCuOS impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido y sulfurización.....	56
6.1.3.1. Caracterización estructural de blancos de LaCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	56

6.1.4. Blancos de LaCuOSe impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido y selenización.....	65
6.1.4.1. Caracterización estructural de blancos de LaCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	65
6.1.4. Blancos de BiCuOS impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido	69
6.1.4.1. Caracterización estructural de blancos de BiCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	69
6.1.5. Blancos de BiCuOSe impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido	73
6.1.5.1. Caracterización estructural y composicional de los blancos de BiCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba.....	73
6.2. Caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica PLD	77
6.2.1. Películas de LaCuOS.....	77
6.2.1.1. Caracterización estructural y morfológica de películas de LaCuOS	77
6.2.1.3. Caracterización eléctrica de películas de LaCuOS	83
6.2.2. Películas de LaCuOS impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba.....	85
6.2.2.1. Caracterización óptica y eléctrica de películas de LaCuOS impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba	85
6.2.3. Películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba	96
6.2.3.1. Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba.....	96
6.3. Celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe	107
6.3.1. Heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au	107
7. Conclusiones.....	113
8. Referencias.....	116
9. Anexos.....	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Esquema de la estructura de bandas para a) un semiconductor, b) un TCO y c) efecto Burstein-Moss [2]	4
2	Esquema del ancho de banda en: a) Óxidos metálicos iónicos (sin transiciones del metal), b) Compuestos covalentes (Si) [2]	5
3	Alineación de bandas de algunos óxidos semiconductores y otros materiales relevantes [2]	6
4	Espectro de transmitancia, reflexión y absorción para un TCO típico [8]	12
5	Estructura cristalina P4/nmm adoptada por el BaCuChF y LaCuOCh [2]	17
6	a) Estructura del BiCuOSe y coordinación del b) Cu y c) Bi en BiCuOSe [29]	19
7	Esquema de una celda solar de CdS/CdTe con LnCuOCh como contactos traseros.	21
8	Diagrama de los pasos en la síntesis de compuestos por reacción en estado sólido	25
9	Pastillas de CuLaO ₂ a) antes del tratamiento térmico, b) después de ser sometida a tratamiento térmico por 8 horas a 860° C bajo atmosfera constante de nitrógeno	26
10	Esquema de la configuración del horno tubular para la sulfurización del CuLaO ₂	27
11	Ilustración esquemática del proceso de ablación láser [50]	33
12	Diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante la técnica de ablación láser [52]	34
13	Diagrama esquemático de la cámara del sistema de depósito por láser pulsado empleado en este trabajo	35
14	Patrón de DRX del blanco cerámico de CuLaO ₂	46

Figura		Página
15	Espectro Raman del del blanco cerámico de CuLaO_2	48
16	Espectro de reflectancia difusa del blanco cerámico de CuLaO_2	50
17	Patrón de DRX del blanco cerámico de LaCuOS	51
18	Espectro Raman del blanco cerámico de LaCuOS	53
19	Espectro de reflectancia difusa del blanco cerámico de LaCuOS	55
20	Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con diferente contenido atómico de Mg	57
21	Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Ca	60
22	Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Sr	62
23	Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Ba	64
24	Patrón de DRX de los blancos cerámicos de LaCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	66
25	Patrón de DRX de los blancos cerámicos de BiCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	70
26	Patrón de DRX de los blancos cerámicos de BiCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba	74
27	Patrón de DRX de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos	78
28	Imágenes SEM de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos: a) 10, b) 15, c) 20 y d) 25 minutos	80
29	a) Espectros de transmitancia óptica para películas delgadas de LaCuOS crecidas por PLD en diferentes tiempos de depósito, b) Diagrama de Tauc para la estimación de la banda prohibida de películas de LaCuOS	81

Figura		Página
30	Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Mg por PLD a diferentes tiempos de depósito	86
31	Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Ca por PLD a diferentes tiempos de depósito	88
32	Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Sr por PLD a diferentes tiempos de depósito	91
33	Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Ba por PLD a diferentes tiempos de depósito	93
34	Imágenes SEM de películas delgadas de BiCuOSe depositadas a diferentes tiempos con una distancia blanco-sustrato de 6 cm: a) 3 minutos (BiSe-36), y b) 1 minuto (BiSe-16)	96
35	Espectros de transmitancia de películas de BiCuOSe por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito	98
36	Imágenes SEM de películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con a) Mg, b) Ca, c) Sr, y d) Ba	101
37	Espectros de transmitancia de películas de BiCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito	103
38	Curvas J-V para celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
1	Relaciones atómicas de x para la obtención de $CuLa_{1-x}Y_xO_2$ (Y= Mg, Ca, Sr y Ba)	29
2	Relaciones atómicas de x para la obtención de $Bi_{1-x}Y_xCuOCh$ (Y= Mg, Ca, Sr y Ba, Ch= S, Se)	31
3	Parámetros empleados para el crecimiento de películas delgadas de LaCuOS y BiCuOSe mediante la técnica PLD	36
4	Especificaciones de clase ASTM para simuladores solares	44
5	Constates de red y parámetros estructurales para el blanco de $CuLaO_2$	47
6	Constantes de red y parámetros estructurales para el blanco de LaCuOS	52
7	Frecuencia de modos activos Raman y sus simetrías para el blanco de LaCuOS	54
8	Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Mg	59
9	Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Ca	61
10	Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Sr	63
11	Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Ba	65
12	Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de LaCuOSe	67
13	Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de BiCuOS	71
14	Análisis composicional mediante EDS de los blancos impurificados de BiCuOS	72

Tabla		Página
15	Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de BiCuOSe	75
16	Análisis composicional mediante EDS de los blancos impurificados de BiCuOSe	76
17	Constantes de red de celda unitaria y parámetros estructurales para películas delgadas de LaCuOS depositadas por la técnica de PLD	79
18	Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos	84
19	Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Mg por PLD a diferentes tiempos de depósito	87
20	Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Ca por PLD a diferentes tiempos de depósito	89
21	Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Sr por PLD a diferentes tiempos de depósito	92
22	Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Ba por PLD a diferentes tiempos de depósito	94
23	Parámetros eléctricos de películas delgadas de BiCuOSe por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito	99
24	Análisis composicional mediante EDS de las películas impurificadas de BiCuOSe.	102
25	Parámetros eléctricos de películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito	106
26	Análisis composicional mediante EDS de las películas impurificadas de BiCuOSe.	107
27	Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au	110

RESUMEN

Los llamados óxidos conductores transparentes han atraído significativamente el interés debido a que presentan dos características particulares: alta transmitancia óptica y alta conductividad eléctrica, ambas propiedades permiten su aplicación en la electrónica transparente; pero el desarrollo de esta tecnología se ha visto frenada por la ausencia de semiconductores transparentes con conductividad tipo p . Investigaciones recientes enfatizan el gran potencial que los oxicalcogenuros basados en Cu presentan como semiconductores transparentes tipo p , debido a su conductividad, su alta concentración de portadores y a los altos valores de su ancho de banda prohibida. En este proyecto se fabricaron blancos cerámicos de LnCuOCh y $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOCh}$ ($\text{Ln} = \text{La, Bi}$; $\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$) por reacción en estado sólido, los cuales fueron empleados para el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de depósito por láser pulsado. Las películas de LaCuOS presentaron transmitancias ópticas entre 50-82% en la región visible. Las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS determinadas mediante efecto Hall indican altas movilidades, mostrando una conductividad eléctrica de tipo p de 0.74 S/cm y una densidad de portadores de $10^{19}/\text{cm}^3$. La caracterización óptica de las películas de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$) indicó que la sustitución parcial de iones M^{2+} por iones La^{3+} incremento el porcentaje de transmitancia, con valores del 91 y 93%. Mediante efecto Hall se determinó que las películas impurificadas alcanzaron densidades de portadores en el orden de $10^{20}/\text{cm}^3$, y conductividades eléctricas de 6.5-8.3 S/cm. Las películas de BiCuOSe presentaron porcentajes de transmitancia entre el 25-60%, un valor máximo de portadores de carga del orden de $10^{18}/\text{cm}^3$, y una conductividad eléctrica de 50 S/cm. La caracterización óptica de las películas de $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOSe}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$) mostró que la sustitución parcial de iones M^{2+} por iones Bi^{3+} incremento el porcentaje de transmitancia, con valores máximos de 84 y 92%. Sin embargo, las propiedades eléctricas no superan lo obtenido para las películas de BiCuOSe . Finalmente, se realizaron celdas solares con la heteroestructura $\text{FTO/CdS/CdTe/Cu-Au}$, con una eficiencia máxima de 9.58%.

Palabras clave: óxidos conductores transparentes, conductividad tipo p , PLD.

ABSTRACT

The so-called transparent conducting oxides have attracted significant interest because they have two characteristics: high optical transmittance and high electrical conductivity, both properties allow their application in transparent electronics; but the development of this technology has been slowed down by the absence of transparent semiconductors with *p*-type conductivity. Recent research emphasizes the great potential that Cu-based oxychalcogenides present as transparent *p*-type semiconductors, due to their conductivity, their high carrier concentration, and their high bandgap values. In this project, ceramic targets of LnCuOCh and La_{1-x}M_xCuOCh (Ln= La, Bi; M= Mg, Ca, Sr, and Ba; Ch= S, Se) were manufactured by reaction in the solid state, which was used for the growth thin films using the pulsed laser deposition technique. The LaCuOS films presented optical transmittances between 50-82% in the visible region. The electrical properties of the LaCuOS films determined by Hall effect indicate high mobilities, showing a *p*-type electrical conductivity of 0.74 S/cm and a carrier density of 10¹⁹/cm³. The optical characterization of the La_{1-x}M_xCuOS films (M= Mg, Ca, Sr, and Ba) indicated that the partial substitution of M²⁺ ions by La³⁺ ions increased the percentage of transmittance, with values of 91 and 93%. Using the Hall Effect, it was determined that the impurified films reached carrier densities in the order of 10²⁰/cm³ and electrical conductivities of 6.5-8.3 S/cm. The BiCuOSe films presented percentages of transmittance between 25-60%, a maximum value of charge carriers of the order of 10¹⁸/cm³, and an electrical conductivity of 50 S/cm. The optical characterization of the Bi_{1-x}M_xCuOSe films (M= Mg, Ca, Sr, and Ba) showed that the partial substitution of M²⁺ ions by Bi³⁺ ions increased the percentage of transmittance, with maximum values of 84 and 92%. However, the electrical properties do not exceed those obtained for the BiCuOSe films. Finally, solar cells with the FTO/CdS/CdTe/Cu-Au heterostructure were made, with a maximum efficiency of 9.58%.

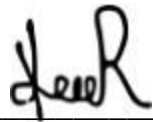
Key words: transparent conductive oxides, *p*-type conductivity, PLD.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DEL 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.

ATENTAMENTE



M. en C. Karen Rodríguez Rosales

1. Introducción

La electrónica transparente está emergiendo como una de las tecnologías más prometedoras para el futuro de los dispositivos electrónicos, esto debido al avance en el estudio y desarrollo de materiales transparentes con buenas propiedades electrónicas. Los llamados óxidos conductores y óxidos semiconductores transparentes (TCOs y TSOs, Transparent Conducting Oxides and Transparent Semiconducting Oxides, respectivamente por sus siglas en inglés) han atraído significativamente el interés debido a que presentan dos características particulares: alta transmitancia óptica y alta conductividad eléctrica. Estas propiedades hacen posible su uso en aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, dispositivos de energía verde y sensores inteligentes [1, 2].

El primer TCO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) fue reportado por Rupperecht en 1954, seguido por el SnO_2 y el ZnO . A pesar de que los materiales semiconductores transparentes se han comercializado intensamente como electrodos transparentes e inter-conectores, las aplicaciones en electrónica transparente se han visto frenadas por la ausencia de semiconductores transparentes con conductividad tipo p y la imposibilidad de controlar la conductancia al aplicar un voltaje. Es posible fabricar dispositivos electrónicos no activos sin las propiedades anteriormente mencionadas. A pesar de que la bipolaridad no es necesaria para aplicaciones en capas activas en transistores de película delgada (TFTs), el control de la conductancia mediante el voltaje es indispensable [3].

En los últimos años se han presentado tres diferentes avances en esta área. El primero fue el desarrollo del primer TCO tipo p ; CuAlO_2 [4], lo que derivó en el desarrollo de diferentes TCOs tipo p y dispositivos basados en uniones transparentes $n-p$, como diodos emisores de luz UV (LEDs) [5]. Hasta aquí, el tipo de conductividad de los TCO había estado limitada a tipo n . Este logro ha cambiado significativamente la comprensión que se tenía de los TCO, y abrió una nueva frontera, la de los TOSs. Por lo tanto, actualmente se considera que estos materiales tienen un gran potencial

para desarrollar funciones útiles para nuevos dispositivos optoelectrónicos que son difíciles de realizar mediante la tecnología actual basada en silicio. El segundo avance fue el descubrimiento de óxidos semiconductores transparentes amorfos (TAOSs), los cuales tienen propiedades únicas de transporte comparadas con los semiconductores amorfos convencionales como lo es el a-Si:H y a-calco genuro. El tercer avance fue la extensión de los materiales candidatos para la fabricación de TCOs. Anteriormente los materiales TCOs estaban restringidos a óxidos metálicos del bloque *p* como el In_2O_3 , SnO_2 , ZnO y CdO . Sin embargo, se reportaron dos materiales que no pertenecen a dicho bloque, el $\text{TiO}_2\text{:Nb}$ que pertenece al bloque *d* y el $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ perteneciente al bloque *s*. Una característica de ambos compuestos es que están formados por elementos abundantes [3].

Para obtener la completa funcionalidad y capacidad de la electrónica basada en semiconductores se requiere conductividad tanto del tipo *n* como del tipo *p*, es decir, dispositivos bipolares. Aunque es posible fabricar dispositivos unipolares útiles. La transparencia y la conductividad simultánea son posibles en todos los semiconductores, pero es más raro en los tipo *p* en comparación con los tipo *n*. Se ha demostrado que son pocos los materiales inorgánicos que tienen el ancho de banda necesario para exhibir características electrónicas y estructurales que permitan realizar un dopaje *p* efectivo. Muchos de los materiales tipo *p* conocidos presentan una baja movilidad de portadores derivados de la banda de valencia, siendo generalmente más baja que la de portadores derivados de la banda de conducción, como en el caso de la conductividad tipo *n* [6]. De hecho, los circuitos transparentes reportados hasta la fecha se basan exclusivamente en materiales del tipo *n* (óxidos de Zn, Sn, In, Ga y otros), y los conductores transparentes comerciales con alta conductividad (ITO, $\text{SnO}_2\text{:F}$, ZnO:Al) también son tipo *n*. La búsqueda de semiconductores tipo *p* con una alta movilidad y ancho de banda que complementen a los tipo *n* ha sido un gran impulso durante más de 15 años, la búsqueda de nuevos materiales también está generando nuevas técnicas para su síntesis, para el depósito de películas y la fabricación de dispositivos [3].

1.1. Semiconductores transparentes

Los TCOs y TSOs son materiales de interés científico por tener una conductividad típica de un semiconductor y una alta transmitancia en la región visible del espectro electromagnético [7]. Sin embargo, la mayoría de los óxidos transparentes son aislantes, es decir, su banda de conducción se encuentra vacía y la banda de valencia llena. Mientras que, los materiales conductores se caracterizan por poseer una concentración alta de portadores de carga. La combinación de transparencia y conductividad puede ser posible si se incorporan impurezas al material (Caraveo-Frescas J.A., *et al.*, 2013). Por otro lado, se considera que los TCOs pueden ser buenos conductores si presentan una movilidad de al menos $1 \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ y una concentración de portadores de carga de $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Es importante mencionar que estos óxidos transparentes presentan una conductividad más baja que cualquier metal [8].

Además, los TCOs pueden ser clasificados como pasivos y activos. Los TCOs pasivos se utilizan en aplicaciones eléctricas como electrodos de celdas solares, sensores de gas, pantallas de plasma, reflectores infrarrojos para ventanas, entre otros. Para estas aplicaciones es necesario que el óxido presente una alta concentración de portadores de carga (10^{20} – 10^{21} cm^{-3}). En contraste, en los transistores de película delgada (TFT, Thin Film Transistors por sus siglas en inglés) el TCO debe ser activo, es decir, su concentración de portadores debe ser tan baja como sea posible (10^{16} – 10^{18} cm^{-3}). Sin embargo, incorporando impurezas en el material se generan donantes que contribuyen a la conducción de portadores [8]. Además, si estos óxidos semiconductores son sintetizados a bajas temperaturas ($T < 180 \text{ }^\circ\text{C}$) es posible fabricar dispositivos sobre sustratos flexibles, obteniendo alta movilidad y bajo costo de fabricación.

La conductividad de los óxidos transparentes depende de las impurezas que proporcionan los portadores de carga adicionales. En la Figura 1 se muestra un esquema de la estructura de bandas de un TCO. La Figura 1a) representa la banda de conducción de los orbitales del nivel *s* del metal y la banda de valencia de los

orbitales del nivel p del oxígeno. La formación de los defectos ocasionados por la incorporación de impurezas desplaza el nivel de Fermi hacia la banda de conducción dando lugar a un mayor número de electrones disponibles, este fenómeno es conocido como el efecto Burstein-Moss ilustrado en la Figura 1c). Cuando el nivel de Fermi se desplaza, las bandas se deforman y ocurren transiciones ópticas entre la banda de valencia y la banda de conducción, donde M_s son bandas de los orbitales s del metal, O_p de los orbitales p del oxígeno, E_i es la energía intersticial, E_c es la energía de la banda de conducción y E_v es la energía de la banda de valencia [3].

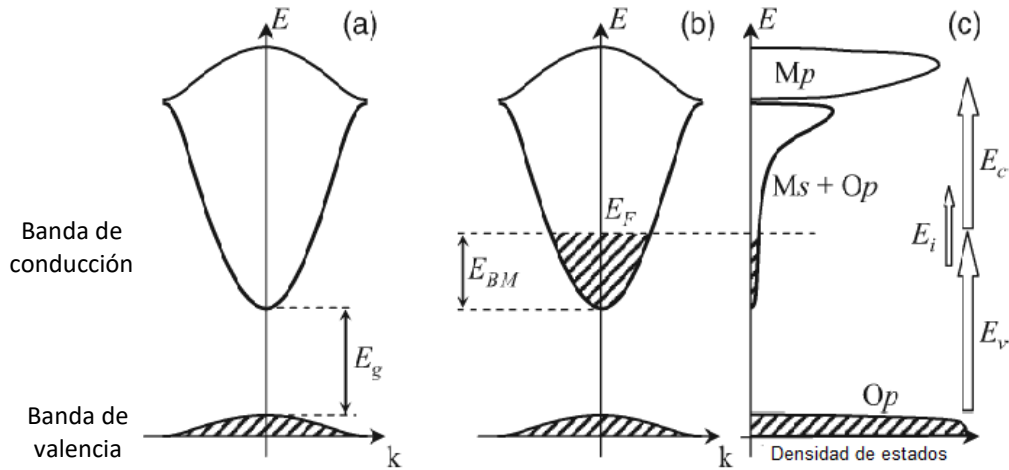


Figura 1. Esquema de la estructura de bandas para a) un semiconductor, b) un TCO y c) efecto Burstein-Moss [4].

1.1.1. Estructura electrónica en los óxidos

Cuando se quieren modificar las propiedades de transporte en un semiconductor es necesario considerar dos factores: qué tipo de portador es el dopante y la movilidad del portador (μ), ya que la conductividad electrónica (σ) se expresa como $\sigma = eN\mu$, donde e es la carga eléctrica elemental y N es la densidad de portadores. Las propiedades básicas de movilidad generalmente son explicadas mediante la teoría

de bandas. Las estructuras electrónicas están representadas en el espacio recíproco, las curvaturas en el mínimo de la banda de conducción (CBM, conduction band minimum, por sus siglas en inglés) y en el máximo de la banda de valencia (VBM, valence band maximum, por sus siglas en inglés) determinan las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente. Las masas efectivas más pequeñas corresponden a una mayor hibridación en las bandas CBM y VBM, que puede dar lugar a mayores movilidades de los portadores. Por ello, se observa que las características de transporte de los portadores en los óxidos son muy diferentes de aquellos semiconductores con enlaces covalentes como lo es el Si [3].

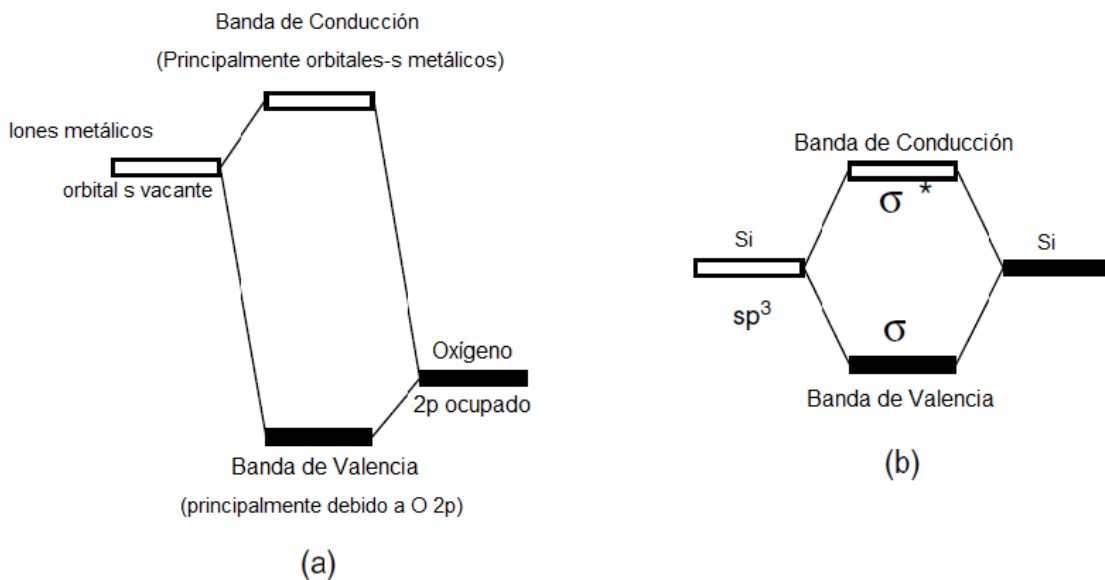


Figura 2. Esquema del ancho de banda en: a) Óxidos metálicos iónicos (sin transiciones del metal), b) Compuestos covalentes (Si) [4].

La Figura 2 muestra un esquema de la estructura electrónica de los óxidos. En muchos óxidos, principalmente aquellos del grupo principal de los metales, los anchos de banda están formados principalmente por bandas antienlace O 2p ocupadas para VBM, y por bandas de enlaces catiónicos no ocupadas para CBM.

Dichas formas en las estructuras electrónicas favorecen la ruta de transporte de los electrones, debido a que están formadas por orbitales metálicos espacialmente extendidos en forma esférica. Esto causa superposiciones más grandes entre los orbitales metálicos vecinos y aumenta la dispersión de la banda en CBM, lo que da como resultado valores pequeños para las masas electrónicas efectivas.

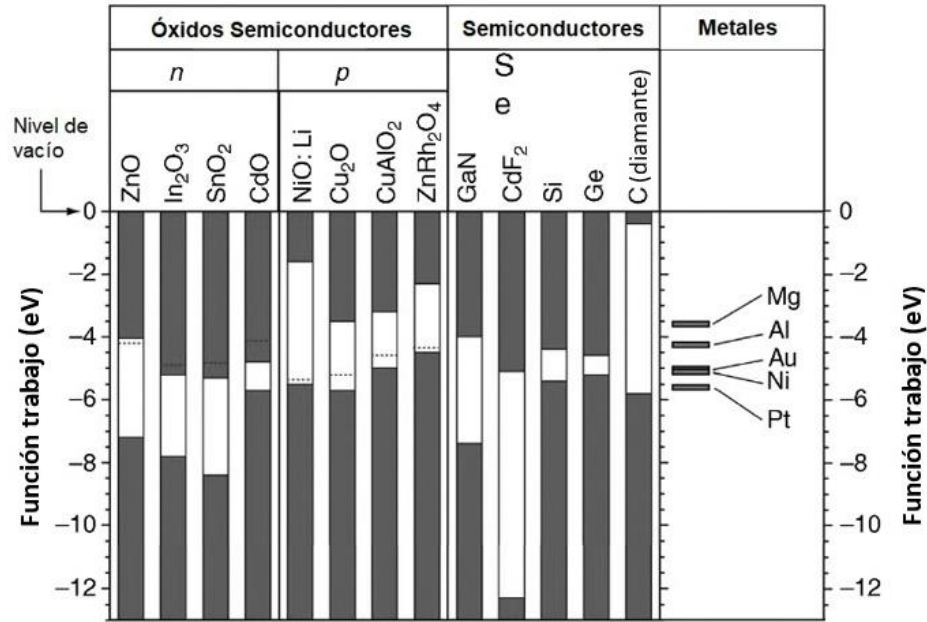


Figura 3. Alineación de bandas de algunos óxidos semiconductores y otros materiales relevantes [4].

La estabilidad termodinámica de los huecos está determinada por la magnitud del potencial de ionización (PI) y la de los electrones lo está por la afinidad electrónica (AE). El hueco se estabiliza a medida que disminuye su potencial de ionización, mientras que el electrón se vuelve estable a medida que la afinidad electrónica aumenta. La Figura 3 muestra la alineación de bandas de algunos óxidos semiconductores y semiconductores compuestos del grupo VI. Se observa que la CBM para los TCOs tipo n está por debajo de los - 4 eV desde el nivel de vacío, mientras que la VBM para los materiales tipo p se encuentra por encima de los - 6

eV. Estas observaciones experimentales están de acuerdo con el argumento termodinámico. Sin embargo, se tiene una excepción con el CdO. Aunque según la formación de la banda del CdO debe ser bipolar, no se ha reportado la conducción tipo p hasta la fecha.

1.2. Semiconductores transparentes tipo p

Un semiconductor transparente tipo p se puede usar como canal tipo p en un transistor de película transparente, como un diodo rectificador $n-p$, emisor de luz, o como ventana reflectora en una celda solar. Aquellos semiconductores con anchos de banda menores a 3.1 eV pueden ser de interés como capas absorbentes en celdas solares de diversas configuraciones. La mayoría de los TCOs tipo p que se han desarrollado hasta el momento son óxidos, con el inconveniente de que las movilidades obtenidas son inferiores hasta en dos órdenes de magnitud con respecto a su contraparte tipo n . Las conductividades de los óxidos conductores altamente transparentes tipo p son alrededor de tres a cuatro órdenes de magnitud menor que los típicos semiconductores tipo n .

Sin embargo, ha sido muy difícil producir TCOs tipo p . Esta dificultad ha sido relacionada a la estructura electrónica de los óxidos: la fuerte localización del borde superior de la banda de valencia para oxidar los iones. Por lo tanto, cualquier selección de un óxido conductor tipo p debe incluir la modificación de la estructura de la banda de energía para reducir el comportamiento de localización, y esto a su vez, requiere una nueva visión de la relación entre la estructura electrónica y las propiedades de los materiales oxidados. Otro punto que considerar en la selección del óxido candidato es su tipo de estructura y cuál es la energía de enlace entre el catión y el óxido, lo cual condicionará el tipo de interacción de los portadores libres (transición de bandas directa o indirecta).

A pesar de las dificultades para la producción de un semiconductor tipo p en 1997 Kawazoe y sus colaboradores propusieron el diseño químico de un semiconductor transparente tipo p , CuAlO_2 en su forma policristalina. Desde entonces han surgido

múltiples trabajos en el campo de los TSOs tipo p , en los cuales se ha logrado tener una mejor comprensión de la estructura electrónica de los óxidos, lo que ha permitido diseñar diferentes estructuras explotando el papel de las especies de cationes para poder determinar la mejor ruta para la obtención de portadores positivos.

1.3. Propiedades asociadas a los semiconductores transparentes tipo p

1.3.1. Estructura de banda e impurificación

La conductividad tipo p está asociada con el movimiento de los portadores a través de la banda de valencia. Una característica importante en los TCOs tipo p es que presentan movilidades relativamente bajas, una alta movilidad de portadores permite una respuesta más rápida. Una movilidad baja surge de bandas de energía estrechas (planas), las bandas de valencia, a diferencia de las bandas de conducción, generalmente se derivan de estados estrechamente vinculados. Por ejemplo, es común encontrar bandas de valencia derivadas de orbitales p o d altamente direccionados, mientras que las bandas de conducción a menudo son derivadas de orbitales s difusos y esféricos. Como resultado, la superposición espacial de los orbitales atómicos que forman la banda de valencia es más pequeña que en el caso de la banda de conducción, por tanto, la banda de valencia es más estrecha y menos dispersa. Otro factor que determina la movilidad es la dispersión de los portadores desde impurezas neutras o ionizadas. En principio, tal dispersión es similar para materiales tipo n y p , pero si la movilidad μ es inherentemente pequeña, es necesaria una concentración mayor de portadores p para lograr una conductividad $\sigma = p e \mu$ (donde e es la carga del electrón y la ecuación supone un modelo simple de una banda). Esto resulta en una mayor concentración de impurezas ionizadas y, probablemente, neutras que aumentan la dispersión y una movilidad más baja. Además, la absorción óptica incrementa debido a los portadores libres o a las colas de estado, esto disminuye la transparencia del semiconductor.

La impurificación de semiconductores sin comprometer la transparencia no es una tarea trivial y presenta grandes retos en especial para los semiconductores tipo p . Las impurezas deben formar estados de defectos poco profundos de modo que la

absorción ocurra a energía más altas o por debajo del intervalo visible. La capacidad de las impurezas aceptoras para generar portadores de huecos está comprometida con la formación de estados donantes compensadores. El costo de la compensación es la energía de formación del estado donante, pero esto se compensa con la ganancia de energía que se produce cuando un electrón donante se relaja al estado aceptor. Las energías de formación son similares para la mayoría de los materiales (alguna fracción de un eV), pero la reducción de energía por el llenado de huecos generalmente aumenta con la energía de banda. Por lo tanto, los materiales de gran brecha son más susceptibles a la compensación. Más detalladamente, se deben considerar las entalpías de formación de varios defectos y el potencial químico como una función de la posición del nivel de Fermi para evaluar si un dopaje en particular es probable y exitoso [3].

La introducción de defectos desplaza el nivel de Fermi en un semiconductor, a medida que la energía de Fermi se mueve hacia la banda de valencia debido a la introducción de aceptores o a la inyección de huecos, la entalpia de formación de los donantes disminuye al punto donde la generación espontánea de donadores hace nuevos intentos de introducir aceptores. Esto depende más del potencial químico de la sustancia. En el caso de un semiconductor compuesto, la entalpia de formación de los estados aceptores se favorece cuando el sistema es rico en aniones. La formación espontánea de “defectos asesinos” conduce al concepto de “fijación” del nivel de Fermi. Si el nivel de fijación correspondiente a la generación espontánea de “defectos asesinos” se encuentra muy por encima de la banda de valencia, entonces es imposible tener un sistema dopado tipo p , mientras que, si está cerca o incluso por debajo de la banda de valencia, el material es fácilmente dopado tipo p .

Los portadores electrónicos pueden ser generados tanto intrínsecamente como extrínsecamente. En un material puro, sin defectos a 0 K, todos los sitios en la red están ocupados y todos los electrones ocupan sus niveles de energía en el estado fundamental. Sin embargo, los portadores libres pueden ser producidos intrínsecamente a temperaturas mayores de 0 K por introducción térmica (impulsada por entropía) de defectos tales como vacancias e intersticios. Los portadores también

pueden ser introducidos extrínsecamente mediante la impurificación con átomos sustituciones de diferente valencia. En el caso de ZnO:Al (un material de tipo n), la presencia de Al^{3+} ocupando sitios Zn^{2+} resulta en la generación de electrones libres para mantener la neutralidad de carga [9].

1.3.2. Transporte

La conductividad en los semiconductores de ancho de banda amplio resulta de los portadores inducidos por los niveles de defectos que son nativos del material o introducidos deliberadamente. El espacio entre bandas es demasiado grande para que la conductividad intrínseca sea importante. Si los niveles de defectos están dentro de las decenas de los meV del borde de banda, estos producen portadores en niveles suficientemente altos para permitir una conductividad significativa; dopantes degenerados producen densidad de portadores libres cerca de dos órdenes de magnitud más bajo que en los metales. La conducción degenerada ha sido lograda en el BaCuTeF y el LaCuOSe:Mg con densidades de portadores cerca de 10^{20} a 10^{21} cm^{-3} . Las más altas conductividades observadas son de alrededor de 100 Scm^{-1} , presentando un orden de magnitud menor que el ITO de uso comercial, con movilidades de $\leq 10 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$.

La conducción degenerada no es la norma, y muchos materiales tipo p de brecha ancha muestran una conductividad fuertemente activada, es decir, una conductividad más baja al decrecer la temperatura siguiendo el modelo $\sigma = \sigma_{\infty} e^{(T_0/T)^n}$. Cuando $n=1$, como en el caso clásico para los semiconductores que exhiben una conductividad de banda, la energía de activación de los portadores de defectos en la banda (o en toda la banda en caso de conductividad intrínseca) se puede extraer fácilmente desde una gráfica semilogarítmica de la conductividad contra el inverso de la temperatura. En una banda clásica de conducción, este es el número de portadores que es exponencialmente sensible a la temperatura, mientras que la movilidad de portadores está determinada por la curvatura de la banda y los mecanismos de dispersión, es menor la dependencia de la temperatura. Cuando $n = 1/4$, la conductividad es conocida como rango variable de salto, y el movimiento del

portador se considera una combinación entre la activación térmica y el calentamiento de los portadores de un sitio a otro dentro de una banda de impurezas o de baja movilidad de estados en las colas de banda [3].

La movilidad puede ser descrita como la facilidad con la que los portadores pueden moverse a través del material. Está definida en términos del tiempo promedio de dispersión (τ) y la masa efectiva del portador (m^*) como $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$, donde se muestra que, para aumentar la movilidad, debe aumentar el tiempo de dispersión o la masa efectiva debe disminuir. El primer factor se relaciona con cuestiones de calidad de la película y el segundo implica el desarrollo de un nuevo material. Algunos autores sugieren que la resistividad (el inverso de la conductividad) surge de procesos independientes de dispersión que son aditivos, como la dispersión debida a impurezas, defectos y límites de grano [9].

1.3.3. Propiedades ópticas

Los espectros de transmisión, absorción y reflexión de un TCO típico se muestran en la Figura 4. Se observan tres regiones características en los espectros. Primero un TCO debe ser transparente en la región visible del espectro electromagnético, típicamente definido entre $\lambda = 400-700$ nm ($h\nu = 3.1 - 1.7$ eV). Segundo, la luz con energía mayor al valor del ancho de banda prohibida es absorbida en las transiciones de banda. Esto ocurre como una caída abrupta en la transmisión y un aumento en la absorción en longitudes de onda menores (< 350 nm o 3.5 eV). Por último, una segunda disminución en la transmisión y se observa un aumento en la reflexión en el otro extremo del espectro a longitudes de onda más largas (< 1500 nm). Esta transición, corresponde a un máximo de absorción, se hace referencia a esta como la longitud de onda del plasma (λ_p), donde la frecuencia de la luz es la misma frecuencia de oscilación colectiva de los electrones en el material. Los electrones que oscilan en fase con el componente del campo eléctrico de la luz dan como resultado la absorción [9].

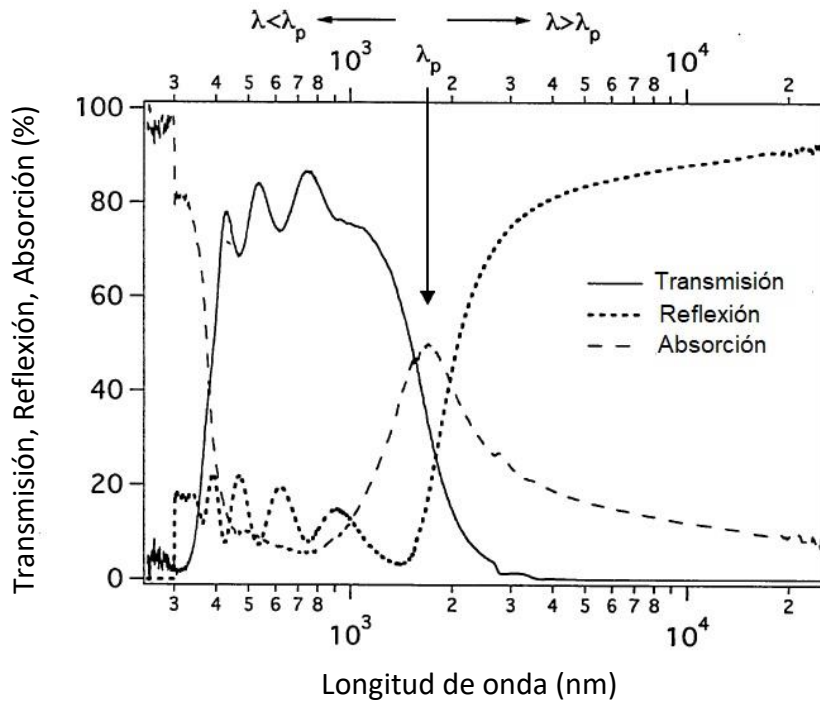


Figura 4. Espectro de transmitancia, reflexión y absorción para un TCO típico [10].

Cuando $\lambda < \lambda_p$ la función de onda es oscilatoria y la radiación puede propagarse, dando como resultado un material transparente. Cuando $\lambda > \lambda_p$ la función de onda decae y la radiación no puede propagarse, se genera reflexión. La concentración de portadores es la relación inversa con la longitud de onda de plasma como $\lambda_p \propto 1/\sqrt{N}$. Por lo tanto, hay una compensación entre la transmisión y la concentración de portadores. Un enfoque para mejorar la conductividad sin afectar negativamente la transmisión óptica es aumentar la movilidad en lugar de modificar la concentración de portadores, lo que puede lograrse eliminando los mecanismos de dispersión [9].

Muchos de los semiconductores de brecha amplia tipo p han sido investigados para aplicaciones en transistores debido a que presentan anchos de banda directos y exhiben emisión de luz a través de la luminiscencia del borde de banda, incluyendo emisión de excitones estrechos y fotoluminiscencia de la sub-banda.

La propiedad óptica básica es el ancho de banda, cuya característica es un fuerte aumento en la absorción α a medida que la energía del fotón E se aproxime a la energía de la banda prohibida E_g : $\alpha \propto (E - E_g)^{1/n}$, donde n determina la naturaleza de la banda, por ejemplo, $n = 2$ es permitida y directa, y al interceptar la energía en $\alpha = 0$ se da el valor del ancho de banda [3].

Muchos de los semiconductores transparentes tipo p a base de calcogenuros tienen excitones estables, que dan lugar a la absorción de sub-banda que suele ser estrecha a bajas temperaturas en materiales de alta cristalinidad y se ensancha para generar absorción normal de banda a banda bajo condiciones de desorden térmico y estático. En muchos casos los excitones son estables a temperatura ambiente, y emiten luz cerca del borde de banda. Los estados de defectos de la banda media también desempeñan un papel en las propiedades ópticas, en algunos casos dando lugar a una fotoluminiscencia visible bajo excitación UV. Aunque la luminiscencia visible puede ser útil en algunos casos, defectos profundos son en general perjudiciales para la conductividad y la transparencia, que sirven como compensadores para los aceptores de portadores poco profundos y contribuyen a la absorción de sub-bandas.

En semiconductores degenerados, hay un corrimiento hacia el azul debido a la absorción fundamental causada por portadores ocupando estados dentro de la banda. Este efecto Moss-Burstein, es fácilmente observado cuando los electrones ocupan bandas de conducción altamente dispersas, es menos pronunciado en semiconductores tipo p de brecha amplia. Esto se debe a que la banda de valencia es menos dispersa y tiene una gran densidad de estados en el VBM, de modo que incluso con una alta densidad de huecos, los estados más altos ocupados por huecos en la banda de valencia permanecerán cerca del VBM. En el extremo de la región roja del espectro visible, la transparencia se puede reducir debido a la absorción de los portadores libres asociados a transiciones entre bandas (y transiciones entre bandas en el caso de bandas casi degeneradas) y por fuertes reflexiones a longitudes de onda mayores que el borde de plasma [3].

1.4. Factor de mérito

Común a todas las aplicaciones de los semiconductores transparentes es necesario optimizar los parámetros ópticos y eléctricos. Dependiendo de la aplicación que se busque darle a un semiconductor es importante evaluar determinadas propiedades físicas o químicas de dicho material; si la aplicación que se busca es emplearlo como electrodo transparente se requiere que el semiconductor tenga una transmitancia alta y a la vez una conductividad elevada. Las propiedades de un semiconductor transparente no solo dependen de su composición química, también dependen del método que se haya usado para su preparación [10].

El desarrollo de semiconductores transparentes tipo p es un gran desafío, donde su factor de mérito (FoM), es un indicador de rendimiento muy importante en los TCOs/TSOs para evaluar los efectos combinados de la conductividad eléctrica y la transmitancia óptica para aplicaciones efectivas [11]. El factor de mérito para un semiconductor transparente puede ser definido como la relación entre su conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción óptica de la película. Un FoM ampliamente usado es el propuesto por Haacke, que correlaciona la transmitancia (T) y la resistencia laminar (R_s) por la siguiente expresión: $FoM^H = T^{10}/R_s$ [12]. Un segundo FoM ampliamente aceptado es el propuesto por Gordon [10].

$$FoM^G = -\frac{1}{R_s \ln T}$$

Los FoM^H y FoM^G para el ITO comercial son 13300 y $4 \text{ M } \Omega^{-1}$, respectivamente. Por su parte el NdCuOS:Mg, un semiconductor tipo p , presenta un FoM^H de $4.7 \times 10^{-18} \text{ M } \Omega^{-1}$ y FoM^G de $1.706 \times 10^{-18} \text{ M } \Omega^{-1}$ [11]. Ambos FoM tienen desventajas; el FoM^H propuesto por Haacke le da mayor importancia a la transmitancia del material, con lo que se puede obtener un FoM elevado aun cuando la resistencia laminar sea alta. El FoM propuesto por Gordon le da una mayor importancia a la R_s , por lo que puede dar un valor alto de FoM aun con una baja transmitancia.

Como se puede observar, es importante realizar un estudio más allá del FoM y también realizar un análisis completo de la conductividad eléctrica (σ), la

transmitancia y el espesor en función de los parámetros de crecimiento, para, evaluar de manera completa a los semiconductores tipo p .

1.5. Semiconductores transparentes a base de oxicalcogenuros

A diferencia de los TSOs tipo n , es muy complejo lograr una buena conducción de huecos debido a que los orbitales $O 2p$, que son los que forman las rutas de transporte de huecos en la mayoría de los óxidos, son bastante localizados, por lo tanto, la masa efectiva de los huecos es bastante grande y los niveles de VBM son profundos. El alto valor de la masa efectiva en los huecos provoca una baja movilidad y la profundidad de los niveles de la VBM causa una dificultad en el dopaje de los huecos. Considerando la estructura electrónica de los óxidos presentada anteriormente se espera que la dispersión de la VBM pueda ser modificada mediante: 1) la disminución de la distancia entre oxígenos vecinos, 2) utilizando la hibridación de orbitales metálicos cuyos niveles de energía sean cercanos a los de $O 2p$ o 3) emplear orbitales más extendidos para aniones. Primero se consideró la opción 1) y se seleccionaron óxidos a base de cobre, debido a que los niveles de energía de $Cu^+ 3d$ son cercanos a los de $O 2p$ y la configuración de capa cerrada del $Cu^+ 3d^{10}$ favorece que no exista absorción óptica en la región visible debido a las transiciones $d - d$ o $O2p - Cu3d$, y con eso se cumple el requisito de la alta transparencia en la región visible [13].

Los semiconductores de oxicalcogenuros son sólidos cristalinos en los cuales han sido incorporados aniones de óxido e iones de calcogenuros (Grupo 16) junto con elementos metálicos para producir uno o dos aniones que se unen indirectamente a través de uno o más cationes, creando una pila de capas alternas de óxido y calcogenuro [14], [15]. La coexistencia de aniones de óxido y aniones de calcogenuros más covalentes promueven una estructura química bastante distintiva debido a la preferencia de cationes “duros” no polarizables para coordinar aniones de óxido más pequeños, mientras que los cationes más polarizables “blandos” se coordinan preferencialmente a aniones más grandes de calcogenuros, los oxicalcogenuros cuaternarios tienden a adoptar estructuras en las que los aniones

de óxido y calcogenuro están segregados, con cada uno de ellos coordinados preferencialmente a un tipo de catión [16]. Esto generalmente resulta en materiales con características de baja dimensión estructural y esto puede provocar bandas electrónicas altamente anisotrópicas [17]. Además, el carácter covalente de las capas de calcogenuros promueve una conducción con altas movilidades, mientras que la baja conductividad térmica es favorecida por las interacciones más iónicas de los bloques de óxido. La sustitución química en las capas de óxido y calcogenuros facilita el ajuste de sus propiedades como oxicalcogenuro [18].

En relación con los óxidos, el grupo de los calcogenuros más pesados (Ch = S, Se y Te) tiene orbitales p de mayor altitud los cuales se espera se mezclen con los orbitales $3d$ del Cu para formar bandas de valencia más dispersas. Además, la naturaleza covalente del enlace Cu-Ch con calcogenuros más pesados favorece una mayor movilidad que en los óxidos. El prototipo es el Cu_2S , el cual es bien conocido como semiconductor tipo p . A pesar de que reporta propiedades que varían ampliamente debido a las diferentes estequiometrias y estructuras que existen, generalmente se considera un semiconductor degenerado con alta movilidad ($\mu = 25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$), pero su ancho de banda de 1.2 eV es demasiado pequeño para ser transparente en la región visible. La estructura básica, coordinación tetraédrica del Cu(I) con el S, también existe en otros materiales donde es posible un ancho de banda más amplio. En el α - BaCu_2S_2 el arreglo de los bordes y vértices compartidos del CuS_4 tetragonal disminuyen la distancia del enlace Cu-Cu y aumentan el ancho de banda a 2.3 eV, las películas delgadas de este material muestran $\mu = 3.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\sigma = 17 \text{ S cm}^{-1}$.

En la estructura $P4/nmm$ del BaCuSF y LaCuOS (Figura 5), la banda compartida del CuS_4 tetragonal esta arreglada de tal forma que puede ser considerada como el acomodo de capas débilmente acopladas, una capa conductora de huecos $[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{+2}$, y las capas aislantes $[\text{Ba}_2\text{F}_2]^{+2}$ o $[\text{La}_2\text{O}_2]^{+2}$, lo que conduce a una alta estructura anisotrópica con un ancho de banda por encima de los 3 eV [19], [20].

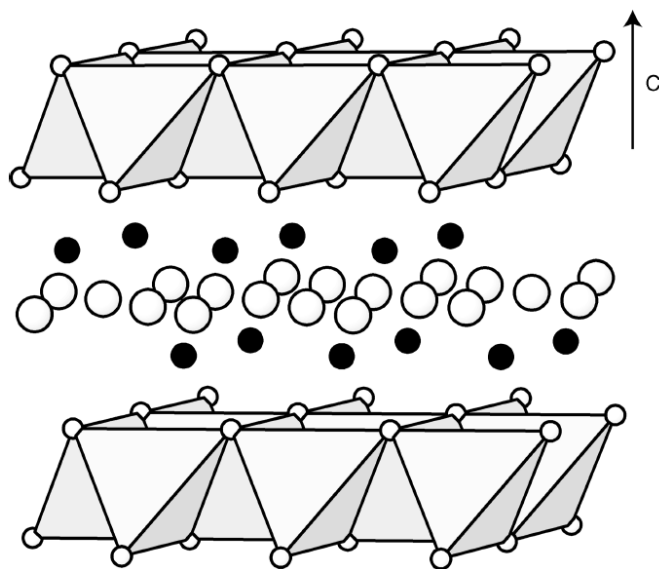


Figura 5. Estructura cristalina P4/nmm adoptada por el BaCuChF y LaCuOCh [4].

La estructura consiste en capas de $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{+2}$ que comparten los bordes tetraédricos de las capas separadas de $[\text{Ba}_2\text{F}_2]^{+2}$ o $[\text{La}_2\text{O}_2]^{+2}$. Las esferas blancas representan los aniones y las esferas negras a los cationes [3].

1.5.1. Semiconductores transparentes tipo *p* a base de BiCuOCh y LaCuOCh (Ch = S, Se)

El LaCuOS fue propuesto por primera vez como TCO tipo *p* por Hosono y colaboradores en el 2000 [5]. Es un excelente candidato ya que satisface los requisitos eléctricos ópticos y conductores, debido a su banda prohibida amplia y directa de 3.1 eV y su conductividad tipo *p*. El LaCuOS tiene un sistema tetragonal, su estructura cristalina está compuesta por capas de LaO y CuS creando una pila de capas alternas a lo largo del eje *c*. Las capas covalentes de CuS, en las que el Cu está tetraédricamente coordinado por cuatro iones de S, forman la parte superior de la banda de valencia y las vías de conducción de los huecos. La capa iónica de LaO confina los enlaces Cu-S en las capas bidimensionales de CuS y preserva la transparencia [21]. Desde entonces se ha enfatizado el potencial que tiene la familia

de los oxicalcogenuros basados en Cu como semiconductores tipo p debido a sus propiedades y rendimiento [20–24].

El BiCuOS es otro de los materiales que ha despertado el interés en los últimos años debido a su posible uso como semiconductor transparente tipo *p* [27]. El BiCuOS presenta estructura tetragonal y pertenece al grupo espacial P4/nmm. Su estructura está constituida por capas alternadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ y $[\text{Cu}_2\text{S}_2]^{+2}$, o $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{+2}$ según sea el calcogenuro, las capas están a lo largo del eje *c*, donde las capas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{+2}$ son aislantes mientras que las de $[\text{Cu}_2\text{Ch}_2]^{+2}$ son conductora [26–28]. La Figura 6 se presenta la estructura cristalina para el BiCuOSe, y la coordinación de los átomos de b) Cu y c) Bi en BiCuOSe [1].

El interés en los materiales análogos de Bi para los sistemas LnCuOCh proviene de su configuración electrónica [30]. La capa pseudo-cerrada $6s^2$ del Bi^{3+} puede hibridarse con los orbitales *p* del anión del calcogenuro en el máximo de la banda de valencia (VBM), mejorando así la movilidad de los huecos; las capas pseudo-cerradas son características del SnO y PbS (semiconductores tipo *p*) [31]. Entonces la parte superior de su banda de valencia está compuesta por los estados híbridos de Cu $3d - \text{Ch } Xp$ ($X= 3$ para S, 4 para Se, 5 para Te). El BiCuOCh presenta portadores de carga del tipo *p*, los cuales se cree que provienen de las vacancias de Cu en su estructura [32]–[34]. Explorando que otros metales pueden ser utilizados en la estructura LnCuOCh se encontró el Sb, otro elemento trivalente del grupo 15, el cual al igual que el Bi presenta una capa pseudo-llena $5s^2$ la cual facilita su hibridación con los orbitales *p* del calcogenuro y ayuda a mejorar las propiedades de transporte eléctrico [32, 33].

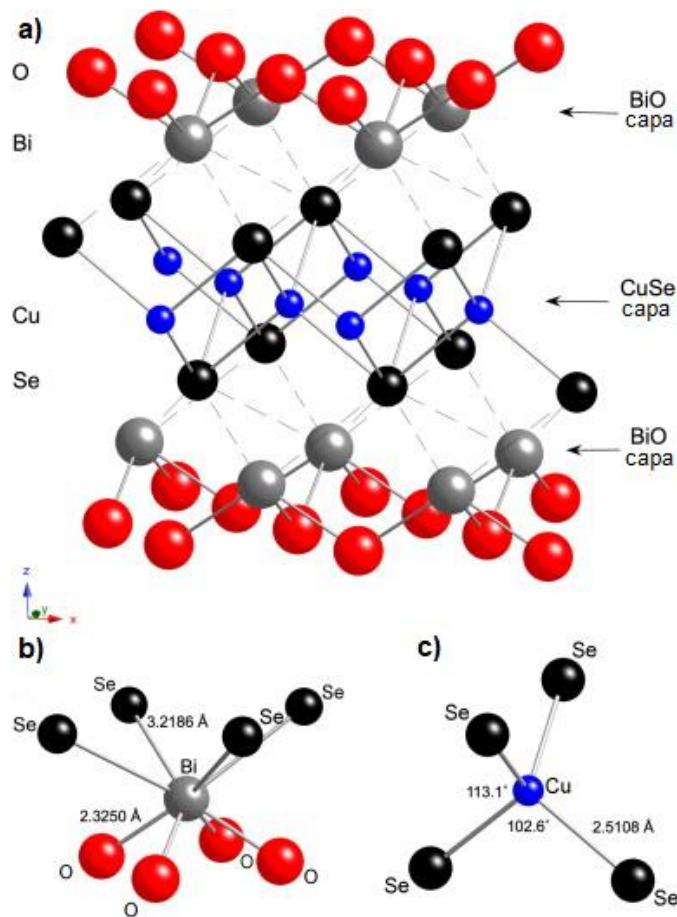


Figura 6. a) Estructura del BiCuOSe y coordinación del b) Cu y c) Bi en BiCuOSe [1].

Es bien sabido que al cambiar los elementos del calcogenuro de S a Se o Te, es posible ajustar la conductividad, el ancho de banda y otras propiedades físicas [37], [38]. Esto es debido a que los calcogenuros ofrecen alta transparencia y alta conductividad simultáneamente porque sus niveles p son más altos que los niveles p del oxígeno, por lo tanto, son más fáciles de hibridar con algunos cationes, lo que da como resultado bandas de valencia más amplias y una conductividad tipo p más estable [39].

La movilidad de los portadores en los TCOs tipo p basados en Cu es típicamente $<1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, pero los calcogenuros basados en Cu llegan a alcanzar movilidades de hasta $8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [40]. Estos valores son generalmente más bajos que los reportados

para las movilidades de los portadores libres en los TCOs tipo n , las cuales se encuentran entre $10\text{-}120\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [41]. En los últimos años se han realizado gran cantidad de investigaciones para mejorar las propiedades de conducción mediante el uso de iones divalentes Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{+2} [33, 39-42]. Se ha reportado que al impurificar el LaCuOS con Sr se logró incrementar su conductividad a 0.26 S cm^{-1} [45] y al hacerlo con Mg el LaCuOS presento una conductividad tipo p de 910 S cm^{-1} con una alta concentración de huecos de 10^{21} cm^{-3} y una movilidad de $3.5\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [25].

1.6. Justificación del problema

Hasta ahora, la mayoría de los semiconductores transparentes son del tipo n , lo que ha presentado problemas relacionados con la compensación de banda cuando estos semiconductores son unidos a capas tipo p , ya sean orgánicas o inorgánicas (no se logra un contacto óhmico completo) [46]. Además, la recombinación de los portadores es un problema debido a la presencia de huecos que deben ser recolectados a través de un electrodo donde los principales portadores son electrones. Una forma de mejorar la eficiencia de tales dispositivos, especialmente para las celdas solares basadas en tecnología de película delgada, es haciendo uso de semiconductores transparentes tipo p [47]. Además, el uso de semiconductores tipo p para aplicaciones tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y la generación de dispositivos transparentes basados en uniones $n\text{-}p$ o sensores funcionales y sistemas optoelectrónicos que trabajan en el rango del UV darán grandes ganancias en su rendimiento de emisión. Sin embargo, ha resultado muy complicado producir TSOs tipo p , esta dificultad ha sido relacionada a la fuerte localización del borde superior de la banda de valencia de los óxidos y su gran tendencia a oxidar iones. Por lo tanto, cualquier selección de un óxido semiconductor tipo p debe incluir la modificación de la estructura de su banda de energía para ayudar a reducir el comportamiento de localización. Otra consideración es la selección de la estructura del óxido y la energía de enlace entre el catión y el óxido, esto es importante ya que condicionará el tipo de interacción de portadores libres (transiciones de banda directas o indirectas) [9].

Gran parte de la creciente atención en los semiconductores tipo *p* se ha centrado en los oxicalcogenuros basados en Cu, siendo el BiCuOS uno de los más estudiados los últimos años debido a sus capas intercaladas de óxido y calcogenuro y a su configuración electrónica. Por ello en este trabajo se prepararán pastillas cerámicas de LnCuOCh (Ln = Bi, La y Ch = S, Se) y posteriormente las películas serán impurificadas con Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ y Ba²⁺ para evaluar si los iones divalentes tienen alguna influencia en las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del semiconductor. Primero se fabricarán blancos cerámicos por el método de reacción en estado sólido, posteriormente se realizarán las películas semiconductoras transparentes por la técnica depósito por láser pulsado.

Finalmente, se fabricará la heteroestructura CdS/CdTe/ LnCuOCh (Ln=Bi, La y Ch=S, Se), ver Figura 7, y se evaluará si la película de LnCuOCh puede ser empleada como contacto trasero en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

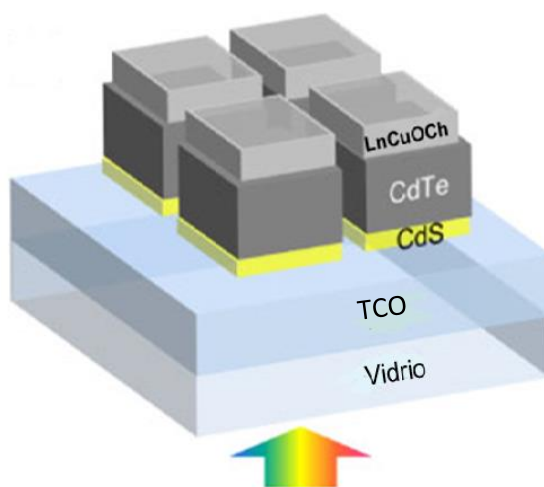


Figura 7. Esquema de una celda solar de CdS/CdTe con LnCuOCh como contactos traseros.

2. Hipótesis

La configuración electrónica del Bi^{3+} y el La^{3+} permite su hibridación con los orbitales p de los aniones calcogenuro en el máximo de la banda de valencia, mejorando la movilidad de los portadores de carga en películas semiconductoras transparentes con conductividad tipo p . A su vez, la impurificación con los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} mejorará las propiedades de transporte de dichas películas.

3. Objetivos

3.1. Objetivo General

Obtener películas semiconductoras transparentes basadas en calcogenuros con una conductividad tipo p por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD).

3.2. Objetivos específicos

- Fabricar blancos cerámicos de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se) por el método de reacción en estado sólido.
- Caracterizar estructuralmente los blancos obtenidos con la finalidad de determinar su fase cristalina.
- Obtener películas semiconductoras transparentes de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se) por la técnica de depósito por láser pulsado (PLD).
- Caracterizar estructural, óptica y eléctricamente las películas obtenidas.
- Determinar el tipo de conductividad de las películas semiconductoras mediante mediciones de efecto Hall.
- Obtener los parámetros críticos de crecimiento con los cuales se obtendrán películas semiconductoras transparentes tipo p , de acuerdo con la caracterización.
- Impurificar las películas de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se) con Mg , Ca , Sr y Ba y evaluar los efectos que tiene la impurificación con Mg , Ca , Sr y Ba sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se).

4. Metodología

La primera etapa en este proyecto fue la síntesis de pastillas cerámicas de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se) por el método de reacción en estado sólido. Dichas pastillas fueron caracterizadas estructuralmente, posteriormente se realizó la impurificación de los blancos cerámicos con Mg , Ca , Sr y Ba . Las pastillas cerámicas obtenidas fueron empleadas como blancos en la técnica de PLD, para la fabricación de películas delgadas, las cuales fueron caracterizadas con el objetivo de evaluar sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. Finalmente se fabricó la heteroestructura CdS/CdTe/Cu-Au .

4.1. Métodos

4.1.1. Reacción por estado sólido

Es un método de síntesis de materiales sólidos policristalinos cuyo objetivo es la densificación de un sólido, esto se logra mediante la mezcla de los reactivos en forma de polvos y en la proporción adecuada, generalmente los reactivos precursores son óxidos o carbonatos. Usualmente los polvos precursores son empacados en un tubo metálico y sometidos a sucesivos pasos de molienda y sinterizado. La densidad del material inicial es de vital importancia para evitar la formación de huecos y grietas durante los tratamientos mecánicos y térmicos. Una distribución de granos finos y una morfología de grano uniforme son requerimientos clave para obtener pastillas de buena calidad.

Un factor importante es que los reactivos utilizados deben ser de alta pureza y químicamente estables a temperatura ambiente, esto permite un alto control en la composición durante la molienda de los polvos precursores. Este paso involucra varias repeticiones de molienda y de varios ciclos de calentamiento para homogeneizar el tamaño de la partícula.

Una vez que los polvos están homogeneizados sigue la etapa de modelado y consolidado, donde los polvos son prensados en formas geométricas particulares, en forma de pastillas, cilindros o toroides, dependiendo de las características y de

sus propiedades. Posteriormente se fija una temperatura y tiempo de síntesis para que se lleve a cabo la reacción completa y la densificación del material. Pueden realizarse tratamientos térmicos posteriores para crecer el grano. La Figura 8 muestra de forma resumida los pasos en la síntesis de compuestos cerámicos.

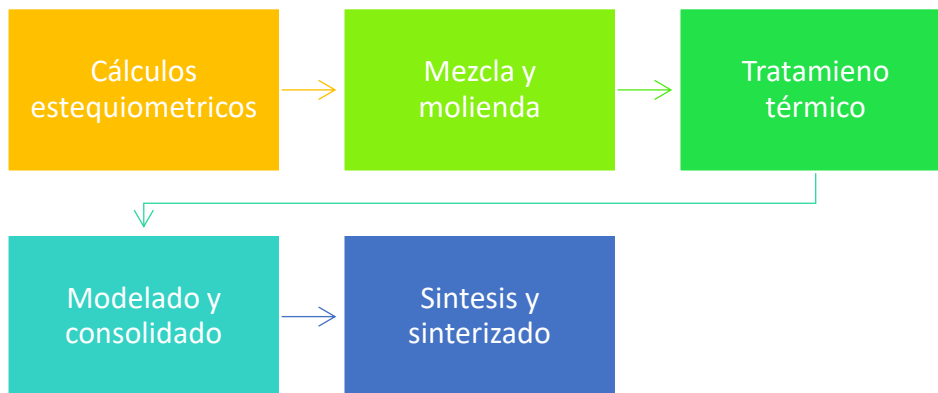
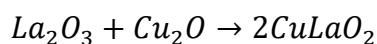


Figura 9. Diagrama de los pasos generales en la síntesis de compuestos cerámicos por reacción en estado sólido.

4.1.1.1. Fabricación de blancos cerámicos de LaCuOS y LaCuOSe mediante reacción en estado sólido

La fabricación de los blancos cerámicos de LaCuOCh (Ch=S, Se) se realizó en dos etapas, la primera fue la síntesis del ternario CuLaO₂ para su posteriormente someterlo a un proceso de sulfurizado o selenizado, según el caso.

La reacción siguiente corresponde a la formación del CuLaO₂, y los pasos para su síntesis se enlistan a continuación:



1. Primero se realizaron los cálculos estequiométricos para conocer la cantidad necesaria de los precursores, La₂O₃ y Cu₂O, para obtener 4 g de CuLaO₂.

2. Antes de la molienda, el La_2O_3 se sometió a un tratamiento térmico por 12 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ en una mufla, esto con el objetivo de eliminar la posible fase $\text{La}(\text{OH})_3$ presente, debido a que el La_2O_3 es higroscópico.
3. Una vez que los precursores estuvieron listos se realizó la molienda de estos en un mortero de ágata por una hora, con el objetivo de mezclar y homogeneizarlos.
4. Después de la molienda los polvos fueron densificados en una prensa hidráulica usando un dado de $1/4''$ y aplicando una presión de 900 psi durante 20 minutos.
5. La pastilla obtenida fue sometida a un tratamiento térmico en un horno tubular durante 8 horas a $860\text{ }^\circ\text{C}$, durante todo tratamiento se mantuvo una atmosfera constante de nitrógeno para evitar la oxidación del compuesto, ver Figura 9.
6. Finalmente, la pastilla obtenida fue caracterizada estructural y ópticamente, para corroborar que la síntesis fue exitosa.

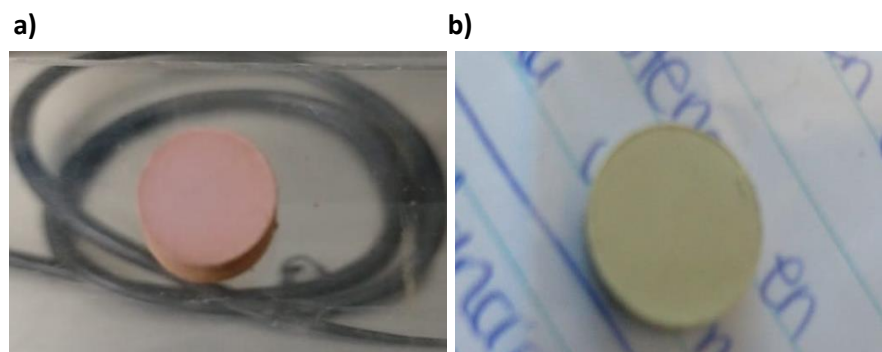
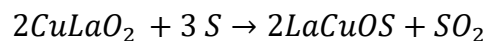


Figura 10. Pastillas de CuLaO_2 a) antes del tratamiento térmico, b) después de ser sometida a tratamiento térmico por 8 horas a 860°C bajo atmosfera constante de nitrógeno.

Después de la obtención de CuLaO_2 continua la sulfurización o selenización para la obtención del material cuaternario, ya sea LaCuOS o LaCuOSe según el caso.

a) Obtención de LaCuOS:

La síntesis se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Los pasos de la sulfurización son los siguientes:

1. El CuLaO_2 , se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.
2. En un tubo de cuarzo, se introdujeron dos crisoles de alúmina, uno de ellos con polvo de CuLaO_2 y se colocó en el centro del tubo y a una distancia de 20 cm de éste se colocó el crisol con polvo de azufre. Ver Figura 10.

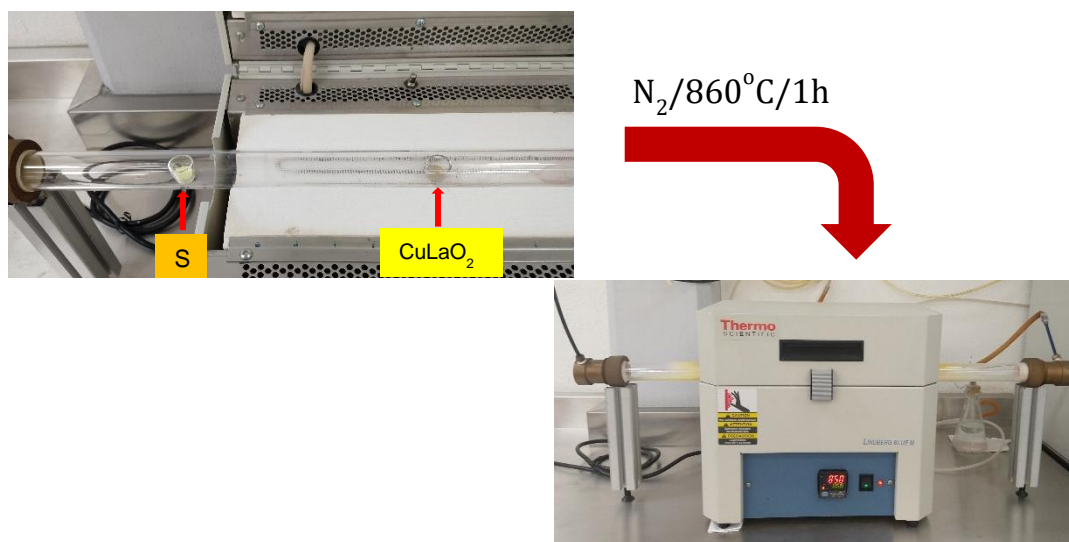


Figura 11. Esquema de la configuración del horno tubular para la sulfurización del CuLaO_2 .

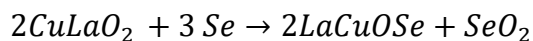
3. El tubo de cuarzo se purgó con gas N_2 durante 20 minutos antes del tratamiento para eliminar el oxígeno presente. El tratamiento de sulfuración se realizó a 860 °C; después de la vaporización completa del azufre, se contó el

tiempo durante 1 hora. Durante todo el tratamiento se mantuvo un flujo constante de N₂ para evitar la oxidación del compuesto.

4. Finalmente, la pastilla obtenida fue caracterizada estructural y ópticamente, para corroborar que la síntesis fue exitosa.

b) Obtención de LaCuOSe:

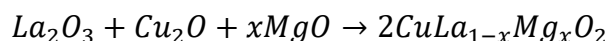
La síntesis se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Se siguieron los mismos pasos realizados para la sulfurización solo que se cambió el azufre por selenio y se realizó una mezcla de los polvos de CuLaO₂ y Se. La mezcla de los polvos de CuLaO₂ y Se se colocó en un crisol de grafito con tapa sellable, para evitar la máxima pérdida posible de gases de selenio, recordando que son gases muy tóxicos.

4.1.1.1.1. Impurificación de blancos cerámicos de LaCuOS y LaCuOSe

La impurificación de los blancos cuaternarios de LaCuOS y LaCuOSe se realizó desde la síntesis de CuLaO₂, donde se sustituyeron átomos de La por átomos de los iones divalentes Mg, Ca, Sr y Ba. Se probaron 3 relaciones atómicas para cada ion, ver tabla 1, se realizaron los cálculos estequiométricos para estimar las cantidades necesarias de cada uno de los precursores para poder efectuar la mezcla y molienda de los polvos de CuLa_{1-x}Y_xO₂ (Y= Mg, Ca, Sr y Ba). Las ecuaciones químicas con las sustituciones atómicas para cada ion son las siguientes:



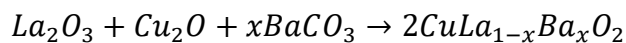
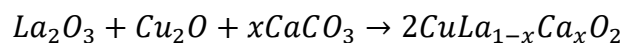
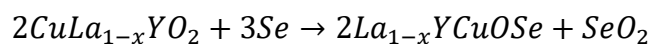
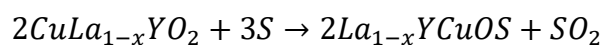


Tabla 1. Relaciones atómicas de x para la obtención de $CuLa_{1-x}Y_xO_2$ (Y= Mg, Ca, Sr y Ba).

Compuesto	x , relación atómica
$CuLa_{1-x}MgO_2$	0.1, 0.2 y 0.3
$CuLa_{1-x}CaO_2$	0.07, 0.14 y 0.21
$CuLa_{1-x}SrO_2$	0.03, 0.06 y 0.09
$CuLa_{1-x}BaO_2$	0.07, 0.14 y 0.21

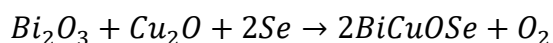
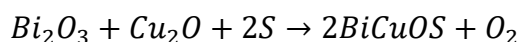
Una vez que se tuvieron los polvos con las respectivas sustituciones atómicas, se realizaron los mismos pasos para la molienda, el conformado y tratamiento térmico del $CuLaO_2$. Después de que se sinterizaron las pastillas de $CuLa_{1-x}Y_xO_2$ se repitieron los pasos para la obtención de los cuaternarios, ya sea sulfurizado o selenizado, como se muestra en las ecuaciones siguientes:



Finalmente, los polvos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente.

4.1.1.2. Fabricación de blancos cerámicos de BiCuOS y BiCuOSe mediante reacción en estado sólido

La fabricación de los blancos cerámicos de BiCuOCh (C=S, Se) se realizó en una sola etapa mediante molienda mecánica asistida por reacción en estado sólido, utilizando un molino microplanetario PULVERISETTE 7 en el cual fue posible controlar tiempo, dirección de giro y revoluciones por minuto (rpm). Las ecuaciones químicas para los materiales cuaternarios son las siguientes:



La molienda y conformado de los polvos fue similar para ambos compuestos y se describe a continuación:

1. Primero se realizaron los cálculos estequiométricos para conocer la cantidad necesaria de los precursores, Bi_2O_3 , Cu_2O y Ch (Ch=S, Se) para obtener 4 g de BiCuOCh (C=S, Se).
2. Los polvos se colocaron en el crisol del molino planetario y se sometieron a molienda por tiempos de 60, 120, 240 minutos con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y tamaños de partícula del orden de nanómetros. La molienda se realizó a 500 rpm.
3. Después de la molienda los polvos fueron densificados en una prensa hidráulica usando un dado de 1/4" y aplicando una presión de 2000 psi durante 20 minutos.
4. Finalmente, las pastillas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente, para corroborar que se obtuvieron los materiales deseados.

4.1.1.1.2. Impurificación de blancos cerámicos de BiCuOS y BiCuOSe

La impurificación de los materiales BiCuOS y BiCuOSe se realizó sustituyendo átomos de Bi por átomos de los iones divalentes Mg, Ca, Sr y Ba. Después de evaluar las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas con los blancos impurificados de lantano, se eligió la relación atómica para cada ion divalente que mejores resultados optoelectrónicos dio de acuerdo con las caracterizaciones realizadas, ver Tabla 2. Se realizaron los cálculos estequiométricos para estimar las cantidades necesarias de cada uno de los precursores para poder efectuar la mezcla y molienda de los polvos de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuOCh}$ ($\text{Y} = \text{Mg, Ca, Sr y Ba, Ch} = \text{S, Se}$). Las ecuaciones químicas con las sustituciones atómicas para cada ion son las siguientes:

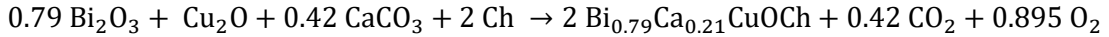
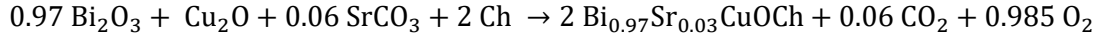
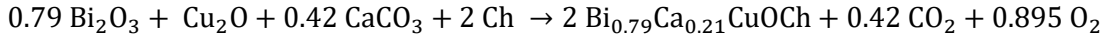
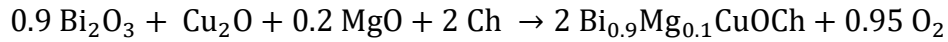


Tabla 2. Relaciones atómicas de x para la obtención de $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuOCh}$ ($\text{Y} = \text{Mg, Ca, Sr y Ba, Ch} = \text{S, Se}$).

Compuesto	x , relación atómica
$\text{Bi}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{CuOCh}$	0.1
$\text{Bi}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CuOCh}$	0.21
$\text{Bi}_{0.97}\text{Sr}_{0.03}\text{CuOCh}$	0.03
$\text{Bi}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CuOCh}$	0.21

Una vez que se tuvieron los polvos con las respectivas sustituciones atómicas, se realizaron los mismos pasos para la molienda y el conformado de los compuestos BiCuOS y BiCuOSe. Finalmente, los polvos obtenidos fueron caracterizados estructuralmente.

4.1.2. Depósito por Láser Pulsado (PLD)

Es una de las técnicas más versátiles para el crecimiento de películas, ya que brinda la posibilidad de trabajar con altas presiones de gases reactivos y con la capacidad de producir un crecimiento epitaxial muy superior al de otras técnicas físicas en fase vapor. La técnica de ablación láser también puede ser conocida como epitaxia por ablación láser en el caso de aplicar radiación láser de baja potencia para vaporizar materiales [48]. Debido a que en esta técnica el haz que incide sobre el blanco produce rápidamente temperaturas muy altas ($>10^{11} \text{ Ks}^{-1}$) la estequiometría del blanco puede ser mantenida en la película depositada [49].

El proceso se describe como una evaporación rápida de material en un volumen localizado de interacción y cerca de la superficie del blanco, por la profundidad de absorción de la luz del láser y las propiedades térmicas del blanco. La vaporización del material por debajo de la superficie del blanco conduce a la fragmentación y la proyección hacia fuera de un pequeño volumen de material de la superficie. El material del blanco es vaporizado en una amplia distribución espacial y no en un punto de evaporación similar.

El uso de radiación láser pulsada de alta intensidad, frente a la superficie del material a ablacionar (blanco) genera un plasma que se expande perpendicularmente a él, por lo que enfrente del blanco, y generalmente paralelo a él, se coloca el sustrato sobre el que crece la película y el material vaporizado es expulsado sobre éste. Tanto el blanco como el sustrato se sitúan en una atmósfera controlada, lo que se consigue realizando la síntesis en una cámara que se evacua con un grupo de bombeo a presiones de 10^{-8} a 10^{-6} mbar. En sentido estricto, la única limitación de la técnica es que el haz láser no debe de impactar siempre en el mismo punto, ya que perforaría el blanco y se terminaría el proceso. Para evitarlo es necesario mover el blanco o el

haz, de forma que la ablación ocurra sucesivamente en puntos distintos del blanco y éste se vaya consumiendo de forma homogénea.

En la Figura 11 se esquematiza el proceso de ablación láser y se representan los siguientes procesos:

- Absorción inicial de la radiación del láser, comienzan fusión y evaporación (el área sombreada indica material fundido, las flechas pequeñas indican el movimiento de la interfaz sólido-líquido).
- El frente del material fundido se propaga hacia el sólido, la evaporación continúa y las interacciones del láser con la pluma empiezan a ser importantes.
- Absorción de la radiación incidente por la pluma, y formación de plasma.
- Fusión de residuos llevando eventualmente a una resolidificación.

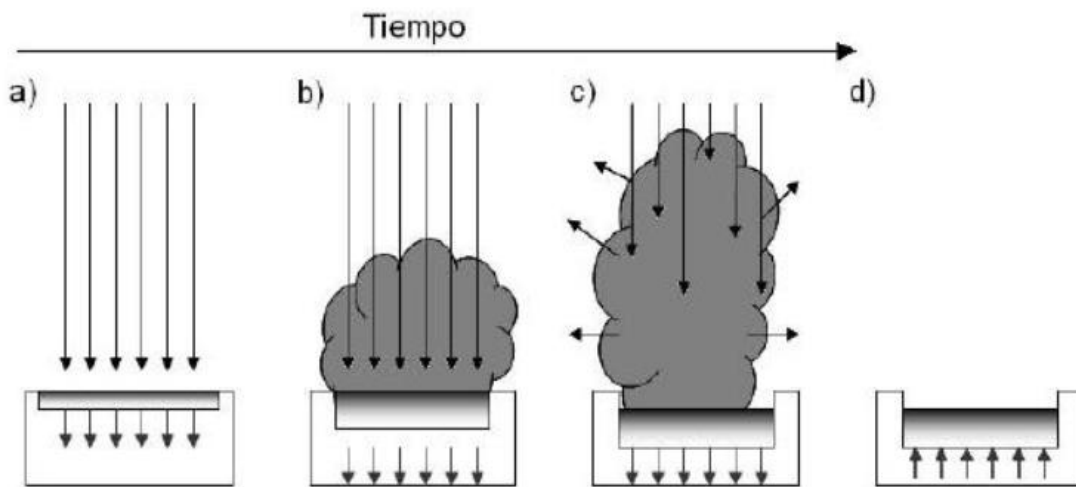


Figura 12. Ilustración esquemática del proceso de ablación láser [51].

En la Figura 12 se muestra un esquema de un sistema de depósito por láser pulsado; se puede observar al haz láser pulsado focalizado sobre el blanco, el haz produce rápidamente temperaturas muy altas ($>10^{11} \text{ Ks}^{-1}$) para conseguir su evaporación o ablación. El material es eyectado en dirección perpendicular a la superficie del blanco

interactuando a su vez con el pulso láser, formando así una pluma, la cual está formada por material neutro y con carga, continuará expandiéndose lejos del volumen de interacción. De esta manera, pulso a pulso, el material es depositado en el sustrato, consiguiendo así el crecimiento de la película.

Los láseres utilizados en estudios de depósito por ablación láser tienen intervalos de longitud de onda de salida desde el infrarrojo mediano (por ejemplo, un láser de CO₂, 10.6 μm), infrarrojo cercano y visible (por ejemplo: láser de Nd-YAG con salidas de armónico fundamental y segundo armónico a 1064 nm y 532 nm, respectivamente) bajando hasta el ultravioleta (UV) [50].

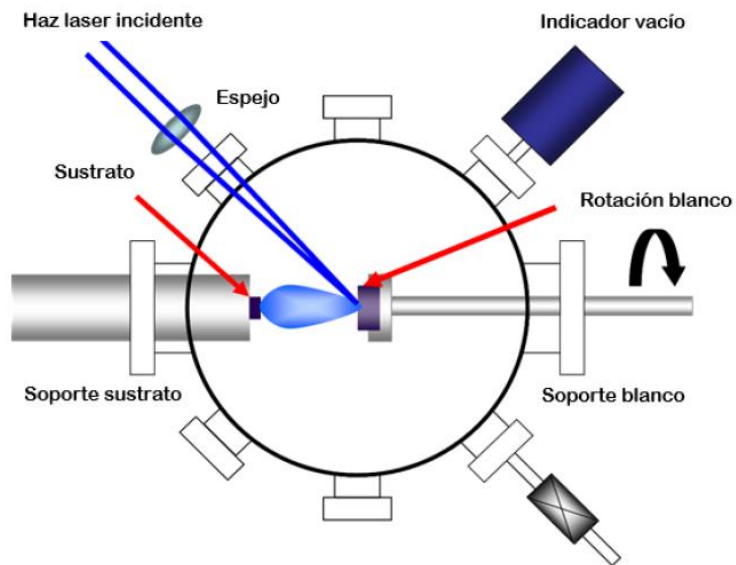


Figura 13. Diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante la técnica de ablación láser [2].

4.1.2.1. Fabricación de películas de LnCuOCh (Ln=Bi, La y Ch=S, Se) mediante Depósito por Láser Pulsado

Los materiales cerámicos en la sección anterior fueron empleados como blancos para el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica PLD. En la Figura 13 se muestra un esquema que representa la configuración de la cámara para el sistema de depósito por láser pulsado empleado en este trabajo. Todos los depósitos se realizaron a una presión de 1×10^{-2} torr y los parámetros que se evaluaron para los diferentes materiales fueron: la distancia entre blanco-sustrato, el tiempo de depósito (tiempo que el láser ablaciono el blanco), la longitud de onda del láser (532 y 1064 nm) y finalmente la temperatura aplicada al sustrato (300 y 400 °C). En la Tabla 3 se presentan los parámetros empleados para cada tipo de material.

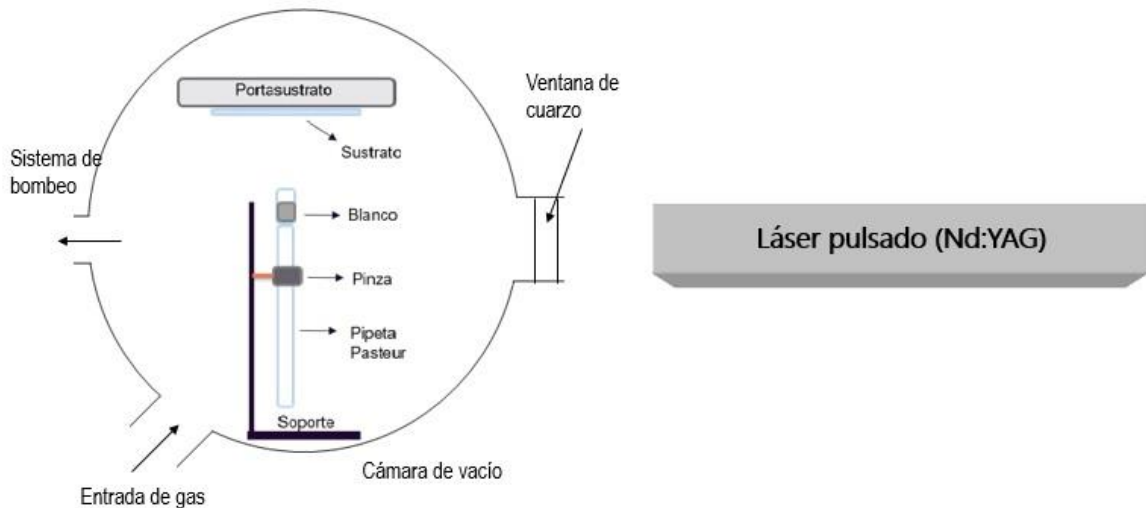


Figura 14. Diagrama de la cámara del sistema de depósito por láser pulsado empleado en este trabajo.

Tabla 3. Parámetros empleados para el crecimiento de películas delgadas de LaCuOS y BiCuOSe mediante la técnica PLD.

Material	λ, nm	Temperatura sustrato, °C	Distancia blanco-sustrato, cm	Tiempo depósito, min
LaCuOS, e impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba	532	400	2.5	10
				15
				20
				25
BiCuOSe, e impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba	1064	300	1	1 y 0.5
			2	
			3	

5. Caracterización de los blancos cerámicos y películas delgadas

Tanto los blancos cerámicos como las películas delgadas de LnCuOCh (Ln=Bi, La y Ch=S, Se) fueron caracterizados por diversas técnicas, esto con el objetivo de conocer la estructura, morfología, composición química y las propiedades ópticas de los materiales, así como la respuesta fotovoltaica de las heteroestructuras fabricadas.

5.1. Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales de las películas delgadas serán evaluadas mediante Difracción de Rayos X, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM).

5.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción por rayos X es una herramienta de caracterización utilizada para determinar diferentes propiedades de un material, incluyendo la estructura del cristal, orientación de los granos, cambios en los parámetros de red y la distinción entre fases de un material multifase.

La técnica implica la interacción de la radiación electromagnética con los átomos de la muestra. Cuando el haz de rayos X bombardea una muestra, el haz difractado refleja los planos de la estructura cristalina que interfieren constructivamente satisfaciendo la ecuación de Bragg:

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

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, θ el ángulo de incidencia de los planos del cristal y d corresponde al espaciado entre los planos del cristal.

Los materiales cristalinos tienen diferentes espacios interplanares, por lo tanto, existirá una interferencia constructiva a diferentes ángulos dependiendo del material. Si esta interferencia se grafica contra dos veces el ángulo (2θ), entonces la

localización del pico constructivo cambiará dependiendo del material que sea examinado [51].

Dentro de un cristal tridimensional existen diferentes arreglos de los átomos, por lo cual un material puede presentar varios picos, pero todos localizados a un ángulo específico a la distancia entre esos planos. Esta gráfica se le conoce como patrón de difracción de rayos X y puede ser utilizado para identificación de los materiales.

El difractograma exhibe la intensidad de la difracción observada en función del ángulo de incidencia y es característico de la muestra, y la identificación de las fases presentes se realiza por comparación con los espectros de patrones disponibles [52].

5.1.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de un material basada en el efecto Raman. El efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de luz: el fotón incidente pierde o gana energía en el proceso de dispersión por el material, de forma que el fotón dispersado presentará energía inferior o superior a la energía del fotón incidente. Las diferencias de energía entre la luz incidente y dispersada están relacionadas a las diversas propiedades vibracionales presentes en el material. A diferencia del IR, cuyas medidas se realizan por absorción de radiación en la región del infrarrojo, en la espectroscopia Raman la muestra es irradiada por haces intensos de un láser en la región UV-visible, y se observa la luz dispersada. La luz dispersada puede ser de dos tipos: la dispersión de Rayleigh, fuerte y de igual frecuencia que el haz incidente, y la dispersión Raman, muy débil. Raman calcula las frecuencias por diferencia entre luz incidente y dispersada [53].

El fotón que interactúa con el cristal crea un “estado virtual”. Este estado virtual no es una absorción completa del fotón, en su lugar es una perturbación de la molécula la cual excita o des-excita estados de energía vibracional o rotacional. Por lo tanto, es considerado un proceso de dispersión inelástica debido a que el fotón no resonante dispersa los modos vibracionales y rotacionales de las moléculas en lugar de absorber energía. Si la molécula dispersa con la misma energía (dispersión elástica) se le llama dispersión Rayleigh. Si la energía del fotón incidente es

almacenada y liberada ya sea como vibraciones o rotaciones en la molécula, entonces esa diferencia de energía se observa como luz dispersada. Lo anterior significa que la luz dispersada tiene un cambio en la longitud de onda. Si la luz dispersada tiene una energía menor que los fotones incidentes es una dispersión Raman Stokes. Si la luz dispersada tiene una energía mayor que los fotones incidentes, entonces se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes.

Con esta técnica, se utiliza para identificación de fases y compuestos de forma no destructiva, y no exige preparación de muestras. Brinda información complementaria a la obtenida por la espectroscopia de infrarrojo.

La mayoría de los materiales presenta un espectro Raman único constituido por bandas estrechas y bien definidas, asociadas a vibraciones locales o de red. La técnica permite también la identificación de oxianiones, ya que son buenos dispersantes de la luz [53].

Los corrimientos Raman se miden en unidades de longitud inversa (cm^{-1}).

5.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen y son esencialmente, electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia. Una parte importante del haz electrónico pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la

producción de electrones secundarios, la excitación de fonones y plasmones, la emisión de electrones Auger, la producción de rayos X por radiación de frenado (“Bremsstrahlung”), y la producción de radiación electromagnética en infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas [51].

Todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de unos 50 Å. El tamaño de esta región, y por tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente. Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización de este [51].

5.1.4. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

A través de esta técnica es posible realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos-X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes.

El análisis se realiza mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) ya que es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de estos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). En un SEM la muestra es bombardeada con electrones. Se forma un haz a partir de electrones producidos por una fuente como puede ser un filamento de tungsteno calentado, acelerado mediante un potencial de 2 a 30 o más kilovolts y centrado en un punto fino por una serie de lentes electromagnéticas. El potencial que acelera el electrón se conoce como voltaje de aceleración y se mantiene constante. Todos los electrones en el haz tienen aproximadamente la misma energía, igual al voltaje de aceleración [51].

5.2. Caracterización óptica

Para conocer la cantidad de luz que dejan pasar y la cantidad que es absorbida por las películas obtenidas se realizará un análisis por medio de espectroscopía UV-Vis, este análisis también permite indirectamente calcular el ancho de banda prohibida.

5.2.1. Espectroscopía UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible es una espectroscopia de absorción y emisión de fotones. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La espectroscopia de absorción es, generalmente hablando, una técnica más frecuentemente usada en todas las regiones del espectro [54].

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 [55].

Los instrumentos que se utilizan en el visible y el ultravioleta son comunes, relativamente sencillos y bien adaptados al análisis cuantitativo. La absorción de luz en este rango de longitudes de onda da lugar al salto de electrones desde un nivel de energía a otro entre los niveles de mayor energía, o más externos, de los átomos y de las moléculas .

5.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

Cuando la luz incide sobre un material, puede sufrir 3 fenómenos, la reflexión, absorción o transmisión; cada uno de estos fenómenos dependen de la naturaleza de la muestra, así como de su geometría. El análisis de estos fenómenos proporciona información de las propiedades ópticas del material. Dentro de las propiedades ópticas de los materiales semiconductores, las energías de banda prohibida E_g son muy importantes, ya que con ello se determina la longitud de onda a la cual el material trabaja.

Kubelka y Munk llevan a cabo un análisis simplificado de la interacción de la luz entrante con una capa de material, para el análisis se asume que el material es

uniforme, isotrópico, no fluorescente, sin brillo y la muestra tiene que ser iluminada por una luz difusa monocromática. Para el análisis de las componentes difusas se requiere de un espectrofotómetro de UV-vis con esfera integradora.

La esfera integradora es una cavidad esférica cuya pared interior ha sido recubierta con un material blanco de muy poca absorción. La esfera puede trabajar con la fracción de luz transmitida o bien con la fracción de luz reflejada. En el modo de reflexión, el haz de luz incide en la muestra, parte de la luz reflejada por la muestra es dirigida al detector con ayuda de la esfera de integración. Para normalizar las mediciones, se utiliza como espectro de referencia el que corresponde al material que recubre la pared interior de la esfera integradora [56].

5.3. Caracterización eléctrica

Propiedades eléctricas: Para determinar el tipo y densidad de portadores, así como la movilidad se llevaron a cabo a través de mediciones de efecto Hall.

5.3.1. Efecto Hall

Esta técnica cuenta con una amplia aplicación en la caracterización de materiales semiconductores, porque permite conocer la resistividad, la densidad de portadores de carga, la movilidad y el tipo de conductividad. 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. La intensidad de corriente fluye en la dirección-x indicada por los huecos y un campo magnético se aplica en la dirección-z. La corriente está dada por:

$$I=qAvvx$$

Mediciones de I vs V: La caracterización de las celdas solares procesadas en este proyecto se llevará a cabo mediante mediciones de I vs V, para de esta forma determinar su respuesta fotovoltaica (FV) [51].

5.4. Respuesta fotovoltaica

Se evaluó la respuesta fotovoltaica a las heteroestructuras fabricadas: FTO/CdS/CdTe/Cu-Au se les realizaron mediciones J - V en un simulador solar.

5.4.1. Simulador solar

Los simuladores solares son instrumentos que reproducen mediante fuentes artificiales (generalmente lámparas de arco de xenón) el espectro de la radiación solar a nivel del suelo, permitiendo trabajar en condiciones de laboratorio controladas, eliminando la dependencia respecto a la fuente natural, que está sometida a numerosas variaciones de tipo astronómico (hora y día del año) y atmosférico (nubosidad, turbiedad, etc.) [57].

Los factores que influyen en las mediciones I - V incluyen la tasa de barrido de voltaje y dirección, contacto con la metalización, fuente de luz, temperatura de unión, instrumentación e intensidad.

Las normas IEC 60904-9 Edition2 y ASTM E927-10 son una especificación común para los simuladores solares utilizados para las pruebas fotovoltaicas . La luz de un simulador solar se controla en tres dimensiones [58]:

1. contenido espectral
2. uniformidad espacial
3. estabilidad temporal

Cada dimensión se clasifica en una de tres clases: A, B o C. Las especificaciones requeridas para cada clase se definen en la Tabla 4.

El espectro de simulación solar se especifica adicionalmente a través de la irradiancia integrada a través de varios intervalos de longitud de onda.

Tabla 4. Especificaciones de clase ASTM para simuladores solares.

Clasificación	Coincidencia espectral (cada intervalo)	Irradiancia espacial	Inestabilidad temporal
Clase A	0.75-1.25	2%	2%
Clase B	0.6-1.4	5%	5%
Clase C	0.4-2.0	10%	10%

- **Mediciones *I-V***

Una vez que la intensidad del simulador solar se ha establecido para que coincida con la intensidad estándar y el espectro utilizando una celda de referencia para el dispositivo en particular se pueden iniciar las mediciones de *I-V*. Si la tasa de barrido de tensión para el dispositivo PV que se evalúa es demasiado grande, entonces el factor de llenado y la eficiencia pueden ser artificialmente altos. La celda debe ser montada en una placa de temperatura controlada con la temperatura de unión a la temperatura de prueba estándar (25 o 28 °C) [51].

El contacto con el dispositivo PV con una placa de vacío se puede lograr mediante: montaje de una placa de circuito impreso Ni o Au (contacto de voltaje) en una ranura en la placa de vacío (contacto de corriente); montaje de una sonda con resorte (voltaje) en la placa de vacío (actual); o usando Kapton plateado con dibujos de Cu o Ni para contactos de corriente y voltaje aislados eléctricamente para el sustrato del dispositivo [51].

6. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones de los blancos cerámicos, posteriormente se presentan los resultados correspondientes a las películas delgadas de LnCuOCh ($\text{Ln}=\text{Bi}$, La y $\text{Ch}=\text{S}$, Se) y a las películas impurificadas con los iones divalentes Mg , Ca , Sr , y Ba . Finalmente se presenta la evaluación fotovoltaica de la heteroestructura $\text{FTO/CdS/CdTe/Cu-Au}$.

6.1. Caracterización de blancos cerámicos

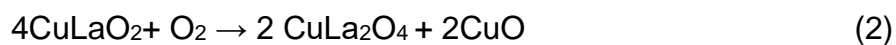
6.1.1. Blanco de CuLaO_2 sintetizado mediante reacción en estado sólido

6.1.1.1. Caracterización estructural del blanco de CuLaO_2

El patrón de DRX del blanco de CuLaO_2 obtenido en este trabajo se presenta en la Figura 14. Se puede observar que la mayoría de las señales de difracción en el patrón DRX corresponden al material ternario CuLaO_2 , en comparación con el estándar PDF#72-1593. Lo anterior indica una buena coincidencia con la estructura de la celda unitaria hexagonal de la fase delafosita del grupo espacial R-3 m. La muestra de polvo de CuLaO_2 muestra un pico predominante en 28.85° que se puede asignar al plano (012). La síntesis del material se realizó con éxito según el método de reacción en estado sólido, la reacción se da a alta temperatura de la siguiente manera:



Pero es posible la formación de otras especies durante el tratamiento térmico, o que exista una reacción parcial entre los precursores involucrados. En el patrón de DRX, se indican dos señales correspondientes al precursor La_2O_3 , otra al CuLa_2O_4 y una más al CuO . La presencia de los dos últimos compuestos indica que durante la síntesis de CuLaO_2 , puede ocurrir oxidación de Cu^+ a Cu^{2+} durante el tratamiento térmico, ver ecuación (2) [20].



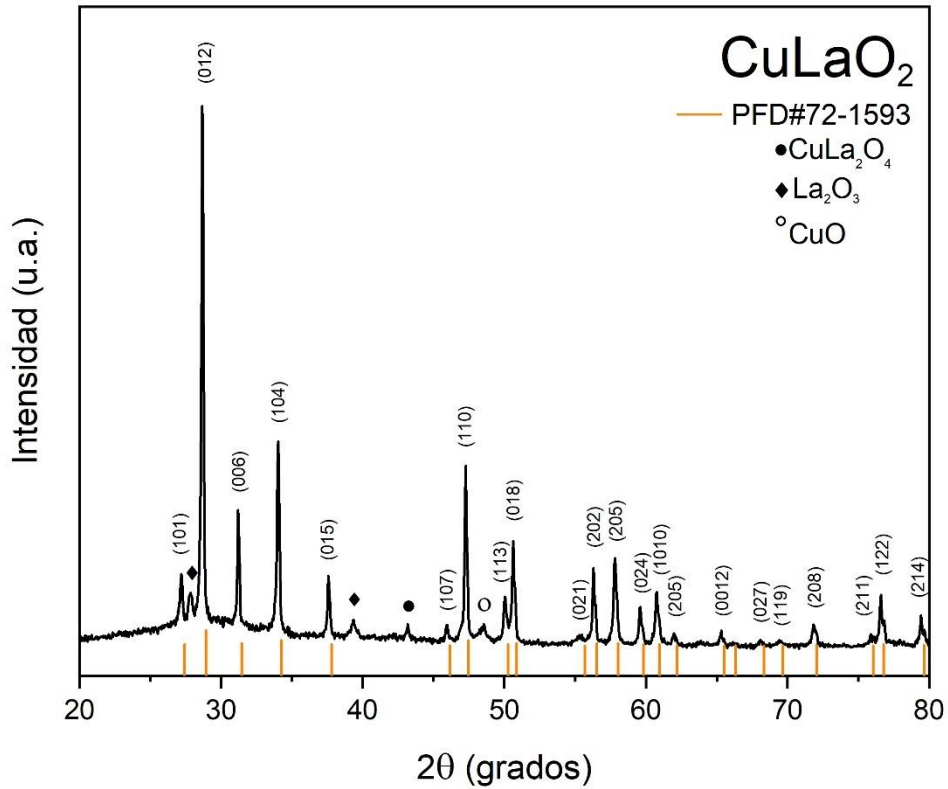


Figura 15. Patrón de DRX del blanco cerámico de CuLaO₂.

A partir del patrón de DRX, se calcularon las constantes de red (a y c) para la estructura hexagonal del blanco de CuLaO₂ a partir de la posición del pico correspondiente a las reflexiones más intensas (012), (006), (104) y (110). Usando la ecuación (3) para estructura hexagonal, se muestra en la Tabla 5.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

En la ecuación anterior h , k y l son los índices de Miller de los planos reflectantes mientras que a , b y c indican los parámetros de la celda unitaria.

La distancia interplanar (d_{hkl}) ha sido calculada a partir del ángulo de difracción conocido (θ) utilizando la relación de Bragg [59]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4)$$

donde n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda de la radiación (1.5406 Å).

Tabla 5. Constantes de red y parámetros estructurales para el blanco de CuLaO₂.

Material	a (Å)	c(Å)	D, (nm)	$\delta \times 10^{-3} (nm^{-2})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
CuLaO ₂	3.8	17.2	36.1	0.8	2.6
PDF#72-1593	3.83	17.1			

Las constantes de red (a y c) se muestran en la Tabla 5. Para el material ternario, CuLaO₂, las constantes de red calculadas son $a=b= 3.8$ Å y $c= 17.2$ Å, los valores están muy cerca de los datos estándar y concuerdan con lo reportado en la literatura [3], [60].

Los parámetros estructurales calculados para el blanco de CuLaO₂, el tamaño de cristal (D), densidad de dislocación (δ) y microestrés (ϵ) se presentan en la Tabla 5. El tamaño de cristal promedio se estimó de acuerdo con la fórmula de Scherrer utilizando los picos más intensos [61]:

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta} \quad (5)$$

donde D es el tamaño del cristalito en nm, λ en la longitud de onda de rayos X (1.5406 Å), θ es el ángulo de difracción de Bragg y B el ancho total a la mitad del máximo del pico de difracción (FWHM, en radianes).

La densidad de dislocaciones indica el número de defectos presentes en los cristales y se define como la longitud total de las líneas de dislocación por unidad de volumen

de cristal o como el número de dislocaciones que intersectan una unidad de área de una sección aleatoria, se ha estimado utilizando la ecuación (6) [61]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6)$$

donde δ es la medida de la cantidad de defectos presentes en un cristal.

El microestrés (ε) presente en material CuLaO_2 se determinó con el uso de la ecuación. (7) [61]:

$$\varepsilon = \frac{B \cos\theta}{4} \quad (7)$$

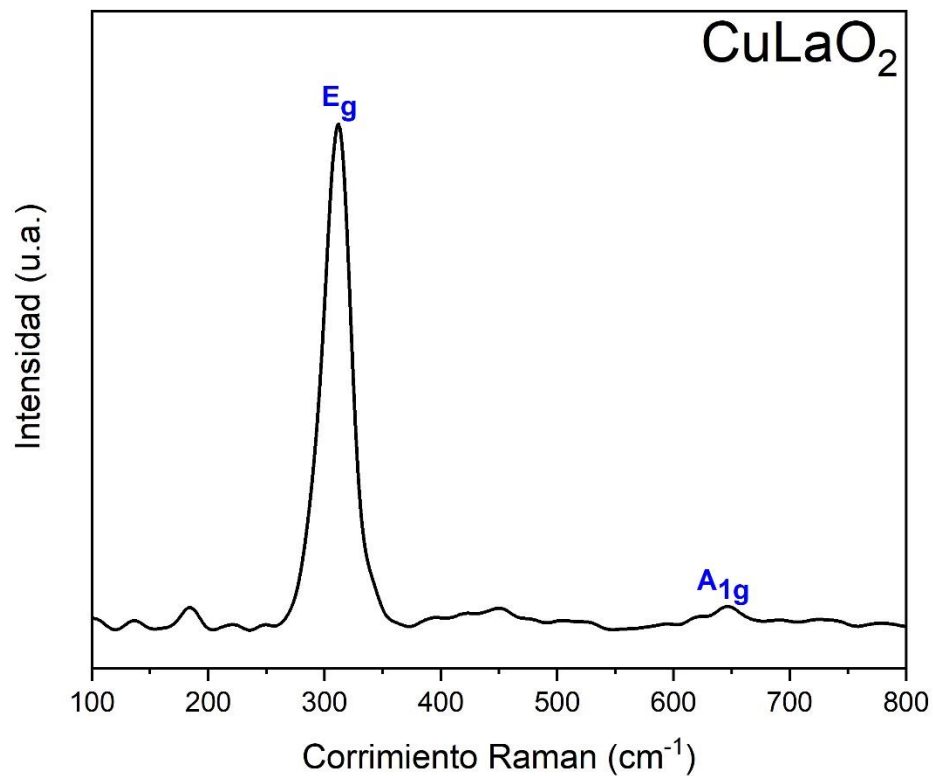


Figura 16. Espectro Raman del blanco cerámico de CuLaO_2 .

Para corroborar la obtención del material cerámico CuLaO_2 , se realizó espectroscopia Raman para detectar los modos vibracionales presentes en la muestra. La delafosita CuLaO_2 presenta una celda unitaria primitiva con 4 átomos, como resultado se tienen 12 modos vibracionales que se transforman como:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$$

El movimiento en la dirección de los enlaces Cu-O a lo largo del eje hexagonal c está representado por modos A , mientras que los modos E corresponden a vibraciones en la dirección perpendicular. Los modos indicados por el subíndice g son modos activos Raman, A_{1g} y E_g . Los modos Raman indicados por el subíndice u , $3A_{2u} + 3E_u$, son modos activos IR que incluyen modos acústicos ($A_{2u} + E_u$). La Figura 15 muestra los espectros Raman de CuLaO_2 medidos bajo condiciones ambiente. Consta de dos modos vibracionales a 312 y 648 cm^{-1} identificadas como E_g y A_{1g} respectivamente. El modo E_g se atribuye a la vibración en la dirección perpendicular al eje c , mientras que el modo A_{1g} corresponde a la vibración en la dirección del enlace Cu-O a lo largo del eje c [62], [63].

6.1.1.2. Caracterización óptica del blanco de CuLaO_2

El espectro de reflectancia difusa para el blanco cerámico de CuLaO_2 se presenta en la Figura 16, en el espectro se observa una fuerte caída de reflectancia que se origina en la absorción debido a las transiciones entre bandas. El borde de absorción del espectro de reflectancia difusa está bien definido, lo que se espera para las transiciones directas (Figura 16). El inicio de la absorción permitió determinar el valor de E_g a 2.5 eV , que está cerca de los valores reportados en la literatura [64].

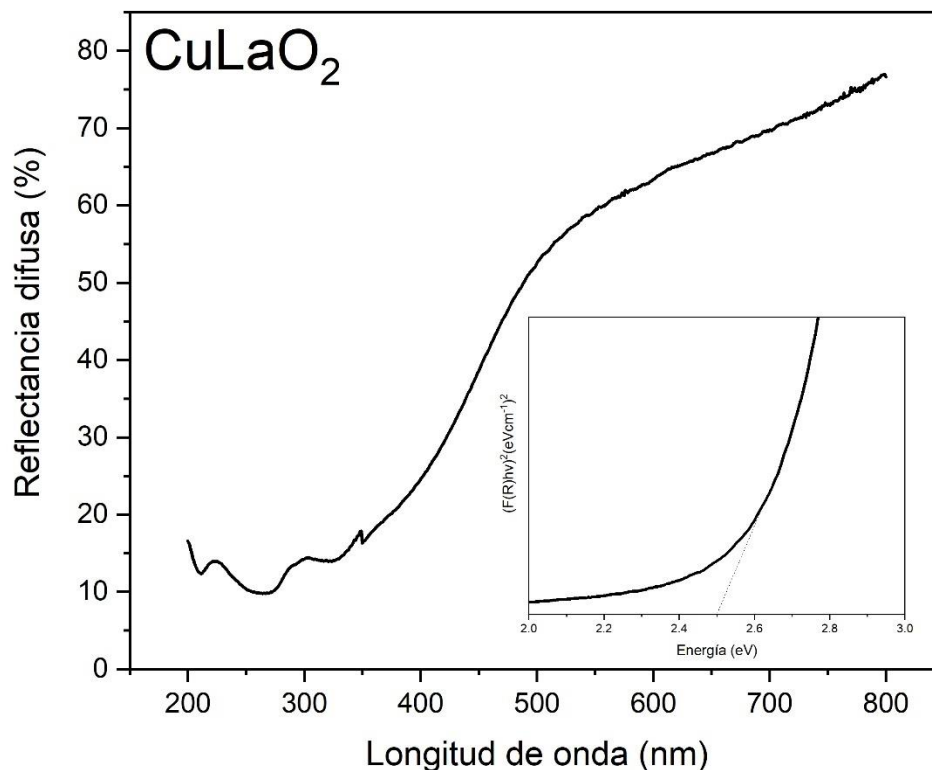
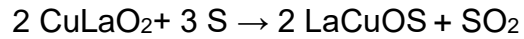


Figura 17. Espectro de reflectancia difusa del blanco cerámico de CuLaO_2 .

6.1.2. Blancos de LaCuOS sintetizados mediante reacción en estado sólido y sulfurización

6.1.2.1. Caracterización estructural del blanco de LaCuOS

Luego de obtener CuLaO_2 , se continuó con su sulfurización para obtener el material cuaternario LaCuOS . El CuLaO_2 en forma de polvo reacciona con azufre en estado gaseoso a temperaturas superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en una reacción sólido-gas, los átomos de azufre reemplazan a los átomos de oxígeno en la estructura del CuLaO_2 para formar la fase estable LaCuOS . La reacción de sulfuración ocurre a altas temperaturas de la siguiente manera:



(3)

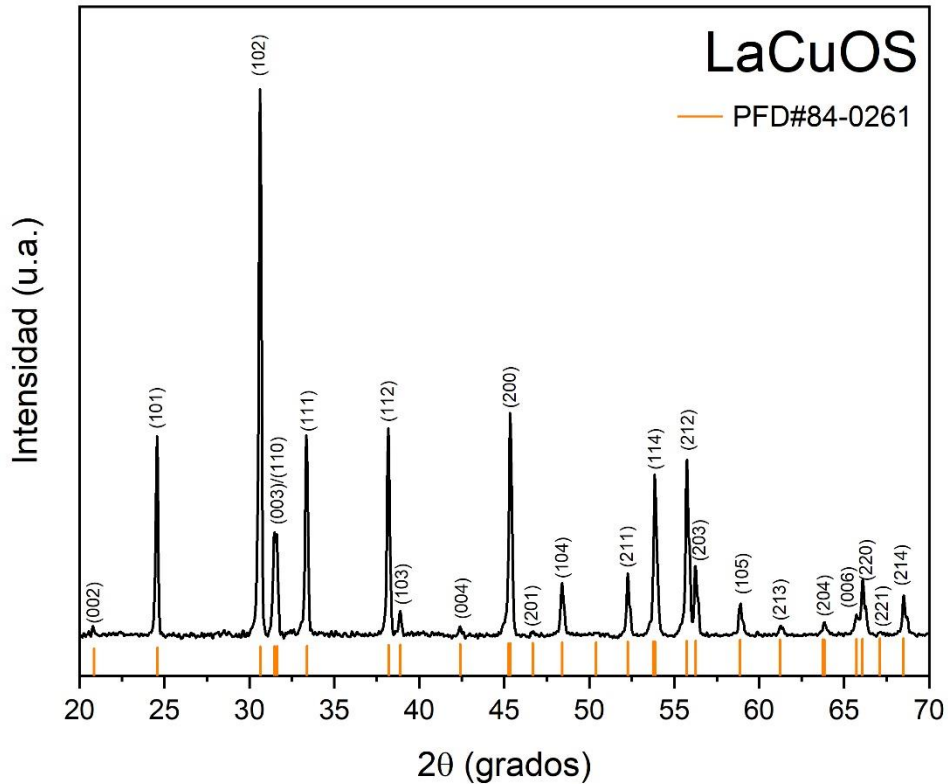


Figura 18. Patrón de DRX del blanco cerámico de LaCuOS.

El patrón de difracción del blanco de LaCuOS obtenido a 860 °C se presenta en la Figura 17. La única fase para el LaCuOS se confirmó a partir del análisis de los datos de DRX y no se observaron picos de otras fases en la muestra analizada. Todos los picos de difracción en el patrón coinciden con la fase de oxicalcogenuro LaCuOS del sistema tetragonal, de acuerdo con el estándar PDF#84-0261, la muestra presenta una orientación preferencial a lo largo del plano (102). La intensidad y estreches de los picos presentes en el DRX indican que el material LaCuOS sintetizado en este trabajo mediante el proceso de SSR/sulfurización (solid state reaction, por sus siglas en inglés) se ha obtenido con éxito y con buena cristalinidad.

A partir del patrón de DRX, se calcularon las constantes de red (a y c) para la estructura tetragonal del LaCuOS a partir de la posición del pico correspondiente a las reflexiones más intensas (102), (111), (112) y (200), se muestra en la Tabla 6. Usando la siguiente ecuación para la estructura tetragonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

En la Tabla 6 se presentan los valores calculados para las constantes de red (a y c), y los parámetros estructurales calculados para el blanco de LaCuOS, el tamaño de cristal (D), densidad de dislocación (δ) y microestrés (ϵ) se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Constantes de red y parámetros estructurales para el blanco de LaCuOS.

Material	a (Å)	c(Å)	D, (nm)	$\delta \times 10^{-3} (nm^{-2})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
LaCuOS	4.0	8.5	50.9	0.7	2.8
PDF# 84-0261	3.99	8.53			

Para el material cuaternario, LaCuOS, las constantes de red calculadas son $a=b= 4.0$ Å y $c= 8.5$ Å, que son consistentes con los valores reportados por otros autores [25], [65], [66].

Con la finalidad de corroborar la obtención del material LaCuOS, se realizó espectroscopia Raman para detectar los modos vibracionales presentes en la muestra. La celda unitaria de LaCuOS consta de una fórmula que comprende 8 átomos, por lo tanto, hay 24 modos de vibración. En el punto Γ , el análisis de grupos factoriales produce:

$$\Gamma = A_{2u} + E_u + 3A_{2u} + 3E_u + 2A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g$$

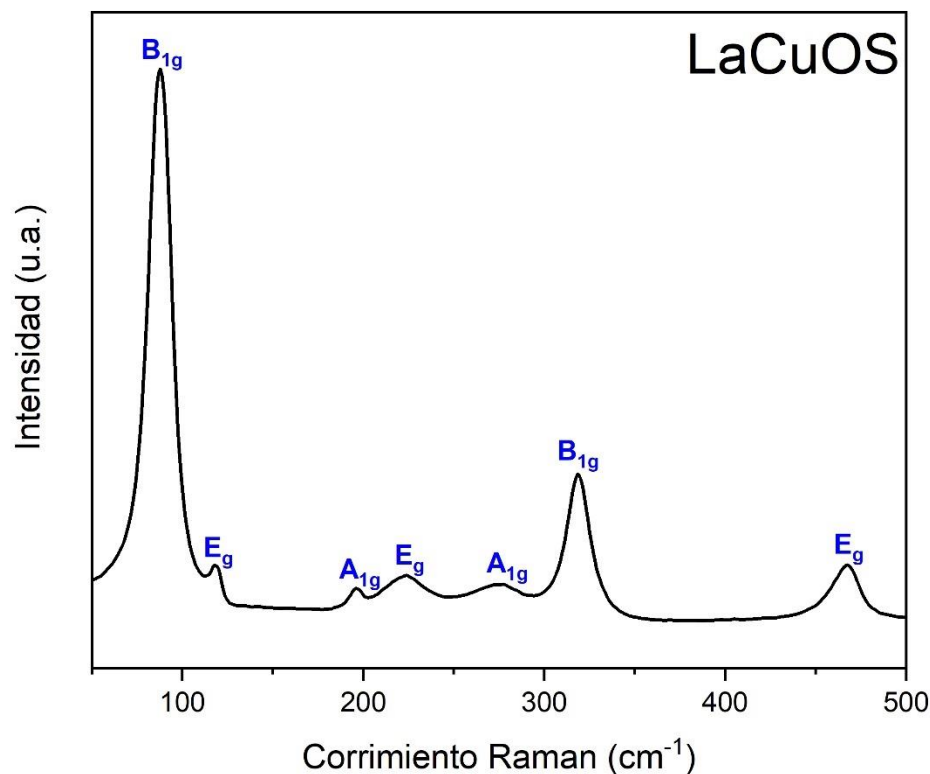


Figura 19. Espectro Raman del blanco cerámico de LaCuOS.

Donde $A_{2u} + E_u$ corresponden a modos acústicos y $3A_{2u} + 3E_u + 2A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g$ son modos ópticos. Dado que A_{1g} , B_{1g} y E_g son modos activos Raman, existen 8 modos Raman y dado que los modos A_{2u} y E_u son activos infrarrojos (IR), existen 6 modos IR [67]. La Figura 18 muestra los espectros Raman para el polvo LaCuOS, aparecen siete señales y se sitúan a 88, 118, 196, 223, 275, 320 y 468 cm^{-1} . En comparación con los resultados de cálculos teóricos informados [67], las siete señales que aparecen en nuestros espectros Raman surgen de la fase LaCuOS, estos resultados también concuerdan con los informados en otros trabajos [68, 70].

En la Tabla 7, se presentan las frecuencias vibracionales de los modos activos Raman, los átomos y la dirección involucrados en las simetrías de los modos

vibracionales correspondientes al blanco LaCuOS, este análisis y los valores de frecuencia con los que se comparan se realizaron con base a los únicos cálculos teóricos reportados hasta el momento [67]. El hecho de que no se detectaron picos adicionales, incluidas las impurezas comunes como La₂O₂S y CuS, también confirma la síntesis exitosa de una fase pura del oxicalcogenuro LaCuOS. La alta pureza y buena cristalinidad prueban que nuestro método de sulfuración/reacción en estado sólido de dos pasos permite la obtención de materiales con fase homogénea.

Tabla 7. Frecuencia de modos activos Raman y sus simetrías para el blanco de LaCuOS.

LaCuOS		
Modo	ω , cm ⁻¹	Átomos involucrados; dirección
<i>B</i>_{1g}(R, 1)	88	Solo Cu (mayor) y O (menor); z
<i>E</i>_g(R, 2)	118	Todos (mayormente La, menormente S); x
<i>A</i>_{1g}(R, 1)	196	Solo S (mayor) y La (menor);
<i>E</i>_g(R, 3)	224	Todos (mayormente S, menormente O); x y y
<i>A</i>_{1g}(R, 2)	275	Solo La (mayor) y S (menor); z
<i>B</i>_{1g}(R, 2)	320	Solo O (mayor) y Cu (mucho menos); z
<i>E</i>_g(R, 4)	467	Todos (mayormente O, menormente Cu); x y y

6.1.2.2. Caracterización óptica del blanco de LaCuOS

La Figura 19 muestra el espectro de reflectancia difusa para el blanco de LaCuOS, en el que se observa un borde de reflexión nítido a 400 nm. La reflectancia se ha transformado con la fórmula de Kubelka Munk para transiciones de banda prohibida directa, la intersección de la línea de base con el ajuste lineal de la gráfica permite la determinación precisa de la banda prohibida. Para el LaCuOS, la banda de energía estimada a partir del borde de absorción fue de 3.1 eV, que está cerca de los valores reportados anteriormente [69]. La emisión del borde de la banda de LaCuOS se atribuye a la emisión de excitones [45].

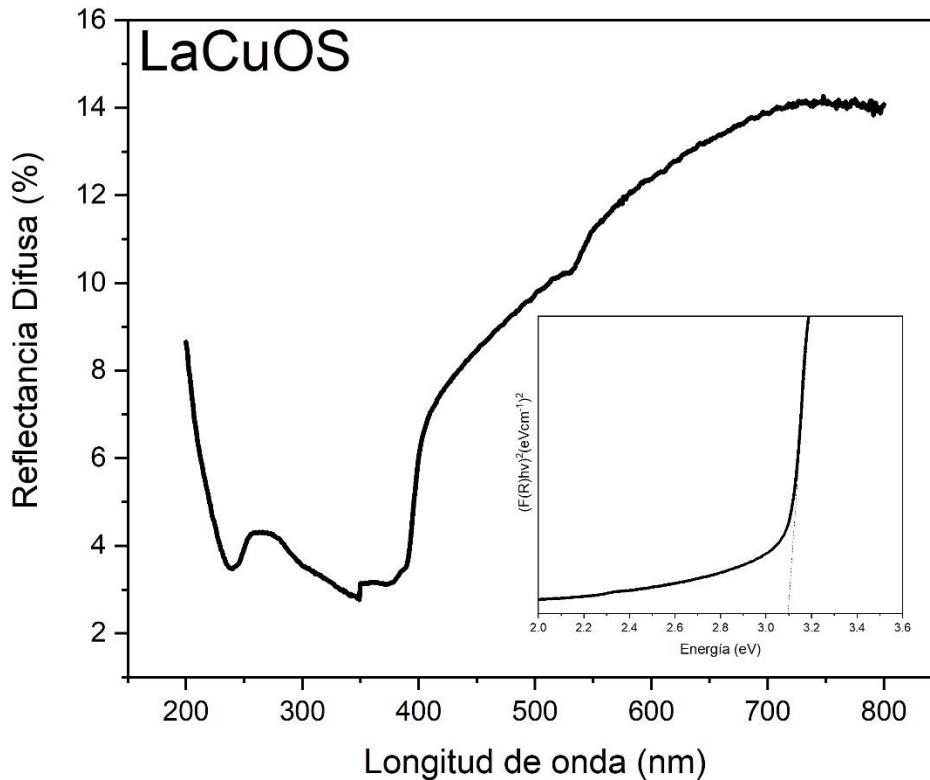


Figura 20. Espectro de reflectancia difusa del blanco cerámico de LaCuOS.

6.1.3. Blancos de LaCuOS impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido y sulfurización

6.1.3.1. Caracterización estructural de blancos de LaCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba

Estudios previos han mostrado que la sustitución parcial átomos de La^{3+} en la red de LaCuOS por elementos divalentes (Na, Sr, Ca, Mg, Ba, Pb, Ag, Cd, In y Sm) podría mejorar las propiedades eléctricas y mantener un elevado ancho de banda prohibida mientras se mantiene su simetría estructural [70]. En este trabajo se impurificó el blanco de LaCuOS con diferentes contenidos atómicos de Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} . Con el objetivo de cuantificar el efecto que tiene la impurificación sobre las propiedades ópticas y estructurales del blanco cerámico de LaCuOS se realizaron mediciones de espectroscopia Raman. Esto para evaluar el cambio en las frecuencias vibracionales de los modos activos presentes en el LaCuOS, ya que dicha técnica permite identificar cambios sutiles en los modos vibracionales y rotacionales a bajas frecuencias.

De acuerdo con la teoría de grupos, hay un total de 8 modos activos Raman en el sistema LaCuOS: $\Gamma = 2A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g$. A partir del análisis de las frecuencias vibracionales de los modos activos Raman (eigendisplacements, ver Tabla 7) se espera que al sustituir el calcogeno (Ch= S, Se, Te) en la estructura LnCuOCh haya un corrimiento significativo en la frecuencia de vibración atribuida a los modos Raman $2A_{1g}$ y $3E_g$, la frecuencia se verá reducida si el calcogeno sustituido tiene mayor masa [71]. Cualquier defecto o impurificación asociada a los átomos de oxígeno modifica los modos activos presentes en las frecuencias más altas, $2B_{1g}$ y $4E_g$. Mientras que los modos Raman que involucran cualquier defecto o impurificación asociada a los átomos de cobre debería cambiar el modo $1E_g$ localizado a la frecuencia más baja [67].

En la Figura 20 se presenta el espectro Raman correspondiente a la impurificación del blanco de LaCuOS con diferentes contenidos atómicos de Mg, 0.1, 0.2, y 0.3, y en la Tabla 8 se presentan las frecuencias vibracionales de los modos activos

Raman. En el espectro se observa que al sustituir parcialmente átomos de La^{3+} por átomos de Mg^{2+} en la estructura del LaCuOS aparece el modo $1E_g$ entre $63\text{-}60\text{ cm}^{-1}$, este modo está asociado al movimiento en el plano de todos los átomos en los ejes x y y , el modo vibracional esta mayormente influenciado por el cobre y menormente por el oxígeno [71].

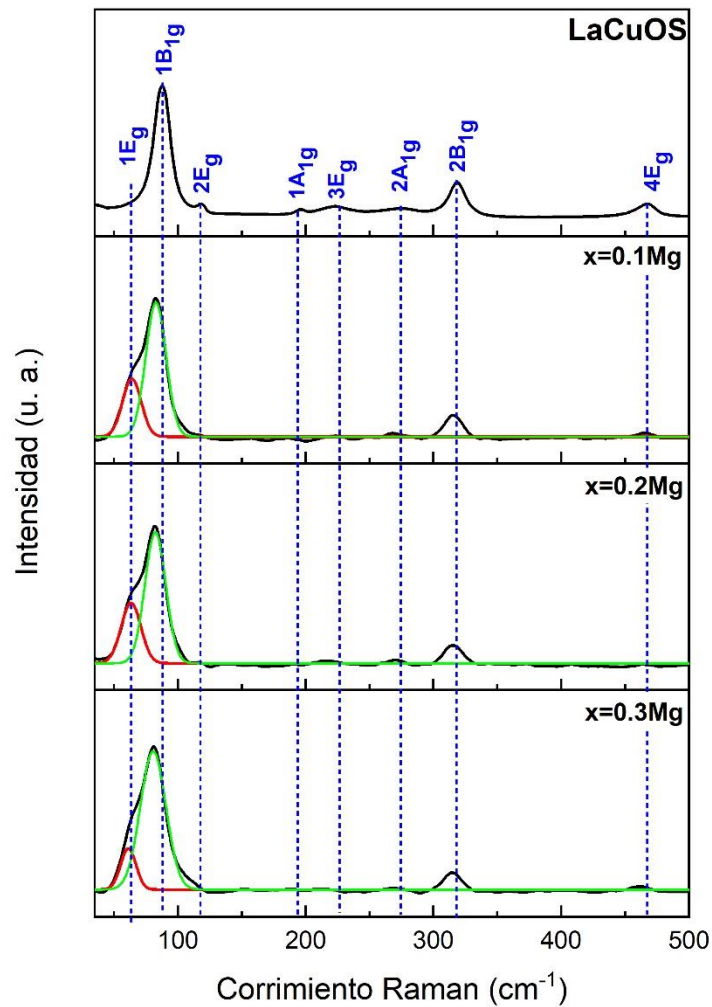


Figura 21. Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con diferente contenido atómico de Mg .

El modo Raman $1B_{1g}$ presenta un corrimiento a valores menores de frecuencia, de 88 a 88-80 cm^{-1} , este modo vibracional está asociado únicamente al movimiento de los átomos de Cu y O en el eje z, siendo mayormente influenciado por el cobre y de menor manera por el oxígeno. Este cambio en la frecuencia de los modos está asociado al contenido de Mg^{2+} añadido al cuaternario $\text{La}_{1-x}\text{MgCuOS}$, lo cual va a generar defectos en la red cristalina y por lo tanto variaciones en los parámetros de red; si estas variaciones son en función del nivel de impurificación del ion divalente incorporado (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+}) los ejes x y z presentaran un cambio en su frecuencia al hacerlo el contenido del ion [71]. La muestra de LaCuOS sin contenido de Mg presenta el modo $1B_{1g}$ en 88 cm^{-1} , mientras que, al ir agregando Mg, en 0.1, 0.2 y 0.3 el modo baja su frecuencia hasta 80 cm^{-1} .

Respecto al radio iónico y masa del ion que se está añadiendo a la red, en el caso del Mg^{2+} tiene un radio iónico de 0.65 Å, el cual es menor que el radio iónico del La^{3+} de 1.06 Å. A pesar de que el ion magnesio es más pequeño que el lantano, tanto en radio iónico como en masa, se esperaría que los cambios en el corrimiento de los modos fueran mínimos, sin embargo, al introducir átomos con diferencias en el radio iónico esto genera una perturbación a la red (variación en las constantes de red), ocasionando corrimiento en los modos activos.

El modo A_{1g} involucra a todos los átomos presentes en el LaCuOS, pero mayoritariamente al lantano y al azufre en la dirección del eje z. En el espectro Raman y en la tabla de frecuencias vibracionales (Figura 20, Tabla 8) se observa un corrimiento a bajas frecuencias del modo $2A_{1g}$ debido al contenido de Mg incorporado a la red del cuaternario, para la muestra de LaCuOS el modo $2A_{1g}$ se encuentra en 274 cm^{-1} , para las muestras con Mg la frecuencia decae hasta 270 cm^{-1} . Respecto al modo $2B_{1g}$ también se tiene un corrimiento a menores frecuencias vibracionales, para la muestra de LaCuOS el modo se encuentra en 320 cm^{-1} , al agregar 0.1 Mg en contenido atómico la frecuencia decae a 316 cm^{-1} , las muestras con 0.2 y 0.3 con contenido de Mg las frecuencias son de 315 cm^{-1} .

Tabla 8. Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Mg.

Muestra	Modo (cm ⁻¹)							
	1E _g	1B _{1g}	2E _g	1A _{1g}	3E _g	2A _{1g}	2B _{1g}	4E _g
LaCuOS		88	118	196	224	274	320	467
0.1Mg	63	82	115	194	224	270	316	466
0.2Mg	63	82	115	194	224	270	315	466
0.3Mg	60	80	115	194	224	270	315	466

En la Figura 21 se presenta el espectro Raman correspondiente a la impurificación de LaCuOS con diferentes contenidos atómicos de Ca, 0.07, 0.14, y 0.21 y en la Tabla 9 se presentan las frecuencias vibracionales de los modos activos Raman. En el espectro se observa que al sustituir parcialmente átomos de La³⁺ por átomos de Ca²⁺ en la estructura del LaCuOS aparece el modo 1E_g entre 65-63 cm⁻¹.

El modo Raman 1B_{1g} presenta un corrimiento a valores menores de frecuencia, de 88 a 88-80 cm⁻¹, ver Tabla 9. Este cambio en la frecuencia de los modos está asociado al contenido de Ca²⁺ añadido al cuaternario *La_{1-x}CaCuOS*, lo cual va a generar defectos en la red cristalina y por lo tanto variaciones en los parámetros de red. La muestra de LaCuOS sin contenido de Ca presenta el modo 1B_{1g} en 88 cm⁻¹, mientras que, al ir agregando Ca, en 0.07 y 0.14 el modo baja su frecuencia hasta 80 cm⁻¹, cuando se incorpora 0.21 Ca (en contenido atómico) el modo 1B_{1g} aparece en 83 cm⁻¹. En cuanto al radio iónico y masa del ion que se está añadiendo a la red, en el caso del Ca²⁺ tiene un radio iónico de 0.99 Å, el cual es menor que el radio iónico del La³⁺ de 1.06 Å.

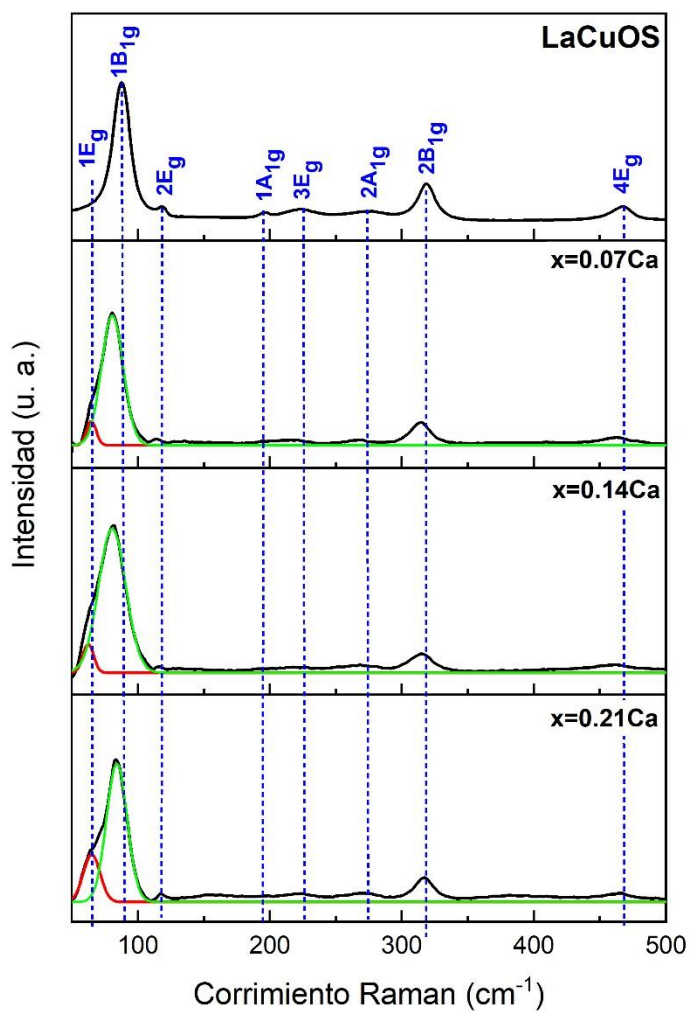


Figura 22. Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Ca.

En el espectro Raman y en la tabla de frecuencias vibracionales (Figura 21, Tabla 9) se observa un corrimiento a bajas frecuencias del modo $2A_{1g}$ debido a al contenido de Ca incorporado a la red del cuaternario, para la muestra de LaCuOS el modo $2A_{1g}$ se encuentra en 274 cm^{-1} , para las muestras con Ca la frecuencia decae hasta 270 cm^{-1} . Respecto al modo $2B_{1g}$ también se tiene un corrimiento a menores frecuencias vibracionales, para la muestra de LaCuOS el modo se encuentra en 320 cm^{-1} , al

agregar 0.07 de Ca en contenido atómico la frecuencia decae a 315 cm^{-1} , las muestras con 0.14 y 0.21 con contenido de Ca las frecuencias son de 317 cm^{-1} .

Tabla 9. Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Ca.

Muestra	Modo (cm^{-1})							
	1E _g	1B _{1g}	2E _g	1A _{1g}	3E _g	2A _{1g}	2B _{1g}	4E _g
LaCuOS		88	118	196	224	274	320	467
0.07Ca	65	80	115	194	224	270	315	465
0.14Ca	63	80	115	194	224	270	317	465
0.21Ca	65	83	115	194	224	270	317	465

La Figura 22 presenta el espectro Raman correspondiente a la impurificación de LaCuOS con diferentes contenidos atómicos de Sr, 0.03, 0.06, y 0.09 y en la Tabla 10 se presentan las frecuencias vibracionales de los modos activos Raman. En el espectro se observa que al sustituir parcialmente átomos de Sr^{2+} por átomos de La^{3+} en la estructura del LaCuOS aparece el modo $1E_g$ entre $72\text{-}64\text{ cm}^{-1}$.

El modo Raman $1B_{1g}$ presenta un corrimiento a valores menores de frecuencia, de 88 a $88\text{-}82\text{ cm}^{-1}$, ver Tabla 10. La muestra de LaCuOS sin contenido de Sr presenta el modo $1B_{1g}$ en 88 cm^{-1} , mientras que, al ir agregándolo, en 0.03 y 0.06 el modo baja su frecuencia hasta 84 cm^{-1} , cuando se incorpora 0.09 de Sr (en contenido atómico) el modo $1B_{1g}$ aparece en 82 cm^{-1} . En cuanto al radio iónico y masa del ion que se está añadiendo a la red, en el caso del Sr^{2+} tiene un radio iónico de 1.13 \AA , el cual

es muy similar al radio iónico del La^{3+} de 1.06 \AA , por ello el corrimiento en estas muestras es menor que en las demás sustituciones de los átomos divalentes.

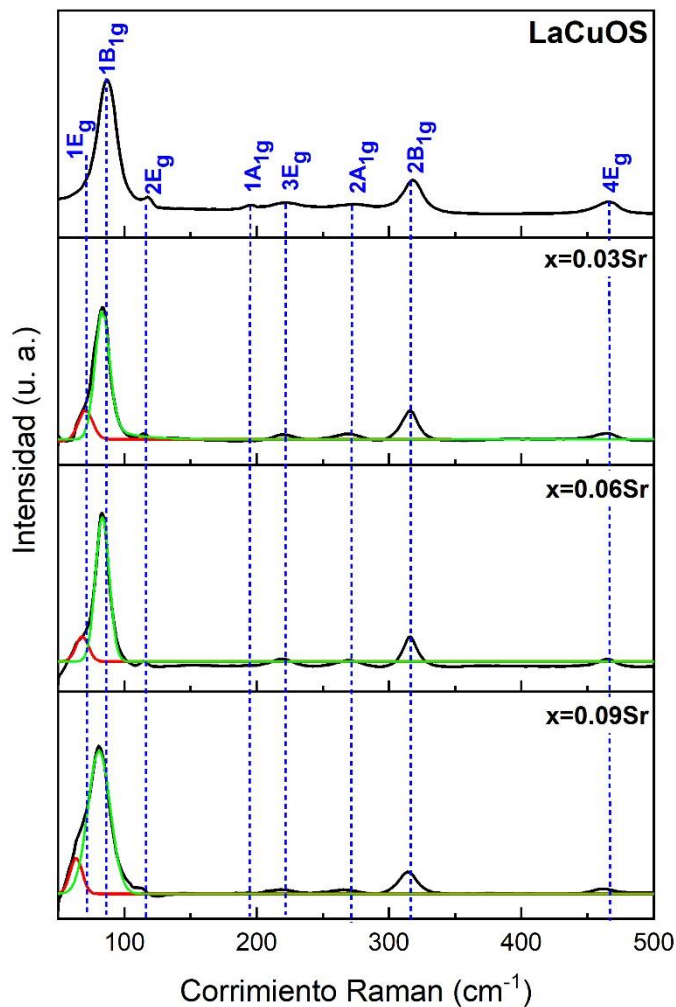


Figura 23. . Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Sr.

En el espectro Raman y en la tabla de frecuencias vibracionales (Figura 22, Tabla 10) se observa un corrimiento a bajas frecuencias del modo $2A_{1g}$ debido a al contenido de Sr incorporado a la red del cuaternario, para la muestra de LaCuOS el

modo $2A_{1g}$ se encuentra en 274 cm^{-1} , para las muestras con Ca la frecuencia decae hasta 270 cm^{-1} . Respecto al modo $2B_{1g}$ también se tiene un corrimiento a menores frecuencias vibracionales, para la muestra de LaCuOS el modo se encuentra en 320 cm^{-1} , al agregar 0.03 y 0.06 de Sr en contenido atómico la frecuencia decae a 316 cm^{-1} , la muestra con 0.09 con contenido de Sr presenta una frecuencia de 314 cm^{-1} .

Tabla 10. Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Sr.

Muestra	Modo (cm^{-1})							
	$1E_g$	$1B_{1g}$	$2E_g$	$1A_{1g}$	$3E_g$	$2A_{1g}$	$2B_{1g}$	$4E_g$
LaCuOS		88	118	196	224	274	320	467
0.03Sr	72	84	115	194	224	270	316	464
0.06Sr	69	84	115	194	224	270	316	464
0.09Sr	64	82	115	194	224	270	314	463

La Figura 23 presenta el espectro Raman correspondiente a la impurificación de LaCuOS con diferentes contenidos atómicos de Ba, 0.07, 0.14, y 0.21 y en la Tabla 11 se presentan las frecuencias vibracionales de los modos activos Raman. En el espectro se observa que al sustituir parcialmente átomos de Ba^{2+} por átomos de La^{3+} en la estructura del LaCuOS aparece el modo $1E_g$ entre $66-62\text{ cm}^{-1}$.

El modo Raman $1B_{1g}$ presenta un corrimiento a valores menores de frecuencia, de $88\text{ a }83\text{ cm}^{-1}$, ver Tabla 11. La muestra de LaCuOS sin contenido de Ba presenta el modo $1B_{1g}$ en 88 cm^{-1} , mientras que, al ir agregándolo, en 0.07 y 0.21 el modo baja su frecuencia hasta 85 cm^{-1} , cuando se incorpora 0.14 de Ba (en contenido atómico) el modo $1B_{1g}$ aparece en 83 cm^{-1} . En cuanto al radio iónico y masa del ion que se

está añadiendo a la red, en el caso del Ba^{2+} tiene un radio iónico de 1.35 Å, el cual es ligeramente mayor al radio iónico del La^{3+} de 1.06 Å, por ello el corrimiento en estas muestras es menor que en las demás sustituciones de los átomos divalentes.

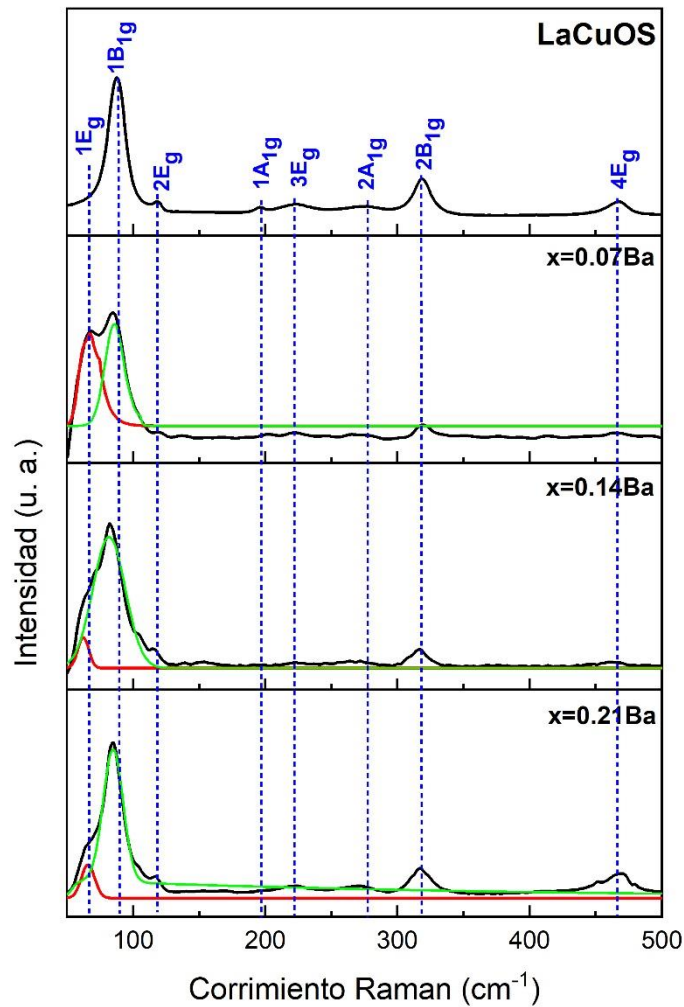


Figura 24. Espectro Raman de blancos cerámicos de LaCuOS impurificados con Ba.

Tabla 11. Frecuencias vibracionales de los modos activos Raman para los blancos de LaCuOS impurificados con diferentes contenidos de Ba.

Muestra	Modo (cm ⁻¹)							
	1E _g	1B _{1g}	2E _g	1A _{1g}	3E _g	2A _{1g}	2B _{1g}	4E _g
LaCuOS		88	118	196	224	274	320	467
0.07Ba	66	85	117	194	222	273	318	464
0.14Ba	62	83	117	194	222	273	318	464
0.21Ba	66	85	117	194	222	273	318	463

6.1.4. Blancos de LaCuOSe impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido y selenización

6.1.4.1. Caracterización estructural de blancos de LaCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba

Para la obtención del cuaternario LaCuOSe, se siguió una ruta similar a la empleada para la síntesis del LaCuOS. Primero se sintetizó el CuLaO₂, se continuó con su selenización para obtener el material cuaternario LaCuOSe. Los polvos del ternario CuLaO₂ reaccionan con el selenio en estado gaseoso a temperaturas superiores a los 500 °C en una reacción sólido-gas, los átomos de selenio reemplazan a los átomos de oxígeno en la estructura del CuLaO₂ para formar la fase estable LaCuOSe. La reacción de selenización ocurre a altas temperaturas de la siguiente manera:



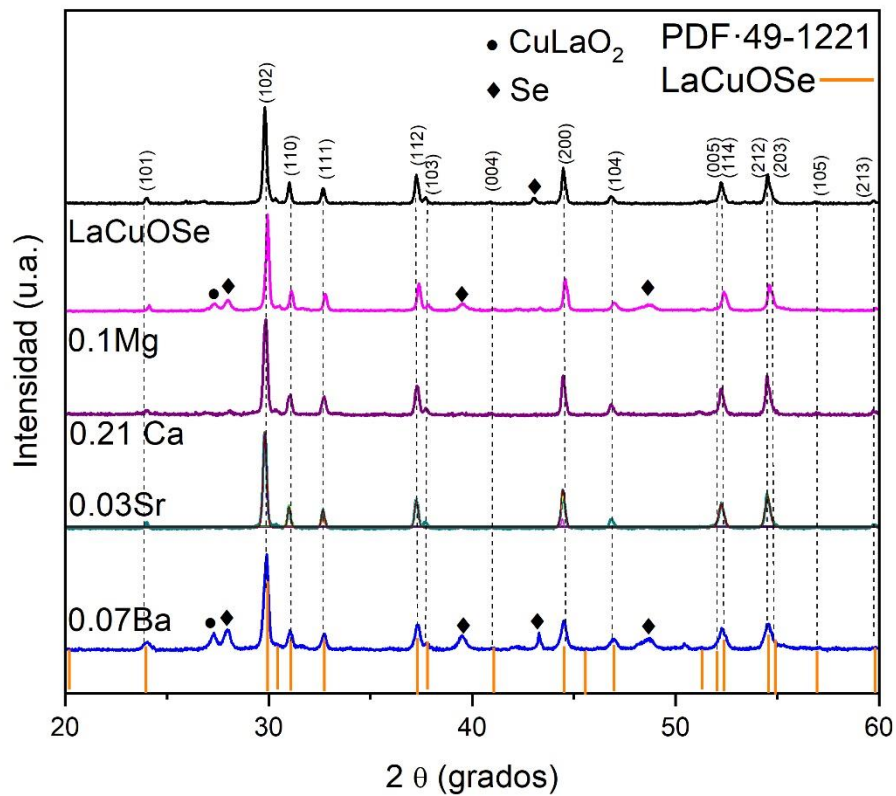


Figura 25. Patrón de DRX de los blancos cerámicos de LaCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba.

El patrón de difracción de los blancos de LaCuOSe obtenido a 860 °C se presenta en la Figura 24. La fase LaCuOSe se confirmó a partir del análisis de los datos de DRX, se observan picos atribuidos a las fases precursoras, CuLaO₂ y Se, indicando una reacción parcial entre ambos compuestos.

Todos los picos de difracción en el patrón coinciden con la fase de oxicalcogenuro LaCuOSe con estructura tetragonal, de acuerdo con el estándar PDF#49-1221, la muestra presenta una orientación preferencial a lo largo del plano (102). La intensidad y estreches de los picos presentes en el DRX indican que el material

LaCuOSe sintetizado en este trabajo mediante el proceso de SSR/selenización fue obtenido con éxito y con una buena calidad cristalinidad, permitiendo su uso en la fabricación de películas delgadas.

A partir del patrón de DRX, se calcularon las constantes de red (a y c) para la estructura tetragonal del LaCuOSe en función de la posición de los picos correspondientes a las reflexiones más intensas (102), (110), (112) y (200), ver Tabla 12. Para el material cuaternario LaCuOSe sin impurificar, las constantes de red calculadas son $a=b= 3.9 \text{ \AA}$ y $c= 8.6 \text{ \AA}$, que son consistentes con los valores reportados por otros autores [70, 71].

Tabla 12. Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de LaCuOSe.

Material	a (Å)	c(Å)	D, (nm)	$\delta x 10^{-3} (nm^{-2})$	$\epsilon x 10^{-3}$
LaCuOSe	3.9	8.6	38.3	0.7	0.03
LaCuOSe: Mg	3.8	8.6	36.7	0.8	0.03
LaCuOSe: Ca	3.9	8.5	36.0	0.8	0.03
LaCuOSe: Sr	3.8	8.4	35.8	0.8	0.03
LaCuOSe: Ba	3.9	8.6	31.4	0.9	0.040
#49-1221	4.065	8.793			

Las constantes de red calculadas para los blancos de LaCuOSe impurificados con 0.1Mg, 0.21 Ca, 0.03Sr, y 0.07Ba presentan una desviación respecto a las obtenidas para la muestra sin impurificar, estos cambios son debidos al contenido y a las diferencias en tamaño de los radios iónicos de los elementos que se incorporaron a la red del LaCuOSe. Para la muestra LaCuOSe:Mg las constantes de red calculadas son $a=b= 3.8 \text{ \AA}$ y $c= 8.6 \text{ \AA}$, se tiene una disminución en dichos valores si se compara con la muestra sin impurificar debido a la incorporación del Mg a la red, y a los diferentes valores en sus radios iónicos, 0.65 \AA para el Mg^{2+} y 1.06 \AA para el La^{3+} . Respecto a la muestra LaCuOSe impurificada con 0.07 en contenido atómico de Ba se tienen valores de constantes de red de $a=b= 3.89 \text{ \AA}$ y $c= 8.6 \text{ \AA}$, lo esperado es que las constantes de red incrementaran ligeramente su valor respecto a la muestra LaCuOSe sin impurificar, esto debido a que el Ba^{2+} tiene un radio iónico mayor al del La^{3+} , siendo de 1.35 \AA ; sin embargo las constantes de red son menores que las calculadas para la muestra LaCuOSe, la explicación podría ser que el contenido de Ba incorporado en la red es muy bajo lo cual no genera cambios significativos en la expansión de la red.

En la Tabla 12 se presentan los parámetros estructurales calculados para los blancos de LaCuOSe, el tamaño de cristal (D), densidad de dislocación (δ) y microestrés (ϵ). Respecto al tamaño de cristal, se obtuvieron valores promedio de entre 31.4-38.3 nm, se tiene una tendencia en función del radio iónico del elemento divalente incorporado a la red, a mayor radio iónico (1.35 \AA para Ba^{2+}) menor tamaño de cristal.

Los valores obtenidos de δ y ϵ son $0.7\text{-}0.9 \text{ nm}^{-2}$ y $0.03\text{-}0.04 \times 10^{-3}$, respectivamente, y confirman la buena cristalinidad de los blancos cerámicos de LaCuOSe fabricados por el método de reacción en estado sólido y el proceso de selenización. Los valores obtenidos para los parámetros estructurales indican que los polvos de LaCuOSe obtenidos son aptos para su empleo en la fabricación de películas delgadas.

6.1.4. Blancos de BiCuOS impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido

6.1.4.1. Caracterización estructural de blancos de BiCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba

El BiCuOS pertenece a la familia de los oxicalcogenuros, es un material que ha atraído la atención de los investigadores debido a su versátil aplicación como conductor iónico y semiconductor transparente tipo *p* en forma de película delgada. Recientes investigaciones sugieren que una manera de mejorar la conductividad de los huecos en materiales basados en la estructura LnCuOCh (Ln=La, Bi, Ch=S, Se) es impurificarlos con diferentes iones divalentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}) o monovalentes (K^+ , Na^+) [74]. Otra opción es generar deficiencias de Cu en la matriz del material [75].

En este trabajo, se obtuvieron polvos policristalinos de BiCuOS impurificados con diferentes contenidos atómicos de los iones divalentes Mg, Ca, Sr y Ba; la síntesis se realizó mediante el método de reacción en estado sólido partiendo de los precursores Bi_2O_3 , CuO, y S usando un molino microplanetario para realizar la molienda y homogenización de los polvos. En la Figura 25 se presentan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a los blancos de BiCuOS y sus respectivas impurificaciones, todos los picos fueron comparados y analizados con el PDF#47-0277, para la estructura tetragonal y el grupo espacial $P4/nmm$. Se observa que la mayoría de los picos de difracción de las muestras, tanto la de BiCuOS y como las impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba, coinciden perfectamente con los valores del PDF.

En todas las muestras a excepción de la impurificada con Ca, se tiene la presencia de una señal en 28.77° , la cual es atribuida al plano (231) de la fase $Cu_{2-x}S$ y fue comparada con el PFD#33-0490 [76].

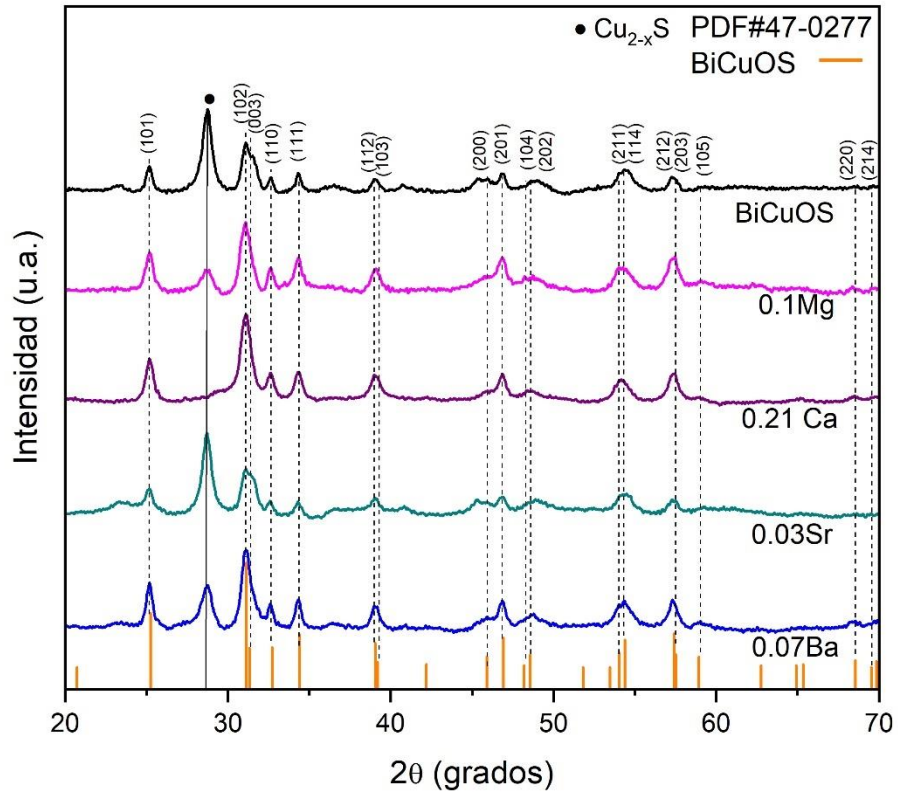
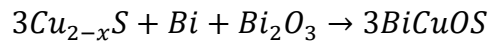
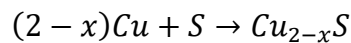


Figura 26. Patrón de DRX de los blancos cerámicos de BiCuOS impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba.

De acuerdo con el análisis de DRX se sugiere que el mecanismo de formación de la fase BiCuOS mediante la molienda con molino microplanetario se rige mediante las siguientes ecuaciones [76]:



La presencia de la fase Cu_{2-x}S en el patrón de DRX indica que el tiempo de molienda no fue suficiente, y es necesario incrementarlo para garantizar la completa reacción de los intermediarios.

A partir del patrón de DRX, se calcularon las constantes de red (a y c) para la estructura tetragonal del BiCuOS a partir de la posición del pico correspondiente a las reflexiones más intensas (101), (003), y (200), se muestra en la Tabla 13. Para la muestra BiCuOS sin impurificar se obtuvieron valores de constantes de red de $a=b=3.9$ Å y $c=8.6$ Å, que son consistentes con los valores reportados por otros autores [73]. Para las muestras impurificadas con los iones divalentes Mg, Ca, Sr y Ba se observa un cambio en los valores estimados de sus constantes de red.

Tabla 13. Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de BiCuOS.

Material	a (Å)	c(Å)	D, (nm)	$\delta \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
BiCuOS	3.9	8.6	11.5	7.6	0.1
BiCuOS: Mg	3.8	8.6	13.8	8.7	0.1
BiCuOS: Ca	3.9	8.5	12.5	6.4	0.1
BiCuOS: Sr	3.8	8.4	13.4	5.5	2.3
BiCuOS: Ba	3.9	8.6	14.0	5.1	0.09
PDF#47-0277	3.87	8.56			

En la Tabla 13 se presentan los parámetros estructurales, el tamaño de cristal (D), densidad de dislocación (δ) y microestrés (ϵ), de los blancos cerámicos impurificados de BiCuOS. Respecto al tamaño de cristal, se tienen valores promedio de entre 11.5-

14.0 nm. También se calculó el número de defectos, teniendo valores de entre 5.5-24.4 nm⁻², la muestra mayor número de defectos es la BiCuOS:Ba.

Tabla 14. Análisis composicional mediante EDS de los blancos impurificados de BiCuOS.

Composición atómica (%) / Razón atómica					
Bi	Cu	O	S	X	Elemento
26.20 / 1.05	18.65 / 0.75	43.5 / 1.74	11.65 / 0.45	-	-
18.83 / 0.76	16.24 / 0.65	46.84 / 1.87	16.14 / 0.65	1.97 / 0.08	0.1 Mg
19.90 / 0.80	18.47 / 0.74	45.91 / 1.84	12.97 / 0.52	2.75 / 0.11	0.21 Ca
21.71 / 0.88	15.55 / 0.62	47.00 / 1.88	14.51 / 0.58	1.24 / 0.05	0.03 Sr
23.94 / 0.96	21.98 / 0.89	37.67 / 1.51	15.39 / 0.62	1.15 / 0.05	0.07 Ba

Mediante la espectrometría de energía dispersiva (EDS) se determinó la composición química de los blancos cerámicos de BiCuOS y la relación atómica de los elementos (Bi, Cu, O, S, X= Mg, Ca, Sr, y Ba). Los resultados se muestran en la Tabla 14. De acuerdo con la fórmula química, el BiCuOS tiene una relación 1:1:1:1 para cada uno de los elementos que lo componen, sin embargo, a nivel experimental se obtuvo la siguiente relación para la muestra sin impurificar 1.05: 0.75: 1.74: 0.45. En la Tabla 14 se observa que todas las muestras presentan un exceso de oxígeno en su composición, esto puede deberse a la ruta de síntesis mediante la cual se fabricaron (molino planetario a condiciones atmosféricas). Respecto al contenido de azufre se tiene que todas las muestras presentan deficiencia, indicando pérdidas durante el proceso de molienda. Todas las muestras, a excepción de la impurificada con 0.07

de Ba, presentan una ligera deficiencia de Cu lo cual es deseable debido a que confiere una conductividad tipo p al BiCuOS.

6.1.5. Blancos de BiCuOSe impurificado con Mg, Ca, Sr, y Ba sintetizados mediante reacción en estado sólido

6.1.5.1. Caracterización estructural y composicional de los blancos de BiCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba

El BiCuOSe también pertenece al grupo de los oxicalcogenuros, con una estructura tetragonal y un grupo espacial $P4/nmm$, presenta propiedades físicas, químicas, estructurales y ópticas que sugieren su viabilidad de uso en gran variedad de aplicaciones como lo son: termoelectrónicos, fotocatalizadores, superconductores e incluso como semiconductor transparente tipo p .

En este trabajo, se obtuvieron polvos policristalinos de BiCuOSe impurificados con diferentes contenidos atómicos de los iones divalentes de Mg, Ca, Sr y Ba; la síntesis se realizó mediante el método de reacción en estado sólido partiendo de los precursores Bi_2O_3 , CuO, y Se usando un molino microplanetario para realizar la molienda y homogenización de los polvos.

En la Figura 26 se presentan los patrones de difracción correspondientes a los blancos de BiCuOSe y sus respectivas impurificaciones, todos los picos fueron comparados y analizados con el PDF#45-0296. Para la muestra BiCuOSe, se observan varios picos, siendo los de menor intensidad los asociados al material cuaternario. Sin embargo, las señales con mayor intensidad presentes en el DRX son las atribuidas al precursor Bi_2O_3 y a la fase Cu_5Se_4 . Al agregar diferentes contenidos atómicos de los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} a la matriz del BiCuOSe se observa que la mayoría de las señales presentes en el patrón de DRX son correspondientes al material cuaternario, asimismo su intensidad es mayor que en la muestra sin impurificar. Sin embargo, aun se cuenta con la presencia de dos señales, la primera localizada en 26.93° atribuida a la fase Cu_5Se_4 , la segunda en 28.10° correspondiente al precursor Bi_2O_3 .

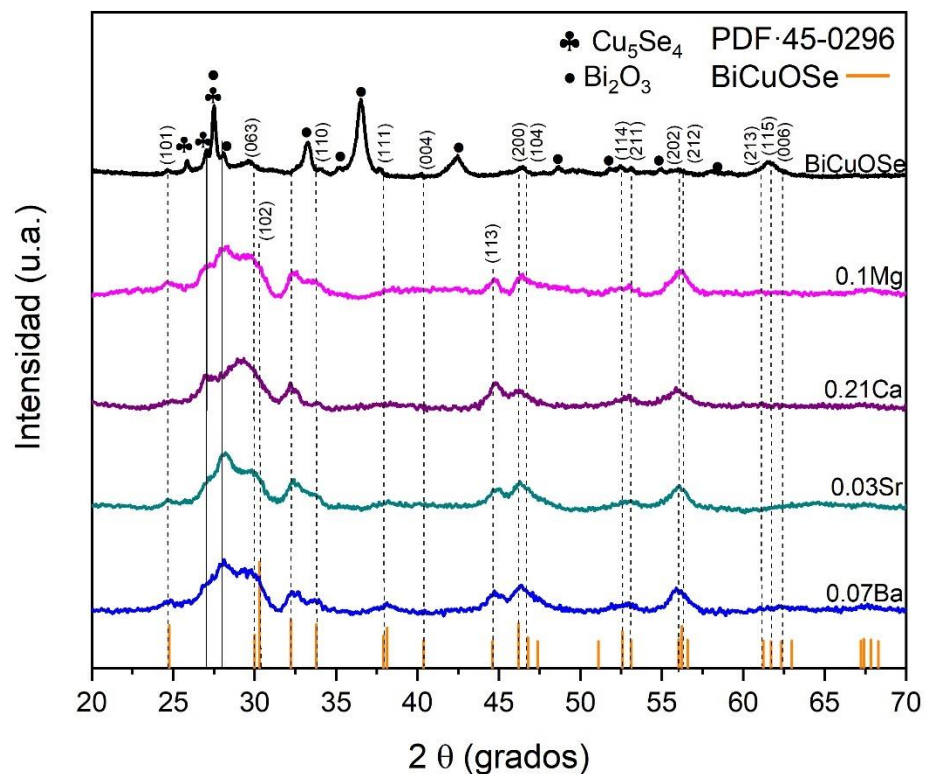


Figura 27. Patrón de DRX de los blancos cerámicos de BiCuOSe impurificados con Mg, Ca, Sr, y Ba.

A partir del patrón de DRX, se calcularon las constantes de red (a y c) para la estructura tetragonal del BiCuOSe a partir de la posición del pico correspondiente a las reflexiones más intensas (102), (110), (112) y (200), se muestran en la Tabla 15. Para la muestra BiCuOSe se obtuvieron valores de constantes de red de $a=3.931 \text{ \AA}$ y $b=8.949 \text{ \AA}$, que son consistentes con los valores reportados por otros autores [69, 74]. Para los blancos impurificados con los iones divalentes Mg, Ca, Sr y Ba se observa un cambio en los valores estimados de sus constantes de red, lo esperado sería que las constantes incrementaran sus valores al incrementar el radio iónico del átomo con el que se está impurificando. Sin embargo, no se muestra una tendencia en dichos valores, esto debido a que no se añadió el mismo contenido atómico de

los iones impurificantes. El blanco de BiCuOSe impurificado con 0.21 (contenido atómico) de Ca, es la que presenta los valores de constantes de red más similares a los reportados en el PDF, debido a las similitudes de los radios iónicos del Ca^{2+} y el Bi^{3+} , 0.99 y 1.06 Å, respectivamente.

En la Tabla 15 se presentan los parámetros estructurales, el tamaño de cristal (D), densidad de dislocación (δ) y microestrés (ϵ), de los blancos cerámicos impurificados de BiCuOSe.

Respecto al tamaño de cristal, se tienen valores promedio de entre 7.15-13.42 nm. También se calculó el número de defectos, teniendo valores de entre 5.54-24.41 nm^{-2} , la muestra mayor número de defectos es la BiCuOSe, la diferencia respecto a las demás muestras se debe al valor de FWHM.

Tabla 15. Constantes de red y parámetros estructurales de los blancos impurificados de BiCuOSe.

Material	a (Å)	c(Å)	D, (nm)	$\delta \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
BiCuOSe	3.9	8.9	8.1	24.4	0.09
BiCuOSe: Mg	3.9	8.9	7.2	19.5	0.12
BiCuOSe: Ca	3.9	8.9	13.4	5.5	0.06
BiCuOSe: Sr	3.9	8.9	13.2	5.7	0.07
BiCuOSe: Ba	3.9	8.9	7.7	16.7	0.11
PDF#45-0296	3.927	8.929			

Mediante la espectrometría de energía dispersiva (EDS) se determinó la composición química de los blancos cerámicos de BiCuOSe y la relación atómica de los elementos (Bi, Cu, O, Se, y X, donde X= Mg, Ca, Sr, y Ba). Los resultados se muestran en la Tabla 16. De acuerdo con la fórmula química, el BiCuOSe tiene una relación 1:1:1:1 para cada uno de los elementos que lo componen. En la Tabla 16 se observa que todas las muestras presentan un exceso de oxígeno en su composición.

Tabla 16. Análisis composicional mediante EDS de los blancos impurificados de BiCuOSe.

Composición atómica (%) / Razón atómica					
Bi	Cu	O	Se	X	Elemento
19.41 / 0.78	20.48 / 0.82	35.89 / 1.44	23.45 / 0.94	0.77 / 0.03	0.1 Mg
18.77 / 0.75	18.65 / 0.75	34.26 / 1.37	26.10 / 1.04	2.21 / 0.09	0.21 Ca
20.70 / 0.83	18.88 / 0.76	36.44 / 1.46	23.86 / 0.95	0.006 / 0.0002	0.03 Sr
18.34 / 0.73	19.40 / 0.78	40.77 / 1.63	21.23 / 0.85	0.25 / 0.01	0.07 Ba

Respecto al contenido de selenio se tiene que todos los blancos presentan una ligera deficiencia, indicando pérdidas durante el tratamiento térmico debido a la baja temperatura de fusión del selenio (220.8 °C). Todos los blancos presentan deficiencia de Bi y Cu. Actualmente, la existencia de vacancias intrínsecas de Cu es un caso normal en la familia de los compuestos basados en oxicalcogenuros, en ocasiones se busca formar estas vacancias intencionalmente durante la preparación de los blancos cerámicos, para propiciar una conductividad eléctrica tipo *p*. Además, la técnica de sinterizado, e incluso los regímenes de temperaturas durante la ruta de

reacción en estado sólido pueden generar vacancias de cobre en diferentes concentraciones, por lo tanto, se tendrían diferentes valores de portadores de carga y propiedades de transporte para compuestos basados en BiCuOSe [79, 80]. Con relación a las deficiencias de bismuto, se sugiere que tanto las pérdidas de Bi y Cu son formadas durante el proceso de sinterizado de las muestras. Se especula que las vacancias de Bi son generadas por dopaje en los sitios de Bi^{3+} , mientras que para el Cu las vacancias son debidas a condiciones propias del proceso de sinterizado [20].

6.2. Caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica PLD

6.2.1. Películas de LaCuOS

6.2.1.1. Caracterización estructural y morfológica de películas de LaCuOS

Las películas delgadas de LaCuOS se depositaron por la técnica PLD a una temperatura de sustrato de 400 °C para todos los experimentos, el parámetro que se varió fue el tiempo de depósito de 10, 15, 20, y 25 minutos, obteniendo espesores de 50, 62, 70 y 86 nm, respectivamente.

La Figura 27 muestra los patrones de difracción para películas delgadas de LaCuOS. En los cuatro patrones se puede notar la presencia de los planos (001), (002) y (006). Para el plano (001) se observa que su intensidad disminuye ligeramente a medida que aumenta el tiempo de depósito. Los picos de difracción correspondientes a los planos (002) y (006) disminuyen de intensidad a medida que aumenta el tiempo de depósito, para la muestra con 25 minutos de depósito la intensidad del plano (002) es casi imperceptible, mientras que el plano (006) desaparece por completo. Lo anterior significa que, a menores tiempos de depósito, las intensidades de los picos son más altas y los anchos promedio se vuelven más estrechos, lo que indica que la calidad cristalina del material LaCuOS mejora y el tamaño del cristal es mayor a menores tiempos de depósito.

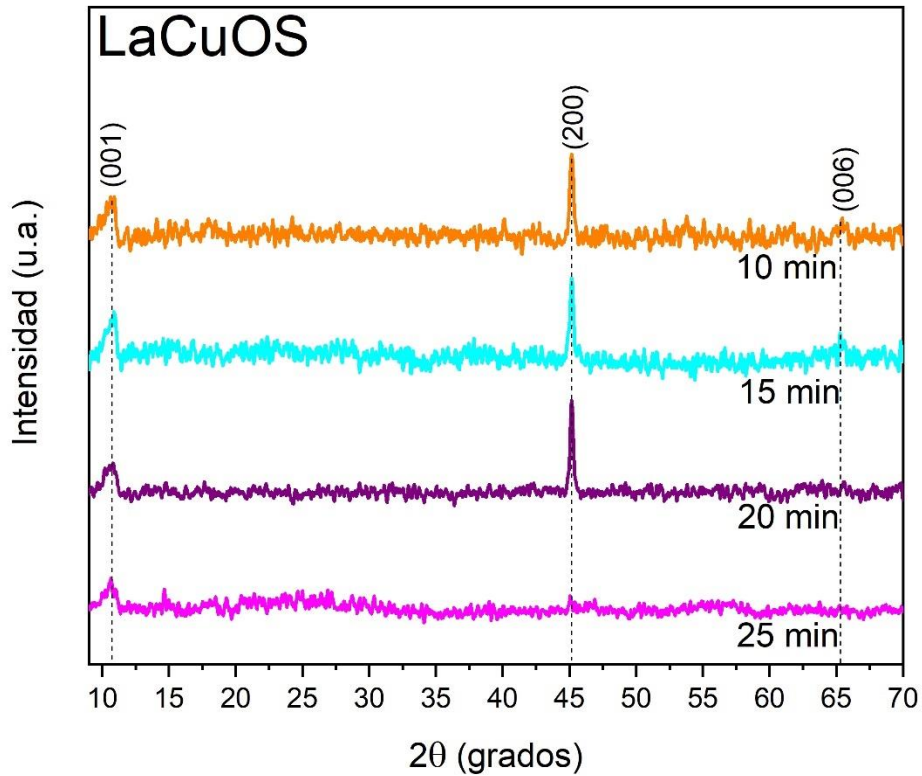


Figura 28. Patrón de DRX de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos.

Los parámetros estructurales calculados para las películas delgadas, el tamaño de cristal (D), la densidad de dislocación (δ) y la microdeformación (ϵ) se presentan en la Tabla 17. Los valores de los parámetros de red son $a=b= 4.0 \text{ \AA}$ y $c= 8.3 -8.4 \text{ \AA}$, se mantuvieron constantes para todas las películas, y están muy cerca de los valores de los datos estándar informados en el PDF # 84-0261 correspondiente al polvo de LaCuOS en fase tetragonal. El tamaño de los cristalitos disminuye de 17 nm a 9 nm cuando el tiempo de depósito aumenta de 10 a 20 minutos a 25 minutos, respectivamente. El número de defectos (δ) y microdeformación (ϵ) en el cristal de LaCuOS aumentó de 6.6 a 11.7 ($\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$) y de 0.22 a 0.40 ($\times 10^{-3}$),

respectivamente, esta diferencia está fuertemente relacionada con el tiempo de depósito de las películas y tamaño de los cristales LaCuOS.

Esto se puede explicar con base en la técnica de crecimiento, una desventaja del método PLD es la falta de uniformidad en la distribución espacial del material depositado sobre el sustrato. Al aumentar el tiempo de depósito, se afecta la homogeneidad de la película, generando porosidades y a su vez aumentando el número de defectos. Esto debido a la elevada direccionalidad con la cual salen eyectadas las especies desprendidas del blanco, generando un depósito inhomogéneo a lo largo del sustrato. Esta característica, es típica de todos los procesos de síntesis en fase vapor, pero es aún más reportado en el caso de la técnica PLD. Para la evaporación térmica la distribución del espesor sigue típicamente una ley de tipo $\cos \theta$ (siendo θ es el ángulo con que se ve un punto del sustrato desde el punto de impacto del láser en el blanco respecto a la dirección perpendicular al blanco), en el caso de PLD esta distribución es del tipo $\cos^n \theta$, con valores de n que pueden llegar a ser mayores a 30. Este carácter direccional hace que las películas sean de espesor homogéneo en solo algunos mm^2 [79].

Tabla 17. Constantes de red de celda unitaria y parámetros estructurales para películas delgadas de LaCuOS depositadas por la técnica de PLD.

Muestra	a (Å)	c (Å)	D (nm)	$\delta \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
LaCuOS-10	4.0	8.4	17.3	6.6	0.2
LaCuOS-15	4.0	8.3	17.6	6.7	0.2
LaCuOS-20	4.0	8.4	16.0	7.9	0.2
LaCuOS-25	4.0	8.4	9.2	11.7	0.4
PDF# 84-0261	3.99	8.53			

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar la morfología de superficie de las películas de LaCuOS con diferentes tiempos de depósito mediante la técnica PLD, las micrografías se presentan en la Figura 28. En general, se pueden observar granos de tamaño y forma irregular para todas las muestras, sin embargo, existe una marcada tendencia a aumentar el tamaño del grano con el aumento del tiempo de depósito. Lo anterior puede explicarse por la coalescencia de los granos pequeños, cuando una mayor cantidad de material resulta de un mayor tiempo de depósito presente en la superficie de las películas en crecimiento, que produce, en consecuencia, superficies más lisas para tiempos de depósito más cortos.

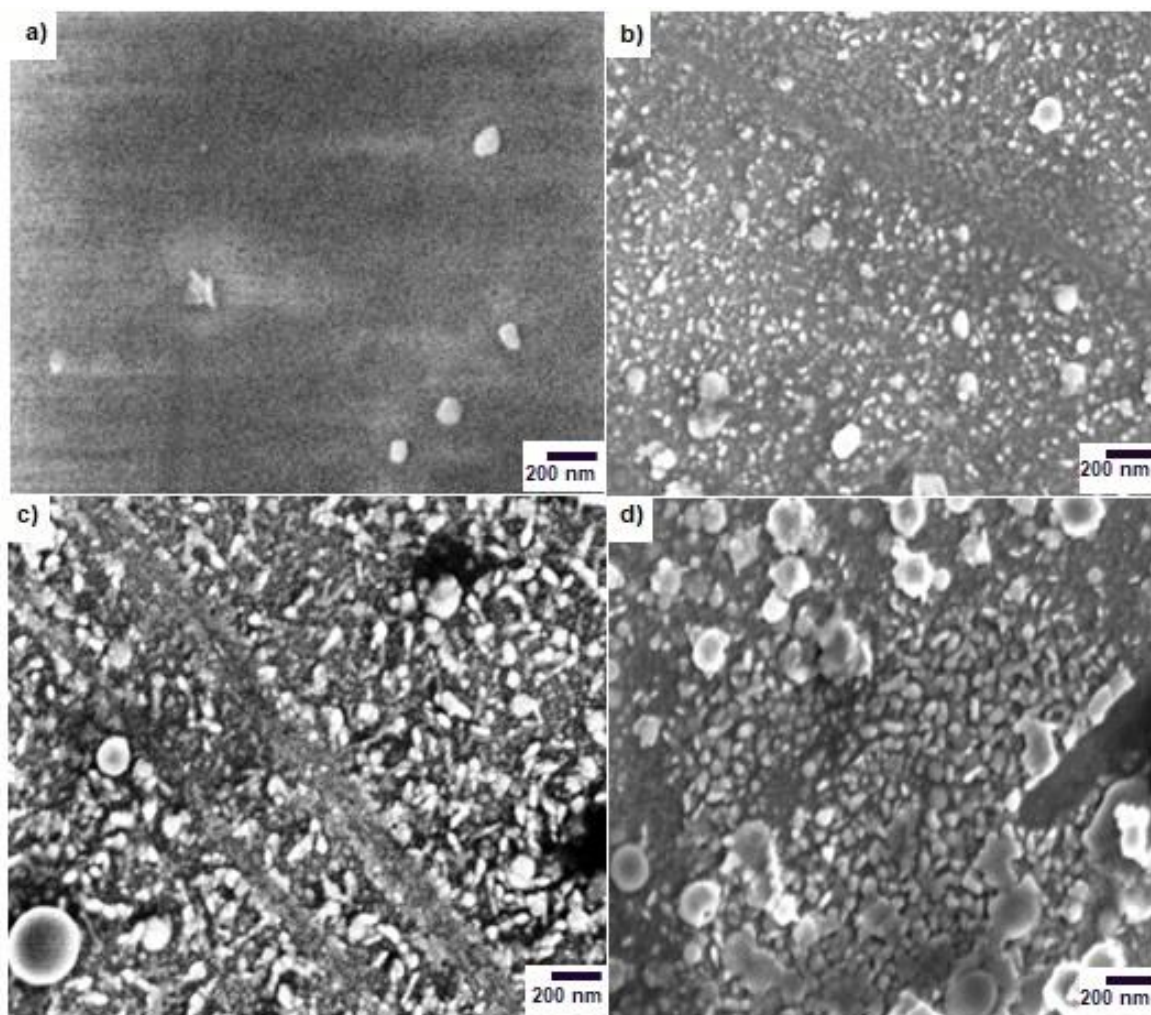


Figura 29. Imágenes SEM de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos: a) 10, b) 15, c) 20 y d) 25 minutos.

6.2.1.2. Caracterización óptica de películas de LaCuOS

La Figura 29 a) muestra los espectros de transmitancia óptica para películas de LaCuOS. Las películas delgadas se midieron usando un espectrofotómetro UV-vis desde una longitud de onda de 200-1000 nm que cubre el rango ultravioleta hasta el infrarrojo.

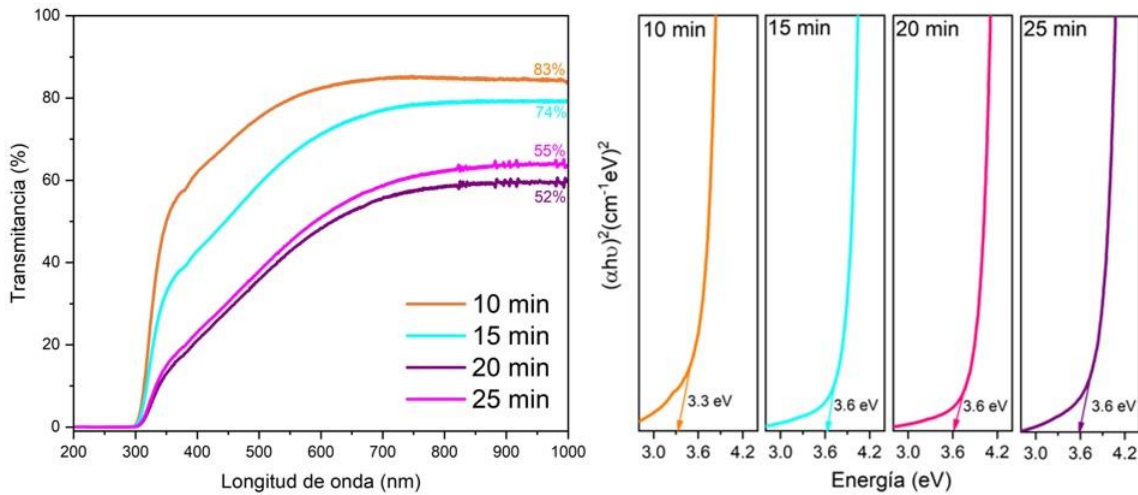


Figura 30. a) Espectros de transmitancia óptica para películas delgadas de LaCuOS crecidas por PLD en diferentes tiempos de depósito, b) Diagramas de Tauc para la estimación de la banda prohibida de películas de LaCuOS.

Las películas obtenidas tienen una transmitancia entre 52-83%, y la transparencia de las películas depende fuertemente de su espesor, debido a las pérdidas por reflexión e interferencia de películas delgadas [36]. La transmitancia disminuye con el aumento del tiempo de depósito, la mayor transmitancia es del 83% y corresponde al menor tiempo de depósito de 10 minutos con un espesor de 50 nm, el valor más bajo es del 52% para la muestra depositada durante 25 minutos cuyo espesor es de 86 nm. Este

efecto es consecuencia del aumento en la densidad de portadores de carga, cuando la concentración de portadores es muy alta, el efecto de dispersión de fotones por electrones es dominante, resultando en la disminución de la transmitancia óptica [36], lo anterior podría corroborarse más adelante con las mediciones de parámetros eléctricos de las películas de LaCuOS. Otro motivo que explica la reducción del porcentaje de transmitancia es que, al aumentar el tiempo de depósito, los crecimientos son menos homogéneos, debido a problemas propios de la técnica PLD. Esto se observa en los espectros donde el borde de absorción pierde su forma a medida que el tiempo de depósito es mayor, y esto podría deberse al aumento en el número de defectos en las películas de LaCuOS, lo que concuerda con el análisis de DRX.

Las cuatro películas exhiben buena transmitancia tanto en la región visible como en las regiones infrarrojas, esto es favorable y deseable para aplicaciones como material semiconductor transparente, que permite que la luz visible pase parcialmente. La caída abrupta en la transmitancia aparece alrededor de las longitudes de onda de 345-375 nm, lo que sugiere que el borde de absorción cae dentro del rango de luz ultravioleta. El borde de absorción óptica de las películas LaCuOS tiene un desplazamiento significativo hacia el azul cuando disminuye el espesor de la película.

La energía de banda prohibida de películas delgadas de LaCuOS se estimó utilizando el modelo de bandas parabólicas de Tauc [37]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

donde α es el coeficiente de absorción, A es una constante de proporcionalidad (que depende de la naturaleza de la transición, la masa efectiva y el índice de refracción), h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de radiación y E_g es la energía de banda prohibida. La energía de banda prohibida aumenta de 3.3 a 3.6 eV (Fig. 29 b)), lo que garantiza una alta transparencia óptica en la región visible. Se observa que existe una dependencia del valor de E_g con el espesor de la película, para la película de LaCuOS depositada durante 10 minutos se obtuvo un E_g de 3.3 eV,

siendo el valor más bajo de E_g reportado y el que es el más cercano a los reportados por otros autores [13,14,20,38].

6.2.1.3. Caracterización eléctrica de películas de LaCuOS

La Tabla 18 muestra las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos, incluida la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos y la conductividad, que se midieron mediante el sistema de efecto Hall a temperatura ambiente (300 K).

Todas las películas exhiben conductividad tipo p , observamos que los parámetros electrónicos aumentan con el tiempo de depósito. La concentración de portadores aumenta a un valor máximo de $2.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ con un tiempo de depósito de 25 minutos y disminuye a $4.3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ con un tiempo mínimo de 10 minutos, lo que sugiere que la estructura cristalina afecta la concentración de portadores. Esto se explicó anteriormente en el análisis estructural y morfológico de las películas, donde se mencionó que debido a la técnica de crecimiento no existe un depósito uniforme sobre el sustrato. Esto da como resultado un depósito no homogéneo con muchos defectos, en consecuencia, hay una mayor densidad de portadores de carga. Los portadores de carga se introducen por la formación de defectos en una estructura, y los defectos del aceptor generan huecos en el máximo de la banda de valencia para los sistemas de tipo p , estos defectos pueden ser intrínsecos y tomar la forma de vacancias. Es bien conocido que en materiales a base de oxicalcogenuros de cobre, se presentan vacancias de cobre, lo que les confiere su conductividad tipo p , y esto aumenta la densidad de huecos [10], específicamente en este trabajo se perdió una gran cantidad de Cu durante la etapa de sulfurización en la síntesis del blanco cerámico.

Las movilidades reportadas en este trabajo son más altas que las reportadas por otros autores [16, 19, 21, 39], los altos valores de movilidad presentados confirman que los enlaces covalentes Cu-S y la hibridación de los orbitales aniónicos

proporcionan una mejor ruta de transporte para la conducción de los huecos en el máximo de la banda de valencia. Para las películas depositadas a 10, 15 y 20 minutos, las movilidades son de 68, 83 y 110 cm^2/Vs , respectivamente. En el caso de la muestra depositada a 25 minutos, la movilidad de los huecos disminuyó a un valor de 0.18 cm^2/Vs , pero esta muestra es la que presenta mayor densidad de portadores de carga, $2.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$. Existe una estrecha relación entre la densidad de los portadores de carga y su movilidad, al introducir defectos en el sistema, aumenta el número de huecos (en el caso de los semiconductores tipo p), y esto, como consecuencia, puede reducir su capacidad de movilidad debido a procesos de dispersión como lo es la debida a impurezas ionizadas, la dispersión de portadores, la dispersión de límites de grano y la dispersión de electrones y fonones polares y no polares [40,41].

Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre 10^{-3} - 10^{-1} S/cm. Para las películas de LaCuOS a 10 y 15 minutos de depósito se obtuvieron los valores más bajos de conductividad eléctrica, y esto se debe a la baja concentración de portadores que poseen. Por otro lado, las películas depositadas a 20 y 25 minutos presentan conductividades del orden de 10^{-1} S/cm, siendo las películas con mayor densidad de huecos. La mejora en la conductividad eléctrica puede deberse a que las deficiencias de Cu son defectos similares a los aceptores en LaCuOS, lo que podría generar portadores de huecos para aumentar la conductividad [28].

Tabla 18. Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS depositadas a diferentes tiempos.

6.2.2. Películas de LaCuOS impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba

6.2.2.1. Caracterización óptica y eléctrica de películas de LaCuOS impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba

En la Figura 30 se presentan los espectros de transmitancia óptica para películas de LaCuOS impurificadas con 0.1, 0.2, y 0.3 de Mg. Las películas de LaCuOS impurificadas con 0.1 de Mg presentan porcentajes de transmitancia del 66-88%, para las películas con 0.2 de Mg es del 72-84 %, y las películas con contenido de 0.3 de Mg tienen porcentajes del 76-91%; se tiene que al aumentar el contenido de Mg en la estructura del LaCuOS incrementa el porcentaje de transmitancia óptica. Comparando las películas de $La_{1-x}Mg_xCuOS$ con las películas de LaCuOS, se observa un incremento significativo en sus porcentajes de transmitancia, de 55-72%.

Todas las películas, sin importar el contenido de magnesio, presentan altos porcentajes de transmitancia en la región visible del espectro electromagnético, lo cual es favorable para su aplicación como material semiconductor transparente ya que permite el paso de la luz visible. En ninguno de los espectros se percibe la presencia de algún borde debido al proceso de absorción, esto puede ser debido a que las películas son muy delgadas y es más fuerte la señal debida al sustrato antes de 400 nm.

Tiempo de depósito (min)	Concentración de portadores ($/cm^3$)	Movilidad (cm^2/Vs)	Conductividad (S/cm)
10	4.3×10^{15}	68	2.9×10^{-3}
15	1.3×10^{15}	83	4.7×10^{-3}
20	2.9×10^{17}	110	9.3×10^{-1}
25	2.6×10^{19}	0.18	7.4×10^{-1}

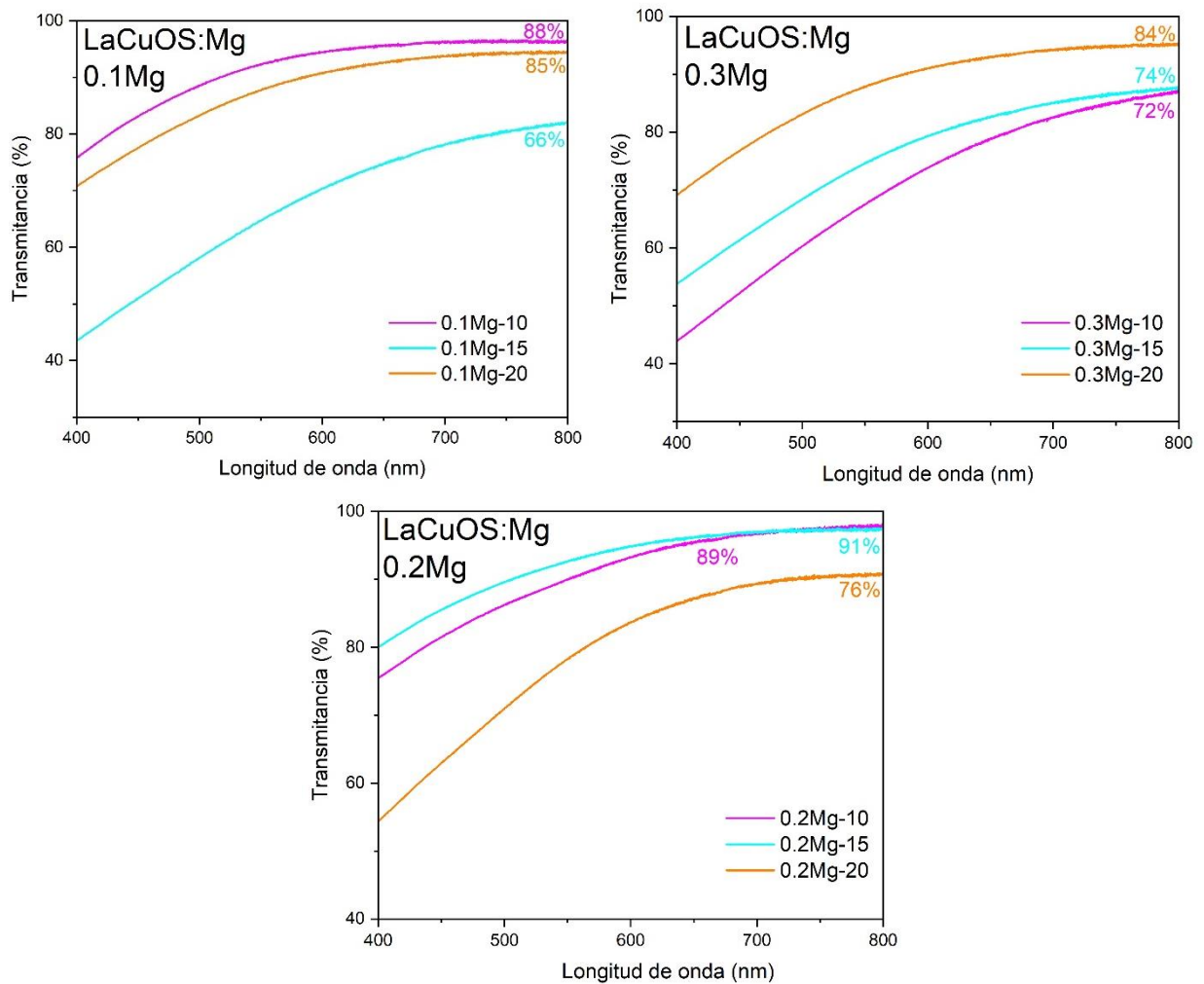


Figura 31. Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Mg por PLD a diferentes tiempos de depósito.

La Tabla 19 muestra las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS:Mg, incluida la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica. Todas las películas presentan conductividad tipo *p*. La concentración de portadores disminuyó hasta en 6 órdenes de magnitud comparando con las muestras sin impurificar, pasando de un valor máximo de $2.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ a $8.2 \times 10^{13}/\text{cm}^3$, lo que sugiere es que la incorporación de magnesio en la red afecta de gran manera la estructura cristalina, probablemente la cantidad añadida fue demasiado alta (comparando con los valores de las otras

impurificaciones) y, por lo tanto, afecto directamente la concentración de portadores. En la caracterización Raman se observó un corrimiento en los modos vibracionales debido a la adición de iones Mg a la red del cuaternario. Comparando las propiedades eléctricas asociadas a la impurificación del blanco de LaCuOS con Mg, Ca, Sr, y Ba, los parámetros eléctricos menos favorables son los correspondientes al $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{CuOS}$. Podemos sugerir que la menor eficiencia de dopaje del Mg podría deberse a su menor tamaño, lo que da como resultado una menor superposición de los orbitales atómicos y una menor transferencia de carga a la capa conductora [80]. Los valores de conductividad eléctrica oscilan entre 10^{-3} - 10^{-5} S/cm, esto se debe a la baja concentración de portadores que poseen.

Tabla 19. Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Mg por PLD a diferentes tiempos de depósito.

Muestra	Concentración de portadores (/cm ³)	Movilidad (cm ² /Vs)	Resistividad (Ω cm)	Conductividad (S/cm)
0.1Mg-10	3.7×10^{13}	88	3×10^4	3.4×10^{-5}
0.1Mg-15	1×10^{13}	300	6×10^3	1.7×10^{-4}
0.1Mg-20	8.2×10^{13}	300	2.7×10^3	4.1×10^{-3}
0.2Mg-10	3.7×10^{13}	7.1	4.1×10^4	2.4×10^{-5}
0.2Mg-15	4.4×10^{13}	4.5	3.8×10^4	2.7×10^{-5}
0.2Mg-20	1.6×10^{13}	400	3.7×10^3	4×10^{-3}
0.3Mg-10	7.4×10^{13}	5.2	2.8×10^4	3.6×10^{-5}
0.3Mg-15	5.3×10^{13}	8.2	4.3×10^4	3.7×10^{-5}
0.3Mg-20	3.5×10^{13}	13	2.6×10^4	2.3×10^{-5}

En la Figura 31 se presentan los espectros de transmitancia óptica para películas de LaCuOS impurificadas con 0.07, 0.14, y 0.21 de Ca. Las películas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuOS}$

con $X=0.07$ presentan un porcentaje de transmitancia del 63-91 %, las películas con $x= 0.14$ tiene porcentajes del 60-69 %, y las películas con $X= 0.21$ presentan valores del 69-78%; se observa que al aumentar el contenido de Ca en la estructura del LaCuOS disminuye el porcentaje de transmitancia óptica. Comparando las películas de $La_{1-x}Ca_xCuOS$ con las películas de LaCuOS. Las propiedades de transmisión para todas las películas son similares entre si teniendo valores de hasta 91% y un valor mínimo del 60%, lo cual es favorable para su aplicación como material semiconductor transparente.

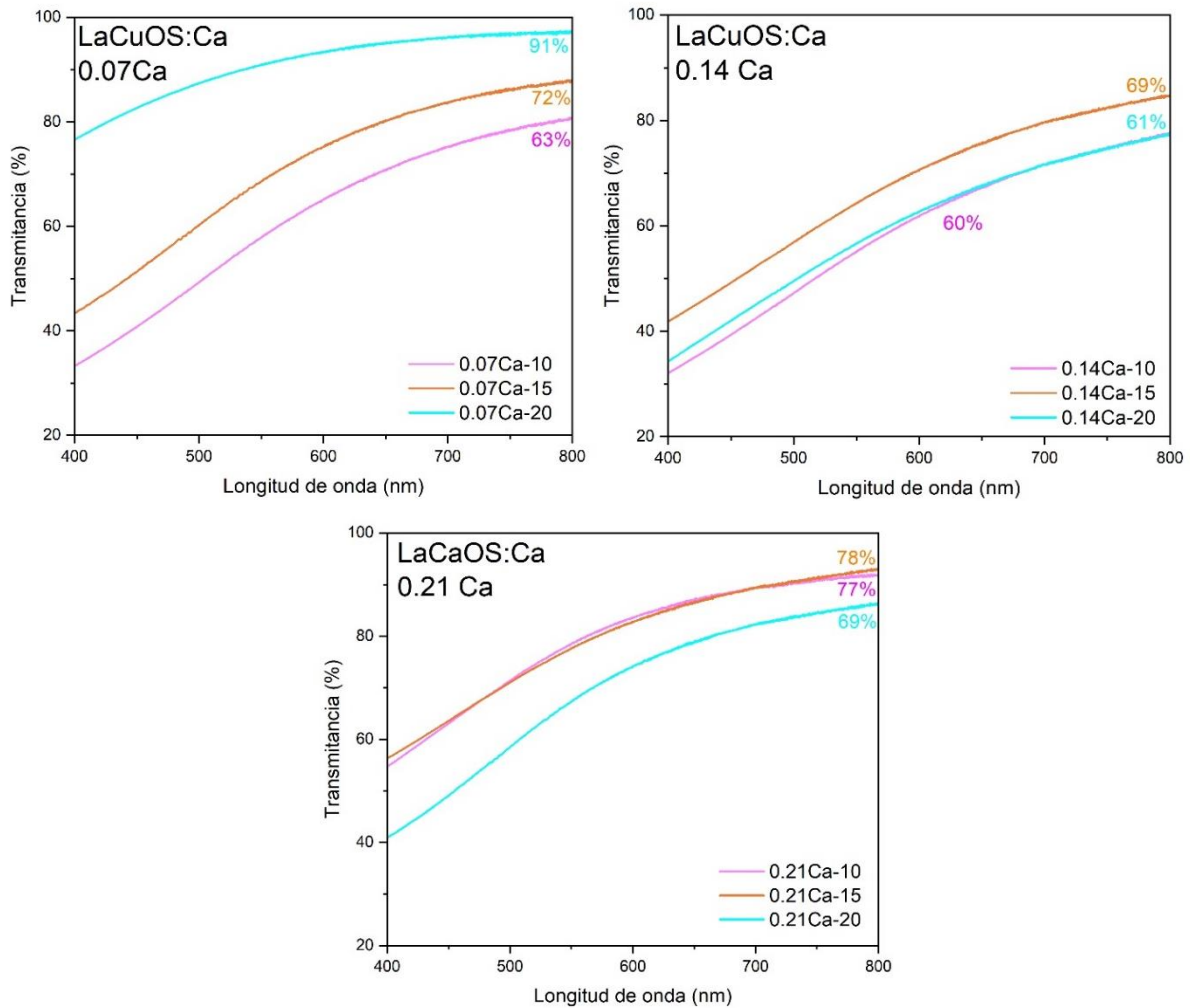


Figura 32. Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Ca por PLD a diferentes tiempos de depósito.

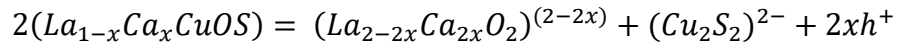
La Tabla 20 muestra las propiedades eléctricas de las películas de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuOS}$, incluida la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica.

Tabla 20. Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Ca por PLD a diferentes tiempos de depósito.

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	Conductividad (S/cm)
0.07Ca-10	3.7×10^{17}	150	0.16	6.4
0.07Ca-15	4.1×10^{17}	89	0.32	5.6
0.07Ca-20	2.0×10^{12}	75	4.0×10^4	2.5×10^{-5}
0.14Ca-10	1.1×10^{20}	2.3	0.076	13
0.14Ca-15	5.2×10^{20}	0.16	0.40	2.5
0.14Ca-20	1.5×10^{20}	0.75	0.14	6.0
0.21Ca-10	1.2×10^{20}	0.33	0.26	3.9
0.21Ca-15	7.4×10^{18}	1.0	1.5	0.67
0.21Ca-20	2.0×10^{20}	0.46	0.24	12

Todas las películas presentan conductividad tipo p . La concentración de portadores aumentó, pasando de un valor máximo de $2.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ para las películas de LaCuOS , a $2.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ para $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuOS}$ con $X=0.21$. El LaCuOS consiste en capas alternadas conductoras de $(\text{Cu}_2\text{S}_2)^{2-}$ y capas aislantes de $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$, las cuales actúan como depósitos de carga [43]. Por lo tanto, el aumento en la conductividad eléctrica del $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuOS}$ puede explicarse por los portadores de carga introducidos a la capa $(\text{Cu}_2\text{S}_2)^{2-}$ en respuesta a las cargas presentes en la capa aislante $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ a través de la sustitución parcial de La^{3+} por iones de Ca^{2+} , esa

sustitución lleva a la transferencia de huecos de la capa conductora $(Cu_2S_2)^{2-}$ de la siguiente manera:



donde h^+ son los huecos generados por la impurificación con los iones Ca^{2+} . Si se asume que por cada átomo de Ca incorporado se promueve la generación de un h^+ en el máximo de la banda de valencia, cuando $x=0.21$ Ca, hay 0.42 huecos por unidad de celda $(2 La_{1-x}Ca_xCuOS)$ [43].

Se obtuvo un valor máximo de conductividad eléctrica de 6.4 S/cm, el cual es mayor a los valores obtenidos para las muestras de LaCuOS sin Ca^{2+} .

En la Figura 32 se presentan los espectros de transmitancia óptica para películas de $La_{1-x}Sr_xCuOS$ con $X= 0.03, 0.06, y 0.09$. Las películas de $La_{1-x}Sr_xCuOS$ impurificadas con $X= 0.03$ presentan un porcentaje de transmitancia del 70-86 %, las películas con $X=0.06$ tienen valores del 59-83 %, y las películas con $X= 0.09$ tienen transmitancias del 59-80%; se observa que al aumentar el contenido de Sr en la estructura del LaCuOS disminuye el porcentaje de transmitancia óptica. Comparando las películas de $La_{1-x}Sr_xCuOS$ con las películas de LaCuOS se observa un incremento significativo en sus porcentajes de transmitancia, de 55-72%, lo cual indica que si hubo una incorporación de los iones Sr^{2+} a la red del cuaternario LaCuOS.

Todas las películas de $La_{1-x}Sr_xCuOS$ presentan altos porcentajes de transmitancia en la región visible del espectro electromagnético. Las propiedades de transmisión para todas las películas son similares entre si teniendo valores de hasta 86% y un valor mínimo del 59%, lo cual es muy favorable para su aplicación como material semiconductor transparente.

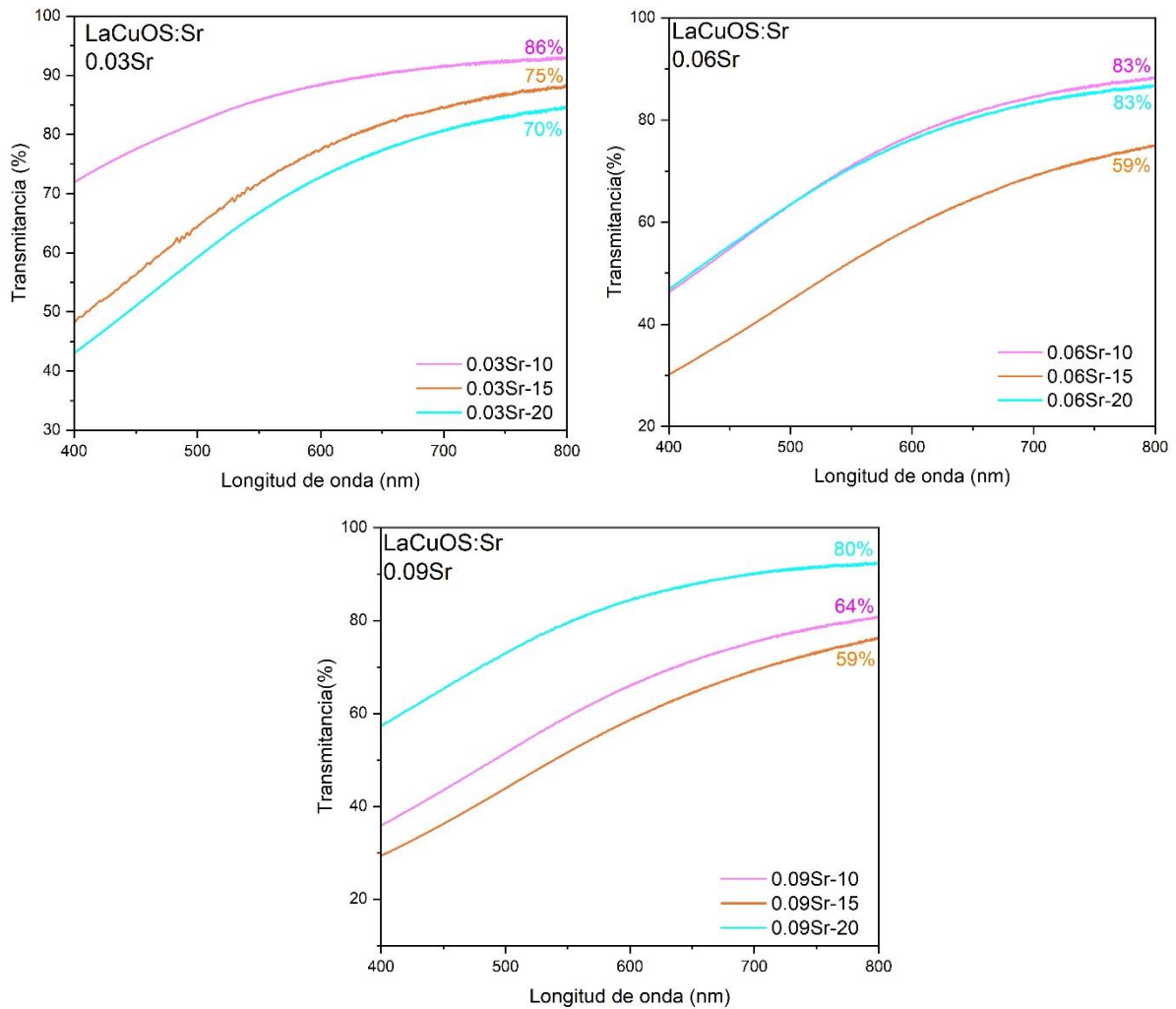


Figura 33. Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Sr por PLD a diferentes tiempos de depósito.

La Tabla 21 muestra las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS:Sr, incluida la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica. Todas las películas presentan conductividad tipo p . La concentración de portadores máxima fue de $3.4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ para la muestra con un contenido de $X=0.03$, lo anterior sugiere que los iones Sr^{2+} generan huecos en el máximo de la banda de valencia del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuOS}$. El Sr presenta orbitales

deslocalizados 6s, lo cual ayuda a generar caminos para tener un transporte más eficiente de los huecos en el máximo de la banda de valencia, lo que mejora la movilidad de los huecos, y, por lo tanto, también la conductividad eléctrica [81].

Se obtuvo un valor máximo de conductividad eléctrica de 8.3 S/cm, lo que indica que la incorporación de iones Sr^{2+} incrementa la conductividad eléctrica del $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuOS}$, lo que se atribuye a un incremento en la movilidad de los portadores de carga, y esto se observa en la Tabla 21, donde se obtuvieron valores de movilidad de hasta 7000 cm^2/Vs debido a la sustitución de iones La^{3+} por Sr^{2+} en las capas $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$.

Tabla 21. Parámetros eléctricos de películas delgadas de $\text{LaCuOS}:\text{Sr}$ por PLD a diferentes tiempos de depósito

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	Conductividad (S/cm)
0.03Sr-10	1.8×10^{18}	1500	2.8×10^{-2}	3.7
0.03Sr-15	3.4×10^{20}	0.19	8.0×10^4	6.4
0.03Sr-20	7.7×10^{11}	7000	3.3×10^5	5.6×10^{-5}
0.06Sr-10	1.4×10^{15}	2700	6.8	0.37
0.06Sr-15	2.8×10^{17}	240	0.15	6.8
0.06Sr-20	5.2×10^{15}	3200	0.44	2.6
0.09Sr-10	2.1×10^{17}	540	0.088	11
0.09Sr-15	9.9×10^{17}	170	0.17	6.0
0.09Sr-20	1.3×10^{18}	170	0.12	8.3

La Figura 33 muestra los espectros de transmitancia óptica para películas de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuOS}$ con $X=0.07$, 0.14 , y 0.21 . Las películas de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuOS}$ con $X=0.07$ presentan un porcentaje de transmitancia del 68-84%, las películas con $X=0.14$ tienen porcentajes del 85-93%, y las películas con contenido $X=0.21$ presentan transmitancias del 59-90%; se observa que al aumentar el contenido de Ba en la estructura del LaCuOS aumenta el porcentaje de transmitancia óptica. Comparando las películas de $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuOS}$ con las películas de LaCuOS , se observa un incremento significativo en sus porcentajes de transmitancia, de 55-72%.

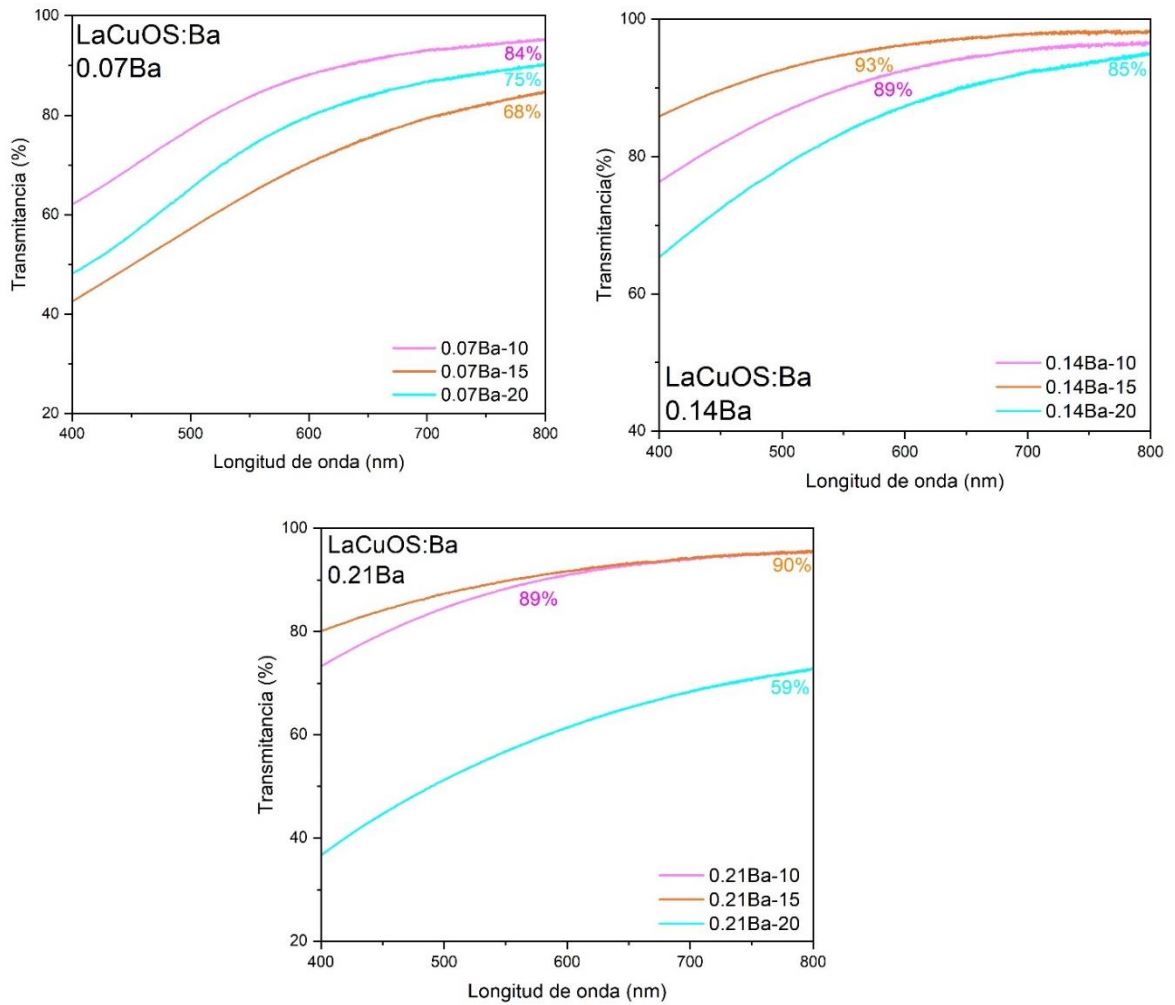


Figura 34. Espectros de transmitancia de películas de LaCuOS:Ba por PLD a diferentes tiempos de depósito.

Todas las películas con diferente contenido de Bario presentan altos porcentajes de transmitancia en la región visible del espectro electromagnético. Las propiedades de transmisión para todas las películas son similares entre si teniendo valores de hasta 93% y un valor mínimo del 59%, lo cual es muy favorable para su aplicación como material semiconductor transparente.

La Tabla 22 muestra las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS:Ba, incluida la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica. Todas las películas presentan conductividad tipo p . La concentración de portadores máxima fue de $1.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ para la muestra con $X= 0.07$ y un tiempo de depósito de 20 minutos. Sin embargo, la mayoría de los valores de concentración de portadores están en un orden de $10^{13-12}/\text{cm}^3$, lo que se sugiere que la incorporación de bario en la red afectó de gran manera la estructura cristalina. El Bario presenta un radio iónico de 1.35 \AA siendo más grande que el del Lantano y, por lo tanto, afectó directamente la concentración de portadores.

Tabla 22. Parámetros eléctricos de películas delgadas de LaCuOS:Ba por PLD a diferentes tiempos de depósito.

Muestra	Concentración de portadores ($/\text{cm}^3$)	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	Conductividad (S/cm)
0.07Ba-10	2.3×10^{13}	240	2.5×10^6	9.0×10^{-5}
0.07Ba-15	7.0×10^{19}	0.088	2.7	0.37
0.07Ba-20	1.3×10^{20}	0.55	0.15	6.5
0.14Ba-10	2.3×10^{12}	10	9.0×10^{10}	2.1×10^{-6}
0.14Ba-15	4.0×10^{12}	11	5.2×10^5	1.9×10^{-6}
0.14Ba-20	2.7×10^{13}	0.12	2.0×10^6	5.0×10^{-7}
0.21Ba-10	7.7×10^{13}	0.012	6.7×10^6	1.5×10^{-7}
0.21Ba-15	3.5×10^{13}	250	2.1×10^7	2.9×10^{-5}
0.21Ba-20	8.2×10^{13}	190	1.2×10^7	9.8×10^{-4}

Se obtuvo un valor máximo de conductividad eléctrica de 6.5 S/cm para la muestra 0.07Ba-20, sin embargo, los demás valores son muy por debajo de lo obtenido incluso para las películas de LaCuOS sin impurificación.

Comparando las propiedades optoelectrónicas de las películas de LaCuOS contra las películas impurificadas $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+}), se tiene que todas las películas impurificadas con Mg solo lograron un incremento en la transmitancia óptica, mientras que la concentración de portadores disminuyó hasta en 6 órdenes de magnitud, dando valores de conductividad eléctrica del orden de 10^{-3} a 10^{-5} S/cm.

Para las películas de LaCuOS impurificadas con Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} se tuvieron valores más altos para las propiedades optoelectrónicas (comparando con las películas sin impurificar). Las 3 concentraciones de Ca^{2+} adicionadas (0.07, 0.14, y 0.21) a la red de LaCuOS, mostraron un incremento en los valores de densidad de portadores y conductividad eléctrica. Para las películas impurificadas con Sr^{2+} , la mejor concentración incorporada a la red fue de 0.09. Los porcentajes de transmitancia se y los valores de densidad de portadores se mantuvieron similares a los encontrados para las muestras sin impurificar. Sin embargo si se tuvo un incremento en el valor de las movilidades, teniendo un valor de $0.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para la muestra sin contenido de Sr y $170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para la impurificada. Lo anterior se vio reflejado en un incremento en la conductividad eléctrica de 0.74 a 8.3 S/cm. Finalmente, para las películas impurificadas con Ba^{2+} se tuvo un incremento en los porcentajes de transmitancia. Sin embargo, la mejor concentración incorporada de Ba^{2+} a la red fue de 0.09, dando densidad de portadores en el orden de $10^{20} /\text{cm}^3$ y conductividades eléctricas de 6.5 S/cm.

Por lo tanto, se puede concluir que el aumento en la conductividad eléctrica de las películas de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ (Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+}), se debe a que los portadores de carga introducidos a la capa $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$ a través de la sustitución parcial de La^{3+} por iones de M^{2+} , generaron una transferencia de huecos de la capa conductora $(\text{Cu}_2\text{S}_2)^{2-}$.

6.2.3. Películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba

6.2.3.1. Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba

Las películas delgadas de BiCuOSe se depositaron por la técnica PLD a una temperatura de sustrato de 300 °C para todos los experimentos, los parámetros que se variaron fueron el tiempo de depósito de 1, 2, y 3 minutos, y la distancia entre sustrato-blanco cerámico fue de 5, 6, y 7 cm. Estas variaciones en los parámetros experimentales se realizaron con el objetivo de evaluar su influencia en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de BiCuOSe.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar la morfología de superficie de las películas de BiCuOSe con diferentes tiempos de depósito mediante la técnica PLD, las micrografías se presentan en la Figura 34.

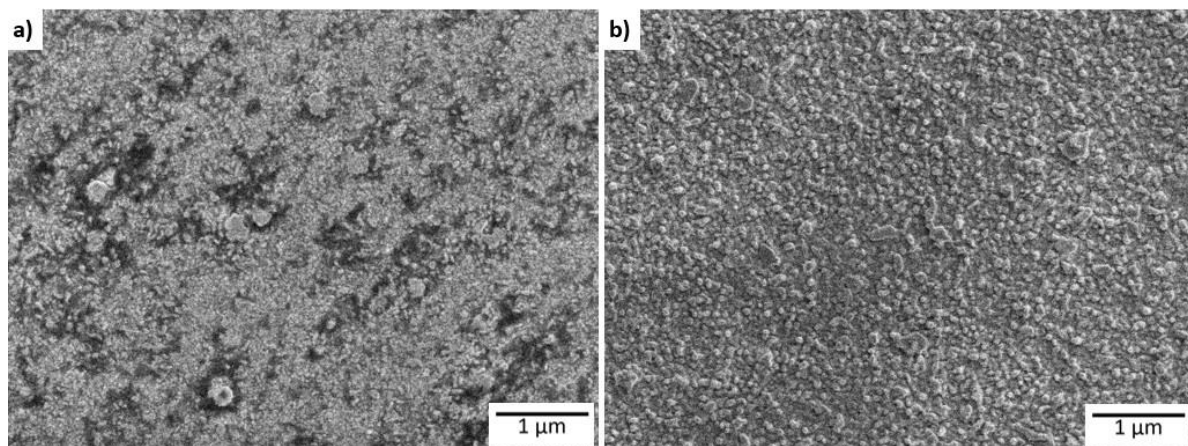


Figura 35. Imágenes SEM de películas delgadas de BiCuOSe depositadas a diferentes tiempos con una distancia blanco-sustrato de 6 cm: a) 3 minutos (BiSe-36), y b) 1 minuto (BiSe-16).

En general, se observan granos de tamaño y forma irregular para las dos películas, sin embargo, se tiene mayor homogeneidad en la superficie para la muestra con menor tiempo de depósito. Lo anterior puede explicarse debido a que el mismo plasma generado durante el proceso de ablación laser erosiona parte del material ya depositado sobre el sustrato, generando porosidades y defectos en la superficie de la película, como se observa en la Figura 34. b). También es importante mencionar que durante todo el proceso de depósito se mantiene una temperatura de sustrato de 300 °C, la cual promueve la pérdida de átomos de Se en la estructura cristalina del BiCuOSe [81, 82].

La transmitancia de las películas fue medida mediante espectroscopia UV-Vis en un rango de 300-800 nm. En la Figura 35 se presentan los espectros de transmitancia óptica para películas de BiCuOSe.

Las películas obtenidas presentan valores promedio de transmitancia entre 25-60%. Las que presentaron los menores valores de transmitancia (25-29%) son las depositadas durante 3 minutos a 5 cm distancia blanco-sustrato, y las depositadas durante a un minuto a las distancias blanco-sustrato de 6 y 7 cm, las tres muestras presentan los espesores más altos, 100-120 nm, lo cual se puede relacionar directamente con una disminución de la cantidad de luz que dejan pasar. Las muestras con los porcentajes de transmitancia más altos (50 y 60%) fueron las depositadas a una distancia de 6 cm entre blanco-sustrato, a tiempos de depósito de 2 y 3 minutos, obteniendo espesores de 60 y 75 nm.

Debido al rango de longitud de onda en el cual se realizaron las mediciones de transmitancia, no es posible estimar el ancho de banda prohibida de las películas de BiCuOSe, ya a que el material presenta un borde de absorción en 1553 nm, dando un valor de E_g de 0.8 eV [33, 76].

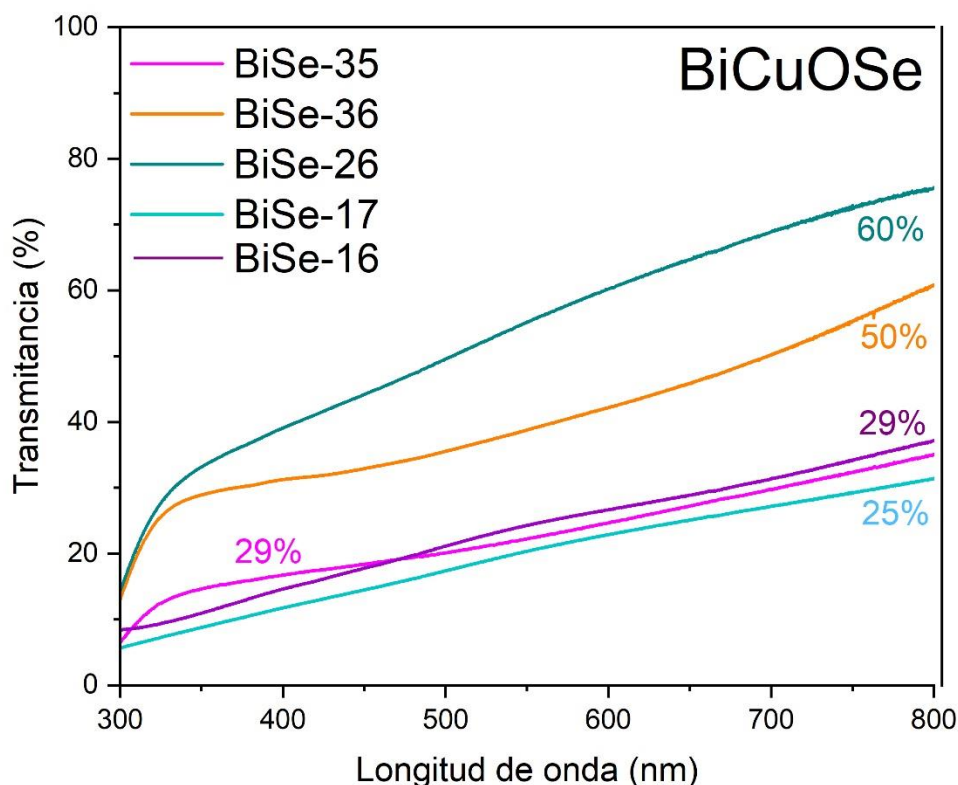


Figura 36. . Espectros de transmitancia de películas de BiCuOSe por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito.

La Tabla 23 muestra las propiedades eléctricas de las películas de BiCuOSe depositadas a diferentes tiempos y distancias mediante la técnica de PLD, la información que se incluye es la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica. Todas las películas exhiben conductividad tipo p .

El BiCuOSe está formado por capas alternadas del aislante $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ y capas conductoras de $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ las cuales forman una superred de manera natural, con un confinamiento 2D para los portadores de carga. La concentración de portadores para el BiCuOSe a temperatura ambiente es de $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [79, 85]. La

concentración de portadores aumenta a un valor máximo de $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ para la muestra BiSe-16, depositada a durante 1 minuto, y disminuye a $3.1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ para la muestra BiSe-35 con un tiempo de depósito de 3 minutos. Una posible explicación para esta diferencia en cuanto a la cantidad de portadores de carga es debido a la técnica de crecimiento, ya que al incrementar el tiempo de depósito no se tiene una película uniforme sobre el sustrato, debido a que el mismo plasma generado durante el proceso de ablación del blanco, erosiona parte de la superficie del material que ya se depositó sobre el sustrato, lo cual coincide con el análisis estructural mediante micrografías SEM reportado anteriormente. Esto da como resultado una película no homogénea con muchos defectos, en consecuencia, hay una mayor densidad de portadores de carga [9].

Tabla 23. Parámetros eléctricos de películas delgadas de BiCuOSe por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito.

Muestra	Concentración de portadores ($/\text{cm}^3$)	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega \text{ cm}$)	Conductividad (S/cm)	Espesor (nm)
BiSe-35	3.1×10^{16}	1000	170	7	120
BiSe-36	4×10^{16}	130	4.2	0.9	75
BiSe-26	9.7×10^{17}	1700	1.7	1.6	60
BiSe-16	1.5×10^{18}	13000	18	50	100
BiSe-17	3.4×10^{17}	550	0.78	5	100

Tanto los valores de movilidad de portadores como la conductividad eléctrica reportados en este trabajo son más altas que las reportadas por otros autores [33,

76, 80]. Los altos valores de movilidad obtenidos en las películas de BiCuOSe confirman que los enlaces covalentes Cu-Se y la hibridación de los orbitales aniónicos proporcionan una mejor ruta de transporte para la conducción de los huecos en el máximo de la banda de valencia.

Como se observó en el análisis de EDS presentado anteriormente, los blancos cerámicos de BiCuOSe presentaban deficiencia tanto de Bi y Cu, dichas vacancias promueven la generación de portadores de carga y una mejora en su movilidad, lo que resulta en mejores propiedades eléctricas [21, 78].

Con el objetivo de conocer la morfología de superficie de las películas de BiCuOS se realizaron micrografías de barrido. Las micrografías de las películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba se presentan en la Figura 36. Las películas de BiCuOSe impurificadas consisten en granos en forma de placa debido a la estructura en capas intrínseca característica de los materiales basados en oxicalcogenuros. La mayoría de los granos exhiben una morfología similar pero diferente tamaño, dependiendo del contenido del ion impurificante que se haya incorporado a la red del material cuaternario. La incorporación de los diferentes iones divalentes propició la disminución de los anchos y el largo de los granos que conforman la película, esto, comprando con las micrografías SEM correspondientes a las películas de BiCuOSe sin impurificar (Figura 34). Esta disminución se debe al efecto de fijación que ocasionan los dopantes en las fronteras de grano y al efecto de arrastre entre los iones divalentes, lo que restringe el movimiento de los límites de grano durante el crecimiento de la película sobre el sustrato [20, 85].

Comparando las 4 micrografías SEM correspondientes a cada uno de los elementos con los que se impurificó el BiCuOSe, se observan diferencias significativas, la película con Ca presenta algunos huecos en su superficie, por su parte las películas con contenido de Mg, Sr, y Ba presentan granos con una mayor uniformidad de distribución, sin huecos. Sin embargo, es en dichas películas (Mg, Sr, y Ba) donde se observan partículas en la superficie, las cuales se pueden relacionar con el efecto

de salpicadura que ocurre comúnmente en películas depositadas mediante la técnica de PLD [86, 87].

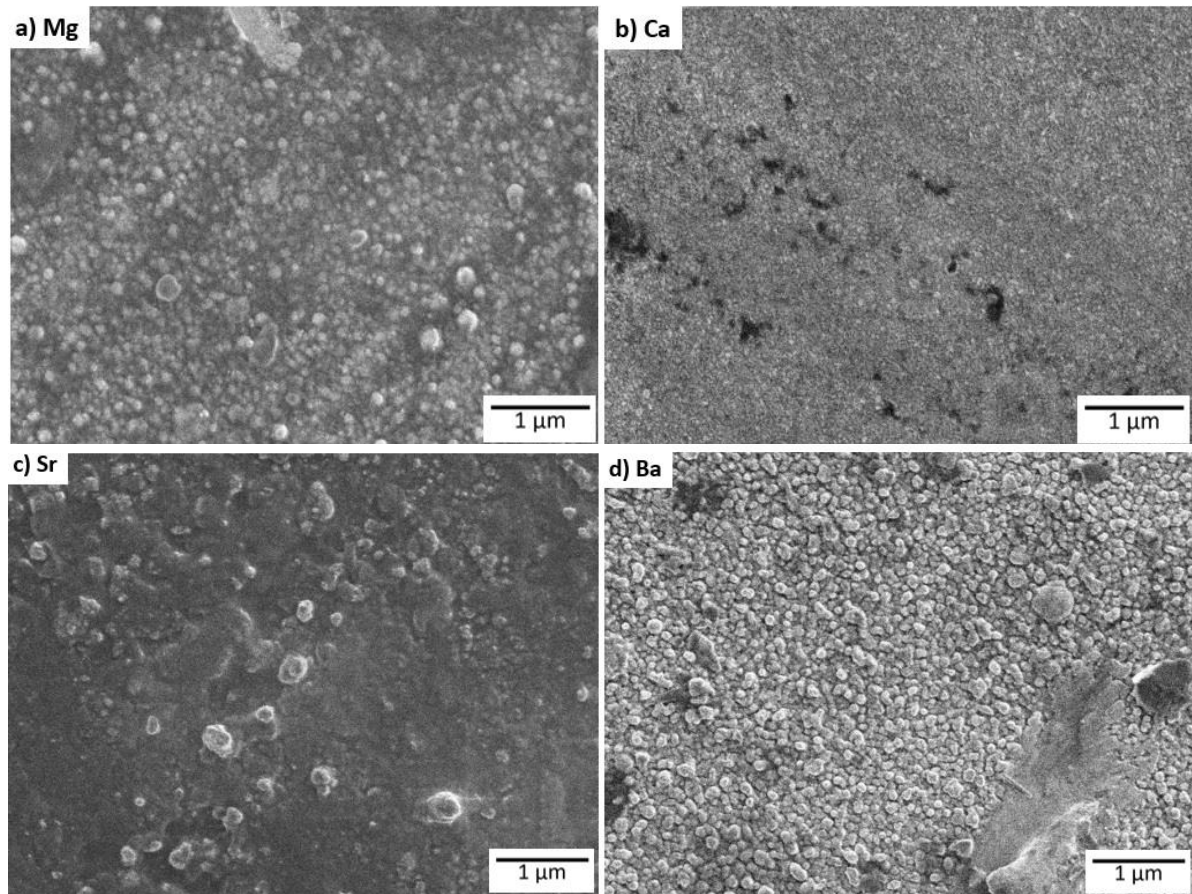


Figura 37. Imágenes SEM de películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con a) Mg, b) Ca, c) Sr, y d) Ba.

Mediante la espectrometría de energía dispersiva (EDS) se determinó la composición química de las películas de BiCuOSe impurificadas y la relación atómica de los elementos (Bi, Cu, O, Se, X= Mg, Ca, Sr, y Ba). Los resultados se muestran en la Tabla 24. De acuerdo con la fórmula química, el BiCuOSe tiene una relación 1:1:1:1 para cada uno de los elementos que lo componen. En la Tabla 24 se observa que las 4 películas presentan un exceso de oxígeno en su composición.

Respecto al contenido de selenio se tiene que todas las muestras presentan una ligera deficiencia, esto partiendo desde el blanco cerámico del cual se formaron las películas, otro factor importante es que durante todo el proceso de depósito se mantiene una temperatura de sustrato de 300 °C, la cual promueve la pérdida de átomos de Se en las películas [81, 82]. Las cuatro películas presentan deficiencia de Bi, se especula que las vacancias de Bi son generadas por impurificación en los sitios de Bi³ [20]. Por su parte, las películas de BiCuOSe con contenido de Mg y Sr presentan deficiencias de cobre, lo cual favorece la generación de portadores de carga tipo *p*. En el análisis de EDS para la película impurificada con Ba, no se detectaron trazas de dicho elemento.

Tabla 24. Análisis composicional mediante EDS de las películas impurificadas de BiCuOSe.

Composición atómica (%) / Relación atómica					
Bi	Cu	O	Se	X	Elemento
13.16 / 0.53	20.48 / 0.82	39.87 / 1.60	19.85 / 0.78	5.93 / 0.24	0.1 Mg
12.34 / 0.49	29.30 / 1.17	38.09 / 1.52	15.49 / 0.62	4.77 / 0.19	0.21 Ca
14.83 / 0.59	23.87 / 0.95	41.68 / 1.67	15.32 / 0.61	4.29 / 0.17	0.03 Sr
20.94 / 0.84	25.86 / 1.03	33.73 / 1.35	19.47 / 0.78	0 / 0	0.07 Ba

En la Figura 37 se presentan los espectros de transmitancia correspondientes a las películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con los iones divalentes Mg, Ca, Sr, y Ba. Las películas fueron depositadas a una temperatura de sustrato de 300 °C, para las muestras impurificadas con Mg, Ca, y Sr se utilizaron tiempos de depósito de 1 minuto y distancias entre blanco-sustrato de 4, 5, 6, 7 cm. Respecto a las muestras

impurificadas con Ba los parámetros fueron modificados, trabajando con tiempos de depósito de 0.5 minutos y distancias entre blanco-sustrato de 6, 7, y 8 cm.

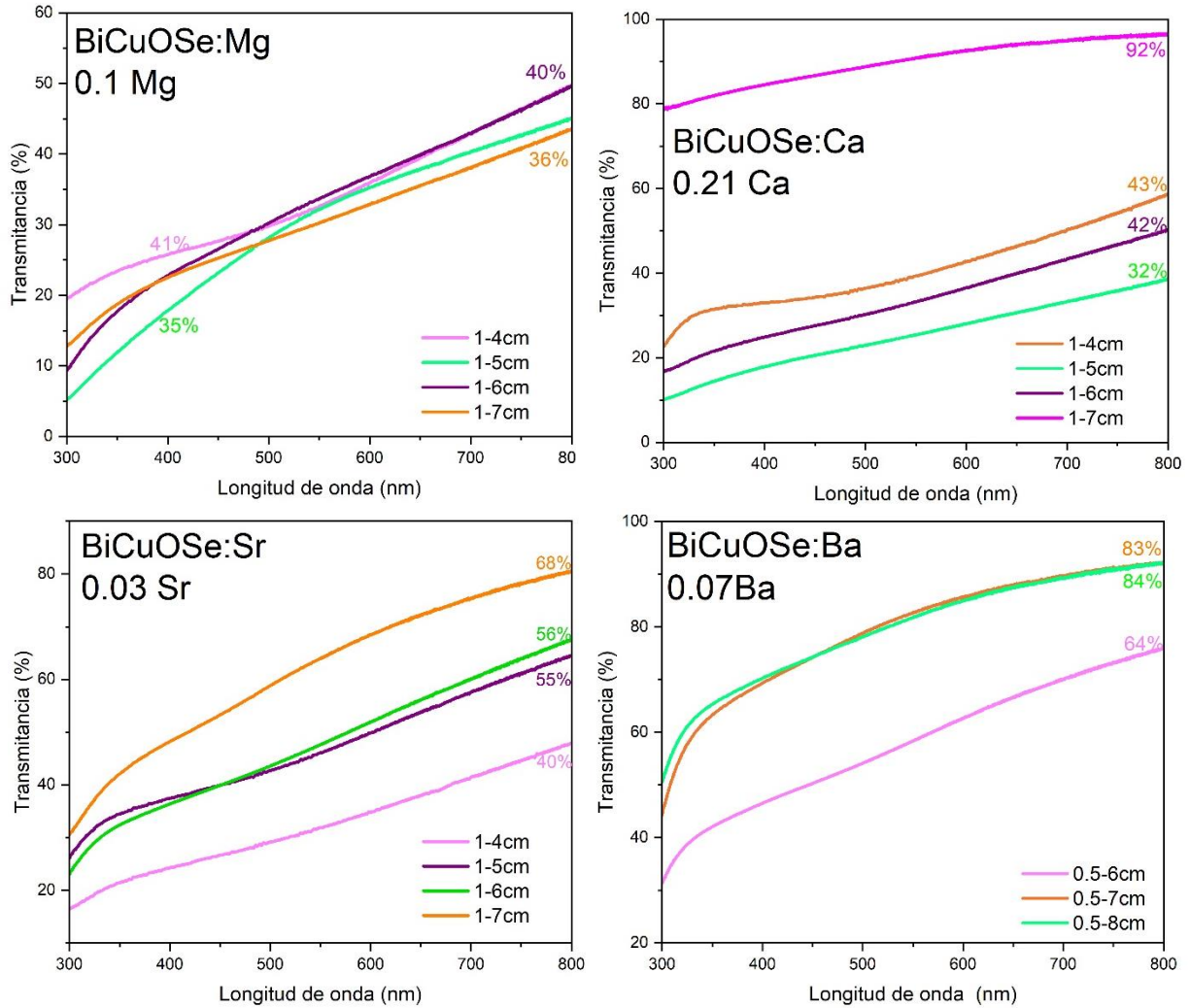


Figura 38. Espectros de transmitancia de películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito.

Las películas de $\text{BiCu}_{1-x}\text{Mg}_x\text{OSe}$ con $X=0.1$ presentan transmitancias promedio de entre 35-41 %. comparando con las películas presentadas en la Figura 34, se observa que la adición de iones Mg^{2+} no generó un aumento en la transmitancia óptica de las películas. Las películas impurificadas con $X=0.21$ de Ca presentan

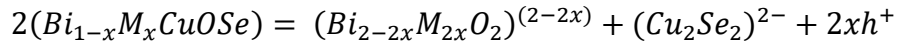
valores del 32-92%, siendo la película depositada con la mayor distancia sustrato (7 cm) la que presenta el valor más alto de transmitancia de todas las muestras impurificadas. Las películas con un contenido de 0.03 de Sr presentan transmitancias promedio de entre 40-68 %, si se comparan dichos valores con los obtenidos para las películas de BiCuOSe sin impurificar se observa que se tiene un ligero incremento en la transmitancia óptica al remplazar parcialmente átomos de Bi^{3+} por átomos de Sr^{2+} . Finalmente, las películas con $X=0.07$ de Ba presentan transmitancias del 64-84%, siendo transmitancias más altas que las reportadas para las películas de BiCuOSe.

La Tabla 25 muestra las propiedades eléctricas de las películas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba, la información que se incluye es la concentración de portadores de carga, la movilidad de los huecos, la resistividad y la conductividad eléctrica. Todas las películas exhiben conductividad tipo p . Se observa que las propiedades eléctricas dependen fuertemente del ion divalente con el cual se impurifiquen las películas de BiCuOSe, las películas con las mejores propiedades eléctricas fueron señaladas en un recuadro naranja.

Es importante mencionar que cuando se trata de realizar impurificaciones con el objetivo de inyectar huecos en la banda de valencia del BiCuOSe, es necesario mantener un balance en la carga del material, considerando la configuración electrónica de los elementos: Bi^{3+} , Cu^{1+} , Se y O^{2-} . Además, los elementos con valencia positiva (<3) pueden ser seleccionados como impurificantes en sitios que ocupa el Bi, mientras que los elementos con valencias negativas (<1) pueden sustituir sitios asignados al Cu. Para el Se y O, los elementos con carga negativa deben ser >2 , lo cual reduce las opciones. De este modo, para mejorar las propiedades eléctricas de transporte del BiCuOSe se emplean los iones divalentes Mg, Ca, Sr, y Ba [44, 79, 85].

En la estructura cristalina del BiCuOSe los huecos están generados por los iones M^{2+} ($\text{M}^{2+} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$) que ocupan sitios del Bi^{3+} dentro de las capas $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$. Los materiales como el BiCuOSe consisten en capas aislantes de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ con enlaces

iónicos que actúan como reservas de carga, y capas conductoras basadas en Se $(Cu_2Se_2)^{2-}$ las cuales presentan enlaces covalentes, que sirven como caminos de conducción para los portadores de carga. Sin embargo, la concentración de portadores puede mejorar si se sustituyen parcialmente átomos de Bi^{3+} por M^{2+} en la capa aislante $(Bi_2O_2)^{2+}$, las cuales inducen huecos y luego los transfiere a la capa conductora $(Cu_2Se_2)^{2-}$. Esto puede explicarse con la siguiente ecuación [77]:



donde h^+ son los huecos generados por la impurificación con los iones M^{2+} . Si se asume que por cada átomo de M^{2+} incorporado se promueve la generación de un h^+ en el máximo de la banda de valencia [43].

De hecho, se tiene que los estados electrónicos correspondientes a los sitios del Bi y O están localizados debajo del nivel de Fermi, y que la parte superior de la banda de valencia consiste en estados híbridos de Cu y Se. Por lo tanto, cuando algunos huecos son generados dentro de la capa Bi_2O_2 hay transferencia de los estados de Cu-Se, al máximo de la banda de valencia [84].

En la Tabla 25 se observa que las películas impurificadas con Mg son las que presentan la mayor concentración de portadores, desde 1.3×10^{16} hasta $3.2 \times 10^{18}/cm^3$, de ahí las películas impurificadas con Sr y Ba presentan valores de densidad de portadores de $7.2 \times 10^{16}/cm^3$ y $1.7 \times 10^{17}/cm^3$, respectivamente. Finalmente, las películas impurificadas con Ca fueron las que presentaron la menor densidad de portadores de carga, con un valor de $4.1 \times 10^{14}/cm^3$. Notando que no todos los iones M^{2+} son dopantes efectivos. De hecho, la concentración de portadores para las películas de Sr y Ba presentan dos y un orden de magnitud menor que las muestras que contienen Mg e incluso las películas sin impurificar. Por su parte, las películas con contenido de Ca presentan una diferencia de hasta 4 órdenes de magnitud menos, lo cual es mucho menor que los valores para el $BiCuOSe$ ($1 \times 10^{18} cm^{-3}$), lo cual indica que los átomos de Ca^{2+} no remplazaron de manera efectiva los sitios correspondientes al Bi^{3+} en la red del $BiCuOSe$. Esto puede explicarse

comparando los radios iónicos, siendo de 0.99Å para el Ca²⁺ y 1.20Å para el Bi³⁺, lo cual genera una superposición mucho más pequeña en los orbitales atómicos y una menor transferencia de cargas [84].

Tabla 25. Parámetros eléctricos de películas delgadas de BiCuOSe impurificadas con Mg, Ca, Sr, y Ba por PLD a diferentes tiempos y distancias de depósito.

Muestra	Concentración de portadores (/cm ³)	Movilidad (cm ² /Vs)	Resistividad (Ω cm)	Conductividad (S/cm)
BiSe-16	1.5x10 ¹⁸	13x10 ⁴	18	50
BiSeMg-14	3.2x10 ¹⁸	4700	1.7	0.81
BiSeMg-15	1.9 x10 ¹⁶	1700	0.39	2.7
BiSeMg-16	1.6 x10 ¹⁷	2400	4.1x10 ⁶	3.4x10 ⁻⁵
BiSeMg-17	1.3 x10 ¹⁶	2300	13	0.16
BiSeCa-14	4.1x10 ¹⁴	5.1x10 ⁴	2.9	3.8
BiSeCa-15	1.7 x10 ¹⁴	1.1 x10 ⁴	35	0.61
BiSeCa-16	1.5 x10 ¹²	2.8 x10 ⁴	4.3 x10 ⁷	0.0031
BiSeCa-17	4.4 x10 ¹³	36	3 x10 ⁴	3.4 x10 ⁻⁵
BiSeSr-14	2.8x10 ¹⁵	12	1.3 x10 ⁵	8.7 x10 ⁻⁵
BiSeSr-15	3 x10 ¹³	9900	78	0.014
BiSeSr-16	7.2 x10 ¹⁶	880	4.9	0.56
BiSeSr-17	8.9 x10 ¹²	410	6.8 x10 ³	1.5 x10 ⁻⁴
BiSeBa-306	1.5x10 ¹⁷	3800	3.2	2.4
BiSeBa-307	4.2 x10 ¹⁶	3.9 x10 ⁴	0.85	2.3
BiSeBa-308	2.5 x10 ¹⁴	47	8.9 x10 ⁴	0.0017
BiSeBa-306	1.5x10 ¹⁷	3800	3.2	2.4

Las movilidades eléctricas reportadas en la Tabla 25 muestran que los valores más altos fueron obtenidos en las películas impurificadas con Ca, seguido de las impurificadas con Ba y Mg, las películas con las menores movilidades fueron las impurificadas con Sr. Respecto a las conductividades eléctricas, no se tienen valores superiores a los obtenidos para la película de BiCuOSe sin impurificar.

6.3. Celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe

6.3.1. Heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au

Se realizaron celdas solares con la configuración superestrato, FTO/CdS/CdTe/Cu-Au. Las celdas fueron fabricadas con diferentes parámetros de crecimiento, las películas de CdS fueron depositadas mediante la técnica de depósito por baño químico (CBD), trabajando a una temperatura de 90° C y un tiempo de depósito de 1 hora, manteniendo una agitación constante durante todo el depósito, la concentración es de los reactivos precursores se presentan en la Tabla 26.

Tabla 26. Concentraciones nominales para reactivos precursores para el depósito de películas delgadas de CdS por CBD.

Reactivo	Concentración, [M]	Volumen, mL
CdCl₂	0.025	20
NH₄Cl	0.125	20
CH₄N₂S	0.05	20
	0.075	
	0.1	
NH₄OH	-	10

Las películas de CdTe fueron depositadas mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS), empleando 0.05 g de CdTe en polvo, una presión de trabajo de 1×10^1 Torr, durante un tiempo de depósito de 10 minutos a una temperatura de 600 °C. Las películas de CdTe fueron sometidas a un tratamiento térmico con sales de MgCl₂ durante 25 minutos a diferentes temperaturas (380, 390, 400, y 410 °C).

Finalmente se realizó el depósito de los contactos metálicos mediante la técnica de depósito físico de vapor (PVD), bajo una presión de trabajo de 7×10^{-5} mbar. Posteriormente se realizó un tratamiento de difusión a 150 °C por 20 minutos.

En la Figura 38 se presentan las curvas J-V para las celdas solares de CdS/CdTe, las cuales fueron medidas bajo iluminación de un simulador solar (AM 1.5 G, 100 mW/cm²) con un área de contacto total de 0.24 cm². Además, los parámetros de las celdas solares tales como eficiencia de conversión de energía (PCE), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), y factor de llenado (FF) se presentan en la Tabla 27.

Se observa que las mayores eficiencias alcanzadas (> 9 %) son para las celdas que presentan un tratamiento térmico en la capa de CdTe a temperaturas de 400 y 410 °C, dichas muestras se marcan con un recuadro rojo. Se tiene que al incrementar la temperatura del tratamiento térmico también aumenta el valor de J_{sc} , para la serie de celdas con CdS a una concentración de 0.075 M de tiourea, se tiene un valor de J_{sc} de 17.10 mA/cm² para un TT a 380 °C y este se incrementa a 20.71 mA/cm² cuando se realiza un TT a 410 °C. Lo mismo ocurre para las eficiencias, pasando de un 5.80 % para la muestra 0.075-380 a 9.23% para la celda 0.075-410, con factores de llenado de 0.69 a 0.75, respectivamente. Para las celdas con CdS a 0.1 M de tiourea, se tiene un valor de J_{sc} de 20.39 mA/cm² para un TT a 380 °C y este se incrementa a 28.50 mA/cm² cuando se realiza un TT a 410 °C. Lo mismo ocurre para las eficiencias, pasando de un 8.02 % para la muestra 0.1-380 a 9.58% para la celda 0.1-410, con factores de llenado de 0.74 a 0.65, respectivamente.

Los valores de eficiencia obtenidos para las celdas realizadas en este trabajo están por debajo del valor teórico del 30% para celdas solares de película delgada basadas

en la heteroestructura CdS/CdTe [88]. El bajo rendimiento de las celdas solares fabricadas en este trabajo probablemente se deba a la presencia del efecto causado por pinholes, el cual debilita el campo eléctrico en la unión CdS/CdTe y, en consecuencia, reduce la eficiencia debido a la alta tasa de recombinación [61].

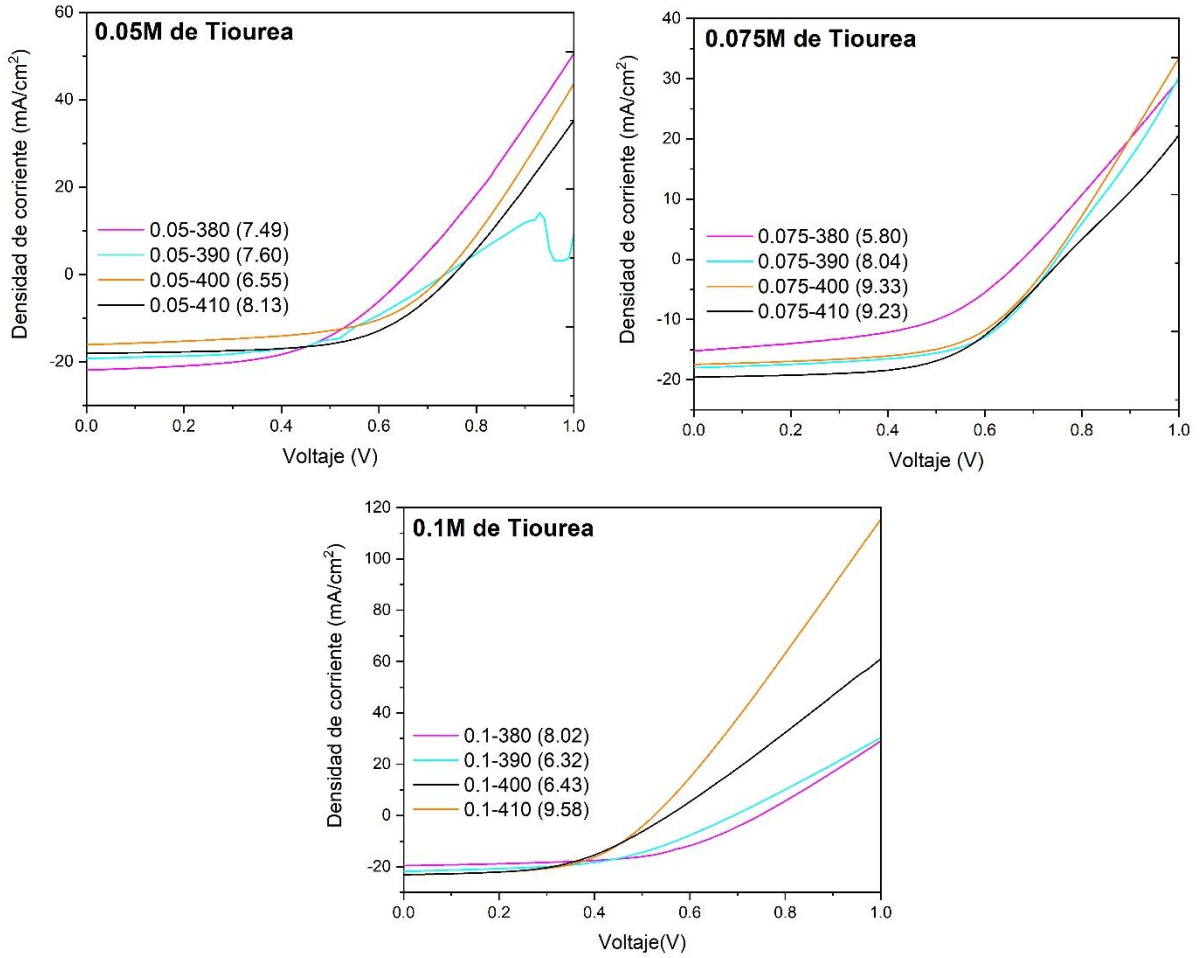


Figura 39. Curvas J-V para celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au.

Tabla 27. Parámetros fotovoltaicos de celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/CdS/CdTe/Cu-Au.

Celda	PCE, %	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²
0.05-380	7.49	0.65	26.73
0.05-390	7.60	0.73	22.40
0.05-400	6.55	0.73	16.38
0-05-410	8.13	0.75	18.97
0.075-380	5.80	0.69	17.10
0.075-390	8.04	0.74	18.41
0.075-400	9.33	0.76	20.39
0.075-410	9.23	0.75	20.71
0.1-380	8.02	0.74	20.39
0.1-390	6.32	0.64	25.43
0.1-400	6.43	0.55	33.96
0.1-410	9.58	0.65	28.50

7. CONCLUSIONES

Se fabricaron blancos cerámicos de LaCuOCh y $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOCh}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$) a través de una ruta de dos pasos por reacción de estado sólido. Dicho proceso demostró ser económico, eficiente, y versátil debido a que elimina el uso de gases tóxicos como H_2S y H_2Se los cuales son usados en los procesos convencionales de sulfurización y selenizado.

También se fabricaron blancos cerámicos de BiCuOCh y $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOCh}$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, y Ba}$; $\text{Ch} = \text{S, Se}$) mediante reacción de estado sólido asistida por un molino microplanetario.

El análisis estructural del blanco de LaCuOS mediante DRX indicó la formación del material en una sola fase con alta calidad cristalina. Mediante espectroscopia Raman se confirmó la presencia de 7 modos vibracionales atribuidos a la fase pura del material cuaternario, mientras que para los blancos de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ se observó un corrimiento a menores frecuencias vibracionales para los modos 1B_{1g} , 2E_g , 2A_{1g} , y 2B_{1g} , indicando que los iones divalentes se incorporaron a la red del LaCuOS . El análisis de DRX de los blancos de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOSe}$ confirmó la obtención del material, sin embargo, se tiene la presencia de fases atribuidas a los precursores, CuLaO_2 y Se .

El análisis mediante DRX de los blancos de $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ confirma la obtención del material cuaternario, con la presencia de la fase Cu_{2-x}S . Respecto a los blancos de $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOSe}$ se observa que la mayoría de las señales presentes en el patrón de DRX son correspondientes al material, sin embargo se presentan las fases Bi_2O_3 y Cu_5Se_4 .

Los polvos obtenidos fueron empleados como blancos para el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de depósito por láser pulsado. Demostrando ser una técnica versátil y muy útil para el depósito de compuestos complejos con altos puntos de fusión.

Los patrones de DRX de las películas de LaCuOS muestran que a menores tiempos de depósito por la técnica PLD, se tienen picos de difracción con mayor intensidad, lo que indica una mejor calidad cristalina y un tamaño de cristal más grande. Las películas presentan transmitancias ópticas entre 50-82% en la región visible del espectro electromagnético. Se observa que, al aumentar el tiempo de depósito la transmitancia disminuye, debido a que también incrementa la densidad de huecos en la banda de valencia. Las propiedades eléctricas de las películas de LaCuOS determinadas mediante efecto Hall indican altas movilidades, una conductividad eléctrica de tipo p de 0.74 S/cm y una densidad de portadores de $10^{19}/\text{cm}^3$ para la muestra depositada durante 25 minutos.

La caracterización óptica de las películas de $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOS}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{y Ba}$) mediante espectroscopia UV-Vis, mostró que la sustitución parcial de iones M^{2+} por iones La^{3+} incremento el porcentaje de transmitancia, siendo las películas que contienen Ca y Ba, las que presentaron los valores más altos de transmitancia, 91 y 93%, respectivamente. Mediante Efecto Hall se determinó que las películas impurificadas con Ca, Sr, y Ba presentaron mejores propiedades eléctricas que las películas de LaCuOS, dando densidades de portadores en el orden de $10^{20}/\text{cm}^3$, y conductividades eléctricas de 6.5-8.3 S/cm. El incremento en la conductividad eléctrica de las películas de $\text{La}_{1-x}\text{CM}_x\text{CuOS}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{y Ba}$) puede explicarse por los portadores de carga introducidos a la capa $(\text{Cu}_2\text{S}_2)^{2-}$ los cuales transfieren huecos a la capa aislante $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$.

Las películas de BiCuOSe presentaron porcentajes de transmitancia entre el 25-60%, y un valor máximo de portadores de carga del orden de $10^{18}/\text{cm}^3$, y una conductividad eléctrica de 50 S/cm, siendo un valor más alto que los reportados por otros autores.

La caracterización óptica de las películas de $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{CuOSe}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{y Ba}$) mediante espectroscopia UV-Vis, mostró que la sustitución parcial de iones M^{2+} por iones Bi^{3+} incremento el porcentaje de transmitancia, siendo las películas que contienen Ca y Ba, las que presentaron los valores más altos de transmitancia, 92 y 84%, respectivamente. Mediante Efecto Hall se determinó que las películas

impurificadas con Mg presentaron una densidad de portadores similar a la de las películas de BiCuOSe sin impurificar. La película con contenido de Ca fue la que presentó el valor máximo de conductividad eléctrica de 3.7 S/cm.

Finalmente, se realizaron celdas solares con la configuración sustrato, FTO/CdS/CdTe/Cu-Au. Al incrementar la temperatura del tratamiento térmico aumenta el valor de J_{sc} , para la serie de celdas con CdS a 0.1 M de tiourea, se tiene un valor de J_{sc} de 20.39 mA/cm² para un TT a 380 °C y este se incrementa a 28.50 mA/cm² cuando se realiza un TT a 410 °C. Lo mismo ocurre para las eficiencias, pasando de un 8.02 % para la muestra 0.1-380 a 9.58% para la celda 0.1-410, con factores de llenado de 0.74 a 0.65, respectivamente. Se sugiere trabajar en la unión CdS/CdTe, para reducir la formación del efecto causado por los pinholes, e incrementar el campo eléctrico de la unión np para poder aumentar la eficiencia del dispositivo.

8. REFERENCIA

- [1] A. P. Richard, J. A. Russell, A. Zakutayev, L. N. Zakharov, D. A. Keszler, and J. Tate, "Synthesis, structure, and optical properties of BiCuOCh (Ch=S, Se, and Te)," *J. Solid State Chem.*, vol. 187, pp. 15–19, 2012.
- [2] M. I. Oliva, C. I. Zandalazini, J. C. Ferrero, and H. R. Bertorello, "Development of a Low Cost Pulsed Laser Deposition System for Thin Films Growth," *Mod. Instrum.*, vol. 1, pp. 41–48, 2012.
- [3] A. Facchetti and T. J. Marks, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*. 2010.
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂," *Nature*, vol. 389, no. 6654, pp. 939–942, 1997.
- [5] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, "Transparent p-type conducting oxides: design and fabrication of p-n heterojunctions," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 28–36, 2000.
- [6] H. Yanagi, J. Tate, S. Park, C. H. Park, and D. A. Keszler, "p-type conductivity in wide-band-gap BaCuQF (Q = S,Se)," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 17, pp. 2814–2816, 2003.
- [7] H. H. and D. C. P. Ginley, D. S., *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 2011.
- [8] R. E. P. John F. Wager, Douglas A. Keszler *et al.*, *Transparent Electronics*. 2008.
- [9] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'Hayre, "Solution processing of transparent conductors: from flask to film," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, p.

- 5406, 2011.
- [10] R. G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors," *MRS Bull.*, pp. 52–57, 2000.
- [11] N. Zhang, X. Liu, D. Shi, B. Tang, A. Annadi, and H. Gong, "Achievement of highly conductive p-type transparent NdCuOS film with Cu deficiency and effective doping," *Mater. Today Chem.*, vol. 10, pp. 79–89, 2018.
- [12] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, pp. 4086–4089, 1976.
- [13] S. Calnan and A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7. Elsevier B.V., pp. 1839–1849, 2010.
- [14] S. J. Clarke *et al.*, "Structures , Physical Properties , and Chemistry of Layered Oxychalcogenides and Oxypnictides," vol. 47, no. 19, pp. 8473–8486, 2008.
- [15] Z. Wang, P. K. Nayak, J. A. Caraveo-frescas, and H. N. Alshareef, "Recent Developments in p-Type Oxide Semiconductor Materials and Devices," *Mater. Views*, no. 28, pp. 3831–3892, 2016.
- [16] M. Guittard *et al.*, "Oxysulfides and oxyselenides in sheets, formed by a rare earth element and a second metal," *J. Solid State Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 227–238, 1984.
- [17] S. D. N. Luu and P. Vaqueiro, "Layered oxychalcogenides: Structural chemistry and thermoelectric properties," *J. Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 131–140, 2016.
- [18] Y. Nakachi and K. Ueda, "Single crystal growth of LaCuOS by the flux method," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 1, pp. 114–117, 2008.
- [19] K. Park, D. H. Kim, H. Y. Hong, G. W. Jung, and J. W. Pi, "Influence of Ba²⁺ doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO fabricated by spark plasma

- sintering,” *Ceram. Inter*, no. July, 2018.
- [20] D. Moskovskikh *et al.*, “Reactive spark plasma sintering and thermoelectric properties of Nd-substituted BiCuSeO oxyselenides,” *J. Alloys Compd.*, vol. 785, pp. 96–104, 2019.
- [21] K. Ueda, S. Inoue, S. Hirose, H. Kawazoe, and H. Hosono, “Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 17, pp. 2701–2703, 2000.
- [22] J. Llanos, R. Cortés, T. Guizouarn, and O. Peña, “Preparation, magnetic and optical properties of layered oxychalcogenides SmCuOCh (Ch= S or Se),” *Mater. Res. Bull.*, vol. 41, no. 7, pp. 1266–1271, 2006.
- [23] J. Llanos, R. Cortés, and V. Sánchez, “EuCuOSe: Crystal structure refinement, electrical and magnetic properties,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 2, pp. 320–325, 2008.
- [24] P. A. N. Liu-xian, X. I. A. Qing-lin, Y. E. Shao-long, D. Ning, and L. I. U. Zi-ran, “First principles study of electronic structure , chemical bonding and elastic properties of BiOCuS,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, pp. 1197–1202, 2012.
- [25] N. Zhang and H. Gong, “P-type transparent LaCuOS semiconductor synthesized via a novel two-step solid state reaction and sulfurization process,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6295–6302, 2017.
- [26] M. Feng, H. Zhou, W. Guo, D. Zhang, L. Ye, and W. Li, “Fabrication of P-type transparent conducting $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ films on glass substrates with high conductivity and optical transparency,” *Alloy. Compd.*, 2018.
- [27] W. Khan, S. Azam, M. Benali, and S. Goumri-said, “Optoelectronic structure and related transport properties of BiCuSeO- based oxychalcogenides: First principle calculations,” vol. 58, pp. 86–93, 2016.

- [28] P. B. A. Kusainova A.M., Berdonosov P.S., Akselrud L.G., Kholodkovskaya L.N., Dolgikh V.A., “New Layered Compounds with the General Composition (MO) (CuSe), Where M = Bi, Nd, Gd, Dy, and BiOCuS: Syntheses and Crystal Structure,” *J. Solid State Chem.*, vol. 112, no. 1, pp. 189–191, 1994.
- [29] A. Bhaskar, R. Lai, K. Chang, and C. Liu, “High thermoelectric performance of BiCuSeO prepared by solid state reaction and sol-gel process,” *Scr. Mater.*, vol. 134, pp. 100–104, 2017.
- [30] J. Gamon, S. Haller, E. Guilmeau, A. Maignan, L. Mercier, and P. Barboux, “Mechanochemical synthesis of iodine-substituted BiCuOS,” *J. Solid State Chem.*, 2018.
- [31] H. Hiramatsu, H. Yanagi, T. Kamiya, and K. Ueda, “Crystal Structures , Optoelectronic Properties , and Electronic Structures of Layered Oxychalcogenides MCuOCh (M) Bi, La; Ch) S, Se, Te): Effects of Electronic Configurations of M³⁺ Ions,” no. 10, pp. 326–334, 2008.
- [32] C. Hsiao and X. Qi, “The oxidation states of elements in pure and Ca-doped BiCuSeO thermoelectric oxides,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 88–96, 2016.
- [33] D. Berthebaud, E. Guilmeau, O. I. Lebedev, A. Maignan, J. Gamon, and P. Barboux, “The BiCu_{1-x}OS oxysulfide: Copper deficiency and electronic properties,” vol. 237, pp. 292–299, 2016.
- [34] M. U. Farooq *et al.*, “Improved thermoelectric performance of BiCuSeO by Ag substitution at Cu site,” *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 572–577, 2017.
- [35] J. R. Panella, J. Chamorro, and T. M. Mcqueen, “Synthesis and Structure of Three New Oxychalcogenides: A₂O₂Bi₂Se₃ (A= Sr, Ba) and Sr₂O₂Sb₂Se₃,” *Chem. Mater.*, vol. 28, pp. 190–195, 2016.
- [36] B. Feng *et al.*, “Enhanced thermoelectric properties of Sb-doped BiCuSeO due to decreased band gap,” *J. Alloys Compd.*, vol. 712, pp. 386–393, 2017.

- [37] W. Wong-ng, Y. Yan, J. A. Kaduk, and X. F. Tang, "Structure/property relationships of the thermoelectric oxyselenides ($\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{CuOSe}$) ($\text{A}^{1/4}$ Ba and Ca)," *Solid State Sci.*, vol. 72, pp. 55–63, 2017.
- [38] H. Chang, H. You, R. Sankar, Y. Yang, and L. Chen, "Enhanced thermoelectric performance of BiCuTeO by excess Bi additions," *Ceram. Int.*, no. December 2018, pp. 0–1, 2019.
- [39] A. Zakutayev *et al.*, "Tunable properties of wide-band gap p -type $\text{BaCu}(\text{Ch}_{1-x}\text{Ch}_x)\text{F}$ ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) thin- film solid solutions," vol. 518, pp. 5494–5500, 2010.
- [40] R. Kykyneshi, D. H. McIntyre, J. Tate, C. Park, and D. A. Keszler, "Electrical and optical properties of epitaxial transparent conductive BaCuTeF thin films deposited by pulsed laser deposition," *Solid State Sci.*, vol. 10, pp. 921–927, 2008.
- [41] H. Ohta *et al.*, "Surface morphology and crystal quality of low resistive indium tin oxide grown on yttria-stabilized zirconia," *J. Appl. Phys.*, vol. 3547, pp. 1–5, 2002.
- [42] E. Environ *et al.*, "Environmental Science Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material," pp. 7188–7195, 2012.
- [43] Y. Pei *et al.*, "High thermoelectric performance of oxyselenides : intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO ," no. November 2012, 2013.
- [44] B. Feng *et al.*, "Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 217, pp. 189–193, 2018.
- [45] H. H. Hiramatsu Hidenori, Kazushige Ueda, Hiromichi Ohta, Masahiro Orita, Masahiro Hirano, "Preparation of transparent p-type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})\text{CuS}$ thin films by r.f. sputtering technique," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 125–128, 2002.
- [46] K. Yamamoto, H. Okamoto, H. Sakakima, and R. Hayashi, "Fabrication of

- transparent p-type conductive BaCuSeF films by pulsed laser deposition and their application to CdS/CdTe solar cells,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 05FX02-05FX04, 2014.
- [47] T. Wada *et al.*, “Fabrication of CdS/CdTe solar cells with transparent p-type conductive SrCuSeF back contact,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 54, pp. 08KC01-08KC04, 2015.
- [48] Z. Ma *et al.*, “Copper-doped CdTe films with improved hole mobility,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 092113, no. 2007, pp. 2–5, 2007.
- [49] W. P. Shen and H. S. Kwok, “Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition Crystalline phases of II-VI compound semiconductors grown by pulsed laser deposition,” vol. 2162, no. 64, pp. 98–101, 1994.
- [50] J. G. Quiñones-Galván, “Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ depositadas mediante ablación láser,” Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [51] K. Rodríguez-Rosales, “Estudio y Obtencion de Películas semiconductoras de CuAlGaSe_2 por electrodeposito para aplicaciones fotovoltaicas,” Universidad Autónoma de Querétaro, 2018.
- [52] P. Luger, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, 2nd ed., vol. 213, no. 5. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1998.
- [53] P. F. Mac-Millan, *Infrared and Raman Spectroscopy*, 1st ed., vol. 18. Oxford, UK.: Elsevier, 1988.
- [54] M. J. Hollas, *MODERN SPECTROSCOPY*, Fourth. England: John Wiley & Sons Ltd., 2004.
- [55] H.-H. Perkampus, *UV-VIS spectroscopy and Its Applications*, vol. 12, no. 7.

- Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [56] W. E. Vargas, "Light scattering and absorption by non homogeneous materials : The Kubelka- Munk model," no. 44, pp. 163–183, 2016.
- [57] R. P. Esteban and F. T. Sangüesa, "ESTUDIOS CLÍNICOS Y DE LABORATORIO Algunas evidencias clínicas sobre la necesidad del calibrado de simuladores solares usados en dermatología," *Actas dermosifiliográficas*, vol. 92, no. 10, pp. 444–451, 2001.
- [58] C. Domínguez, I. Antón, and G. Sala, "Solar simulator for concentrator photovoltaic systems," *Inst. Energía Solar, Uiversidad Politécnica Madrid*, vol. 16, no. 19, pp. 14894–14901, 2008.
- [59] Y. Gao *et al.*, "Synthesis of n-type ZrO₂ doped E-Ga₂O₃ thin films by PLD fabrication of Schottky diode," *J. Alloys Compd.*, vol. 900, p. 163120, 2022.
- [60] M. Ahmadi, S. Javadi, M. Asemi, and M. Ghanaatshoar, "Plasma-treated room temperature synthesized CuCrO₂ / Au /CuCrO₂ on Polyethylene terephthalate: Towards a high-performance flexible p-type transparent conductor," *Thin Solid Films*, vol. 723, no. January, p. 138582, 2021.
- [61] L. Marasamy *et al.*, "Probing the significance of RF magnetron sputtering conditions on the physical properties of CdS thin films for ultra-thin CdTe photovoltaic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 574, no. October 2021, p. 151640, 2022.
- [62] Nilesh P. Salke, R. Rao, S. N. Achary, and A. K. Tyagi, "Raman spectroscopic investigations on delafossite CuLaO₂ at high pressures," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 377, no. 012020, pp. 0–4, 2012.
- [63] A. B. Garg and R. Rao, "Copper Delafossites under High Pressure — A Brief Review of XRD and Raman Spectroscopic Studies," *Crystals*, vol. 255, no. 8, pp. 1–18, 2018.

- [64] S. Saadi, A. Bouguelia, A. Derbal, and M. Trari, "Hydrogen photoproduction over new catalyst CuLaO_2 ," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 187, pp. 97–104, 2007.
- [65] K. Ueda *et al.*, "Optoelectronic properties and electronic structure of YCuOSe ," *J. Appl. Phys.*, pp. 1–7, 2007.
- [66] N. Zhang, X. Liu, A. Annadi, B. Tang, and H. Gong, "Highly Conducting p - Type Transparent LnCuOS ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) and p - n Junction by Using Ink," *Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 1605–1615, 2019.
- [67] S. K. Saha, "Exploring the origin of ultralow thermal conductivity in layered BiOCuSe ," *Phys. Rev. B*, vol. 041202, 2015.
- [68] N. Zhang, X. Liu, D. Boon, K. Lim, and H. Gong, "A New Highly Conductive Direct Gap p-Type Semiconductor $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuOS}$ for Dual Applications: Transparent Electronics and Thermoelectricity," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 6090–6096, 2020.
- [69] Y. Goto *et al.*, "Effects of the Cu off-stoichiometry on transport properties of wide gap p-type semiconductor , layered oxysulfide LaCuSO ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 022104, 2014.
- [70] D. Lin *et al.*, "The physical mechanism of extremely low thermal conductivity of BiCuTeO and BiCuSeO revealed by inelastic neutron and Raman spectroscopy," *J. Alloys Compd.*, vol. 826, p. 154161, 2020.
- [71] Q. Zhang *et al.*, "Pressure Impact on the Crystal Structure, Optical, and Transport Properties in Layered Oxychalcogenides BiCuChO ($\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$)," 2018.
- [72] S. Feng, N. Wang, M. Li, H. Xiao, Z. Liu, and X. Zu, "The thermal and electrical transport properties of layered LaCuOSe under high pressure," *J. Alloys Compd.*, vol. 861, p. 157984, 2020.

- [73] H. S. Ji, M. Kaviany, I. Tanaka, and J. H. Shim, “Low phonon conductivity of layered BiCuOS , BiCuOSe , and BiCuOTe from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, pp. 1–7, 2016.
- [74] G. Ren, J. Lan, S. Butt, K. J. Ventura, Y. Lin, and C. Nan, “Enhanced Thermoelectric Properties in Pb-doped BiCuSeO Oxyselenides RSC Advances Enhanced thermoelectric properties in Pb-doped BiCuSeO oxyselenides prepared by ultrafast,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. August, pp. 69878–69885, 2015.
- [75] D. S. Lee *et al.*, “Density of state effective mass and related charge transport properties in K-doped BiCuOSe,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, pp. 3–7, 2013.
- [76] A. Novitskii, I. Serhienko, E. Kolesnikov, E. Zakharova, A. Voronin, and V. Khovaylo, “Ultrafast synthesis of Pb-doped BiCuSeO oxyselenides by high-energy ball milling,” *Mater. Lett.*, vol. 262, p. 127184, 2020.
- [77] L. D. Zhao *et al.*, “BiCuSeO oxyselenides: New promising thermoelectric materials,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 9, pp. 2900–2924, 2014.
- [78] Y. Liu *et al.*, “Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 23, pp. 2–7, 2015.
- [79] JOSE M. (ED.) ALBELLA, *LAMINAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTOS: PREPARACION, PROPIEDADES Y APLICACIONES*. Madrid, 2003.
- [80] J. Li *et al.*, “Thermoelectric properties of Mg doped p -type BiCuSeO oxyselenides,” vol. 551, pp. 649–653, 2013.
- [81] J. Lan *et al.*, “Enhanced Thermoelectric Properties of Pb-doped BiCuSeO Ceramics,” *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 5086–5090, 2013.
- [82] Y. Z. Yoo *et al.*, “High-temperature epitaxy of metastable sulfides on oxide substrates using stoichiometric transportation,” *Adv. Mater.*, vol. 13, no. 21, pp. 1624–1627, 2001.

- [83] N. E. Vázquez-Barragán *et al.*, “Influence of the substrate temperature on the formation of CuSbSe₂ thin films grown by pulsed laser deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. May, pp. 35031–35038, 2022.
- [84] F. Li, T. R. Wei, F. Kang, and J. F. Li, “Enhanced thermoelectric performance of Ca-doped BiCuSeO in a wide temperature range,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, pp. 11942–11949, 2013.
- [85] L. Gao *et al.*, “Enhanced Thermoelectric Performance of CdO Ceramics Via Ba²⁺ Doping,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 10, pp. 3285–3290, 2015.
- [86] F. De Moure-flores, J. G. Quiñones-galván, A. Guillén-cervantes, and J. S. Arias-cerón, “CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target : Effect of substrate temperature,” *J. Cryst. Growth*, vol. 386, pp. 27–31, 2014.
- [87] D. Goyal, C. P. Goyal, H. Ikeda, C. Gopalakrishnan, and P. Malar, “Study of CuSbSe₂ thin films grown by pulsed laser deposition from bulk source material,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 121, no. September 2020, p. 105420, 2021.
- [88] M. A. Green, M. Yoshita, E. D. D. J. Hohl-ebinger, N. Kopidakis, and X. Hao, “Solar cell efficiency tables (version 56),” *Prog. Photovoltaics*, vol. 28, no. June, pp. 629–638, 2020.

9. Anexo

Trabajo a futuro

- Emplear los blancos cerámicos de LaCuOSe, BiCuOS, y aquellos impurificados con Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , y Ba^{2+} , para la fabricación de películas delgadas mediante la técnica PLD. Y evaluar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.
- Procesar la heteroestructura CdS/CdTe/ LnCuOCh (Ln=Bi, La y Ch=S, Se) y evaluar si la película de LnCuOCh puede ser empleada como contacto trasero en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.