



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ DEPOSITADAS POR BAÑO
QUÍMICO, CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL

TESIS

Que para obtener el Grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS

Presenta:
MYRNA GUADALUPE SANDOVAL PAZ

HERMOSILLO, SONORA, JUNIO DE 2004

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

	Página
Dedicatoria.	<i>i</i>
Agradecimientos.	<i>ii</i>
Contenido.	<i>v</i>
Lista de tablas.	<i>viii</i>
Lista de figuras.	<i>ix</i>
Justificación	<i>xiii</i>
Objetivos	<i>xiv</i>
Resumen.	<i>xv</i>
I. Introducción.	1
II. Antecedentes.	4
II.1. Deposición en baño químico.	4
II.2. Semiconductores.	6
II.2.1. Teoría de bandas de energía.	6
II.2.2. Clasificación de semiconductores.	9
II.3. Celdas solares.	12
II.3.1. Parámetros de las celdas solares.	14
II.4. Seleniuro de cobre.	16
II.5. Sulfuro de indio.	17
II.6. Técnicas de caracterización.	21
II.6.1. Difracción de rayos X.	21
II.6.2. Microscopía electrónica de barrido.	24

CONTENIDO (Continuación)

	Página
II.6.3. Análisis de energía dispersada de rayos X.	28
II.6.4. Absorción, transmisión y reflexión.	29
II.6.4.1. Absorción de luz en semiconductores.	31
III. Materiales y métodos.	35
III.1. Técnica de deposición en baño químico.	35
III.2. Deposición de películas delgadas de sulfuro de indio.	37
III.3. Deposición de películas delgadas de seleniuro de cobre.	38
III.4. Obtención de películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$.	42
III.5. Tratamientos térmicos.	42
III.6. Caracterización de los materiales.	43
IV. Resultados y discusión.	44
IV.1. Películas delgadas de sulfuro de indio.	44
IV.1.1. Análisis de energía dispersada de rayos X.	44
IV.1.2. Análisis estructural.	46
IV.1.3. Mediciones ópticas.	49
IV.1.4. Morfología.	57
IV.2. Películas delgadas de seleniuro de cobre.	59
IV.2.1. Análisis de energía dispersada de rayos X.	59
IV.2.2. Análisis estructural.	61
IV.2.3. Mediciones ópticas.	66
IV.2.4. Morfología.	70

CONTENIDO (Continuación)

	Página
IV. 3. Películas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{In}_2\text{S}_3$.	70
IV.3.1. Análisis de energía dispersada de rayos X.	70
IV.3.2. Análisis estructural.	73
IV.3.3. Mediciones ópticas.	77
IV.3.4. Morfología.	82
V. Conclusiones.	84
VI. Perspectivas.	86
Bibliografía.	87

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Reactivos utilizados en la deposición de películas de seleniuro de cobre.	39
2	Composición en % atómico de las películas de sulfuro de indio ST y tratadas térmicamente de 200°C a 350°C.	45
3	Composición en % atómico de las películas de seleniuro de cobre ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.	60
4	Parámetros de red, a (nm), para las películas de seleniuro de cobre de la figura 21, con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.	64
5	Composición en % atómico de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.	8
2	Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes.	10
3	(a) Forma más simple de estructura de bandas en un semiconductor con BC y BV parabólicas con extremos en $k=0$. (b) Diagrama de bandas de energía simplificado.	11
4	Operación básica de una celda solar. Los portadores de cargas positivas y negativas generados son colectados por la unión pn y dan lugar a una corriente eléctrica en el circuito externo.	13
5	Característica IV de una celda solar.	15
6	Diagrama de distribución de especies en la solución de In_2S_3 -DBQ a 25°C .	20
7	Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.	23
8	Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.	26
9	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	27
10	Haz de luz monocromática incidente sobre un semiconductor.	30
11	Diagrama E-k de un semiconductor de banda prohibida directa, mostrando la absorción de un fotón por excitación de un electrón de la BV a la BC.	32

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
21	Difractograma de rayos X para la película de seleniuro de cobre ST y tratada térmicamente de 200°C a 400°C. En la parte inferior se muestran las tarjetas estándares JCPDS de Cu_{2-x}Se .	62
22	Dependencia del tamaño de grano promedio con la temperatura del tratamiento térmico en las películas de Cu_{2-x}Se de la figura 21.	65
23	Espectros de transmisión y reflexión de la película de Cu_{2-x}Se ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.	67
24	Espectro de $(\text{DO} \cdot \text{E})^2$ contra E para las películas de Cu_{2-x}Se ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.	68
25	Dependencia de E_g con la temperatura del tratamiento térmico en las películas de Cu_{2-x}Se .	69
26	Imágenes de la superficie de las películas de Cu_{2-x}Se (a) ST y tratadas a (b) 200°C, (c) 300°C y (d) 400°C.	71
27	Difractograma de rayos X de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C. En la parte inferior se muestran las tarjetas estándares de CuInS_2 tetragonal, CuInSe_2 tetragonal y In_2S_3 tetragonal.	74
28	Espectros de DRX de 3 películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ representativas, (a) $x \approx 0.98$, (b) $x \approx 0.5$ y (c) $x \approx 0.13$ [6].	76
29	Espectros de transmisión y reflexión de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C.	78

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Página
30	Espectro de $(DO \cdot E)^2$ contra E para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C .	80
31	Dependencia de E_g con la temperatura del tratamiento térmico para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$.	81
32	Imágenes de la superficie de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, a) ST y tratadas a (b) 200°C , (c) 300°C y (d) 400°C .	83

JUSTIFICACIÓN

El presente trabajo forma parte de un proyecto que tiene como objetivo fundamental fabricar un dispositivo fotovoltaico cuyos componentes sean depositados por baño químico, con el fin de aprovechar las ventajas que ofrece la técnica de DBQ, debido a que por esta técnica es posible obtener películas delgadas de buena calidad haciendo uso de un método sencillo y barato. Un dispositivo fotovoltaico, también llamado celda solar, se compone de capas en forma de películas delgadas: La primera capa está constituida por un contacto posterior, luego se coloca una capa absorbente y una ventana óptica, y en la parte superior se encuentra un contacto metálico frontal. De estos materiales, el único que ha sido depositado por baño químico es la ventana óptica de CdS, el cual ha sido muy bien estudiado. Los materiales que se han utilizado como absorbentes en celdas solares de películas delgadas son CdTe y calcopiritas como $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, CuInS_2 y CuInSe_2 . El objetivo de este trabajo consiste en obtener un material en forma de película delgada que tenga características o propiedades adecuadas para funcionar como capa absorbente, utilizando exclusivamente la técnica de deposición en baño químico. Para alcanzar este objetivo se plantea la fabricación de películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. El método propuesto consiste en llevar a cabo la síntesis de una película de sulfuro de indio y seleniuro de cobre y, posteriormente, aplicar un tratamiento térmico en atmósfera inerte.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Demostrar que mediante la técnica de deposición por baño químico pueden obtenerse películas delgadas de un material cuaternario del tipo $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ con propiedades de una capa absorbente en un dispositivo fotovoltaico.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Obtener películas de sulfuro de indio, a partir de una solución de reacción, variando un parámetro como temperatura, tiempo de reacción o concentraciones de los reactivos, y manteniendo los demás constantes.
2. Obtener películas de seleniuro de cobre, a partir de una solución de reacción, variando un parámetro como temperatura, tiempo de reacción o concentraciones de los reactivos, y manteniendo los demás constantes.
3. Obtener películas de sulfuro de indio y seleniuro de cobre utilizando como sustrato una u otra de estas películas, previamente sintetizadas bajo las mejores condiciones de reacción.
4. Aplicar tratamientos térmicos a las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ (ó $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{In}_2\text{S}_3$) obtenidas a diferentes temperaturas, utilizando atmósfera inerte.
5. Realizar la caracterización óptica y estructural de las películas obtenidas.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas policristalinas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, sobre sustratos de vidrio, mediante la técnica de deposición en baño químico. Para ello, primero se depositó una película de In_2S_3 y posteriormente ésta se utilizó como sustrato en el baño de deposición de la película de Cu_{2-x}Se . Las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ así obtenidas se trataron térmicamente en atmósfera de Argón a temperaturas de 200°C a 450°C , y posteriormente se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de energía dispersada de rayos X y espectroscopía de transmisión y reflexión. A partir del análisis de difracción de rayos X se observó que la temperatura de tratamiento térmico favorece la formación del compuesto $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$. Las películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ tratadas a 200°C tienen un valor de E_g de 1.8 eV, el cual resulta muy conveniente para la aplicación como material absorbente en celdas solares de películas delgadas. En estas películas se encontró un valor de $x=0.29$ y la relación Cu/In fue 3.85.

Adicionalmente se analizaron las películas de los compuestos binarios. Las películas de In_2S_3 depositadas sobre vidrio fueron policristalinas. Por difracción de rayos X se observó que las películas sin tratamiento térmico presentan una mezcla de las fases cristalinas α y β cúbicas y mediante el tratamiento térmico se produce una conversión de la fase cúbica a la fase β tetragonal. Para estas películas se determinaron dos valores de E_g , atribuidos a las transiciones permitidas directa e indirecta. Las películas sin tratamiento térmico tienen un valor de E_g indirecto de 2.11

y un E_g directo de 2.6 eV, estos valores varían en las películas tratadas térmicamente. Las películas de Cu_{2-x}Se sin tratamiento térmico ($x=0.42$) presentaron un E_g directo de 2.2 eV, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, el valor de x y de E_g disminuyen.

I. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de fuentes alternativas de energía es hoy en día una de las actividades de investigación más importantes debido al alto consumo de energía y a un rápido agotamiento de las fuentes convencionales, especialmente las que utilizan combustibles fósiles. Las celdas solares son una excelente alternativa para proveer energía debido a que utilizan al sol como combustible, el cual es una fuente inagotable.

Las celdas solares se utilizan únicamente si son económicamente competitivas con las otras fuentes, es por esto que los avances tecnológicos están encaminados a disminuir el costo de las celdas, además de incrementar su eficiencia. Se han estudiado muchos diseños y materiales diferentes para celdas solares. La mayor parte de las celdas solares a nivel comercial son de silicio monocristalino debido a sus excelentes propiedades eléctricas; Sin embargo, el silicio debe someterse a costosos procesos para llegar a su forma cristalina sin imperfecciones y esto hace que el costo de las celdas solares sea muy elevado [1].

Los avances tecnológicos más recientes están orientados a reducir los costos de las celdas mediante el uso de distintos materiales (como calcopiritas y CdTe) y mediante la reducción del volumen del material, utilizando celdas de películas delgadas [2,3].

Las celdas solares de películas delgadas basadas en semiconductores de calcopiritas policristalinas (por ejemplo CuInS_2 , CuInSe_2 y $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$), como capas absorbentes, han atraído mucha atención en los últimos años debido a las propiedades ópticas de estos materiales. Las celdas basadas en $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ han

alcanzado una eficiencia de conversión cercana al 18% [4], en tanto que las celdas basadas en CuInS_2 mostraron una eficiencia cercana al 12% [5]. La formación de aleaciones de CuInS_2 y CuInSe_2 resulta ventajoso para aplicaciones en celdas solares debido a que en el compuesto $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ la energía de banda prohibida y otras propiedades ópticas pueden optimizarse al valor más deseable ajustando el contenido de azufre en la película [6].

Para fabricar celdas solares de películas delgadas se han utilizado diversas técnicas de deposición tales como sputtering [4], evaporación [5], tratamiento térmico en caja de grafito [6] y deposición en baño químico (DBQ) [7-10], entre otras. La DBQ ha resultado ventajosa en comparación a las otras técnicas de deposición, ya que es una técnica muy sencilla y relativamente barata, pueden depositarse grandes áreas, y además pueden obtenerse películas delgadas cuya calidad es comparable a la de las películas obtenidas por los otros métodos en los que se requiere un alto consumo energético.

El presente trabajo se centró en obtener un material del tipo de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, que tenga propiedades adecuadas para funcionar como capa absorbente, utilizando la técnica de DBQ. Para ello se sintetizó una película de sulfuro de indio y seleniuro de cobre, a la cual se le aplicó un tratamiento térmico en atmósfera inerte para obtener el compuesto cuaternario. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis de energía dispersada de rayos X y espectroscopía de transmisión y reflexión.

La tesis está estructurada en 6 capítulos. El capítulo I corresponde a la introducción. En el capítulo II se desarrollan los antecedentes del tema con el fin de

entender mejor el trabajo de tesis, se describe el método empleado para la deposición de las películas, y los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas en la caracterización, además se describen los materiales utilizados en la formación de la película de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, así como las celdas solares, en cuya estructura queremos aplicar nuestro material depositado.

En el capítulo III se describe el procedimiento experimental seguido para la obtención de las películas. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y la discusión de dichos resultados. En el capítulo V se mencionan las principales conclusiones obtenidas respecto a la deposición de las películas. Finalmente, en el capítulo VI se comentan algunas perspectivas que surgen acerca del trabajo de investigación.

II. ANTECEDENTES

II.1. Deposición en baño químico.

La deposición en baño químico (DBQ) es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Con este método es posible fabricar películas delgadas de grandes áreas a un bajo costo y se ha utilizado para preparar películas delgadas semiconductoras de calcogenuros, principalmente sulfuros y seleniuros, las cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas con energía solar [7-20].

La DBQ consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de: una fuente de iones metálicos (generalmente es una sal), un "agente *acomplejante*" y una fuente de iones calcogenuro. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente *acomplejante*, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo



Donde M representa al ión metálico de valencia n y A al agente *acomplejante*, $M(A)^{n+}$ se denomina ión complejo. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación 1. Esta constante de equilibrio se denomina constante

de estabilidad del ión complejo. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente, debemos escoger un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo con el metal con un valor alto de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenuros producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de éstos en la mezcla de reacción, y por el principio del producto de solubilidad [21] se tendría una precipitación espontánea y no gradual. Otro factor que se debe considerar en la DBQ es la disponibilidad de "núcleos" sobre la superficie del sustrato. Para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, ésta debe contener núcleos. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o seleniuro formando una capa inicial de metal-calcogenuro. La deposición de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial [22].

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de deposición tales como: las condiciones químicas del baño, temperatura y naturaleza del sustrato.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y, en aplicaciones electrónicas, puede servir como aislante. Para que un material se utilice como sustrato debe tener estabilidad térmica alta, resistencia mecánica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La superficie del sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además, debe considerarse la disponibilidad y precio del material. Los sustratos más ampliamente usados para películas policristalinas son vidrio, sílice fundida, y cerámicos (la mayoría basados en Al_2O_3). También se han utilizado materiales orgánicos como las películas poliméricas cuya ventaja es que se pueden obtener materiales flexibles, pero no pueden soportar altas temperaturas y por lo tanto se usan solamente en casos especiales [23].

II.2. Semiconductores.

Los semiconductores son materiales cuya resistividad eléctrica está entre 10^{-4} y 10^{10} $\Omega\text{-cm}$, mientras que la resistividad de los metales varía entre 10^{-4} y 10^{-6} $\Omega\text{-cm}$ y la de los aislantes es superior a 10^4 $\Omega\text{-cm}$.

II.2.1. Teoría de bandas de energía.

En los átomos libres, los electrones ocupan niveles discretos de energía. Al formarse el sólido, los átomos se aproximan entre sí y su densidad es alrededor de

10^{22} átomos/cm³. Debido a la proximidad, las funciones de onda de sus electrones se empiezan a traslapar y los niveles discretos de energía de los átomos individuales se superponen formando bandas de energía [24] (figura 1).

Las bandas de energía permitidas, están separadas unas de otras por brechas denominadas bandas prohibidas. En las bandas prohibidas no hay estados de energía permitidos y no podemos encontrar un electrón en ese intervalo de energías. Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen las cantidades exactas de electrones que les permite el principio de exclusión de Pauli. En estas bandas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido [25]. La banda correspondiente a la capa atómica más externa ocupada por los electrones de valencia es la más interesante desde el punto de vista de las propiedades de los sólidos. Esta banda se llama banda de valencia (BV) y se caracteriza porque está completamente llena con electrones. Una banda completamente llena no puede conducir una corriente. La siguiente banda más alta de estados de energía, no contiene electrones y se llama banda de conducción (BC). Si un electrón fuera colocado en la BC, podría moverse a lo largo del material bajo la influencia de un campo eléctrico.

El ancho de la banda prohibida (diferencia en energía entre el punto más bajo de la BC y el punto más alto de la BV) y la disponibilidad relativa de electrones es lo que determina si un sólido es un conductor, un semiconductor o un aislante [24-26]. En un semiconductor, la banda de energía prohibida generalmente se extiende desde 0.3 hasta 3 eV y la densidad de electrones en la BC (o de huecos en la BV) es comúnmente menor de 10^{20} cm⁻³. Por el contrario, en un conductor no hay brecha prohibida y la concentración de electrones es del orden de 10^{23} cm⁻³.

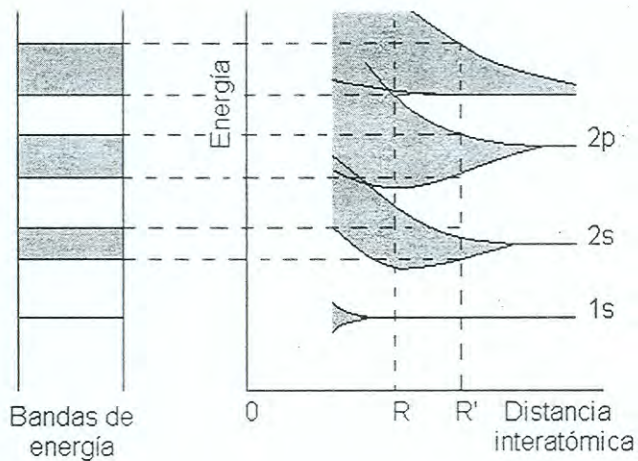


Figura 1. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.

Los aislantes, por otra parte, tienen una banda prohibida muy ancha, generalmente mayor de 3 eV, y no tienen electrones en la BC ni huecos en la BV. La figura 2 muestra un diagrama simplificado de bandas de energía de tres tipos de materiales.

La estructura de bandas en los semiconductores está dada por la relación energía-momento ($E-k$) de los electrones en el semiconductor [26]. La forma más simple de bandas de energía en un cristal consiste de una BC parabólica con un mínimo en $k = 0$ y una BV parabólica con un máximo en $k = 0$ (figura 3), aunque la mayoría de los cristales tienen estructuras de bandas mucho más complejas.

II.2.2. Clasificación de semiconductores.

Dentro de los semiconductores podemos distinguir dos clases diferentes: intrínsecos y extrínsecos. Los primeros son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura electrónica inherente al material puro [27]. A 0 K no existen portadores de carga libres y el semiconductor se comporta como aislante. Por efecto térmico, los electrones en la BV son promovidos a la BC y a medida que aumenta la temperatura, aumenta el número de electrones promovidos a la BC.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos cuyas características eléctricas están determinadas por átomos de impurezas que se introducen en pequeñas cantidades y poseen características de valencia diferentes de la red atómica del semiconductor [25,27]. Cuando la impureza tiene mayor número de electrones de valencia que el semiconductor, a éste se le denomina tipo n, n se refiere a negativo, el tipo de carga eléctrica que transportan los electrones.

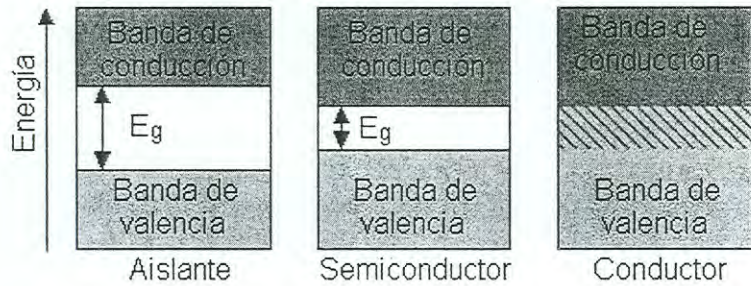


Figura 2. Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes.

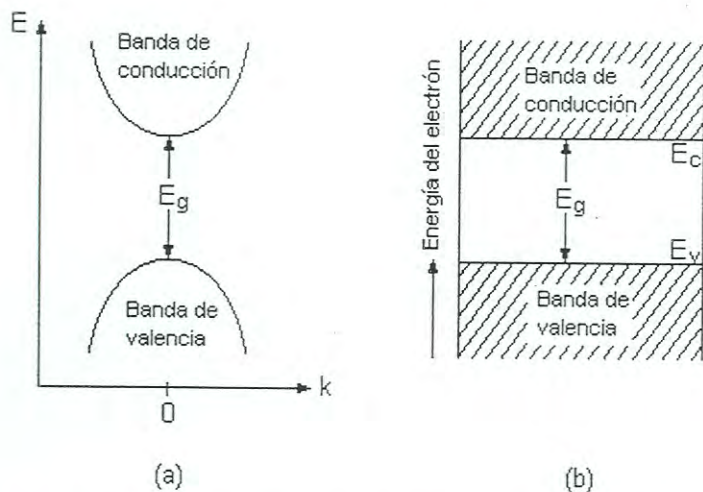


Figura 3. (a) Forma más simple de estructura de bandas en un semiconductor con BC y BV parabólicas con extremos en $k=0$. (b) Diagrama de bandas de energía simplificado.

La conductividad eléctrica en los semiconductores tipo n implica el movimiento de electrones procedentes de los átomos de la impureza a través de la BC. Si la impureza tiene menor número de electrones de valencia que el semiconductor, éste se denomina tipo p, debido a que su conductividad está relacionada con el número de huecos (vacantes positivas) que produce la impureza en la BV.

II.3. Celdas Solares.

Las celdas solares son dispositivos que producen electricidad al incidir luz sobre su superficie. La fuente de luz utilizada generalmente es el sol. Las celdas solares modernas están formadas por una unión semiconductora pn. Cuando con dos materiales n y p se produce una unión pn los electrones que se encuentran en exceso en el semiconductor n migran hacia el semiconductor p y los huecos del semiconductor p hacia el semiconductor n. De esta manera se establece un campo eléctrico en la interfaz de la unión [24]. La celda se completa mediante contactos óhmicos en las capas p y n.

La figura 4 ilustra la operación básica de una celda solar. Los fotones son absorbidos por el semiconductor y en el proceso se generan pares electrón-hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el n. Los electrones y huecos se difunden a través del semiconductor a la unión pn, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios: la región p se carga positivamente mientras la n negativamente, dando lugar a una fuerza electromotriz y en un circuito exterior acoplado, a una corriente [23]. El fenómeno de producción de voltajes y corrientes se conoce como efecto fotovoltaico.

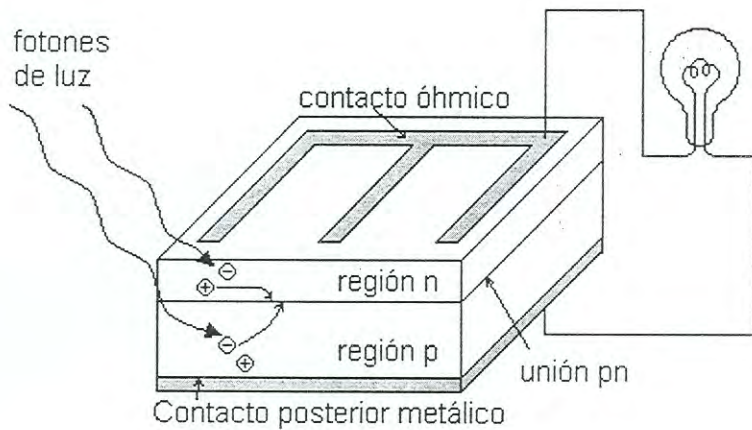


Figura 4. Operación básica de una celda solar. Los portadores de cargas positivas y negativas generados son colectados por la unión pn y dan lugar a una corriente eléctrica en el circuito externo.

II.3.1. Parámetros de las celdas solares.

La potencia que suministra la celda es $P=IV$, donde I es la corriente y V el voltaje de operación. Esta potencia es el área bajo la curva IV definida por el voltaje de operación (figura 5). La característica IV está dada por:

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (2)$$

Donde I_0 se conoce como corriente de saturación, I_L es la corriente generada por la luz, q la carga eléctrica elemental (1.6×10^{-19} C), k la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) y T la temperatura absoluta. Sin iluminación, $I = I_0(e^{qV/kT} - 1)$ [1,28].

La potencia máxima que se puede obtener de la celda es el área del máximo rectángulo que se puede inscribir dentro de la curva IV .

Los tres parámetros utilizados para caracterizar el rendimiento de las celdas solares son:

- Corriente de corto circuito, I_{SC} . Idealmente $I_{SC} = I_L$
- Voltaje de circuito abierto, V_{OC} . Para circuito abierto $I = 0$, entonces $V_{OC} = (kT/q) \times \ln(I_L/I_s - 1)$, está determinada por las propiedades del semiconductor en virtud de su dependencia de I_s .
- Factor de llenado, FF . Está definido como

$$FF = V_{mp}I_{mp} / V_{OC}I_{SC} \quad (3)$$

FF es entonces el cociente entre la máxima potencia obtenible y el producto $V_{OC} \times I_{SC}$. Es la desviación que presenta una celda de la rectangularidad y es una medida de la calidad de la celda. Para celdas de eficiencia razonable tiene un valor de 0.7 a 0.85.

La eficiencia de conversión de energía de la celda solar, η , está dada por:

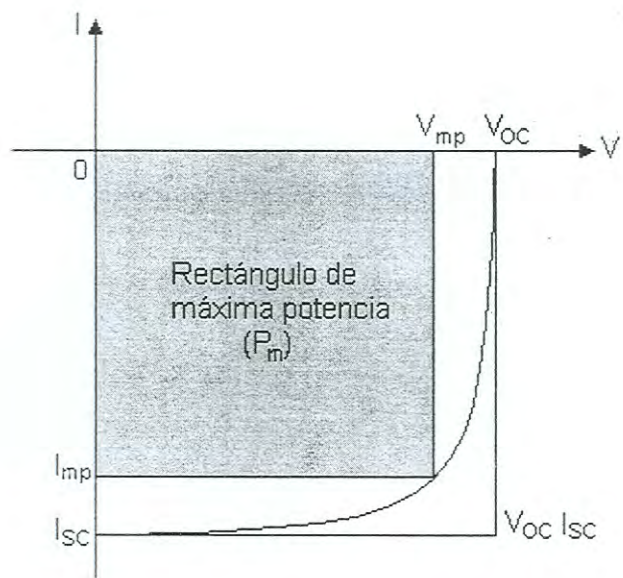


Figura 5. Característica IV de una celda solar.

$$\eta = V_{mp}I_{mp}/P_{in} = V_{oc}I_{sc}FF/P_{in} \quad (4)$$

Donde P_{in} es la potencia total de la luz incidente sobre la celda. Las eficiencias de conversión de energía de celdas solares comerciales son alrededor de 12 a 14%.

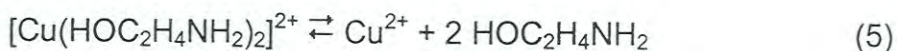
II.4. Seleniuro de cobre.

Uno de los materiales de estudio en esta tesis es el seleniuro de cobre. Este material es un semiconductor metal calcogenuro del tipo I-VI, existe como seleniuro de cobre(I) (Cu_2Se o $Cu_{2-x}Se$) o seleniuro de cobre(II) ($CuSe$ o Cu_3Se_2). El seleniuro de cobre(I) existe en las formas cúbica, tetragonal, ortorrómbica o monoclinica y su estequiometría frecuentemente se reporta como $Cu_{2-x}Se$. El seleniuro de cobre(II) en su forma Cu_3Se_2 frecuentemente se reporta como una impureza junto al seleniuro de cobre(I). El $CuSe$ sufre una transición a la fase $Cu_{2-x}Se$ a temperaturas mayores a $350^\circ C$ [21,29]. El interés en la investigación por depositar películas delgadas de Cu_2Se se debe a su aplicación en la tecnología de celdas solares [21,29-34]. En nuestro caso, lo utilizamos como materia prima junto con sulfuro de indio para la obtención de una película de $In_2S_3/Cu_{2-x}Se$ para aplicación en celdas solares.

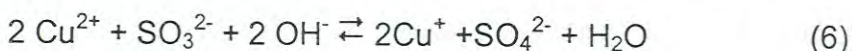
Este material presenta conductividad tipo p, y se ha reportado que las películas de $Cu_{2-x}Se$ poseen una banda prohibida indirecta de 1.4 eV y una directa de 2.2 eV. El parámetro de red a del $Cu_{2-x}Se$, con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), varía de 5.68 a 5.75 Å, que corresponde al intervalo de composiciones de $Cu_{1.4}Se$ a $Cu_{1.75}Se$, respectivamente [21]. Por DBQ se han obtenido diferentes fases de seleniuro de cobre [29-34], y aunque se tienen muy pocos reportes, la mayoría de los autores utiliza selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) como fuente de

iones Se^{2-} y sulfato de cobre(II) (CuSO_4) como fuente de iones Cu^{2+} , y diferentes acomplejantes para los iones metálicos.

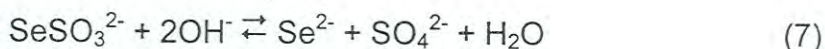
En esta tesis se depositó Cu_{2-x}Se por baño químico utilizando las mismas fuentes de iones Cu^{2+} y Se^{2-} y etanolamina ($\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) como agente acomplejante. La DBQ de seleniuro de cobre se basa en la liberación lenta de iones Cu^{2+} en la mezcla de reacción por el equilibrio de disociación presentado por el complejo:



La constante de estabilidad acumulativa del ión complejo es $\beta_2 = 10^{6.68}$ $\text{litro}^2\text{mol}^{-2}$ definida como $\beta_2 = [\text{Cu}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]^{2+} / [\text{Cu}^{2+}][\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2]^2$ [35]. En presencia de un exceso de sulfito de sodio, inherente en la preparación de selenosulfato de sodio, existe la posibilidad de reducción de Cu(II) a Cu(I) [29]:



Los iones Se^{2-} son liberados en la mezcla de reacción por disociación de selenosulfato de sodio de acuerdo a la siguiente reacción:



Los iones Cu^{1+} y Se^{2-} así formados condensarán sobre el sustrato para formar películas de seleniuro de cobre (I), más específicamente Cu_{2-x}Se en nuestro caso.

II.5. Sulfuro de indio.

El otro de los materiales de estudio en esta tesis es el sulfuro de indio. Este es un semiconductor III-VI, que existe en tres formas cristalográficas a presión atmosférica: α , β y γ . La fase a temperatura ambiente, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, estable hasta 420°C ,

cristaliza en una red espinel defectuosa con una alta concentración de vacancias ordenadas en sitios catiónicos tetraédricos (JCPDS#25-0390). Esto resulta en una estructura tetragonal cuya celda unitaria contiene 32 átomos de In y 48 átomos de azufre ($a= 7.61 \text{ \AA}$ y $c= 32.28 \text{ \AA}$). Arriba de 420°C ocurre un desordenamiento de las vacancias tetraédricas y aparecen dos nuevas modificaciones: $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ con una red cúbica defectuosa empaquetada de átomos de azufre ($a= 5.358 \text{ \AA}$), donde el 70% de los átomos de In están aleatoriamente distribuidos en sitios octaédricos y el resto en sitios tetraédricos (JCPDS#05-0731); y $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ cúbica ($a=10.734\text{\AA}$) donde 8 de los sitios tetraédricos están ocupados por In, mientras 4 están vacíos (JCPDS#32-0456). Arriba de 750°C la fase estable es $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$, la cual es una estructura hexagonal ($a=3.85$ y $c=9.15\text{\AA}$) (JCPDS#33-0623). La energía de banda prohibida de este material varía entre 2 y 2.45 eV dependiendo del tipo y composición [10,18].

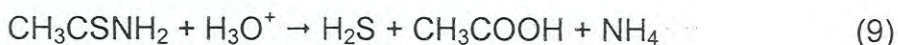
El sulfuro de indio se ha utilizado exitosamente como ventana óptica en celdas solares basadas en capas absorbentes de CuInSe_2 o CdTe , para reemplazar al CdS y evitar los problemas de contaminación ambiental causados por el cadmio [10-20]. El compuesto obtenido por DBQ generalmente es reportado como hidroxisulfuro de indio, $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$, este ha sido depositado utilizando cloruro de indio (InCl_3) como fuente de iones In^{3+} y tioacetamida (TA) como fuente de iones S^{2-} . En algunos trabajos [10-16] han utilizado ácido acético (AcOH) para mantener el pH ácido en la mezcla de reacción, lo cual favorece la hidrólisis de la TA y evita la formación de especies hidrolizadas, o bien, para acomplejar a los iones In^{3+} . En este trabajo se utilizaron, para el depósito de las películas de sulfuro de indio, soluciones acuosas de InCl_3 , AcOH y TA en base a las referencias.

En la deposición de In_2S_3 están involucradas 3 reacciones globales [16]:

- 1) La formación de complejos solubles entre el indio y los ligantes presentes en la mezcla de reacción, representada como:



- 2) La hidrólisis de la fuente de azufre:

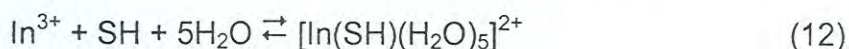
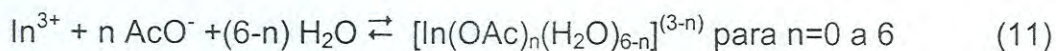


- 3) Y la precipitación del sulfuro de indio:



Como el InCl_3 es la sal usada en nuestros experimentos, los ligantes esperados para formar complejos son iones cloruro y también iones acetato. Sin embargo, en base a los estudios de Govender y colaboradores [17], termodinámicamente los complejos cloro-indio no están presentes en concentraciones significantes en las soluciones. Considerando el diagrama de distribución de especies de la misma fuente (figura 6), para un intervalo de pH de 2 a 3, que es el utilizado en nuestra mezcla de reacción, las principales especies que pueden formarse en la solución son: $[\text{In}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{In}(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{In}(\text{OAc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{In}(\text{SH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{In}(\text{OAc})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ y $[\text{In}(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

El análisis anterior es un análisis cualitativo, ya que las condiciones de depósito para las cuales fue calculado el diagrama no son las mismas que las utilizadas en este trabajo. En base a lo anterior, se sugiere que las reacciones de formación de complejos son las siguientes:



Es posible que en nuestra mezcla de reacción se forme una pequeña cantidad de la especie $\text{In}(\text{OH})_3$ sin precipitarse y que forme parte en el proceso de nucleación, de acuerdo (y por analogía) con el mecanismo de deposición de CdS [36]:

- i) $\text{In}(\text{OH})_3 + \text{sitio} \rightleftharpoons \text{In}(\text{OH})_{3,\text{ads}}$
- ii) $\text{tioacetamida} + \text{In}(\text{OH})_{3,\text{ads}} \rightarrow \text{Intermediarios}$
- iii) $\text{intermediarios} \rightarrow \text{In}_2\text{S}_3 + \text{sitio}$

Donde sitio se refiere a la parte del sustrato donde es adsorbido el hidróxido metálico para formar el centro de nucleación.

II.6. Técnicas de caracterización.

II.6.1. Difracción de rayos X.

En un experimento de difracción de rayos X (DRX), los rayos X que inciden sobre una muestra interactúan con los electrones de ésta dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, ocurren interferencias (constructivas y destructivas) entre los haces dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (generalmente se utiliza radiación $K\alpha$ del Cu con $\lambda=1.5405\text{\AA}$).

Sólo en ciertas direcciones los haces adyacentes están en fase uno con el otro y ocurre interferencia constructiva para dar un haz difractado resultante en esa dirección. Las condiciones necesarias para que se produzca difracción están determinadas por la Ley de Bragg [37]:

Si sobre una familia de planos con índices de Miller (hkl) y espaciado d_{hkl} incide un haz de rayos X monocromático (figura 7), con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (13)$$

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Los haces difractados son detectados de tal manera que se miden sus posiciones en el espacio y sus intensidades.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal es particular de cada especie cristalina por lo que cada especie cristalina tiene un diagrama de difracción característico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

La DRX es la técnica más precisa para estudiar la estructura cristalina de los sólidos, se usa cuando se requieren mediciones precisas de los parámetros de red, puede usarse para identificar las fases presentes en una muestra y determinar su abundancia relativa, y también puede emplearse para estudiar los esfuerzos mecánicos en películas. Generalmente no requiere una preparación elaborada de la muestra y es esencialmente no destructiva.

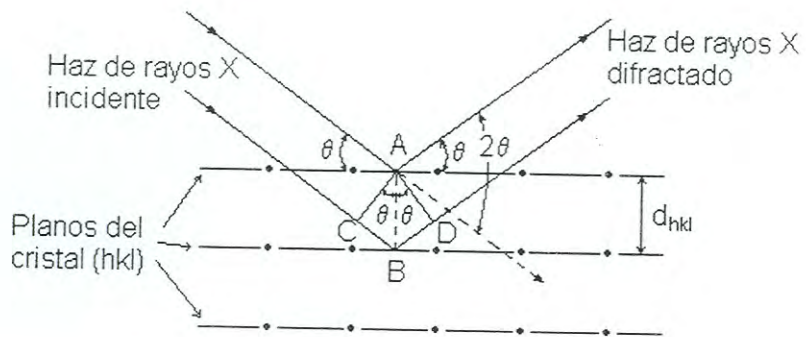


Figura 7. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.

Los rayos X tienen gran profundidad de penetración por lo que se pueden analizar muestras muy gruesas, aunque también se pueden analizar películas muy delgadas (<5 nm). El diagrama de difracción es producido por el espesor completo de la película, o posiblemente aún por el sustrato [23,38].

El parámetro de red (a) puede calcularse, a partir del diagrama de difracción, utilizando la fórmula de Bragg (ecuación 13) combinada con la ecuación de la distancia interplanar aplicable al cristal particular involucrado [39]; por ejemplo, para sistemas cúbicos, la ecuación combinada es:

$$\text{sen}^2\theta = \lambda^2(h^2 + k^2 + l^2)/4a^2 \quad (14)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X (0.15406 nm generalmente), a es el tamaño de la celda unitaria (nm) y θ es el ángulo de Bragg en el cual ocurre la difracción de los planos (hkl). Por otra parte, a partir de la amplitud de los picos de difracción es posible estimar el tamaño de los cristalitas en películas policristalinas de acuerdo a la formula de Scherrer [40]:

$$t=0.9\lambda/B\cos\theta_B \quad (15)$$

Donde B es la amplitud angular del pico de difracción en la mitad del máximo de su intensidad, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, y θ_B es el ángulo de Bragg.

II.6.2. Microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen que representa las características topográficas de su superficie.

Cuando un haz de electrones (con un diámetro $< 1\text{nm}$) impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, como se muestra en la figura 8.

Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones transmitidos y difractados usan la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Los electrones Auger y rayos X dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella [40].

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Las imágenes con mayor resolución se obtienen utilizando electrones secundarios, esto se debe a que la profundidad de penetración de estos electrones en la muestra es menor que para el caso de los retrodispersados, estos últimos nos dan el contraste de la muestra.

En la figura 9 se muestra una ilustración esquemática del MEB. Un haz de electrones de un cañón de electrones es enfocado por tres lentes electrónicas EL. Entre la segunda y tercer lente el haz es periódicamente desviado por un sistema de bobinas de desviación de manera que corre sobre la superficie bajo análisis. Cuando el haz choca sobre la superficie, se emiten electrones secundarios los cuales son extraídos por un campo eléctrico al colector K. La señal es amplificada por un multiplicador electrónico y un amplificador conectados en serie. En la pantalla se forma una imagen de la superficie de la muestra que corresponde principalmente a la distribución del coeficiente de emisión secundaria y a la forma geométrica de la superficie [23].

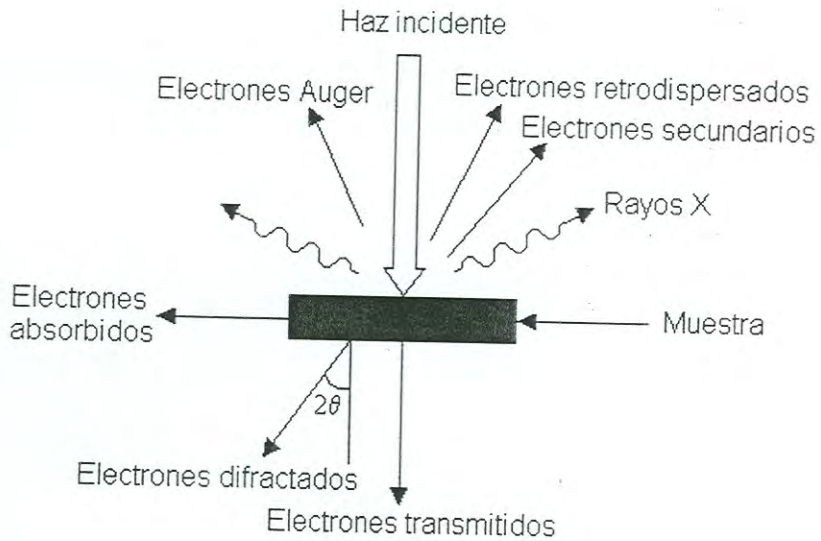


Figura 8. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

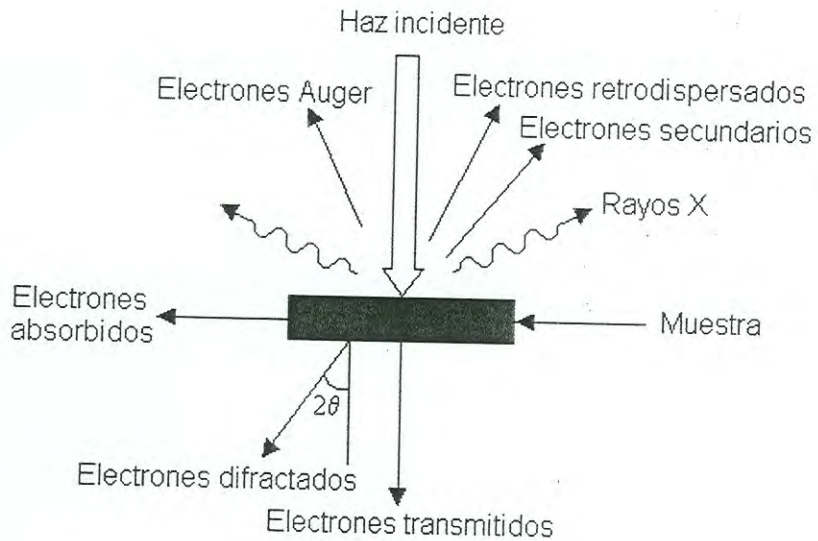


Figura 8. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

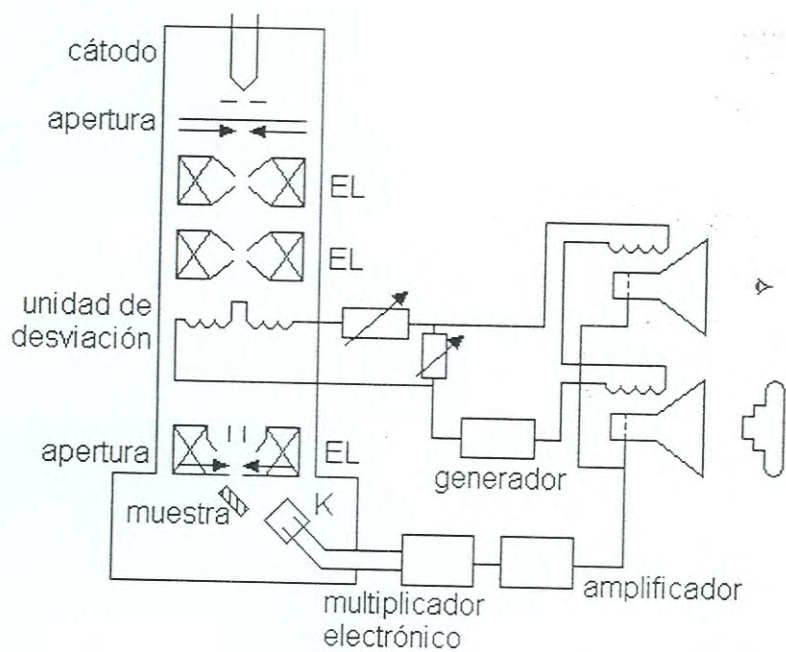


Figura 9. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

II.6.3. Análisis de energía dispersada de rayos X.

La espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDX) ó microanálisis químico es una técnica de la microscopía electrónica que nos da información referente a la composición de la muestra en escala microscópica. Como se mencionó en la sección anterior, el análisis químico se obtiene de la emisión de rayos X que se genera cuando la muestra es bombardeada con electrones. El haz de electrones experimenta varias colisiones dentro del material, las cuales, en algunos casos, dan como resultado la ionización de las capas internas de los átomos de la muestra. Los átomos ionizados emiten rayos X, cuando electrones de las capas superiores ocupan los huecos en las capas internas, o emiten electrones de capas superiores (electrones Auger) [40].

Los rayos X característicos, que son específicos de los átomos que los emiten, se usan en el microanálisis. Sus longitudes de onda identifican a los elementos que emiten (análisis cualitativo) y las intensidades de las líneas emitidas permiten la determinación de la concentración de los átomos emisores (análisis cuantitativo). Las señales producidas son altamente específicas de modo que pueden usarse para mediciones cuantitativas de alta precisión. La sensibilidad del método abarca hasta partes por millón para la mayoría de los elementos. Los rayos X específicos del elemento son emitidos de una pequeña región alrededor del punto de impacto del haz de electrones, y son por lo tanto, independientes de la composición del resto de la muestra [38].

II.6.4. Absorción, Transmisión y Reflexión.

Cuando un haz de luz monocromática incide perpendicularmente sobre una sección lisa de un semiconductor, una cierta fracción de la potencia incidente (I_0) será reflejada (R) y regresará, y el resto será transmitida (T) por el semiconductor (figura 10). La luz transmitida puede ser absorbida en el semiconductor, siempre que su energía sea mayor que la banda prohibida, E_g , del semiconductor [28]. Cada fotón de luz tiene una energía $h\nu$, donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s), y ν es la frecuencia de la onda de luz. La energía del fotón puede ser expresada como

$$h\nu \text{ (eV)} = hc/\lambda = 1.24/\lambda(\mu\text{m}) \quad (16)$$

Donde c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda. La fracción del haz incidente que es absorbida está relacionada con el espesor del material y a la manera en que los fotones interactúan con la estructura del material. La intensidad del haz después de atravesar el material (I) está dada por:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (17)$$

Donde x es el camino que atraviesa la luz (generalmente el espesor del material) y α es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda. La ecuación 17 se conoce como la Ley de Beer y es el fundamento de la espectroscopía de absorción UV/Vis. El espectrofotómetro mide la relación I/I_0 que es la fracción de radiación transmitida por la muestra y es igual a T , la transmitancia de la muestra. Muchos espectrofotómetros son diseñados para leer %T ($=100 \times T$) directamente. Sin embargo, la T leída por el espectro, no considera la reflexión de la muestra. Puede aplicarse cuando la reflectividad de la muestra es baja.

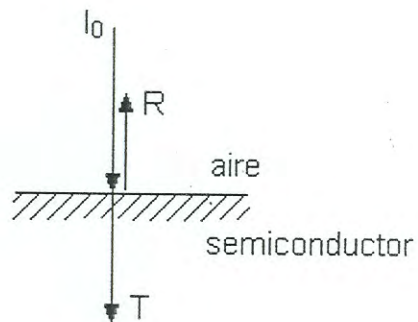


Figura 10. Haz de luz monocromática incidente sobre un semiconductor.

El espectro de absorción es simplemente un diagrama de la longitud de onda de la luz absorbida contra la intensidad de absorción (absorbancia o transmitancia). La región espectral de interés abarca desde los 200 a 800 nm. Sin embargo, no siempre la reflectividad (R) es baja y debe considerarse. La transmitancia debe corregirse para el valor de R medido con el espectro de reflexión. Si R y T son conocidos, α puede calcularse como [21]

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha x) \quad (18)$$

II.6.4.1. Absorción de luz en semiconductores.

La absorción fundamental se refiere a la absorción de fotones por excitación de un electrón de la BV el cual es promovido a la BC, dejando un hueco en la BV; se manifiesta por un rápido aumento en la absorción y puede usarse para determinar la energía de banda prohibida de un semiconductor.

En términos del diagrama de bandas, en algunos semiconductores el mínimo de la BC y el máximo de la BV ocurren en el mismo valor de k, la absorción empieza cuando $h\nu = E_g$ y el electrón se transfiere verticalmente entre las dos bandas sin ningún cambio en el momento (figura 11). Las transiciones no verticales están prohibidas en este caso y se dice que tales sólidos tienen una banda prohibida directa. El coeficiente de absorción óptica para una transición permitida está dado por

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (19)$$

Donde A es una constante [21,24]. Para transiciones prohibidas

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (20)$$

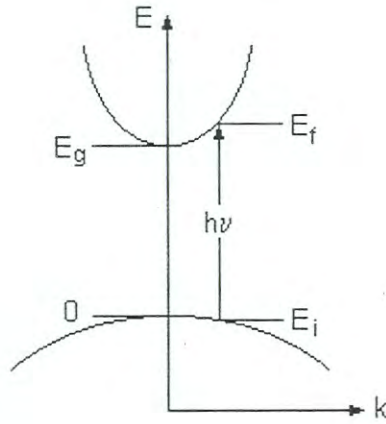


Figura 11. Diagrama E-k de un semiconductor de banda prohibida directa, mostrando la absorción de un fotón por excitación de un electrón de la BV a la BC.

En los semiconductores donde el mínimo de la BC y el máximo de la BV ocurren a diferentes valores de k , las transiciones de la BV a la BC requieren la participación de fonones para conservar el momento, debido al cambio en el vector de onda del electrón (figura 12). Estos semiconductores tienen una banda prohibida indirecta. Los fonones pueden ser emitidos o absorbidos. Debido a que se requiere que una partícula extra esté involucrada, la probabilidad de que la luz sea absorbida mediante este proceso es mucho menor que en el caso de la banda prohibida directa. El coeficiente de absorción óptica para una transición indirecta permitida está dado por

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g + E_p)^2 / (e^{E_p/kT} - 1) + A(h\nu - E_g - E_p)^2 / (1 - e^{-E_p/kT}) \quad (21)$$

Donde E_p es la energía del fonón. El primer término representa la contribución de la absorción de un fonón y debe ser cero si $h\nu < E_g - E_p$, mientras el segundo término representa la contribución de la emisión de un fonón y debe ser cero para $h\nu < E_g + E_p$. Para una transición indirecta prohibida

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu \pm E_g + E_p)^3 \quad (22)$$

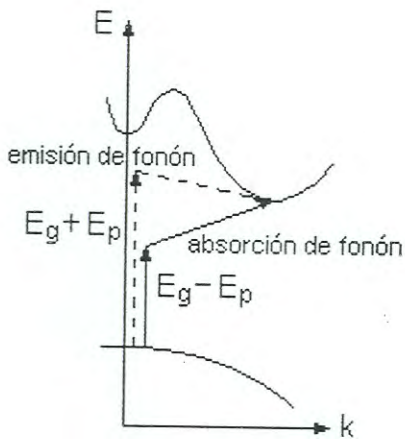


Figura 12. Diagrama E-k de un semiconductor de banda prohibida indirecta, mostrando la absorción de un fotón por un proceso de dos pasos que involucra la emisión o absorción de fonones.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. Técnica de deposición en baño químico.

Todas las películas se obtuvieron por DBQ. El arreglo experimental se muestra esquemáticamente en la figura 13 y consistió básicamente en un baño de agua digitalizado marca LAUDA que controla la temperatura, un vaso de precipitado de 100 ml que contiene la solución de reacción y los sustratos de vidrio sumergidos verticalmente en la solución de reacción, pegados a la pared del vaso.

El procedimiento general fue el siguiente:

1. Se utilizaron sustratos de vidrio Corning® de $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$. Estos se lavaron con agua de la llave y jabón. Posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se dejaron secar al aire.
2. En un vaso de precipitado de 100 ml se agregaron secuencialmente la fuente de iones metálicos, el agente acomplejante, una solución reguladora de pH y la fuente de iones calcogenuro, y agua destilada suficiente para completar un volumen de 100 ml.
3. Los sustratos limpios y secos se sumergieron verticalmente en la solución de reacción.
4. Una vez que se colocaron todos los sustratos, el vaso se cubrió con una película de Parafilm® para evitar evaporaciones a la atmósfera.
5. Inmediatamente el vaso que contenía la solución de reacción y los sustratos se sumergió en un baño de agua a la temperatura de reacción la cual se mantuvo constante.

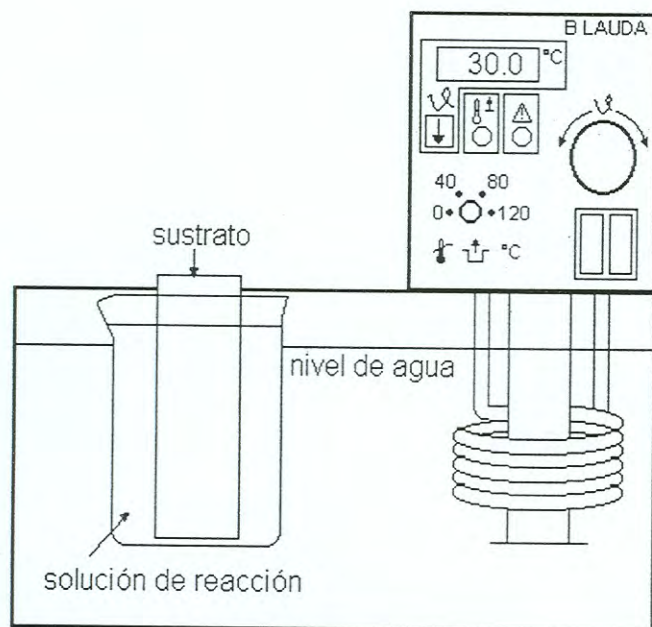


Figura 13. Arreglo experimental de la técnica de crecimiento por DBQ empleado en este trabajo.

6. Una vez transcurrido el tiempo deseado de reacción, se retiraron los sustratos con las películas depositadas y se lavaron con agua de la llave, haciéndoles pasar un algodón húmedo sobre la superficie con el propósito de eliminar las partículas no adheridas.
7. Las películas se enjuagaron con agua destilada y se dejaron secar al aire.

III.2. Deposición de películas delgadas de sulfuro de indio.

Los reactivos utilizados para la deposición de las películas de sulfuro de indio fueron: InCl_3 marca Aldrich, ácido acético glacial, AcOH (CH_3COOH), marca Monterrey, y tioacetamida, TA (CH_3CSNH_2), marca Sigma.

El InCl_3 es la fuente de iones In^{3+} y la TA es la fuente de iones S^{2-} . El AcOH tiene dos funciones: acomplejar los iones In^{3+} para asegurar la liberación lenta de éstos, y mantener el pH ácido de la solución de reacción [12], ya que en un medio ácido se descompone la TA y se liberan los iones S^{2-} .

Se realizaron varias pruebas de crecimiento de películas de sulfuro de indio variando la temperatura de la solución y el tiempo de deposición.

El tiempo de reacción varió de 12 a 72 horas, a tiempos menores no se observó cambio en la tonalidad de la solución de reacción. La temperatura de reacción se varió desde la temperatura ambiente ($24\text{-}26^\circ\text{C}$) hasta 70°C . A baja temperatura (temperatura ambiente) se requirieron mayores tiempos de deposición y se obtuvieron películas con mala adherencia al sustrato. Se probó la deposición a alta temperatura (70°C) y a las 4 horas de reacción no hubo cambio en la tonalidad de la solución, después de este tiempo no se siguió la deposición.

Las condiciones óptimas de deposición encontradas fueron: temperatura de 30°C y tiempo de deposición de 48 horas, obteniéndose películas de color amarillo brillante, transparentes, homogéneas a la vista y con buena adherencia al sustrato.

La solución de reacción consistió de:

- 10 ml de InCl_3 0.1 M
- 20 ml de ácido acético 0.5 M
- 20 ml de tioacetamida 1M
- 50 ml de agua destilada

Todas las soluciones se prepararon con agua destilada. El pH de la solución de reacción fue de 2 a 3.

III.3. Deposición de películas delgadas de seleniuro de cobre.

La tabla 1 resume los reactivos utilizados en la deposición de películas delgadas de seleniuro de cobre. Se usó Na_2SeSO_3 como fuente de iones Se^{2-} . Este se preparó mediante el reflujo de 2 g de Se disueltos en 200 ml de Na_2SO_3 1M por 3 horas. La concentración en exceso de Na_2SO_3 respecto al Se previene la oxidación de Se^{2-} y su precipitación como Se [35]. Después del tiempo de reacción, la solución se filtra para separar el Se sin reaccionar, obteniendo una solución de concentración 0.08 M aproximadamente.

Se preparó una solución más concentrada de Na_2SeSO_3 , disolviendo 8 g de Se en 200 ml de Na_2SO_3 1M a temperatura de reflujo. Después de filtrar la solución obtenida, la concentración de la solución fue 0.4M aproximadamente.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la deposición de películas de seleniuro de cobre.

Reactivo	Fórmula química	Peso molecular	Marca	Concentración de la solución
Sulfato de cobre CuSO_4	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68	Baker	0.5 M
Nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	232.59	Monterrey	0.05 M
Citrato de sodio (CTS)	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	294.11	Monterrey	1 M
Tartrato de sodio (TDS)	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	230.09	Monterrey	0.8 M
.Etanolamina (EA)	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$	61.076	Aldrich, $\rho=1.012$	1 M
Dietanolamina (DEA)	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	105.14	Aldrich, $\rho=1.097$	1 M
Trietanolamina (TEA)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	149.19	Monterrey, $\rho=1.12$	1 M
Buffer $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$	-	Aldrich, $\rho=0.990$ $\text{pH}=10-11$	NH_4Cl 1%peso NH_4OH 4%peso
Sulfito de sodio	Na_2SO_3	126.04	Monterrey	1 M
Selenio	Se	78.96	Merck	-

Se realizaron varias pruebas de crecimiento de las películas de seleniuro de cobre variando parámetros como: los reactivos utilizados y cantidades de éstos en la solución de reacción, temperatura de la solución y tiempos de deposición.

Se probó el crecimiento utilizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como fuente de iones Cu^{2+} y diferentes acomplejantes como CTS, TDS y EA, variando las cantidades de los reactivos, pero no se obtuvieron películas. Tampoco se obtuvieron películas cuando se utilizó CuSO_4 y acomplejantes como CTS o TDS. Sin embargo, cuando utilizamos 10 ml de DEA o TEA con 25 ml de CuSO_4 y 20 ml de Na_2SeSO_3 , se obtuvieron películas no homogéneas y con mala adherencia en diferentes partes del sustrato. En este caso, la temperatura de reacción se mantuvo a 33°C y el tiempo de deposición varió entre 2 y 6 horas.

Los mejores resultados se obtuvieron utilizando EA como acomplejante. Cuando se agrega EA a la solución de CuSO_4 , inmediatamente se forma un precipitado lechoso que impide la deposición de la película en la parte inferior del sustrato. Por lo tanto, se utilizaron soluciones de reacción con concentraciones adecuadas de CuSO_4 y EA de tal manera que se obtuviera menor cantidad de precipitado. A continuación se resumen los resultados obtenidos:

- Cuando se utilizaron volúmenes menores de 20 ml de solución de CuSO_4 0.5M no se formaron películas, usando entre 5 y 10 ml de EA y de 20 a 30 ml de Na_2SeSO_3 0.08 M, hasta 8 h de tiempo de reacción y temperatura de $22-26^\circ\text{C}$.
- Cuando se utilizaron volúmenes mayores a 20 ml de solución de CuSO_4 0.5M, se obtuvieron películas con mala adherencia y no homogéneas, muy delgadas

cuando se usaron 20 o 25 ml de Na_2SeSO_3 0.08M, con volúmenes de EA de 10 ml y 15 ml; y se obtuvieron películas más gruesas cuando se usaron 20 ml de Na_2SeSO_3 0.4 M y 10 ml de EA, estas últimas requirieron mayores tiempos de depósito.

- Cuando se utilizaron 20 ml CuSO_4 0.5M y 20 ml de Na_2SeSO_3 0.4M se logró obtener la menor cantidad de precipitado, la película depositada cubrió casi todo el sustrato y fue de buena calidad. Sin embargo, no se siguió usando la solución de Na_2SeSO_3 0.4M debido a que, con el tiempo, se observó que el Se precipitó y se desconocía la concentración del reactivo.
- Cuando se utilizaron 20 ml de CuSO_4 y 30 ml de Na_2SeSO_3 0.08M se obtuvieron películas homogéneas y con buena adherencia. Para volúmenes menores de Na_2SeSO_3 las películas no tuvieron buena adherencia.

Por lo tanto, las condiciones óptimas de deposición encontradas para una mayor área de depósito sobre el sustrato fueron: una temperatura de 30°C y tiempo de deposición de 4 a 6 h, obteniéndose películas de color café verdoso (4 h) y café rojizo (6 h), transparentes y homogéneas a la vista, con buena adherencia al sustrato. La solución de reacción consistió de:

- 20 ml de CuSO_4 0.5M
- 10 ml de etanolamina 1M
- 12 ml de buffer $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$
- 30 ml de Na_2SeSO_3 0.08 M
- 28 ml de H_2O destilada

El pH de la solución de reacción fue 10.

III.4. Deposición de películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$.

Se intentó obtener películas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{In}_2\text{S}_3$ utilizando la película de seleniuro de cobre de condiciones óptimas como sustrato, sumergiéndola en la solución de reacción de la de sulfuro de indio de condiciones óptimas. No se obtuvieron películas porque la película de seleniuro de cobre se cayó al ser sumergida en la solución de reacción de la de sulfuro de indio.

Por otra parte, cuando las películas de In_2S_3 obtenidas mediante las condiciones óptimas de reacción se sumergieron en el baño de reacción de la película de Cu_{2-x}Se durante 2 y 3 horas, se obtuvieron películas de color gris, homogéneas, con buena adherencia al sustrato y transparentes.

III.5. Tratamientos térmicos.

Las películas de In_2S_3 , Cu_{2-x}Se y $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ obtenidas se trataron térmicamente en atmósfera de argón a temperaturas de 200°C , 300°C , 350°C , 400°C y 450°C , durante 1 hora. Para ello, cada película se cortó en 6 piezas de aproximadamente 1 cm^2 , una pieza para cada temperatura de tratamiento térmico y la pieza restante se quedó sin tratar. Cada muestra se introdujo en un horno tubular a la temperatura de tratamiento térmico, a través del cual fluía una corriente de argón. Una vez transcurrido el tiempo, la muestra se retiró del horno y se procedió con la caracterización de las muestras tratadas y sin tratar térmicamente.

III.6. Caracterización de los materiales.

Se llevó a cabo la caracterización óptica y estructural de las películas obtenidas. La caracterización estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un difractor de rayos X marca Rigaku modelo D/max-2100, con fuente de Cu ($\lambda=1.5406\text{\AA}$).

Se estudió la morfología de la superficie de las películas por microscopía electrónica de barrido usando un microscopio marca Philips modelo XL30 ESEM, equipado con un detector de energía dispersada de rayos X (EDX) para análisis químico.

La caracterización óptica se llevó a cabo midiendo los espectros de transmisión y reflexión con un espectrofotómetro marca Film Tek_{TM} modelo 3000.

El espesor de las películas se midió usando un perfilómetro Dektak II.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Películas delgadas de sulfuro de indio.

Se obtuvieron películas homogéneas, transparentes, de color amarillo brillante, especularmente reflectantes y con buena adherencia al sustrato. No se observaron cambios en sus características después del tratamiento térmico, ni aún después de un año y medio de haber sido obtenidas. El espesor de las películas fue de 150 nm.

IV.1.1. Análisis de energía dispersada de rayos X.

La tabla 2 muestra la composición en % atómico determinada por EDX para las películas de sulfuro de indio sin tratamiento térmico (ST) y tratadas térmicamente de 200°C a 350°C. No se observó una variación apreciable en la composición de las películas con el tratamiento térmico, la relación promedio S/In en % atómico fue de 1.24, lo cual indica una buena relación estequiométrica de las películas. El análisis químico mostró la presencia de los elementos In y S únicamente, y no se observó la presencia de oxígeno en las muestras, por lo que es evidente que el compuesto depositado es In_2S_3 y no $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ como es reportado por otros autores [10-16], lo que muestra que las condiciones de reacción utilizadas son las óptimas para obtener el material binario In_2S_3 .

Tabla 2. Composición en % atómico de las películas de sulfuro de indio ST y tratadas térmicamente de 200°C a 350°C.

Elemento	ST	200°C	300°C	350°C
S	56.32	55.07	55.02	55.53
In	43.68	44.93	44.98	44.47
S/In	1.29	1.22	1.22	1.25

IV.1.2. Análisis Estructural.

En la figura 14 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas de sulfuro de indio ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C. Como se puede observar de estos difractogramas, las películas fueron policristalinas. De acuerdo a estudios anteriores sobre películas de In_2S_3 depositadas por DBQ [13,18,20] es necesario la utilización de sustratos cristalinos para obtener películas policristalinas, sin embargo, las películas de In_2S_3 sintetizadas en este trabajo crecieron policristalinas sobre sustratos de vidrio amorfo, lo que demuestra que en este caso, el parámetro que determina la cristalinidad de las películas de In_2S_3 depositadas por DBQ no es la naturaleza del sustrato sino las condiciones de reacción.

El difractograma de la película de sulfuro de indio ST muestra picos de difracción anchos en 28.1°, 33.6° y 48.4°. El pico de difracción en 28.1° está traslapado por una banda de difracción amplia producida por el sustrato de vidrio amorfo. Los picos podrían ser producidos por los planos cristalinos (109), (0012) y (2212) de la fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS#25-0390), o por los planos cristalinos (311)/(222), (400) y (440) de la fase cúbica $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS#32-0456), o bien, por los planos cristalinos (111), (200) y (220) de la fase cúbica $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS#05-0731). Aunque la fase tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ es la fase estable a temperatura ambiente, estudios recientes sobre difracción de electrones de películas de In_2S_3 depositadas por DBQ mostraron que éstas están constituidas por una mezcla de las fases cúbicas α y β [13]. Por lo tanto, en base a dichos estudios, y a la anchura de los tres picos, principalmente el pico en 28.1°, la película obtenida en este trabajo podría estar compuesta por una mezcla de las fases cúbicas α y β y la fase tetragonal β .

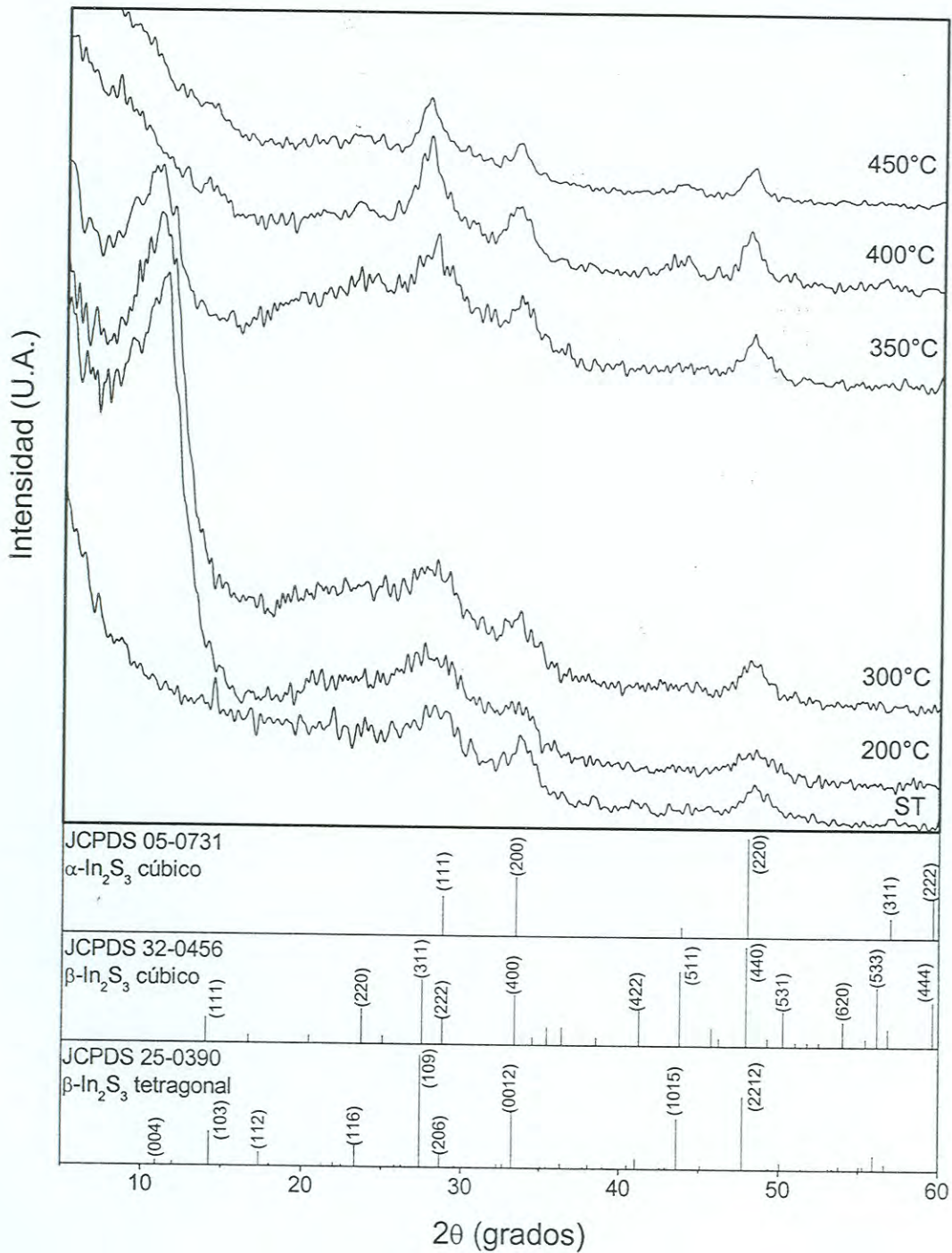


Figura 14. Difractograma de rayos X para la película de sulfuro de indio ST y tratada térmicamente de 200°C a 450°C. En la parte inferior se muestran las tarjetas estándares JCPDS de 3 fases de In₂S₃.

En los difractogramas de las muestras tratadas a 200°C, 300°C y 350°C se siguen observando los picos anchos centrados en 28.1°, 33.6° y 48.4°, y además, aparece un pico de difracción intenso en 11° aproximadamente, el cual coincide con la señal de difracción producida por los planos cristalinos (004) de la fase tetragonal β . Ninguna de las fases cúbicas presenta un pico en este valor de 2θ . Esto sugiere que el tratamiento térmico induce una transición estructural de la fase cúbica a la fase tetragonal y una alta orientación preferencial de la fase tetragonal en los planos (004). Es conocido que los tratamientos térmicos en atmósfera inerte favorecen la recristalización o el reordenamiento de los cristalitas del material depositado; de esta manera, se aplica un tratamiento térmico a una película policristalina ya sea para aumentar su cristalinidad o bien para que los cristales tengan una orientación preferencial.

En los difractogramas de las muestras tratadas a 400°C y 450°C se observa que los centros de los picos de difracción en 28.1°, 33.6° y 48.3° cambian ligeramente hacia valores de 2θ más bajos. Los picos de difracción en 28.1°, 33.6° y 48.3° de la fase tetragonal β se encuentran en valores más bajos de 2θ que los correspondientes picos de difracción de las fases cúbicas, como puede observarse en la figura 14. Puede suponerse que el desplazamiento de estos picos en las muestras tratadas a 400°C y 450°C es producido por la transición estructural de las fases cúbicas a la fase tetragonal. Por otra parte, el pico de difracción en 11° ya no se observa en estos difractogramas y pueden apreciarse señales de difracción muy débiles en 14°, 23.1° y 43.7° que pueden corresponder a los planos (103), (116) y (1015) de la fase β -tetragonal. El hecho que no se observe el pico en 11°, solamente

indica que la película no tiene un ordenamiento preferencial en el plano (004). También se observa en estos difractogramas que los picos de difracción son más agudos e intensos, mostrando que el grado de cristalinidad es mayor en las películas tratadas a 400°C y 450°C.

IV.1.3. Mediciones ópticas.

La figura 15 muestra el espectro de transmisión (T) y reflexión (R) de las películas de In_2S_3 ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C. El espectro de transmisión óptica de la muestra ST tiene un borde de absorción en 500 nm, este valor se desplaza hacia valores de longitud de onda mayores para las muestras tratadas térmicamente. Se puede observar un segundo borde de absorción en el mismo espectro de transmisión en 420-440 nm. La transmisión de todas las películas a longitudes de onda mayores que el borde de absorción fue entre 65 y 85%, y además, presentan una reflexión que varía entre 5 y 25% en todo el intervalo de longitudes de onda. Los dos bordes de absorción pueden verse con mayor facilidad en el espectro dado por la primera derivada numérica del espectro de transmisión (figura 16). En esta gráfica los dos bordes de absorción están definidos como dos picos amplios centrados en 390 nm y 470 nm en el espectro de la muestra ST. La posición de ambos picos cambia hacia longitudes de onda mayores en los espectros de las muestras tratadas térmicamente a 200°C, 300°C y 350°C. El pico correspondiente al primer borde de absorción cambia hacia longitudes de onda menores en los espectros de las películas tratadas a 400°C y 450°C, y el pico correspondiente al segundo borde de absorción no está bien definido.

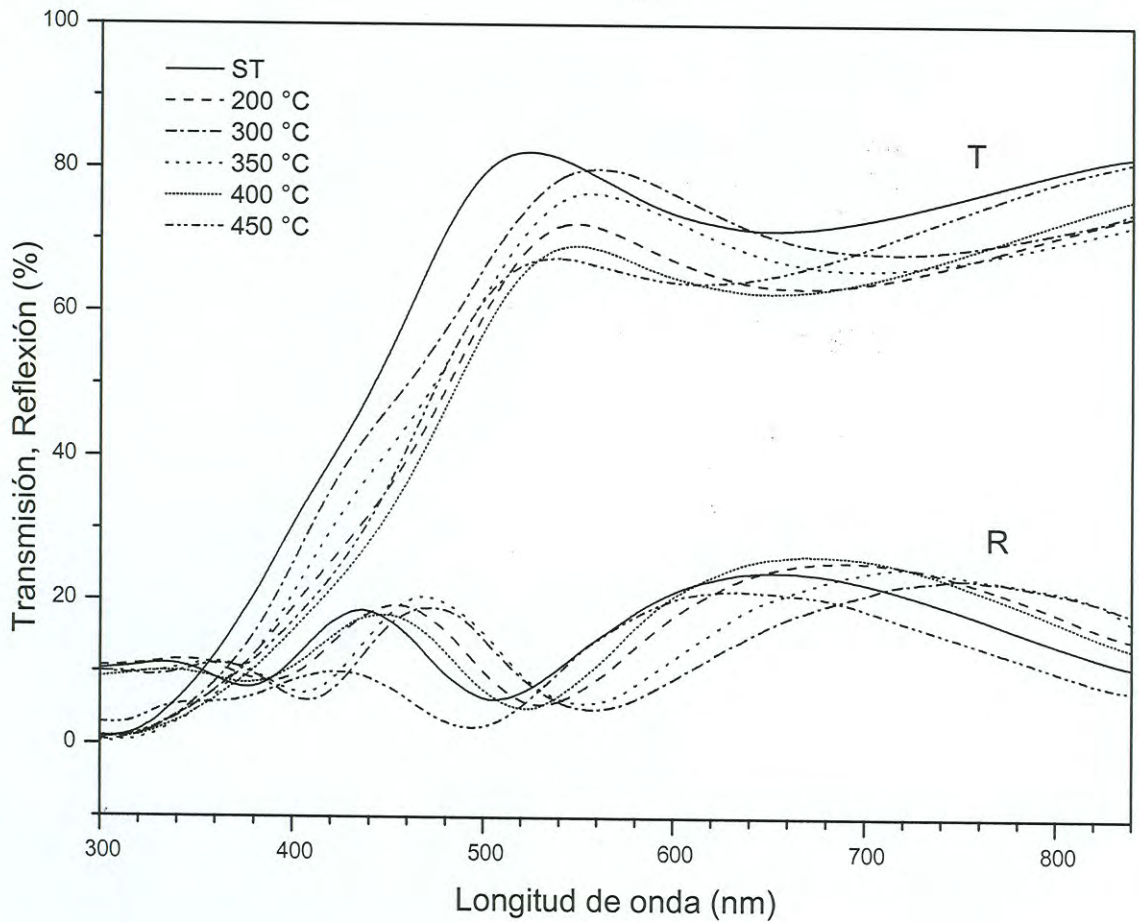


Figura 15. Espectros de transmisión y reflexión de las películas de In_2S_3 ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C .

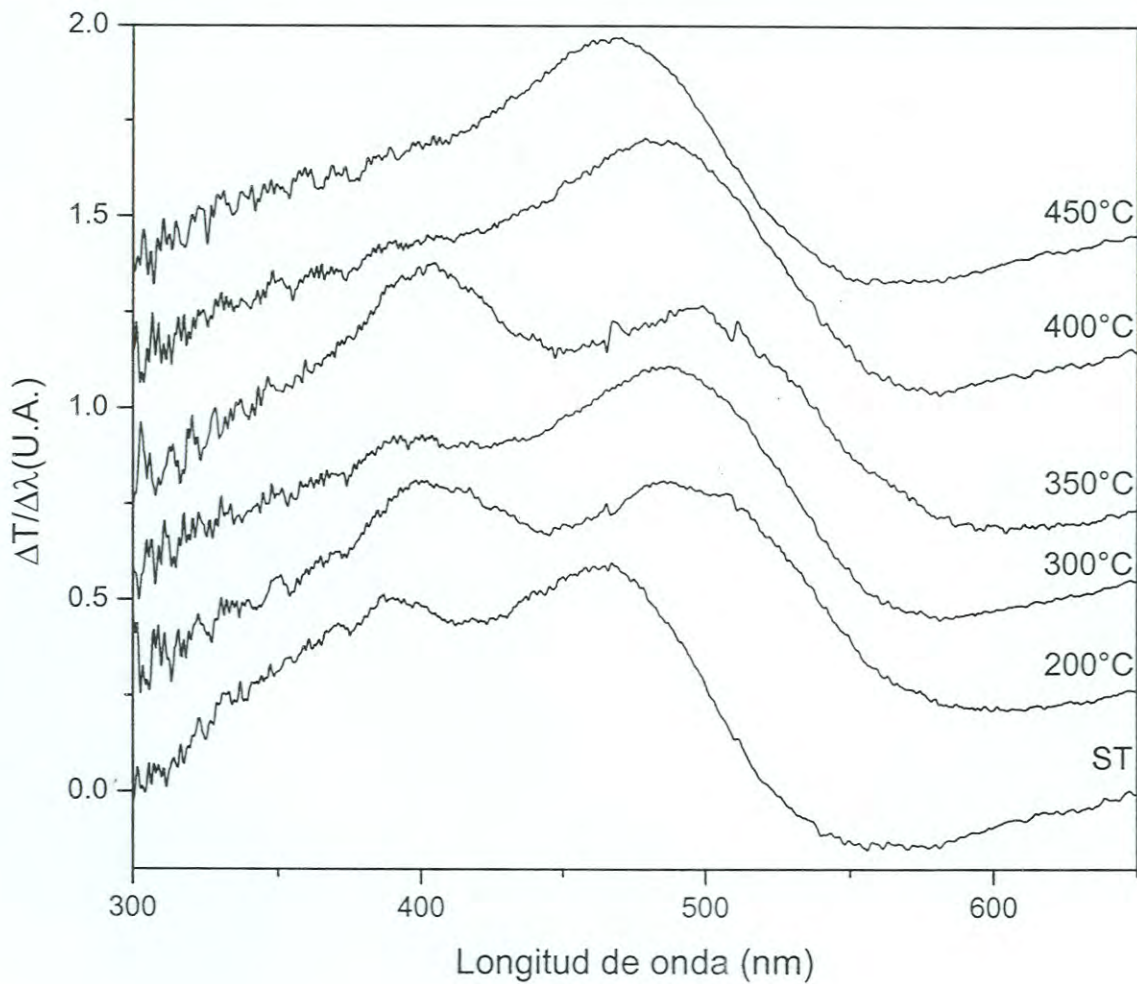


Figura 16. Primera derivada numérica del espectro de transmisión de la figura 15.

Las figuras 15 y 16 muestran que el tratamiento térmico produce un cambio en el borde de absorción de las películas de In_2S_3 , lo cual puede estar relacionado con el cambio en su energía de banda prohibida, E_g . El valor de E_g de las películas se determinó utilizando el espectro de transmisión, aplicando los modelos para transiciones permitidas directas e indirectas entre bandas de energía parabólicas (sección II.6.4.1). En las figuras 17 y 18 se muestran las gráficas de $(\text{DO} \cdot E)^2$ (transición directa) y $(\text{DO} \cdot E)^{1/2}$ (transición indirecta) contra E , a partir de las cuales se obtiene el valor de E_g extrapolando la porción recta de la línea hacia el eje de energía, DO es la densidad óptica y E es la energía del fotón. Las líneas sólidas representan el mejor ajuste a los modelos teóricos.

El primer borde de absorción observado en el espectro de transmisión de las películas de In_2S_3 corresponde a un E_g cuya transición es permitida indirecta; y el segundo borde, a energía más alta, corresponde a un E_g cuya transición es permitida directa. El valor de E_g directo fue 2.6 eV, mientras que el valor de E_g indirecto fue 2.12 eV para las películas de In_2S_3 ST. Estos valores disminuyeron en las películas tratadas a 200°C, 300°C y 350°C y luego incrementaron en las películas tratadas a 400°C y 450°C. En las películas tratadas a 450°C, los valores de E_g directo e indirecto fueron 2.46 eV y 1.98 eV, respectivamente.

Se ha encontrado en la literatura que las películas de In_2S_3 presentan dos bordes de absorción, como es reportado por Kitaev y colaboradores en [18] en el caso de películas delgadas de In_2S_3 depositadas químicamente, estas películas tienen un borde de absorción principalmente debido a una transición directa en 2.0 eV y, a energías más altas, se observa un segundo borde de absorción en 2.45 eV.

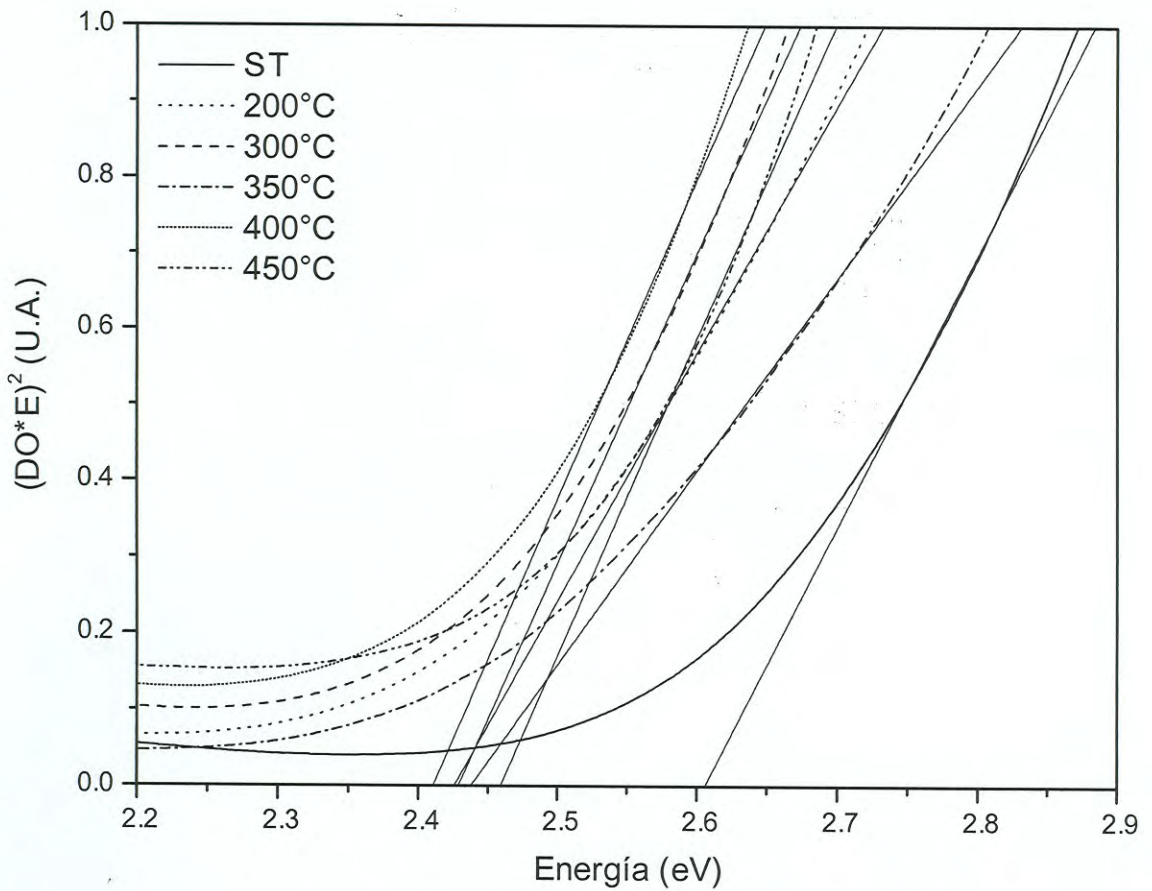


Figura 17. Espectro de $(DO \cdot E)^2$ contra E para las películas de In_2S_3 ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C.

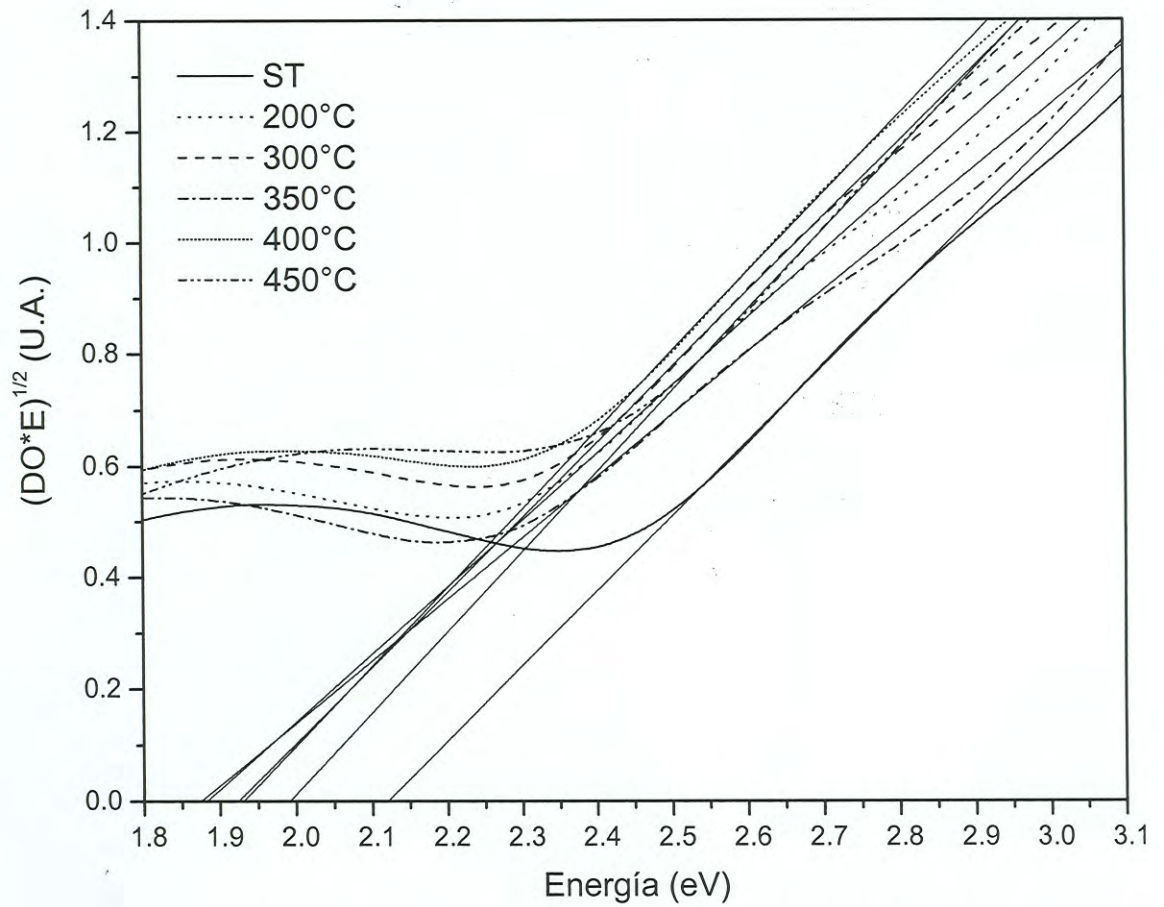


Figura 18. Espectro de $(DO \cdot E)^{1/2}$ contra E para las películas de In_2S_3 ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C.

Herrero y Ortega [41] reportaron un valor de E_g directo de 2.00 eV y un E_g indirecto de 1.85 eV, para películas de In_2S_3 depositadas por calcogenización de capas de indio. Por otra parte, se ha encontrado que las películas de In_2S_3 amorfo, depositadas sobre sustratos de vidrio por los métodos DBQ y adsorción y reacción sucesiva de capa iónica, presentan valores de E_g directo de 2.75 eV y 2.3 eV, respectivamente [18,19]. Además, se ha medido un E_g directo de 2.7 eV en películas de In_2S_3 tetragonal obtenidas por deposición de flujo modulado y deposición de capa atómica [42,43]. Las películas de In_2S_3 tetragonal depositadas por rocío pirolítico [44] presentan valores de E_g indirecto de 2.2 eV. Estos resultados son similares a las mediciones realizadas en este trabajo.

En la figura 19 se muestra la dependencia de E_g en las películas de In_2S_3 con la temperatura de tratamiento térmico. La temperatura de la película ST se designa como 30°C, la temperatura de deposición. El valor de E_g disminuye con la temperatura de tratamiento térmico hasta un valor mínimo y posteriormente incrementa a temperaturas de tratamiento mayores. Tanto el E_g directo como el E_g indirecto siguen el mismo comportamiento. En películas de CdS depositadas por DBQ también se ha observado la disminución en la energía de banda prohibida con la temperatura del tratamiento térmico hacia un valor mínimo y su posterior incremento a temperaturas de tratamiento mayores [45].

La disminución en el valor de E_g en las películas de CdS, se atribuye a un incremento en el desorden estructural producido por el cambio de la fase cúbica a la fase hexagonal del CdS; esto es, la estructura cristalina de las películas tratadas térmicamente contiene una mezcla de las fases cúbica y hexagonal.

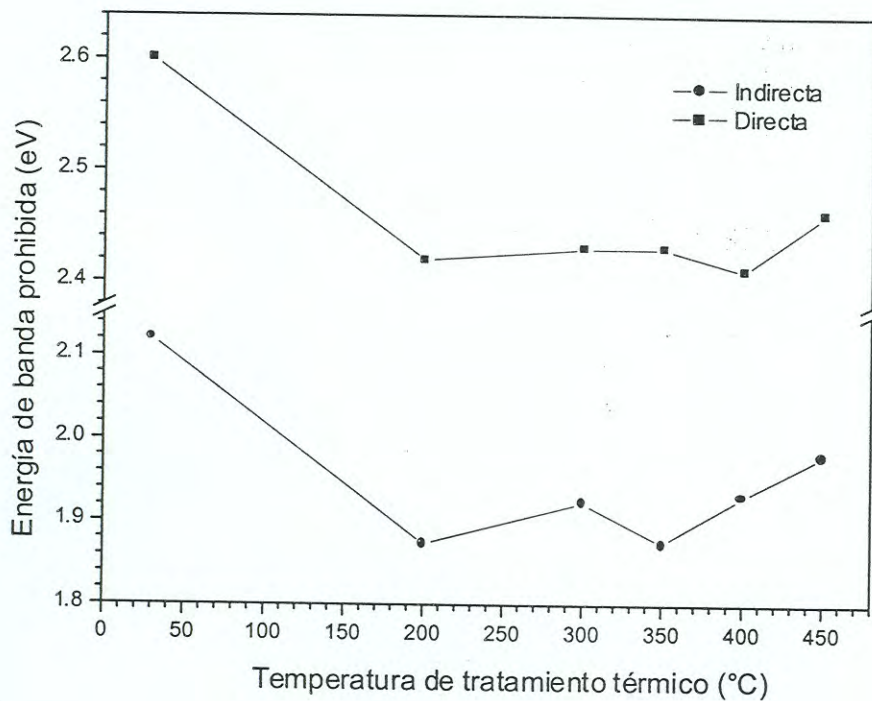


Figura 19. Dependencia de la energía de banda prohibida directa e indirecta con la temperatura de tratamiento térmico de las películas de In_2S_3 .

El máximo desorden corresponde a la película de CdS con mínimo valor de E_g e indica que ambas fases cristalinas están contenidas en proporciones similares. En el caso de las películas de In_2S_3 obtenidas en este trabajo, la disminución en el valor de E_g podría ser producida por un incremento en el desorden estructural inducido por el cambio estructural de la fase cúbica a la fase tetragonal. El comportamiento de E_g como función de la temperatura de tratamiento térmico sugiere que la temperatura de transición es entre 200°C y 350°C , ya que a estas temperaturas E_g tiene un valor mínimo. El valor de E_g aumenta en las muestras tratadas a temperaturas mayores, las cuales están compuestas principalmente por la fase tetragonal.

IV.1.5. Morfología de las películas.

La morfología de la superficie de las películas de sulfuro de indio fue estudiada por MEB. La figura 20 muestra las imágenes de MEB para las películas de sulfuro de indio ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C . De estas fotografías podemos observar que la superficie de las películas depositadas es homogénea, cubre la totalidad del sustrato y no se observan grietas. Se observan límites de grano mejor definidos a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Las películas tienen una estructura granular uniforme hasta una temperatura de tratamiento térmico de 350°C . El tamaño de grano es alrededor de 50-100 nm. Se puede observar que la morfología de la superficie de la película tratada a 400°C es diferente, presenta granos en forma alargada, cuyo tamaño varía entre 150 nm y 300 nm.

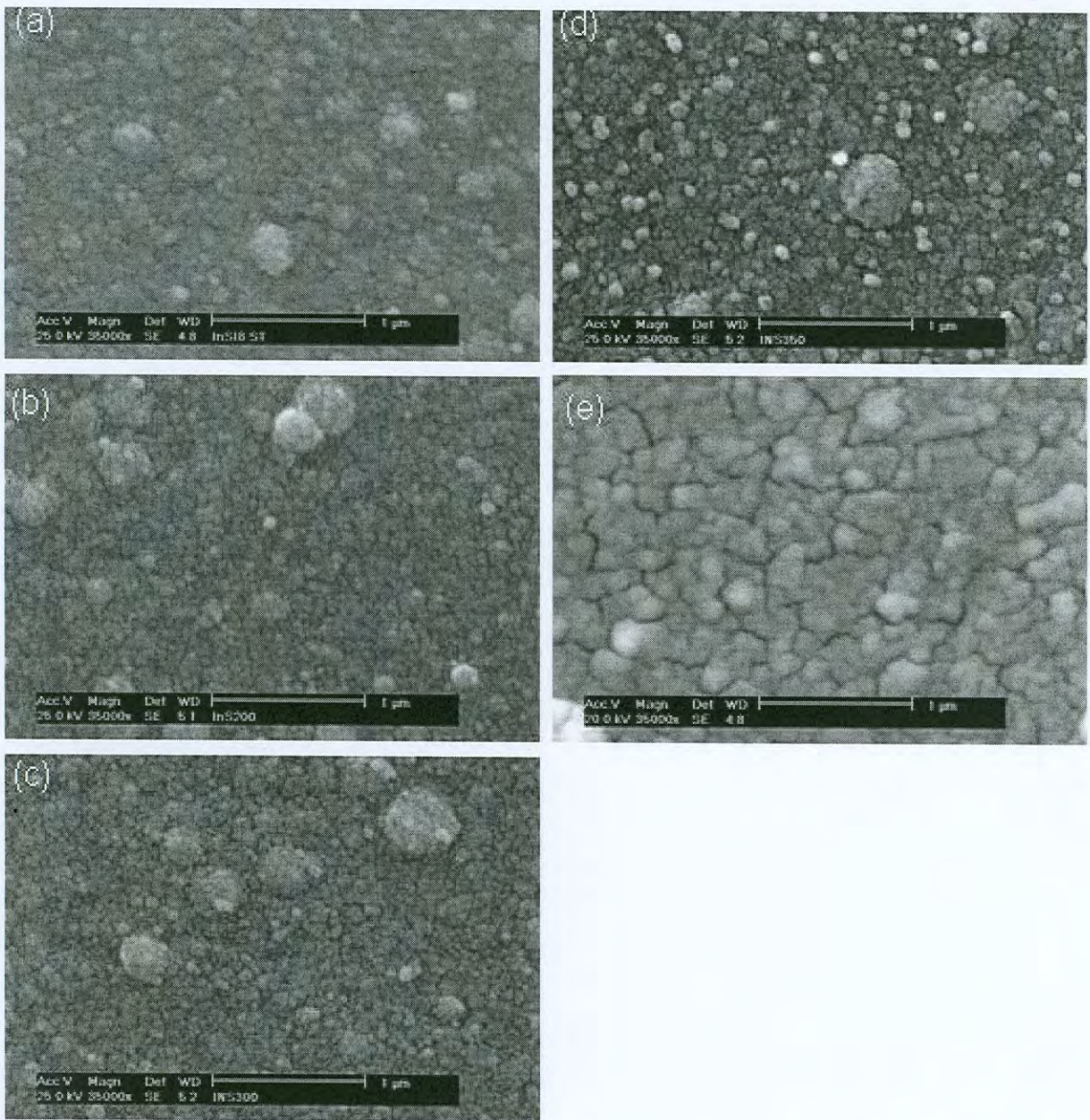


Figura 20. Imágenes de la superficie de las películas de In_2S_3 (a) ST y tratadas a (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 350°C y (e) 400°C.

IV.2. Películas delgadas de seleniuro de cobre.

A partir de las condiciones señaladas en el capítulo anterior, se obtuvieron películas homogéneas, transparentes, de color café verdoso, especularmente reflectantes y con buena adherencia al sustrato. Después del tratamiento térmico, el color de las películas se tornó café rojizo, en las películas tratadas de 200°C a 400°C. A temperaturas superiores se observó la descomposición de la película.

IV.2.1. Análisis de energía dispersada por rayos X.

La composición de las películas fue determinada por EDX. La tabla 3 muestra la composición en % atómico de las películas de seleniuro de cobre ST y tratadas a 200°C, 300°C y 400°C. La muestra ST tiene una relación atómica Cu/Se de 1.58, lo que indica que el compuesto depositado es no estequiométrico. En las muestras tratadas térmicamente se observa un aumento en la relación Cu/Se. Se ha observado que durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte o vacío en películas de Cu_{2-x}Se , cuyo intervalo de composiciones varía de $\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$ a $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, la película de Cu_{2-x}Se , a temperaturas mayores a 350°C, pierde selenio y llega a ser Cu_2Se estequiométrico [21,29]. En las películas de seleniuro de cobre obtenidas en este trabajo, se observó una pérdida de selenio en las películas tratadas a 200°C, 300°C y 400°C, sin embargo esta pérdida de selenio no fue suficiente para obtener un compuesto estequiométrico, y la mayor relación estequiométrica se observó en la película tratada a 350°C cuya composición fue $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

Tabla 3. Composición en % atómico de las películas de seleniuro de cobre ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.

Elemento	ST	200°C	300°C	400°C
Cu	61.32	61.63	63.61	62.56
Se	38.68	38.37	36.39	37.44
Cu/Se	1.58	1.61	1.75	1.67

IV.2.2. Análisis estructural.

El difractograma de rayos X de la película de seleniuro de cobre ST, así como los de las películas tratadas térmicamente de 200°C a 400°C, se presentan en la figura 21. En estos difractogramas se observan picos de difracción que corresponden a la película, y además se observa una banda de difracción amplia producida por el sustrato de vidrio amorfo. Las películas fueron policristalinas. En el difractograma de la película de seleniuro de cobre ST se muestran picos de difracción en valores de 2θ de 27°, 44.7° y 53.3°, los cuales pueden ser producidos por los planos cristalinos (111), (220) y (311) de la fase cúbica Cu_{2-x}Se , con $x = 0.15$ y parámetro de red $a=0.5739$ nm (JCPDS#06-0680), o con $x = 0.2$ y $a=0.576$ nm (JCPDS#71-0044). El parámetro de red del Cu_{2-x}Se , con estructura FCC, varía en el rango de 0.568 nm a 0.575 nm, que corresponde al intervalo de composiciones de $\text{Cu}_{1.4}\text{Se}$ a $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$; es decir, el parámetro de red incrementa a medida que x disminuye. En el Cu_2Se estequiométrico, $a=0.583$ nm (JCPDS#46-1129). En el compuesto no estequiométrico existen vacancias de cobre que hacen que el tamaño de la celda unitaria disminuya y esto produce que en el difractograma de rayos X los picos de difracción estén desplazados hacia valores de 2θ mayores que los correspondientes al compuesto estequiométrico. Los picos de difracción de la muestra ST están ligeramente desplazados hacia valores de 2θ mayores que los correspondientes picos de difracción de la tarjeta # 71-0044, por lo que x debe ser mayor de 0.2 en esta película. Considerando los resultados del análisis elemental, se obtuvo que $x = 0.42$ para la película ST; por lo tanto, se espera que el parámetro de red para esta película sea menor de 0.576 nm de acuerdo a la tarjeta # 71-0044.

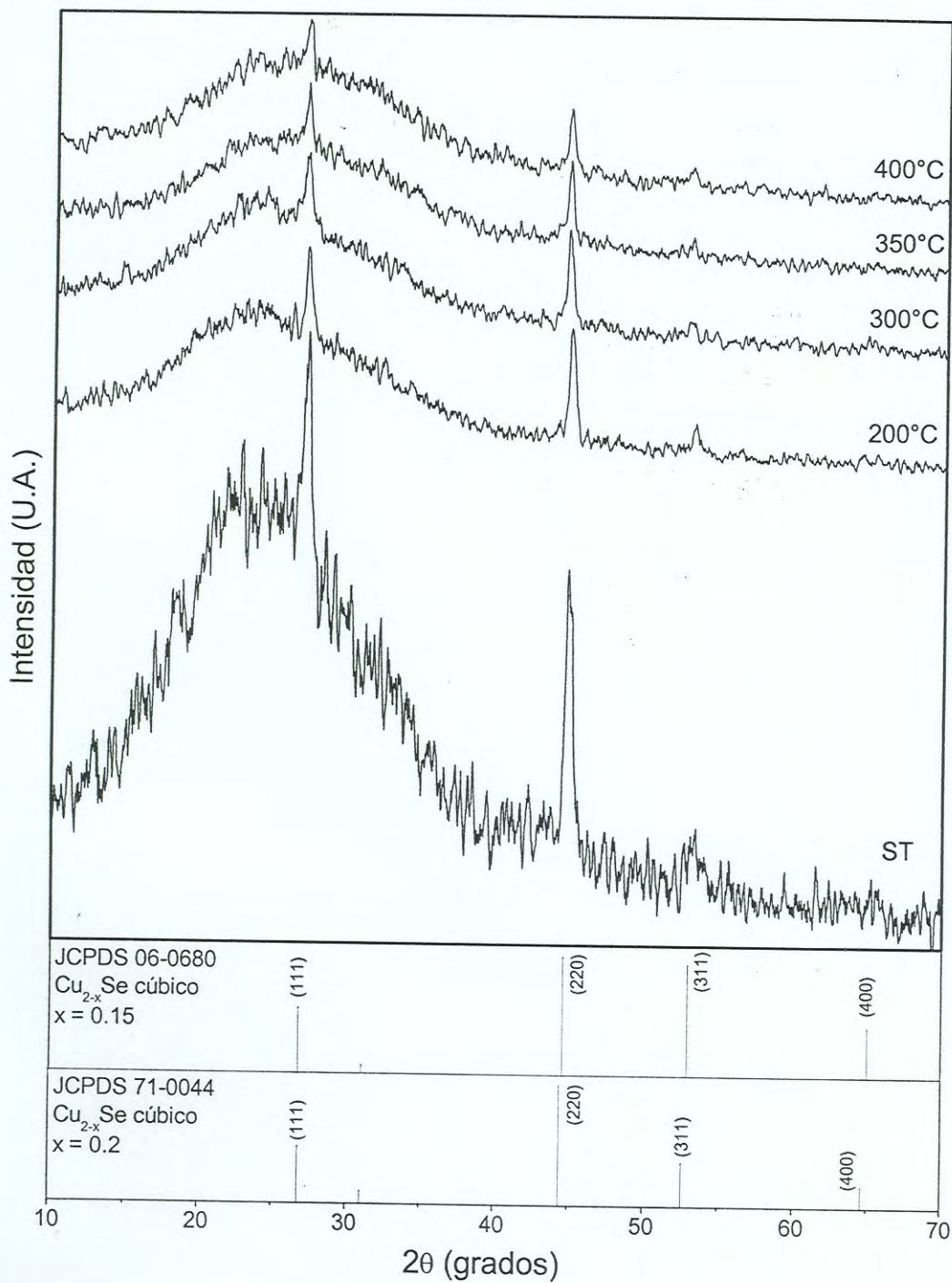


Figura 21. Difractograma de rayos X para la película de seleniuro de cobre ST y tratada térmicamente de 200°C a 400°C. En la parte inferior se muestran las tarjetas estándares JCPDS de Cu_{2-x}Se.

Por otra parte, en los difractogramas de las películas tratadas térmicamente se siguen observando los mismos picos en 27° , 44.7° y 53.3° , y se observa un ligero desplazamiento de éstos hacia valores de 2θ menores, lo cual indica que las películas tratadas térmicamente siguen conservando la misma estructura cúbica, pero hay un incremento en el tamaño de la celda unitaria. Esto concuerda con los resultados obtenidos del análisis elemental, donde se obtuvo un aumento en la relación atómica Cu/Se en las películas tratadas térmicamente y, en consecuencia, la disminución de las vacancias de cobre en el compuesto.

Se estimó el parámetro de red (a) para las películas de seleniuro de cobre ST y tratadas térmicamente utilizando la fórmula de Bragg combinada con la ecuación de la distancia interplanar para sistemas cúbicos (ecuación 14, sección II.6.1). Los cálculos fueron hechos utilizando los planos (111) y (220) de los espectros de la figura 21. Los resultados se muestran en la tabla 4. El tamaño de la celda unitaria de las películas de seleniuro de cobre ST fue 0.5719 nm, el cual es menor a 0.576 nm como se esperaba, y este valor aumenta hasta 0.5749 en las películas tratadas térmicamente a 400°C .

Se estimó el tamaño de grano promedio de las películas de seleniuro de cobre mediante la fórmula de Scherrer. Para ello se utilizaron los picos producidos por los planos cristalinos (111) y (220) en todas las películas. El tamaño de grano promedio de las películas de Cu_{2-x}Se ST fue 14.33 nm y tiende a aumentar para las películas tratadas térmicamente. La figura 22 muestra la variación del tamaño de grano con la temperatura del tratamiento térmico.

Tabla 4. Parámetros de red, a (nm), para las películas de seleniuro de cobre de la figura 21, con $\lambda = 1.5406\text{\AA}$.

Plano cristalino	Parámetro de red a (nm)				
	ST	200°C	300°C	350°C	400°C
(111)	0.5715	0.5742	0.5746	0.5746	0.5746
(220)	0.5723	0.5723	0.5751	0.5751	0.5751
promedio	0.5719	0.5733	0.5749	0.5749	0.5749

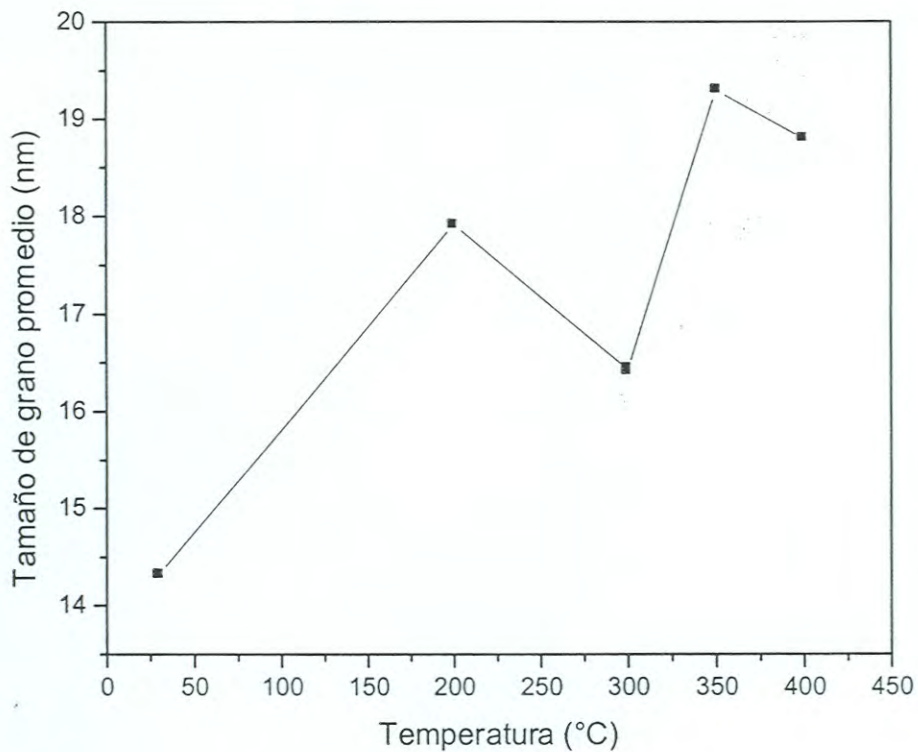


Figura 22. Dependencia del tamaño de grano promedio con la temperatura del tratamiento térmico en las películas de Cu_{2-x}Se de la figura 21.

IV.2.3. Mediciones ópticas.

En la figura 23 se muestran los espectros de transmisión y reflexión de las películas de Cu_{2-x}Se ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C . El espectro de transmisión de la película ST muestra un borde de absorción alrededor de 550 nm , este valor cambia a valores de longitudes de onda mayores en las películas tratadas térmicamente. La transmisión de las películas de Cu_{2-x}Se ST, en longitudes de onda mayores al borde de absorción, fue aproximadamente 58% y disminuye en las películas tratadas térmicamente. Por otro lado, todas las películas muestran una reflexión que varía entre 15 y 45% en la región del espectro visible.

El valor de E_g de las películas fue calculado a partir de su espectro de transmisión, aplicando el modelo para una transición directa permitida entre bandas de energía parabólicas. En la figura 24 se muestra la dependencia de $(DO \cdot E)^2$ con E para las películas sin tratamiento y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C , donde DO es la densidad óptica de las películas y E es la energía del fotón. La extrapolación de la parte recta de la curva hacia el eje de la energía nos da el valor de E_g . Se encontró que el valor de E_g directo fue de 2.23 eV para la película ST y disminuye para las películas tratadas térmicamente. La dependencia del valor de E_g con la temperatura de tratamiento térmico se muestra en la figura 25. Los datos experimentales no se ajustan a los modelos que corresponden a transiciones permitida directa, prohibida directa o prohibida indirecta. Las mediciones de E_g directo realizadas en este trabajo son similares a las reportadas en la literatura. Se ha encontrado que las películas de Cu_{2-x}Se con estructura FCC presentan una banda prohibida con transición permitida directa de 2.2 eV y una banda prohibida con transición permitida indirecta de 1.4 eV [21].

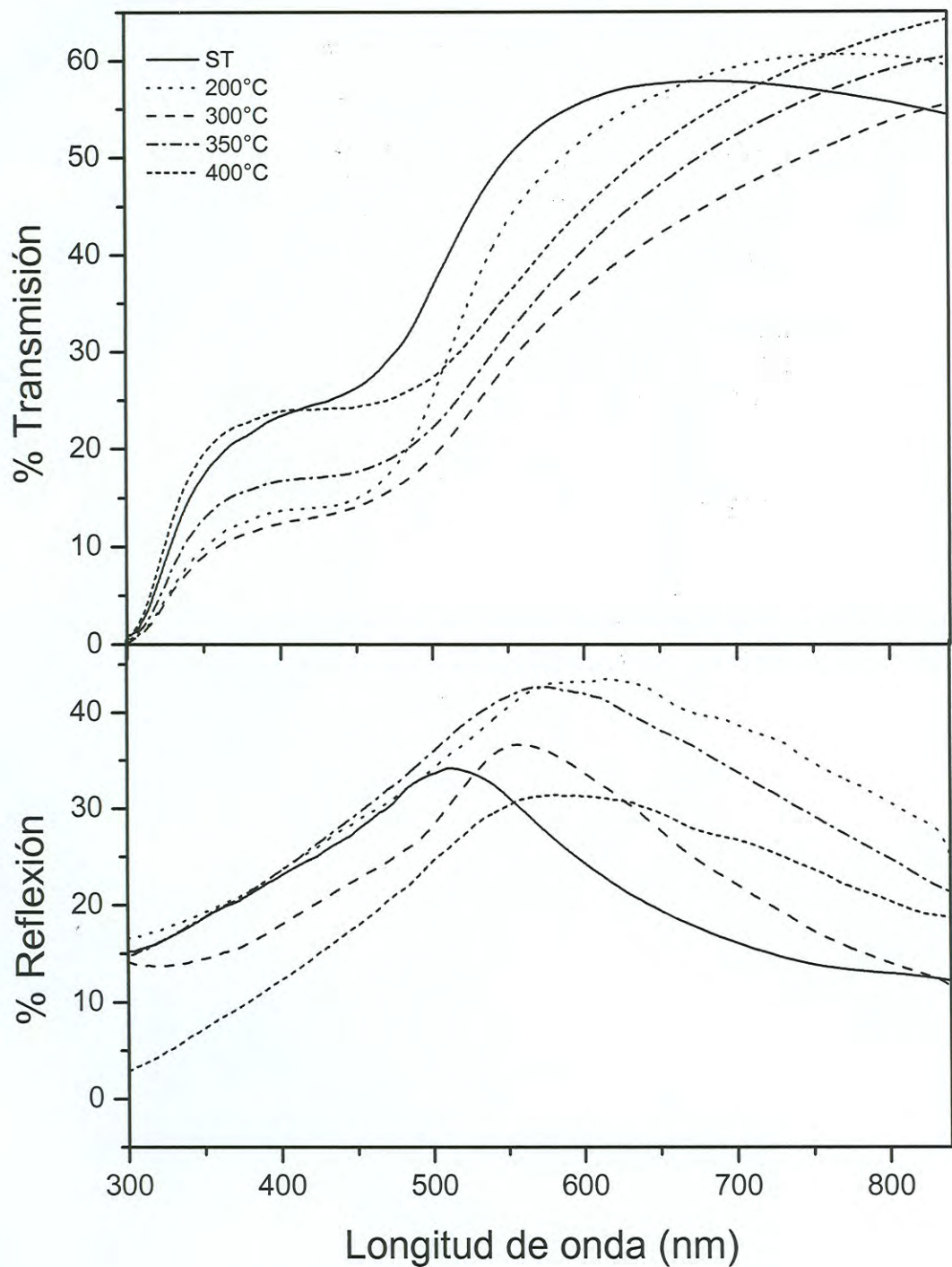


Figura 23. Espectros de transmisión y reflexión de la película de Cu_{2-x}Se ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C .

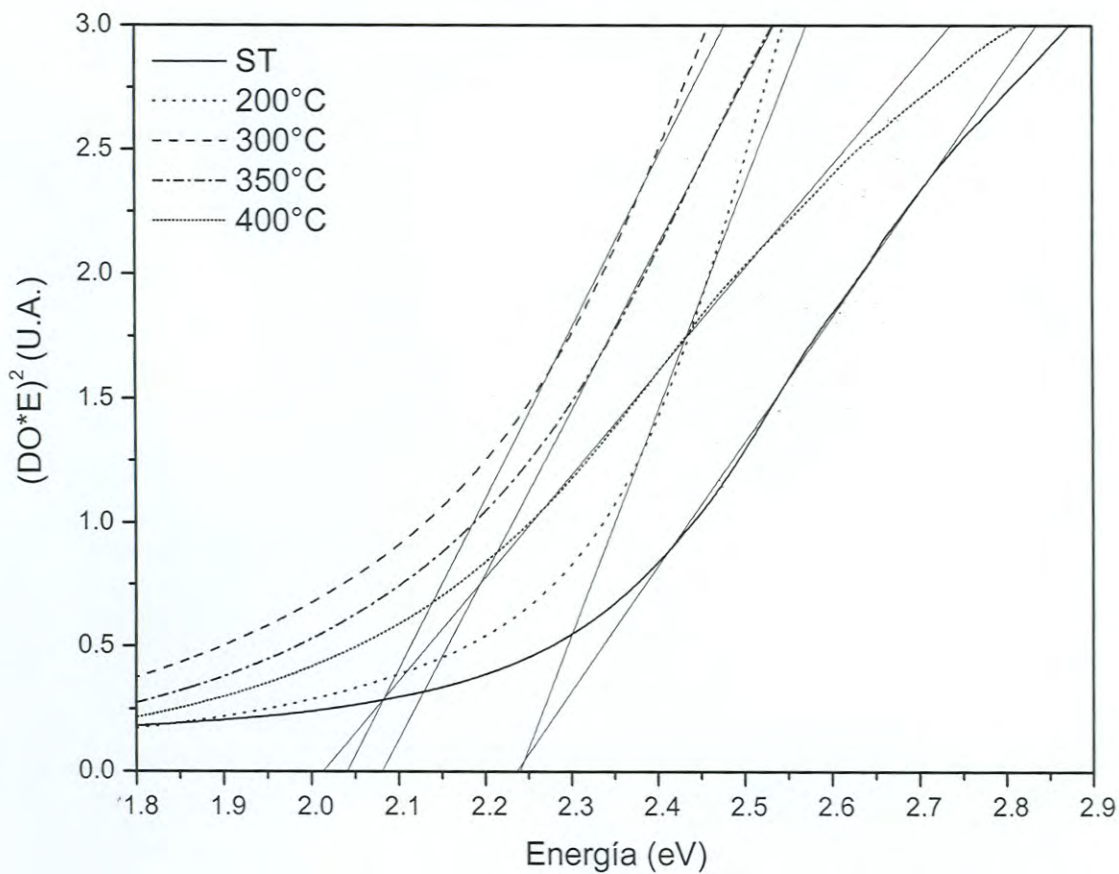


Figura 24. Espectro de $(DO \cdot E)^2$ contra E para las películas de $Cu_{2-x}Se$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C.

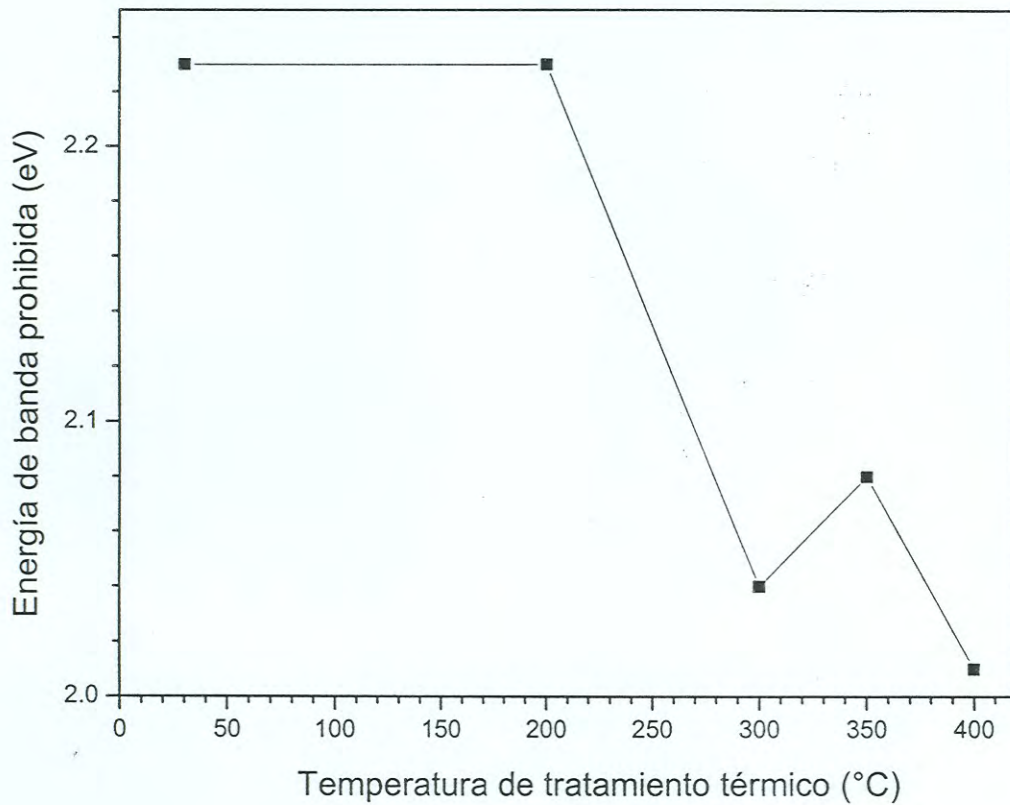


Figura 25. Dependencia de E_g con la temperatura del tratamiento térmico en las películas de Cu_{2-x}Se .

Bhuse y colaboradores [34] reportaron valores de E_g con transición directa permitida de 2.2 eV y E_g con transición indirecta prohibida de 1.4 eV para películas de Cu_{2-x}Se ($x=0.2$) depositadas por DBQ. García y colaboradores [29] estimaron un valor de E_g directo que varía entre 2.35 eV y 2.38 eV para películas de Cu_{2-x}Se ($x=0.2$) depositadas por DBQ, y de 2.13-2.20 eV para las películas tratadas térmicamente en atmósfera de N_2 a 300°C .

IV.2.4. Morfología.

La figura 26 muestra las imágenes de MEB para las películas de seleniuro de cobre ST y tratadas térmicamente de 200°C a 400°C . De estas fotografías podemos observar que las películas fueron homogéneas, cubrieron la totalidad del sustrato y no se observaron huecos en la superficie de las mismas. Las películas muestran una estructura granular uniforme.

IV.3. Películas de sulfuro de indio/seleniuro de cobre.

Se obtuvieron películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ homogéneas, transparentes y con buena adherencia al sustrato. No se observaron cambios a simple vista en sus características después del tratamiento térmico, ni después de 9 meses de haber sido obtenidas.

IV.3.1. Análisis de energía dispersada de rayos X.

En la tabla 5 se muestra la composición de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente determinada por EDX. El análisis químico reveló la presencia de los elementos Cu, In, S y Se en las películas ST como se esperaba. Se puede

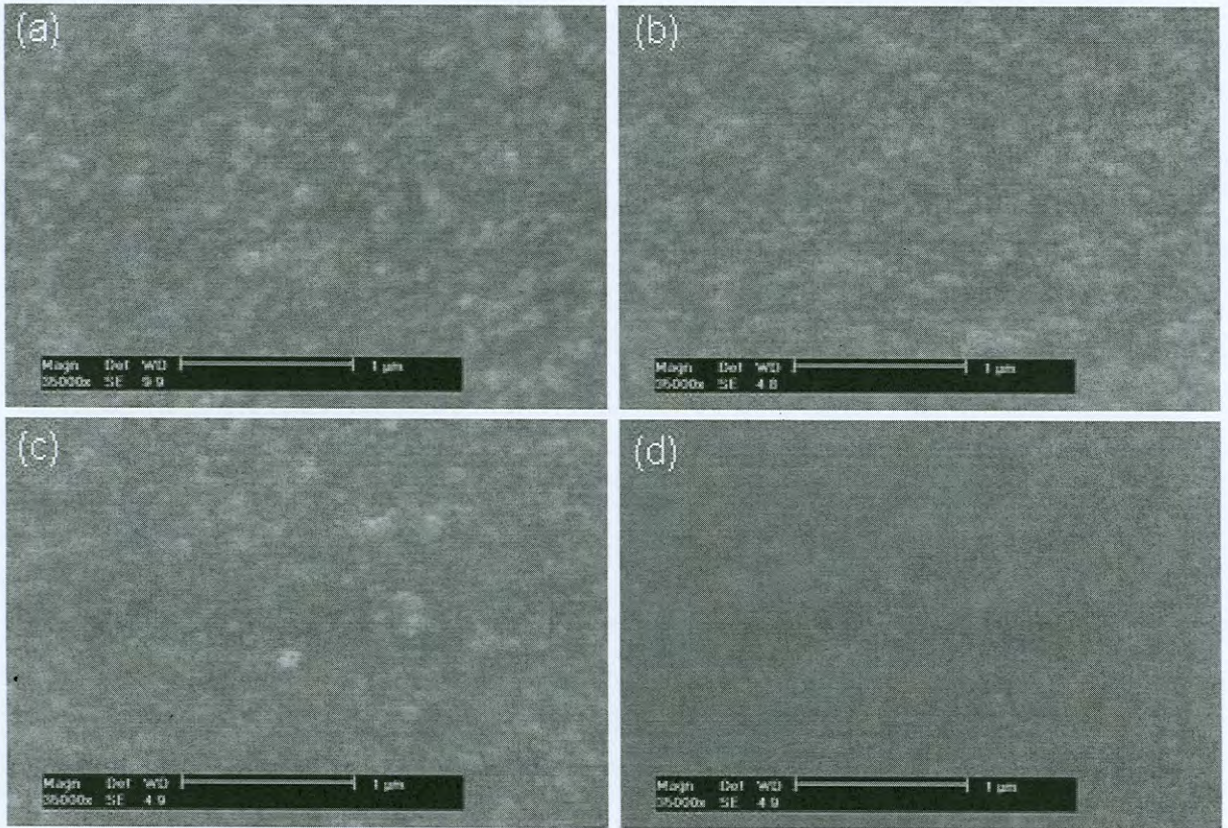


Figura 26. Imágenes de la superficie de las películas de Cu_{2-x}Se (a) ST y tratadas a (b) 200°C, (c) 300°C y (d) 400°C.

Tabla 5. Composición en % atómico de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200 a 400°C.

Muestra	Cu	In	S	Se	$x=\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$	Cu/In
ST	46.44	8.69	12.19	32.68	0.27	5.34
200°C	41.02	10.64	13.87	34.46	0.29	3.85
300°C	35.19	18.62	18.05	28.14	0.39	1.89
400°C	35.62	21.01	19.76	23.60	0.45	1.69

observar que la relación $S/(S+Se)$, definida como x , aumenta con la temperatura del tratamiento térmico mientras que la relación Cu/In disminuye. Estos resultados muestran que las composiciones de Cu y Se disminuyeron, mientras que las de In y S aumentaron con la temperatura del tratamiento térmico. Esta variación en las composiciones como función del tratamiento térmico puede deberse a que los elementos se difunden a través de la película dando lugar a la formación del compuesto cuaternario de $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$.

IV.3.2. Análisis estructural.

El difractograma de rayos X de la película de $In_2S_3/Cu_{2-x}Se$ ST, así como los de las muestras tratadas de $200^\circ C$ a $450^\circ C$, se muestran en la figura 27. En el difractograma de la muestra ST se observan picos de difracción en valores de 2θ de 26.82° , 27.91° , 46.25° y 47.8° . Las señales de difracción están traslapadas por una banda ancha producida por el sustrato de vidrio amorfo. El pico en 26.82° podría corresponder al plano (112) de la fase $CuInSe_2$ (JCPDS#75-0107) y los picos en 27.91° y 46.25° a los planos (112) y (220)/(204) de la fase $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$ [6]. El pico en 47.8° podría ser producido por el plano (2212) de la fase β -tetragonal de In_2S_3 (JCPDS#25-0390). Como puede observarse en la figura 27, los picos en 27.91° y 46.25° están ligeramente desplazados hacia valores más bajos de 2θ que los correspondientes picos de difracción de la fase $CuInS_2$ (JCPDS#75-01-06). Los compuestos $CuInS_2$ y $CuInSe_2$ poseen la estructura tetragonal. La celda unitaria del $CuInS_2$ ($a=5.517 \text{ \AA}$ y $c=11.06 \text{ \AA}$) es más pequeña que la del $CuInSe_2$ ($a=5.773 \text{ \AA}$ y $c=11.55 \text{ \AA}$), esto es debido a que los átomos de S poseen menor radio atómico que

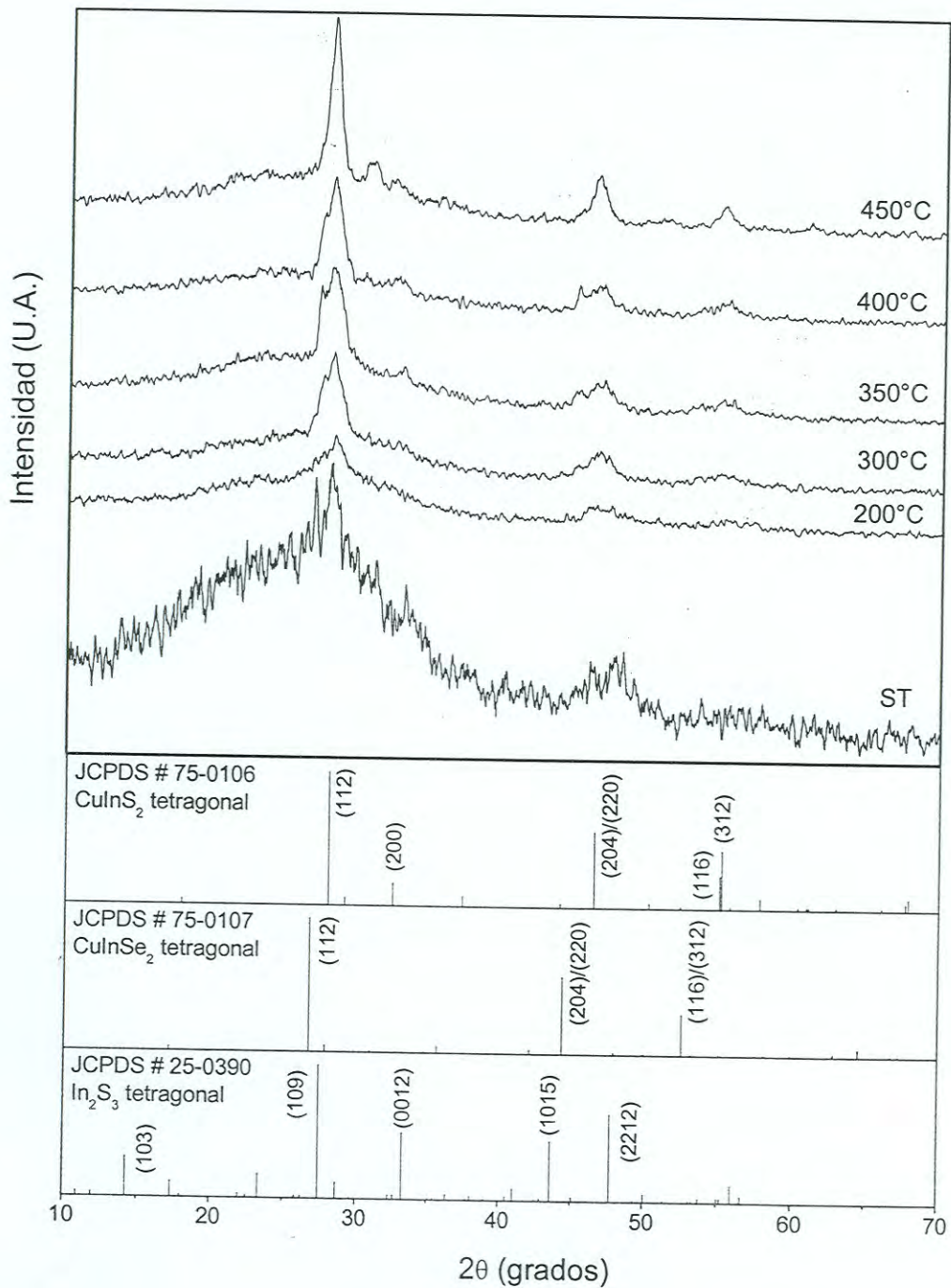


Figura 27. Difractograma de rayos X de las películas de In₂S₃/Cu_{2-x}Se ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C. En la parte inferior se muestran las tarjetas estándares de CuInS₂ tetragonal, CuInSe₂ tetragonal y In₂S₃ tetragonal.

los átomos de Se ($R_S=1.13 \text{ \AA}$ y $R_{Se}=1.22 \text{ \AA}$); lo anterior produce que en el difractograma de rayos X, los picos de difracción del CuInSe_2 estén desplazados hacia valores de 2θ menores que los correspondientes al CuInS_2 . Si en el compuesto de CuInSe_2 , con estructura tetragonal, x átomos de S sustituyeran a los átomos de Se, se obtendría una estructura tetragonal de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, y en este caso las señales de difracción en el difractograma de rayos X se observarían entre las señales correspondientes al CuInS_2 y las correspondientes al CuInSe_2 , como se observa en los difractogramas presentados en la figura 27 para las películas sintetizadas en este trabajo.

En la figura 28 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos por Bandyopadhyaya y colaboradores [6] para la fase tetragonal de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, sintetizada mediante sulfurización seguida por selenización de capas apiladas de Cu/In por la técnica de tratamiento térmico en caja de grafito. En esta gráfica se puede observar que las posiciones de los picos correspondientes a los planos (112), (220)/(204) y (116)/(312) concuerdan con las posiciones de los picos de los difractogramas presentados en la figura 27. Basándonos en estos estudios y en los resultados obtenidos en este trabajo, se sugiere que las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST están constituidas por una mezcla de las fases CuInSe_2 , $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ y $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$; esto a la vez sugiere que la difusión de los elementos a través de la película también ocurrió durante la formación de la misma, formando un compuesto cuaternario con estructura tetragonal. Además la difusión de los elementos es incompleta debido a que aún se observan señales de la fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$. No se observan señales de difracción del Cu_{2-x}Se .

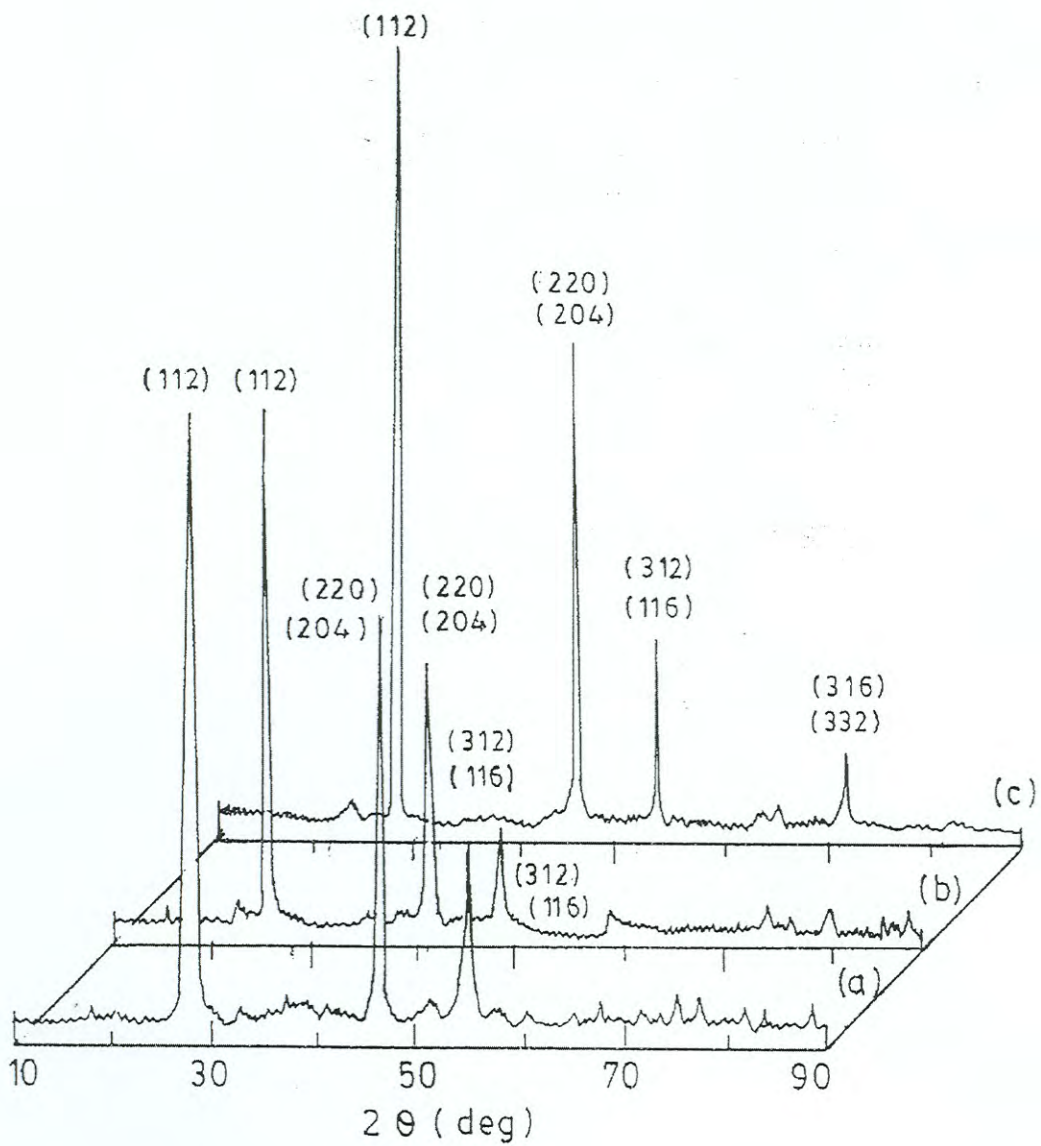


Figura 28. Espectros de DRX de 3 películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ representativas, (a) $x \sim 0.98$, (b) $x \sim 0.5$ y (c) $x \sim 0.13$ [6].

En los difractogramas de las muestras tratadas de 200°C a 400°C se siguen observando los picos en 26.82°, 27.91° y 46.25°; la señal en 26.82° es menos intensa que la señal en 27.91° mostrando la predominancia de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ sobre el compuesto ternario CuInSe_2 en estas películas. La señal en 47.8° ya no se observa en estos difractogramas y se observa una nueva señal muy débil en 55° la cual puede ser producida por el plano (116) de la fase tetragonal CuInS_2 (JCPDS#75-0106).

En el difractograma de la muestra tratada a 450°C, se observan picos de difracción en 27.91°, 46.25° y 54.8°, los cuales podrían ser producidos por los planos cristalinos (112), (204)/(220) y (116)/(312) de la fase $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, y no se observa la señal de difracción en 26.82°. Las señales de difracción son más agudas e intensas en esta película. Por lo tanto, en base a los resultados obtenidos del estudio de DRX, podemos decir que el tratamiento térmico favorece la difusión de los elementos a través de la película y la formación de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

IV.3.3. Mediciones ópticas.

En la figura 29 se muestran los espectros de transmisión y reflexión de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C. En el espectro de transmisión de la muestra ST se observa un borde de absorción alrededor de 600 nm y varía para las muestras tratadas. Las películas presentaron una transmisión que varió entre 7 y 30% a longitudes de onda mayores al borde de absorción, y todas las películas mostraron una reflexión entre 2 y 23% en toda la región del espectro. La muestra no tratada térmicamente presentó menor reflexión.

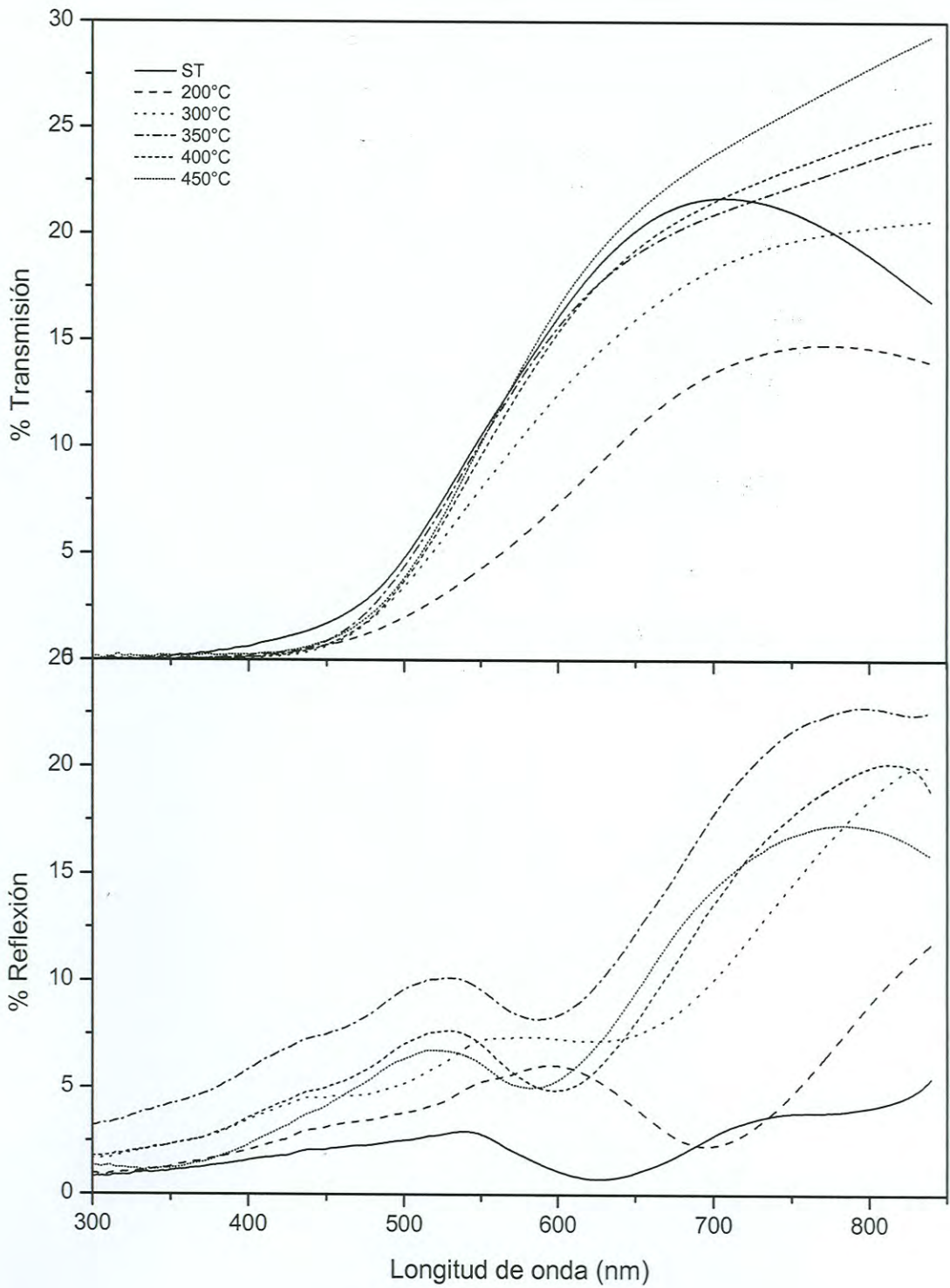


Figura 29. Espectros de transmisión y reflexión de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C .

El valor de E_g de las películas fue calculado a partir de su espectro de transmisión, aplicando el modelo para una transición directa permitida. En la figura 30 se muestra la dependencia de $(DO \cdot E)^2$ contra E para la película de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratada térmicamente de 200°C a 450°C . Se encontró que el valor de E_g directo fue de 2.58 eV para la muestra ST y varía en las muestras tratadas. La dependencia del valor de E_g con la temperatura del tratamiento térmico se muestra en la figura 31. Puede observarse que el valor de E_g de la muestra ST tiende al valor del E_g directo de las películas del sulfuro de indio (2.6 eV), mientras que en las muestras tratadas de 300°C a 450°C el E_g tiende al valor del E_g de las películas de seleniuro de cobre (2.2 eV). La tendencia hacia el valor del E_g directo del In_2S_3 en las películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ST puede deberse a que los elementos no se han difundido completamente en la película durante su crecimiento, y haya mayor cantidad de la fase de In_2S_3 que de los otros compuestos. Esto puede confirmarse en los difractogramas de rayos X de las películas tratadas donde los picos correspondientes a la fase In_2S_3 ya no se observan con igual intensidad. La película de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ tratada a 200°C , presentó un valor de E_g de 1.8 eV, este valor es muy conveniente para aplicaciones en celdas solares como capa absorbente. En la literatura se ha encontrado que las películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, depositadas por tratamiento térmico en caja de grafito, presentan un valor de E_g que varía entre 0.98 eV y 1.40 eV para una variación de x entre 0.13 y 0.98, respectivamente [6]. Sin embargo, las comparaciones entre los datos reportados en la literatura y los obtenidos por las películas depositadas en este trabajo no tienen validez, debido a que no son las mismas condiciones de deposición y la relación Cu/In en el compuesto obtenido en este trabajo es diferente a la del compuesto reportado.

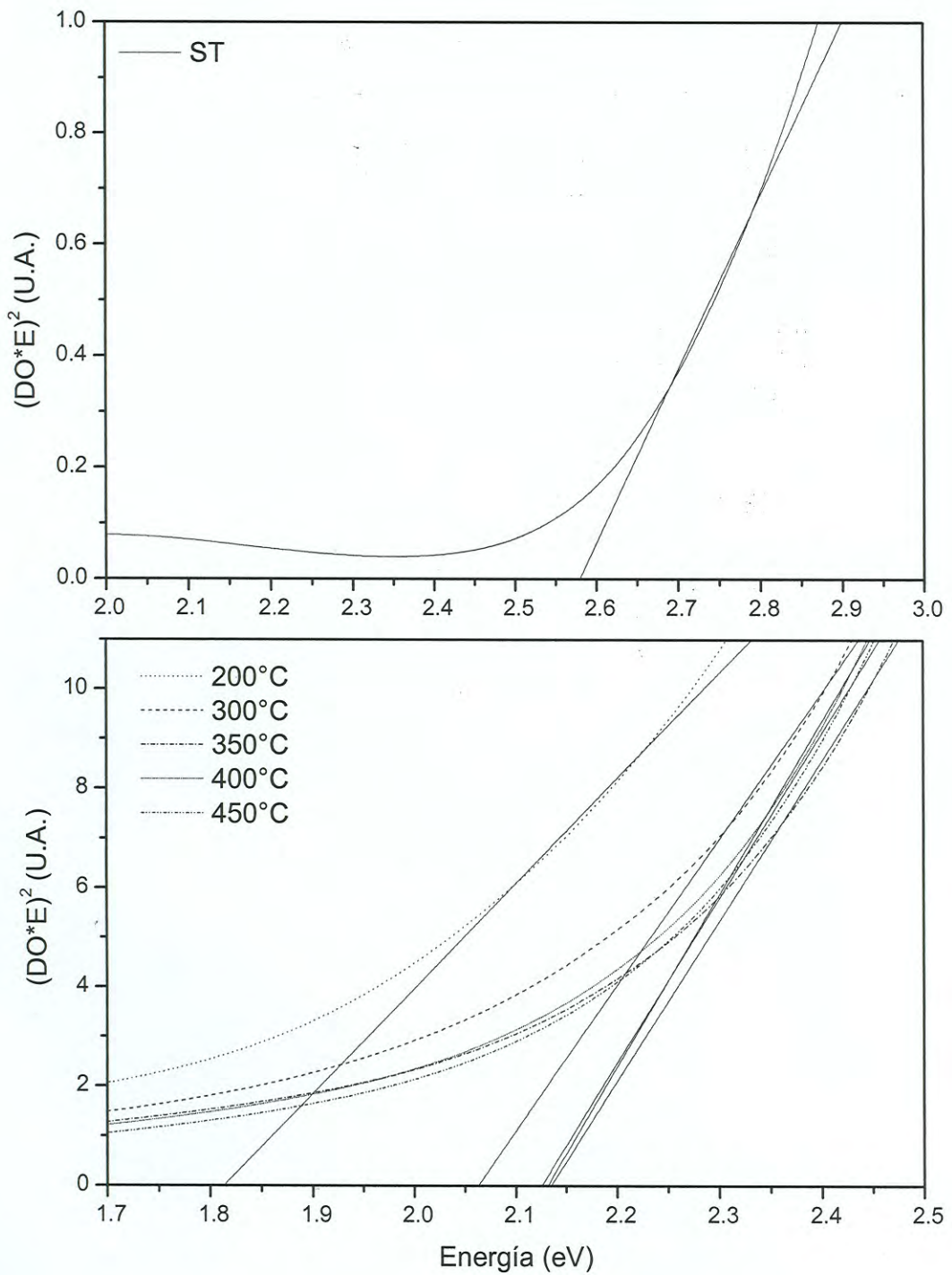


Figura 30. Espectros de $(DO^*E)^2$ contra E para las películas de $In_2S_3/Cu_{2-x}Se$ ST y tratadas térmicamente de 200°C a 450°C.

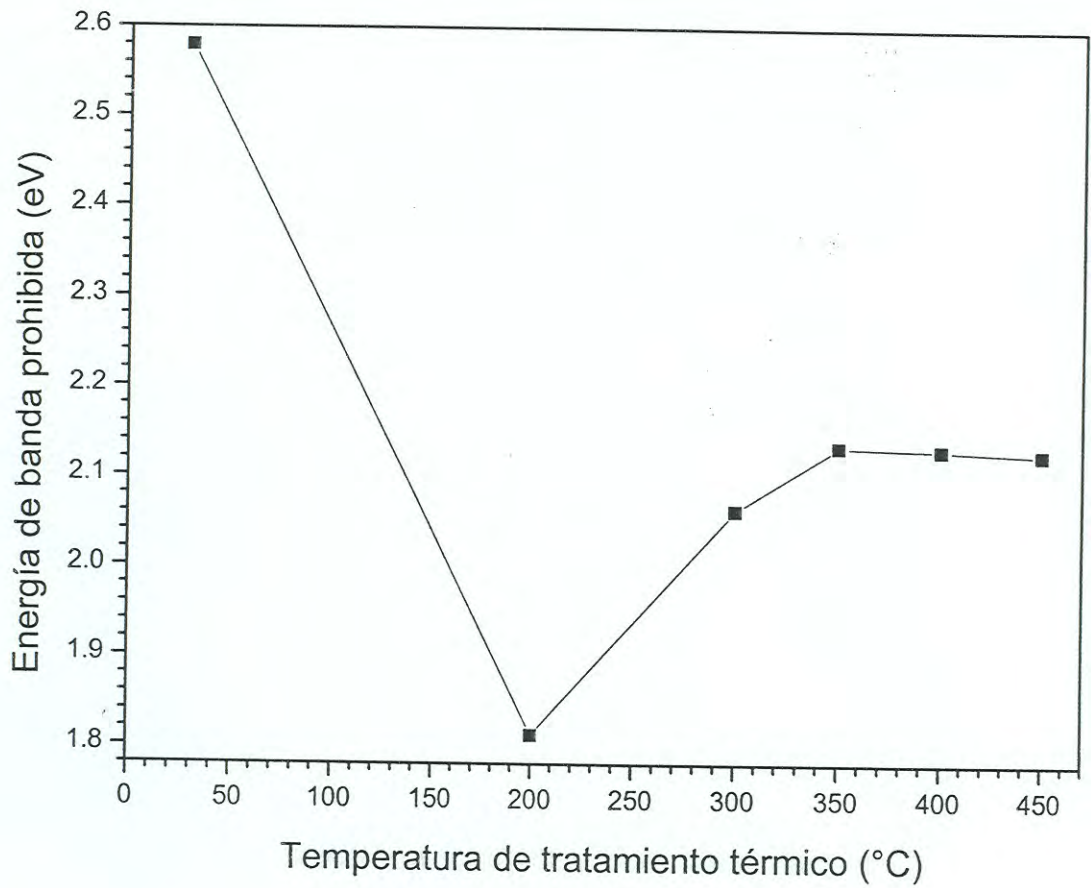


Figura 31. Dependencia de E_g con la temperatura del tratamiento térmico para las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$.

IV.3.5. Morfología de las películas.

La morfología de la superficie de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ST y tratadas térmicamente a 200°C , 300°C y 400°C se muestra en la figura 32. En esta imagen se puede observar que la película fue homogénea, cubrió la totalidad del sustrato y no se observaron huecos en la superficie de la misma.

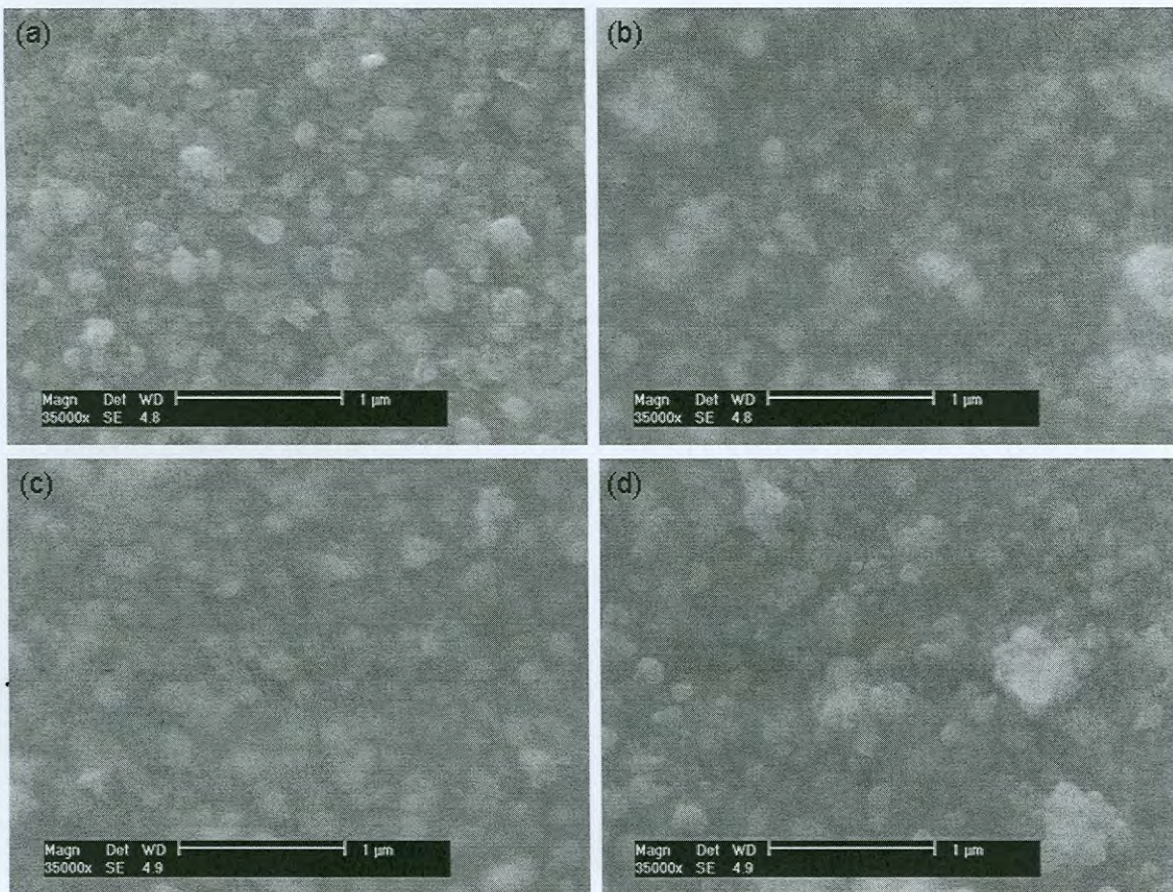


Figura 32. Imágenes de la superficie de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ a) ST, tratadas a b) 200°C, c) 300°C y d) 400°C.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ por DBQ. La ruta más viable encontrada fue depositar primero una película de In_2S_3 y, una vez obtenida, utilizarla como sustrato para depositarle Cu_{2-x}Se y posteriormente aplicarle un tratamiento térmico en atmósfera inerte.

La DBQ es una técnica eficiente, ya que las películas obtenidas son de buena calidad, es decir, tienen buena adherencia al sustrato, son homogéneas, transparentes y los resultados son reproducibles.

Se encontraron las condiciones de reacción más adecuadas para producir In_2S_3 estequiométrico y cristalino sobre un sustrato amorfo. Las películas de In_2S_3 obtenidas presentaron dos valores de E_g atribuidos a las transiciones directa, $E_{g_dir} = 2.6$ eV, e indirecta, $E_{g_ind} = 2.12$ eV, estos valores varían en las películas tratadas térmicamente.

El valor de E_g directo de las películas de In_2S_3 obtenidas hace que estas películas sean convenientes para utilizarse como ventana óptica en celdas solares, como sustituto del CdS.

Se encontraron las condiciones de reacción que permitieron producir una película de Cu_{2-x}Se con la mayor área de depósito sobre el sustrato. La película obtenida posee la estructura FCC y su E_g varía de 2.23 eV para la película sin tratamiento térmico, hasta 2.05 eV en la película tratada a 400°C.

El tratamiento térmico a 450°C de las películas de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ produce la formación de la fase tetragonal $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

La película de $\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ tratada 200°C presentó un valor de E_g directo de 1.8 eV, este valor es el más conveniente para la aplicación de la película como capa absorbente en celdas solares.

V. PERSPECTIVAS

Se propone como una etapa posterior llevar a cabo la caracterización eléctrica de las películas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, con el fin de evaluar sus posibilidades de aplicación en algún dispositivo fotovoltaico.

En este trabajo se encontró que las películas de In_2S_3 estudiadas pueden utilizarse como ventana óptica en celdas solares, por lo que resultaría interesante la caracterización eléctrica de este material y posteriormente proceder con la aplicación. De igual manera, los resultados de la caracterización eléctrica de las películas de Cu_{2-x}Se nos darían la pauta para una posible aplicación.

Otro aspecto que se podría abordar es el mejoramiento de la técnica de deposición de las películas de In_2S_3 y Cu_{2-x}Se . Con respecto al crecimiento de las películas de In_2S_3 , los resultados encontrados en la literatura indican que el máximo espesor que se ha logrado obtener por DBQ es 150 nm, por lo que sería interesante encontrar la explicación, con el fin de obtener mayor información relacionada al proceso de DBQ. Con respecto al crecimiento de Cu_{2-x}Se , el interés se basa en maximizar el área de depósito de las películas, para ello podría probarse la utilización de sustratos cristalinos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hu, C., and White R.M. *Solar Cells From Basic to Advanced Systems*, 1st edition, Mc Graw-Hill Co., U.S.A., pp 5-14, 38-67. 1983.
- [2] Hermann, A.M. Polycrystalline thin-film solar cells - A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55**, 75 (1998).
- [3] Siebentritt, S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells. *Thin Solid Films* **403-404**, 1-8 (2002).
- [4] Wada, T., Hashimoto, Y., Nishiwaki, S., Satoh, T., Hayashi, S., Negami, T., and Miyake, H. High-efficiency CIGS solar cells with modified CIGS surface. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 305-310 (2001).
- [5] Braunger, D., Hariskos, D., Walter, T., and Schock, H.W. An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS_2 with a Cd-free buffer layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **40**, 97-102 (1996).
- [6] Bandyopadhyaya, S., Roy, S., Chaudhuri, S., Pal, A.K., $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ films prepared by graphite box annealing of In/Cu stacked elemental layers. *Vacuum* **62**, 61-73 (2001).
- [7] Nair, P.K., Nair, M.T.S., García, V.M., Arenas, O.L., Peña, Y., Castillo, A., Ayala, I.T., Gomezdaza, O., Sanchez, A., Campos, J., Hu, H., Suárez, R., Rincón, M.E. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52**, 313-344 (1998).
- [8] Britt, J., and Ferekides, C. Thin film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **62** (22), 2851-2852 (1993).

- [9] Hashimoto, Y., Kohara, N., Negami, T., Nishitani, N., and Wada, T. Chemical bath deposition of CdS buffer layer for CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **50**, 71-77 (1998).
- [10] Bayón, R., Guillén, C., Martínez, M.A., Gutiérrez, M.T., and Herrero, J. Preparation of indium hydroxy sulfide $\text{In}_x(\text{OH})_y\text{S}_z$ thin films by chemical bath deposition. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2775-2779 (1998).
- [11] Bayón, R., Maffiotte, C., and Herrero, J. Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films: process and XPS characterization. *Thin Solid Films* **353**, 100-107 (1999).
- [12] Bayón, R., and Herrero, J. Chemical bath deposition of indium hydroxy sulphide thin films. Process and characterization. *Proceedings of the 11th Workshop on Quantum solar Energy Conversion*, Wildhaus, Switzerland (1999).
- [13] Bayón, R., and Herrero, J. Structure and morphology of the indium hydroxy sulphide thin films. *Applied Surface Science* **158**, 49-57 (2000).
- [14] Herrero, J., Gutiérrez, M.T., Guillén, C., Doña, J.M., Martínez, M.A., Chaparro, A.M., and Bayón, R. Photovoltaic windows by chemical bath deposition. *Thin Solid Films* **361-362**, 28-33 (2000).
- [15] Bayón R., and Herrero, J. Reaction mechanism and kinetics for the chemical bath deposition of $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ thin films. *Thin Solid Films* **387** (1,2), 111-114 (2001).
- [16] Kaufmann, C., Bayón, R., Bohne, W., Röhrich, J., Klenk, R., and Dobson, P.J. Chemical bath deposition of indium oxyhydroxysulfide thin films, Effect of the bath on film composition. *Electrochem. Soc.* **149**, C1-C9 (2002).

- [17] Govender, K., Boyle, D.S. and O'Brien, P. Developing cadmium-free window layers for solar cell applications: some factors controlling the growth morphology of β -indium sulfide thin films and related (In,Zn)S ternaries. *Journal of Materials Chemistry* **13**, 2242-2247 (2003).
- [18] Lokhande, C.D., Ennaoui, A., Patil, P.S., Giersig, M., Diesner, K., Muller, M., and Tributsch, H. Chemical bath deposition of indium sulphide thin films: preparation and characterization. *Thin Solid Films* **340**, 18-23 (1999).
- [19] Mane, R.S., and Lokhande, C.D. Studies on structural, optical and electrical properties of indium sulfide thin films. *Materials Chemistry and Physics* **78**, 15-17 (2002).
- [20] Yamaguchi, K., Yoshida, T., and Minoura, H. Structural and compositional analyses on indium sulfide thin films deposited in aqueous chemical bath containing indium chloride and thioacetamide. *Thin Solid Films* **431-432**, 354 - 358 (2003).
- [21] Chopra, K.L. and Das, S.R. *Thin Film Solar Cells*. 1st edition, Plenum Press, New York, pp 19-20, 52-58, 221-233, 1983.
- [22] Maissel, L.I. and Glang, R. *Handbook of Thin Film Technology*. 1st edition, Mc Graw-Hill Company, New York, pp 8-5, 8-6. 1970.
- [23] Eckertová, L. *Physics on thin films*, 2nd edition, Plenum Press and SNTL-Publishers of technical literature, Praga, pp 32-36, 160-161, 181. 1986.
- [24] Pankove, J.I. *Optical Proceses in Semiconductors*. 1st edition, Dover Publications Inc., New York, pp 1-3, 34-42, 170-171. 1971.

- [25] Smart, L., y Moore E. Química del estado sólido. 1ª edición, Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., pp 87-91, 1995.
- [26] Kittel, C., Introduction to Solid State Physics. 6th edition. John Wiley and Sons, New York.
- [27] Pierret, R.F. Modular Series on Solid State Devices, Vol. I Semiconductor Fundamentals, 2nd edition. Addison-Wesley publishing Company, U.S.A. pp 21-36, 1988.
- [28] Green, M.A. Solar cells, Operating Principles, Technology, and System Applications, 1st edition, Prentice-Hall, Inc., U.S.A. pp 40-47, 72-81. 1982.
- [29] García, V.M., Nair, P.K., and Nair, M.T.S. Copper selenide thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth* **203**, 113-124 (1999).
- [30] Lakshmi, M., Bindu, K., Bini, S., Vijayakumar, K.P., Sudha Kartha, C., Abe, T., Kashiwaba, Y. Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters. *Thin Solid Films* **370**, 89-95 (2000).
- [31] Lakshmi, M., Bindu, K., Bini, S., Vijayakumar, K.P., Sudha Kartha, C., Abe, T., Kashiwaba, Y. Reversible $\text{Cu}_{2-x}\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2$ phase transformation in copper selenide thin films prepared by chemical bath deposition. *Thin Solid Films* **386**, 127-132 (2000).
- [32] Pathan, H.M., Lokhande, C.D., Almalnerkar, D.P., and Seth, T. Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper (I) selenide thin films, *Applied Surface Science* **211**, 48-56 (2003).

- [33] Pejova, B., and Grozdanov, I., Chemical deposition and Characterization of Cu_3Se_2 and CuSe thin films. *Journal of Solid State Chemistry* **158**, 49-51 (2001).
- [34] Bhuse, V.M., Hankare, P.P., Garadkar, K.M., and Khomane, A.S. A simple, convenient, low temperature route to grow polycrystalline copper selenide thin films. *Materials Chemistry and Physics* **80**, 82-88 (2003).
- [35] Stability constants of Metal-ion complexes, with solubility products of inorganic substances, Part I: Organic Ligands. Special publication No. 7, The Chemical Society, London, 1958.
- [36] Froment, M. and Lincot, D. Phase formation processes in solution at the atomic level: metal chalcogenide semiconductors. *Electrochimica Acta* **40**(10), 1293-1303 (1995).
- [37] West, A.R. Solid State Chemistry and its Applications, 6th edition, John Wiley and Sons, New York, pág. 115-123. 1984.
- [38] ASM Handbook, Vol. 10, Materials Characterization, 9th edition, ASM International, U.S.A. pp 325, 517-519, 1986.
- [39] Cullity, B.D. Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edition, Addison Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1978. Capítulo 3.
- [40] Yacamán, M.J. y Reyes Gasga, J. Microscopía Electrónica, una visión del microcosmos, 1^a edición, CONACYT, Fondo de cultura económica, México, pp 25-27,34-39, 1995.
- [41] Herrero, J. and Ortega, J. n-Type In_2S_3 thin films prepared by gas chalcogenization of metallic electroplated indium: photoelectrochemical characterization. *Solar Energy Materials* **17**, 357 (1988).

- [42] Guillén, C., García, T., Herrero, J., Gutiérrez, M.T., and Briones, F. Tailoring growth conditions for modulated flux deposition of In_2S_3 thin films. *Thin Solid Films*. Article in press (2003).
- [43] Naghavi, N., Henriquez, R., Laptev, V., and Lincot, D. Growth studies and characterisation of In_2S_3 thin films deposited by atomic layer deposition (ALD). *Applied Surface Science* **222**, 65-73 (2004).
- [44] Kim, W.T. and Kim, C.D. Optical energy gaps of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ thin films grown by spray pyrolysis. *J. Appl. Phys.* **60**, 2631 (1986).
- [45] Ramírez Bon, R., Sandoval Inda, N.C., Espinoza Beltrán, F.J., Sotelo Lerma, M., Zelaya Angel, O., and Falcony, C. Structural transition of chemically deposited CdS films on thermal annealing. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10051-10058 (1997).