SINTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE NUEVOS MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO CAPA BUFFER Y CAPA ABSORBENTE EN CELDAS SOLARES

Msc. FREDY GIOVANNI MESA RODRIGUEZ
Cod:183159

Trabajo de grado presentado para optar el titulo de Doctor en Ciencias-Física

Dirigido por:
Dr. *Rer. Nat.* Gerardo Gordillo Guzman

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BOGOTA, 2010

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Facultad de Ciencias
Departamento de Física

SINTESIS Y ESTUDIO DE PROPIEDADES DE NUEVOS MATERIALES FOTOVOLTAICOS USADOS COMO CAPA BUFFER Y CAPA ABSORBENTE EN CELDAS SOLARES

Tesis Doctoral en Ciencias-Física

Presentado por
Msc.Fredy Giovanni Mesa Rodríguez

Director
Gerardo Gordillo G. *Dr. Rer.Nat*

Bogotá, Mayo de 2010

Nota de aceptación:

Director
Dr. Gerardo Gordillo Guzmán
Dpto. de Física - Univ. Nacional

Jurado
Dr. Pascual Bartolo Pérez
CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, México

Jurado
Dr. Roberto Delio Arce
Univ. Nacional del Litoral-CONICET-Argentina

Jurado
Dr. David Arsenio Landinez
Dpto. de Física - Univ. Nacional

Coordinador Posgrados Física
Univ. Nacional

Bogotá, Mayo de 2010.

Todo pasa y todo queda,
Pero lo nuestro es pasar, pasar haciendo camino
Camino sobre la mar,
Y al volver la vista atrás se ve la senda
Que nunca se ha de volver a pisar

A mis padres Carlos y Yolanda,
Mis hermanos Sandra, Gina y Javier
Mis sobrinos Juanes y Majo
Y en especial a mi hermosa Ana María
Por su amor, cariño y comprensión

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de tesis fue realizado en el Grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar (GMS&ES), de la Universidad Nacional de Colombia. Agradezco al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (COLCIENCIAS), por haberme brindado el soporte económico a través de su programa de becas; y al grupo por haberme concedido un lugar de trabajo.

Quiero expresar mis mas sinceros agradecimientos a mi director de tesis, Dr. Gerardo Gordillo Guzmán, quien a lo largo de varios años me ha guiado y con su sabiduría ha hecho posible la culminación de todos mis estudios, partiendo del pregrado hasta el doctorado.

Quiero también agradecer a todos mis compañeros y amigos de trabajo, Carlos Andres, Julian, Josue, Eduard, William Vallejo, William Chamorro, Mikel, Johan, Cesar, Johana, Oscar y Edison, con los cuales que he compartido ratos de ciencia, pero a demás de mucha amistad y compañerismo, sintiéndome como en familia.

No podría dejar de resaltar Dra. Clara Calderón, Dr. Pascual Bartolo Pérez, Dr. Sascha Sadewasser, Dr. Hannes Litche, Dr. Thomas Dittrich y Msc. Jhon Sandino, que de una u otra manera han sido un apoyo y me han colaborado en la culminación de este trabajo. Sin embargo, no podía dejar de expresar el mejor de los agradecimientos al Dr. Anderson Dussan, que más que guiarme es un amigo incondicional.

A mi familia, mis padres y mis hermanos que con su apoyo fraternal hicieron de esto un sueño hecho realidad. También quiero agradecer a la mujer que robaba mis pensamientos en momentos de ciencia, mi novia Ana María, que siempre estuvo ahí acompañándome en todo momento.

Antes de terminar, quiero agradecer a los institutos que me apoyaron para realizar este trabajo al Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Hahn-Meitner-Platz Berlin, Triebenberg Labor, Fachrichtung Physik Institut für Strukturphysik, Physikalische Messtechnik, Dresden y al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC en Santa Fe de Veracruz, Argentina

Mil y mil gracias a todos, estén seguros que mis conocimientos estarán al servicio de la universidad, del pensamiento y de la ciencia.

Resumen

En el marco de este trabajo se hicieron aportes significativos en el área de los nuevos materiales fotovoltaicos; se desarrollaron nuevos materiales que además de tener propiedades adecuadas para ser usados como capa buffer, capa absorbente y contacto eléctrico inferior en la fabricación de celdas solares con tecnología de película delgada, son menos tóxicos y mas abundantes en la naturaleza que los usados actualmente. En especial se hicieron aportes tanto en la síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3, Cu_3BiS_3 como de Aluminio y Plata (Al /Ag) depositadas mediante co-evaporación y por sputtering D.C, como en la caracterización estructural y micro-estructural, óptica, eléctrica, morfológica y estructura electrónica de estos materiales usando técnicas tales como: difracción de rayos-x (XRD), espectrofotometría UV,VIS, IR, fotoconductividad-fotovoltaje superficial, termopotencia, microscopía de fuerza atómica y por sonda Kelvin (AFM y KPFM) y microscopia de transmisión de electrones (TEM).

Se diseñó e implementó una infraestructura moderna de laboratorio que permitió sintetizar los compuestos mencionados arriba con un solo sistema, cambiando únicamente los precursores. A pesar de que el método de síntesis del compuesto Cu_3BiS_3 no ha sido usado aun por otros investigadores, se logró sintetizar este material con propiedades similares o mejores que las reportadas en la literatura.

Adicionalmente, se encontró que las películas de Cu_3BiS_3 son tipo p, y las muestras de Bi_2S_3 tienen conductividad a tipo N; este es un resultado importante que indica que es posible fabricar celdas solares con estructura Cu_3BiS_3/Bi_2S_3 en *in-situ*, lo cual es conveniente para lograr altas eficiencias ya que las celdas tipo homojuntura tienen bajas perdidas de fotocorriente en comparación con la celda tipo heterojuntura; de otro lado, la posibilidad de fabricar la celda completa en procesos *in-situ* facilita el tránsito a la producción industrial y reduce costos de fabricación.

A través de la comparación de todas las propiedades mencionadas anteriormente, de los materiales usados como capa buffer y capa absorbente, se logró establecer con precisión las condiciones bajo las cuales se logran los mejores acoples mecánicos, sin embargo, en adición también se utilizaron In_2S_3, ZnS y CdS como capas buffer del compuesto Cu_3BiS_3. Este resultado permite seleccionar los materiales que presentan propiedades óptimas para la fabricación de celdas solares tipo heteroestructura.

Abstract

As part of this work were made significant contributions in the area of new photovoltaic materials, developed new materials that have properties well suited to be used as buffer layer, absorbent layer and lower electrical contact solar cell manufacturing technology thin film are less toxic and more abundant in nature than those used today. In particular contributions were made both in the synthesis of thin films of Bi_2S_3, Cu_3BiS_3 as aluminum and silver (Al / Ag) deposited by co-evaporation and D.C sputtering, as in the structural characterization and micro-structural, optical, electrical, morphology and electronic structure of these materials using techniques such as x-rays diffraction (XRD), spectrophotometry UV VIS, IR, photoconductivity, surface photovoltage, termopower, atomic force microscopy and Kelvin probe (KPFM AFM) and transmission electron microscopy (TEM).

Was designed and implemented a modern infrastructure that allowed lab synthesizing compounds above with a single system, changing only precursors. Although the method of synthesis of the compound Cu_3BiS_3 has not been used yet by other researchers, we were able to synthesize this material with properties similar to or better than those reported in the literature.

Additionally, we found that the films are p-type Cu_3BiS_3 and Bi_2S_3 samples have n-type conductivity, this is an important result indicating that it is possible to manufacture solar cells with structure Cu_3BiS_3/Bi_2S_3 in in-situ, which is desirable to achieve high efficiencies as homojuntura type cells have low loss of photocurrent in comparison with the cell type heterojuntura, the other hand, the possibility of making the entire cell in-situ processes facilitates the transition to industrial production and reduces costs manufacturing.

Through the comparison of all the properties mentioned above, the materials used as buffer layer and absorbent, it was possible to establish precisely the conditions under which achieve the best mechanical gears, however, also used in addition In_2S_3, ZnS and CdS as buffer layers on Cu_3BiS_3 compound. This result allows the selection of materials with optimal properties for the manufacture of solar cells type heterostructure.

Contenido

1. Introducción 2
2. Estado actual de las tecnologías de materiales y dispositivos fotovoltaicos 4
2.1 Tendencias futuras 6
2.2 El Cu_3BiS_3 como material fotovoltaico 8
2.3 Películas delgadas de Bi_2S_3 10
3. Síntesis de películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 11
3.1 Síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 11
3.2 Síntesis de películas delgadas de Cu_3BiS_3 12
3.3 Síntesis de películas de Al y Ag como contacto eléctrico 15
4. Análisis químico y estudio de las propiedades de películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 17
4.1 Análisis químico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través de medidas de AES y XPS 18
4.2 Propiedades Estructurales 21
4.3 Propiedades Ópticas 26
4.4 Propiedades Eléctricas 34
4.5 Propiedades Morfológicas 45
4.6 Fotoconductividad de películas de Cu_3BiS_3 55
4.7 Medidas de fotovoltaje superficial transiente (SPV) 63
4.8 Estudio de las propiedades microestructurales del Cu_3BiS_3 y de las interfases Al/Cu_3BiS_3 , Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO y Cu_3BiS_3/ZnS/ZnO. 67
5. Conclusiones 72
6. Listado de Publicaciones 74
7. ANEXO A 76
8. ANEXO B 78
9. ANEXO C 83
10. Referencias 87

1. INTRODUCCIÓN

Las energías renovables se definen como aquellas que son inagotables, tengan o no su origen en el sol, afirmando que el concepto de "renovable" se refiere a periodos de consumo que no sean mayores a los de producción o a los de generación de manera natural [1]. Por tal razón, una de las principales fuentes de energía renovable es la radiación solar, que es responsable de la evaporación, el viento y la fotosíntesis, fenómenos naturales que repercuten directamente en las lluvias y las olas, en la formación de los combustibles fósiles como el carbón, el gas y el petróleo, y de la biomasa vegetal. La radiación solar es entonces la fuente de energía sobre la cual se han desarrollado la mayoría de tecnologías para la producción de trabajo y calor, contando entre ellas a las energías hidráulica, eólica, térmica y fotovoltaica como las principales.

La figura 1 muestra el panorama actual de las Energías Renovables en el mundo y su contribución a la energía primaria global para el año 2006 [2]. Para dicho año, las energías renovables aportaron el 18%. Dentro de éste porcentaje, las tecnologías que mas contribuyeron fueron: la biomasa tradicional aportó el 13%, primordialmente utilizado en la cocción de alimentos y calentamiento de ambientes, y presentó un crecimiento muy lento en regiones del mundo en las cuales está siendo reemplazada por tecnologías más modernas de energía. Las grandes hidroeléctricas, aportaron cerca del 3%, y su crecimiento también ha disminuido en la última década debido principalmente la dificultad cada vez mayor de encontrar zonas inundables y la obtención de licencias ambientales. Por otra parte, las nuevas energías renovables contribuyeron con el 2.4% [2].

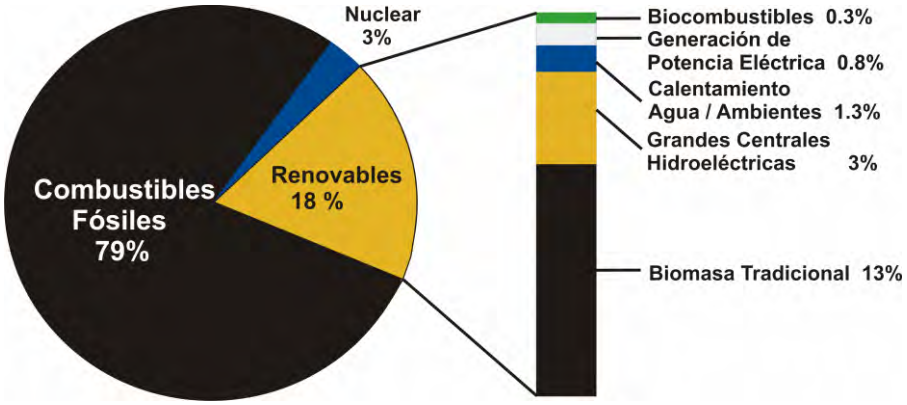


Figura 1. Distribución del suministro mundial de energía primaria para el 2006

Las nuevas energías renovables están conformadas por las pequeñas hidroeléctricas, la biomasa moderna, las energías solar, eólica, geotérmica y los biocombustibles. El aporte del 2.4% que hacen las nuevas energías renovables se utiliza predominantemente para generación de potencia eléctrica (0.8%) y para la producción de agua caliente sanitaria y la calefacción de espacios (1.3%); los 0.3% restantes se usaron como combustibles de transporte, es decir como biocombustibles.

La figura 2-*a* muestra como ha sido el crecimiento de las energías renovables en el período 2002-2008 [2].

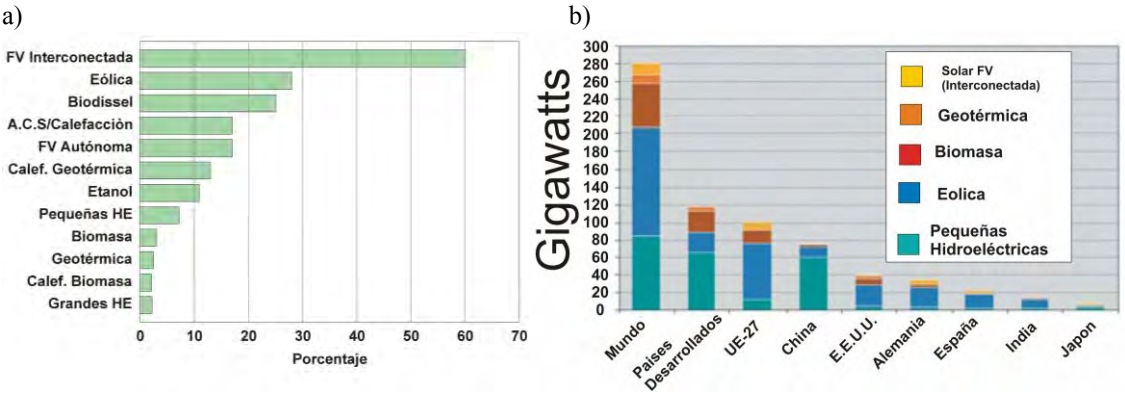


Figura 2. Crecimiento de las tecnologías renovables para el período 2002 – 2008 y contribución mundial a la Capacidad de Potencia Renovable actual (*Información suministrada de REN21 (2009)* [3])

La tecnología fotovoltaica interconectada fue la que mayor crecimiento presentó. Pasó de 1 GW a inicios del año 2002 a un estimado de 7.5 GW a finales del año 2007, sin embargo, entre el 2007 y el 2008 se observo un crecimiento promedio anual del 90% para este periodo con una demanda de 13GW duplicando así la capacidad de generación con respecto a años anteriores [3]. Otras tecnologías que presentaron un alto crecimiento fueron el biodiesel como combustible de transporte pasando de 39 en el 2006 a 67 billones de litros para el 2008, la energía eólica con 121 GW, la generación fotovoltaica autónoma con 6.9 GW y la energía solar para producir agua caliente y calefacción 145 GW. En conclusión, se observa un crecimiento de las energías renovables mucho mayor que el de las energías a partir de combustibles fósiles, las cuales solamente crecieron entre el 3 y el 4% para el mismo periodo de tiempo.

En la figura 2-*b* se presenta la capacidad instalada de potencia eléctrica renovable a nivel mundial, discriminando las regiones mundiales que más aportan a esta capacidad [3]. A finales del año 2008, la capacidad de potencia renovable mundial totalizó 280 GW, de los cuales las 2/3 partes se componen de energía eólica y de pequeñas hidroeléctricas. También se observa que los países en desarrollo, la Unión Europea y China fueron quienes más contribuyeron a esta capacidad. Los países en desarrollo (incluida China) aportaron 88 GW que representan el 43% del total, en su mayor parte con pequeñas hidroeléctricas y biomasa.

Actualmente existe una gran industria de módulos FV fabricados usando tecnología de silicio y tecnología de película delgada. La tecnología de Si tiene una limitante debido a que el costo de producción de módulos FV es muy alto, lo cual hace que la generación FV no sea competitiva con la generación convencional. La incorporación de la tecnología de películas delgadas permitió reducir significativamente el costo de producción de módulos, sin embargo desde el punto de vista medio ambiental esta tecnología tiene también una limitante ya que usa elementos tóxicos en su fabricación. En el marco de este trabajo, se hicieron aportes significativos en el área de los materiales fotovoltaicos, con énfasis en aquellos que tienen propiedades adecuadas para ser usados como capa absorbente y como capa buffer en celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada. Se investigaron materiales fotovoltaicos basados en compuestos tipo calcopiritas que además de ser nuevos materiales, son menos tóxicos y más abundantes en la naturaleza que los usados actualmente en la industria fotovoltaica. En especial se hicieron aportes tanto en la síntesis de películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3, depositadas mediante métodos novedosos tales como sulfurización y co-evaporación;

también como en la caracterización estructural, óptica, eléctrica y morfológica de estos materiales usando técnicas tales como: difracción de rayos-x (XRD), espectrofotometría UV–VIS-NIR, microscopia de fuerza atómica (AFM) y medidas de conductividad eléctrica.

2. ESTADO ACTUAL DE LAS TECNOLOGÍAS DE MATERIALES Y DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Durante los últimos años, la generación fotovoltaica de electricidad se ha realizado utilizando módulos solares fabricados usando dos tecnologías diferentes. La primera de estas es la denominada tecnología de silicio mono- y poli-cristalino (también conocida como de primera generación). La segunda es la denominada tecnología de películas delgadas (también conocida como de segunda generación) que ha sido muy exitosa mediante la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS), CdTe y silicio con estructura amorfa (a-Si). El mercado mundial de módulos es dominado por la tecnología de primera generación de Silicio cristalino y policristalino [4], sin embargo la tecnología de capa delgada está creciendo actualmente a mayor velocidad que la de silicio, debido a su bajo costo en comparación con la tecnología de primera generación.

En el área de la tecnología de celdas de película delgada, el CIGS es el material mas ampliamente investigado debido a que su constante de red y su brecha de energía prohibida E_g se puede cambiar, variando el contenido de Ga en la capa de CIGS, lo cual se realiza fácilmente variando la relación entre la masa de Ga y la masa de (In + Ga) que se usa para la preparación de las películas. La importancia de modificar estas propiedades físicas, en especial la brecha de energía prohibida E_g, radica en el hecho de que la eficiencia máxima que se puede obtener con una celda solar depende del valor del E_g [5]. Los mejores resultados logrados hasta el momento con celdas de película delgada se obtuvieron con celdas solares que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical-bath-deposition) [5] como capa buffer. El record mundial en eficiencia es del 19.5%, el cual se obtuvo con celdas basadas en CIGS con un área de 0,5 cm^2 [6]. De otro lado, por razones medioambientales recientemente se iniciaron actividades investigativas tendientes a sustituir la capa buffer de CdS por otros materiales menos tóxicos tales como el ZnS, In_2Se_3 y ZnSe sin deteriorar significativamente la eficiencia de los dispositivos [6-8].

El uso masivo de módulos FV para aplicaciones terrestres se dio a partir de los años 70's. Desde entonces, se han dado enormes avances tanto en el campo de la investigación de materiales fotovoltaicos como en la tecnología de fabricación de celdas solares, lo cual ha conducido a su vez a un continuo incremento de la eficiencia de conversión de las celdas. En la figura 3 se muestra la evolución en el tiempo (durante los últimos 30 años) de la eficiencia de conversión de los diferentes tipos de celdas solares que se han desarrollado con tecnologías de primera y segunda generación. La figura 3 muestra también los centros de investigación que mayor aporte han hecho para la consecución de estos resultados.

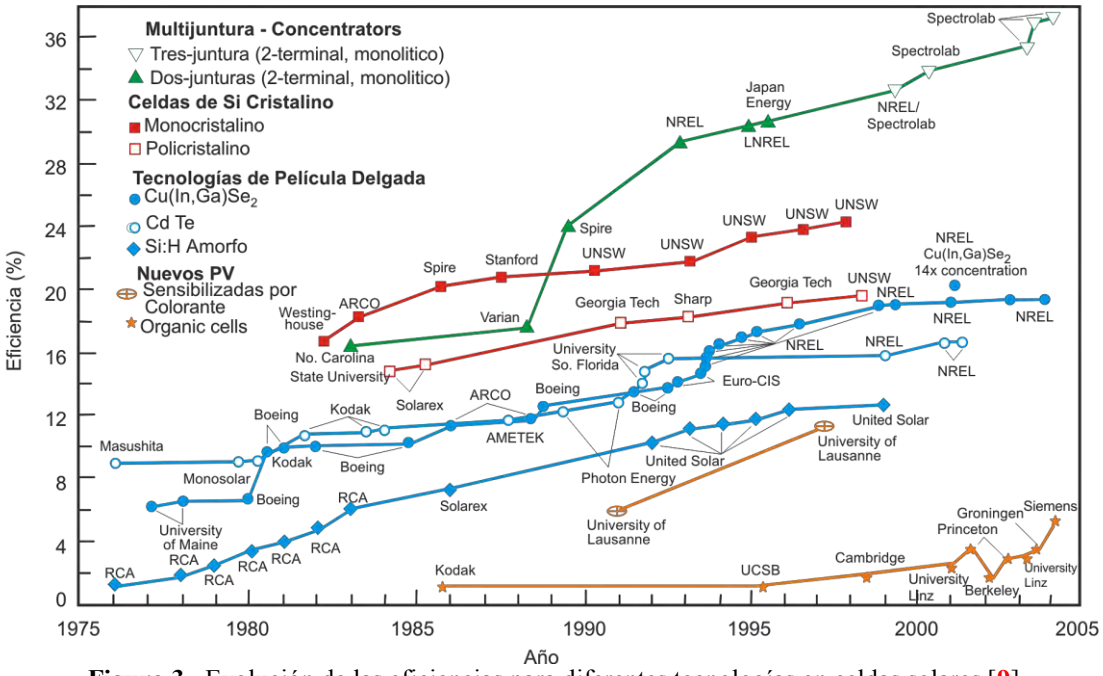


Figura 3. Evolución de las eficiencias para diferentes tecnologías en celdas solares [9]

Entre los desarrollos tecnológicos mas importantes que en materia de fabricación de celdas y módulos solares se han logrado hasta el momento se destacan los siguientes:

- Celdas basadas en silicio monocristalino fabricadas con estructura PERL (pasivated emitter rear localy cells) con las cuales se han logrado eficiencias cercanas al 25 % [10], valor que está muy cercano al límite teórico.
- Celdas fabricadas con tecnología de capa delgada, entre las que se destacan las celdas basadas en CIGS, con las cuales se han logrado eficiencias de conversión cercanas al 20% y que constituye el record mundial en materia de eficiencia lograda con celdas de película delgada [11].
- Celdas basadas en nuevos materiales fotovoltaicos, entre las que se destacan las celdas sensibilizadas con colorantes también conocidas como electroquímicas [12] y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [13]. Con este tipo de celdas no se han logrado eficiencias tan altas, sin embargo son de muy bajo costo, lo cual permite pensar en que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas.
- Celdas tipo tandem o multijuntura con las cuales se han logrado eficiencias de conversión mayores del 36 % cuando son iluminadas con radiación solar con nivel de concentración (1000 soles) [4].

El estado del arte de la tecnología solar fotovoltaica, se resume en los resultados mostrados en la tabla 1 [14,15], donde se muestra la máxima eficiencia de conversión lograda hasta el momento con celdas solares, submódulos y módulos FV, fabricados con todas las tecnologías de primera y segunda generación existentes.

Tabla 1.. Máxima eficiencia de conversión de celdas, submodulos y módulos fabricados con todas las tecnologías de primera y segunda generación existentes; medidas bajo condiciones AM1.5 (1000 w/m^2)

Clasificación	*Eficiencia (%)*	*Area (cm^2)*	*V_{OC} (V)*	*J_{SC} (mA/cm^2)*	*Descripción*
SILICIO					
Si –cristalino (C-Si)	25	4.0	0.70	42.7	UNSW - PERL
Si –multicristalino (mC-Si)	20.4	1.0	0.66	38	FhG-ISE
C-Si (película delgada)	16.7	4.0	0.64	33	U. Stuttgar (45μm de espesor)
C-Si (submódulo película delgada)	10.5	94	0.49	29.7	CSG Solar (1-2 μm sobre vidrio; 20 celdas)
Si – amorfo (pel. Delgada)	9.5	1.0	0.8	17.5	U. Neuchatel
Si –nanocristalino (pel. Delgada)	10.1	1.1	0.5	24.4	Kaneka (2 μm sobre vidrio)
C-Si (módulo)	19.7	12082	48.6	I_{sc}= 3A	SunPower
mC-Si (módulo)	15.3	1017	14.6	I_{sc}= 1.3A	Sandia
SEMICONDUCTORES III - V					
GaAs – cristalino (C-GaAs)	25.1	3.91	1.0	28.2	Kopin
C-GaAs (película delgada)	26.1	1.0	1.0	28.8	Raudboud U., NL
GaAs - multicristalino	18.4	4.0	0.9	23	RTI
InP -cristalino	22.1	4.0	0.8	29.3	Spire
CHALCOGENUROS -PELÍCULA DELGADA					
CIGSe - policristalino	19.5	0.4	0.69	35.3	NREL
CIGSe- policristalino (submódulo)	16.6	16.0	0.6	33.4	U. Uppsala, 4 celdas en serie
CIGSSe policristalino (módulo)	13.3	3459	31.2	I_{sc}= 2.16A	Showa Shell
CdTe -policristalino	16.5	1.0	0.8	25.9	NREL
CdTe –policristalino(Módulo)	10.7	4874	26.2	I_{sc}= 3.2 A	BP Solarex
CELDAS ELECTROQUIMICAS					
Celda electroquímica	10.4	1.0	0.72	22	Sharp
Celda electroquímica (submódulo)	8.4	17.11	0.69	18.3	Sony
POLÍMEROS ORGÁNICOS	4.8	0.14	0.85	9.1	Konarka
CELDAS TANDEM					
GaInP/GaAs/Ge	32.0	3.9	2.6	13.1	NREL (monolítico)
GaInP/GaInAs/ GaInAs	33.8	0.25	2.9	14.2	Japan Energy (monolítico)
GaAs/$CuInSe_2$ (película delgada)	25.8	4.0			Kopin/Boeing (terminal 4)
a-Si/μc-Si (submódulo P.delgada)	11.7	14.23	5.4	2.9	Kaneka (película delgada)

Los materiales fotovoltaicos basados en películas delgadas mas ampliamente investigados son los compuestos con estructura tipo calcopirita, sintetizados con elementos de los grupos I-III-VI, en particular el $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS); sin embargo estos materiales tienen limitaciones debido a que incluyen materiales tóxicos como el Se y materiales de alto costo y poco abundantes en la naturaleza como el In. En un intento por solucionar este inconveniente se están buscando nuevos materiales fotovoltaicos que no presenten estas limitaciones entre los que se encuentra el compuesto Cu_3BiS_3, que es un potencial candidato para ser usado como capa absorbente en celdas solares debido a que posee un alto coeficiente de absorción y un gap de energía de 1.4 eV que es ideal para esta aplicación.

2.1 Tendencias futuras

Desde el punto de vista teórico es posible sintetizar nuevos materiales fotovoltaicos que podrían dar lugar a dispositivos con eficiencias significativamente más altas que los desarrollados actualmente. Dispositivos basados en estos materiales no han sido aún fabricados, sin embargo se ha avanzado significativamente en el diseño de estos

materiales denominados de tercera generación y en los conceptos teóricos básicos que permiten combinar el efecto de celdas tandem y el logro de eficiencias cuánticas mayores que uno, con el propósito de lograr eficiencias mucho mayores que las alcanzadas con los dispositivos que se fabrican actualmente.

Existen varias aproximaciones para el desarrollo de estos nuevos materiales, sin embargo los denominados materiales con banda metálica intermedia (BI) [16] son los que han logrado un mayor desarrollo. La idea es incorporar una banda metálica intermedia en el gap del dispositivo para lograr que se generen portadores mediante absorción de fotones con energías menores que la correspondiente al gap de energía E_g sin que se presenten procesos de recombinación a través de la BI. Estos portadores se suman a los que se generan mediante absorción de fotones con energías mayores que E_g, que dan lugar a la excitación de electrones de la BV a la BC. De esta forma es posible absorber todos los fotones contenidos en el espectro de radiación solar, en forma similar a lo que ocurre en celdas tandem.

Una posible forma de generar la BI en un dispositivo fotovoltaico es a través de la incorporación de puntos cuánticos PQ en sandwich entre una juntura P/N. Los puntos cuánticos forman una banda intermedia de estados discretos que permite absorber fotones de energía menor que E_g. La figura 4 muestra esquemáticamente el diagrama de bandas de energía de una celda con BI, la sección transversal del dispositivo y la banda de estados intermedios generados por los puntos cuánticos.

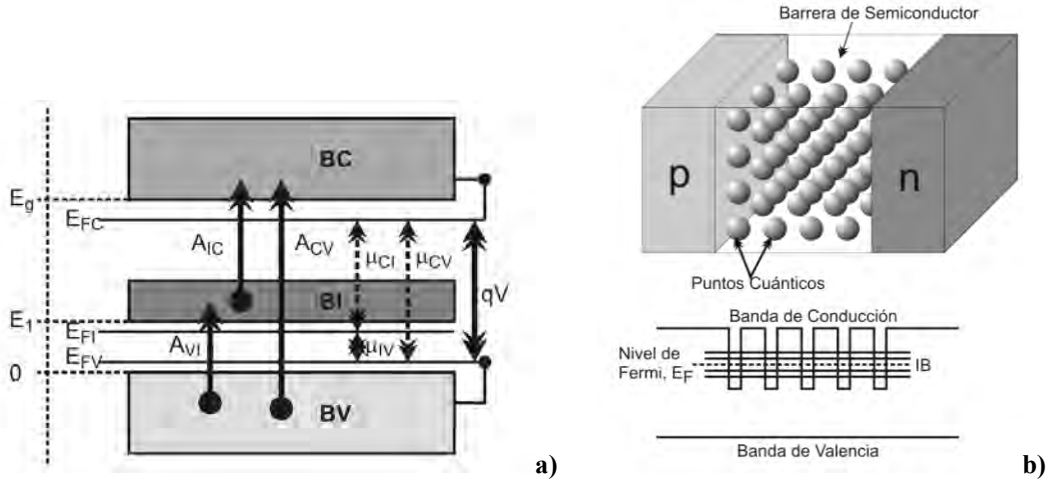


Figura 4. Celda solar con banda metálica intermedia: a) Diagrama de bandas, b) Sección transversal del dispositivo y banda intermedia generada por un arreglo de PQ

Por otro lado, uno de los inconvenientes que limita la eficiencia de celdas solares de juntura-simple es la energía asociada a cada foton que es absorbida pero no es convertida en energía eléctrica. Werner, Kolodinski, Brendel y Queisser han propuesto una celda en la cual cada foton podría generar mas que un par electrón-hueco [17,18], lo que conduce a una eficiencia cuantica mayor que 1 en celdas solares. Esta alta eficiencia ha sido encontrada [19], aunque muy cercana a 1, para fotones en el visible con alta energía y fotones en el UV. Este efecto es atribuido a ionizacion de impacto, un mecanismo en el cual el electrón o el hueco son creados por el foton de alta energía, en lugar de la termalizacion por dispersión de fonones; sin embargo, se genera por la transferencia de su proceso de impacto de alta energía a un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Este mecanismo tiene un balance detallado dado por la recombinación Auger, en el cual la energía recuperada en la recombinación es transferida al electrón o al hueco, en donde este adquiere energía cinética.

Como otra alternativa surge celdas solares basada en electrones calientes ("*hot carrier*"). En este tipo de dispositivos el gas de electrones esta en equilibrio a la temperatura de la red T_a a pesar de la ausencia de interacción con fonones. Este equilibrio es alcanzando a través de interacciones como por ejemplo, la interacción térmica de fonones. Fuera de equilibrio, los electrones son termalizados por dispersión elástica entre ellos, obteniendo así un conjunto de energías dependientes del potencial químico. Sin embargo, esta transferencia de energía entre los electrones existe a través de mecanismos que incluyen ionizacion por impacto y recombinación Auger acorde con las reacciones como $e_1^- + e_2^- \leftrightarrow e_3^- + e_4^-$. Actualmente esta ecuación de transferencia de energía entre los electrones es producida por pares dada como $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4$ donde ε es la energía del electrón. A su vez, el equilibrio de la reacción establece que los potenciales electroquímicos de los electrones (ε_F) son relacionados por $\varepsilon_F\ (\varepsilon_1) + \varepsilon_F\ (\varepsilon_2) = \varepsilon_F\ (\varepsilon_3) + \varepsilon_F\ (\varepsilon_4)$, donde el potencial electroquímico de los e^- es una función lineal de la energía en la forma

$$\varepsilon_F(\varepsilon) = \beta\varepsilon + \varepsilon_{F0} \qquad (1)$$

donde la energía de Fermi de referencia ε_{F0} comienza en el mismo punto tanto para electrones como para huecos.
La función de Fermi puede ser escrita como

$$\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon-\beta\varepsilon-\varepsilon_{F0}}{kT_a}\right]+1} = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon-\varepsilon_{F0}/(1-\beta)}{kT_a/(1-\beta)}\right]+1} \qquad (2)$$

esta distribución de electrones puede ser equivalente a una distribución de temperatura de red, pero caracterizada por la variación del potencial electroquímico dado por la ecuación 1 o como una distribución de cargas calientes con un constante potencial electroquímico dado por $\mu_{hc} = \varepsilon_{F0} / (1- \beta)$ y la temperatura de las cargas calientes $T_{hc} = T_a/ (1- \beta)$ [17].

Otra futura tendencia es la investigación de nuevos materiales no tóxicos libres de Se, y que se encuentren en abundancia en la naturaleza. Entre estos, los compuestos Cu_2ZnSnS_4 (Kesteritas) y Cu_3BiS_3 [20] son potenciales candidatos.

2.2 El Cu_3BiS_3 como material fotovoltaico

Los dispositivos fotovoltaicos basados en película delgada como el $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) y el CdTe han sido comercializados y han hecho transito a escala industrial. Sin embargo, la poca disponibilidad del teluro y del indio limitan la gran demanda de generación de electricidad, por tal motivo, el desarrollo de nuevos materiales semiconductores como el Cu_3BiS_3 se hacen necesarios.

El compuesto Cu_3BiS_3 fue encontrado en la naturaleza como mineral "*wittichenite*" en Alemania [21]. Sin embargo, el primer reporte realizado para aplicaciones fotovoltaicas fue dado por P. K. Nair en 1997 [22,23], el cual incluye la formación del compuesto Cu_3BiS_3 mediante el recocidos del sistema de capas delgadas CuS / Bi_2S_3 depositadas secuencialmente por el método CBD (chemical bath deposition) a temperaturas entre 200 y 280°C, según la siguiente la reacción

$$6CuS + Bi_2S_3 \rightarrow 2Cu_3BiS_3 + 3S\uparrow \qquad (3)$$

Posteriormente se han reportado otros trabajos, entre ellos se destaca el de V. Estrella [24], donde el compuesto se forma a través de la reacción:

$$3CuS + Bi \rightarrow Cu_3BiS_3 \qquad (4)$$

donde la película delgada de Bi metálico es depositada por evaporación térmica sobre CuS obtenido por CBD. Como resultado de este estudio las películas presentaron conductividad tipo p (~0.03 $\Omega^{-1}cm^{-1}$) y un gap de energía E_g de 1.28 eV; estas son fotoconductoras y el producto de la movilidad por el tiempo de vida de portadores fotogenerados es ~ 10^{-6} cm^2V^{-1}.

En trabajos realizados por N. Gerein y J. Haber [25-27] se reporta que películas depositadas por sputtering reactivo en una o dos etapas, y luego recocidas en atmósfera de H_2S, presentan resistividades eléctricas en el rango de 3-200 Ωcm, brecha de energía prohibida (E_g) de 1.4 eV y coeficiente de absorción de 1x 10^5 cm^{-1}.

La Fig. 5 presenta el diagrama de fases del sistema ternario de Cu-Bi-S donde se observan las posibles rutas para la obtención del compuesto Cu_3BiS_3. Sin embargo el diagrama de fases del sistema seudobinario revela que a 300°C se forman las siguientes seis fases: CuS, Cu_3BiS_3, $CuBiS_2$, $CuBi_3S_5$, Bi_2S_3 y azufre [28]. La fase $CuBi_3S_5$ es solo observada por encima de 275°C. Las fases cuprobismutita [29]y $Cu_3Bi_5S_9$ en la mezcla de Cu_2S-Bi_2S_3 aparecen en altas temperaturas, por lo tanto no están incluidas a 300°C. Adicionalmente, las fases $CuBiS_2$ (emplectite) + Bi_2S_3 (o $CuBi_3S_5$) + Bi metálico pueden observarse entre 200 y 300°C.

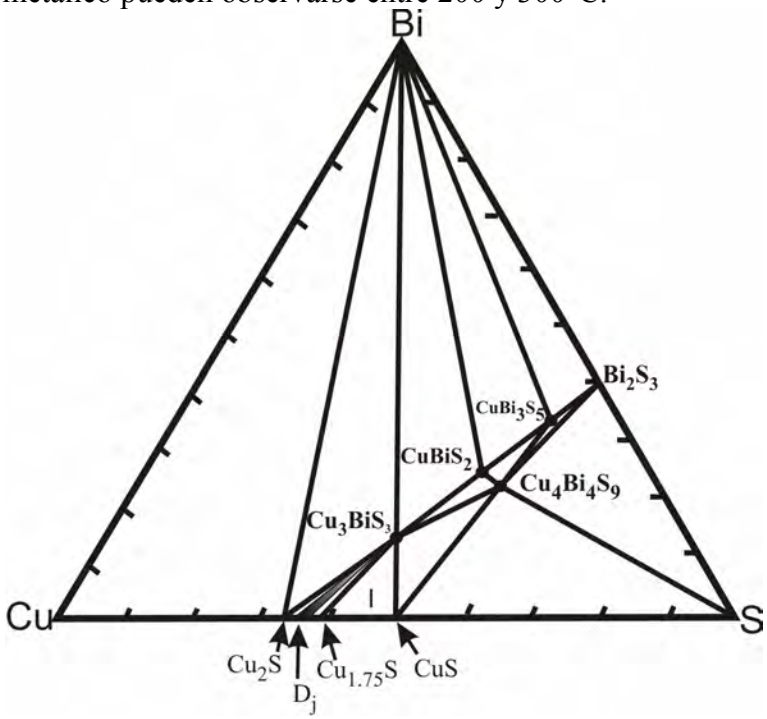


Figura 5. Diagrama de fases del sistema Cu-Bi-S a 300°C

Por otro lado, el diagrama de fases del sistema Cu-S muestra la presencia de tres fases binarias: CuS (covellite), $Cu_{1.8}S$ (digenite) y Cu_2S (chalcocite) [30,31]. Sin embargo, este sistema es metaestable presentando una nueva fase con radio de Cu / S de 1.96 identificada por Djurle [32]. En la figura 5 se observa que a temperatura de 300 ºC se

forman las fases $Cu_{1.75}S$, CuS y Cu_3BiS_3, determinadas a través de en un estudio electroquímico por Schmidt [33].

En la literatura se han reportado pocos trabajos relacionados con el desarrollo de celdas solares basadas en películas delgadas de Cu_3BiS_3 debido a que solo recientemente se iniciaron estudios encaminados a usar este compuesto para esta aplicación. Actualmente los esfuerzos se están dirigiendo principalmente en tres frentes de trabajo: el desarrollo del compuesto Cu_3BiS_3 con propiedades óptimas para su utilización como capa absorbente, la evolución a métodos de evaporación del compuesto que permitan el desarrollo de toda la celda en un proceso *in-situ* de bajo costo, y la búsqueda de materiales semiconductores con propiedades adecuadas para ser usados como ventana óptica en celdas basadas en Cu_3BiS_3. Los análisis de los parámetros de preparación sobre las propiedades ópticas y estructurales serán estudiados a lo largo de esta tesis (Sección 3 y 4)

2.3 Películas delgadas de Bi_2S_3

En la última década ha crecido el interés en el compuesto Bi_2S_3 para ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas [34-37] y en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos, termoelectrónicos, supercapacitores, recubrimientos fotocatalíticos y fotoelectroquímicos [38-40].

Varias técnicas de síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3 han sido reportadas en la literatura [41-52]; entre otras se encuentran: spray pyrolisis, deposición por método físico (PVD), deposición electroquímica, CBD y SILAR.

La Fig. 6 muestra el diagrama de fases del sistema Bi-S, donde se observa que la fase Bi_2S_3 es bastante estable a temperaturas menores de 700 º C.

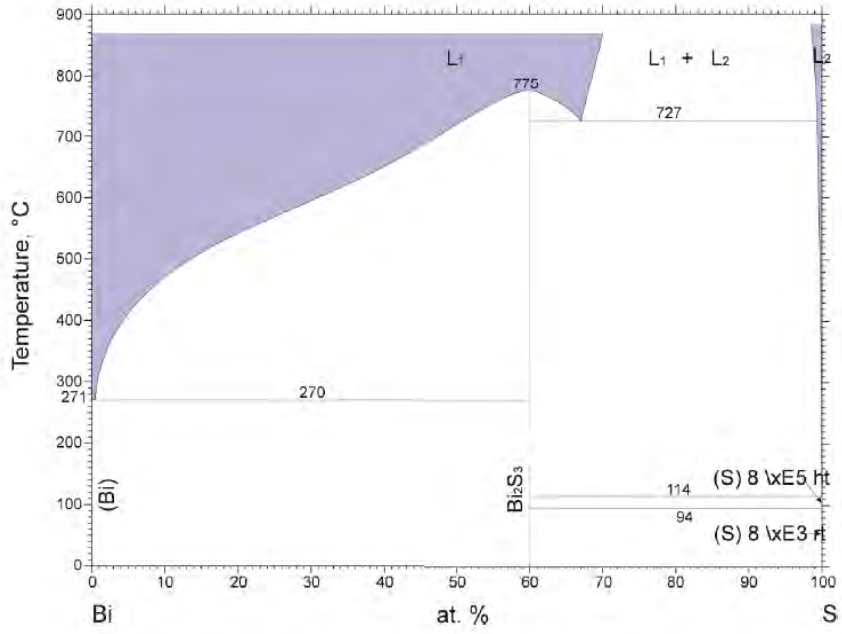


Figura 6. Diagrama de fases del sistema Bi-S [53]

En nuestro caso existe interés en este compuesto para ser usado como capa buffer de celdas solares basadas en Cu_3BiS_3, debido principalmente a que no incorpora elementos

tóxicos ademas el sistema Cu_3BiS_3/ Bi_2S_3 puede ser producido *in-situ*, lo cual tiene ventajas en un proceso de producción industrial.

3. SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CU_3BIS_3 Y BI_2S_3

En esta sección se describirán los métodos usados en este trabajo para la síntesis de los compuestos Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 y de películas delgadas de Ag y Al, investigadas como posibles contactos óhmicos del Cu_3BiS_3. Estos últimos serán usados como contacto eléctrico en las medidas realizadas para estudiar sus propiedades eléctricas.

3.1 Síntesis de películas delgadas de Bi_2S_3

Previo a la preparación de películas delgadas de Cu_3BiS_3 se realizo un estudio de parámetros para preparar muestras de Bi_2S_3, las cuales se usan como precursor de compuesto Cu_3BiS_3. Esta síntesis se hizo teniendo en cuenta la información suministrada por el diagramas de fase del sistema Bi-S (ver fig. 6) y datos reportados en la literatura [**41,49**]. El diagrama de fase muestra que la región de estabilidad para el Bi_2S_3 esta definida en un 60% del contenido de Bi en fase sólida, evidenciando una sola fase, la cual es muy estable a temperaturas por debajo de 700 ºC. El compuesto Bi_2S_3, tiene también propiedades adecuadas para ser utilizada como capa buffer en celdas solares.

La Fig. 7 muestra un esquema del equipo utilizado para crecer películas delgadas de Bi_2S_3 mediante una reacción química de sus precursores, los cuales son coevaporados en alto vacío sobre un sustrato a temperaturas del orden de 300°C. Este consta de una cámara de deposición conectada a un sistema de alto vacío. En la siguiente sección se dan detalles de las componentes del sistema de deposición del Bi_2S_3.

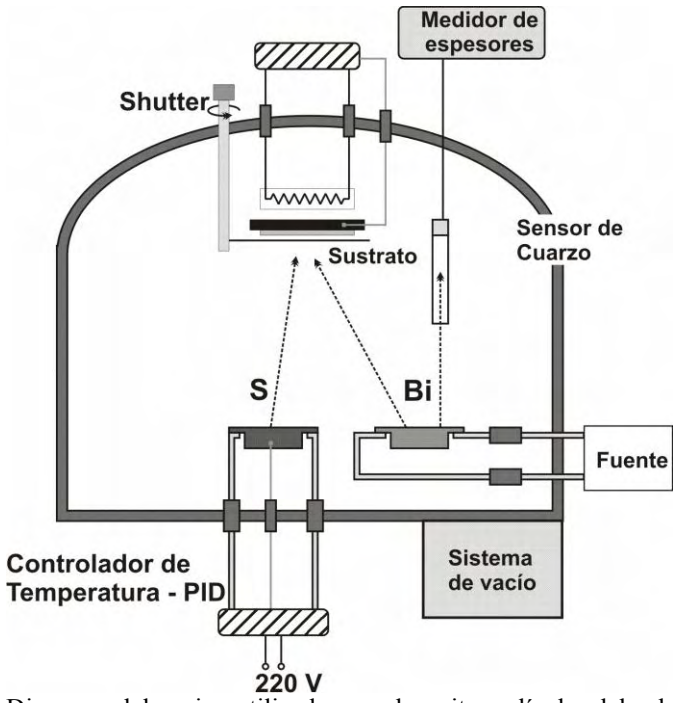


Figura 7. Diagrama del equipo utilizado para depositar películas delgadas de Bi_2S_3

En la tabla 2 se listan los paramentos de deposición (y su rango de variación) que fueron controlados durante el crecimiento de las muestras.

Flujo de Bi (Å/s)	0.2-1.0
Flujo de S (Å/s)	4
Masa evaporada de S (g)	0.4- 1.5
Masa evaporada de Bi (g)	0.03-0.26
Temperatura de Sustrato (ºC)	200-300
Temperatura de S (ºC)	110-120

Tabla 2. Parámetros de deposición usados para la obtención de muestras de Bi_2S_3 por el método de co-evaporación

Para determinar el conjunto de parámetros que permiten crecer el compuesto en la fase Bi_2S_3, con propiedades adecuadas para ser usado como capa buffer en celdas solares se realizó un estudio de parámetros, basado en un diseño experimental implementado especialmente durante este trabajo, para obtener el resultado deseado realizando un bajo número de ensayos. Este consiste en lo siguiente:

- Inicialmente se hicieron ensayos preliminares para verificar si los valores de los parámetros de síntesis escogidos permitían crecer películas delgadas con buenas propiedades ópticas, determinadas a partir de medidas de transmitancia espectral, que generalmente son usadas como método de diagnóstico de la calidad de películas delgadas semiconductoras.
- Posteriormente se mantuvo constante la temperatura de evaporación de S en 110°C, la rata de evaporación de Bi en 1.0 Å/s y la temperatura de sustrato a 300ºC y se varió la relación de la masa de S respecto de la masa de Bi, $m_S/(m_S+m_{Bi})x100$, entre 2 y 10 % entre un ensayo y el siguiente. La variación de la relación $m_S/(m_S+m_{Bi})$ se hizo para establecer bajo que condiciones se podría obtener capas de Bi_2S_3 con espesores del orden de 50-100 nm, que son los usados cuando este compuesto es usado como capa buffer.
- A continuación se fijo la relación de masas $m_S/(m_S+m_{Bi})$ en 0.93 (m_S=0.4 gr. y m_{Bi}=0.03 gr.), y se vario la temperatura de sustrato entre 200 y 300 ºC, con incrementos de 50 °C entre un ensayo y el siguiente

Se encontró que las películas de Bi_2S_3 son tipo n y presentan resistividades muy altas, que las hace adecuadas para usarlas como barrera de interdifusión. Sin embargo, una limitante de este tipo de muestras es que su brecha de energía prohibida E_g es muy pequeña (1.38 eV) para la aplicación deseada. Debido a esta limitación se propuso como alternativa los compuestos In_2S_3 y ZnS como capa buffer para celdas solares basadas en Cu_3BiS_3. Estos dos nuevos compuestos están siendo estudiados en nuestro grupo de investigación como parte de una tesis doctoral.

3.2 Síntesis de películas delgadas de Cu_3BiS_3

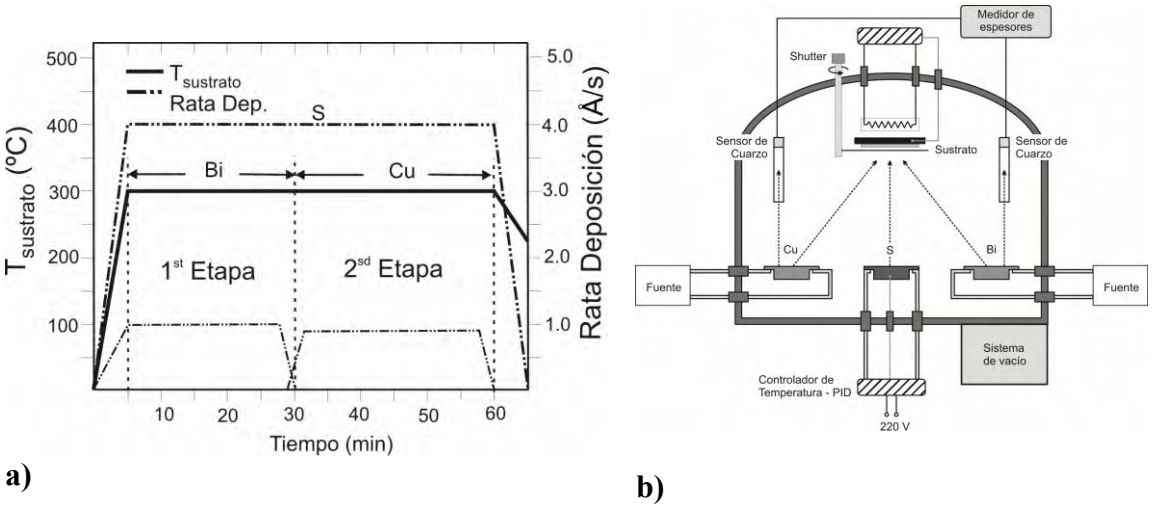
Con base en la información suministrada por los diagramas de fase (figura 5) y datos reportados en la literatura [**33**], se hizo un estudio del efecto de los principales parámetros de síntesis (temperatura de sustrato, relación de las masas de los precursores evaporados, rata de deposición de los precursores metálicos) sobre la fase, estructura cristalina y propiedades ópticas del Cu_3BiS_3. Mediante correlación de los parámetros de síntesis con los resultados del estudio de las propiedades ópticas y estructurales se

encontraron condiciones para crecer el compuesto en la fase Cu_3BiS_3 con un alto coeficiente de absorción, características que permiten asumir que este compuesto tiene propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares.

La síntesis de las películas de Cu_3BiS_3 se realizaron sobre sustrato de vidrio tipo "*soda-lime*" mediante co-evaporación de precursores en un proceso de dos etapas. En la *primera etapa* se deposita una capa delgada de Bi_2S_3, mediante vaporación simultánea del Bi y el S a una temperatura de sustrato de 300ºC. Durante esta etapa el flujo de Bi se mantuvo constante en ~ 1.0 Å/s. En la *segunda etapa* se evapora el Cu en presencia de azufre sobre la capa de Bi_2S_3 formada en la primera etapa a una temperatura de 300ºC, dando lugar a la formación del compuesto Cu_3BiS_3. Durante esta etapa el flujo de Cu se mantuvo en un valor cercano a 0.8 Å/s. En la figura 8-*a* se muestra la rutina usada para la deposición de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través de procesos en dos etapas, la cual permitió crecer películas delgadas con estructura ortorrómbica tipo "*wittichenite"* y con propiedades adecuadas para ser usada como capa absorbente de celdas solares; esta incluye el perfil usado para la temperatura de sustrato y el perfil del flujos de los precursores**.**

En la figura 8-*b* se muestra un esquema del equipo usado para la síntesis de los materiales semiconductores mencionados usando el método de co-evaporación. Este está constituido básicamente por los siguientes elementos:

- Una cámara de evaporación que está conectada a un sistema de alto vacío, compuesto por una bomba mecánica y una bomba turbo molecular que permite trabajar a presiones del orden de 10^{-5} mbar.
- Dos crisoles usados para evaporar los elementos precursores metálicos y una celda de efusión en acero inoxidable para evaporar el S.
- Portasustrato calentado por radiación con una resistencia de grafito, cuya temperatura es controlada electrónicamente con un controlador de temperatura PID ((proporcional integral diferencial).
- Un monitor de espesores (Maxtec TM-400) con un cristal de cuarzo como sensor, que es usado para medir la rata de deposición del Bi y Cu



a) **b)**

Figura 8. *a)* Rutina y *b)* diagrama del equipo utilizado para la deposición de películas delgadas de Cu_3BiS_3 por el método de co-evaporación en dos etapas.

En la tabla 3 se listan los paramentos de deposición (y su rango de variación) que fueron controlados durante el crecimiento de las películas delgadas de Cu_3BiS_3

Parámetros de deposición	**Primera Etapa**	**Segunda Etapa**
Flujo de Bi (Å/s)	0.2-1.0	-
Flujo de Cu (Å/s)	-	0.2-1.5
Flujo de S (Å/s)	4	4
Masa evaporada de S (g)	1.0- 2.0	1.0- 2.0
Masa evaporada de Bi (g)	0.20-26	-
Masa evaporada de Cu (g)	-	0.15-0.22
Temperatura de Sustrato (ºC)	250-400	250-400
Temperatura de S (ºC)	110-130	110-130

Tabla 3. Parámetros de deposición usados para la obtención de muestras de Cu_3BiS_3 por el método de co-evaporación

Para determinar el conjunto de parámetros que permiten crecer el compuesto en la fase Cu_3BiS_3, con propiedades adecuadas para ser usado como capa absorbente en celdas solares se realizó un estudio de parámetros basado en un diseño experimental implementado especialmente durante este trabajo, para obtener el resultado deseado realizando un bajo número de ensayos. Este consiste en lo siguiente:

Inicialmente se hicieron ensayos preliminares para verificar si los valores de los parámetros de síntesis escogidos permitían crecer películas delgadas con buenas propiedades ópticas, determinadas a partir de medidas de transmitancia espectral, que generalmente son usadas como método de diagnóstico de la calidad de películas delgadas semiconductoras. En una segunda fase se mantuvieron constante los siguientes parámetros: temperatura de evaporación de S en 110°C, rata de evaporación de Bi en 1.0 Å/s y Cu en 0.8 Å/s y relación de la masa de S respecto de la masa de Bi y Cu, mientras que la temperatura de sustrato se varió entre 250 y 400 °C, con incrementos de 50 °C entre un ensayo y el siguiente. A través de medidas de transmitancia y de XRD se determinó la temperatura de sustrato que conducía a los mejores resultados, esta fue de 300°C.

Posteriormente se fijó la temperatura de sustrato en 300°C y se realizo un estudio del efecto de la relación de masas $X = [m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})]x100$, con X variando entre 42.8 y 48.7%, manteniendo el resto de parámetros fijos como se indica en la tabla 3. La variación de la relación de la masas de Cu y Bi, respecto de la masa de S se hizo en 5 ensayos sucesivos, manteniendo constante la masa S en 1.5 gramos. Seguidamente se depositaron muestras variando la temperatura de sustrato (segunda etapa de síntesis) como se muestra en la tabla 3 (ver figura 8-*a*) través de 3 ensayos diferentes, manteniendo constante el resto de parámetros. Finalmente se varió la rata de deposición del Bi y Cu como se muestra en la tabla 3 a través de 4 ensayos diferentes.

Correlacionando los parámetros de síntesis con los resultados obtenidos de las medidas de transmitancia espectral y difracción de rayos-x, se encontraron las condiciones de síntesis que permiten crecer películas delgadas en la fase Cu_3BiS_3.

3.3 Síntesis de películas de Al y Ag como contacto eléctrico

Para realizar el estudio de las propiedades eléctricas y fotoconductoras de películas delgadas de Cu_3BiS_3, es necesario realizar un estudio para determinar que metales hacen contacto óhmico con el Cu_3BiS_3 . Por este motivo, se estudiaron dos metales (Aluminio (Al) y Plata (Ag)) como posibles candidatos para usarlos como contacto eléctricos del Cu_3BiS_3.

Para la deposición del Al y Ag se usó el método de sputtering D.C de magnetrón (con configuración de electrodos tipo S-Gun), que es una técnica usada rutinariamente en nuestro laboratorio para la deposición de metales. El método de sputtering consiste en extraer átomos de un blanco (cátodo) por impacto iónico, los cuales son posteriormente condensados en un sustrato, dando lugar a la formación de una película delgada del material del blanco. Los iones son generados a través de una descarga eléctrica luminiscente auto sostenida, la cual se crea aplicando una diferencia de potencial del orden de 400 V, entre dos electrodos que se encuentran en una cámara que contiene un gas inerte (generalmente Argón) a baja presión.

Generalmente los sistemas de sputtering usan una configuración de electrodos planos paralelos tipo condensador para la generación de la descarga eléctrica, sin embargo en este trabajo se utilizó un sistema de sputtering con configuración de electrodos tipo "S gun". Un diagrama de bloques del sistema de sputtering usado se muestra en la figura 9.

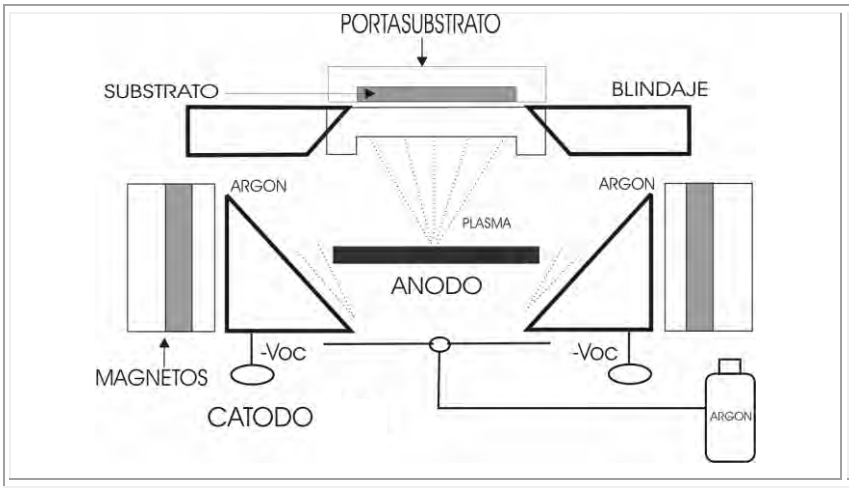


Figura 9. Diagrama de bloques del sistema de "sputtering" con configuración de electrodos tipo s-gun, usado para la deposición Al y Ag.

El "sputtering" se realiza sobre un blanco (cátodo) de Al/Ag en forma de disco, concéntrico, con un ánodo de cobre en forma de cono truncado que está rodeado por un sistema de magnetos. El sistema de magnetos crea una fuerza magnética sobre los electrones, obligándolos a seguir trayectorias en espiral, con lo cual se aumenta la rata de ionización de los átomos de Ar, dando lugar a un incremento de la rata de deposición y de la pureza de las películas depositadas. El campo magnético mantiene los electrones en la zona donde pueden realizar colisiones ionizantes, logrando que la densidad de ionización sea muy alta en el plasma.

El sistema de sputtering con configuración S-gun tiene entre otras las siguientes ventajas, respecto del sistema con configuración tipo condensador [54]:

- En la configuración tipo S-Gun el sustrato está fuera de la zona de la descarga eléctrica, con lo cual se evita que electrones y iones colisionen con el substrato, reduciendo así los efectos de calentamiento y de daños estructurales en las películas.
- El sistema con configuración S-gun posee un sistema de lente electrostática (blindaje), que permite mejorar la homogeneidad de las películas.
- La configuración S-gun permite depositar películas delgadas homogéneas a ratas mucho mayores que con la configuración de electrodos tipo condensador.

En la tabla 4 se muestran los paramentos usados en la deposición de los contactos de aluminio y plata.

Parámetros de deposición	**Ag**	**Al**
Potencia de la descarga (W)	150	50
Presión de Argón (mbar)	$3.0x10^{-2}$	$2.0x10^{-2}$
Voltaje del cátodo (V)	375	320
Corriente del cátodo (A)	0.4	0.18
Tiempo de deposición (min)	9	11
Rampa (min)	10	10

Tabla 4. Parámetros usados para depositar películas delgadas de Al y Ag por Sputtering.

4. ANÁLISIS QUÍMICO Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CU_3BIS_3 Y BI_2S_3

Como los compuestos ***Cu_3BiS_3*** y ***Bi_2S_3*** son relativamente nuevos, se hizo un exhaustivo estudio de parámetros para determinar el efecto de parámetros de síntesis sobre la composición química del ***Cu_3BiS_3*** y sobre las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y de transporte eléctrico del ***Cu_3BiS_3*** y del ***Bi_2S_3***, con el propósito de encontrar las condiciones de síntesis que permitan crecer estos compuestos con propiedades adecuadas para su uso como capa absorbente y capa buffer en celdas solares. Para tal efecto se depositaron películas delgadas de ***Cu_3BiS_3*** y de ***Bi_2S_3*** variando en un amplio rango los valores de los diferentes parámetros de síntesis y estos fueron posteriormente correlacionados con los resultados obtenidos mediante caracterización de las películas de ***Cu_3BiS_3*** y ***Bi_2S_3*** usando las técnicas listadas en la tabla 5. En la tabla 5 se presenta adicionalmente las propiedades estudiadas y los parámetros determinados a partir de la caracterización respectiva.

MATERIALES CONSTITUYENTES DE LAS CELDAS SOLARES Y METODO DE CARACTERIZACION USADO			
Mat/ Función dentro de la celda	***Método de Caracterización***	***Estudio de Propiedades***	***Parámetros Determinados***
Cu_3BiS_3 / Capa Absorbente	Transmitancia Espectral	Ópticas	Constantes ópticas (coeficiente de absorción α, índice de refracción n, gap E_g)
	Difracción de Rayos X (DRX)	Estructurales	Estructura cristalina, Fases cristalinas, constante de red
	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	Morfológicas	Tamaño de grano, rugosidad
	Espectroscopia AUGER	Composición Química	Análisis químico elemental superficial y en perfil de profundidad.
	Conductividad eléctrica	Eléctricas	Mecanismos de transporte
	Efecto Hall		Concentración de portadores de carga
	Termopotencia		Tipo de conductividad
Bi_2S_3 / Capa Buffer	Transmitancia Espectral	Ópticas	Constantes ópticas (coeficiente de absorción α, índice de refracción n, gap E_g)
	DRX	Estructurales	Estructura cristalina, Fases cristalinas, constante de red
	AFM	Morfológicas	Tamaño de grano, rugosidad
Al , Ag / Contacto Eléctrico Inferior	Característica I-V por método Van der Paw	Eléctricas	Resistencia de contacto, contacto ohmico

Tabla 5. Técnicas de caracterización usadas para estudiar las propiedades ópticas, eléctricas morfológicas y estructurales de las películas delgadas que se estudiarán durante este trabajo.

Las medidas de transmitancia del Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 se realizaron utilizando un espectrofotómetro VIS-NIR Oriel, las imágenes de microscopia de fuerza atómica (AFM) se realizaron con un microscopio Autoprobe CP5 de Park scientific instruments operando en modo de no contacto, las medidas del espesor se realizaron con un perfilometro de superficie Veeco Dektak 150 y los espectros de difracción de rayos-x fueron realizados con un difractómetro XRD-6000 Shimadzu usando la radiación CuKα

de un tubo polarizado a 40 KV y 30 mA. Las medidas de AES y XPS fueron realizadas usando un sistema Perkin-Elmer PHI 560 ESCA/SAM, donde la fuente utilizada para XPS es de Al Kα (1486.6 eV)

4.1 Análisis químico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través de medidas de AES y XPS

La composición elemental y el estado de oxidación de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fue determinado a través de medidas con AES (Auger Electron Spectroscopy) y XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) realizadas en la superficie y en perfil de profundidad, para establecer la homogeneidad en composición química en el volumen de las muestras y establecer la presencia de fases secundarias (ver detalles de la técnica en el *anexo A*). En la figura 10 se presentan espectros Auger diferenciales, realizados a películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación $m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ entre 0.43 y 0.49. Los resultados permiten identificar la presencia de los elemento que componen el Cu_3BiS_3, adicionalmente se tiene la presencia de C en la superficie de una de las muestras analizadas, indicando que el proceso de limpieza superficial practicado antes de realizar las medidas de AES, no eliminó completamente la contaminación superficial con C en esta muestra.

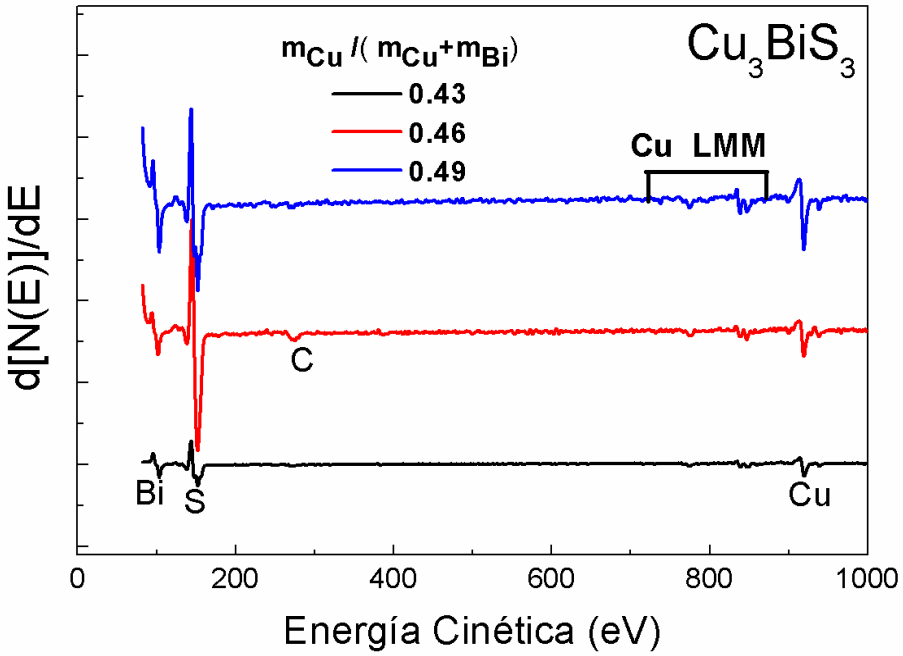


Figura 10. Espectros Auger diferenciales correspondientes a muestras de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación $m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ entre 0.43 y 0.49.

Posteriormente se hizo un análisis AES en perfil de profundidad a las muestras de Cu_3BiS_3, cuyos espectros AES superficiales se muestran en la Fig. 10. La figura 11 muestra la variación de la concentración atómica de las especies constituyentes de las películas delgadas de Cu_3BiS_3, medidas a diferentes tiempos de Sputtering (diferentes profundidades) respecto de la superficie.

Del análisis se puede destacar lo siguiente:

- Se puede observar que en general las películas delgadas de Cu_3BiS_3 son homogéneas en composición química a lo largo de todo el volumen. A partir de estos resultados, también puede establecerse, que independiente de la relación de masas $m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ usada en la síntesis de las muestras, la composición atómica de las películas de Cu_3BiS_3 es aproximadamente 43% en Cu, 15% en Bi y 42% en S a lo largo de todo el volumen. Sin embargo, en la muestra con menor concentración de Cu ($m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ =0.43) se observa que la concentración de Cu disminuye ligeramente en la región cercana a la superficie, probablemente debido a la formación superficial de Cu_3BiS_3 pobre en Cu.

- La composición química elemental del Cu_3BiS_3 es aproximadamente la misma independiente de la relación de masas $m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ usadas para el crecimiento del compuesto. Sin embargo, se observa en la figura 10, que las intensidades aumentan al aumentar la relación ($m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$, evidenciando una desviación estequiométrica por exceso de Cu al aumentar la relación ($m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$, lo cual da lugar a un aumento en la conductividad eléctrica (ver sección 4.4.).
- Se identificaron transiciones asociadas a: Bi (NOO con energía cinética=103 eV), S (LLV con energía cinética =152 eV), C (KLL con energía cinética = 274eV), y Cu (LMM con energía cinética =919 eV [55-57]. Las señales observadas en el rango entre 776 y 880 eV son denominadas señales satélites del Cu correspondientes a una energía que se origina por la interacción del hueco con electrones desapareados de los orbitales más externos

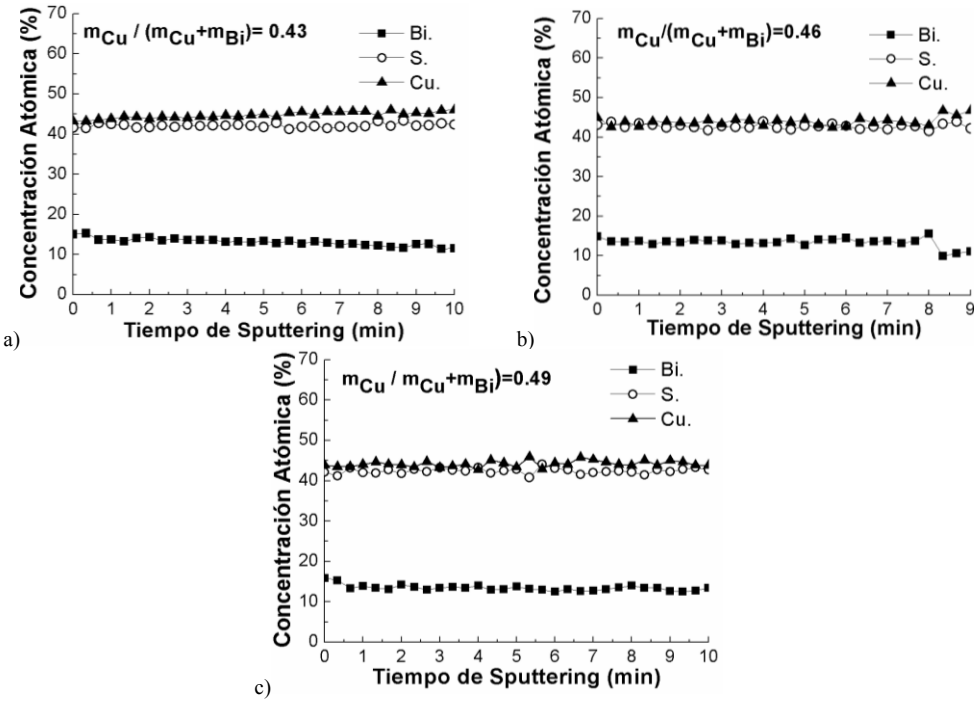


Figura 11. Perfiles de profundidad de la composición química (en porcentaje de átomos) obtenidos mediante análisis AES en películas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación de masa $m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi})$

El análisis químico superficial con la técnica XPS fue realizado también a las muestras de Cu_3BiS_3. En la figura 12 se muestra un espectro XPS típico realizado a una película delgada de Cu_3BiS_3 con una relación de masas igual al 0.46, sometida previamente a un proceso de limpieza superficial mediante erosión con un cañón de iones durante 30 min en una región de 5 x 5 mm.

Además del pico asociado a la transición 1s del C en 285 eV, transiciones asociadas al Cu, Bi y S fueron adicionalmente identificadas en el espectro de XPS. La presencia de C es debido a contaminación de las muestras, el cual proveniente del aceite de las bombas usadas para hacer el vacío en la cámara donde se prepararan las muestras. En las medidas de AES también se encontró evidencia de contaminación de las muestras de Cu_3BiS_3 con C.

Se tomaron espectros de alta resolución de los picos de Cu 2p, Bi 4f y S 2p, con el fin de determinar el estado de valencia y la relación atómica (ver figura 13).

Los valores observados de las energías de enlace se obtienen de la figura 13 donde se toman los datos cada 0.2 eV. Para los picos de Cu $2p_{3/2}$ y Cu $2p_{1/2}$ son 931 y 951eV, respectivamente, los cuales concuerdan bastante bien con los valores reportados en la literatura para el Cu^+ [58]; y adicionalmente, existen picos asociados a electrones Auger, cuyas energías son 719, 648, 568 y 548 eV. Los valores de energía de enlace correspondientes al Bi $4f_{5/2}$ y Bi $4f_{7/2}$ son 161 y 156 eV respectivamente. El S 2p fue localizado en 161 eV. Realizando un análisis del ancho de los picos y haciendo deconvolución de cada uno de ellos, no se evidenciaron fases secundarias ni estados de oxidación tanto para el Cu, Bi o el S. Esto fue corroborado realizando medidas de XRD en modo de haz rasante (presentado en la siguiente sección).

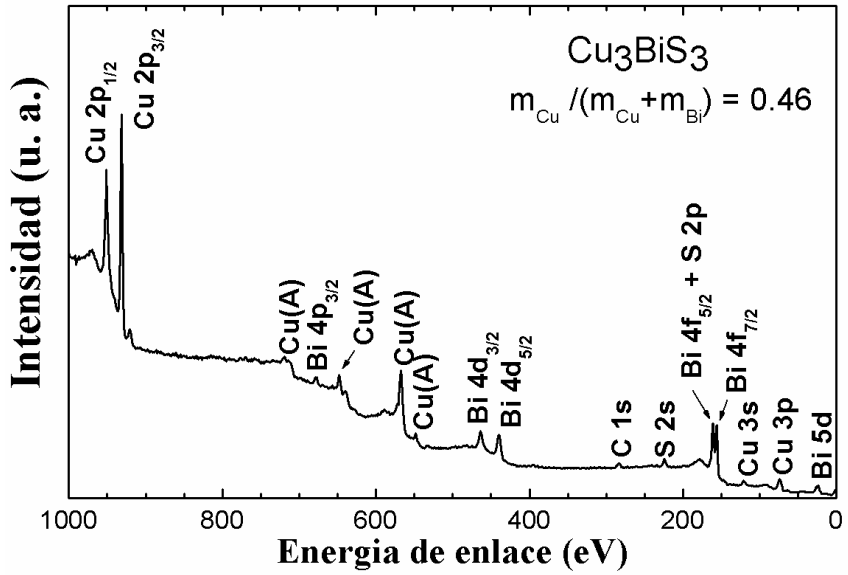
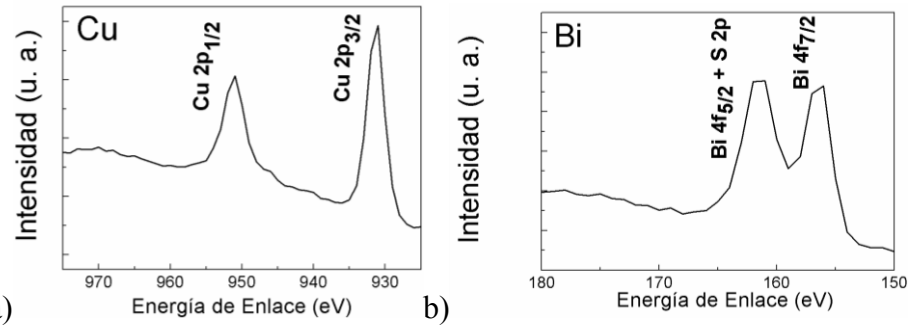
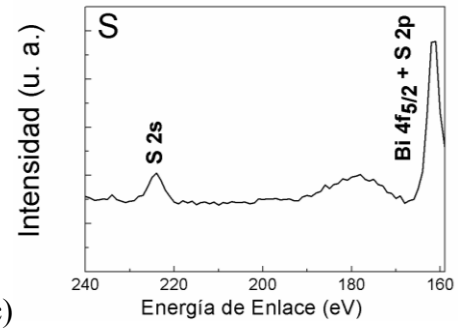


Figura 12. Espectro típico de XPS de películas delgadas de Cu_3BiS_3 crecidas por co-evaporación





c)

Figura 13. Espectro XPS de alta resolución para las transiciones asociadas a: Cu, Bi y S obtenidas con medidas realizadas a películas delgadas de Cu_3BiS_3

4.2 Propiedades Estructurales

i) Películas delgadas de Cu_3BiS_3

Las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos-x (XRD) con el fin de estudiar el efecto de las condiciones de deposición sobre la fase y las propiedades cristalográficas. Los difractogramas experimentales fueron analizados usando la información reportada para este compuesto en la base de datos PDF y resultados obtenidos a través de la simulación teórica de los difractogramas con ayuda del paquete PowderCell, utilizando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld.[**59,60**].

El procedimiento empleado para simular los difractogramas utilizando el paquete PowderCell (ver procedimiento completo en el *Anexo B*), se resume a continuación:

1. Obtención del espectro de XRD
2. Identificación de los picos (2θ)
3. Calculo de las constantes de red e indexación del difractograma.
4. Identificación del grupo espacial
5. Simulación del difractograma .

En la figura 14 se compara un difractograma experimental típico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 preparadas en este trabajo con el difractograma obtenido mediante simulación teórica; adicionalmente se muestra la estructura cristalina en que el Cu_3BiS_3 crece. Los resultados mostraron que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas por co-evaporación crecen con fase Cu_3BiS_3 y con estructura ortorrómbica tipo "*wittichenite*", cuyas constantes de red son: $a = 7.7230$ Å, $b = 10.395$ Å y $c = 6.716$ Å, las cuales concuerdan con las reportadas en las bases de datos dadas por Kocman[**61**] y con las cartas (JCPDS Nº9-488 o PDF 00-043-1479).

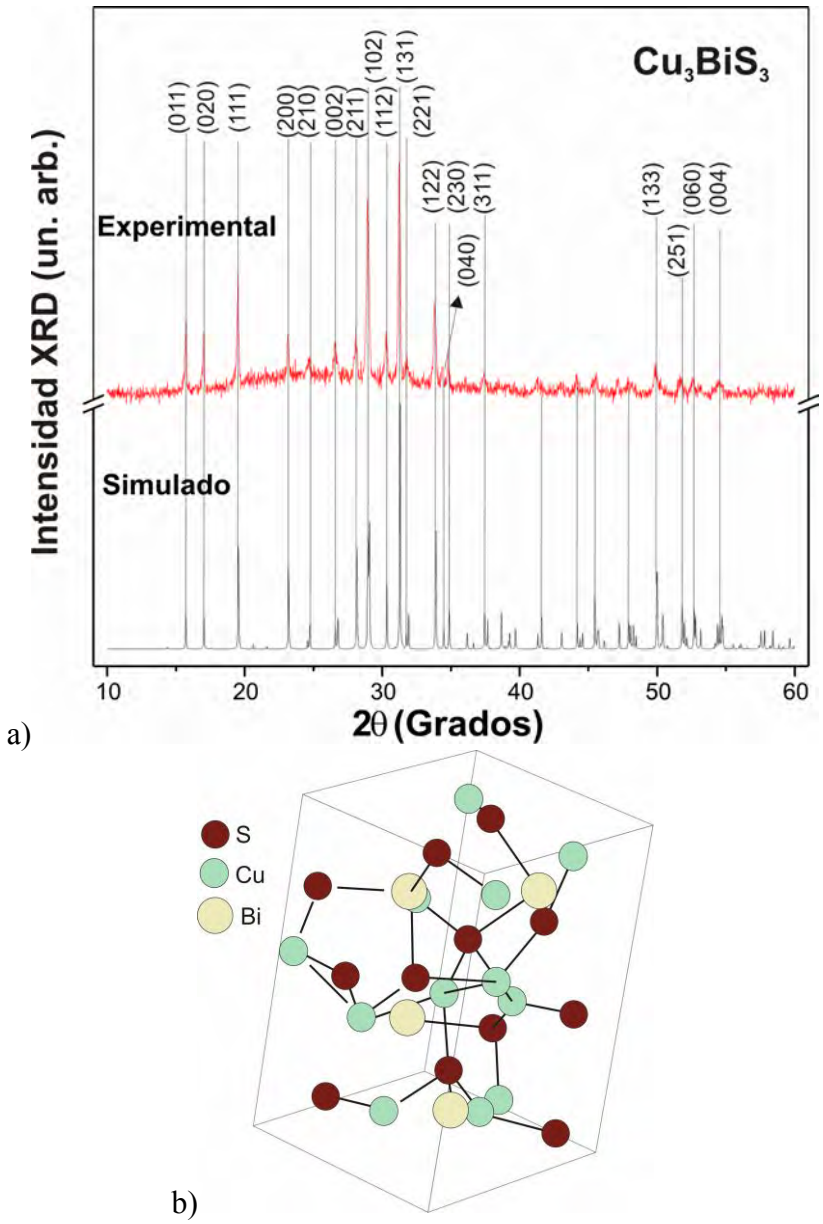


Figura 14 a) Comparación del espectro típico de difracción de rayos X de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 con el espectro simulado y b) estructura cristalina del Cu_3BiS_3

En la Fig. 15 se muestran difractogramas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas a diferente temperatura de síntesis. Se presentan difractogramas de un grupo de muestras depositadas manteniendo constante la temperatura durante las dos etapas de fabricación y de un segundo grupo de muestras depositadas variando la temperatura solo durante la segunda etapa de fabricación. Los resultados revelan que la temperatura de síntesis no afecta ni la fase ni la estructura en que crece el compuesto. Sin embargo se observa que la relación de intensidades de las reflexiones principales es afectada por la temperatura de síntesis en ambos grupos de muestras, indicando que la temperatura de síntesis si afecta significativamente la orientación de los planos de crecimiento del compuesto.

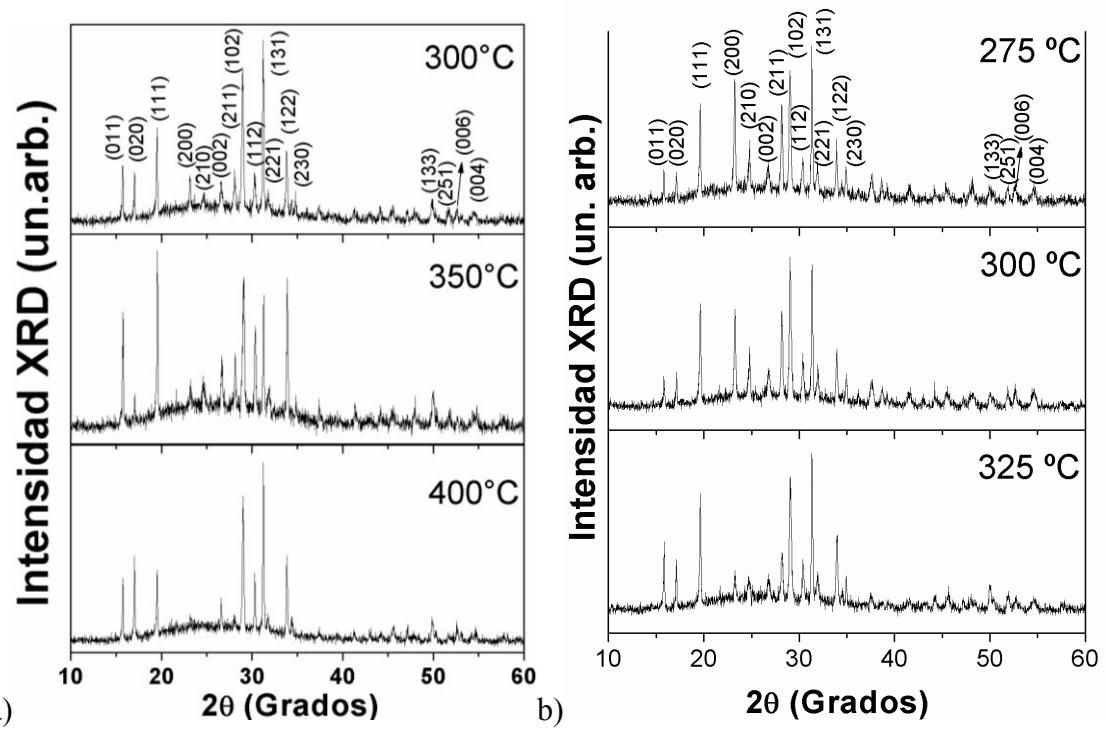


Figura 15. Comparación del espectro típico de difracción de rayos X de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 cuando se varía la temperatura de síntesis en a) constante en la 1ra y 2da etapa b) 2da etapa

En la Fig. 16 se muestran difractogramas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación de masa evaporada de Cu respecto de la masa de Bi determinada por $X = [m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})]$, manteniendo constante el flujo de S. Se encontró que en el rango estudiado, la fase y estructura cristalina de las películas de Cu_3BiS_3 no es afectada por la variación de la relación de masas X. En la Fig. 16 también se incluye un difractograma típico realizado en el modo de haz rasante (ángulo de incidencia de 1,5 grados) para verificar si hay formación de fases diferentes al Cu_3BiS_3 en la región superficial. En este difractograma no aparecen nuevas reflexiones, indicando que en las muestras de Cu_3BiS_3 no se forman fases secundarias superficiales. Este resultado concuerda con los resultados de obtenidos en XPS.

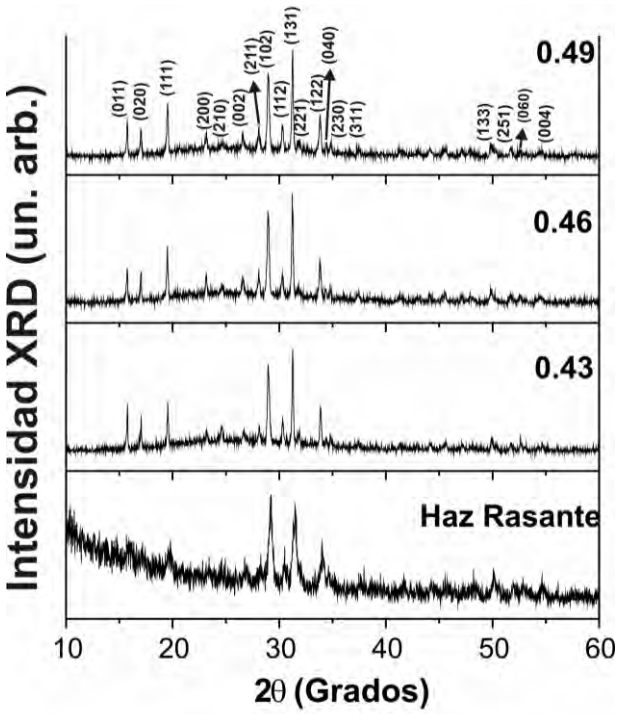


Figura 16. Espectros de difracción de rayos X de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fabricadas variando la relación $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ entre 0.43 y 0.49. Un difractograma típico realizado en el modo de haz rasante es también incluido.

En la figura 17 se muestran difractogramas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con diferente espesor, manteniendo la relación $[m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})]$ =0.46. Los resultados muestran que el espesor no afecta las propiedades cristalográficas de las muestras y solo se observa un incremento de la intensidad de las reflexiones al aumentar el espesor, como consecuencia del aumento en el número de planos cristalográficos.

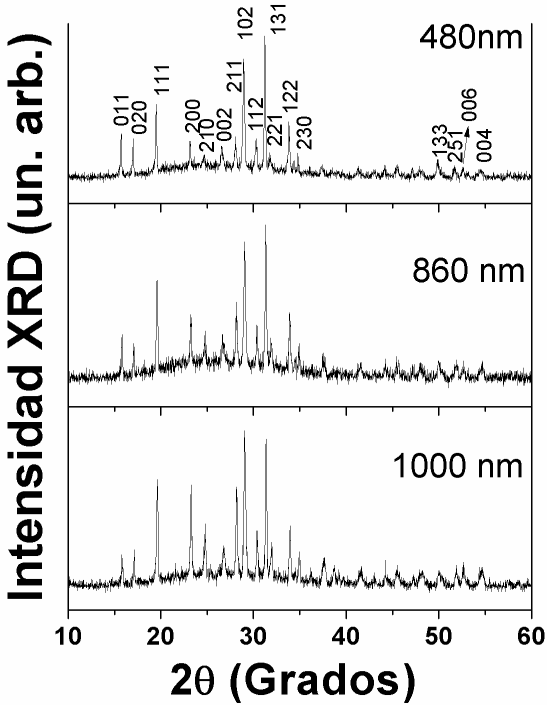


Figura 17. Efecto del espesor sobre los difractogramas de películas de Cu_3BiS_3

.

ii) Películas delgadas de Bi_2S_3

Las propiedades estructurales del compuesto binario sulfuro de bismuto depositado por co-evaporación de sus precursores fueron estudiadas a través de medidas de XRD y simulación teórica de los difractogramas. Se encontró que en el rango estudiado, este compuesto crece siempre el la fase Bi_2S_3 y estructura cristalina ortorrómbica tipo "*Bismuthinite*", independientemente de los parámetros usados. En la figura 18 se compara un difractograma experimental típico de las películas delgadas de Bi_2S_3 preparadas en este trabajo con el difractograma obtenido mediante simulación teórica; un diagrama de la estructura cristalina en que este compuesto crece es también incluido. Se observa que al igual que el Cu_3BiS_3, el Bi_2S_3 no crece con orientación preferencial definida.

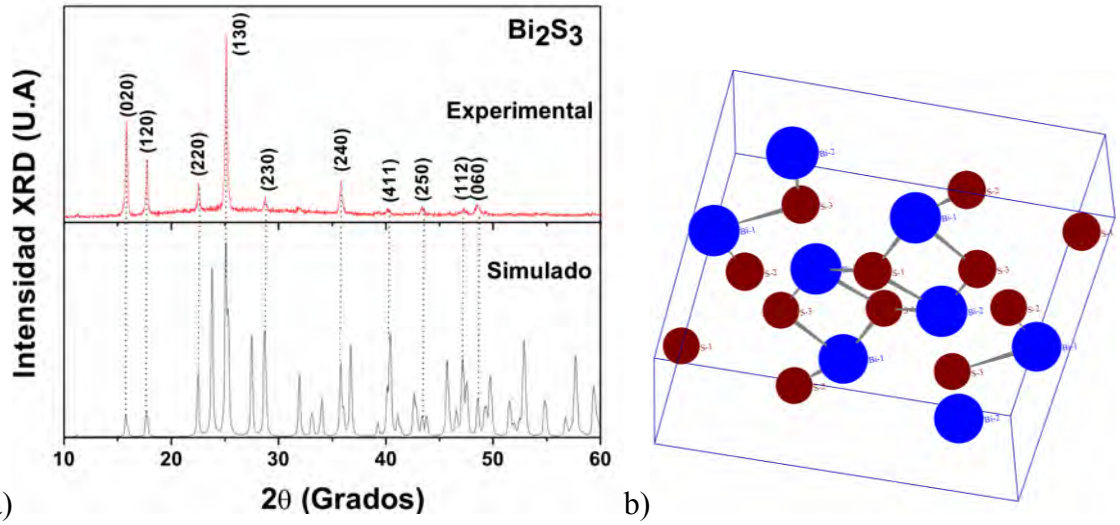


Figura 18 a) Comparación del espectro típico de difracción de rayos X de las películas delgadas de Bi_2S_3 con el espectro simulado y b) estructura cristalina del Bi_2S_3

Las constantes de red obtenidas para el Bi_2S_3 son *a =11.115 Å*, *b=11.250 Å*, *c=3.970 Å*, respectivamente; estas fueron determinadas a partir de la simulación teórica del espectro experimental teniendo en cuenta el refinamiento de Rietveld. Estos valores concuerdan con los reportados en base de datos PDF (carta # 65-2435). Los resultados también revelaron que el Bi_2S_3 tiene la misma estructura del Cu_3BiS_3, sin embargo sus constantes de red son diferentes, lo cual no permite hacer un acople mecánico óptimo entre estos dos compuestos.

En la figura 19 se muestran los difractogramas realizados con películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas variando la relación de masa evaporada del Bi respecto a la masa de S y la temperatura de síntesis. Estos difractogramas se comparan a su vez con un difractograma simulado para la fase Bi_2S_3 con estructura *Bismuthinite*. Se puede observar en la figura 19 que la variación tanto el contenido de Bi presente en las muestras, como la temperatura de síntesis, no induce cambios ni en la fase ni en su estructura cristalina. Sin embargo, se observa que para muestras muy delgadas (con m_{Bi}= 0.03 g, espesores mostrados en la siguiente sección), presentan una mayor orientación preferencial definida en los planos (020) y (130), respectivamente, que a diferencia de las muestras con m_{Bi} = 0.12 g se evidencia un crecimiento en la orientación preferencial en el plano (230). También se puede observar en la figura 19-*b* que para muestras crecidas con temperaturas entre 200 ºC y 300 ºC, la intensidad de estos planos varía,

presentando un comportamiento similar cuando se modifica la relacion de masas de Bi. Esta disminución en las intensidades de los planos y la desaparición de algunos de ellos, muestran que el plano de orientación preferencial independiente de las condiciones de síntesis es el plano (130); esto indica que en este plano de crecimiento la energía del cristal se minimiza favoreciendo su formación.

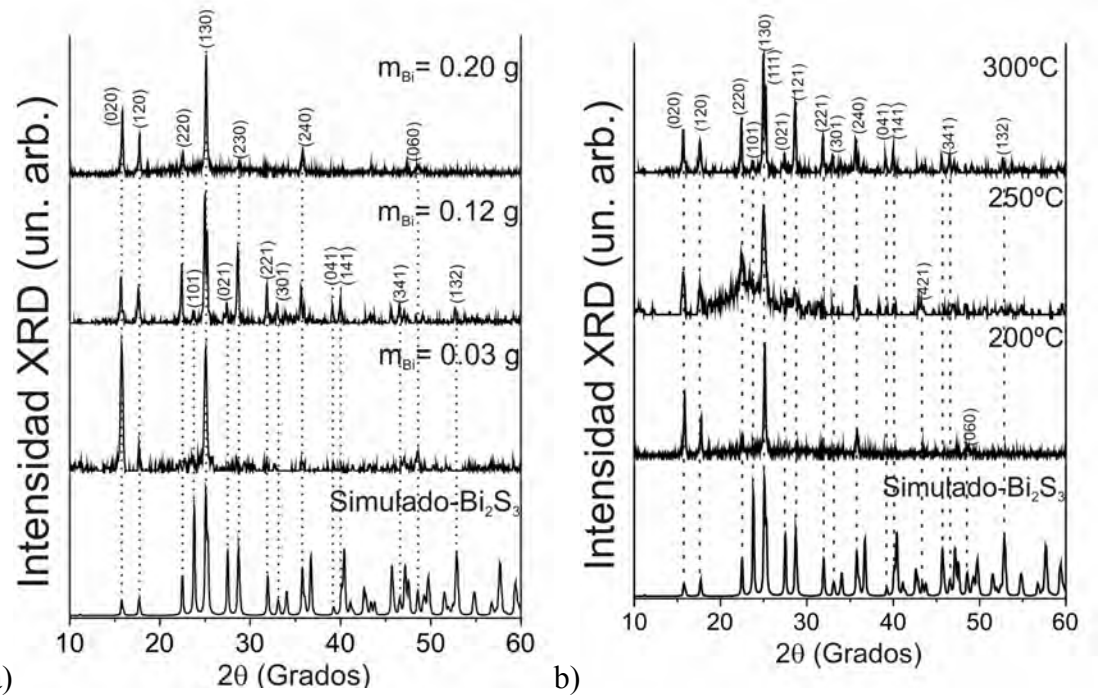


Figura 19. Difractogramas de películas delgadas de Bi_2S_3 variando a) relación de masa de Bi respecto del y S b) temperatura síntesis

4.3 Propiedades Ópticas

i) Películas delgadas de Cu_3BiS_3

El desempeño de las celdas solares depende de la respuesta al espectro de radiación solar de las diferentes capas que la conforman; por consiguiente es necesario investigar si efectivamente estas tienen propiedades ópticas adecuadas para cumplir con su función específica dentro del dispositivo. Por ejemplo, la capa absorbente debe tener un alto coeficiente de absorción, mientras que las capas que conforman la ventana óptica del dispositivo deben ser altamente transparentes a la radiación solar, para lo cual es deseable que estas tengan una brecha de energía prohibida grande.

Las propiedades ópticas de un material semiconductor se determinan generalmente a través del conocimiento de sus constantes ópticas (índice de refracción (n), coeficiente de absorción (α) y brecha de energía prohibida (gap, E_g), las cuales pueden ser obtenidas a partir de medidas experimentales de la transmitancia espectral y de cálculos teóricos usando modelos que tienen en cuenta los fenómenos de interferencia observados en los espectros de transmitancia.

Las curvas mostradas en la figura 20 muestran el efecto de la masa evaporada de S sobre la transmitancia espectral de las películas delgadas de Cu_3BiS_3. De estos resultados se destacan los siguientes hechos:

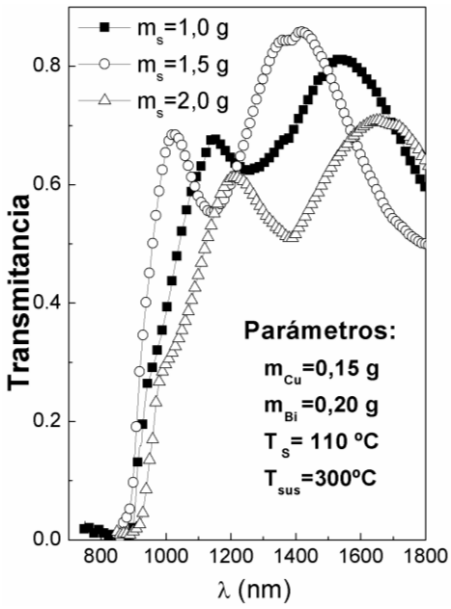


Figura 20 Espectro típico de transmitancia espectral de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la temperatura de evaporación de S y la masa de S.

- Muestras depositadas evaporando una masa de S de1.5 g y masas de Cu y Bi de 0.15 g y 0.2 g, respectivamente, presentan transmitancias > 80% y alta pendiente de la curva de transmitancia, indicando que estas crecen con buena calidad cristalográfica. Sin embargo, para muestras depositadas evaporando m_s = 1.0 g, se observa valores mas bajos en la transmitancia, al parecer debido a absorción de fotones en centros asociados a impurezas donadoras generados por vacancias de S.
- Las muestras depositadas con exceso de azufre presentan curvas de muy baja transmitancias, al parecer debido a presencia de estados dentro del *gap* asociados a defectos nativos (vacancias de Cu o Bi y defectos antisitio Cu_{Bi} o Bi_{Cu}), que también contribuyen a la absorción. De otro lado, las curvas de transmitancia tienen baja pendiente probablemente debido a absorción en estado de colas de banda.
- La longitud de onda de corte (λ_c) cambia levemente (entre 890 nm y 920 nm) cuando se varía la masa de azufre evaporada. Este comportamiento es debido a efectos de espesor, ya que el aumento de la masa evaporada de S da lugar a un aumento del espesor (ver tabla 6).

El efecto del contenido de Cu en las películas delgadas de Cu_3BiS_3 sobre la transmitancia fue también estudiado. En la figura 21 se presentan curvas de transmitancia mostrando el efecto del contenido de Cu en las muestras, determinado por la masa de Cu evaporada durante la deposición de la película de Cu_3BiS_3, manteniendo constante la masa evaporada de Bi en 0.2 g. y la temperatura de evaporación de S en 110°C.

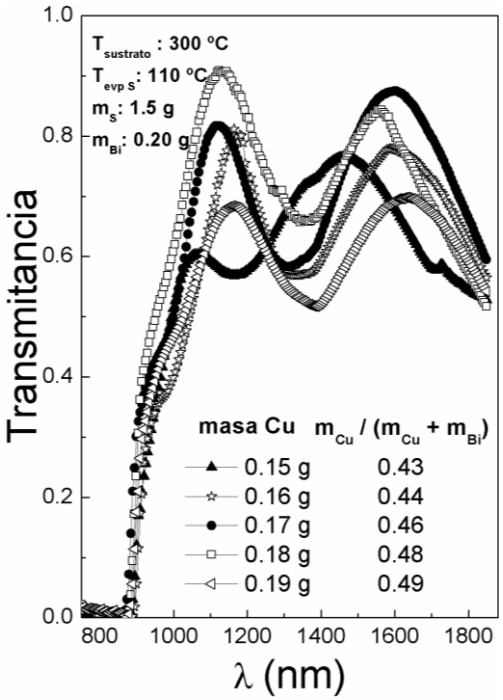


Figura 21. Efecto del contenido de Cu en las películas Cu_3BiS_3 (determinado por la relación de masas evaporadas $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$, sobre la transmitancia espectral.

Los resultados muestran que los mayores valores de transmitancia (~80%) se obtienen con películas de Cu_3BiS_3 depositadas bajo los parámetros (Ts = 110 ºC, m_S = 1.5 g, m_{Cu} = 0.18 g, m_{Bi} = 0.20 g y Ts=300 ºC). Adicionalmente, cuando la relación m_{Cu}/m_{Bi} incrementa a partir de los parámetros anteriormente mencionados, la λ_c varia entre 864 y 920 nm sin cambiar la fase de las muestras, la cual fue corroborada a través de medidas de XRD. Sin embargo, este desplazamiento en la longitud de onda de corte esta asociado probablemente al espesor de las muestras, cuyos valores son presentados en la tabla 6. Es importante resaltar que muestras preparadas con masas de Cu = 0.22 g, Bi = 0.26 g (equivalente al incremento de 30%, con transmitancias > 80 %, fase adecuada (Cu_3BiS_3) y coeficiente de absorción ~ 10^4 cm^{-1}), presentan un comportamiento optimo para ser usado en dispositivos opto-electrónicos.

El efecto de la temperatura de síntesis sobre la transmitancia de las películas de Cu_3BiS_3 fue también estudiado. Se estudiaron muestras depositadas manteniendo la misma temperatura durante las dos etapas de crecimiento, y muestras depositadas manteniendo la temperatura durante la primera etapa en un valor diferente al de la temperatura durante la segunda etapa de crecimiento. Se encontró que los mejores resultados se obtienen manteniendo la misma temperatura durante todo el proceso. La figura 22 muestra espectros de transmitancia de muestras depositadas a diferentes temperaturas de síntesis, manteniendo fija la temperatura durante las dos etapas de crecimiento. A partir de los resultados obtenidos, se puede resaltar lo siguiente:

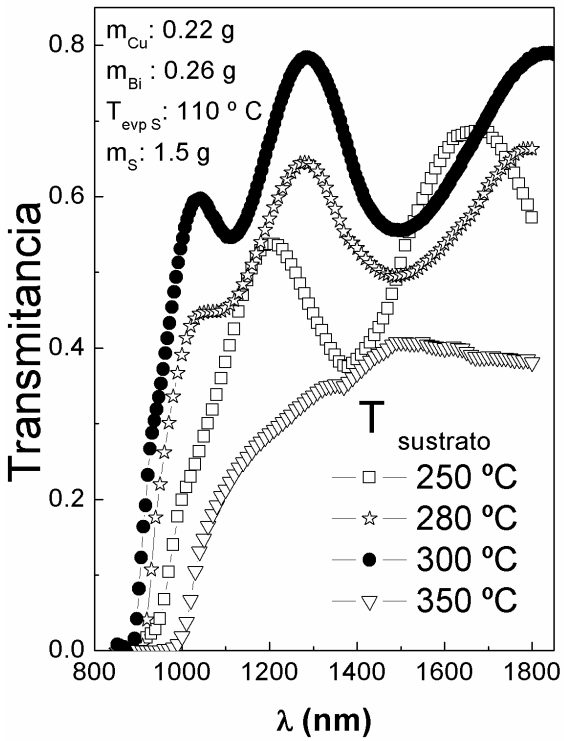


Figura 22. Efecto de la temperatura de síntesis sobre la transmitancia espectral de películas delgadas de Cu_3BiS_3. Muestras depositadas manteniendo fija la temperatura de sustrato durante todo el proceso de crecimiento.

- La transmitancia espectral de las películas de Cu_3BiS_3 es significativamente afectada por la temperatura a la cual se depositan; el estudio reveló que películas de Cu_3BiS_3 con altas transmitancias y buena calidad cristalográfica (determinada por la pendiente de la curva de transmitancia vs λ) se obtienen usando temperaturas de síntesis cercanas a 300°C y valores para el resto de parámetros como se indica en el recuadro de la Fig. 22.

- Las películas de Cu_3BiS_3 depositadas a temperaturas ≥350°C o a temperaturas ≤250°C, presentan transmitancias y pendientes significativamente más bajas que las depositadas a 300°C, indicando que tienen inferior calidad cristalográfica y que presentan centros de absorción dentro del gap, probablemente causados por defectos estructurales inducidos por inadecuada reacción química de los precursores.

- La longitud de onda de corte λ_c de la curva de transmitancia de la muestra depositada a 350 °C se desplaza significativamente hacia mayores valores de λ. El estudio de XRD mostró (ver sección 4.2) que el desplazamiento de λ_c en este tipo de muestras no es debido a cambio en la fase cristalográfica; por consiguiente una posible explicación del desplazamiento de λ_c, es dada por el hecho de que esta muestra es significativamente mas gruesa que las otras muestras de la Fig. 22 (ver tabla 6). Este resultado muestra también que la temperatura de síntesis afecta significativamente la rata de crecimiento de las películas de Cu_3BiS_3.

En la tabla 6 se presentan valores de espesor (medido con perfilometría) de muestras de Cu_3BiS_3 depositadas bajo diferentes valores de parámetros de síntesis.

Películas de Cu_3BiS_3	Parámetro	Espesor (nm) ± 20
Efecto de m_S [$m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})_{=0.43,\ Ts=300}$]	1.0 g	430
	1.5 g	480
	2.0 g	490
Efecto de $m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})$ [m_s=1.5 g, Ts=300 ºC]	0.43	452
	0.46	480
	0.49	567
Efecto de T_S (ºC) [$m_{Cu} / (m_{Cu} + m_{Bi})_{=0.46,\ m_{s=1.5g}}$]	250	970
	300	930
	350	1270

Tabla 6. Valores de espesor obtenidos para películas de Cu_3BiS_3 depositadas con diferentes parámetros de síntesis

ii) Películas delgadas de Bi_2S_3

Películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas por co-evaporación fueron también ópticamente caracterizadas a través de medidas de transmitancia espectral, para encontrar condiciones de síntesis que permita crecer este compuesto con características adecuadas para usarlo como capa buffer en celdas solares basadas en Cu_3BiS_3. En la figura 23-a se muestran curvas de transmitancia espectral correspondientes a películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas a temperaturas de sustrato variando entre 200 y 300 ºC. Los resultados muestran que para temperaturas de síntesis mayores 200ºC no se afecta significativamente la absorción; sin embargo se observa que la longitud de onda de corte de la transmitancia se desplaza hacia mayores valores de λ cuando la temperatura aumenta, indicando que la rata de crecimiento del Bi_2S_3 aumenta al aumentar la temperatura de síntesis. De otro lado, se observa que la curva de transmitancia de la muestra depositada a 250ºC no presenta máximos y mínimos de interferencia, probablemente debido a que esta muestra tiene un espesor tal que no da lugar a procesos de interferencia en el rango de longitudes de onda estudiado.

Como típicamente se usan espesores de capa buffer del orden de 50 - 100 nm, se desarrolló un procedimiento para determinar los parámetros que dan lugar a películas de Bi_2S_3 del espesor deseado; este consiste en depositar películas de Bi_2S_3 de diferentes espesores variando la masa evaporada de Bi, usando una masa de S igual a 4 veces la masa de Bi y temperatura de sustrato de 300°C. Posteriormente se construyó una gráfica de espesor (medido con perfilómetro) en función de la masa evaporada de Bi, la cual se utiliza como curva de calibración del espesor.

En las Fig. 23-b y 23-c se muestran espectros de transmitancia de películas de Bi_2S_3 de diferentes espesores y la curva de espesor en función de la masa de Bi, respectivamente.

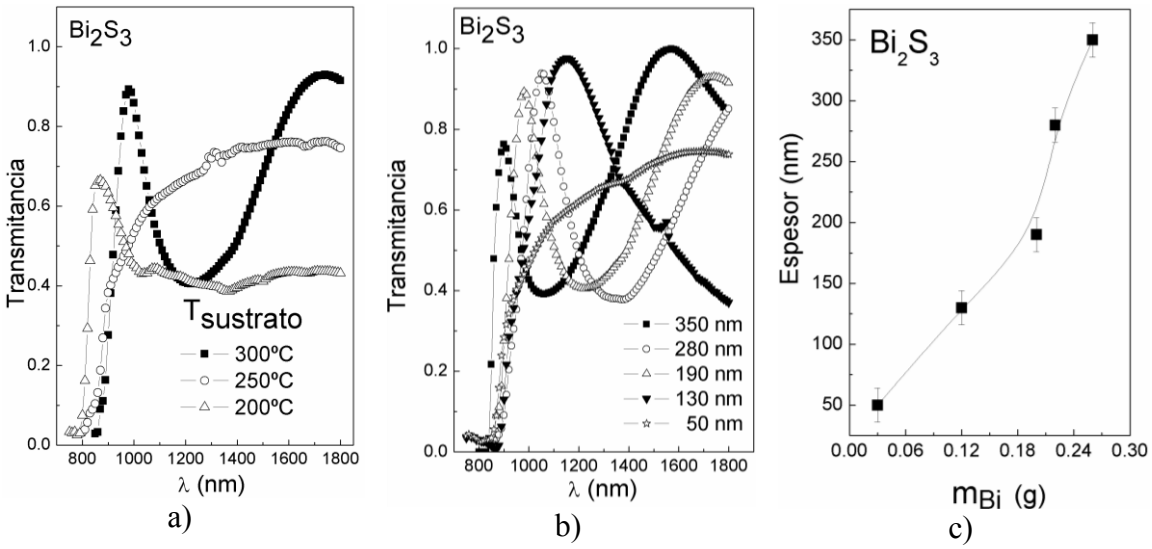


Figura 23. Transmitancia espectral de películas de Bi_2S_3 depositadas variando: a) temperatura de sustrato y b)espesor. c) Variación del espesor de las películas de Bi_2S_3 en función de la masa evaporada de Bi.

iii) Cálculo de las constantes ópticas

A partir de los espectros experimentales de transmitancia espectral, y basado en el procedimiento desarrollado por Swanepoel para películas delgadas amorfas [62], se desarrolló un procedimiento para calcular las constantes ópticas (índice de refracción *n*, coeficiente de absorción α y gap óptico E_g), de las películas delgadas policristalinas de Cu_3BiS_3 y de Bi_2S_3 [60]. Este procedimiento asume un sistema compuesto por una película delgada homogénea en espesor, con índice de refracción complejo η (η=**n**-*i***k**) depositada sobre un sustrato transparente de índice de refracción ***s*** y espesor mucho mayor que el de la película. La parte real n del índice de refracción determina la velocidad con que la radiación se propaga en el material y el factor **k** (llamado coeficiente de extinción) es expresado en términos del coeficiente de absorción (α), mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \qquad (5)$$

El procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas incluye los siguientes procesos:

i) Obtención de la curva experimental de transmitancia espectral que tenga claramente máximos y mínimos de interferencia.

ii) Obtención de los valores de los máximos y mínimos de transmitancia por interpolación y los correspondientes valores de longitud de onda.

iii) Cálculo del índice de refracción en la región de alta y media transmitancia (donde aparecen máximos y mínimos de interferencia) usando expresiones desarrolladas por Swanepoel [62] y del índice de refracción en la región de absorción fuerte usando la ecuación de Cauchy.

iv) Determinación del espesor de la película delgada usando un método gráfico [60]

v) Cálculo del coeficiente de absorción mediante solución numérica de la ecuación: $T_{exp} - T_{Teor} = 0$, usando el método de Newton-Raphson. Donde T_{exp} es la transmitancia obtenida experimentalmente y T_{Teor} es la transmitancia obtenida teóricamente usando una expresión desarrollada por Swanepoel.

vi) Finalmente se obtiene el gap óptico E_g, usando la expresión $(\alpha h\upsilon)^2 = A(E_g - h\upsilon)$ que es válida para semiconductores de gap directo como los que se estudiaron en este trabajo.
En el Anexo C se dan detalles del método usado para el cálculo de las constantes ópticas, adicionalmente, es importante resaltar que todas las mediciones realizadas se encuentran en un margen de error del 6%.

El diagrama de flujo mostrado en la figura 24 resume el método usado en este trabajo para el cálculo de las constantes ópticas.

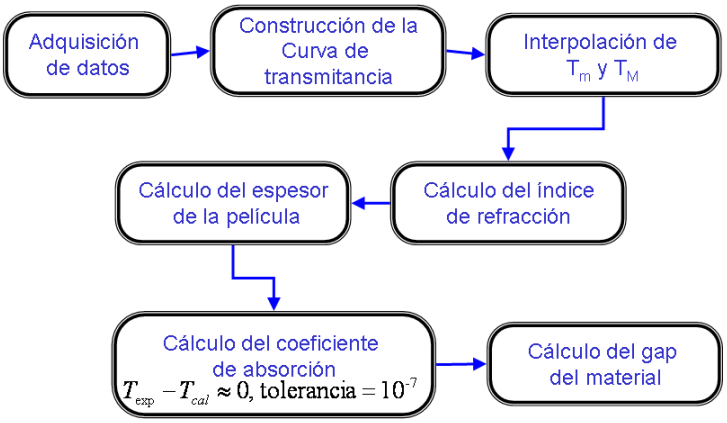


Figura 24. Diagrama de flujo donde se resume el procedimiento desarrollado para el calculo de las constantes ópticas

En las figuras 25 y 26 se comparan los espectros experimentales de transmitancia de las películas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 con los simulados teóricamente, adicionalmente se presentan las curvas de n vs λ, α vs λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs hν.

a) Cu_3BiS_3

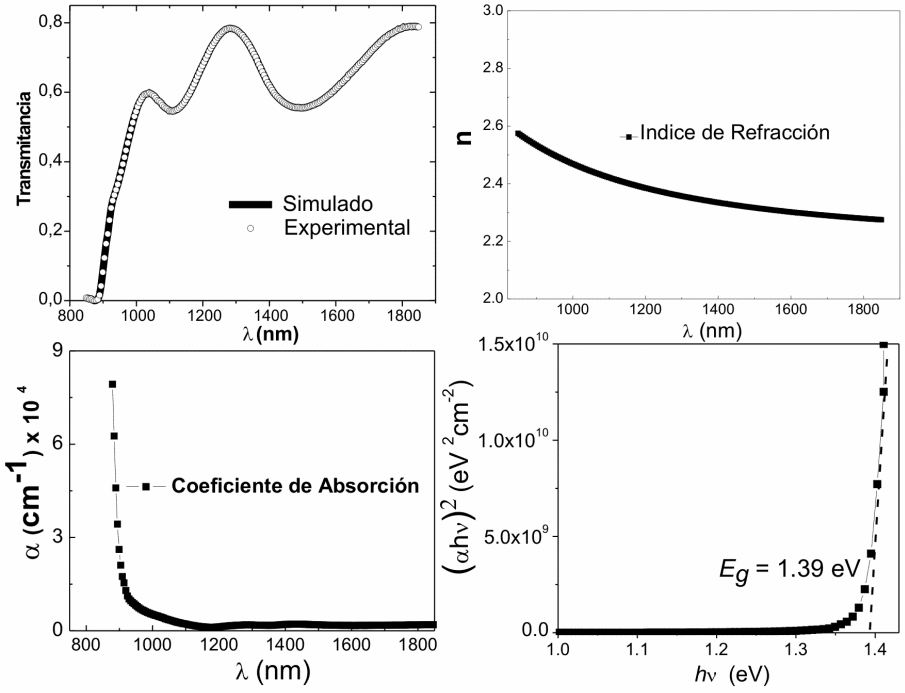


Figura 25 Comparación del espectro experimental de transmitancia de una película delgada de Cu_3BiS_3 con el simulado teóricamente. Se presentan adicionalmente las curvas de n vs λ, α vs λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs hν obtenidas a partir del espectro de transmitancia

b) **Bi_2S_3**

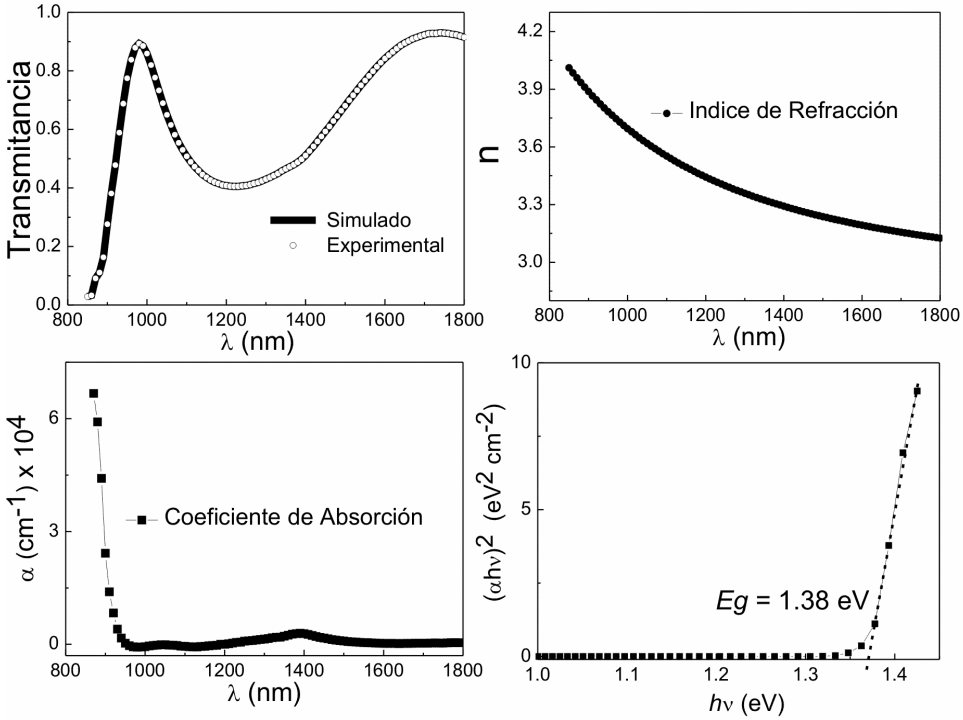


Figura 26 Comparación del espectro experimental de transmitancia de una película delgada de Bi_2S_3 con el simulado teóricamente. Se presentan las curvas de n vs λ, α vs λ y $(\alpha h\nu)^2$ vs hν obtenidas a partir del espectro de transmitancia

A partir de los resultados mostrados en las figuras 25 y 26, se pueden destacar los siguientes hechos:

- En el rango estudiado, el índice de refracción de las películas de Cu_3BiS_3 varía entre 2.3 y 2.6; valores similares no han sido reportados en la literatura, para películas de Cu_3BiS_3 depositadas por co-evaporación. Por otro lado, se encontró que el índice de refracción de las películas de Bi_2S_3 es significativamente mayor que el de las películas de Cu_3BiS_3. Este comportamiento puede ser atribuido a que las películas de Bi_2S_3 generalmente presentan una conductividad eléctrica mayor que las películas de Cu_3BiS_3, teniendo en cuenta que el índice de refracción puede ser expresado mediante la relación $n=4\pi\sigma/c\alpha$.

a. Las curvas de n vs λ para películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3, ajustan muy bien con la expresión polinomial de la forma $n=A+B/\lambda^2$ (ecuación de Cauchy), indicando que, en el rango de longitudes de onda estudiado, las películas delgadas presentan dispersión normal.

b. El coeficiente de absorción para las de películas delgadas de Cu_3BiS_3 es mayor a 10^4 cm^{-1}, indicando que estas películas son adecuadas para ser usadas como capa absorbente en celdas solares de película delgada. Sin embargo, como las muestras de Bi_2S_3, tienen un alto coeficiente de absorción (~ 10^4 cm^{-1}), es necesario que el espesor de estas sea muy pequeño (inferior a 100 nm), para garantizar que no haya una significativa absorción de radiación

c. El comportamiento lineal de las graficas $(\alpha h\nu)^2$ vs hν indica que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 tienen brecha de energía prohibida directa. Usando la relación $\alpha^2= A(Eg-h\nu)$, la cual es válida para este tipo de materiales, se encontró que para el Cu_3BiS_3 el E_g =1.39 ± 0.02 eV y para Bi_2S_3 el E_g =1.38 ± 0.02 eV, valores similares han sido reportados en la literatura [**63**].

4.4 Propiedades Eléctricas

4.4.1 Películas delgadas de Cu_3BiS_3

Actualmente existe en la literatura muy poca información sobre las propiedades de transporte eléctrico del Cu_3BiS_3; por esta razón consideramos conveniente incluir en este trabajo una sección dedicada al estudio de las propiedades eléctricas de este compuesto. Este estudio se realizó a través de medidas de conductividad eléctrica y de voltaje Hall en función de la temperatura.

Previo a las medidas de conductividad y voltaje Hall, se realizaron medidas de la característica I-V del sistema metal/ Cu_3BiS_3 con el propósito de encontrar un metal que formara contacto óhmico con las películas de Cu_3BiS_3. Para este estudio se ensayaron contactos eléctricos de Ag y Al, depositados con configuración coplanar por sputtering DC de magnetrón a traves de una mascara de forma rectangular. El detalle de la mascara para delimitar los contactos se muestra en la figura 27.

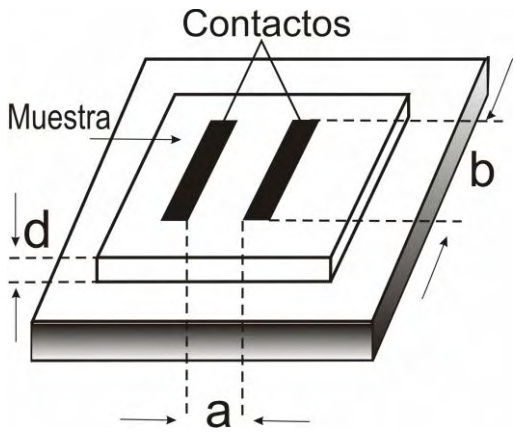


Figura 27. Diagrama de bandas de energía del sistema Al/ Cu_3BiS_3/Ag, mostrando el carácter óhmico del contacto de Al y la barrera Schottky del contacto Ag

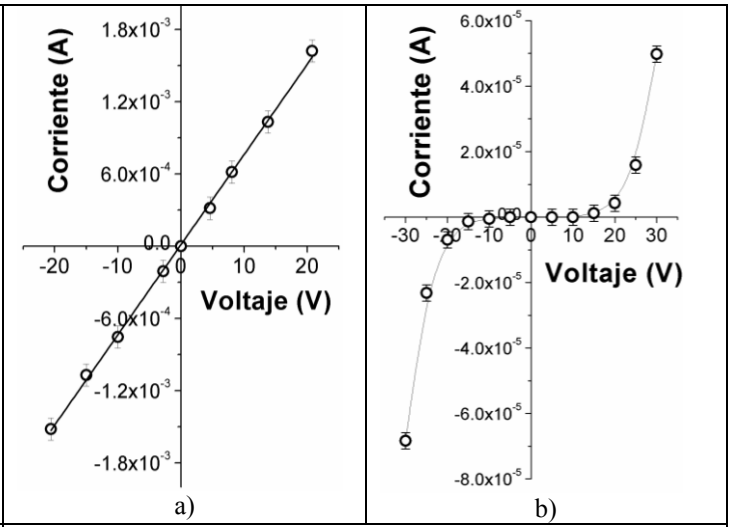


Figura 28. Característica I-V del sistema Metal/Cu_3BiS_3, obtenida usando contactos de: a) Aluminio y b) Plata

La figura 28 muestra curvas de Corriente -Voltaje (característica *I-V*) del sistema Metal/ Cu_3BiS_3 obtenidas usando contactos eléctricos de aluminio y plata. Se observa que el contacto de *Al* da lugar a una curva I vs V que varía linealmente, indicando que el Al forma contacto óhmico con el Cu_3BiS_3, mientras que la curva I-V obtenida usando contactos de Ag tiene un comportamiento no lineal, que puede ser atribuido a la formación de una barrera Schottky [64]. La Fig. 29 muestra esquemáticamente un diagrama de bandas de energía donde se observa el carácter óhmico del sistema Al/ Cu_3BiS_3 y la barrera Schottky del contacto Ag/Cu_3BiS_3.

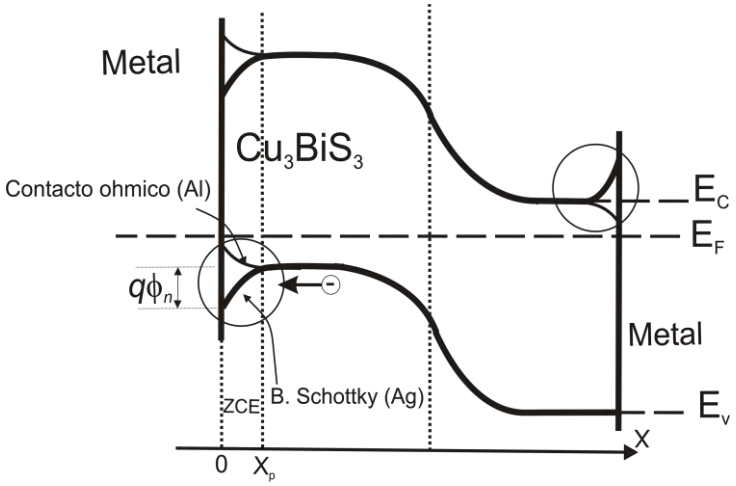


Figura 29. Diagrama de bandas de energía del sistema Al/ Cu_3BiS_3/Ag, mostrando el carácter óhmico del contacto de Al y la barrera Schottky del contacto Ag

Asumiendo que el mecanismo de transporte predominante en el sistema Ag/Cu_3BiS_3 es el de emisión termoiónica, la curva I vs V es descrita a través de la relación [25]

$$I = ART^2 \exp\left(-\frac{q\phi_n}{k_B T}\right)\left[\exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right)-1\right] \qquad (6)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, q la carga electrónica, η el factor de díodo, A es el área media de los contactos, R la constante de Richarson y ϕ_n la altura de la barrera Schottky.

Utilizando la relación $m^*_{eff} / m = 0.11$, se encontró que la altura de la barrera schottky formada $q\phi_{eff}$ es 0.49 eV.

i) Estudio de mecanismos de transporte eléctrico a través de medidas de conductividad eléctrica y voltaje Hall en función de la temperatura.

Las medidas de termovoltaje fueron realizadas con un sistema simple como el mostrado en la figura 30. Inicialmente se genera un gradiente de temperatura en dos puntos T_1 y T_2 de la muestra mediante dos sondas, una de las cuales se calienta haciendo pasar una corriente a través de una resistencia tipo thermocoax enrollada en forma de espiral sobre la sonda. En el punto de la muestra que está a mayor temperatura se genera una densidad de portadores mayor que en el punto de menor temperatura, dando lugar a un movimiento de portadores de la región de mayor temperatura hacia la de menor temperatura por difusión, lo cual a su vez da lugar a una diferencia de potencial, cuyo signo depende del tipo de portadores de la muestra. Si la muestra es tipo p (conducción por huecos) y $T_1>T_2$, entonces el voltaje V_1 en el punto 1 es menor que el voltaje V_2 en el punto 2 ($V_1<V_2$). Si la muestra es tipo n y $T_1>T_2$, entonces $V_1>V_2$.

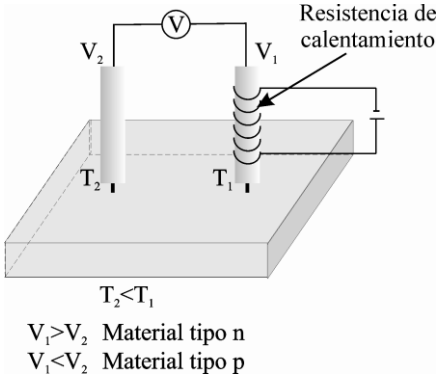
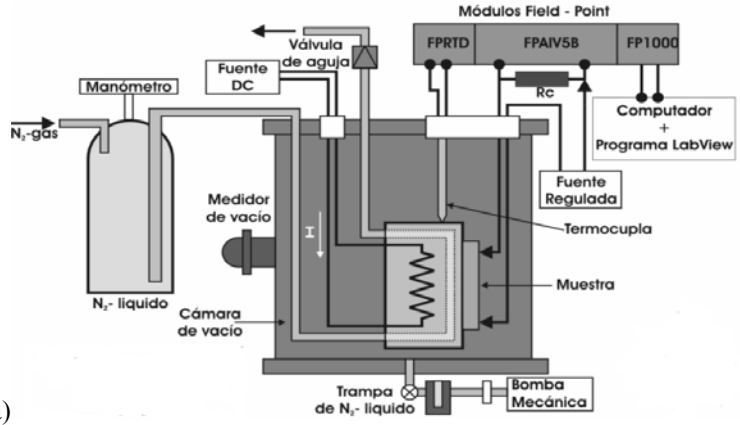


Figura 30. Sistema usado para determinar el tipo de conductividad de materiales semiconductores a través de medidas de termo-voltaje.

Las medidas de conductividad eléctrica y de voltaje Hall de las muestras de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3, se realizaron usando Al como contacto eléctrico. La Fig. 31 muestra un esquema de los sistemas usados para realizar medidas de conductividad eléctrica y voltaje Hall en función de la temperatura (en un rango de 90 a 500 K)

a)



b)

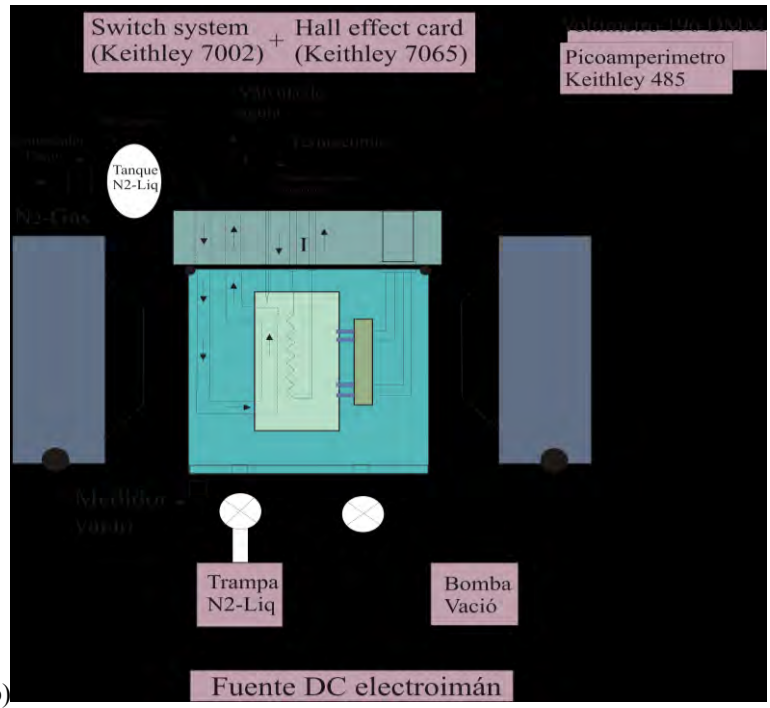


Figura 31 Esquema típico utilizado para realizar medidas de a) Conductividad y b) Voltaje Hall en función de la temperatura

El sistema de medida de la conductividad eléctrica está conformado por: Cámara con sistema de prevacío, sistema de calentamiento y enfriamiento de la muestra y sistema de medición de voltaje y corriente con adquisición automática de datos a través de un instrumento virtual desarrollado usando como software el paquete LabView y como hardware un módulo FP1000 de la National Instruments.

El sistema de medida de voltaje Hall está constituido por: Cámara con sistema de prevacío, sistema de calentamiento y enfriamiento de la muestra y sistema de medición de voltaje Hall conformado a su vez por una tarjeta Hall modelo 7065 y un sistema de conmutación (Switch System) modelo 7001 de la firma Keithley. El sistema de medición de voltaje Hall se describe en detalle en las ref. [**54**,**65**].

De las medidas de voltaje Hall y de la conductividad eléctrica se calcula la concentración de portadores y la movilidad siguiendo un procedimiento experimental desarrollado por la firma Keithley, el cual se basa en el método de Van Der Pauw y la norma ASTM F 76. En la ref [**66**] se describe en detalle dicho procedimiento.

La Fig. 32 muestra curvas de conductividad eléctrica (σ) en función de la temperatura, realizadas a películas delgadas de Cu_3BiS_3, depositadas con una relación de masas $x=m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ que varia entre 0.43 y 0.49, respectivamente.

Se observa que la conductividad eléctrica aumenta con el incremento de la temperatura, indicando un comportamiento típico de materiales semiconductores. Estas presentan dos pendientes marcadamente diferentes, indicando que la conductividad es afectada por dos mecanismos de transporte distintos, los cuales predominan en diferentes rangos de temperatura.

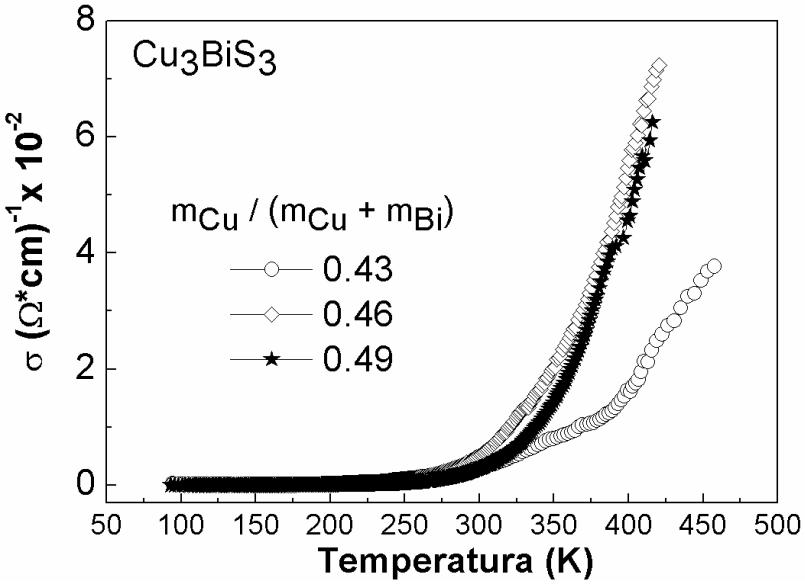


Figura 32. Curvas de σ vs T realizadas a películas delgadas de Cu_3BiS_3 con relación de masas correspondientes a x=0.43, x=0.46 y x= 0.49

Para analizar los resultados de σ vs T se asumió que la conductividad eléctrica σ está dada por la relación:

$$\mu(T) = \mu_0 e^{-\frac{q\phi_b}{KT}} \qquad (7)$$

donde ϕ_b es la altura de la barrera de potencial que tienen que atravesar los portadores, cuando se mueven a través de las fronteras de grano en materiales policristalinos y μ_0, la

movilidad de los portadores dentro de los granos, el cual depende de los mecanismos de dispersión y está dado por:

$$\mu = \frac{q\tau(T)}{m^*} \qquad (8)$$

donde τ es el tiempo medio de relajación de los portadores (huecos) que depende de los mecanismos de transporte dominantes y m^* la masa efectiva de los portadores.

Los mecanismos de dispersión más importantes que afectan a la movilidad y por consiguiente el transporte eléctrico en materiales semiconductores se resumen en la tabla 7 [67]:

Tipo de Dispersión	Relación matemática para μ(T)
Por impurezas ionizadas	$\mu_I(T) = \frac{A}{N_I m^{*1/2}} T^{3/2}$, $A = \frac{8\sqrt{2}\varepsilon^2 K^{3/2} T^{3/2}}{\pi^{3/2} Z^2 e^4 \ln\left[1 + \left\{\frac{3\varepsilon KT}{Ze^2 N_I^{1/3}}\right\}\right]}$
Impurezas Neutrales	$\mu_A = \frac{e^2 m^*}{20\varepsilon\hbar^3} \frac{1}{N_A}$
Dislocaciones	$\mu_D(T) = \frac{B}{m^{*1/2} N_D} T^{-1/2}$, $B = \frac{e}{2^{3/2}\pi^{1/2} R}$
Oscilaciones acústicas en la red. (fonones)	$\mu(T) = \frac{4e}{3\sqrt{\pi}} \frac{\tau_0}{k^{1/2} m^{*5/2}} T^{-3/2}$ donde $\tau_0 = \frac{9\pi}{4\sqrt{2}} \frac{\hbar^4 M v_{son}^2}{C^2 a^3 k}$
Oscilaciones acústicas en la red. (fonones ópticos)	$\mu_{óp}(T) = \frac{D}{m^{*3/2}} e^{\frac{\hbar\omega_0}{KT}}$,siendo $D = \frac{3\sqrt{2} M a^3 (\hbar\omega_0)^{3/2}}{4\pi Z^2 e^3}$

Tabla 7. Mecanismos de dispersión que típicamente afectan el transporte eléctrico en semiconductores.

Varios mecanismos pueden afectar simultáneamente el transporte eléctrico, sin embargo cada uno de ellos puede dominar sobre los demás en rangos de temperatura determinados. Por lo general, a bajas temperaturas los mecanismos de dispersión dominantes son los que resultan de interacción de portadores con impurezas neutrales y dislocaciones; al incrementar la temperatura, la interacción con impurezas ionizadas domina el transporte y en altas temperaturas, el mecanismo dominante es dispersión por fonones.

Los mecanismos de dispersión descritos arriba afectan generalmente el transporte a través de estados extendidos de las bandas; sin embargo, en materiales amorfos el transporte eléctrico ocurre a través de estados localizados. E.A. Davis y N.F. Mott desarrollaron un modelo que describe bastante bien el transporte vía estados localizados [68]. Este modelo de transporte eléctrico puede ser en ocasiones extendido a semiconductores policristalinos dopados [69,70]. Mott establece que las fluctuaciones en el potencial causadas por el desorden configuracional que presentan los materiales amorfos, dan lugar a la formación de estados localizados en colas de bandas que se extienden por encima y por debajo de las bandas tal como lo ilustra la figura 33. Mott y Davis proponen además la existencia de una banda de niveles compensados cerca de la mitad del gap, originada por los defectos de la red asociados a enlaces incompletos (dangling bonds), vacancias, etc

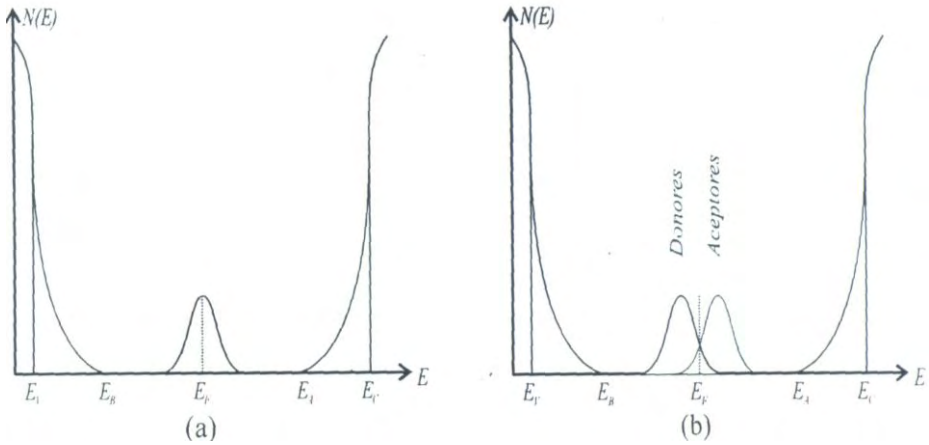


Figura 33. a) Densidad de estados en función de la energía, mostrando los estados localizados en colas de bandas . y la banda de niveles compensados cerca de la mitad del gap. (b) modificación del modelo de Davis-Mott.

De acuerdo a este modelo, pueden existir tres procesos de conducción en semiconductores amorfos, que pueden dominar en diferentes rangos de temperatura. A temperaturas muy bajas la conducción puede ocurrir por tunelamiento asistido térmicamente entre estados localizados cerca del nivel de Fermi. A temperaturas mayores los portadores son excitados dentro de estados localizados de las colas de bandas; los portadores en esos estados localizados pueden tomar parte en el transporte de carga eléctrica únicamente por "*hopping*" o saltos. Los portadores en altas temperaturas pueden ser excitados a estados extendidos.

Si el transporte es dominado por movimiento de portadores (huecos) excitados a estados extendidos, la conductividad está dada por [71]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-(E_F - E_V)/kT\right] \qquad (9)$$

donde $E_{V/F}$ son valores de energía asociados al borde superior de la banda de valencia y al nivel de Fermi, respectivamente, σ_0 es un factor preexponencial y k la constante de Boltzmann.

Si la conductividad es dominada por transporte en estados localizados, los portadores pueden moverse entre estos estados vía procesos túnel asistido por fonones (*phonon-assisted tunneling process)* conocido como "Variable Range Hopping". Este transporte es análogo al de conducción por impurezas observado en semiconductores altamente dopados y compensados. Para este proceso de transporte se asume que un electrón es dispersado por fonones, desde un estado localizado a otro con una probabilidad P dada por la estadística de Boltzmann. En este caso la conductividad en dependencia de la temperatura está dada por [71]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T^{1/4}}\right), \quad \text{donde } T_0 = \frac{C^4 \alpha^3}{k\, N(E_F)} \qquad (10)$$

donde C es un numero entre 1.84-2.28 [72], N(E) es la densidad de estados localizados, α es la extensión espacial de la función de onda asociada con el estado localizado y k es

la constante de Boltzmann. T_0 puede ser obtenido experimentalmente a partir del grafico de ln σ vs $T^{-1/4}$.

El análisis de los resultados correspondientes a las medidas de σ vs T, reveló que en el rango de altas temperaturas (T>250 K) la conductividad es predominantemente afectada por transporte de portadores en estados extendidos de la banda de conducción (ver Ec. 9), mientras que en el rango de bajas temperaturas (T<250 K), los resultados se pueden explicar asumiendo que el mecanismo de transporte eléctrico dominante es el denominado "Variable Range Hopping" (VRH) (ver Ec. 10), donde el transporte ocurre a través de estados localizados. La figura 34 muestra curvas de Log σ vs *1000/T*, donde se observa que en la región de altas temperaturas, estas presentan un comportamiento lineal, indicando que efectivamente el transporte es vía estados extendidos. Los valores de la energía de activación E_a calculados de la pendiente de la curva Log σ vs *1000/T* para muestras de Cu_3BiS_3 con una relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$ de 0.43, 0.46 y 0.49 son 0.17, 0.21 y 0.28 eV, respectivamente. El incremento del valor de E_a con el incremento del contenido de Cu en las muestras, podría estar relacionado con un corrimiento de las colas hacia el borde de las bandas, el cual es inducido por mecanismos que desconocemos aún, o con un corrimiento del nivel de Fermi hacia menores valores de energía debido a generación de impurezas donoras que compensan la conductividad p, las cuales son originadas por algún tipo de defecto nativo producido por exceso de Cu en el material.

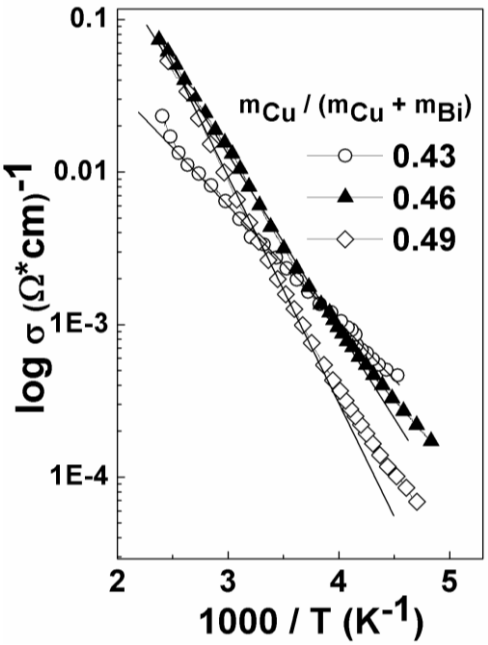


Figura 34. Curvas de Log σ vs 1000/T realizadas a películas de Cu_3BiS_3 con diferente contenido de Cu

Con el fin de confirmar si a bajas temperaturas (menores de 250 K) el mecanismo de transporte dominante corresponde al VRH, se realizo una grafica de Log σ vs $T^{-1/4}$ usando los valores de σ obtenidos experimentalmente. El comportamiento lineal (ver figura 35) indica que este podría ser el mecanismo de transporte dominante en el rango de bajas temperaturas para todas las películas de Cu_3BiS_3 estudiadas.

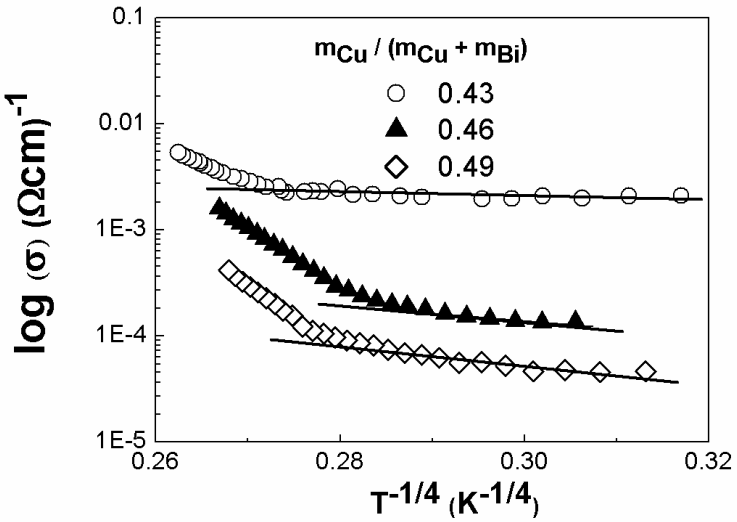


Figura 35. Curvas de log σ vs $T^{-1/4}$ indicando que en el rango de bajas temperaturas el transporte eléctrico es dominado por el mecanismo VRH

ii) Cálculo de parámetros Hopping

Basados en el formalismo clásico de la teoría de percolación se calcularon los parámetros de *hopping* (rango hopping R y energía de activación *hopping* W*)* que soportan el modelo VHR, usando un modelo denominado "Modelo Difusional" [73], que tiene en cuenta por un lado, la relación entre el coeficiente de difusión y la probabilidad de *hopping*, y por otro lado, la relación de Einstein entre la movilidad y el coeficiente de difusión y la conductividad. Este modelo considera que el portador *hopping* es difusivo con un coeficiente de difusión dado por:

$$D_{hop} = \frac{1}{6} R^2 p_{hop} \qquad (11)$$

donde R es el rango o distancia *hopping* promedio y P_{hop} es la probabilidad de transición *hopping* entre dos estados separados una distancia R. Esta probabilidad está definida como [72]

$$p_{hop} = \nu_{ph} \exp(-2\alpha R - W/kT) \qquad (12)$$

donde ν_{ph} es la frecuencia del fonon asociada con los procesos *hopping*, exp(-2αR) es el factor de *tunneling* determinado por el sobrelapamiento de las funciones de onda, exp(-W/kT) es el factor de Boltzmann que relaciona la energía W entre los estados inicial y final de los procesos *hopping* y α es la longitud de la localización.

Suponiendo que densidad de estados de defecto (DOS) es constante dentro de algunos *kT* cerca del nivel de Fermi y la energía de Fermi permanece en el rango de los estados *hopping,* se tiene que para el caso tridimensional, el numero de estados por unidad de volumen y energía (N_F) separados por una distancia *hopping* R, son relacionados con la diferencia de energía entre estados, dado por

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N_F} \qquad (13)$$

La anterior expresión es conocida como la energía de activación *hopping* la cual es uno de los parámetros más importantes del VHR. A su vez, reemplazando el valor obtenido para W en la Ec. 12, esta llega a ser solamente función de R; de modo que la distancia de salto *hopping* se encuentra minimizando el exponente como función de R [71]

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha N_F kT} \right]^{\frac{1}{4}} \qquad (14)$$

La conductividad puede ser obtenida a través de la relación de Einstein, la cual en forma general ha sido reportada como [**71,74**]

$$\sigma_{dk} = e^2 D_{hop} N_F \qquad (15)$$

donde *e* es la carga del electrón, D_{hop} es el coeficiente de difusión *hopping* y N_F es la densidad de estados cerca al nivel de Fermi. Combinando las Ecs. 11 y 15 se encuentra una expresión para la conductividad en oscuro dada por:

$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 R^2 N_F \nu_{ph} \exp\left[-\left(\frac{\left(18.1\alpha^3 / N_F k\right)}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \qquad (16)$$

La Ec. 16 es equivalente a la ecuación de Mott (Ec. 10), donde:

$$\sigma_0^* = \frac{1}{6} e^2 R^2 N_F \nu_{ph} \quad \text{y} \quad T_0 = \frac{18.1\alpha^3}{N_F k} \qquad (17)$$

A través de este Modelo Difusional se pueden calcular los parámetros *hopping* combinando la Ec. 10 en la Ec. 13, y la Ec. 10 en la Ec. 14 se pueden reescribir los correspondientes valores de R y W para el Modelo Difusional dados por

$$W^* = \frac{A}{C^4} k_B (T_0 T^3)^{1/4} \qquad (18)$$

$$R^* = \frac{B}{C} T_0^{1/4} T^{-1/4} \left(\frac{1}{\alpha} \right) \qquad (19)$$

donde A = (128/9π) y B = $(9/8\pi)^{1/4}$. Por lo tanto, aplicando la teoría de percolación y el Modelo Difusional se encontraron estos parámetros para muestras de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3. Estos resultados son presentados en la figura 36 y en la tabla 8.

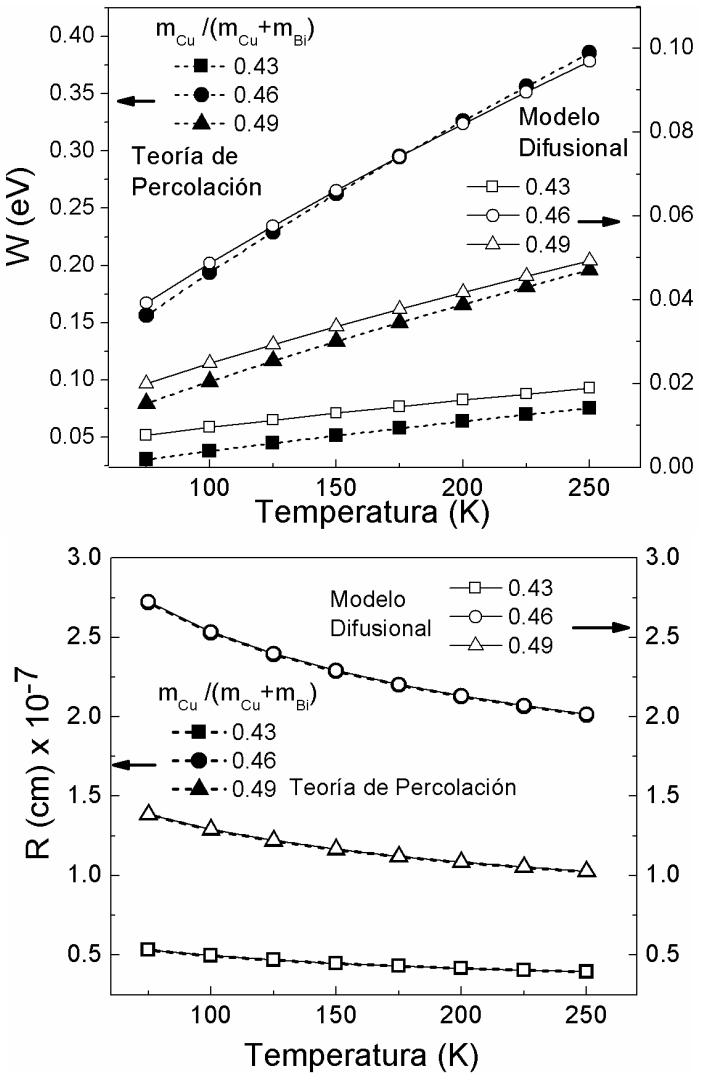


Figura 36. Variación de los parámetros *hopping* R y W en función de la temperatura para películas delgadas de Cu_3BiS_3 con diferentes contenidos de Cu. Cálculos realizados usando la Teoría de percolación y Modelo Difusional

		T. Percolación		M. Difusional	
Relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$	**T_0 (K)**	**R (cm)**	**W (eV)**	**R (cm)**	**W (eV)**
0.43	3.7×10^4	4.47×10^{-8}	0.05145	4.48×10^{-8}	0.01293
0.46	2.56×10^7	2.29×10^{-7}	0.26283	2.29×10^{-7}	0.06607
0.49	1.71×10^6	1.16×10^{-7}	0.13373	1.17×10^{-7}	0.03362

Tabla 8. Valores de los parámetros *hopping* obtenidos a partir de las Ecs. 17 y 18 (*T. Percolación*) y Ecs. 28 y 29 (*Modelo Difusional*); cálculos realizados a T= 150 K

Los resultados de la figura 36 muestran que los valores de R aumentan al disminuir la temperatura mientras ocurre lo contrario con la energía de activación *hopping*. Este hecho caracteriza el mecanismo de VHR, donde los portadores tenderían a realizar saltos a más grandes distancias, para encontrar sitios energéticamente mas cerca que sus vecinos cercanos. Adicionalmente, los valores de R calculados por el modelo difusional resultaron ser iguales a los obtenidos por medio de la teoría de precolación; sin embargo, la energía de activación *hopping* W calculada a partir de la teoría de percolación es notoriamente mayor que la obtenida por el modelo difusional. Esto confirma que el

modelo difusional propuesto inicialmente para el Si, es valido para otro tipos de materiales semiconductores.

iii) Cálculo de la concentración de portadores

Con el objeto de profundizar en el estudio de las propiedades de transporte eléctrico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3, se determinó la concentración p y la movilidad μ de portadores de carga, a partir de medidas de la conductividad eléctrica y coeficiente Hall en función de la temperatura. En la figura 37 se presentan curvas de p vs T y de μ vs T correspondientes a películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación $m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$.

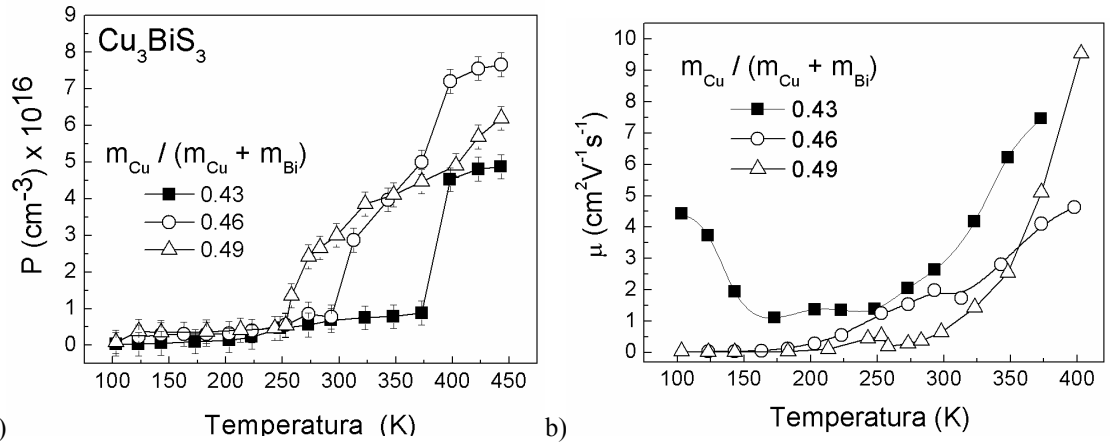


Figura 37. Variacion de a) concentración de huecos *p* y b) movilidad Hall en función de la temperatura en muestras de Cu_3BiS_3 con diferente contenido de Cu.

De los resultados mostrados en la figura 37 se destacan los siguientes hechos:

- Un aumento significativo de la concentración *p* de portadores se observa a temperaturas mayores que 250 K, al parecer causado por excitación térmica de electrones desde estados extendidos en la banda de valencia hacia estados aceptores dentro del gap, generando por consiguiente un aumento de la densidad de impurezas aceptoras ionizadas negativamente.
- El incremento pronunciado de la conductividad de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 observado a temperaturas mayores que 250 K, es causado básicamente por un incremento de la concentración de portadores en este rango de temperaturas.
- Las muestras de Cu_3BiS_3 presentan movilidades bajas, probablemente debido a que las muestras depositadas por co-evaporación presentan una alta densidad de defectos nativos y de impurezas ionizadas que afectan la movilidad. De otro lado, se observa que al aumentar la temperatura la movilidad aumenta, siendo este incremento muy pronunciado a temperaturas mayores que 250 K, (especialmente en muestras con una relación de masas de 0.46 y 0.49). Este comportamiento puede ser explicado asumiendo que al aumentar la temperatura una mayor cantidad de portadores son excitados desde estados en colas de banda hacia estados en una región de la banda de valencia de menor masa efectiva (se vuelven mas livianos). Otra posible explicación de este comportamiento, sería asumiendo que al aumentar la temperatura , portadores en estados de frontera de grano son excitados a la banda de valencia induciendo con esto una disminución de la altura de la barrera de frontera de grano Φ_b
- La movilidad de la muestra con relación de masas de 0.43 presenta un comportamiento diferente en la región de bajas temperaturas (T<150 K), el cual podría ser causado por una disminución en la probabilidad de que los portadores se

desplacen de un estado localizado a otro vía túnel, causado por un mecanismo aun desconocido.

4.4.2 Películas delgadas de Bi_2S_3

Por otro lado, también se analizó una muestra típica de Bi_2S_3 (espesor ~ 800 nm), con el fin de determinar cuales son los posibles mecanismos de transporte. Los resultados revelaron que el igual que el Cu_3BiS_3, el Bi_2S_3 crecido por co-evaporación presenta dos diferentes mecanismos de transporte. En la región de altas temperaturas (>300 ºC, ver figura 38-a), se encontró que el mecanismo dominante es por estados extendidos en las colas de bandas, mientras que en la región de bajas temperaturas el transporte es dominado por VRH (ver figura 38-b). Adicionalmente se encontró que la energía de activación para este tipo de muestras es de 55 meV; a su vez, se determinaron los valores de los parámetros *hopping* W y R a través de la teoría de percolación, los cuales son presentados en la figura 38-c.

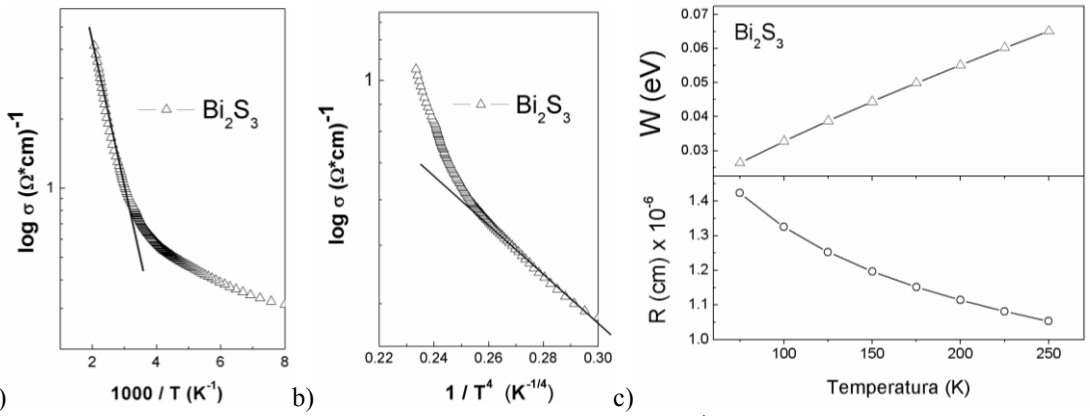


Figura 38. a) Curva de log σ vs 1000/T, b) curva de log σ vs $1/T^4$ y c) parámetros *hopping* de películas delgadas de Bi_2S_3.

Adicionalmente, se realizaron medidas de termopotencia en muestras de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 con el fin de establecer el tipo de conductividad. Los resultados revelaron que para el Bi_2S_3 las muestras presentan conductividad tipo *n*, mientras que para el Cu_3BiS_3 se evidencia la existencia de una conductividad tipo *p*.

4.5 Propiedades Morfológicas

i) Análisis SEM de películas delgadas de Cu_3BiS_3

La influencia de la relación de masas m_{Cu} / (m_{Cu}+m_{Bi}) sobre la morfología de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fue estudiado a través de medidas con microscopía electrónica SEM (Scanning Electron Microscopy) y microscopía AFM (atomic force microscopy). La figura 39 muestra imágenes SEM, que corresponden a muestras de Cu_3BiS_3 depositadas con relaciones de masa m_{Cu} / (m_{Cu}+m_{Bi}) = 0.43, 0.46 y 0.49, respectivamente.

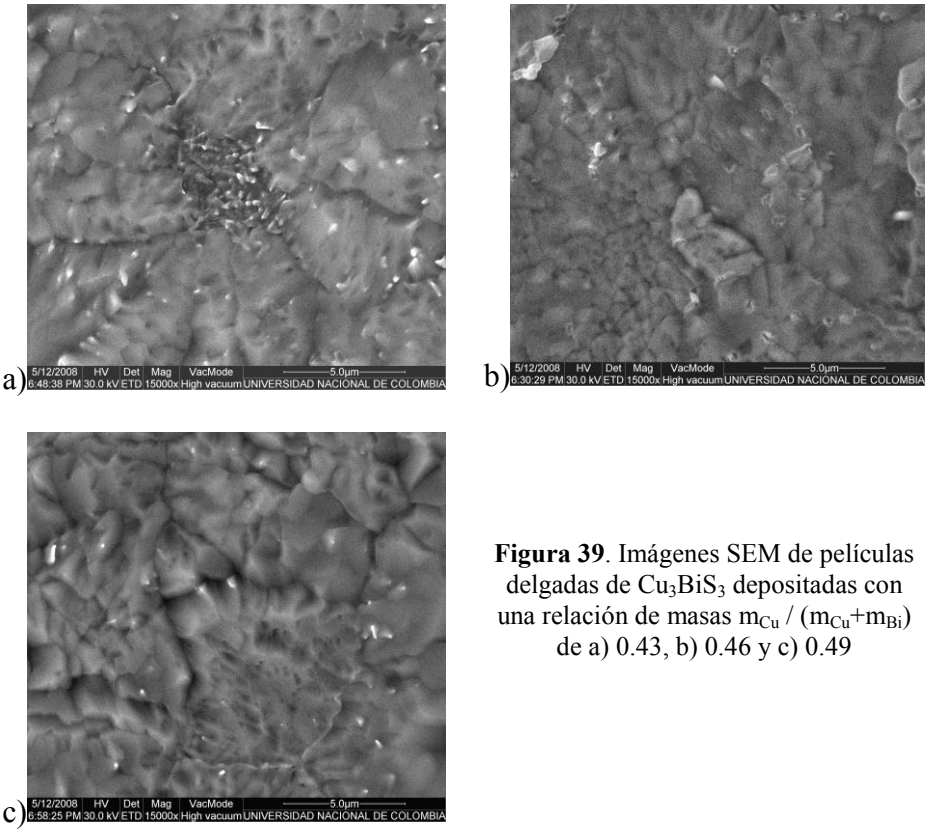


Figura 39. Imágenes SEM de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con una relación de masas $m_{Cu} / (m_{Cu}+m_{Bi})$ de a) 0.43, b) 0.46 y c) 0.49

En las imágenes SEM se puede observar la formación de una subestructura constituida por granos mucho más pequeños (del orden de los nanómetros) que crecen preferencialmente en la región intergrano. Adicionalmente, en muestras con baja concentración de Cu (como la crecidas con $m_{Cu} / (m_{Cu}+m_{Bi}) = 0.43$), se observa la formación de fracturas en la región superficial, resultados similares han sido reportados en la literatura [**25**].

ii) Análisis AFM de películas delgadas de Cu_3BiS_3

Con el objeto de profundizar en el estudio de las propiedades morfológicas de películas delgadas de Cu_3BiS_3, se realizaron medidas focalizadas (< 5 µm) de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y de Microscopia de Fuerza por Sonda Kelvin (KPFM- Kelvin Probe Force Microscopy), operando el microscopio en el modo de no contacto (NC-AFM). Las imágenes de AFM permitieron obtener información de los parámetros morfológicos de interés (tamaño de grano y rugosidad).

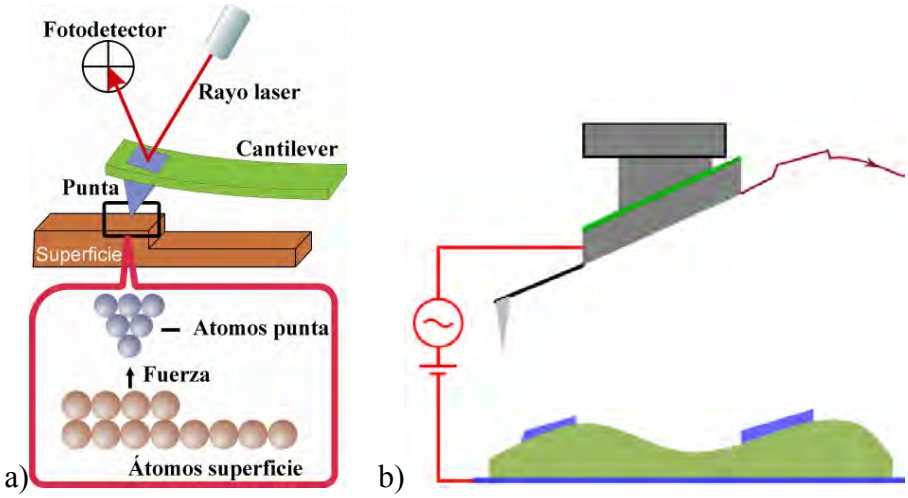
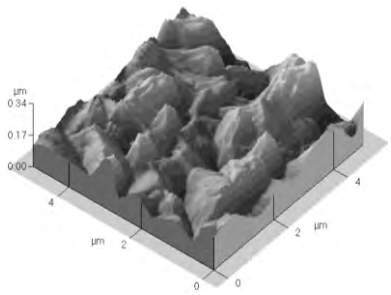


Figura 40. Configuración básica de funcionamiento del a) AFM y b) KPFM [75]

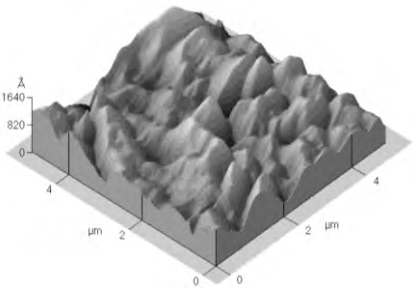
En el estudio con AFM, la superficie de la muestra es barrida por una punta aguda "tip" (<100 Å de diámetro), ensamblada sobre una viga elástica denominada "cantilever". La fuerza entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra dan lugar a una deflexión del cantilever. Las fuerzas que contribuyen típicamente a la deflexión del cantilever están comúnmente asociadas con fuerzas de interacción interatómica llamadas Fuerzas de van der Waals. La deflexión del cantilever es medida haciendo incidir un haz de luz proveniente de un láser, el cual es enfocado en el cantilever que la refleja hacia un fotodetector. De esta forma es posible generar una imagen de la topografía de la superficie del material. Esta imagen puede ser analizada con un software especializado proporcionado por el fabricante (PSI ProScan Image Processing), y de esta forma tener información de la morfología de la superficie y de los parámetros morfológicos (tamaño de grano, rugosidad, fronteras de grano). En la figura 40 se presenta un esquema del funcionamiento básico del microscopio AFM y KPFM [76,77]

En la figura 41 se presentan imágenes de AFM típicas de películas delgadas de Cu_3BiS_3, donde se muestra el efecto del contenido de Cu en la muestra (determinado por la relación de la masa evaporada de Cu (m_{Cu}) respecto de la masa evaporada de Bi (m_{Bi}), con m_{Bi} constante =0.2 g) sobre la morfología.

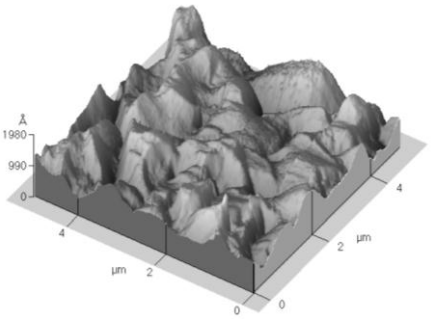
Las imágenes AFM muestran que el aumento del contenido de Cu afecta significativamente la morfología de las películas de Cu_3BiS_3; en particular el tamaño de grano y rugosidad disminuyen con el incremento en el contenido de Cu cuando la $m_{Cu} \leq 0.17$ g. La disminución de la rugosidad con el aumento del contenido de Cu, podría ser atribuida a la formación de granos pequeños en sitios intergranulares, con lo cual se reduce la distancia entre picos y valles. La variación de la rugosidad afecta la transmitancia en las películas de Cu_3BiS_3, sin embargo, el efecto de absorción vía estados de impurezas afecta mucho mas fuertemente la transmitancia.



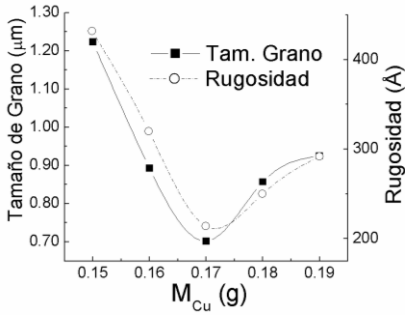
a) m_{Cu} =0.15g, espesor = 452 nm



b) m_{Cu} =0.17g, espesor = 480 nm



c) m_{Cu} =0.19g, espesor = 567 nm



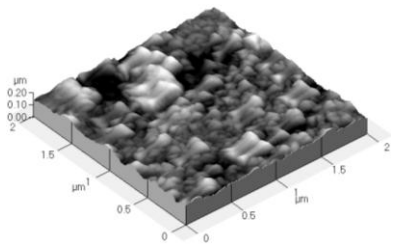
d)

Figura 41. Imágenes AFM correspondientes a muestras de Cu_3BiS_3 depositadas variando la masa evaporada de Cu (manteniendo constante m_{Bi}=0.2g). Curvas de variación del tamaño de grano y rugosidad en función de la masa evaporada de Cu son también mostradas.

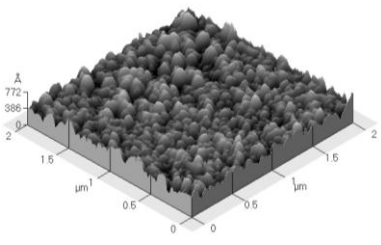
Los resultados muestran también que en muestras con contenidos de Cu altos (m_{Cu} > 0.17g) la rugosidad y el tamaño de grano aumentan con el incremento del contenido de Cu. El aumento de la rugosidad puede ser explicado por una reducción de la densidad de granos pequeños formados en frontera de granos, sin embargo no tenemos aún una explicación del aumento en tamaño de grano con el incremento del contenido de cobre en las muestras.

iii) Análisis AFM de películas delgadas de Bi_2S_3

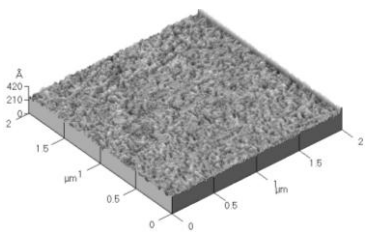
La figura 42 muestra imágenes AFM típicas de películas delgadas de Bi_2S_3 de diferente espesor, depositadas por co-evaporación a $T_{sustrato}$ de 200ºC. En la figura 43 se comparan imágenes AFM de películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. En la tabla 9 se presentan datos que muestran el efecto del espesor y de la temperatura de síntesis sobre los valores promedio de tamaño de grano y de rugosidad de películas delgadas de Bi_2S_3.



Espesor = 190 nm

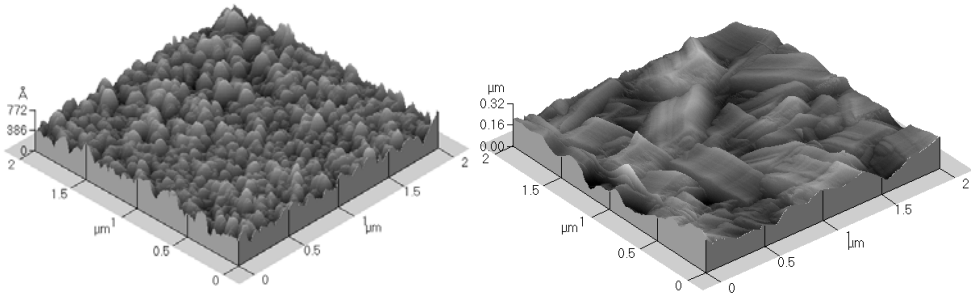


Espesor = 130 nm



Espesor = 50 nm

Figura 42. Imágenes AFM de películas de Bi_2S_3 de diferente espesor



$T_{sustrato}$ = 200 ºC $T_{sustrato}$ = 300 ºC

Figura 43. Imágenes AFM de películas delgadas de Bi_2S_3 depositadas a temperaturas de síntesis de 200ºC y 300 ºC respetivamente.

Parámetro de la muestra Bi_2S_3	Tamaño de Grano (nm)	Rugosidad (Å)
m_{Bi}= 0.20 g, d= 190 nm	253	148
m_{Bi}= 0.12 g, d = 130 nm	114	70.2
m_{Bi}= 0.03 g, d = 50 nm	20	15.4
T. de síntesis = 200 ºC, d= 280 nm	114	70.2
T. de síntesis = 300 ºC, d= 350 nm	496	341

Tabla 9. Efecto del espesor y de la temperatura de síntesis sobre el valor promedio del tamaño de grano y de la rugosidad de las películas de Bi_2S_3

El estudio de AFM mostró que la morfología de las películas delgadas de sulfuro de bismuto es afectada significativamente por el espesor y por la temperatura de síntesis. En particular, el tamaño de grano y la rugosidad de las películas de Bi_2S_3 se incrementa con el aumento del espesor y con el incremento de la temperatura de síntesis. Por otro lado, los resultados mostraron también que la rata de crecimiento del Bi_2S_3 se incrementa fuertemente con el incremento de la temperatura de síntesis. Adicionalmente, se observa que el método de coevaporación permite crecer películas de Bi_2S_3 ultradelgadas (espesores ~ 50 nm) homogéneas con un buen grado de cubrimiento del sustrato, lo cual es conveniente para ser utilizadas como capa buffer en celdas solares.

iv) Análisis KPFM

La técnica KPFM combina el NC-AFM con la técnica de la sonda Kelvin. Esta técnica fue desarrollada por el Lord Kelvin para medir los potenciales superficiales, consta de un capacitor de placas paralelas, donde una de las placas es de un metal conocido, la cual vibra a una frecuencia ω. Debido al cambio en la distancia entre las placas, la capacitancia cambia, resultando una corriente alterna. Esta corriente es reducida a cero aplicando un voltaje-dc en una de las placas. Este voltaje corresponde a la diferencia de potencial de contacto (CPD) entre los dos materiales. Para el KPFM, el voltaje dc aplicado compensa la diferencia de potencial de contacto entre la punta del AFM y la muestra [78]. Sin embargo, en este caso no se controla la corriente sino la fuerza atómica producida en el cantilever. Como el cantilever del AFM es muy sensitivo a la fuerza de la sonda, esta técnica resulta de una alta sensitividad a la diferencia de potencial de contacto medida, incluso para un capacitor muy pequeño formado por la punta y la muestra.

En adición al voltaje de compensación (V_{dc}) entre la punta y la muestra, es aplicado un voltaje-ac $V_{ac}sen(\omega_{ac}t)$ a una frecuencia ω_{ac}. El resultado de la fuerza electrostática oscilante induce una oscilación del cantilever a una frecuencia ω_{ac}. Si se considera el sistema punta-muestra como un capacitor, la fuerza electrostática puede ser expresada como [79]:

$$F_{el} = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}V^2(t) = -\frac{1}{2}\frac{\partial C}{\partial z}\left[V_{dc} - V_{CPD} + V_{ac}sen(\omega t)\right]^2 \qquad (20)$$

donde ∂C/∂z es el gradiente de capacitancia del sistema punta-muestra y el V_{CPD} es la diferencia en función trabajo Φ entre la muestra y la punta

$$V_{CPD} = \Delta\Phi / e = (\Phi_{muestra} - \Phi_{punta}) / e \qquad (21)$$

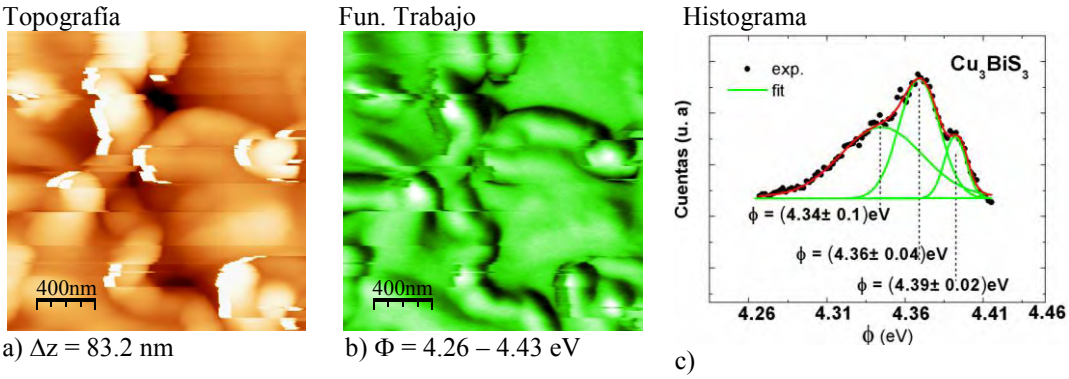
La Ec. 20 puede ser escrita como $F_{el} = F_{dc} + F_{\omega ac} + F_{2\omega ac}$ donde

$$F_{dc} = -\frac{\partial C}{\partial z}\left[\frac{1}{2}(V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{4}\right] \qquad (22)$$

$$F_{\omega_{ac}} = -\frac{\partial C}{\partial z}(V_{dc} - V_{CPD})V_{ac}sen(\omega_{ac}t) \qquad (23)$$

$$F_{2\omega_{ac}} = \frac{\partial C}{\partial z}\frac{V_{ac}^2}{4}\cos(2\omega_{ac}t) \qquad (24)$$

F_{dc} contribuye a la señal topográfica, $F_{\omega ac}$ es usada para medir el V_{CPD} y $F_{2\omega ac}$ puede ser usada para la capacitancia microscópica. Mientras las medidas de KPFM permiten determinar el V_{CPD}, el cual involucra la función trabajo de la muestra y la punta, entonces la Ec. 21 pude ser usada para deducir la función trabajo de la muestra en una escala absoluta. Usando una punta calibrada con una función trabajo conocida (en nuestro caso se utilizó grafito pirolitico altamente orientado-HOPG), la función trabajo de la muestra puede ser obtenida de acuerdo con Ec. 21. Sin embargo, para medir la función trabajo absoluta, es necesario realizar la medición bajo condiciones de ultra-alto vacío (UHV), debido a que la función trabajo es altamente sensible a la contaminación superficial, requiriendo por consiguiente superficies limpias.



a) Δz = 83.2 nm b) Φ = 4.26 – 4.43 eV c)

Figura 44.a) Topografía, b) Fun. Trabajo, c) histograma de la distribución de la función trabajo en películas delgadas de Cu_3BiS_3

Para el estudio de KPFM, inicialmente se depositaron contactos de Al como contacto eléctrico inferior en todas las muestras. La topografía de las películas policristalinas de Cu_3BiS_3 es mostrada en la figura 44-a, exhibiendo una estructura típica granular. La correspondiente función trabajo medida en oscuro es mostrada en la figura 44-b. Esta función trabajo presenta variaciones entre -110 y 78.4 meV (definidas por el CPD); y la distribución de la funciones trabajo es mostrada en el histograma de la figura 44-c.

Se realizaron medidas de KPFM bajo condiciones de UHV (~ 10^{-11} mbar), debido a que cualquier contaminación modifica las propiedades electrónicas de la muestra. Los

resultados revelaron que para el Cu_3BiS_3 la función trabajo es de 4.36 eV ±0.04 (determinada en un área A=$2x2\mu m^2$), la cual toma un valor medio de toda la distribución presentada en el histograma; los valores diferentes de Φ pueden explicarse por la no homogeneidad de las muestras, lo cual da lugar a una distribución no uniforme.

Con el objetivo de analizar el comportamiento de la estructura electrónica de las fronteras de granos en el Cu_3BiS_3, se siguió el modelo propuesto por Seto[**80**] para el Si, que explica la caída de la función trabajo por la presencia de estados intergrano cargados positivamente. Aplicando este modelo se puede determinar la concentración neta de impurezas dopantes P_{neta} para el Cu_3BiS_3 y la densidad de carga en los estados de frontera de grano dada por [**81**]

$$P_{neta} = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon \Delta\Phi_{FG}}{e^2 w^2} \qquad (25) \qquad \text{y} \qquad P_{FG} = \frac{1}{e}\sqrt{8\varepsilon_0 \varepsilon P_{neta} \Delta\Phi_{FG}} \qquad (26)$$

donde ε ~10 es la permeabilidad dieléctrica [**81**], ε_0 la constante dieléctrica, y *e* la carga elemental.

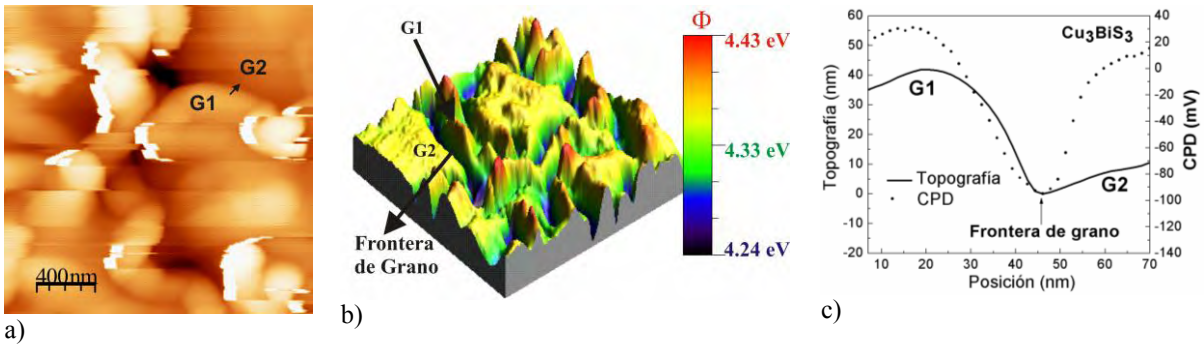


Figura 45.a) topografía, b) función trabajo y c) perfil a lo largo de la frontera de grano, en películas delgadas de Cu_3BiS_3 (tomadas en oscuro)

En la figura 45-*a* y *b* se visualiza la diferencia en la morfología y en la función trabajo en dos regiones diferentes de frontera de grano (denotados como G1 y G2). Las curvas de la Fig. 45-*c* muestran la variación de la topografía (línea continua) y del respectivo potencial de contacto (CPD) (línea punteada). A partir de la información obtenida experimentalmente de la caída de potencial ΔV (ΔV=ΔΦ/*e* = -91 meV); y del valor del ancho de la región de carga espacial entre G1 y G2 w ($w \approx 54.3$ nm), se calculó la concentración neta de impurezas dopantes P_{neta}, la cual resultó ser 3.86 x 10^{16} cm^{-3} y la densidad de carga en los estados de la frontera de grano P_{FG} = 4.19 x 10^{11} cm^{-2} para las muestras de Cu_3BiS_3, las cuales concuerdan bastante bien con las medidas realizadas por efecto Hall. De acuerdo con Sadewasser [**82**], estas diferencias en magnitud de la función trabajo en las fronteras de grano y de las concentraciones de impurezas dopantes estimadas en la superficie dadas para un material, pueden tener sus orígenes no solo en el tipo de tecnología empleada, sino en el proceso seguido para el crecimiento de las películas.

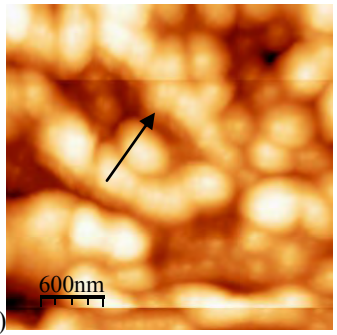
Por otra parte, cuando se realizan medidas de topografía por AFM, esta información no es afectada suficientemente aun cuando la superficie no este completamente limpia. Sin embargo, la información electrónica de la función trabajo si requiere que estas superficies estén limpias. Para ello se realizó una limpieza de las muestras de Cu_3BiS_3 con NH_3, para ver el efecto sobre las propiedades electrónicas del material. Estos resultados revelaron que antes y después del tratamiento con NH_3, la topografía no se ve

afectada presentado las mismas variaciones iniciales, pero una diferencia significativa fue encontrada en los valores del CPD, dando lugar a un incremento en la función trabajo (Φ =4.43 eV). Estos resultados pueden ser observados en los histogramas de la figura 48.

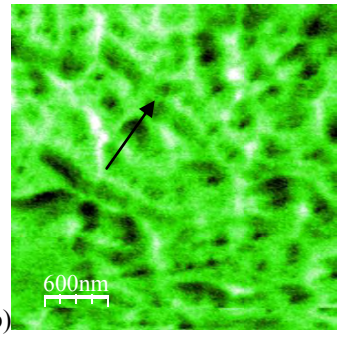
Debido a la limitación que tiene el Bi_2S_3 en su gap óptico (1.38 eV), en este trabajo se estudiaron otros materiales que son potencialmente adecuados para usarlos como capa buffer en celdas basadas en el Cu_3BiS_3, ya que tienen una brecha de energía prohibida entre 2 y 2.5 eV. Los materiales estudiados fueron; In_2S_3, ZnS y CdS (los dos primeros depositados por co-evaporación y el CdS por CBD).

En la figura 46 se presentan medidas de KPFM de muestras depositas con estructura vidrio/Al /Cu_3BiS_3/In_2S_3. Los resultados revelaron que la estructura granular es otra vez observada, sin embargo, se evidencia claramente que la rugosidad es mucho menor y que el tamaño de grano es mucho mas homogéneo, indicando que la deposición sobre el sustrato de Cu_3BiS_3 induce una mejora significativa de la capa buffer. Las imágenes mostradas en las figuras 46-b y 46-c corresponden a medias realizadas bajo oscuridad y bajo iluminación (con fotones de energía hν>Eg).

En la imagen de topografía (figura 46-a) de las muestras de Cu_3BiS_3/In_2S_3, se puede observar una línea de perfil a lo largo de tres granos comprometiendo dos fronteras de grano. Esta relaciona los granos con el incremento de la función trabajo en la definida frontera de grano (mirar flecha de la figura 46-b y c). Este incremento es atribuido a la presencia de defectos de carga la cual genera un aumento del CPD, este comportamiento es típico en materiales semiconductores tipo *n*. También es observado que al iluminar es generado un fotovoltaje superficial (SPV-Surface Photovoltage), y es evidenciado con un mayor valor en la frontera de grano del lado izquierdo de la figura 46-d, aquí este exhibe un SPV≈ 289 mV comparado con el otro que tiene un valor alrededor de 260 mV. Esto indica que la actividad eléctrica esta relacionada con fronteras de grano especificas; un ejemplo de ello es la orientación y la estructura electrónica detallada de la frontera de grano, la cual juega un papel importante. Adicionalmente, de acuerdo con este incremento del CPD y teniendo en cuenta el ancho de la frontera de grano se encontró que para el Cu_3BiS_3 /In_2S_3 la concentración neta N_{neta}= 4.57x 10^{15} cm^{-3} y N_{FG} = 8.9 x 10^{10} cm^{-2}.



a)



b)

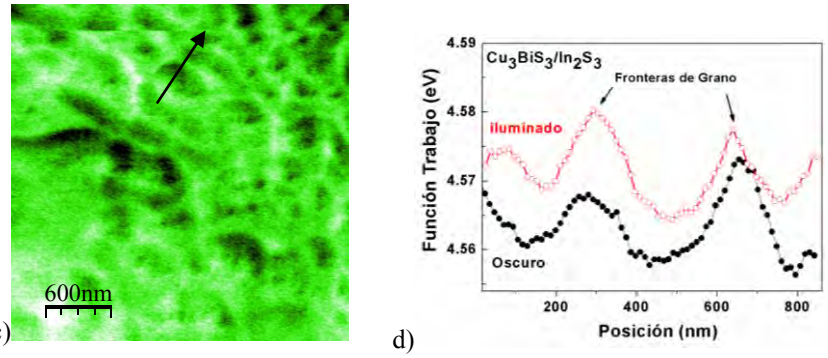


Figura 46. Medidas de KPFM realizadas al sistema Cu_3BiS_3/In_2S_3 a) Topografía (Δz = 56.4 nm), b) función trabajo en oscuro (Φ = 4.54 – 4.58 eV) y c) bajo iluminación (Φ = 4.55 – 4.59 eV), d) perfil de función trabajo a lo largo de la flecha en b) y c), mostrando el incremento de la función trabajo en las fronteras de granos.

Cuando la muestra se ilumina con fotones de energía mayor o igual que E_g, se generan pares electrón-hueco que pueden ser separados por el campo interno de la estructura del semiconductor, dando lugar a un fotovoltaje superficial (SPV) que induce modificaciones en el diagrama de bandas, tal como se muestra en la figura 47.

En la muestra de Cu_3BiS_3, la variación de la carga localizada en estados superficiales por efecto de iluminación da lugar a un cambio en la función trabajo $\Delta\phi_s$. ($\Delta\phi_s = E_{F,osc} - E_{F,Ilum}$) mientras que en el sistema Cu_3BiS_3/In_2S_3 la iluminación genera variación de carga localizada en estados superficiales y en estados de interfase, que dan lugar a la formación de un dipolo que modifica el correspondiente diagrama de bandas de energía como se muestra en la Fig.47-b [**78,79**].

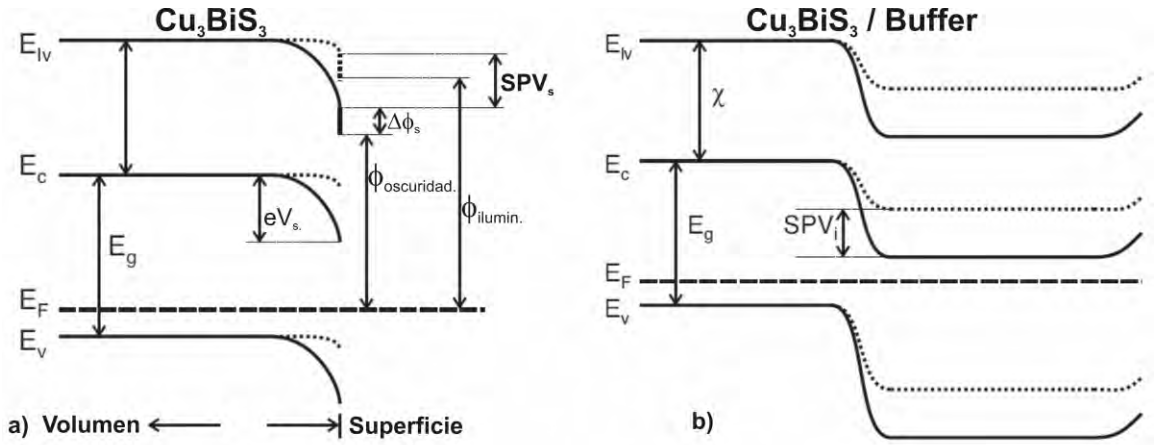


Figura 47. Esquema del diagrama de bandas mostrando: a) la formación del fotovoltaje superficial y la variación de la función trabajo por efecto de iluminación (línea punteada) b) la contribución de la superficie y de las interfases en el SPV

En la fig. 48-a se muestran los valores de la función trabajo obtenidos con muestras de Cu_3BiS_3 y de los sistemas Cu_3BiS_3/In_2S_3, Cu_3BiS_3/ZnS y Cu_3BiS_3/CdS en oscuro y bajo iluminación. También se puede observar el efecto de la limpieza superficial con HN_3 de las películas de Cu_3BiS_3. En la Fig. 48 se muestran también histogramas de la distribución de la función trabajo obtenida por KPFM para Cu_3BiS_3 y los sistemas Cu_3BiS_3/In_2S_3 y Cu_3BiS_3/CdS en oscuro. Se encontró que la distribución de función trabajo en los sistemas Cu_3BiS_3/In_2S_3 y Cu_3BiS_3/CdS son Gaussianos, mientras que la distribución de función trabajo obtenida para las muestras de Cu_3BiS_3 y del sistema Cu_3BiS_3/ZnS son una superposición de Gaussianas.

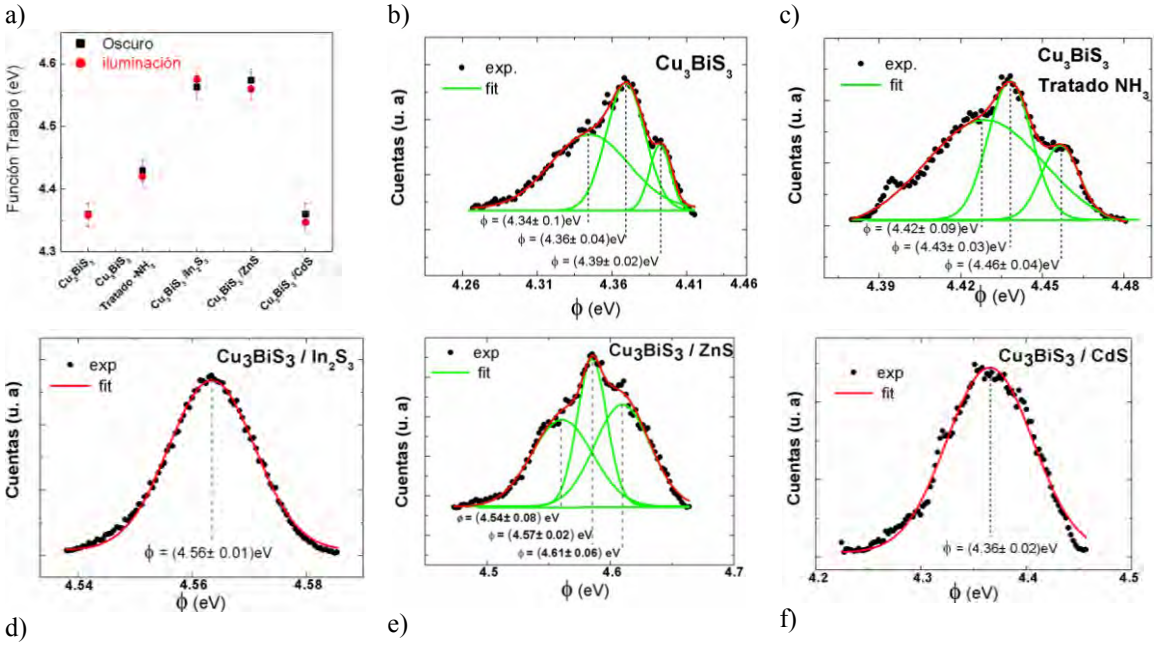


Figura 48.a) función trabajo obtenidos con muestras de Cu_3BiS_3 y de los sistemas Cu_3BiS_3/In_2S_3, Cu_3BiS_3/ZnS y Cu_3BiS_3/CdS en oscuro y bajo iluminación. Histogramas de la distribución de la función trabajo obtenida por KPFM para Cu_3BiS_3 y los sistemas Cu_3BiS_3/In_2S_3, y Cu_3BiS_3/CdS en oscuro. El ajuste teórico con Gaussianas es también mostrado.

La Fig. 49 muestra medidas de KPFM realizadas al sistema Cu_3BiS_3/CdS, donde se observan valores bajos de la función trabajo en las regiones al interior de los granos; este comportamiento parece ser causado por deficiencia de S en la capa de CdS inducida por difusión de S del CdS hacia fronteras de grano; la difusión del S en las fronteras de grano da lugar a pasivación de defectos de frontera de grano, tanto en el sistema Cu_3BiS_3/CdS como en el sistema Cu_3BiS_3/In_2S_3. Se encontró que la densidad neta de impurezas en los granos de CdS es N_{neta}= 2.9x 10^{16} cm^{-3} y en la frontera de grano N_{FG} = 3.2 x 10^{11} cm^{-2}.

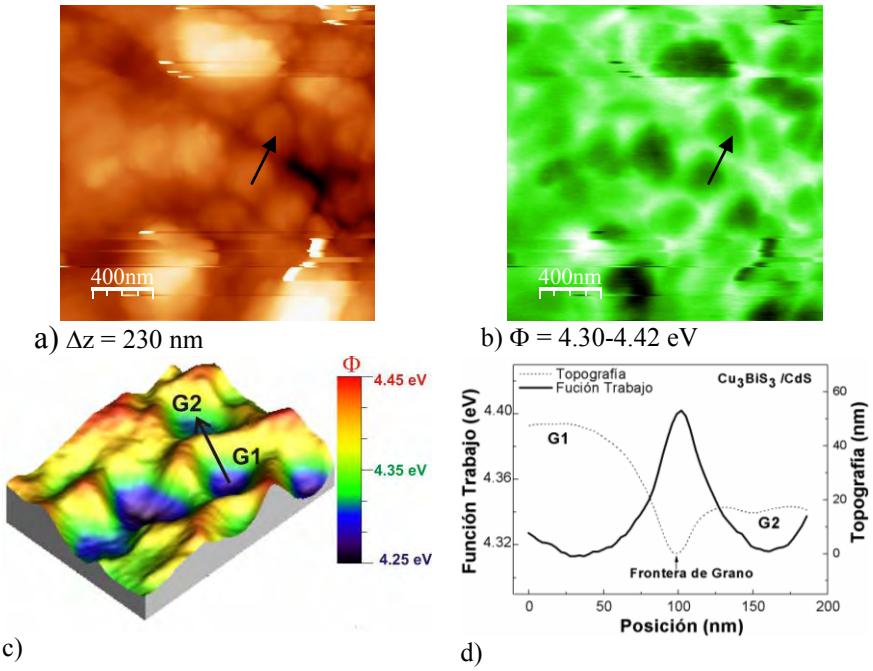


Figura 49. a) topografía del sistema Cu_3BiS_3/CdS, b) función trabajo en oscuro, c) variación de la función trabajo en la frontera de grano y d) perfil de función trabajo a lo largo de 2 granos.

4.6 Fotoconductividad de películas de Cu_3BiS_3

4.6.1 Fundamentos de fotoconductividad

La fotoconductividad es una propiedad característica de los materiales semiconductores, la cual se refiere al incremento de de la conductividad eléctrica que el material experimenta cuando sobre el se hace incidir luz. De la dependencia de la fotoconductividad de factores tales como energía del fotón incidente, intensidad de la luz y temperatura ambiente, se puede obtener información de la distribución de estados electrónicos en el material y de los procesos de generación y recombinación de portadores. Estos resultados permiten a su vez tener información del coeficiente de absorción y de la distribución y densidad de estados asociados a defectos y a impurezas. Estos estudios se pueden realizar a través de medidas de fotoconductividad tanto en estado estacionario bajo iluminación constante como de variación en el tiempo de la fotocorriente conocida como fotoconductividad transiente.

La variación en el tiempo de la fotocorriente depende significativamente de la presencia de estados asociados a defectos o impurezas (trampas) y de su distribución, lo cual hace que la curva observada se desvíe del comportamiento exponencial.

La fotocorriente en un semiconductor se puede determinar a través de la siguiente relación:

$$J_{ph} = \sigma_{ph} E = (e\Delta n \mu_n + e\Delta p \mu_p) E \qquad (27)$$

donde E es el campo eléctrico externo aplicado y σ_{ph} la fotoconductividad del material, Como en general la movilidad de los portadores no cambia con la iluminación del semiconductor, la variación en el tiempo de σ_{ph} y por consiguiente de la fotocorriente, depende de la variación en el tiempo de Δn y Δp. La variación en el tiempo del exceso de electrones y huecos se puede determinar resolviendo la correspondiente ecuación de continuidad asumiendo o que el semiconductor es libre de trampas o que existen trampas (centros de recombinación) asociadas a defectos nativos o a impurezas.

i) Semiconductor libre de trampas

Es bien conocido que en todos los semiconductores existen trampas, inclusive en semiconductores de alta pureza; sin embargo en el caso en que el número de electrones que están siendo afectados por las trampas es mucho menor que el número de electrones fotoexcitados se puede asumir como libre de trampas. Esta situación es encontrada muy frecuentemente.

Asumiendo que en un elemento infinitesimal de volumen no hay fuentes ni sumideros de portadores de carga distintos a la absorción de luz y a la recombinación de portadores, entonces $\nabla \cdot J_n = 0$ y $\nabla \cdot J_p = 0$. Para este caso la ecuación de continuidad puede ser expresada como

$$\frac{d\Delta n}{dt} = g_n - \frac{\Delta n}{\tau_n}; \quad \frac{d\Delta p}{dt} = g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p} \qquad (28)$$

donde g es la rata de generación de portadores y $\Delta n/\tau_n$ y $\Delta p/\tau_p$ la rata de portadores aniquilados por procesos de recombinación en la banda de valencia. Las constantes de tiempo τ_n y τ_p están relacionadas con los procesos de recombinación y caracterizan el decaimiento de portadores de carga.

En este caso los procesos de recombinación pueden ser radiactivos o no radiactivos (procesos Auger). De acuerdo con la estadística, estos procesos son predominantemente gobernados por procesos monomoleculares o por procesos bimoleculares o combinación de los dos.

– ***Caso monomolecular***

En el caso monomolecular la recombinación es proporcional al exceso de portadores de carga. Asumiendo que g_n es constante durante el proceso y que τ_n es independiente de Δn, la solución de la Ecuación 37 es:

$$\Delta n = \Delta n_o (1 - e^{-t/\tau_n}) \qquad (29)$$

Si se suspende la iluminación, $g_n = 0$; en este caso la Ec. 28 se reduce, cuya solución es:

$$\Delta n = \Delta n_o e^{-t/\tau_n} \qquad (30)$$

donde Δn_o es el exceso de portadores fotogenerados en estado estacionario, Δn_o puede ser determinado haciendo $d(\Delta n)/dt = 0$; entonces $\Delta n_o = g_n \tau_n$.

Por consiguiente, en el caso de semiconductores libres de trampas y cuando la corriente de difusión es despreciable, la fotocorriente aumenta en forma exponencial durante la iluminación y decrece también en forma exponencial cuando se suspende la iluminación. En este caso τ_n representa el tiempo de vida promedio de los electrones, o sea que es el tiempo que los portadores libres permanecen en la banda de conducción participando en procesos de transporte eléctrico; por consiguiente es el tiempo entre dos colisiones sucesivas con huecos y es dado por [**83**]

$$\tau_n = (C_r v p)^{-1} \qquad (31)$$

donde C_r es la sección transversal de recombinación, v la velocidad de los electrones relativa a la de los huecos y p la densidad de huecos.

- ***Caso bimolecular***

En el caso bimolecular la recombinación banda a banda da lugar a generación de electrones Auger, por consiguiente la rata de recombinación es proporcional al cuadrado del exceso de portadores de carga. Este proceso es altamente probable en semiconductores altamente dopados.

En este caso la ecuación de continuidad es de la siguiente forma:

$$\frac{dn}{dt} = g_n - R_{BM} \Delta n^2$$ Durante la iluminación. $$(32)$$

$$\frac{dn}{dt} = -R_{BM}\Delta n^2$$ Posterior a la interrupción de la iluminación. *(33)*

Resolviendo las ecuaciones y teniendo en cuenta las condiciones iniciales se obtiene [**84**]:

$$\Delta n = \Delta n_o Tanh(t)(g_n R_{BM})^{1/2}$$ Durante la Iluminación. *(34)*

$$\Delta n = \Delta n_o (1 + \Delta n_o R_{BM} t)^{-1}$$ Posterior a la interrupción de la iluminación. *(35)*

Δn_o se obtiene haciendo dn/dt = 0. Entonces $\Delta n_o = \left(g_n / R_{BM} \right)^{1/2}$.

Los resultados para el caso bimolecular indican que:

- Las curvas de I_{ph} = f(t) durante iluminación y decaimiento no son simétricas.
- La intensidad de I_{ph} en equilibrio es proporcional a la raíz cuadrada de la radiación incidente.
- La parte inicial de la curva de I_{ph} = f(t) durante iluminación es proporcional al tiempo.

ii) Efecto de trampas en la fotocorriente

La presencia de trampas hace que la respuesta del fotoconductor sea más lenta y que la correspondiente curva de relajación de la fotocorriente se desvíe del comportamiento exponencial. La presencia de trampas también da lugar a que la fotocorriente varíe con algún factor de potencia de la intensidad de la radiación.

Ryvkin [**83**] analizó el efecto de trampas mediante observación de la forma de las curvas de relajación de la fotocorriente para los siguientes dos casos extremos.

– En el primer caso extremo consideró un fotoconductor con un solo tipo de trampas para el cual la recombinación es dominada por centros de recombinación asociados a trampas. Para este caso la variación de portadores de carga puede ser expresada de la forma:

$$\Delta n = g_n \tau_n (1 - e^{-t/\tau^*})$$
$$\text{donde} \quad \tau^* = \tau_n \left(1 + \frac{N_t}{N_{cm}} \right) \qquad (36)$$

donde N_{cm} es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y N_t es la densidad de centros de recombinación (trampas).

La forma esperada de la curva de relajación de la fotocorriente para este tipo de trampas (conocida como tipo α) se muestra en la figura 50.

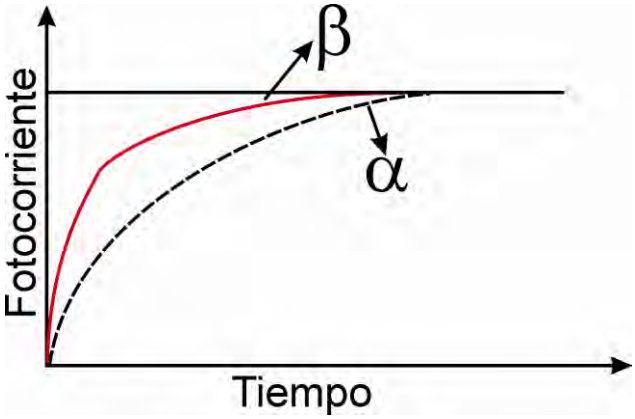


Figura 50. Curva de incremento de la fotocorriente en el tiempo para trampas tipo α y β.

– En el segundo caso extremo ***el tiempo de respuesta de los electrones*** puede ser muy pequeño comparado con el tiempo requerido por el centro para capturar los electrones. En este caso, después de iluminar el fotoconductor el valor en estado estacionario es rápidamente obtenido y entonces el proceso lento de captura no es apreciable. En la etapa inicial de relajación de la fotocorriente, la variación de carga puede se expresada como

$$\Delta n = g_n \tau''(1 - e^{-t/\tau''})$$
$$\text{donde } \tau'' = \left[\frac{1}{\tau_n} + \gamma_n N_t\right]^{-1} \qquad (37)$$

donde γ es la rata a la cual los electrones son capturados en los centros de recombinación. En la segunda etapa del proceso de relajación de la fotocorriente, la variación en el tiempo del exceso de portadores está dada por:

$$\Delta n = g_n \tau_n (1 - \gamma N_t \tau e^{-\gamma_n N_{cm} t}) \qquad (38)$$

Con base en la solución para las dos aproximaciones mencionadas arriba, puede ser concluido que los centros de recombinación (trampas) localizados pueden ser clasificados examinando la forma de las curvas de relajación en dos tipos diferentes, dependiendo de el tiempo requerido para establecer el equilibrio entre la ocupación de los niveles de las trampas y los niveles de la banda de conducción. Si este tiempo es menor que el tiempo de vida, entonces la trampa es tipo α; de otra forma, la trampa es tipo β.

En presencia de trampas tipo β, la curva de relajación muestra dos componentes. La primera es muy cercana a la constante de tiempo de vida, mientras que la parte suave de la curva depende de parámetros de atrapamiento.

El efecto de las trampas no es solamente sobre la forma de la curva de relajación, sino también sobre el valor de la fotocorriente en estado estacionario.

En la figura 51 se muestra el sistema implementado para realizar las medidas de fotoconductividad de transientes y en estado estacionario. Un voltaje constante V se aplica a las muestras a través de contactos óhmicos de Al, depositados por sputtering con la configuración como la mostrada en la figura. La corriente fotogenerada se mide

con un picoamperimetro Keithley modelo 485, quien genera una señal de voltaje proporcional a la fotocorriente, la cual es medida automáticamente a través de un sistema de adquisición de datos. Los datos son procesados y finalmente almacenados en un computador.

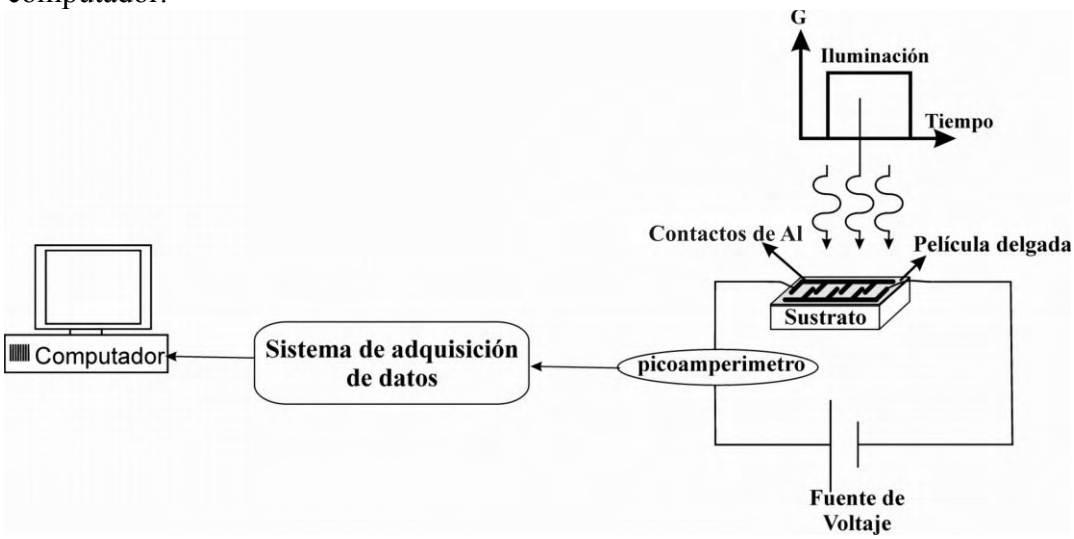


Figura 51. Sistema experimental utilizado para realizar medidas de fotoconductividad de transientes y en estado estacionario.

4.6.2 Medidas de fotocorriente

Se realizaron medidas de fotocorriente a películas delgadas de Cu_3BiS_3, con el propósito de estudiar la influencia de las condiciones de preparación de las muestras sobre la naturaleza de los procesos de recombinación. En la figura 52 se muestran curvas de incremento y decaimiento de la fotocorriente, obtenidas con películas de Cu_3BiS_3 depositadas variando la relación de masas $X=m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi})$, entre 0.43 y 0.49.

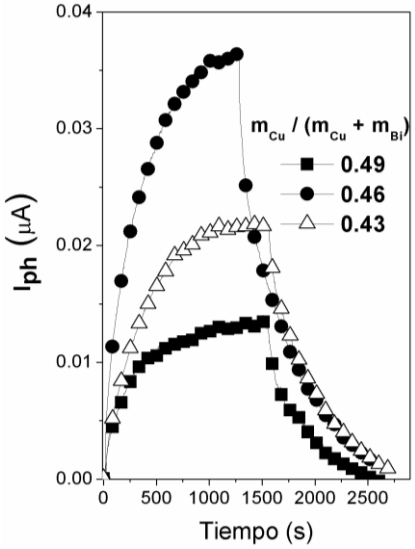


Figura 52. Curvas del incremento y decaimiento de la fotocorriente de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con diferente relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi})$.

Se observa que las curvas de fotocorriente se desvían de un comportamiento exponencial, indicando la participación de trampas en los procesos de generación y recombinación de portadores. También se observa que las curvas de fotocorriente

durante la iluminación y el decaimiento no son simétricas, indicando que el mecanismo de recombinación resultante es bimolecular.
La Fig. 53 son graficadas curvas de incremento y decaimiento de la fotocorriente normalizada ($I_{ph}(t)/I_{ph.max}$) de películas de Cu_3BiS_3, medidas con diferente relación de masas y a diferentes intensidades de iluminación. Estos resultados revelan que el incremento y el decaimiento de la fotocorriente es muy lento tanto para todas las intensidades de radiación como para las diferentes relaciones de masa. Este comportamiento parece estar asociado a la presencia de trampas tipo α, en el cual el tiempo requerido para establecer el equilibrio de los procesos de generación-recombinación que ocurren entre niveles de trampas y estados de la banda de conducción, es mas corto que el tiempo de vida de los portadores. También se puede observar que la fotocorriente en estado estacionario en las películas depositadas con una relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi}) = 0.43$ y 0.49, es alcanzada en un periodo de tiempo mayor que para muestras con una relación de masas de 0.46; este resultado puede ser atribuido a la presencia de una mayor densidad de trampas, en muestras preparas con una relación de masas X=043 y 0.49,.que en muestras preparadas con X=0.46 o a la formación de trampas tipo α y β en muestras con X=0.46, en donde la recombinación vía trampas β es el proceso dominante. Como las trampas β son caracterizadas por tener una rata de recombinación menor que las trampas α, el tiempo requerido para alcanzar el estado estacionario de la fotocorriente en muestras depositadas con X=0.46 es menor.

También se puede observar en la figura 53 que la constante de tiempo de decaimiento en las curvas de fotocorriente, es afectada tanto por las condiciones de síntesis como por la intensidad de la iluminación. En general, en películas depositadas con una relación de masas $m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi}) = 0.46$ y expuestas a intensidades de 2300 W/m^2, la constante de tiempo es mucho menor que en muestras preparadas con una diferente relación de masas y con menores intensidades de iluminación, indicando que la rata de re-emisión de electrones es mayor que en este tipo de muestras. La rata de re-emisión se incrementa con el aumento de la intensidad de iluminación. Aparentemente, este comportamiento es debido al hecho que la rata de re-emisión desde las trampas β es menor que desde las trampas α.

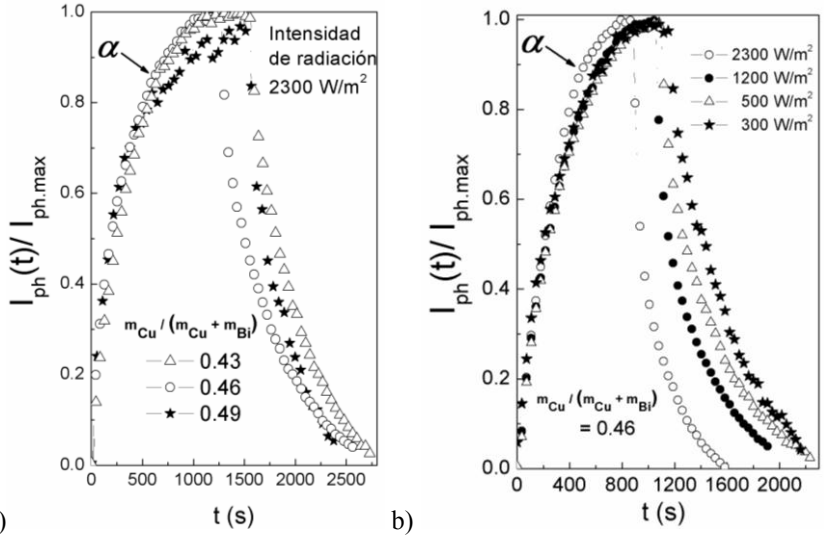


Figura 53. Curvas de incremento y decaimiento de la fotocorriente normalizada ($I_{ph}(t)/I_{ph.max}$)obtenidas con películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas variando: a) relación de masas y b) intensidades de iluminación

La figura 54 muestra curvas de ln (I_{ph}) vs tiempo realizadas en películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con diferentes relaciones de masas. Se observa que estas curvas presentan dos pendientes diferentes, siendo la pendiente en la etapa inicial de relajación significativamente mayor que en la ultima parte de la curva de relajación, indicando que la constante de tiempo en la etapa inicial del decaimiento es significativamente menor, comparada con la constante de tiempo en la región final. Una posible explicación de estos resultados pueden ser dados asumiendo que en la primera etapa, el decaimiento de la fotocorriente es dominado por procesos de recombinación banda a banda, mientras que en las demás etapas, el decaimiento de la fotocorriente es adicionalmente afectado por la recombinación asistida por trampas. La recombinación asistida por trampas surge a través de las trampas tipo α, la cual es mayor en muestras preparadas con $m_{Cu}/(m_{Cu} + m_{Bi}) = 0.49$.

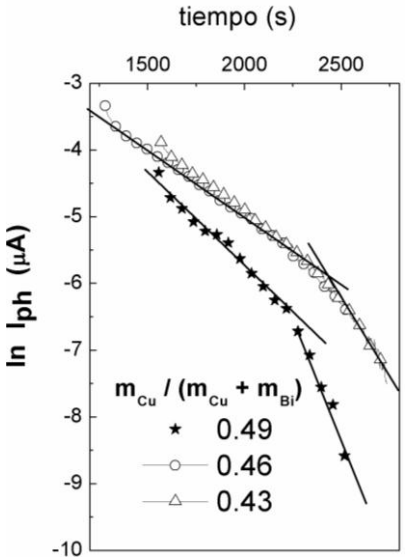


Figura 54. Curvas de logaritmo natural de decaimiento de la fotocorriente vs tiempo obtenidas con películas del Cu_3BiS_3 depositadas con diferentes relaciones de masa.

La fotocorriente (I_{ph}) en función de la intensidad (F) también fue estudiada con el fin de investigar la influencia de las condiciones de preparación de las muestras de Cu_3BiS_3 sobre la naturaleza de los procesos de recombinación. La curva de ln (I_{ph}) vs ln F obtenido para películas de Cu_3BiS_3, depositadas a temperaturas de sustrato entre 250 ºC y 350 ºC (manteniendo una relación de masas ($m_{Cu}/(m_{Cu}+m_{Bi})$= 0.46), son líneas rectas como se muestra en la figura 55, lo cual indica que la fotocorriente sigue una ley de potencias con la intensidad de la iluminación F de la forma: $I_{ph} \propto F^{\gamma}$. Los valores de γ calculados a partir de la pendiente de las curvas de ln (I_{ph}) vs ln F son cercanos a 1.0, para muestras depositadas a temperaturas de sustrato de 250 ºC y 300 ºC respectivamente, indicando la existencia de recombinación monomolecular [**85**]. Para películas delgadas crecidas a temperaturas de alrededor de 350 ºC, el valor de $\gamma = 0.86$, lo cual indica que existe una distribución continua de niveles de trampas en el gap de movilidad del material.

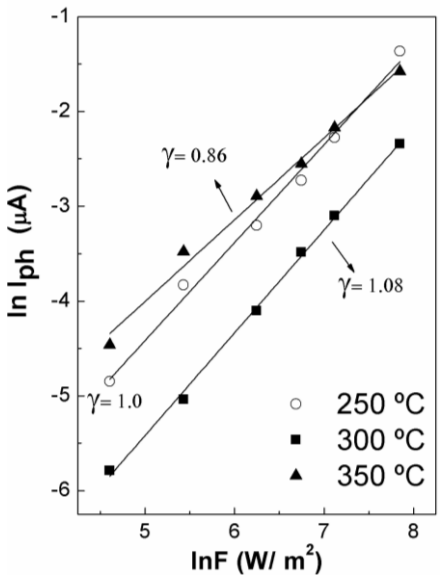


Figura 55. Curvas de logaritmo natural de la fotocorriente en dependencia de la intensidad, obtenidas con películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas.

La fotosensitividad (I_{ph}/I_{oscuro}) es un parámetro que indica si un material en particular tiene buenas propiedades fotoconductoras, de tal forma que pueda ser considerado como un potencial candidato en aplicaciones fotovoltaicas. En la figura 56 muestra curvas de fotosensitividad I_{ph}/I_{oscuro} en función de la intensidad de la iluminación, obtenidas para películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas con diferentes temperaturas de sustrato, donde I_{ph} es el valor de la fotocorriente en estado estacionario.

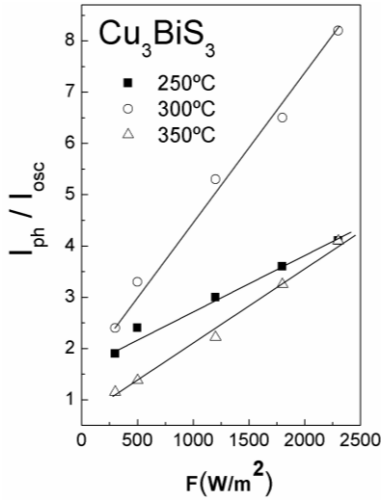


Figura 56. Variación de la fotosensitividad en función de la intensidad de la iluminación para muestras de Cu_3BiS_3 preparadas a diferentes temperaturas.

Los resultados de la fig. 56 muestran que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 preparadas a $T_{sustrato}$ =300 ºC, son significativamente mas fotosensitivas que las muestras preparadas a 250 ºC y 350 ºC. La relación I_{ph}/I_{oscuro} incrementa linealmente con la intensidad de la iluminación para todas las muestras, sin embargo la pendiente de las muestras preparadas a 300 ºC es significativamente mayor que en las muestras depositadas a diferentes temperaturas. La pobre sensitividad de las muestras depositadas a 250 ºC y 350 ºC parece ser causado por la alta densidad de trampas tipo α.

4.7 Medidas de fotovoltaje superficial transiente (SPV)

Con el fin de obtener información del comportamiento de la superficie de las muestras de Cu_3BiS_3, se realizaron medidas de fotovoltaje superficial en el tiempo (modo transiente). Las medidas de fotovoltaje superficial (SPV) fueron realizadas usando un capacitor conformado por un electrodo semitransparente de Cr (transparencia alrededor del 70%, y diámetro d = 5mm) evaporado sobre un cristal de cuarzo; una mica (espesor d = 50 μm) como dieléctrico y la muestra depositada sobre un sustrato conductor (electrodo de referencia) (ver figura 57-a). La señal de fotovoltaje se registra a través de un amplificador lock-in tomando la caída de voltaje sobre la resistencia de carga R. El diagrama experimental utilizado para realizar las medidas es mostrado en la figura 57-b; se uso un láser pulsado NT343/1/UVE (EKSPLA), donde el tiempo de duración del pulso fué alrededor de 5 ns y la intensidad máxima de 0.5 mJ/cm^2.

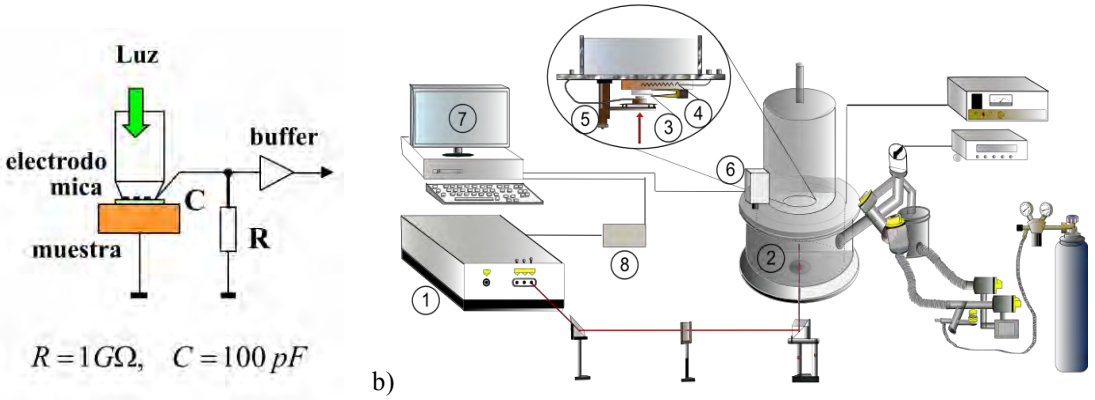


Figura 57. a) Esquema del capacitor fijo y circuito de medida y b) Diagrama experimental usado para medir el SPV. Este consta de 1. Láser, 2. Cámara de análisis, 3. Muestra, 4. Calentador, 5. Electrodo, 6. Buffer, 7 PC.

En la fig. 58 se presentan curvas de SPV transientes obtenidas con películas delgadas de Cu_3BiS_3 y con el sistema Cu_3BiS_3/In_2S_3, usando excitación con fotones de diferentes longitudes de onda. De estos resultados se observa que la señal SPV transientes, obtenida con películas de Cu_3BiS_3 excitadas con longitudes de onda mayores que la correspondiente al gap (> 890 nm) es positiva, con una constante de tiempo de decaimiento de ~ 0.1 μs. Sin embargo, cuando la muestra es excitada con longitudes de onda menores que la correspondiente al gap de energía (< 890 nm), el decaimiento de la señal SPV adopta valores negativos. La generación de fotovoltajes superficiales positivos cuando la película de Cu_3BiS_3 es excitada con fotones de λ>890 nm, ocurre por que en este caso se induce excitación de electrones desde estados superficiales hacia la banda de conducción, lo cual da lugar a una disminución en la deflexión de las bandas en la región superficial, lo cual a su vez causa un aumento en el valor de SPV. Cuando la excitación se hace con fotones de λ< 890 nm, se presenta simultáneamente excitación de electrones desde estados de superficie hacia las banda de conducción, que da lugar a valores positivos de SPV y excitación fundamental (transición de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción), que difunden hacia estados superficiales dando lugar a valores negativos de SPV. Como el efecto negativo de la transición fundamental de electrones es dominante, el valor neto de SPV resulta ser negativo.

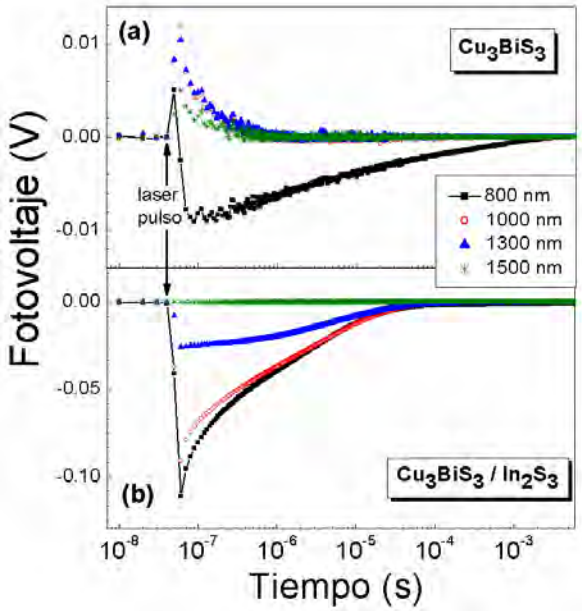


Figura 58. Curvas de fotovoltaje superficial transiente realizadas con muestras de: a) Al /Cu_3BiS_3 y b) Al/ Cu_3BiS_3/In_2S_3. Excitación a diferentes longitudes de onda, con láser pulsado de 40 ns

En la Fig. 58 se observa que las curvas de SPV transiente, obtenidas con muestras de Cu_3BiS_3 /In_2S_3, no presentan cambio de signo y sus valores son en general negativos, con excepción del caso en que la excitación se hace con fotones de muy baja energía (λ= 1500 nm), donde no se observa cambio del SPV. En este caso se seleccionaron longitudes de onda mayores que la correspondiente al gap del In_2S_3 (λ_G=688 nm), para evitar excitación de electrones a través de absorción fundamental.

De los resultados de a figura 58-b se observa que el SPV transiente negativo del sistema Cu_3BiS_3 /In_2S_3 decae mas más profundamente (dos ordenes de magnitud), en comparación con el SPV transiente negativo del Cu_3BiS_3, al parecer debido a la pasivación de estados superficiales del Cu_3BiS_3 que da lugar a eliminación de la contribución positiva en el valor neto del SPV. De otro lado, se observa que el valor del SPV disminuye al aumentar la longitud de onda de excitación; este comportamiento es debido a que la disminución de la energía de los fotones con el aumento de λ, da lugar a una reducción de la densidad de electrones fotogenerados en el Cu_3BiS_3, que se mueven (por difusión y arrastre) hacia estados superficiales del In_2S_3, reduciendo con ello el valor neto del SPV transiente, medido. Las medidas realizadas con excitación de 1500 nm muestran que no hay cambio en la señal de SPV, indicando que la energía de los fotones es menor que la energía de activación de los estados superficiales del In_2S_3 y del Cu_3BiS_3.

En la fig. 59-a se presenta una curva de SPV vs energía, obtenida con una película de Cu_3BiS_3, mientras que en la fig. 59-b se comparan curvas (en escala logarítmica) del valor absoluto de SPV vs energía obtenidas con películas delgadas de Cu_3BiS_3 y con el sistema Cu_3BiS_3 /In_2S_3, respectivamente. Se observa que la amplitud del fotovoltaje de la muestra Cu_3BiS_3 /In_2S_3 es mayor un orden de magnitud que la amplitud del fotovoltaje de la muestra de Cu_3BiS_3, debido a la pasivación de estados superficiales del Cu_3BiS_3 y probablemente a que la densidad de estados superficiales del In_2S_3 es mayor

que la de los estados superficiales del Cu_3BiS_3. Entonces, la deposición de In_2S_3 conlleva a un fuerte incremento de la deflexión de las bandas en la región superficial.
En la Fig. 59 se observa adicionalmente que en películas de Cu_3BiS_3 no hay formación de fotovoltaje bajo excitación con fotones de energía menor que 0.53 eV (2300 nm), mientras que en muestras de Cu_3BiS_3/In_2S_3 este comportamiento ocurre bajo excitación con fotones de energía menor que 0.83 eV (1500 nm), indicando que los estados superficiales del In_2S_3 son mucho mas profundos que los del Cu_3BiS_3.

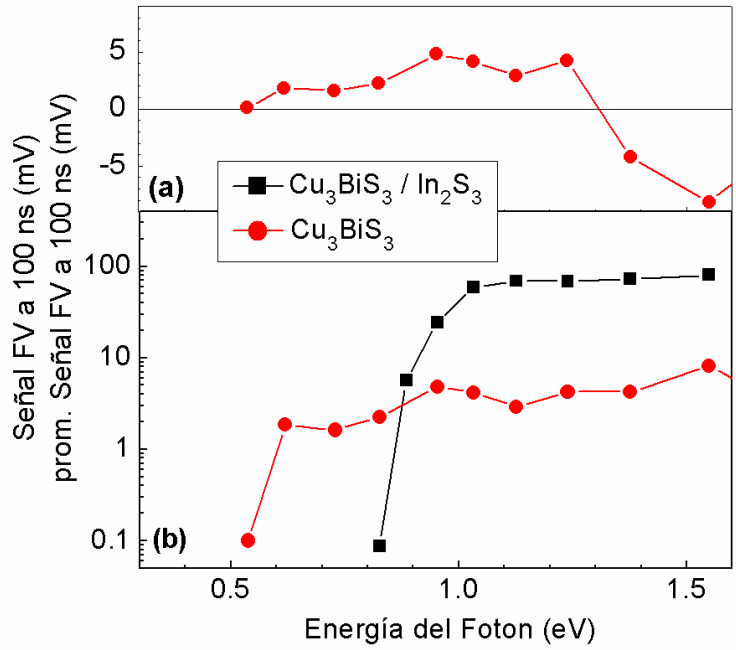


Figura 59. Curvas de SPV vs energía del foton obtenidas con: a) Cu_3BiS_3 (escala lineal) y b) sistema Cu_3BiS_3 / In_2S_3 (escala logarítmica). Excitación con pulsos de 100 ns

Como la amplitud del SPV transiente da el orden de magnitud de la deflexión de la banda en la interfase Cu_3BiS_3 / In_2S_3 o en la superficie, la deflexión de las bandas puede ser obtenido de la dependencia del SPV con la intensidad de la luz, utilizando la aproximación de Jhonson [**86,87**], para un semiconductor tipo p.

$$\beta = \lambda \cdot \frac{e^{-Y_0} - e^{-Y_0 - U_{FV\,superficial}} - U_{FV\,superficial}}{e^{Y_0 + U_{FV\,superficial}} - e^{-Y_0 - U_{FV\,superficial}} - 2} \qquad (39)$$

donde β es la relación entre la concentración de portadores fotogenerados y la concentración de portadores intrínsecos (n_i), λ es la relación entre p_o y n_i, Y_o y $U_{FVsuperficial}$ son la deflexión de la banda en oscuro y el fotovoltaje superficial en unidades de kT/q, respectivamente. En la Ec. 39 no se tiene en cuenta el fotovoltaje por efecto Dember y los efectos de trampas. De acuerdo a la Ec. 39, β puede ser calculado como una función de $U_{FVsuperficial}$ y normalizada luego al máximo de β, mientras que Y_o sirve como un parámetro de ajuste. Asumiendo una dependencia lineal entre el exceso de concentración de carga y la intensidad de excitación de la luz, $U_{FVsuperficial}$ puede ser graficado como una función de la intensidad de la luz. El valor de n_i no es conocido exactamente, sin embargo, se puede asumir una concentración de exceso de portadores del orden de $10^{17}cm^{-3}$.

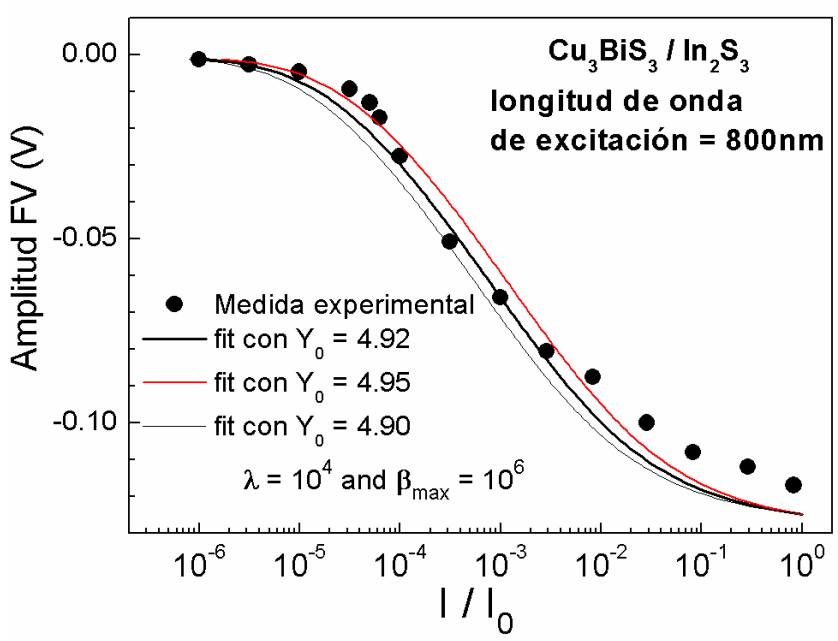


Figura 60. Variación de las amplitud del SPV transiente medido (puntos) y calculado (líneas) en función de la intensidad normalizada de excitación del láser, para el sistema Cu_3BiS_3/ In_2S_3. Valor de la deflexión Y_o usado como parámetro de ajuste.

En la fig. 60 se compara la curva experimental de la amplitud del fotovoltaje vs intensidad normalizada con la obtenida mediante cálculo teórico usando la Ec. 39 y diferentes valores de Y_o. Se observa que a intensidades I/I_0 menores que 10^{-2}, se consigue un buen ajuste con Y_o = 4.95; sin embargo, a mayores intensidades de excitación la amplitud del fotovoltaje superficial calculado, difiere significativamente del experimental, probablemente debido a que el fotovoltaje Dember (que aparece cuando la movilidad de los electrones es mayor que la de los huecos) no es tomado en cuenta.

Las observaciones experimentales presentadas llevan a las siguientes interpretaciones. La superficie de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 presentan una alta densidad de estados superficiales, de donde los electrones emitidos son conducidos a la superficie generando un valor de SPV positivo. Estos estados son distribuidos dentro del E_g, indicado por el comienzo del SPV en aproximadamente en 0.5 eV. El mejor rango de distribución de esta función de trabajo está en concordancia con esto.

En la fig 61 se presentan diagramas de bandas de energía del Cu_3BiS_3 y del sistema Cu_3BiS_3 /In_2S_3, que muestran tanto el efecto de los estados superficiales sobre la deflexión superficial de las bandas, que da origen a los cambios del fotovoltaje superficial observado en películas de Cu_3BiS_3 como el efecto que sobre el fotovoltaje superficial del sistema Cu_3BiS_3 /In_2S_3 tiene la pasivación de estados superficiales del Cu_3BiS_3, que ocurre cuando se deposita sobre este la capa de In_2S_3.

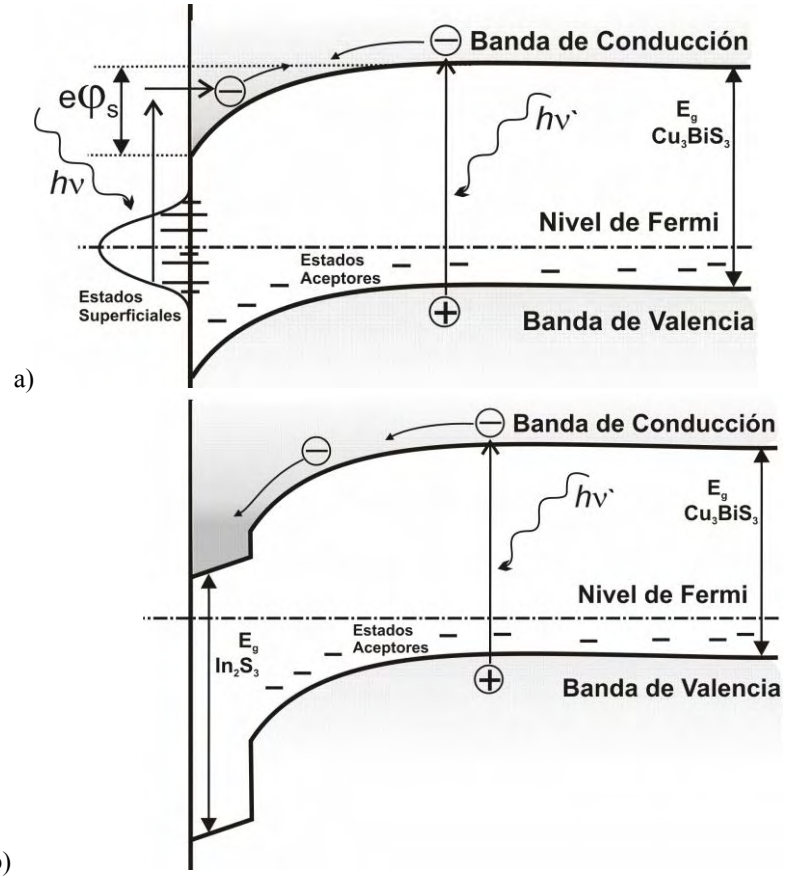


Figura 61 Diagrama de bandas de energía de: a) Cu_3BiS_3 y b) sistema Cu_3BiS_3 /In_2S_3 mostrando el efecto de estados superficiales y de la pasivacion (del Cu_3BiS_3 por el In_2S_3) sobre la deflexión superficial de las bandas.

4.8 Estudio de las propiedades microestructurales del Cu_3BiS_3 y de las interfases Al/Cu_3BiS_3, Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO y Cu_3BiS_3/ZnS/ZnO.

En un intento por identificar mecanismos que afectan la eficiencia de las celdas solares basadas en el Cu_3BiS_3, la microestructura de las capas que conforman el sistema Al/ Cu_3BiS_3/Buffer/ZnO, asi como los procesos de interdifusión en las interfases Al/ Cu_3BiS_3 y Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO fueron investigadas a través de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, High-resolution Transmition Electron Microscopy).

Las medidas de HRTEM se realizaron con un microscopio CM200 ST/Lorentz Philips TEM y un equipo Tecnai F20 TEM con corrector Cs. Las muestras fueron preparadas usando la técnica tradicional de sección transversal y por medio del método FIB (Focused Ion Beam). Los patrones de difracción de electrones medidos con el TEM fueron analizadas y comparadas con patrones de difracción de rayos-x, simulados usando el paquete PowderCell y CaRine Crystallography 3.1.

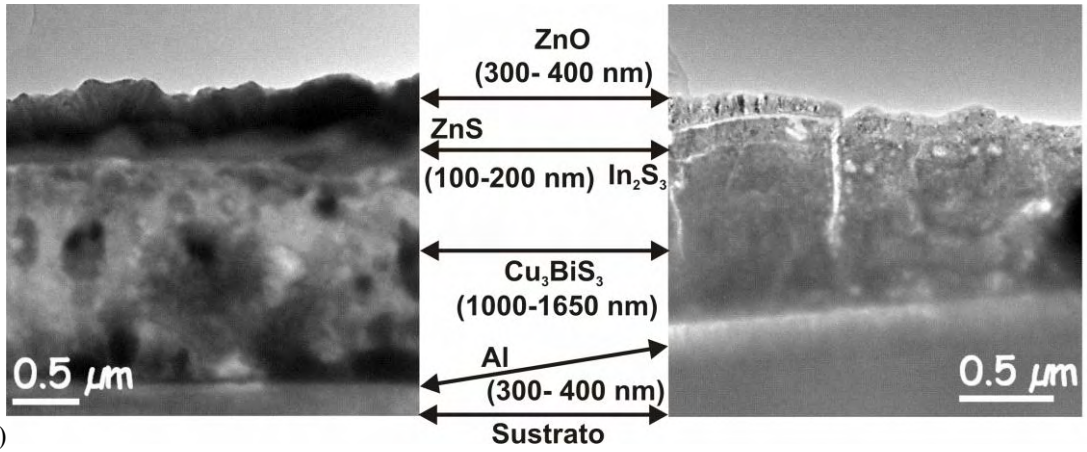


Figura 62. Imágenes TEM de la sección transversal de una celda solar típica con estructura a) Al/ Cu_3BiS_3 /ZnS/ZnO y b) Al/ Cu_3BiS_3 /In_2S_3/ZnO.

En la figura 62 se comparan imágenes HRTEM de la sección transversal de celdas solares con estructura Al/Cu_3BiS_3/ZnS/ZnO y Al/Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO, en donde la capa de ZnS fue depositada por el método (CBD, Chemical Bath Deposition) a 70 ºC y la capa de In_2S_3 fue depositada a 300 ºC por co-evaporación. Las muestras fueron preparadas usando la técnica de sección transversal normal.

Antes de estudiar las interfases, cada una de las capas de la estructura Al/Cu_3BiS_3/Buffer/ZnO fueron investigadas, con el fin de visualizar la formación de defectos o fases secundaria.

i) Imágenes HRTEM de las capas individuales

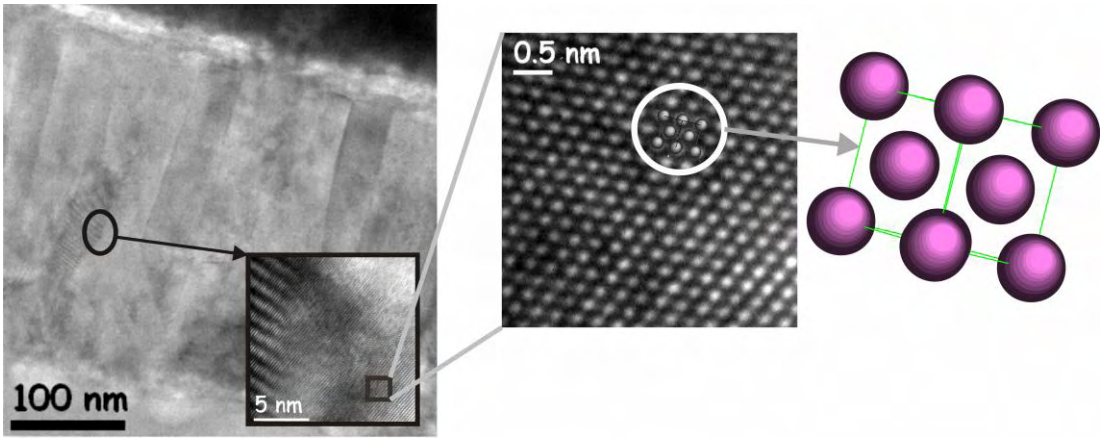


Figura 63. Imágenes HRTEM de media y alta magnificación, obtenidas con una película delgada de Al, indicando la correspondiente orientación de la celda unitaria en un área seleccionada

En la figura 63 se muestran imágenes HRTEM de media y alta magnificación medidas en un área especifica de películas delgadas de Al. Estos resultados muestran que la película de Al crece con estructura micro-policristalina y presenta un crecimiento columnar aleatorio con un tamaño de grano promedio de 20 nm. Adicionalmente, el patrón de difracción de electrones tomado en un área seleccionada (SAED) (ver figura 64-a y b), reveló que el Al crece con una estructura cúbica, el cual presenta una orientación preferencial en el planos (200) y con una mezcla del plano (220). Esta información fue corroborada con medidas de difracción de rayos-x (XRD) cuyo difractograma se presenta en la figura 64-c. También a partir de las medidas de TEM se

pudo establecer en el difractograma la indexación asociada a cada reflexión, esto puede ser observado en la figura 64-b.

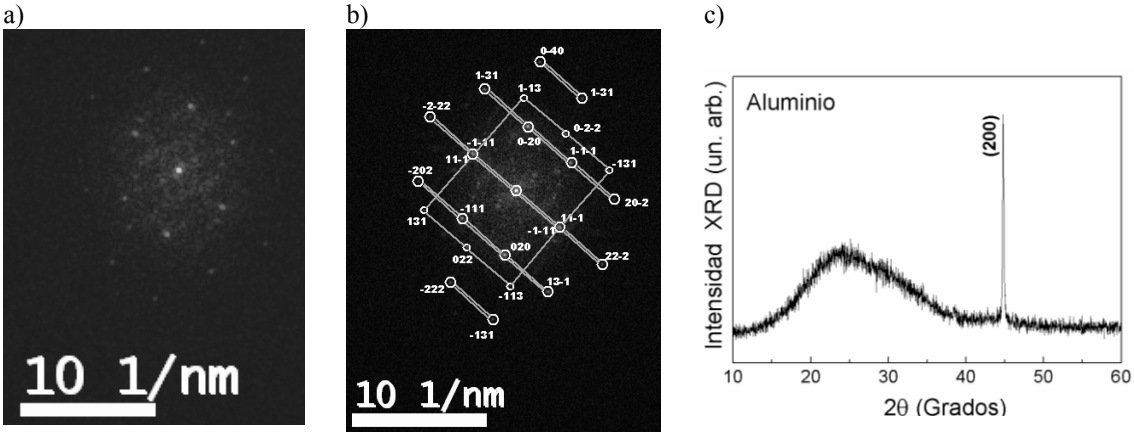


Figura 64. a) y b) patrón de difracción de electrones de películas de Al tomadas en un área seleccionada y c) difractograma XRD dela misma película delgada de Al.

La Fig. 65 muestra imágenes HRTEM de media y alta magnificación medidas en un área específica de películas delgadas de Cu_3BiS_3. Estos resultados muestran que este compuesto crece con una estructura nano-cristalina, con granos de diferente tamaño, cuyo valor promedio es del orden de 15 nm. Por otro lado, debido al carácter nanocristalino de las muestras, es difícil realizar la indexación respectiva, sin embargo, el patrón de difracción del área seleccionada es mostrado en el recuadro de la fig. 65.

El carácter nanocristalino desordenado de las películas de Cu_3BiS_3, da lugar a la formación de una alta densidad de estados asociados a defectos puntuales y a enlaces incompletos y de una alta densidad de fronteras de grano, los cuales son responsables de los bajos valores de movilidad, medidos en este tipo de muestras, y de la formación de estados localizados responsables del transporte eléctrico vía hopping (ver sección 4.4).

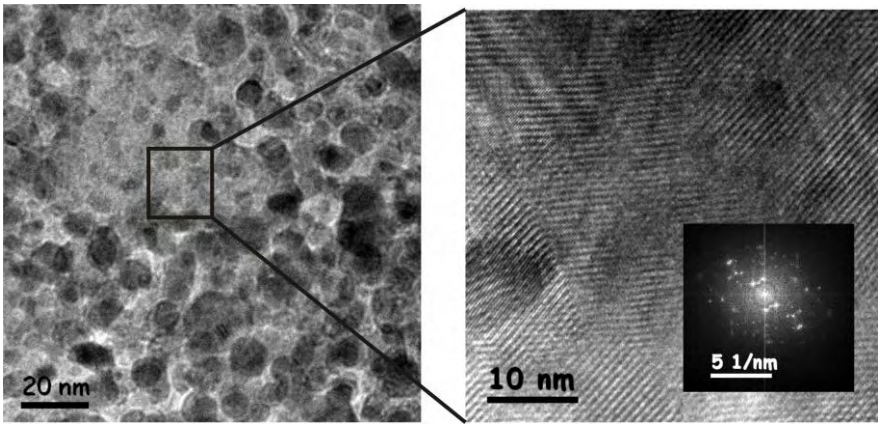


Figura 65. Imágenes HRTEM de media y alta magnificación, obtenidas con una película delgada de Cu_3BiS_3 y difractograma obtenido en el área seleccionada

La Fig. 66 muestra imágenes HRTEM de las capas buffer de In_2S_3 y ZnS, las cuales revelan que el In_2S_3 crece con estructura policristalina, mientras que la capa de ZnS crece con estructura amorfa. El patrón de difracción de electrones en el área seleccionada, mostrada en el recuadro de las imágenes TEM, y el patrón de difracción de rayos-x mostrados en la parte superior confirman los resultados de TEM. El análisis de

los difractogramas (de electrones y de rayos-x) indican que el In_2S_3 crece en la fase α con estructura tetragonal. La capa de ZnS crece en general con estructura amorfa, sin embargo la imagen HRTEM muestra que existen zonas que exhiben policristalinidad de corto alcance.

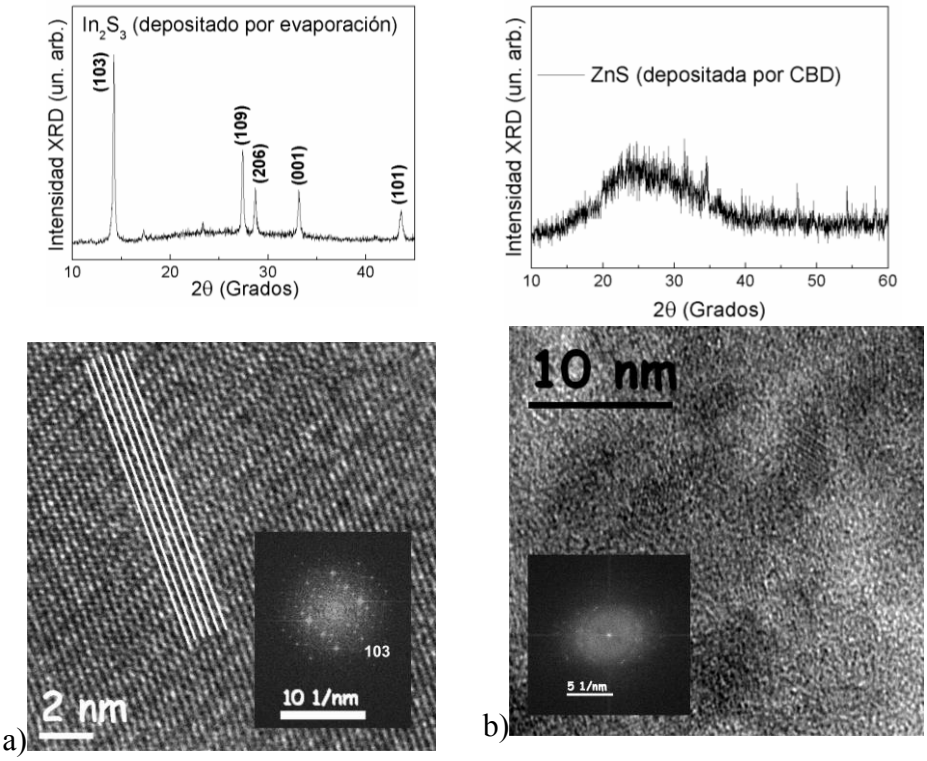


Figura 66. Imágenes HRTEM de películas de In_2S_3 y ZnS con el correspondiente difractograma definido en el área seleccionada.

La Fig. 67 muestra una imagen HRTEM de la capa de ZnO con el correspondiente patrón de difracción de electrones del área seleccionada; para comparación, en la Fig. 67 se incluye el patrón de difracción de rayos-x típico de películas delgadas de ZnO. El análisis de los difractogramas de electrones y de rayos-x indican que el ZnO crece con estructura hexagonal tipo *wurzita.* De otro lado, tanto la imagen HRTEM como los difractogramas revelan que el ZnO crece orientado preferencialmente a lo largo del plano (002).

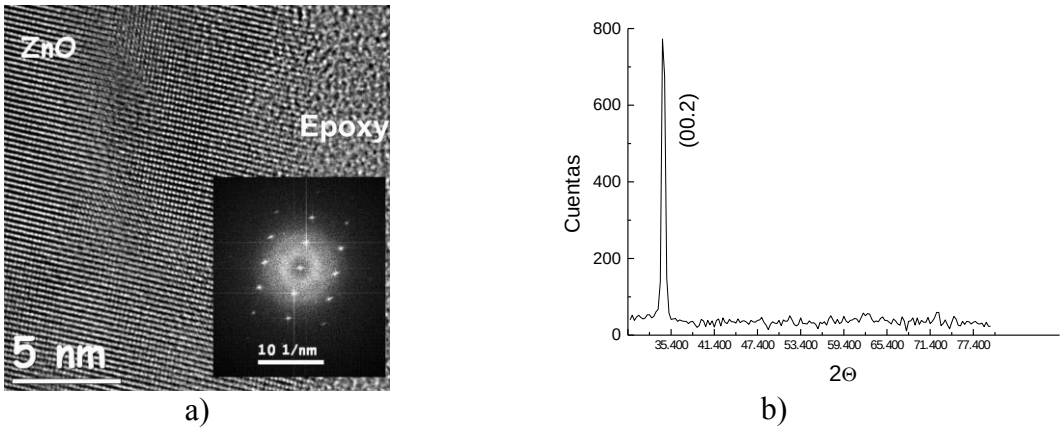


Figura 67. a) Imágenes HRTEM de películas de ZnO con el correspondiente difractograma definido en el área seleccionada y b) patrón de difracción de rayos-x del ZnO

ii) Imágenes HRTEM de las interfases Al/Cu_3BiS_3, Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO y Cu_3BiS_3/ZnS/ZnO

La figura 68 muestra imágenes HRTEM de baja y alta magnificación de la interfase Al/Cu_3BiS_3.

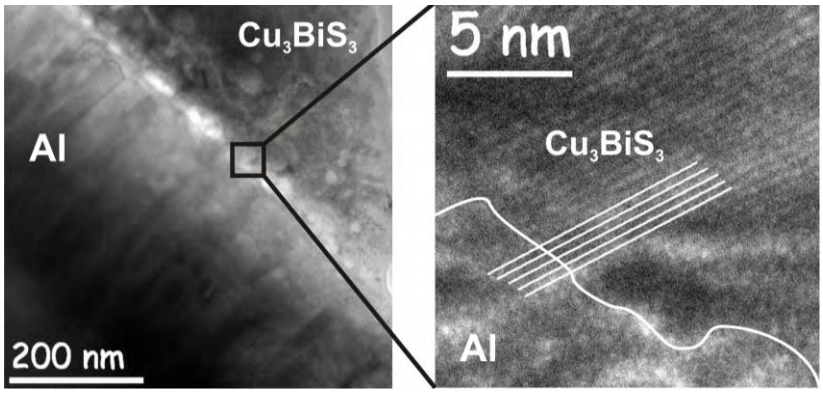
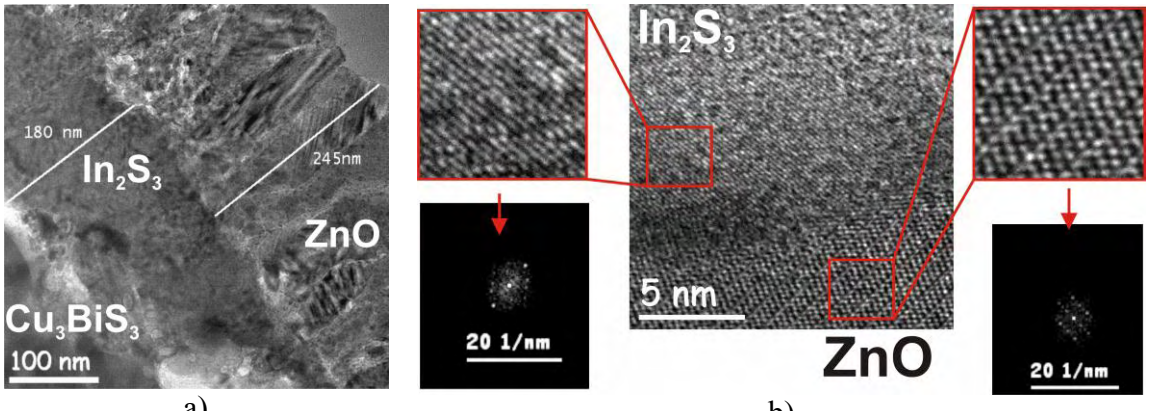


Figura 68. Imágenes HRTEM de baja y alta magnificación de la interfase Al/ Cu_3BiS_3

En la imagen HRTEMM se observa que un plano de la capa de Cu_3BiS_3 penetra en la capa de Al, indicando que el Cu_3BiS_3 difunde en la capa de Al.

La fig. 69 muestra la imagen HRTEM de la interfase Cu_3BiS_3/ In_2S_3/ZnO y una imagen HRTM de alta magnificación de la interfase In_2S_3/ZnO. Se observa que la interfase Cu_3BiS_3/ In_2S_3 no es abrupta indicando que se presenta interdifusión y que el espesor de la capa de In_2S_3 varía entre 130 y 180 nm. Los resultados también muestran que la interfase In_2S_3/ZnO es abruta, indicando que no hay interdifusión; sin embargo, se observa la presencia de dislocaciones y distorsión de la estructura hexagonal del ZnO, probablemente debido a que el tamaño de la celda unitaria del ZnO es diferente a la del In_2S_3. Estas dislocaciones generan centros de dispersión que afectan el transporte eléctrico de los dispositivos.



a) b)

Figura 69. a) Imagen HRTEM de baja magnificación de la interfase Cu_3BiS_3/In_2S_3/ZnO y b) imagen HRTEM de alta magnificación de la interfase In_2S_3/ZnO.

5. CONCLUSIONES

Todas las metas y objetivos propuestos en el proyecto de tesis aprobado fueron realizados exitosamente; inclusive se hicieron aportes adicionales a los compromisos iniciales. En este trabajo de tesis se hicieron aportes significativos en la obtención de rutas de síntesis de películas delgadas de Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 y al estudio de sus propiedades ópticas, estructurales, eléctricas y morfológicas. Los aportes más importantes que se realizaron en el marco de este trabajo se resumen a continuación:

- Adecuación de la infraestructura de laboratorio para la síntesis de películas delgadas de: Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3. En particular se diseño e implemento un sistema novedoso, que permite depositar los compuestos mencionados arriba usando el método de co-evaporación de las especies precursoras en dos etapas. Como estos compuestos son sintetizados a partir de elementos que son no tóxicos, de bajo costo y abundantes en la naturaleza, hace que sean de especial interés en la actualidad en el campo de los denominados materiales fotovoltaicos

- A través de un exhaustivo estudio de parámetros de síntesis y correlación de estos con los resultados de la caracterización, óptica, eléctrica, morfológica y estructural, se encontraron las condiciones de deposición que permitieron preparar estos materiales, con propiedades apropiadas para su uso en la fabricación de celdas solares con estructura $Al/Cu_3BiS_3/Buffer/n^+ZnO$.

- Mediante caracterización óptica, eléctrica, estructural y morfológica, usando técnicas tales como: espectrofotometría UV-VIS, IR, fotoconductividad, termovoltaje, difracción de rayos-x y microscopía AFM, se obtuvo información útil para conocer de antemano si los compuestos Cu_3BiS_3 y Bi_2S_3 estudiados crecen con propiedades adecuadas para que cumplan satisfactoriamente su función específica dentro de la celda solar. En particular se encontró que las películas delgadas de Cu_3BiS_3, presentan conductividad tipo p y crecen con estructura ortorrómbica y bajo condiciones adecuadas de síntesis este compuesto presenta un gap de energía de 1.39 eV y un coeficiente de absorción del orden de 10^4 cm^{-1} que indica que el material es óptimo para ser usado como capa absorbente de celdas solares. También se encontró que las películas delgadas de Bi_2S_3 tienen conductividad tipo n, crecen con estructura ortorrómbica y presentan un gap de energía de 1,38 eV, que indica que este material a pesar de tener la misma estructura cristalina del Cu_3BiS_3, podría ser usado como capa buffer en celdas solares basadas en Cu_3BiS_3, presentando la ventaja adicional de que el sistema Cu_3BiS_3/ Bi_2S_3 puede ser depositado *in-situ*.

- Se encontró que las propiedades de transporte eléctrico, son afectadas por dos mecanismos de dispersión que predominan en regiones de temperatura diferente. En la región de altas temperaturas, el transporte en el Cu_3BiS_3 y en el Bi_2S_3 ocurre vía estados extendidos y es limitado por mecanismo de dispersión por fonones. En la región de bajas temperaturas, el transporte eléctrico ocurre vía estados localizados y es limitado por el mecanismo Hopping de Rango Variable (VHR). Se usó el modelo difusional" que permite reformulas las ecuaciones correspondientes a los parámetros

hopping para VHR, que mejoran substancialmente los resultados obtenidos a partir de la Teoría de Percolación.

- A través de medidas de fotocorriente estacionaria y transiente, se encontró que las curvas de fotocorriente se desvían del comportamiento exponencial, indicando la participación de trampas en los procesos de generación y recombinación de portadores en películas de Cu_3BiS_3. Por otro lado, también se evidencio que las curvas de fotocorriente durante la iluminación y el decaimiento no son simétricas, indicando que los procesos de generación y recombinación en las películas de Cu_3BiS_3 se presentan vía trampas monomoleculares. Se encontró evidencia de que los procesos de generación de portadores en películas de Cu_3BiS_3 son influenciados por trampas tipo α. En particular, la constante de tiempo asociada al decaimiento de portadores de carga en las películas de Cu_3BiS_3 es grande posiblemente debido a que la probabilidad de reemisión de electrones desde las trampas a la banda de conducción es mayor que la de captura.

- A partir de las mediciones opto-electrónicas pudimos establecer, por un lado, la presencia de estados de defectos en el gap y subgap del Cu_3BiS_3, y por otro lado, estos estados de defecto podrían influir en las propiedades ópticas y eléctricas, y por lo tanto en las propiedades de transporte de las muestras de Cu_3BiS_3. Se encontró que existe una absorción fuerte para fotones con energías de 0.6 eV (región por debajo del gap), estos estados de defectos tal vez son generados por la nanocristalinidad de las muestras evidenciada por medidas de TEM. También se evidencio un cambio de la función trabajo para el Cu_3BiS_3 de $\Phi \approx 4.36$ a 4.43 eV antes y después del tratamiento con NH_3, dando lugar a un diferente comportamiento en la superficie, la cual esta relacionada con los planos asociados a cada grano.

- Debido al bajo valor de gap del Bi_2S_3, se propuso el uso del In_2S_3 como alternativa de capa buffer. Se encontró que esta capa depositada sobre el Cu_3BiS_3, pasiva los estados superficiales en el Cu_3BiS_3 mejorando el transporte eléctrico en la juntura.

Los resultados obtenidos dentro de esta investigación son de vital importancia en el conocimiento de las propiedades que gobiernan al material y que constituyen una base fundamental para su consideración en la fabricación de dispositivos de uso tecnológico. Esperamos, que nuestro trabajo, el cual constituye tan solo un pequeño aporte al conocimiento humano en esta rama de la física, sirva como base para nuevos desarrollos de los dispositivos que emplean la tecnología de película delgada.

Por otro lado, a partir de este trabajo de tesis se presentaron los resultados más relevantes en 16 publicaciones, tanto en revistas indexadas internacionalmente como nacionalmente. Adicionalmente, también se presentaron ponencias en congresos nacionales e internacionales.

6. LISTADO DE PUBLICACIONES

-F. Mesa, G. Gordillo, Th. Dittrich, K. Ellmer, R. Baier, S. Sadewasser, *Transient surface photovoltage of p-type Cu_3BiS_3*, Applied Physics Letters 96 (2010) 082113

-F. Mesa, C. Calderón and G. Gordillo, *Study of electrical properties of CIGS thin films prepared by multistage processes*, Thin Solid Films 518 (2010) 1764-1766

-F. Mesa , A. Dussan and G. Gordillo, *Evidence trapping levels and photoelectric properties of Cu_3BiS_3 thin films*, Physica B 404 (2009) 5227-5230

-F. Mesa and G. Gordillo, *Effect of preparation conditions on the properties of Cu_3BiS_3 thin films grown by a two-step process*, J. Phys.:Conf.Ser.**167** (2009) 012019 (5pp)

-F. Mesa , A. Dussan and G. Gordillo, *Study grown process and optoelectrical properties nanocrystallines of Cu_3BiS_3*, Phys. Stat. Sol. **7** Nº3-4 (c) (2010) 917-920

-A. Dussan, **F. Mesa** and G. Gordillo, *Structural and electrical transport properties of Bi doped SnS thin films*, Journal of Materials Science, **45** (2010) 2403-2407

-A. Dussan, **F. Mesa**, M. Botero and G. Gordillo, *Electrical and optical properties of thin films with a SnS_2-Bi_2S_3 alloy grown by sulphurization,* J. Phys.:Conf.Ser.**167** (2009) 012018 (5pp)

-F. Mesa, C. Calderon, P. Bartolo-Pérez and G. Gordillo, *Study of Cu_3BiS_3 thin films prepared by co-evaporation*, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Hamburgo-Alemania (2009) 243-246

-C. Calderón, G. Gordillo, P. Bartolo-Pérez, and **F. Mesa**, *Effect of the deposition conditions on the optical, morphological and compositional properties of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films prepared by a multistage process ,* Revista Mexicana de Fisica 53 S(7) 270-273 (2007)

-W. Chamorro**, F. Mesa,** O Rodriguez, G. Gordillo, *Study of structural and morphological properties of ZnS films deposited on Cu_3BiS_3,*25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 2010

-C.A. Arredondo, **F. Mesa**, G. Gordillo, *Study of electrical and morphological properties of $AgInSe_2$ thin films grown by co-evaporation*, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2010

- F. Mesa, M. Botero, A. Dussan y G. Gordillo, *Efecto de la fase sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de $Sn_xS_{y,}$*, Rev. Col. Fís., Vol. **41**, Nº.**1**, (2009) 24

- **F. Mesa**, J. M. Murillo, A. Dussan y G. Gordillo, *Estudio del comportamiento de los contactos eléctricos de Al y Ag y su correlación con la conductividad eléctrica en películas delgadas de* Cu_3BiS_3, enviado a la Rev. Col. Fís. (en proceso de evaluación)

- A. Dussan, **F. Mesa** y C. Hidalgo, *Efecto del sustrato sobre las propiedades morfológicas de películas delgadas de Si intrínseco*, enviado a la Rev. Col. Fís. (en proceso de evaluación)

-**F. Mesa**, A. Dussan y G. Gordillo, *Efecto del Bismuto sobre las propiedades eléctricas de películas delgadas de SnS preparadas por sulfurización,* enviado a la Rev. Col. Fís. (en proceso de evaluación)

-J. Murillo, A. Dussan, H.M. Mateus, **F. Mesa,** *Evidencia de centros de atrapamiento en muestras de* Cu_3BiS_3 *a partir de medidas de corriente térmicamente estimulada,* enviado a la Rev. Col. Fís. (en proceso de evaluación)

Participación en congresos Nacionales e Internacionales

- XIX Latin American Symposium on Solid State Physcis (SLAFES), Puerto Iguazu-Argentina (2008)

- 25th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-25), St. Petersburg-Rusia,(2009)

- 23rd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, (ICANS-23) en Holanda (2009)

- 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference en Hamburgo-Alemania

-VIII Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada-Pereira (2008)

-Symposium 4- Photovoltaics, Solar Energy Materials and Thin Films, Cancun, México (2008)

7. ANEXO A

Espectroscopias AES y XPS

En la espectroscopia AES (Auger Electron Spectroscopy), los electrones son detectados después de su emisión desde una muestra como resultado de un decaimiento no radiactivo de un átomo excitado en la región cercana a la superficie. El proceso interatómico involucrado en la producción de un electrón Auger de Cu se muestra en la figura A-b. El átomo se excita por la creación de en hueco en un nivel profundo, L_3, como resultado de la interacción con radiación electromagnética de alta energía (rayos X) o un haz de electrones de alta energía (10^3-10^5 eV). Después de esta interacción, baja un electrón de un nivel superior, M1, para cubrir este hueco profundo, y el exceso de energía puede aparecer como un foton de energía $h\nu = (E_{L3}-E_{M1})$ o como energía cinética de un electrón Auger que se emite por el átomo desde el nivel $M^*_{2,3}$. Teniendo en cuenta el ejemplo de la fig. A, la energía cinética del electrón Auger expulsado esta dada por

$$E_c = E_{L_3} - E_{M_1} - E^*_{M_{2,3}} \qquad (A\text{-}1)$$

donde $E^*_{M\,2,3}$ es la energía de enlace del nivel $M_{2,3}$ en presencia de un hueco en M_1, y por lo tanto es diferente de $E_{M\,2,3}$, la energía de enlace del estado base. Adicionalmente, se observa en la fig. A-a y c, el estado inicial y el estado final del proceso, respectivamente, donde en este ultimo conduce a un átomo doblemente ionizado.

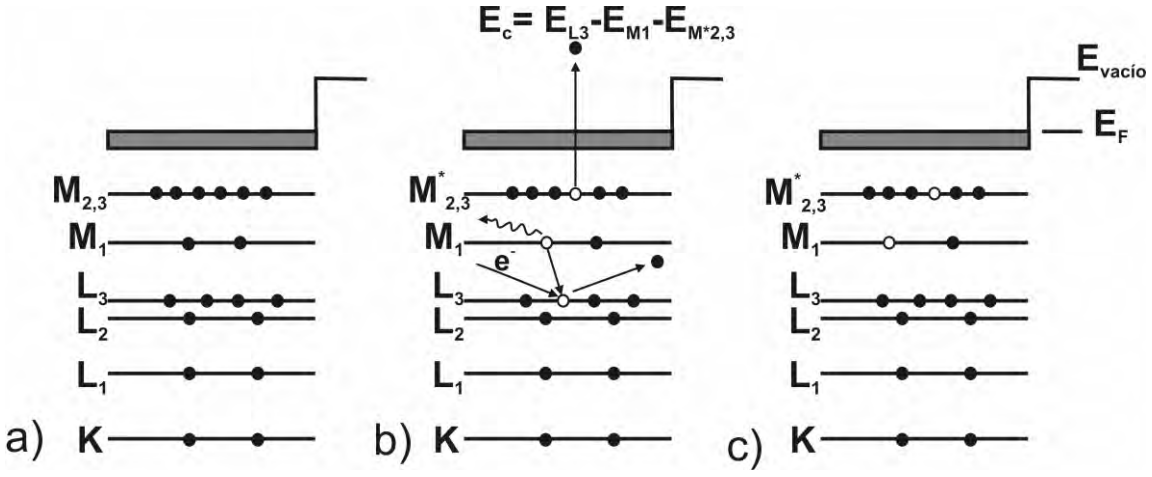


Figura A. Proceso de emisión de electrones Auger en un sólido en donde se presentan a) estado inicial, b) excitación y emisión y c) estado final

Debido a que cada elemento químico, a partir del Litio, tiene un espectro Auger característico, al medir la energía cinética y la intensidad de los picos de la función de distribución de electrones Auger, se puede identificar cada uno de los elementos que componen la superficie del material y se puede determinar la concertación atómica relativa, permitiendo realizar un análisis químico cualitativo y cuantitativo.

Para la espectroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), se hace incidir sobre la superficie de la muestra un flujo de rayos X, con energía necesaria para poder excitar todos los elementos químicos presentes. Los fotones interactúan con los átomos en esta región de la superficie por efecto fotoeléctrico, causando la emisión de electrones. Los electrones expulsados tienen una energía cinética dada por

$$E_c = h\nu - E_b - \phi_s \qquad (A\text{-}2)$$

donde $h\nu$ es la energía del foton, E_b es la energía de enlace del orbital atómico desde el cual son originados los electrones y ϕ_s es la función trabajo (cuyo valor preciso depende de la muestra y del espectrofotómetro). La función trabajo de la superficie uniforme se define como la diferencia de energía potencial de un electrón entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi.

8. ANEXO B

Simulación de difracción de Rayos-X

La simulación de difracción de Rayos-X (XRD) es una herramienta muy útil con la cual se pueden llegar a la determinación de las fases de un compuesto y ver si existen mezclas de fases de diferentes compuestos. Aunque no es del todo confiable, ya que existen casos en los cuales no se pueden diferenciar compuestos debido a la cercanía o a la superposición de picos en el espectro de XRD. Un caso típico es el $CuInSe_2$ (Fig. B-1), en el cual puede existir un compuesto de $CuSe_2$ que presenta un pico en el plano (112), el cual también podría ser el pico del compuesto de Cu_2Se el cual estaría orientado en el plano (111).

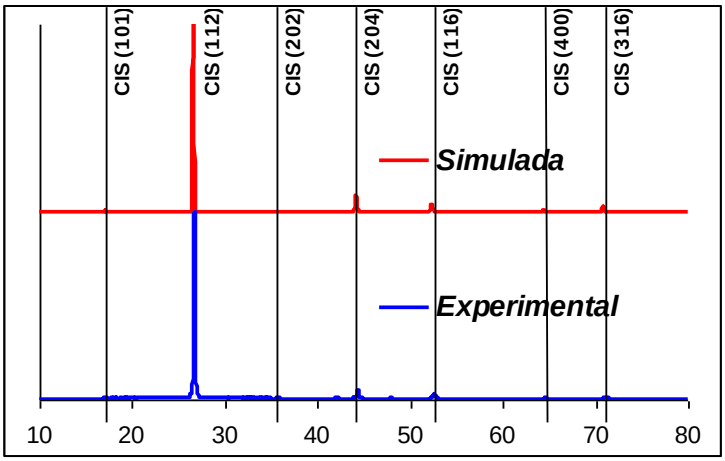


Figura B-1. Espectro de XRD comparando el espectro simulado y el experimental para una muestra de $CuInSe_2$.

La simulación

Para empezar en la simulación de XRD se deben seguir ciertos pasos básicos:

1- Identificar los picos del espectro XRD (2Θ).

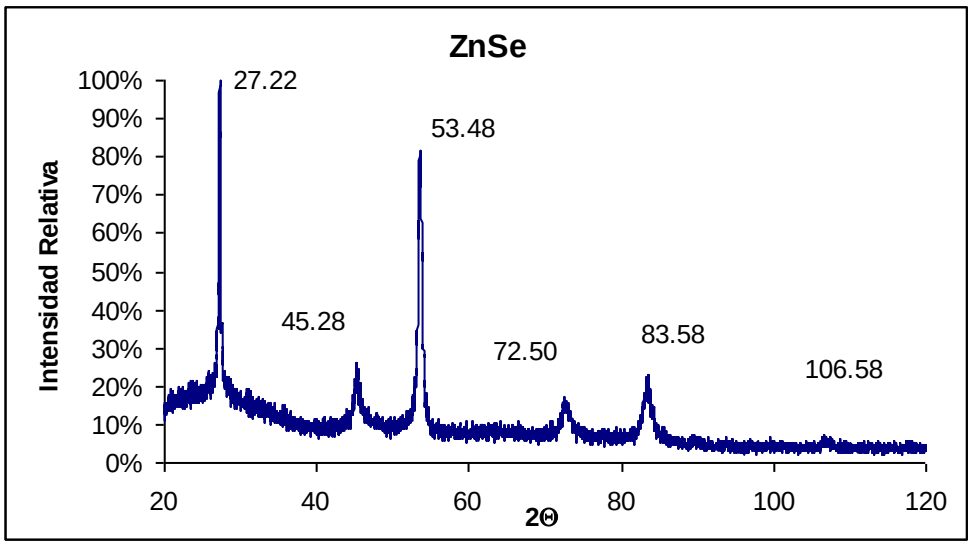


Figura B-2. Espectro de XRD para una muestra de ZnSe.

Tabla B-a. Desplazamiento 2Θ para los picos de la muestra de ZnSe.

2Θ
27.22
45.28
53.48
72.50
83.58
106.58

2- Determinar si la estructura del compuesto es cúbica o hexagonal, para lo cual se utilizan las plantillas para el sistema cúbico y hexagonal.

- Para la determinación de las constantes de red asumiendo que es un **sistema cúbico** se utilizan las siguientes ecuaciones:

Ley de Bragg

$$2 \times d \times Sen\Theta = n\lambda \qquad (B\text{-}1)$$

donde λ es la longitud de onda del tubo (K_α-Cu 1.5406 Å), ***n*** es el orden de interferencia que en nuestro caso es igual a 1, ***d*** es la distancia interplanar y **Θ** es el ángulo de desplazamiento en el espectro de XRD.

Aplicando las ecuaciones de Laue para el sistema cúbico se obtiene:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + l^2 + l^2} \qquad (B\text{-}2)$$

donde ***h***, ***k*** y ***l*** son los índices de Miller, $\boldsymbol{d_{hkl}}$ es la distancia interplanar y ***a*** es el parámetro de red para el sistema cúbico. Combinando la ecuación B-1 y B-2 obtenemos

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4 \times Sen^2\Theta} \qquad (B\text{-}3)$$

Con la ecuación B-3 podemos determinar los índices de Miller, asignando al primer pico un índice y con este podemos determinar el de los demás, de la siguiente manera:

$$d_{hkl_1}^2 \times \left(h_1^2 + l_1^2 + k_1^2\right) = d_{hkl_2}^2 \times \left(h_2^2 + l_2^2 + k_2^2\right) \qquad (B\text{-}4)$$

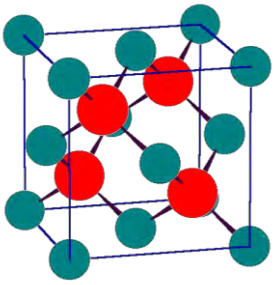
$$\left(h_2^2 + l_2^2 + k_2^2\right) = \frac{d_{hkl_1}^2 \times \left(h_1^2 + l_1^2 + k_1^2\right)}{d_{hkl_2}^2} \qquad (B\text{-}5)$$

donde el subíndice 1 representa el primer pico al cual se le asigno el primer índice de Miller, y el subíndice 2 representa el pico al cual se le quiere asignar un índice de Miller.

Para la asignación del primer índice se utiliza el siguiente criterio, el primer índice debe ser 100, seguido de 110, 111, 200 de tal forma que siempre se incremente, pero se debe tener cuidado con $\mathbf{h^2 + k^2 + l^2}$ **calculado** que la mayoría se aproximen a un entero como se muestra en la tabla B-b.

Tabla B-b. Determinación de los parámetros de red asumiendo que es cúbico.

2Θ	**d^2**	**d**	**$h^2 + k^2 + l^2$ Calculado**	**$h^2 + k^2 + l^2$**	**h**	**k**	**l**	**a**
27.22	10.72	3.27	3.00	3	1	1	1	5.670
45.28	4.00	2.00	8.00	8	2	2	0	5.660
53.48	2.93	1.71	10.97	11	3	1	1	5.678
72.50	1.70	1.30	18.90	19	3	3	1	5.678
83.58	1.34	1.16	24.10	24	4	2	2	5.663
106.58	0.92	0.96	34.82	35	5	3	1	5.685
Promedio								**5.672**



Estructura Zincblenda

Para la determinación de las constantes de red asumiendo que es un **sistema hexagonal** se utilizan las siguientes ecuaciones:

Aplicando las ecuaciones de Laue para el sistema hexagonal se obtiene:

$$d_{hkl}^2 = \frac{3 \times a^2 \times c^2}{4 \times \left(h^2 + h \times k + k^2\right) \times c^2 + 3 \times l^2 \times a^2} \qquad (B\text{-}6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \times \left(h^2 + h \times k + k^2\right)}{3 \times a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (B\text{-}7)$$

donde ***h***, ***k*** y ***l*** son los índices de Miller, $\boldsymbol{d_{hkl}}$ es la distancia interplanar y ***a*** y ***c*** son los parámetros de red para el sistema hexagonal. Combinando la ecuación B-1 y B-7 obtenemos

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4 \times \left(h^2 + h \times k + k^2\right)}{3 \times a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{4 \times Sen^2\Theta}{\lambda^2} \qquad (B\text{-}8)$$

Reorganizando la ecuación B-8

$$Sen^2\Theta = \frac{\lambda^2 \times \left(h^2 + h \times k + k^2\right)}{3 \times a^2} + \frac{\lambda^2 \times l^2}{4 \times c^2} \qquad (B\text{-}9)$$

$$Sen^2\Theta = \left(h^2 + h \times k + k^2\right) \times A + l^2 \times C \qquad (B\text{-}10)$$

donde $A = \lambda^2 / 3 \times a^2$ y $C = \lambda^2 / 4 \times c^2$. Para la determinación de A se asume como primera medida que ***l*** es igual a 0, reduciendo la ecuación B-10 a:

$$Sen^2\Theta = \left(h^2 + h \times k + k^2\right) \times A \qquad (B\text{-}11)$$

$$A = \frac{Sen^2\Theta}{\left(h^2 + h \times k + k^2\right)} \qquad (B\text{-}12)$$

Luego se procede a calcular el valor de $\boldsymbol{Sen^2\Theta}$ y se divide entre los posibles valores que pueda tomar $\boldsymbol{h^2 + hk + k^2}$ que son:

Tabla B-c. Posibles valores que puede tomar $h^2 + hk + k^2$.

h	k	$h^2 + hk + k^2$
1	0	1
1	1	3
2	0	4
2	1	7
3	0	9
2	2	12
3	1	13

Una vez hecha esta división se buscan los valores que sean parecidos y se realiza la indexación. Sin olvidar que el valor de ***l*** es cero. Como se muestra la tabla B-d.

Tabla B-d. Determinación del parámetro ***a*** asumiendo que es hexagonal.

2θ	**$Sen^2\theta$**	**$sen^2\theta_1$ /3**	**$Sen^2\theta_1$ /4**	**$sen^2\theta_1$ /7**	**$sen^2\theta_1$ /9**	**$sen^2\theta_1$ /12**	**$sen^2\theta_1$ /13**	**h**	**k**	**l**	**(h^2+hk+k^2)**	**A**
27.22	0.0554	0.0185	0.0138	0.0079	0.0062	0.0046	0.0043					
45.28	0.1482	**0.0494**	0.0370	0.0212	0.0165	0.0123	0.0114	**1**	**1**	**0**	**3**	**0.0494**
53.48	0.2024	0.0675	0.0506	0.0289	0.0225	0.0169	0.0156					
72.50	0.3496	0.1165	0.0874	0.0499	0.0388	0.0291	0.0269					
83.58	0.4441	0.1480	0.1110	0.0634	**0.0493**	0.0370	0.0342	**3**	**0**	**0**	**9**	**0.0493**
106.58	0.6427	0.2142	0.1607	0.0918	0.0714	0.0536	**0.0494**	**3**	**1**	**0**	**13**	**0.0494**
Promedio												**0.0494**

Ya realizada la determinación de **A** se procede a calcular el valor de C, utilizando la ecuación B-10 y despejando C así como lo muestra la ecuación B-13.

$$C = \frac{Sen^2\Theta - \left(h^2 + h \times k + k^2\right) \times A}{l^2} \qquad (B\text{-}13)$$

Al igual como se trabajo para el cálculo del valor de A se procede al cálculo de C, tal como se muestra en la tabla B-e.

Tabla B-e. Determinación del parámetro ***c*** asumiendo que es hexagonal.

2θ	$sen^2\theta$	$sen^2\theta$ - A	$sen^2\theta$ - 3A	$sen^2\theta$ - 4A	$sen^2\theta$ - 7A	h	k	l	C
27.22	**0.0554**	0.0060				**0**	**0**	**2**	**0.0138**
45.28	0.1482	0.0988	0.0000			1	1	0	
53.48	0.2024	0.1531	**0.0543**			**1**	**1**	**2**	**0.0136**
72.50	0.3496	0.3003	0.2015	0.1521					
83.58	0.4441	0.3947	0.2959	0.2465		3	0	0	
106.58	0.6427	0.5933	0.4945	0.4451	0.1982	3	1	0	
Promedio									**0.0137**

Al haber finalizado él calculo del valor de C se procede con la indexación de los picos a los cuales no se pudo realizar en los pasos anteriores como se muestra en la tabla B-f.

Tabla B-f. Indexación asumiendo que es hexagonal.

2Θ	**$sen^2\Theta$**	**h**	**k**	**l**	**$sen^2\Theta$ calculado**	**Porcentaje de desviación**
27.22	0.0554	0	0	2	0.0548	0.99
45.28	0.1482	1	1	0	0.1482	0.00
53.48	0.2024	1	1	2	0.2030	0.27
72.50	**0.3496**	**2**	**1**	**0**	**0.3457**	**1.12**
83.58	0.4441	3	0	0	0.4445	0.10
106.58	0.6427	3	1	0	0.6421	0.09

De las definiciones de A y C podemos determinar los parámetros de red.

Tabla B-g. Parámetros de red.

a	**c**	**c / a**
4.006	6.586	1.644

En la interfase con el programa PowderCell, para realizar la simulación, inicialmente se introduce el nombre de la simulación, el grupo espacial que depende de la estructura cristalina, como es una estructura cúbica α, β, γ son iguales a 90 grados entonces lo pone directamente el programa y como

a=b=c entonces solo se debe poner el valor de a que calculamos anteriormente, tal como lo muestra la figura B-3.

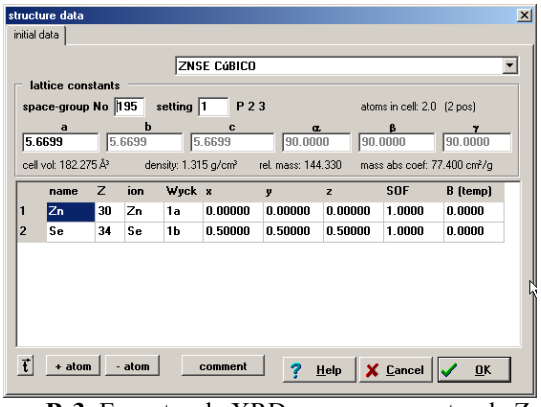
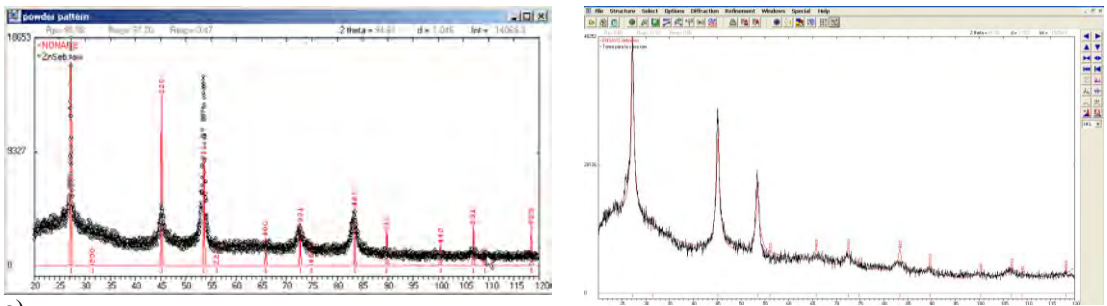


Figura B-3. Espectro de XRD para una muestra de ZnSe.

Adicionalmente se ubican los parámetros:

- **Ion:** son los átomos que constituyen la celda unitaria.
- **Wyck:** son las posiciones de Wyckoff que son posiciones específicas para cada sistema cristalino.
- **SOF:** Este es el factor de ocupación o sustitución de unos átomos por otros.

Luego el espectro simulado se presenta en la figura B-4a. Se realiza un ajuste de posiciones atómicas y el refinamiento que consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales, mostrados en la figura B-4b.



a) b)

Figura B-4. a)Espectro de XRD para una muestra de ZnSe experimental y simulado y b) refinamiento por el método de Rietveld

9. ANEXO C

Swanepoel hace un análisis riguroso de los efectos de interferencia que se observan en los espectros de transmitancia, como consecuencia de la superposición de los haces reflejados y transmitidos en las interfaces película/aire y sustrato/película, obteniendo una expresión general para el valor de la transmitancia *T* en función de la longitud de onda λ y de los parámetros n, n_s, α y espesor d. La relación obtenida para T es la siguiente:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \qquad \textit{(C-1)}$$

donde:

$$A = 16s\left(n^2 + k^2\right)$$

$$B = \left\{(n+1)^2 + k\right\}\cdot\left\{(n+1)\cdot\left(n + s^2\right) + k^2\right\}$$

$$C = 2\cdot\left\{\left(n^2 - 1 + k^2\right)\cdot\left(n^2 - s^2 + k^2\right) - 2k^2\left(s^2 + 1\right)\right\}\cos\phi$$
$$- 2\cdot k\cdot\left\{2\left(n^2 - s^2 + k^2\right) + \left(s^2 + 1\right)\cdot\left(n^2 - 1 + k^2\right)\right\}sen\phi$$

$$D = \left\{(n-1)^2 + k^2\right\}\cdot\left\{(n-1)\cdot\left(n - s^2\right) + k^2\right\}$$

$$\phi = 4\pi d / \lambda;$$

$$x = \exp\left(-\alpha d\right)$$

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \qquad \textit{(C-2)}$$

Basados en las expresiones obtenidas por Swanepoel y medidas experimentales de la transmitancia espectral, en el marco de este trabajo se desarrolló un método práctico para determinar las constantes ópticas de películas delgadas policristalinas como las que se fabrican en nuestro laboratorio. Esta es una de las principales contribuciones de este trabajo, ya que a partir de este desarrollo, todo el grupo lo ha venido usando rutinariamente para la caracterización óptica de los múltiples materiales semiconductores desarrollados.

Procedimiento desarrollado para el cálculo de las constantes ópticas.

i) Inicialmente se realizan medidas de transmitancia espectral usando un espectrofotómetro, las cuales deben mostrar máximos y mínimos asociados a efectos de interferencia, como se muestra en la figura C-1. Una vez obtenido el espectro de transmitancia, se construyen las envolventes de los máximos y mínimos de interferencia y se determinan a través de estas y por interpolación los valores tanto de los máximos T_M como de los mínimos T_m de interferencia.

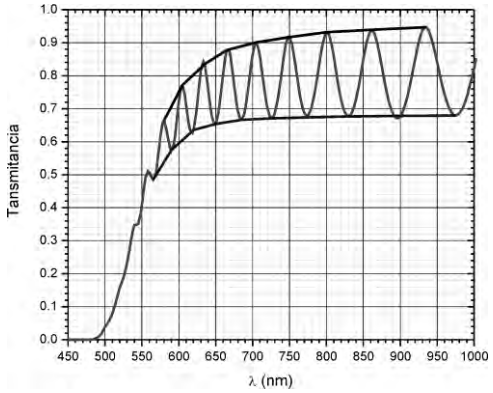


Figura C-1. Espectro de transmitancia espectral típico de una película delgada semiconductora, mostrando las curvas envolventes de los máximos y los mínimos

ii) Una vez obtenido los valores de $T_{mínimos}$ y $T_{Máximos}$, y utilizando las siguientes condiciones se calcula el índice de refracción.

Condición 1: En la zona de baja y media absorción $(k \approx 0)$.

Condición 2: Para los máximos de interferencia en el espectro de transmitancia se cumple que $\phi = 0, 2\pi, 4\pi, 6\pi, 8\pi, \ldots$

Condición 3: Para los mínimos de interferencia en el espectro de transmitancia se cumple que $\phi = \pi, 3\pi, 5\pi, 7\pi, \ldots$

Aplicando estas condiciones a las ecuaciones C-1 y C2 obtenemos:

$$T_{Máximo} = \frac{A'}{B' - C' + D'}$$

$$T_{Mínimo} = \frac{A'}{B' + C' + D'} \qquad \textit{(C-3)}$$

$$A' = 16sn^2$$

$$B' = (n+1)^2 \cdot (n+1)\cdot(n+s^2)$$

$$C' = 2\cdot(n^2-1)\cdot(n^2-s^2)$$

$$D' = (n-1)^2 (n-1)\cdot(n-s^2)$$

Utilizando la diferencia de los recíprocos de las medidas de transmitancia máxima y mínima da como resultado una expresión de cual se puede obtener el índice de refracción como una función de la longitud de onda.

$$\frac{1}{T_{Mínimo}} - \frac{1}{T_{Máximo}} = \frac{2C'}{A'} \qquad \textit{(C-4)}$$

$$n = \left[N + \left(N^2 - s^2\right)^{1/2}\right]^{1/2}$$

$$N = 2s\left(\frac{1}{T_{Mínimo}} - \frac{1}{T_{Máximo}}\right) + \frac{s^2+1}{2} \qquad \textit{(C-5)}$$

Como el índice refracción es una función de la longitud de onda, se utiliza la ecuación de Cauchy graficando n en función de $(1/\lambda^2)$, en donde se obtiene una línea recta con unas constantes a y b, las cuales se utilizan para calcular el índice refracción para todo el rango de medida de transmitancia (ver figura C-2).

$$n = \frac{a}{\lambda^2} + b \qquad \textit{(C-6)}$$

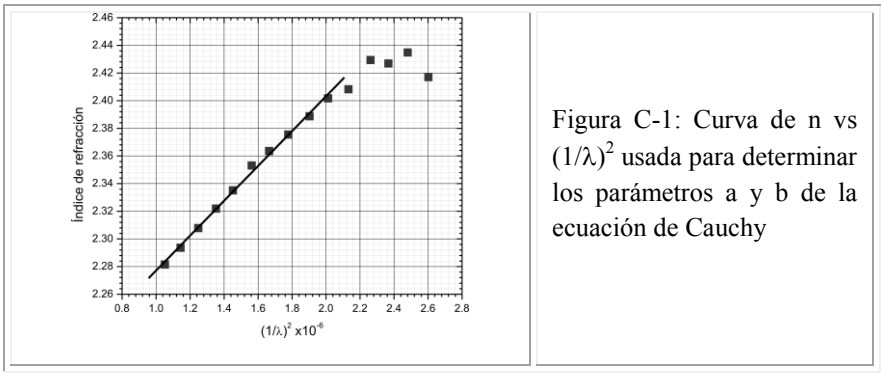


Figura C-1: Curva de n vs $(1/\lambda)^2$ usada para determinar los parámetros a y b de la ecuación de Cauchy

Una vez calculado el índice de refracción para todo el rango del espectro experimental se procede con el cálculo del espesor de película. Teniendo en cuanta la condición 2 y 3 y la ecuación C-2 se puede deducir la siguiente expresión.

$$\frac{2nd}{\lambda} = \frac{m}{2}; \quad m = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots \qquad \textit{(C-7)}$$

donde *m* es el orden de interferencia, cuando m es par corresponde a un máximo y cuando es impar a un mínimo. Por lo tanto, si asignamos un valor (m_1) al primer orden de interferencia que aparece en el espectro de transmitancia, entonces la expresión anterior se transforma en:

$$\frac{2nd}{\lambda} = \left(m_1 + \frac{l}{2} \right); \quad l = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots \qquad \textit{(C-8)}$$

Si graficamos *l/2* en función de *(n/λ)* obtenemos una línea recta con pendiente igual a 2*d* y un intercepto igual a m_1 (ver figura C-3).

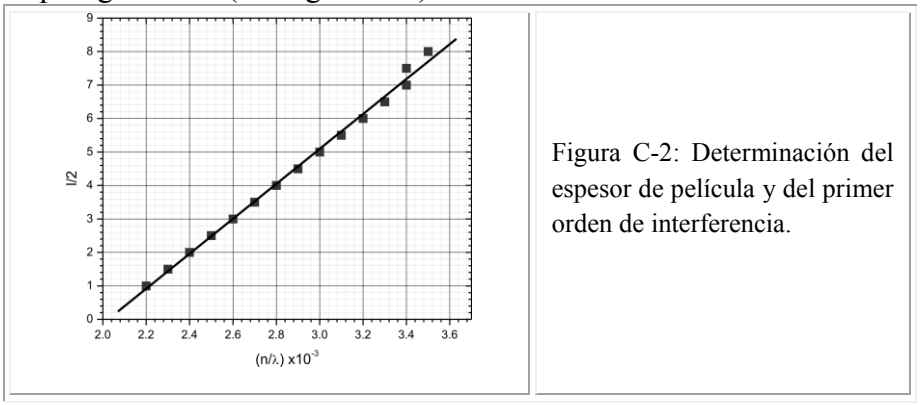


Figura C-2: Determinación del espesor de película y del primer orden de interferencia.

iii) Conocido el espesor de película y el índice de refracción, se calcula el coeficiente de absorción utilizando la siguiente ecuación: $T_{\exp}(\lambda) - T_{cal}(k) \approx 0, Tolerancia = 10^{-7}$, donde $T_{exp}(\lambda)$ se obtiene de los datos de transmitancia obtenidos experimentalmente y $T_{cal}(k)$ que se obtiene de la ecuación 1. Como esta ecuación no se puede resolver analíticamente, se utiliza un método numérico para su solución.

El método numérico utilizado es el de ***Newton-Raphson***, el cual funciona siguiendo un diagrama de flujo como el mostrado en la Figura C-3, el cual se describe a continuación:

- **Paso 1:** en este paso la rutina de cálculo empieza a correr con un valor inicial de **k.**
- **Paso 2:** calcula el valor de la transmitancia y lo compara con el valor de la transmitancia experimental. Si la diferencia no esta dentro de la tolerancia permitida, entonces continua con el **paso 2a;** si la diferencia esta dentro de la tolerancia permitida entonces termina la rutina, de lo contrario seguirá con un

nuevo paso. En el **Paso 2a se** hace un cálculo para un nuevo valor de **k** utilizando la siguiente ecuación (método de Newton).

$$k_i = k_{i-1} - \frac{f(k_{i-1})}{\partial f(k_{i-1}) / \partial k_{i-1}}$$

Esta rutina se aplica a cada punto del espectro de transmitancia.

iv) Finalmente se determina el bandgap E_g del material, usando los valores obtenidos para el coeficiente de absorción en el paso anterior y la expresión $\alpha(h\nu) = (E_g - h\nu)^{1/2}$. El valor de E_g es el intercepto con el eje $h\nu$ de la parte lineal de la curva $(\alpha\ h\nu)^2$ vs $h\nu$ (ver figura C-4).

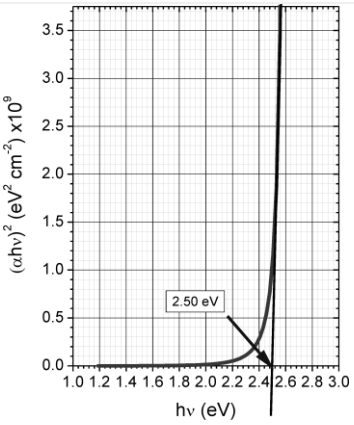


Figura C-3: Curva de $(\alpha\ h\nu)^2$ vs $h\nu$ usada para determinar el gap óptico Eg a partir del intercepto de la parte lineal con el eje $h\nu$..

10. REFERENCIAS

[1] Ortega Rodríguez, M. "Energías Renovables". Ed. Thomson Paraninfo, España, 2003
[2]REN21 Steering Committee. *Renewable 2007, Global Status Report*. Worldwatch Institute Washington, DC, 2008
[3] REN21. 2009. *Renewables Global Status Report: 2009 Update* (Paris: REN21 Secretariat).
[4] A. Goetzberger et al, Materials Science and Engineering R 40 (2003) 1–46
[5] H. Tsubomura et al. Critical Reviews in Solid State Material Sciences, 18 (1993) 261.
[6] M. Powalla, B et al. Proceedings 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference Paris,France,2004
[7] Y. Othake, et al., Solar Energy Mat. And Solar Cells, 49(1997), 269
[8] G. Gordillo, C. Calderón and F. Rojas, Revista Mexicana de Física, **49** (4) (2003), 329-334
[9] T. Surek , Journal of Crystal Growth 275 (2005) 292–304
[10] J. Zhao, A. Wang and M.A. Green, Prog. In Photovoltaics, **2** (1994)227
[11] K. Ramanathan, et. al., Properties of 19,2% Efficiency ZnO/CdS/$CuInGaSe_2$ Thin-film Solar Cells, Prog. Photovol: Res. Appl. 11 (2003) 225-230
[12] L.L. Kazmerski, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150 (2006) 105
[13] Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, G. Hadziioannou and P.F.van Hutten, wiley-vch, 2000
[14] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Varta, " Solar cell efficiency tables (version 31)",Progress in photovoltaics: Research and applications, 16 (2008) 61
[15] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Varta " Solar cell efficiency tables (version 34)",Progress in photovoltaics: Research and applications, 17 (2009) 320
[16] A. Luque and A. Marti, Proc. 4th World Conference on Photovol. Energy Conversion, Hawai (2006)
[17] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of photovoltaic science and engineering, Ed. John Wiley & Sons Ltd., (2003) 140-142
[18] Werner J, Brendel R, Queisser H, *Appl. Phys. Lett*. **67**, 1028-3014 (1995)
[19] Kolodinski S, Werner J, Queisser H, *Appl. Phys. Lett*. **63**, 2405-2407 (1993)
[20] A. Weber, H. Krauth, S. Perlt, B. Schubert, I. Kötschau, S. Schorr, H.W. Schock, Thin Solid Films 517, 2524-2526 (2009)
[21] Nuffield E W 1947 Econ. Geol. **42** 147
[22] Nair P K, Huang L, Nair M T S, Hailin Hu, Meyers E and Zingaro R, (1997) J. Mater. Res.**12** 651
[23] Hailin Hu, Gomez Daza O and Nair P K, (1998) J. Mater. Res **13** 2453
[24] Estrella V, Nair M T S and Nair P K, (2003) Semicond. Sci. Technol. **18** 190-194
[25] Gerein N. and Haber J., (2006) Chem. Mater. **18** 6297-6302
[26] Gerein N. and Haber J., (2006) Chem. Mater. **18** 6289-6396
[27] Gerein N. and Haber J., Synthesis and optical and electrical properties of thin films Cu3BiS3- A Potencial solar absorber for photovoltaics devices, Photovoltaic Energy Conversion,Conference Record of the 2006 IEEE 4th World, May. V.1(2006) 564
[28] Wang Naiding, The Cu-Bi-S system: results from low temperatura experiments, Mineralogical Magazine, June 1994 Vol. 58 pp 201-204
[29] M. F. Razmara, C. M. B. Henderson, R. A. D. Patrick, the cristal chemestry of the solid solution series between chalcostibite ($CuSbS_2$) and emplectite ($CuBiS_2$), Mineralogical Magazine, Vol 61, February (1997) 79-88
[30] Tomeoka K. and Ohmasa M., The modulated structure of cubic Cu_9BiS_6, American Mineralogist, Volume 67, (1982) 360-372
[31] K. Bente, Stabilization of Cu-Fe-Bi-Pb-Sn-Sulfides, Mineralogy and Petrology (1987) 36: 205
[32] Djurle S, Acta Chem. Scand., 12 (1958) 1415-1426
[33] J.A. Schmidt, A.E. Sagua and G. lescano, Electrochemical ivestigation of the equilibria (covellite + analite) and (covalite + digenite) J.Chem. Termodynamics (1998) 30, 283-290
[34] O. Madelung, Ed., "Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds", p. 50. Springer-Verlag, Berlin, 1992
[35] Mahmoud Siham, Fizika A, vol. 5, Issue 1, pp.153-162
[36] S. R. Gadakh, C. H. Bhosale, Materials Chemistry and Physics, Volume 64 (2000), 5-9
[37] C.D. Lokhande, A.U. Ubale and P.S. Patil. Thin Solid Films **302** (1997), p. 1
[38] D. Jason Riley, Jonathan P. Waggett, K.G. Upul Wijayantha, J. Mater.Chem. 14 (2004) 704.
[39] M. Gratzel, Nature 414 (2001) 338.
[40] D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S.N. Rao, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11449.

[41]G. Xie, Z.P. Qiao, M.H. Zeng, X.M. Chen and S.L. Gao, Cryst. Growth Des. **3** (2004), 513
[42] S.H. Yu, J. Yang, Y.S. Wu, Z.H. Han, J. Lu and Y. Xie, J. Mater. Chem. **9** (1998), 1949–1951
[43] V.V. Killerdar, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Thin Solid Films 289 (1996) 14.
[44] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalfa, Z. Kebbab, A. Bouzidi, Mater. Sci.Eng. B64 (1999) 84.
[45] C. Julien, N. Benramdane, J.P. Guesdon, Semicond. Sci. Technol. 5 (1990) 905.
[46] N.S. Yesugade, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Thin Solid Films 263 (1995) 145.
[47] C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, Bull. Electrochem. 6 (1990) 622.
[48] P. Pramanik, R.N. Bhattacharya, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 332.
[49] R.S. Mane, B.R. Sankapol, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 60 (1999) 196.
[50] R.S. Mane, B.R. Sankapol, C.D. Lokhande, Mater. Res. Bull. 35 (2000) 587.
[51] J.D. Desai, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 41 (1995) 98.
[52] Chang Y.A. "*A thermodynamic analysis of the Bi-S system by an associated solution model*" GG CALPHAD: computer coupling of phase diagrams and thermochemistry **11**,177-182 (1987)
[53] M.E. Rincon, M. Sanchez, P.J. George, A. Sanchez, and P.K. Nair, J. Sol. Stad. Chem 136 (1998) 167
[54] F. Mesa, Preparación y estudio de propiedades de transporte eléctrico en películas delgadas de $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS),Tesis de Maestría, Dept. de Física, Universidad Nacional de Colombia (2005)
[55] D. Briggs, M.P. Seah, John WILLEY & SONS. Vol. 1, second edition (1993).
[56] D. Landolt, H.J. Mathieu, S. Mischler, Surface and Interface Analysis, (1983) 182-188
[57] D.J. Fabian, E. Kallne, J.C. Fuggle, L.M. Watson, Phys. Rev. B, Vol 16, N° 2, (1977) 750-761
[58] Di Chen, Guozhen Shen, Kaibin Tang, Xianming Liu, Yitai Qian, Guien Zhou, Journal of Crystal Growth 253 (2003) 512–516
[59] Rietveld, H.M., A profile refinement method for nuclear and magnetic structure. Journal of Applied Crystallography, 1969. 2(2): p. 65-71
[60] Romero E., "Estudio de propiedades ópticas y estructurales de materiales usados en la fabricación de celdas solares basadas en $Cu(In,Ga)Se_2$ Y SnS",Tesis Doctoral, Dept. Química, Universidad Nacional de Colombia 2008
[61] Kocman V, Nuffield E W, The crystal structure of wittichenite, Cu_3BiS_3, *Acta Crystallogr*. 1973, **B29**, 2588
[62] R. Swanepoel, J. Phys. E. Sci. Instrum., Vol 16 (1983) 1214-1222
[63] M.E. Rincón, H. Hu, G. Martınez, R. Suárez, J.G. Bañuelos, Sol. Ener. Mat.& Sol Cells 77 (2003) 239-254
[64] D.Gutiérrez, A. Villada, L. Tirado, H.Codoy, M. Cordoba, G. Bolaños, M. Gomez, P. Prieto, Determinación de concentración de portadores y altura de la barrera schottky en películas semiconductoras del sistema GaInAsSb, Rev. Col. Fis., 39-Nº1 (2007) 147-150
[65] W. L. Bolaños, Tesis de Magister, Dep. de Física U. Nacional de Colombia, 2004
[66] American Society for Testing and Materials. *Annual Book of ASTM Standards*, **10.05**. 1991
[67] K. A. Shalimova, "*Física de los Semiconductores*", Editorial Mir, Moscú. 1975.
[68] N.F Mott and E. A. Davis, Electronic Process in Non-Crystalline Materials. Clarendon Press,Oxford. 2nd Ed. 1979.
[69] A.M. Abo El Soud, H. A. Zayed and L. I. Soliman, Transport properties of $CuInS_2$, $CuInSe_2$ and $CuInTe_2$ thin films, Thin Solid Films 229 (1993) 232-236
[70] R. Caballero and C. Guillen, Optical and electrical properties of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films obtained by selenization of sequentially evaporated metallic layers, thin solid films 431-432(2003) 200-204.
[71] M. H. Brodski, topics in Applied Physics. Vol. 36 "Amorphous Semiconductors", Springer Verlag New York (1979)
[72] M. Thamilselvan, K. Premnazeer, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, Physica B 337 (2003) 404
[73] A. Dussan, Tesis Doctoral, Propiedades ópticas, eléctricas y de estructura electrónica de películas delgadas de silicio microcristalino hidrogenado dopadas con Boro, Universidad Nacional del Rosario, INTEC-UNL, Argentina 2004
[74] G. Paasch, T. Lindner, S. Scheinert, Synthetic Metals 132 (2002) 97
[75] T Machleidt, E Sparrer, D Kapusi and K-H Franke, Meas. Sci. Technol. **20** (2009) 084017 (6pp)
[76] Atomic Force Microscopes, Agilent technologies, 2000-2007.
[77] Botero, M., "Síntesis y caracterización de nuevos materiales no tóxicos empleados como capa buffer y capa absorbente en la fabricación de celdas solares", Tesis Doctoral, Dept. de Física. 2008, Universidad Nacional de Colombia.
[78] L. Kronik, Y. Shapira, Surf. Sci. Rep. 37 (1999) 1
[79] S. Sadewasser, Phys. Stat. Sol (a) 203 Nº 11 (2006) 2571-2580
[80] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys. 46 (1975) 5247

[81] D. Fuertes Marrón, A. Meeder, S. Sadewasser, R. Würz, C. A. Kaufmann, Th. Glatzel, Th. Schedel-Niedrig, M. Ch. Lux-Steiner, J. Appl. Phys. 97 (2005) 094915
[82] Sadewasser, Th. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa, M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films **431–432** (2003) 257
[83] S. M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors. Consultants Bureau, New Cork, 1964.
[84] R. H. Bube, Photoconductivity in Solids. Wiley-Interscience, New York, 1960
[85] N.V. Joshi, Photoconductivity: Art Science and Technology, Marcel Dekker Inc.,New York, 1990.
[86] E. O. Johnson, Phys. Rev. **111** (1958) 153.
[87] Th. Dittrich, M. Brauer, L. Elstner, Phys. Stat. Sol. (a) **137**, K29 (1993)