



Instituto Politécnico Nacional
Centro de Investigación en Ciencia
Aplicada y Tecnología Avanzada
Unidad Altamira

Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos

**Caracterización nanoeléctrica de materiales de
celda solar de segunda generación por
Microscopía de Fuerzas Atómicas.**

TESIS

Que presenta:

Ing. Javier Armando Barón Miranda

Que para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología Avanzada

Director de Tesis:

Dr. Felipe Caballero Briones

Abril de 2016, Altamira, Tamaulipas, México



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS

México, D.F. a 09 de octubre del 2015

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-ALT en su sesión Ordinaria RCP No. 020 celebrada el día 14 del mes de oct:15 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Barón

Apellido paterno

Miranda

Apellido materno

Javier Armando

Nombre (s)

Con registro:

A	1	4	0	1	2	6
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
Caracterización nanoeléctrica de materiales de celda solar de segunda generación por Microscopía de Fuerzas Atómicas.

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:
Caracterización a dos materiales de interés fotovoltaico (ZnO y CuInSe2) por Microscopía de Fuerzas Atómicas y complementando el estudio con la caracterización estructural y óptica.

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:
Dr. Felipe Caballero Briones

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:
CICATA ALTAMIRA

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Director de Tesis

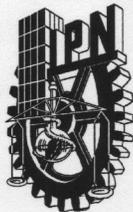
Dr. Felipe Caballero Briones

Aspirante

Javier Armando Barón Miranda

Presidente del Colegio

Dra. Aidé Minefva Torres Huerta
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL I.P.N.
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira, Tamps siendo las 12:00 horas del día 25 del mes de febrero del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de IPN-CICATA Altamira para examinar la tesis titulada:

Caracterización nanoeléctrica de materiales de celda solar de segunda generación por Microscopía de Fuerzas Atómicas.

Presentada por el alumno:

Barón	Miranda	Javier Armando							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
		Con registro:	A	1	4	0	1	2	6

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

 _____ Dr. Felipe Caballero Briones	 _____ Dr. Fabio Felipe Chalé Lara
 _____ Dr. Luis Vidal Ponce Cabrera	 _____ Dr. Rogelio Ortega Izaguirre
 _____ Dra. Teresa Flores Reyes	 _____ Dr. Arturo López Marure

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
Dr. Arturo López Marure DEL I.P.N.
UNIDAD ALTAMIRA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día **28** del mes de **enero** del año **2016**, el que suscribe Javier Armando Barón Miranda alumno del Programa de Maestría en tecnología Avanzada, con número de registro A140126, adscrito al **IPN- CICATA UNIDAD ALTAMIRA**, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Doctor Felipe Caballero Briones** y cede los derechos del trabajo titulado Caracterización nanoeléctrica de materiales de celda solar de segunda generación por Microscopía de Fuerzas Atómicas, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones armandobaron1150@gmail.com y/o fcaballero@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Javier Armando Barón Miranda

Agradecimientos.

Este trabajo fue llevado a cabo por Javier Armando Barón Miranda en el Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos del CICATA Unidad Altamira del Instituto Politécnico Nacional y fue dirigido por el Doctor Felipe Caballero Briones.

Partes de este trabajo se llevaron a cabo en el Departamento de Química-Física de la Facultad de Química de la Universitat de Barcelona supervisadas por el Dr. Fausto Sanz Carrasco y en el Instituto de Bioingeniería de Cataluña con el grupo de Nanosondas y Nanoswitches bajo la supervisión del Dr. Ismael Diez Pérez. Las caracterizaciones por AFM fueron supervisadas por el Dr. Jordi Díaz de los Centros Tecnológicos y de Servicios de la misma universidad en la Unidad de Técnicas Nanométricas. La estancia fue realizada en la ciudad de Barcelona, España del 7 de abril al 25 de junio de 2015 y fue financiada por la beca mixta de CONACYT, la beca de movilidad internacional de la Coordinación de Cooperación Académica del IPN, además a la beca BEIFI asociada al proyecto 20151074.

Javier Armando Barón Miranda contó con el financiamiento de CONACYT a través de la Beca de Posgrado y del IPN del a través del Programa Institucional de Formación de Investigadores.



A mis hermanos, Arnoldo y Ana Sofía por creer en mí.

A mi madre Araceli, por estar siempre al pendiente.

A mi padre, Profesor Francisco Javier Barón Cruz, mi primer maestro.

Y a Laura, mi compañera de aventuras.

Agradecimientos Personales

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira por haberme aceptado como estudiante y haberme permitido desarrollar este proyecto.

De la comunidad académica del CICATA Altamira, un agradecimiento especial a los doctores Luis Vidal Ponce Cabrera y Teresa Flores Reyes del área de Tecnología Laser por el apoyo brindado y por haber hecho mi estancia en el centro tan agradable; al Dr. Rogelio Ortega Izaguirre, Dr. Marco Julio Ulloa Torres y al Dr. Fabio Felipe Chalé Lara por haber sido mis profesores y ayudarme a mejorar mi preparación como futuro investigador.

Agradecimiento especial a la MTA Liliana Elizabeth Arvizu Rodríguez y al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, y al MTA Samuel San Juan Hernández, por el apoyo brindado para esta tesis.

A mis compañeros del propedéutico Pablo, Aarón, Jessica, Laura García, Vanessa porque iniciamos esta meta juntos; y a los amigos de la hora del café Jaime, Julio Arias, Jorge, Jonny, Salomón, Ángel, Karen, Fabián, Joanna, Geraldine, Gaby; por esos buenos ratos con una taza en la mano y una buena platica de nuestros trabajos o simplemente para relajarnos unos minutos durante el día.

De la Universidad de Barcelona y el IBEC a Albert Cortijos, Nadim Darwish y a Claudia Orabona por el gran apoyo brindado en la estancia y por su amistad.

Resumen

En este trabajo se analizaron dos diferentes materiales de interés fotovoltaico como son el óxido de zinc (ZnO) y el Cobre-Indio-Selenio (CuInSe₂ o CIS). El ZnO se depositó por el método de roció pirolítico con parámetros de síntesis constantes (temperatura, tiempo, concentraciones, etc.) y se dopó con aluminio a cinco diferentes porcentajes de relación molar contra el zinc. El CIS se creció por electrodeposición con un potenciostato/galvanostato a 10, 20 y 30 minutos y posteriormente fue dopado con Li, Na, K y Cs al 1% en relación molar con el Cu, seguido de un tratamiento de selenización y electrocristalización. Se analizaron ambos conjuntos de muestras por Microscopía Electrónica de Barrido donde el ZnO mostró cambios en la superficie conforme aumentó el dopaje y el CIS mostró cambios de rugosidad entre los iones dopantes. Por difracción de rayos X el ZnO mostró su crecimiento preferencial en la fase zincita y por análisis de Rietveld que el dopante entra en lugar del Zn, y el CIS mostró la menor cantidad de fases indeseadas al ser depositado durante 10 minutos. Por Microscopía de Fuerzas Atómicas se estudió la topografía de las superficies de ambos conjuntos de muestras y usando el complemento para medir corriente se analizó el mecanismo de conducción de los granos dependiendo la cantidad de dopante en el caso del ZnO o el cambio de dopante en el caso del CIS. Adicionalmente, al ZnO se analizó por Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis y el método de resistencia de dos puntas, de donde se determinó que el ancho de banda prohibida crece al incrementar la cantidad de aluminio y se encontraron valores alrededor de 3.2 eV y la resistencia tuvo una caída relacionada con la cantidad de aluminio en la película y después un incremento por la formación de alúmina amorfa.

Palabras clave: roció pirolítico, electrodeposición, microscopía de fuerzas atómicas.

Abstract.

In this work two different photovoltaic materials were analyzed, they are zinc oxide (ZnO) and copper-indium-selenium (CuInSe₂ or CIS). The ZnO was deposited by spray pyrolysis method with constant synthesis parameters (temperature, time, concentrations, etc.) with five different percentages of aluminum doping against zinc molar ratio. The CIS was growth by electrodeposition with a potentiostat/galvanostato at 10, 20 and 30 minutes, after that was doped with Li, Na, K and Cs at 1% with Cu molar ratio, followed by treatment selenization and electrocrystallization. Both sets of samples were analyzed by scanning electron microscopy which showed the ZnO surface changes as increased doping and roughness, and in the meanwhile CIS showed superficial changes between the dopant ions. By X-ray diffraction showed the ZnO preferential growth in zincite phase and Rietveld analysis that the dopant enters instead of Zn, and the CIS showed the least amount of unwanted phases to be deposited for 10 minutes. By atomic force microscopy surface topography of both sets of samples it was studied using the conductive mode and to measure current driving mechanism grains depending the amount of dopant in the case of ZnO or changing the dopant was analyzed if the CIS. Additionally, the ZnO by diffuse reflectance spectroscopy UV-vis and method of resistance both ends, where the width of bandgap was determined grows to increase the amount of aluminum values were around 3.2 eV and analyzed had a resistance related to the amount of aluminum in the film fall and then increased for the formation of amorphous alumina.

Key words: spray pyrolysis, electrodeposition, atomic force microscopy.

Contenido

Capítulo 1	1
Capítulo 2	7
2.1. Radiación electromagnética.....	7
2.2. Modelo atómico de Bohr.....	9
2.3. Conductor.....	11
2.4. Semiconductor.....	13
2.5. Estructura cristalina.....	14
2.5.1. Tipos de celdas tridimensionales.....	14
2.6. Defectos puntuales.....	15
2.7. Diagramas de fase.....	16
2.7.1 Regla de Gibbs.....	17
2.7.2 Sistemas binarios.....	17
2.7.3 Sistemas ternarios.....	18
2.8. Unión n-p y el diodo rectificador.....	20
2.9. Unión metal-semiconductor.....	25
2.9.1. Diodo Schottky.....	25
2.9.2. Contacto óhmico.....	28
2.10. Efecto fotovoltaico.....	29
2.11. Celda solar.....	30
2.12. Celda solar de película delgada basada en $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$	31
2.13. Electrodo transparente conductores.....	33
2.14. Emisión Termiónica.....	34
2.15. Emisión por efecto túnel.....	36
2.16. Absorbancia, transmitancia y cola de Urbach.....	38

2.17. Resistencia.	41
2.18. Topografía.	42
Capítulo 3	44
3.1. Materiales.	44
3.1.1. Óxido de zinc (ZnO).	44
3.1.2. Cobre-Indio-Selenio (CIS).	46
3.2. Métodos.	49
3.2.1. Rocío pirolítico ultrasónico.	49
3.2.2. Electrodepósito.....	51
3.3. Técnicas de caracterización.	54
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	54
3.3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible.	55
3.3.3. Difracción de rayos X'.....	57
3.3.4. Medición de resistencia por el método de 2 puntas.	60
3.3.5. Microscopio de Fuerzas Atómicas.....	61
Capítulo 4	70
4.1. Depósitos.....	70
4.1.1. Crecimiento por rocío pirolítico.....	70
4.1.2. Electrodepósito e impurificación de películas de CuInSe_2	72
4.2. Caracterizaciones.	74
4.2.1. Difracción por rayos X.	74
4.2.2. Caracterización óptica.....	74
4.2.3. Método de dos puntas.....	75
4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.....	75
4.2.5. Microscopia de Fuerzas Atómicas con Sensor de Corriente.....	77

Capítulo 5	80
5.1. Óxido de zinc dopado con aluminio.	80
5.1.1. Estructura.	80
5.1.2. Morfología.	82
5.1.3. Resistencia de hoja.	84
5.1.4. Propiedades ópticas.	85
5.1.5. Estudio por CAFM del material.	89
5.2. Cobre-indio-selenio.....	95
5.2.1. Estructura.....	95
5.2.2. Morfología.	96
5.2.3. Mapas de corriente.....	98
5.3. Impacto de los resultados en el desempeño de una celda solar de película delgada.	106
Capítulo 6	107
6.1. Conclusiones.	107
6.1.1. Óxido de zinc dopado con aluminio.....	107
6.1.2. Cobre-Indio-Selenio dopado con iones alcalinos.	108
6.2. Trabajos futuros.	108
Anexos	109
Productos.....	109
Referencias	110

Índice de figuras.

Figura 2.1. Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética.

Figura 2.2. Tipos de radiación electromagnética.

Figura 2.3. a) Esquema de la absorción y emisión de un fotón por un electrón y sus transiciones entre orbitales. b) Representación de los orbitales con su número correspondiente de electrones.

Figura 2.4. Modificación de Sommerfeld al modelo de Bohr.

Figura 2.5. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados. Los electrones en estos orbitales pueden viajar a través del metal, lo cual explica su conductividad eléctrica.

Figura 2.6. Comparación de las bandas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante.

Figura 2.7. a) celda unitaria, b) red en las tres dimensiones.

Figura 2.8. Ejemplos de los tipos de defectos.

Figura 2.9 Diagrama de fase en equilibrio para el sistema Mo-V.

Figura 2.10 Modelo de un diagrama de fases ternario.

Figura 2.11. Diodo unión p-n.

Figura 2.12. Polarización inversa de un diodo.

Figura 2.13. Diodo en polarización directa.

Figura 2.14. Región espacial de carga, sentido del campo eléctrico.

Figura 2.15. Diagrama de bandas de una unión n-p.

Figura 2.16. Curvas I-V características de una unión p-n y una Schottky.

Figura 2.17. Diagrama de bandas de un diodo Schottky.

Figura 2.18. Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor.

Figura 2.19. Contacto en equilibrio.

Figura 2.20. Polarización negativa (izq) y positiva (der) aplicada al semiconductor.

Figura 2.21. Esquema del efecto fotovoltaico.

Figura 2.22. Esquema de la generación y separación de un par electrón-hueco.

Figura 2.23. Esquema de una celda solar de película delgada de CIS.

Figura 2.24. Diagrama de bandas que incorpora el efecto Schottky para mostrar las derivaciones de la teoría de difusión por emisión termiónica y corriente de efecto túnel.

Figura 2.25. Diagrama de bandas de energía entre que muestran los procesos de difusión de la corriente a) potencial positivo, y b) potencial negativo.

Figura 2.27. Modelo de bandas parabólicas con deformaciones por defectos.

Figura 2.28. Esquema grafico sobre la ley de Ohm.

Figura. 2.29. Definición grafica de la rugosidad.

Figura 3.1. Estructura del óxido de zinc. Las esferas amarillas representan los átomos oxígeno y las grises los átomos de zinc.

Figura 3.2. Descripción del efecto Burstein-Moss.

Figura 3.3. Estructura cristalina de la calcopirita $CuInSe_2$.

Figura 3.4. Ancho de la banda prohibida en función de los parámetros de red de las calcopiritas I-III-VI.

Figura 3.5. Diagrama de fases del compuesto pseudo-binario Cu_2Se/In_2Se_3 .

Figura 3.6. Esquema básico de la técnica de rocío pirolítico.

Figura 3.7. Esquema de una celda de tres electrodos.

Figura 3.8. Representación esquemática del proceso de electrodeposición donde un ion hidratado en la disolución se descarga y, finalmente, llega a un sitio de la red.

Figura 3.9. Esquema de una transición electrónica.

Figura 3.10. Grafico para calcular el ancho de banda por un ajuste lineal la muestra de ZnO.

Figura 3.11. Gráfico de energía de la banda prohibida del ZnO con el nivel intermedio generado por aluminio contra la concentración del aluminio.

Figura 3.12. Representación del fenómeno de difracción de rayos X.

Figura 3.13. Esquema de las partes de un difractómetro.

Figura 3.14. Método de dos puntas para medición de la resistencia en hoja.

Figura 3.15. Esquema de un microscopio de fuerzas atómicas.

Figura 3.16. Punta de AFM operando en el modo de contacto sobre la muestra.

Figura 3.17. Punta de AFM operando sobre la muestra en el modo de No-Contacto.

Figura 3.18. a) Amplitud y Fase de la punta, b) Punta de AFM operando sobre la muestra en el modo de contacto intermitente o “tapping” (® Bruker GmbH).

Figura 3.19. Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica con sensor de corriente.

Figura 3.20. Montaje de imágenes de topografía y corriente tomadas por CAFM con polarización muestra-punta de -1V (izquierda) y +1V (derecha).

Figura 3.21. Curvas I-V de Cu_2O ajustadas a una unión Schottky.

Figura 4.1. Sistema de rocío pirolítico del Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos.

Figura 4.2. Películas de óxido de zinc.

Figura 4.3. Rutinas de aplicación de potencial de (izq) crecimiento del CIS en los 3 tiempos de depósito (der) selenización y electrocristalización

Figura 4.4. Serie de muestras de CuInSe_2 sin dopar y dopadas con Li, Na, K y Cs al 1% en la solución electrolítica (de izquierda a derecha respectivamente).

Figura 4.5. Difractómetro D8 Advance de CICATA Altamira.

Figura 4.6. Espectrómetro Perkin Elmer de CICATA Altamira.

Figura 4.7. izq) Fuente-medidor de CICATA Altamira, der) Muestra montada.

Figura 4.8. Microscopio Jeol JSM-7600F.

Figura 4.9. SEM/EDS marca EDAX modelo Quanta 200 con capacidad hasta para 7 muestras de los CCiT de la Universitat de Barcelona.

Figura 4.10. Izq) Portamuestras y estampas conductoras. Der) Muestras de CIS adheridas a la estampa y pintadas con plata.

Figura 4.11. a) Acercamiento al cabezal del AFM; b) Imagen del AFM completo; c) caja de Faraday para eliminar radiación electromagnética.

Figura 4.12. Sondas de platino para AFM.

Figura 4.13. Procesamiento de una imagen por AFM. Izq) imagen cruda y der) después de un Flattening parabólico y una resta de líneas dañadas

Figura 5.1. Difractogramas de las seis muestras analizadas. Los picos marcados con (*) corresponden a los contactos de plata.

Figura 5.2. Evolución de los parámetros de red de las muestras contra la relación $[\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}]$ en la solución de depósito.

Figura 5.3. Micrografías electrónicas de las películas de ZnO a) sin dopar, b) con una relación Al/Zn de 0.5% c) 1%, d) 2%, e) 5% y f) 10%. La barra de escala es 100 nm.

Figura 5.4. Relación de la resistencia en hoja con la cantidad de aluminio.

Figura 5.5. Espectros de transmitancia de las 6 muestras.

Figura 5.6. Figura de mérito calculada para las muestras de ZnO:Al

Figura 5.7. a) Línea de apoyo para calcular el ancho de banda prohibida del ZnO dopado (azul) y línea de apoyo para calcular el ancho de la transición del nivel donador a la banda de conducción (rojo), b) evolución del valor del ancho de la banda prohibida y de la transición del nivel donador a la banda de conducción contra cantidad de aluminio.

Figura 5.8. a) Ajuste exponencial al gráfico de T_{auc} en la región debajo del gap, de la muestra con 0.5% de aluminio en el baño. b) E_0 vs [Al/Zn] en el baño.

Figura 5.9. Imágenes CAFM de $5 \times 5 \mu m^2$ de topografía (izq) y corriente (der) de las muestras de ZnO:Al a) sin dopar y preparadas con Al b) 0.5%, c) 1%, d) 2%, e) 5% y f) 10%.

Figura 5.10. Rugosidad contra cantidad de dopante.

Figura 5.11. Curvas I-V obtenidas por CAFM de las muestras a) sin dopar y dopadas con Al b) 2%, c) 5% y d) 10%. Las curvas están ajustadas con la ecuación de Shockley o con la ley de Ohm y se muestra el circuito equivalente propuesto.

Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de las películas de CIS a 10, 20 y 30 min.

5.13. Difractogramas de las películas de CIS dopadas.

Figura 5.14. Micrografías de las películas de CIS a) sin dopar y dopadas con una solución 1% de b) Li, c) Na, d) K y e) Cs.

Figura 5.15. Análisis por CAFM de las muestras de $CuInSe_2$ a) muestra sin dopar, b) con Li, c) con Na, d) con K, e) con Cs, todas preparadas añadiendo una solución 1% del dopante. De izquierda a derecha: imagen de topografía, distribución de alturas, imagen de corriente adquirida a +100 mV muestra-punta e histograma de corrientes respectivamente.

Figura 5.16. Imágenes CAFM de la muestra de CIS sin dopar a) topografía y perfiles b) corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

Figura 5.17. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Li a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

Figura 5.18. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Na a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

Figura 5.19. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:K a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

Figura 5.20. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Cs a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

Figura 5.21. Curvas de corriente contra voltaje a las muestras de CIS dopadas al 1% ajustadas a diodo con su circuito equivalente.

Capítulo 1

Introducción

En las últimas décadas, el incremento de la dependencia por los combustibles fósiles y el alarmante y creciente índice de contaminación mundial van de la mano, el segundo a causa del primero. El efecto invernadero, el smog y la lluvia ácida son algunos de los efectos de este abuso de los combustibles como el petróleo o el carbón; sin mencionar la gran cantidad de residuos radioactivos que son producidos de las plantas nucleoelectricas alrededor del mundo, y que son muy frágiles a los errores humanos y por ello han ocurrido varios accidentes nucleares como el de Chernóbil en 1986 o el de Fukushima en 2011, por mencionar un par.

Las energías alternativas han demostrado tener la capacidad de solventar parte de la demanda energética mundial¹. Entre estas fuentes de generación de electricidad se puede citar la llegada de masas de agua dulce a masas de agua salada, el viento, el calor de la tierra, los ríos y corrientes de agua dulce, los mares y océanos, las olas y el Sol. Esta última, el Sol tiene dos formas de aprovecharse para generar energía: por colectores solares para producir energía térmica en base al calor, y con paneles fotovoltaicos para convertir la luz solar en energía eléctrica. Los paneles fotovoltaicos tuvieron un gran crecimiento cuando fue descubierto por accidente en 1954 en los laboratorios Bell que el silicio dopado con ciertos elementos desarrolla una gran sensibilidad a la luz, aunque el efecto fotoeléctrico fue descubierto un poco más de 100 años antes por el francés Alexandre Edmond Becquerel en 1838, cuando estaba experimentando con una pila electrolítica con electrodos de platino cuando comprobó que la corriente subía en uno de los electrodos cuando este se exponía al Sol².

El término "fotovoltaico" se comenzó a usar en Reino Unido en el año 1849. Proviene del griego photos, que significa "luz", y de -voltaico, que proviene del ámbito de la electricidad, en honor al físico italiano Alejandro Volta. El creador de la

¹ Balance Nacional de Energía 2014, SENER.

² Jonh Balfour, "Introduction to photovoltaics", editorial Jones & Bartlett Learning, Burlington (2013), 2.

primera celda fotovoltaica fue Charles Fritts en 1883, quien recubrió una muestra de selenio (del cual se acababan de descubrir sus propiedades como conductor) con pan de oro para formar la unión. Este primitivo dispositivo presentaba una eficiencia menor del 1 %, pero demostró de forma práctica que, efectivamente, producir electricidad con luz era posible.

Aunque había sido descubierto el efecto no se conocía una explicación para el fenómeno; hasta que J. J. Thomson descubrió en 1896 unas partículas con carga negativa que después serían llamadas electrones y después en 1902 Philipp Lenard realizó observaciones del efecto fotoeléctrico en las que se ponía de manifiesto la variación de energía de los electrones con la frecuencia de la luz incidente; concluyendo con el trabajo de la explicación del efecto fotoeléctrico de Einstein en 1905 el cual relaciona de una forma teórica y matemática como los electrones son afectados por los fotones o cuantos de luz como los llamo él. El trabajo de Einstein predijo que la energía con la que los electrones escapaban del material aumentaba linealmente con la frecuencia de la luz incidente. Este aspecto no había sido observado en experiencias anteriores sobre el efecto fotoeléctrico. La demostración experimental de este aspecto fue llevada a cabo en 1915 por el físico estadounidense Robert Andrews Millikan.

El francés Louis-Victor de Broglie tenía mucho interés por el trabajo de Einstein y en cómo había descubierto que un fotón tiene propiedades de partícula en su trabajo sobre el efecto fotoeléctrico. De Broglie pensaba que si un fotón, es decir una onda como tal, presentaba propiedades de partícula, entonces un electrón, es decir una partícula podía tener propiedades de onda. Su trabajo llamado "Ondas de materia" de 1924 postulo la hipótesis "Toda la materia presenta características tanto ondulatorias como corpusculares comportándose de uno u otro modo dependiendo del experimento específico" y se basó en relacionar la longitud de onda asociada a una partícula con su masa y la velocidad a la que se movía.

Ernest Ruska en 1931, postuló que los microscopios podrían usar electrones con longitudes de onda 1000 veces más corta que la de la luz visible y así podrían proveer imágenes más detalladas de los objetos que los microscopios ópticos, en los cuales la magnificación está limitada por el tamaño de las longitudes de onda,

siendo esta una aplicación de lo que De Broglie postuló. Ruska presentó en 1934 su primer microscopio, utilizando un haz de electrones acelerado por un alto voltaje en vez de luz visible el cual era dirigido por electroimanes a una muestra conductora y utilizando sensores en lugar lentes para medir las energías de los electrones expelidos de la muestra para generar la imagen. Tomando en cuenta el carácter ondulatorio del electrón cuya velocidad le es imprimida por el voltaje de aceleración, hasta un límite señalado por el aumento en su masa a medida que esa velocidad se aproxima a la velocidad de la luz (teoría de relatividad de Einstein) tal como interpretó De Broglie, a 100000 volts, la longitud de onda del electrón es de aproximadamente 0.05 angstrom. A partir de ese momento los microscopios electrónicos han cobrado un gran auge, pero siempre han estado limitados por la necesidad de que para que los electrones puedan propagarse, debe haber vacío.

En el año 1971, se diseñó un instrumento de no contacto para medir la microtopografía de superficies metálicas en condiciones atmosféricas. La resolución de la unidad prototipo fue de 30 angstroms perpendicular a la superficie y 4000 angstrom en el plano de la superficie; este equipo fue llamado Topografiner³ y fue diseñado y construido por Russell Young, John Ward y Fredric Scire en la Oficina Nacional de Normas en Washington. El Topografiner está equipado con dos elementos piezoeléctricos de barrido que escanean el emisor sobre la superficie de la muestra en un patrón que se puede utilizar para generar un mapa topográfico de la superficie. El instrumento explora en realidad una serie de perfiles estrechamente espaciados de la superficie y los planos con el fin de dar una representación tridimensional de la superficie. La característica más importante del instrumento es que la sonda (emisor de efecto de campo) no entra en contacto con la superficie y no causa daños. En pocas palabras, el Topografiner es un equipo que hace barridos con un par de sensores piezoeléctricos con un emisor de efecto de campo mientras que la muestra a analizar esta fija en el tornillo diferencial principal (micrómetro de ultra alta precisión). Russel Young predijo que si se lograba construir un equipo que usara el efecto de túnel para la caracterización

³ Russell Young, "The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography", Review of Scientific Instruments 43, no. 7 (1972), 999.

topográfica de superficies, se conseguiría tener mucha mejor resolución que con el Topografiner y que cualquier otra técnica hasta entonces conocida.

En 1982 Gerd Binnig y Heinrich Rohrer lograron el desarrollo de un microscopio capaz de medir superficies de materiales a nivel atómico tal y como Young lo había predicho: usando el efecto túnel. Las resoluciones de este equipo llegan a ser de 0.1 nm de forma lateral y de 0.01 nm en profundidad, este equipo se llamó Microscopio de Efecto Túnel⁴ (Scanning Tunneling Microscopy, STM) y basa su funcionamiento en el fenómeno de la mecánica cuántica del efecto túnel en el cual un electrón pasa a través de una barrera potencial, impulsada típicamente por una diferencia de potencial aplicada. La diferencia de potencial aplicada entre la punta y la muestra, y la cercanía entre la punta y la muestra, generan la barrera de túnel. La corriente túnel es establecida por el usuario y así la punta bajará hasta detectar una corriente de esa magnitud, esta corriente será el punto de referencia del sistema ya que el lazo de control tratará de mantenerla siempre en el mismo valor. Una aplicación muy importante del STM es la Espectroscopia de Corriente Túnel (Scanning Tunneling Spectroscopy-STS), esta modalidad aprovecha el fenómeno de túnel fijando la sonda en un punto de la muestra para hacer rampas de potencial y analizar las curvas de corriente contra voltaje del material lo que proporciona una medición puntual de la densidad de estados (LDOS) o para medir el ancho de la banda prohibida del material.

El Microscopio de Efecto de Túnel tiene como principal desventaja que sólo puede ser usado sobre materiales semiconductores o conductores y dejó abierta la necesidad de una herramienta que pudiera analizar la topografía de cualquier tipo de material. En el año 1986 Gerd Binnig y su grupo de trabajo lograron con éxito la construcción de un equipo capaz de llenar ese hueco, este equipo fue llamado Microscopio de Fuerzas Atómicas⁵ (Atomic Force Microscope-AFM) que tuvo su primera versión comercial en 1989. Desde entonces, el AFM se ha convertido en una de las herramientas más importantes para la formación de imágenes, medición y manipulación de la materia a escala nanométrica. La información es recopilada al

⁴ H. Rohrer, G. Binnig, "Scanning Tunneling Microscopy" Surface Science 126 (1983), 236-44.

⁵ G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys Rev Lett 56, no. 9 (Mar 3 1986), 930-33.

sondear la superficie de la muestra haciendo un barrido controlado por sensores piezoeléctricos con una sonda de silicio (usualmente) montada en un voladizo (cantilever) que facilitan los movimientos pequeños y precisos del sistema. La formación de las imágenes es dada por la detección de un haz laser que ilumina el extremo superior del voladizo y es recibida por un fotodetector. La sonda baja hasta lograr el contacto físico con la muestra y con un grado de deflexión definido; esta deflexión debe mantenerse constante; al iniciar el barrido la punta bajará si se presenta un valle o subirá si se localiza un grano de gran tamaño, y el sistema de control deberá ajustar los piezoeléctricos para que no se pierda la deflexión de la sonda. La principal ventaja del Microscopio de Fuerzas Atómicas es su versatilidad, su capacidad para acoplarse con otras técnicas para relacionar las características de topografía o de superficie de un material con sus propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas, magnéticas, eléctricas, por mencionar algunas. En algunas modalidades del AFM se puede aplicar diferencias de potencial entre un tipo de punta o sonda que es conductora (recubierta, metálica o de diamante conductor) y una muestra conductora o semiconductor (inclusive biológicas), esta modalidad de AFM se conoce como AFM con sensor de corriente o AFM conductor⁶ (Conductive Atomic Force Microscope-CAFM en inglés) y proporciona simultáneamente imágenes topográficas e imágenes eléctricas de las muestras con las cuales se puede relacionar el flujo de corriente con la topografía de una material. El CAFM puede hacer barridos en áreas o puede hacer rampas de potencial en un punto de la muestra para analizar su comportamiento como conductor, o si es un semiconductor se puede analizar una curva de una unión metal-semiconductor.

Aprovechando la capacidad de analizar las propiedades eléctricas de los materiales a escala nanométrica, esta tesis tiene el objetivo de conocer las propiedades nanoelectrónicas, nanoeléctricas, ópticas y topográficas de dos materiales utilizados en celdas solares de segunda generación, llamadas también de película delgada: el óxido de zinc dopado con aluminio, un semiconductor tipo n sido ampliamente usado como electrodo transparente por su alta transmitancia óptica y

⁶ L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, K. Nakayama, "Nanostructural Conductivity and Surface-Potential Study of Low-Field-Emission Carbon Films with Conductive Scanning Probe Microscopy", Applied Physics Letters 75, no. 22 (1999), 3527.

baja resistencia eléctrica y el CuInSe_2 , un semiconductor tipo p utilizado como capa activa en celdas de película delgada por su alta estabilidad química y física, que tiene un coeficiente de absorción cercano al máximo de la emisión solar.

El contenido de este trabajo inicia en el Capítulo Dos con los fundamentos de la ciencia de los materiales, radiación electromagnética, y la teoría fundamental para entender los resultados obtenidos.

En el Capítulo Tres se describen de manera detallada a ambos materiales (características ópticas, eléctricas, estructurales, entre otras), los fundamentos físicos de las síntesis por las cuales se prepararon, y el principio de funcionamiento de las técnicas de caracterización utilizadas así como su uso y la información que puede ser extraída de ellas, junto con algunos tratamientos matemáticos utilizados para la extracción de información, en este último punto del Capítulo Tres es donde se aborda la Microscopia de Fuerzas Atómicas de manera amplia y detallada, desde sus principios hasta los resultados que se pueden obtener.

En el Capítulo Cuatro se detallan los experimentos para preparar las películas, datos técnicos y recomendaciones basadas en experiencia y en literatura, y los experimentos realizados para cada técnica de caracterización utilizada, modelos de equipos, programas utilizados, e ideas que surgieron en el camino para lograr una medición exitosa.

En el Capítulo Cinco se describen y se discuten los resultados obtenidos buscando la relación entre las propiedades medidas por las diferentes técnicas con las condiciones de preparación de los materiales, comenzando con los datos estructurales y terminando con la caracterización por CAFM. El último subtema de este capítulo habla de los resultados de forma global desde el punto de vista de las celdas solares de película delgada y como podrían impactar estos en la eficiencia de una celda solar completamente armada.

En el Capítulo Sexto y último se enuncian las conclusiones y se proponen trabajos futuros.

Capítulo 2

Fundamento teórico.

2.1. Radiación electromagnética.

Existen muchos tipos de ondas, como las del agua, del sonido y de la luz. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible se compone de ondas electromagnéticas⁷. De acuerdo con esta teoría, una onda electromagnética tiene un componente de campo eléctrico y un componente de campo magnético. Ambos tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por tanto, igual rapidez, pero viajan en planos perpendiculares entre sí (Figura 2.1).

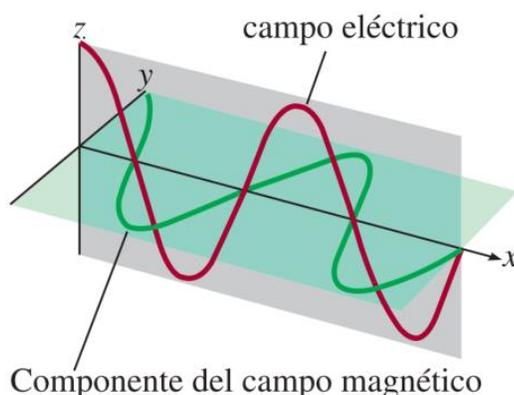


Figura 2.1. Componentes del campo eléctrico y del campo magnético de una onda electromagnética.

La trascendencia de la teoría de Maxwell estriba en que aporta una descripción matemática del comportamiento general de la luz. En particular, el modelo de Maxwell describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación a través del espacio como una vibración de campos magnético y eléctrico. Entonces, la radiación electromagnética es la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas. Las ondas electromagnéticas viajan a 299792458 metros por segundo lo que suele ser redondeado a 300 000 kilómetros por segundo en el vacío. Esta rapidez varía según el medio, pero no lo suficiente para modificar de manera sustancial los cálculos. Por convención, la

⁷ Raymond Chang, "Química", editorial McGraw Hill, México (2010), 267.

rapidez de las ondas electromagnéticas, que comúnmente se llama rapidez de la luz, se expresa con el símbolo c . La longitud de onda de las ondas electromagnéticas en el rango visible del espectro, se expresa comúnmente en nanómetros (nm).

La Figura 2.2 muestra diversos tipos de radiación electromagnética con distinta longitud de onda y frecuencia. Las ondas largas de radio se transmiten mediante grandes antenas, como las que se utilizan en las telecomunicaciones. Las ondas de luz visible, más cortas, se deben al movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Las ondas más cortas, que también tienen la frecuencia más alta, se relacionan con los rayos γ (gamma), que se forman durante los cambios ocurridos dentro del núcleo del átomo. Como veremos en seguida, a medida que aumenta la frecuencia, la radiación es más energética. Así, la radiación ultravioleta, los rayos X y los rayos γ son de alta energía.

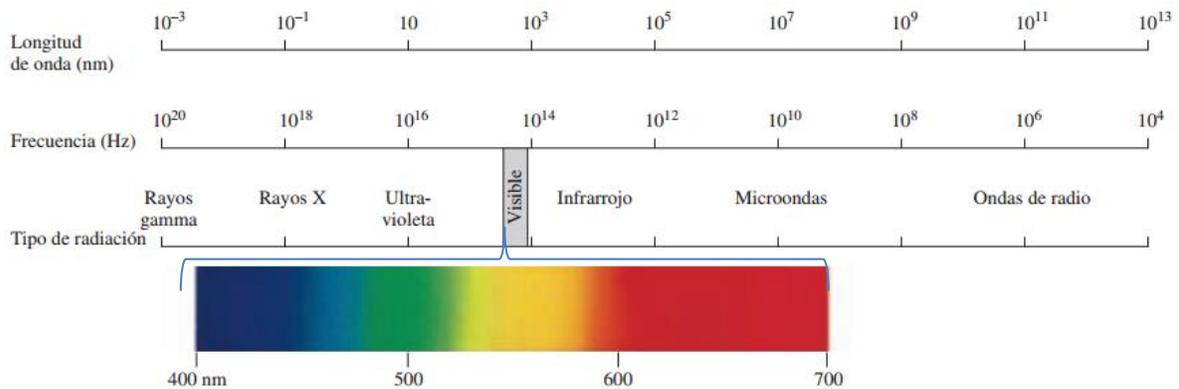


Figura 2.2. Tipos de radiación electromagnética.

Las ondas electromagnéticas también se comportan como partículas llamadas fotones, cuya energía está dada por la ecuación:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad 2.1$$

dónde: E = energía del fotón, h = constante de Planck, c = velocidad de la luz en el vacío, λ = longitud de onda.

2.2. Modelo atómico de Bohr.

En 1913 Bohr elaboró un modelo atómico que ofrecía una descripción de la estructura electrónica del átomo, es decir, la forma en la que están distribuidos los electrones en el átomo. Partiendo del modelo de Rutherford, Bohr aplicó la teoría cuántica de Planck al movimiento del electrón en el átomo de hidrogeno. Planck en 1900 había llegado a la conclusión de que la energía no es divisible indefinidamente, sino que existen últimas porciones de energía a las que llamó “cuantos”; por esta razón, la energía emitida o absorbida por un cuerpo sólo puede ser un número entero de cuantos.

Bohr propuso que el átomo estaba cuantizado, es decir, el electrón, en su movimiento alrededor del núcleo, sólo podía tener ciertas cantidades de energía permitidas. Esto implica que el electrón no puede girar a cualquier distancia alrededor del núcleo, sino en ciertas orbitas solamente; todas las demás orbitas serán prohibidas.

El modelo atómico de Bohr está basado en los siguientes tres postulados:

1. Un electrón en un átomo no puede moverse alrededor del núcleo por cualquier trayectoria, solamente puede hacerlo en órbitas circulares, a cada una de las cuales le corresponde una energía fija y determinada.
2. Cuando un electrón gira en una de las órbitas posibles no absorbe ni emite energía.
3. Cuando el átomo absorbe energía (por calor, electricidad, etc.) el electrón pasa de una órbita más cercana o de menor energía a otra más lejana o de mayor energía del núcleo; la diferencia de energía entre estas órbitas corresponde a la energía absorbida. Cuando el electrón vuelve a su órbita primitiva, emite el exceso de energía como un fotón (cuanto de energía luminosa) cuya frecuencia depende de la diferencia de energía de las orbitas o como calor (Figura 2.3 a).

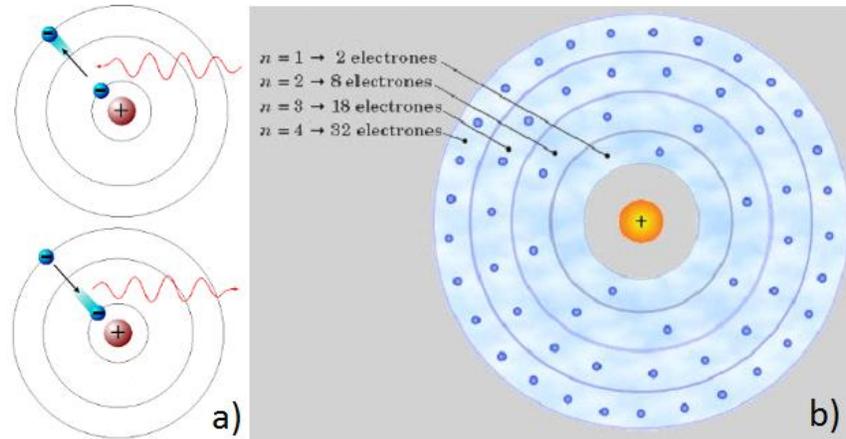


Figura 2.3. a) Esquema de la absorción y emisión de un fotón por un electrón y sus transiciones entre orbitales. b) Representación de los orbitales con su número correspondiente de electrones.

El modelo atómico de Bohr considera para los átomos conocidos un total de siete órbitas permitidas, también denominadas capas electrónicas. Cada capa sólo puede tener un número máximo de electrones: para las sucesivas capas, desde la más próxima al núcleo a la más lejana el número es: 2, 8, 18, 32, 50, 72 y 98 (Figura 2.3b). Las últimas tres capas nunca se llegan a completar, pues no existen elementos conocidos con el número suficiente de electrones para ello.

En 1915 Sommerfeld modificó ligeramente el modelo atómico propuesto por Bohr, al considerar que el electrón gira alrededor del núcleo en órbitas elípticas (Figura 2.4), de las que la órbita circular sería un caso particular. Sommerfeld encontró que solo en un caso de la primera capa existe una órbita única, pero para cualquier otra capa le corresponden diferentes órbitas.

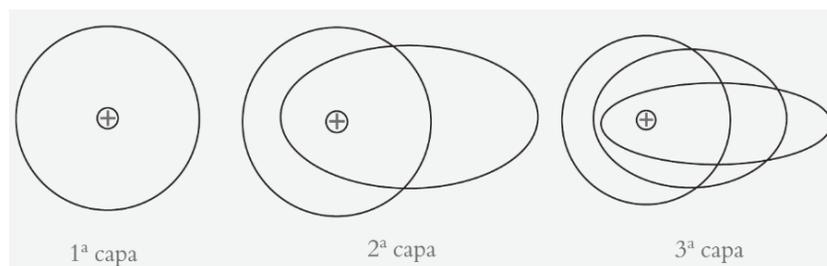


Figura 2.4. Modificación de Sommerfeld al modelo de Bohr.

2.3. Conductor.

Los metales se caracterizan por su baja resistencia eléctrica ($\rho \leq 10^{-8} \Omega \cdot m$). Considere, por ejemplo, el magnesio. La configuración electrónica del Mg es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, de manera que cada átomo tiene dos electrones de valencia en el orbital 3s. En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los niveles energéticos de cada átomo de magnesio se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo que da como resultado el traslape de orbitales. En términos de la teoría de orbitales moleculares, la interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Debido a que el número de átomos que existe, incluso en un pequeño trozo de magnesio, es muy grande (del orden de 10^{20} átomos/cm³), el número de orbitales moleculares que forman también es muy grande. Estos orbitales moleculares tienen energías tan cercanas que quedan mejor descritos como una “banda” (Figura 2.5). Los niveles energéticos llenos y tan parecidos constituyen la banda de valencia. La mitad superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados y vacíos que se forman por el traslape de los orbitales 3p. Este conjunto de niveles vacíos cercanos recibe el nombre de banda de conducción.

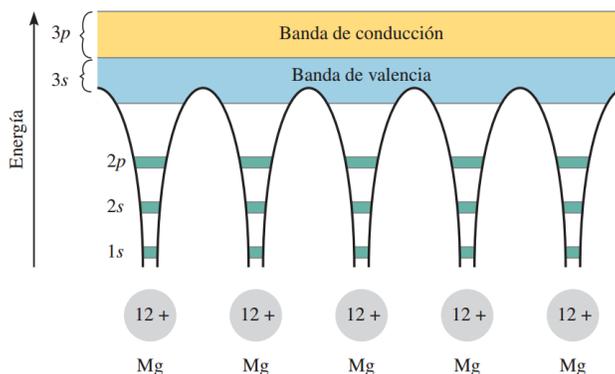


Figura 2.5. Formación de bandas de conducción en el magnesio. Los electrones en los orbitales 1s, 2s y 2p se localizan en cada átomo de Mg. No obstante, los orbitales 3s y 3p se traslapan para formar orbitales moleculares deslocalizados. Los electrones en estos orbitales pueden viajar a través del metal, lo cual explica su conductividad eléctrica.

Podemos imaginar un cristal metálico como un conjunto de iones positivos inmerso en un mar de electrones de valencia deslocalizados. La gran fuerza de cohesión que resulta de la deslocalización es, en parte, responsable de la dureza que se manifiesta en la mayoría de los metales. Debido a que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes entre sí, la cantidad de energía que se requiere para promover un electrón de valencia a la banda de conducción es insignificante. Una vez aquí, el electrón puede desplazarse con libertad a través de todo el metal. Esta libertad de movimiento explica el hecho de que los metales sean buenos conductores de la electricidad. En esencia, la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y del estado de ocupación de las bandas de energía como se esquematiza en la Figura 2.6. En el caso del magnesio y de otros metales, las bandas de valencia son adyacentes a las bandas de conducción, y por tanto estos metales actúan fácilmente como conductores como se ha explicado ya. Por otra parte, en materiales cerámicos como la alúmina la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es mucho mayor (6 eV o más) que en un metal. Como consecuencia, se requiere mucha mayor energía para excitar un electrón hacia la banda de conducción. Por ello, los materiales cerámicos suelen ser aislantes eléctricos. Finalmente, el caso intermedio son los semiconductores, que tienen brechas de energía (llamadas en inglés band gap) entre 0.5 y 4.0 eV, con lo que los electrones de la banda de valencia pueden promoverse a la de conducción con energías en el rango de la radiación ultravioleta-infrarroja cercano.

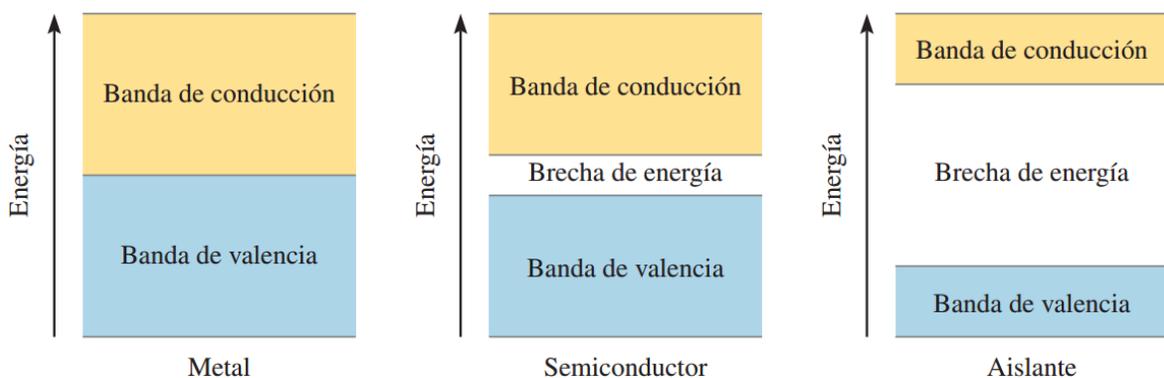


Figura 2.6. Comparación de las bandas de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción en un metal, un semiconductor y un aislante.

2.4. Semiconductor.

Una gran cantidad de elementos son semiconductores, es decir, por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de otros elementos. Los elementos del grupo 4A, como el silicio y el germanio, son semiconductores. Como se mencionó anteriormente, el band gap (Figura 2.6) entre la banda de valencia y la de conducción es mucho menor (entre 0.5 y 4eV) que en el caso de los aislantes. Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, el sólido se convierte en un conductor. Hay dos tipos de semiconductores, el intrínseco⁸ en el cual la influencia de las impurezas es despreciable para él, los portadores libres se originan solamente a causa de la ruptura de los enlaces de valencia, por eso el número de huecos es igual al número de electrones libres; y el extrínseco que tiene impurificaciones propias o añadidas para aumentar los huecos o los electrones libres. La cantidad y tipo de portadores mayoritarios define otra clasificación de los semiconductores, es decir, la cantidad de huecos o electrones libres en la banda de valencia; como ejemplo, si el silicio es impurificado (dopado) con fósforo, un elemento con 5 electrones de valencia, éste sustituye un átomo de silicio en la red con lo sobraré un electrón generando un exceso, por el caso contrario, si se dopa con galio un elemento con 3 electrones de valencia, al sustituir un átomo de silicio faltará un electrón, dejando una vacancia o hueco como portador mayoritario. De tal manera los semiconductores con exceso de electrones se denominan tipo “n” y semiconductores tipo “p” los que tienen un exceso de huecos.⁹

2.4.2. Estados aceptores y donores.¹⁰

Usando el ejemplo del silicio que ha sido dopado con un elemento trivalente o pentavalente, pueden crearse estados a energías intermedias del gap, que acepten electrones de la banda de valencia o que donen electrones a la banda de

⁸ K. V. Shalimova, “Física de los Semiconductores”, editorial Mir, Moscú (1975), 87.

⁹ S. M. Sze, “Physics of semiconductor devices”, editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 17.

¹⁰ C. Kittel, “Introduction to solid state physics”, editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2005), 209.

conducción, respectivamente. Una impureza trivalente genera un nivel aceptor que toma un electrón la banda de valencia, dejando un hueco; de igual forma una impureza pentavalente crea un nivel cercano a la banda de conducción desde el cual se dona un electrón a la banda de conducción. Las energías de ionización en los donores y aceptores rondan en los valores de la constante de Boltzman por la temperatura (kT) que a temperatura ambiente (25°C) es de 26 meV, de modo que la ionización térmica de niveles donores y aceptores es el proceso fundamental responsable del incremento que se observa en la cantidad de portadores libres en un semiconductor a temperatura ambiente.

2.5. Estructura cristalina.

Un cristal¹¹ es formado por agregar átomos en un ambiente constante, usualmente una solución. Así, el cristal es un arreglo periódico tridimensional de bloques idénticos, aparte de cualquier imperfección o impureza que pueda estar incluida o construida dentro de la estructura. Un cristal ideal es construido por la repetición infinita de grupos idénticos de átomos. Un grupo es llamado base. Este conjunto de puntos matemáticos en los cuales la base es adjunta se llama red.

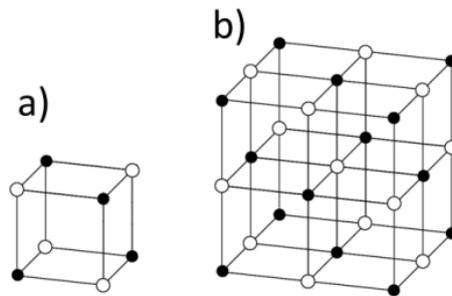


Figura 2.7. a) celda unitaria, b) red en las tres dimensiones.

2.5.1. Tipos de celdas tridimensionales.

Las redes tridimensionales están agrupadas en siete tipos de celdas: triclinica, monoclinica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal, y hexagonal. La división en los sistemas se expresa en la Tabla 1 de las relaciones axiales que describen las celdas.

¹¹ C. Kittel, Introduction to solid state physics, editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2005), 3.

Tabla 1. Los 14 tipos de redes en 3 dimensiones.

Sistema	Número de redes	
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.6. Defectos puntuales.

Los defectos puntuales (Figura 2.8) en un cristal son impurezas químicas, sitios en la red vacantes, y átomos en posiciones no regulares de la red (antisitios). Impurezas lineales son tratadas como dislocaciones. Algunas propiedades de los cristales son controladas por imperfecciones así como la composición del cristal anfitrión, el cual puede actuar solamente como un solvente o matriz o vehículo de las impurezas. La conductividad de algunos semiconductores se debe enteramente a impurezas químicas. Ciertas impurezas e imperfecciones afectan drásticamente las propiedades eléctricas de los semiconductores como ya se discutió para el caso de los semiconductores n y p. Para ilustrar el ejemplo, al agregar boro a silicio en una proporción de un átomo de boro por 10^5 de átomos de silicio la conductividad del silicio a temperatura ambiente aumenta por un factor de 10^3 .

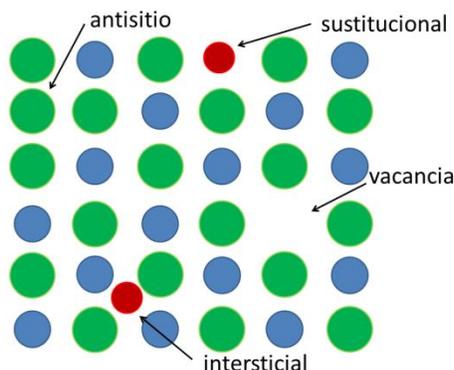


Figura 2.8. Ejemplos de los tipos de defectos.

2.7. Diagramas de fase.

Los materiales en estado sólido pueden existir en muchas formas diferentes o fases. La cantidad de formas o fases puede ser controlada por varios factores, como son la temperatura en función de la composición química (normalmente el % en peso) de una aleación binaria o la presión, estas características se presentan en un diagrama de fase. Un diagrama de fase indica qué fases predominan en cada una de las temperaturas en función de la composición, da información de la microestructura de una aleación cuando se enfría lentamente (en equilibrio) a temperatura ambiente. Además, en un diagrama de fase se pueden observar los cambios que se producen en la microestructura y en las fases cuando varía la temperatura. El término condiciones de equilibrio se refiere, estrictamente hablando, a aquel estado en el cual las propiedades del sistema no cambian con el tiempo, a menos que se ejerza una restricción.

En este último sentido, restricción significa normalmente una alteración de la temperatura, la presión o la composición, pero puede también referirse a la aplicación de fuerzas mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc. En la práctica, sin embargo, la definición de equilibrio se modifica, ya que la mayoría de las transformaciones físicas y químicas que experimenta un material cualquiera, como los cambios de fase o estado, ocurren y se caracterizan por el hecho de que durante este proceso el material absorbe o irradia calor sin que varíe su temperatura y pueden aparecer y/o desaparecer a lo largo de una transformación, la cual depende de cada material y de las velocidades relativas de los posibles procesos que puedan introducirse en un sistema por cambios y para ciertos valores en la presión, la composición y la temperatura; en tales casos las reacciones en el interior de los sistemas pueden proceder a velocidades tan lentas que producen cambios despreciables en las propiedades para períodos de tiempo lo suficientemente considerables.

2.7.1 Regla de Gibbs

La regla de fases de Willard Gibbs, conocida también como la Regla de las fases permite el cálculo del número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema. La ecuación siguiente presenta la regla de fases en la forma general.

$$F+P=C+2 \quad 2.2$$

donde (C+2), el número de componentes más dos, P = representa el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio, donde los grados de libertad (F) no pueden ser inferiores a cero (condiciones invariantes). El número dos (2) implica que tanto la temperatura como la presión tienen posibilidad de cambiar.

Si alguna de las variables termodinámicas del sistema se mantiene constante, el número dos (2) de la expresión anterior se cambia a uno (1) y la ecuación 2.2 se reescribe como sigue.

$$F=C-P+1 \quad 2.3$$

2.7.2 Sistemas binarios

Es una forma de diagrama en el cual solo hay dos componentes, que muestra las fases y composiciones presentes en el sistema para cualquier combinación de temperatura y composición de la aleación. Estos diagramas se construyen en base a los diagramas de cambio de estado que se construyen a partir del análisis térmico. En la Figura 2.9 se muestra el diagrama de fases isomorfo para las aleaciones Mo-V. Para realizar este análisis primero se calientan y funden los componentes puros del sistema binario y se determinan los puntos de fusión de los dos elementos y luego se enfría, es decir solidifica la mezcla. La diferencia fundamental entre la solidificación de una sustancia pura y una aleación, es que en este último caso la solidificación no ocurre a una temperatura determinada sino sobre un rango de temperaturas y la amplitud de este rango depende de la composición de la aleación. Esto se observa claramente a partir de las curvas de enfriamiento para las diferentes composiciones. Si eliminamos el tiempo podemos obtener el más sencillo de estos diagramas de fases en equilibrio. Existen varios

diagramas de fases binarios en equilibrio, característicos de las diferentes combinaciones de solubilidad líquida y de solubilidad sólida; en consecuencia ellos reflejan las particularidades de los componentes que forman parte de la aleación, lo que conduce a:

- Solubilidad total;
- Solubilidad parcial
- Insolubilidad, tanto en estado líquido como en estado sólido.

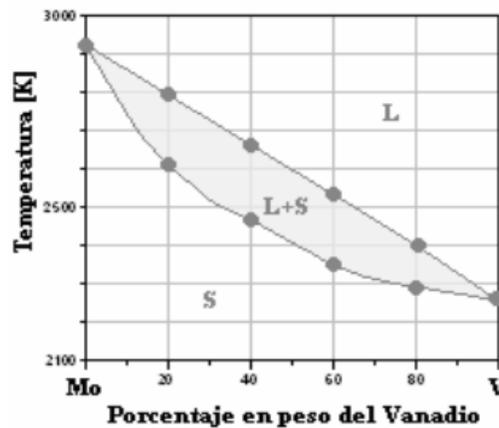


Figura 2.9 Diagrama de fase en equilibrio para el sistema Mo-V.

2.7.3 Sistemas ternarios

Los sistemas ternarios tienen 4 variables independientes: presión, temperatura y dos concentraciones. Al requerir 3 variables para expresar el equilibrio heterogéneo de un sistema ternario, la representación gráfica necesaria debe ser tridimensional. Si se toma el plano x-y para graficar las concentraciones, y la coordenada z para expresar las temperaturas, sin embargo, un triángulo equilátero es mucho más cómodo para presentar las concentraciones de cada componente, como se muestra en la Figura 2.10.

Las propiedades geométricas de un triángulo equilátero (lados, ángulos internos y externos, alturas, transversales de gravedad, bisectrices) se usan al estudiar el equilibrio heterogéneo en sistemas ternarios.

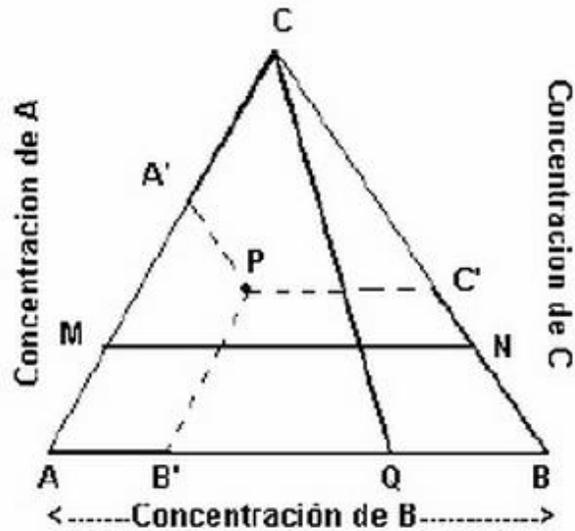


Figura 2.10 Modelo de un diagrama de fases ternario.

Si los lados del triángulo expresan las concentraciones de A, B y C (en fracciones molares o en porcentaje en peso), entonces la concentración de A, B y C de un punto P cualquiera en el interior del triángulo viene dada por $AB' = XB$ (o porcentaje de B); $BC' = XC$ (o porcentaje de C); $CA' = XA$ (o porcentaje de A); si el punto P está expresado en coordenadas dadas en porcentaje en peso, no tiene por qué coincidir con el punto P equivalente, expresado en coordenadas dadas en fracciones molares. Una transversal cualquiera, por ejemplo CQ en la Figura, es el lugar geométrico de los puntos que se cumplen la condición $XA/XB = \text{Constante}$, o bien $\%A/\%B = \text{Constante}$, en el caso que el triángulo esté expresado en porcentaje en peso. Una paralela a cualquier lado del triángulo, por ejemplo MN/ se tiene $XA + XB = 1 - XC = \text{Constante}$, o bien $(\%A + \%B) = 100 - \%C = \text{Constante}$. Si se elige, por ejemplo el punto P ubicado en el interior del triángulo AQ y C, pero es imposible expresarlas en términos de Q, B y C porque el triángulo QBC ni siquiera contiene al punto P.

2.8. Unión n-p y el diodo rectificador.

En el momento en que se unen un material n y un material p, los electrones y los huecos en la región de la unión se combinan y provocan una carencia de portadores libres en la región próxima a la unión como se muestra en la Figura 2.11. Las únicas partículas mostradas en esta región son los iones positivos y negativos que quedan una vez que los portadores libres se han recombinado entre sí. El dispositivo resultante se conoce como diodo n-p y la región donde los portadores se han recombinado como región de agotamiento, empobrecimiento o depleción.

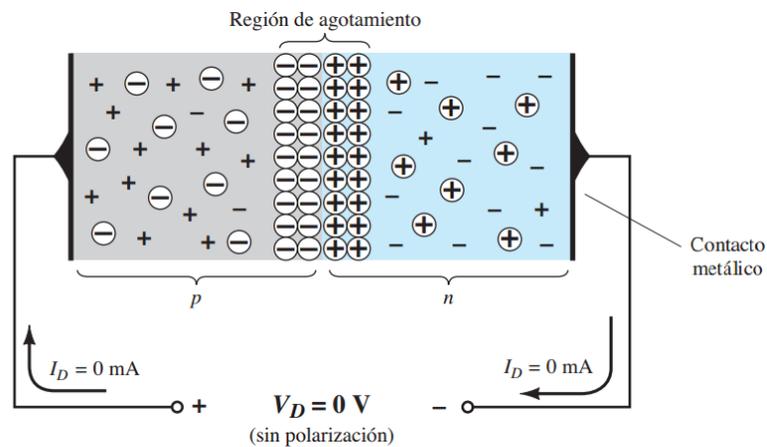


Figura 2.11. Diodo unión p-n.

Si se conectan cables conductores a los extremos de cada material, se produce un dispositivo de dos terminales. Se dispone entonces de tres opciones: sin polarización, polarización en directa y polarización en inversa. En la Figura 2.11 es evidente que el voltaje aplicado es de 0 V (sin polarización) y la corriente resultante es de 0 A, casi como un resistor aislado. La ausencia de voltaje a través de un resistor produce una corriente cero a través de él.

Si se aplica un voltaje a través del diodo con la parte positiva en el material p y la negativa en el n se considera que el voltaje es positivo. A la inversa, el voltaje es negativo. En condiciones sin polarización, cualesquier portadores minoritarios (huecos) del material tipo n localizados en la región de empobrecimiento por cualquier razón pasarán de inmediato al material p. Cuanto más cerca de la unión esté el portador minoritario, mayor será la atracción de la capa de iones negativos y

menor la oposición ofrecida por los iones positivos en la región de empobrecimiento del material tipo n. Los portadores mayoritarios (electrones) del material tipo n deben vencer las fuerzas de atracción de la capa de iones positivos en el material tipo n y el escudo de iones negativos en el material tipo p para que emigren al área más allá de la región de empobrecimiento del material tipo p. Sin embargo, el número de portadores mayoritarios es tan grande en el material tipo n que invariablemente habrá un menor número de portadores mayoritarios con suficiente energía cinética para que atraviesen la región de empobrecimiento hacia el material p. De nueva cuenta, se puede aplicar el mismo tipo de planteamiento a los portadores mayoritarios (huecos) del material tipo p. Sin ninguna polarización aplicada a través de un diodo semiconductor, el flujo neto de carga en una dirección es cero.

Si se aplica un potencial externo a través de la unión p-n con la terminal positiva conectada al material tipo n y la negativa conectada al material tipo p, el número de iones positivos revelados en la región de empobrecimiento del material tipo n se incrementará por la gran cantidad de electrones libres atraídos por el potencial positivo del voltaje aplicado, esto es una polarización inversa. Por las mismas razones, el número de iones negativos no revelados se incrementará en el material tipo p. El efecto neto, por consiguiente, es una mayor apertura de la región de empobrecimiento, la cual crea una barrera demasiado grande para que los portadores mayoritarios la puedan superar, por lo que el flujo de portadores mayoritarios se reduce efectivamente a cero. Sin embargo, el número de portadores minoritarios que entran a la región de empobrecimiento no cambia.

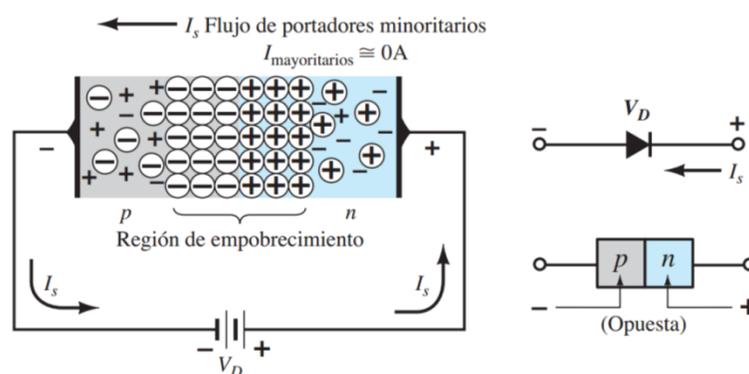


Figura 2.12. Polarización inversa de un diodo.

Caso contrario, cuando se conecta la terminal positiva al material p y la negativa al material tipo n, se le conoce como polarización directa o encendido. El voltaje aplicado será la fuerza que utilizarán los electrones del material n y los huecos del material para que se recombinen y la región de empobrecimiento se haga más angosta. El flujo de portadores minoritarios de electrones resultante del material tipo p al material tipo n (y de huecos del material tipo n al tipo p) no cambia de magnitud (puesto que el nivel de conducción es controlado principalmente por el número limitado de impurezas en el material), aunque la reducción del ancho de la región de empobrecimiento produjo un intenso flujo de portadores mayoritarios a través de la unión. Un electrón del material tipo p ahora “ve” una barrera reducida en la unión debido a la región de empobrecimiento reducida y a una fuerte atracción del potencial positivo aplicado al material tipo p. En cuanto se incrementa la magnitud de la polarización aplicada, el ancho de la región de empobrecimiento continuará reduciéndose hasta que un flujo de electrones pueda atravesar la unión, lo que produce un crecimiento exponencial de la corriente.

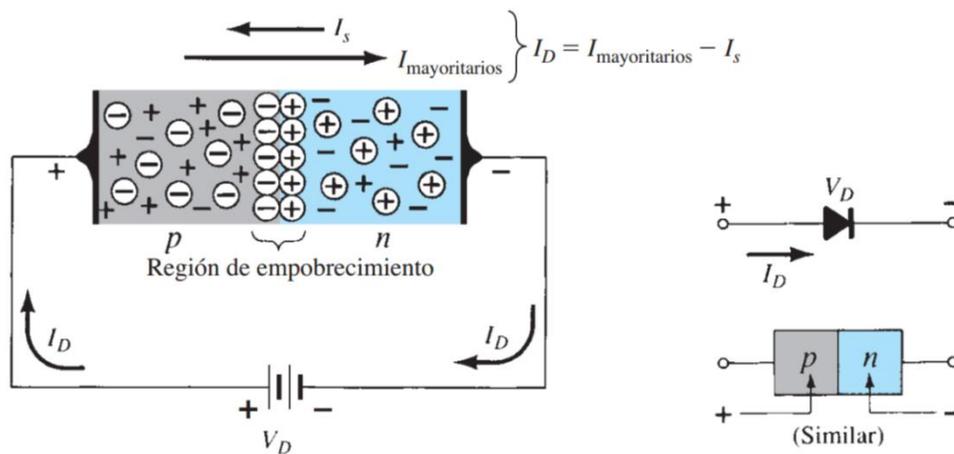


Figura 2.13. Diodo en polarización directa.

Se puede demostrar que las características generales de un diodo semiconductor se pueden definir mediante la siguiente ecuación, conocida como ecuación de Shockley, para las regiones de polarización en directa y en inversa:

$$I_D = I_S \left(e^{\frac{V_D}{nV_T}} - 1 \right) \quad 2.4$$

donde I_s es la corriente de saturación en inversa, V_D es el voltaje de polarización en directa aplicado a través del diodo, n es un factor de idealidad, el cual es una función de las condiciones de operación y construcción física y varía entre 1 y 2 y puede incrementar su valor dependiendo de la cantidad de defectos o de impurezas, V_T es el voltaje térmico y es determinado por la siguiente ecuación:

$$V_T = \frac{kT}{q} \quad 2.5$$

en la cual k es la constante de Boltzman, T es la temperatura considerada usualmente la temperatura ambiente, y q es la carga del electrón.

Como se describió con anterioridad, unir ambos tipos de material provoca un elevado gradiente de concentración de portadores en las proximidades de la unión. Lo que se observa por un lado, es una corriente de difusión de huecos de la región p hacia la región n y por otro, una corriente de difusión de electrones de la región n hacia la p creando la zona de agotamiento o región de espacial de carga. La presencia de cargas negativas fijas en la cara p de la unión y de cargas positivas fijas en la cara n da lugar a la aparición de un fuerte campo eléctrico cuyas líneas de campo se dirigen desde la zona n hacia la zona p , es decir, desde la zona de carga positiva a la zona de carga negativa. La orientación, por tanto, de este campo eléctrico es siempre en contra de la corriente de difusión del portador de carga considerado.

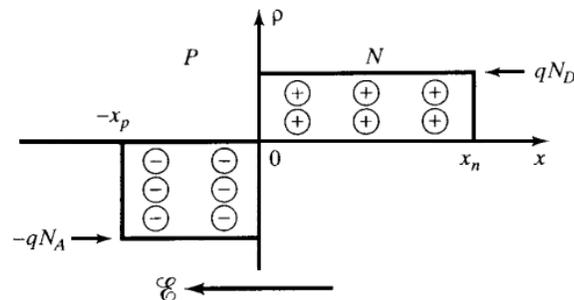


Figura 2.14. Región espacial de carga, sentido del campo eléctrico.

El campo eléctrico causa una diferencia de potencial la región espacial de carga que recibe el nombre de potencial de contacto, V_{bi} y es mostrado en Figura 2.15. Este potencial de contacto viene acompañado por un desnivel de las bandas de energía de cada semiconductor como se muestra también en la Figura y se explica

como sigue: la caída de tensión entre dos puntos a y b se define como la energía empleada o adquirida para mover una carga positiva unidad desde a hasta b. Si la carga positiva (hueco) está en a (zona P) y b (zona N) está a una mayor tensión V_{bi} , se realiza un trabajo para mover la carga. Al llegar a b, la carga positiva ha ganado una energía potencial igual a la energía empleada que viene dada por $(q \cdot V_{bi})$, donde q es la carga del electrón.

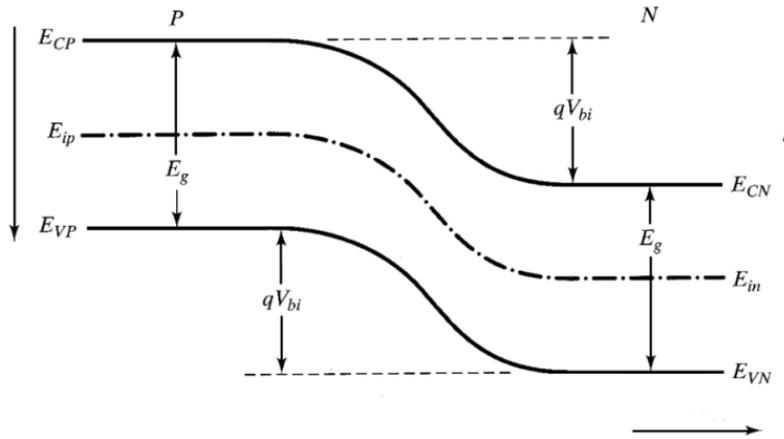


Figura 2.15. Diagrama de bandas de una unión n-p.

Si un electrón es llevado desde a hasta b, con b a una tensión superior a V_{bi} , el electrón (carga negativa) pierde una energía potencial $-q \cdot V_{bi}$. En consecuencia, un electrón en $x \geq x_n$ tiene menos energía potencial que un electrón en $x \leq x_p$ (zonas neutras). Los niveles energéticos de la zona N son menores que los de la zona P en una cantidad $q \cdot V_{bi}$. Recordemos que los electrones residen en la banda de conducción y los huecos en la de valencia y que la energía del electrón aumenta al moverse hacia arriba en la banda de conducción siendo E_c la mínima energía de un electrón libre (corresponde a la energía de un electrón en reposo y toda ella es energía potencial –energía cinética cero aumentando la energía cinética al desplazarse hacia arriba en la banda de conducción) , mientras que la del hueco aumenta al moverse hacia abajo en la banda de valencia siendo E_v la energía de un hueco en reposo (toda ella es energía potencial –energía cinética cero-aumentando la energía cinética al desplazarse hacia arriba en la banda de conducción). Al potencial de contacto también se le conoce como barrera de potencial.

2.9. Unión metal-semiconductor.

La unión metal-semiconductor puede ser de dos tipos: rectificadora, denominada barrera Schottky que permite el paso de la corriente en un solo sentido, y óhmica, que presenta una resistencia muy baja y permite el paso de la corriente en ambos sentidos cumpliendo la ley de Ohm.

2.9.1. Diodo Schottky.

En una unión metal-semiconductor, el electrón es el portador mayoritario. En el metal, el nivel de portadores minoritarios (huecos) es insignificante. Cuando los materiales se unen, los electrones en el material semiconductor tipo n fluyen de inmediato hacia el metal adjunto, y establecen un intenso flujo de portadores mayoritarios. Como los portadores inyectados tienen un nivel de energía cinética muy alto comparado con los electrones del metal, comúnmente se les llama “portadores calientes”. En la unión p-n convencional, hay inyección de portadores minoritarios hacia la región adjunta. En este caso los electrones se inyectan en una región de electrones de la misma polaridad. En el diodo Schottky, la conducción la realizan por completo portadores mayoritarios. El intenso flujo de electrones hacia el metal crea una región cerca de la superficie de la unión sin portadores en el semiconductor muy parecida a la región de empobrecimiento en el diodo de unión p-n. Los portadores adicionales presentes en el metal establecen un “muro negativo” en el metal en el límite entre los dos materiales. El resultado neto es una “barrera superficial” entre los dos materiales, la cual impide que fluya más corriente. Es decir, cualesquier electrones presentes en el material enfrentan una región libre de portadores y un “muro negativo” en la superficie del metal.

En la Figura 2.16 se presentan las curvas corriente-voltaje (curvas I-V) de un diodo n-p y de un diodo Schottky. Las características del diodo Schottky se acercan más a las características ideales que el de punto de contacto y sus niveles de V_T son menores que los de la unión p-n del semiconductor de silicio típico. El metal empleado controla en gran medida el nivel de V_T del “portador caliente”. Hay un compromiso entre el intervalo de temperatura y el nivel de V_T . El incremento de uno corresponde al incremento resultante del otro. Además, cuanto más bajo es el

intervalo de los niveles de corriente permisibles, más bajo es el valor de V_T . Se puede suponer que el valor de V_T es en esencia aproximadamente cero, sin embargo, un valor de 0.2 V parece ser un buen valor representativo.

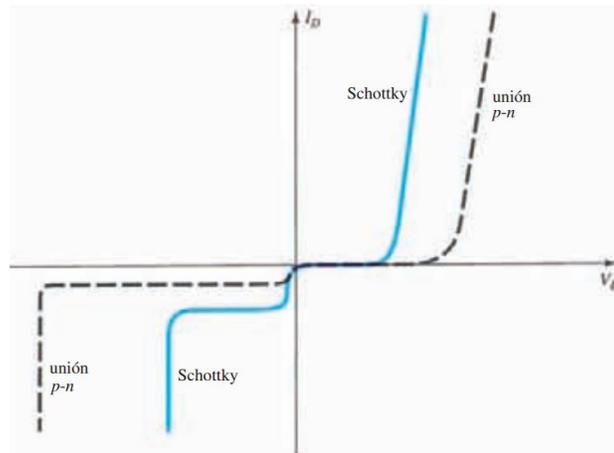


Figura 2.16. Curvas I-V características de una unión p-n y una Schottky.

El nivel de vacío E_0 es usado como nivel de referencia y representa la energía que tendría un electrón si estuviera libre de la influencia del material. El parámetro $q\phi_m$ es la función trabajo del metal que resulta de la diferencia entre el nivel de vacío E_0 y el nivel de Fermi en el metal E_{Fm} . La función trabajo del metal es la energía mínima necesaria para liberar a un electrón del metal.

La cantidad $q\phi_s$ es la función trabajo del semiconductor, y depende de la concentración del dopaje, porque la posición del nivel de Fermi E_{Fs} depende del tipo de dopado y de su concentración. La altura de la barrera de energía en la superficie del semiconductor se expresa por la cantidad qX , donde X es la afinidad electrónica. La afinidad electrónica es una constante del material y resulta de la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el borde de la banda de conducción.

En este caso particular se ha supuesto que $\phi_m > \phi_s$. En la Figura 2.17 se muestra el diagrama de bandas de energía resultante cuando el metal y el semiconductor se ponen en contacto y en condición de equilibrio térmico.

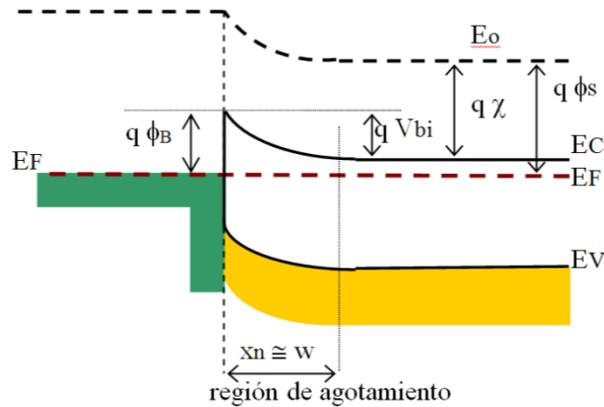


Figura 2.17. Diagrama de bandas de un diodo Schottky.

En la interface entre el semiconductor y el metal hay una brusca discontinuidad de los estados permitidos de energía y se produce una barrera de potencial de altura ϕ_B . Esta es la barrera de potencial vista por los electrones en el metal que tratan de moverse hacia el semiconductor y se conoce como barrera Schottky, dada por:

$$\phi_B = \phi_m - X \quad 2.6$$

Sobre el lado del semiconductor, V_{bi} es el potencial de contacto, que es el potencial visto por los electrones en la banda de conducción que quieren moverse hacia el metal:

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad 2.7$$

Una vez conocida la altura de la barrera Schottky se puede evaluar el ancho de la región de agotamiento, el campo eléctrico y la capacidad en forma similar a una juntura P^+N suponiendo válida la aproximación de vaciamiento, a partir de la ecuación de Gauss:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad 2.8$$

donde $\rho(x)$ es la densidad de carga espacial por unidad de volumen y ϵ_s es la permitividad del semiconductor.

2.9.2. Contacto óhmico.

El diagrama de bandas de energía de metal y semiconductor con los dos materiales aislados el uno del otro se muestra en la Figura 2.18. Después del contacto, los electrones fluyen desde el metal hasta la banda de conducción del semiconductor hasta que se alcanza la situación de equilibrio térmico.

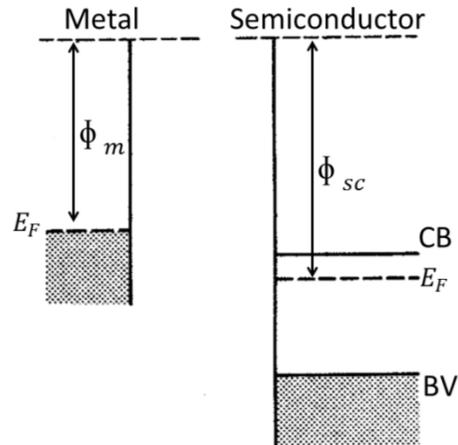


Figura 2.18. Diagrama de bandas de energía de un metal y un semiconductor.

Esto provoca una caída de potencial entre la función trabajo del semiconductor y la del metal, a través del semiconductor (Figura 2.19).

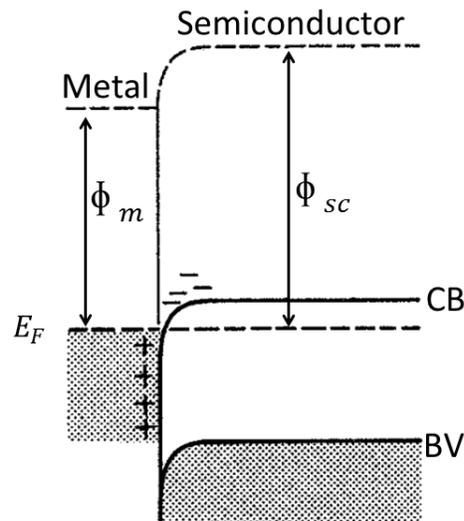


Figura 2.19. Contacto en equilibrio.

La carga negativa de electrones que se acumulan en el semiconductor se confina en una zona de muy poco espesor y es, en esencia, una carga superficial. Idéntico

resultado se obtiene para la carga positiva en el metal. Como no hay una región espacial de carga en el semiconductor, no existe ninguna barrera para la circulación de electrones bien del semiconductor al metal, bien del metal al semiconductor. Cuando se aplica una polarización, toda la tensión aparece aplicada al semiconductor (neutro) como se observa en Figura 2.20. Este tipo de contacto no rectificador es llamado a menudo contacto óhmico.

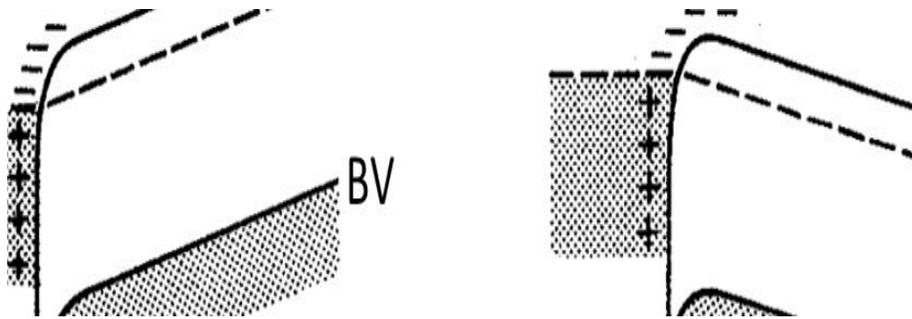


Figura 2.20. Polarización negativa (izq) y positiva (der) aplicada a un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor.

2.10. Efecto fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico¹² convierte la energía luminosa que transportan los fotones de la luz, en energía eléctrica capaz de impulsar los electrones despididos de un material semiconductor a través de un circuito exterior. La luz está compuesta por fotones correspondientes a las diferentes longitudes de onda del espectro solar. Al incidir los fotones sobre el material pueden ser absorbidos, reflejados o pasar a través de él. Los fotones absorbidos son los que transfieren su energía a los electrones del material como se esquematiza en la Figura 2.21 y así obtienen la energía necesaria para superar la banda prohibida desde el último nivel lleno de la banda de valencia hacia el primer nivel vacío de la banda de conducción; la energía del fotón debe ser mayor o igual que la energía de la banda prohibida. La promoción de un electrón a la banda de conducción dejará un hueco en la banda de valencia y al dejar de haber iluminación el electrón puede decaer a su estado basal de forma radiativa o no radiativa.

¹² Manuel Fernández Barrera, Energía Solar: electricidad fotovoltaica, editorial Vision Net, Madrid (2010), 13.

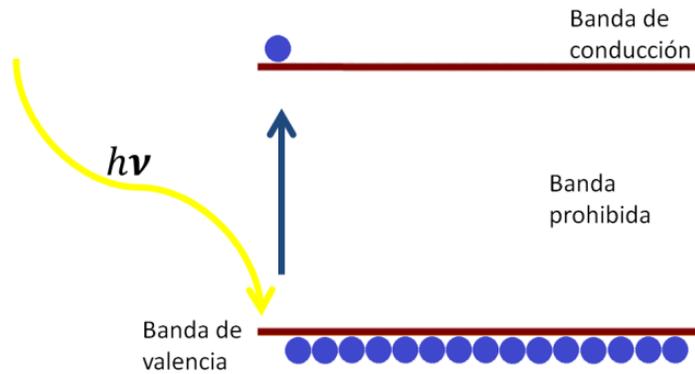


Figura 2.21. Esquema del efecto fotovoltaico.

2.11. Celda solar.

Una celda solar es un dispositivo optoelectrónico capaz de convertir la luz solar en energía eléctrica y está compuesta por la unión física de un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n. Basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico en el cual un electrón es promovido desde un estado cercano al borde superior de la banda de valencia hasta la banda de conducción del material tipo p al absorber la energía de un fotón dejando un hueco detrás, creando un par electrón-hueco (Figura 2.22), este par es separado por la diferencia de potencial en la zona de depleción generada por la unión de los semiconductores y después cada portador es colectado en los contactos metálicos a los extremos de cada semiconductor, generando así la corriente eléctrica.

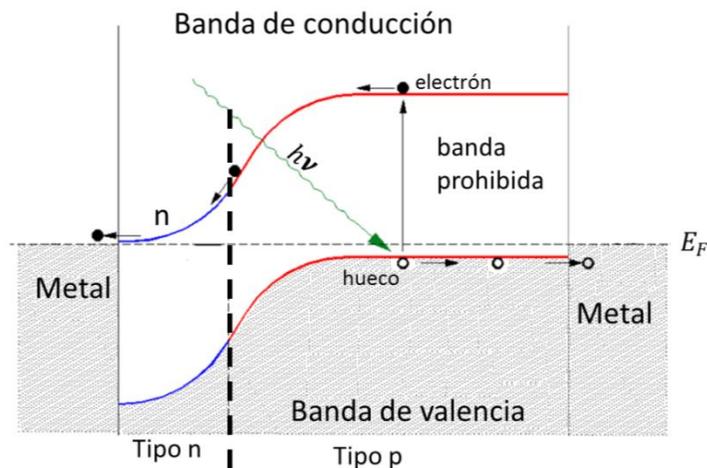


Figura 2.22. Esquema de la generación y separación de un par electrón-hueco.

2.12. Celda solar de película delgada basada en Cu(InGa)Se₂.

Las celdas solares¹³ basadas en Cu(InGa)Se₂ (Figura 2.23) son una de las tecnologías más prometedoras para la generación rentable de energía. Esta promesa ha llevado en las últimas décadas al surgimiento de procesos industriales para la manufactura de celdas de este tipo, debido a la particular ventaja de las celdas de película delgada como son el bajo costo de construcción, depósitos sobre grandes áreas que son de algunas micras de espesor, con eficiencias para grandes áreas entre 12 y 13.5 %. La alternativa de CuInSe₂ tiene un coeficiente de absorción de 3×10^4 cm por 1.3 eV o fotones de mayor energía. Con exceso de Cu el material siempre es tipo p, pero cuando es rico en In puede ser tipo p o tipo n dependiendo de la cantidad de Se. La capa activa es de sulfuro de cadmio (CdS) con un espesor normalmente de unos 50-100 nm y es depositada por baño químico. El CdS tiene un E_g a temperatura ambiente de 2.20 eV. El contacto posterior de Mo es usualmente depositado por pulverización catódica, una película con un espesor de 1 micra tiene una resistencia de hoja entre 0.1 y 0.2 ohms por cuadro, de 2 a 4 veces mayor que cuando es el Mo en bulto. El contacto frontal o contacto transparente suele ser principalmente de 3 materiales, SnO₂ dopado, ITO, o ZnO dopado con aluminio (ZnO:Al), aunque el ZnO:Al es el más común por el costo del material. Típicamente estos contactos manejan resistencias entre 20 y 50 ohms por cuadro para espesores de películas entre 100 y 500 nm con anchos de banda prohibidas superiores a 3.2 eV. Con el incremento en el espesor y la baja en la resistencia hay un incremento en la pérdida de transparencia debido a la absorción por portadores libres que reduce la cantidad de luz que puede ser absorbida por la capa activa, este compromiso entre conductividad y transparencia es una característica que siempre se debe cumplir para tener un buen rendimiento del electrodo.

¹³ Antonio Luque, Steve Hedegus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", editorial John Wiley & Sons, Reino Unido (2011), 546.

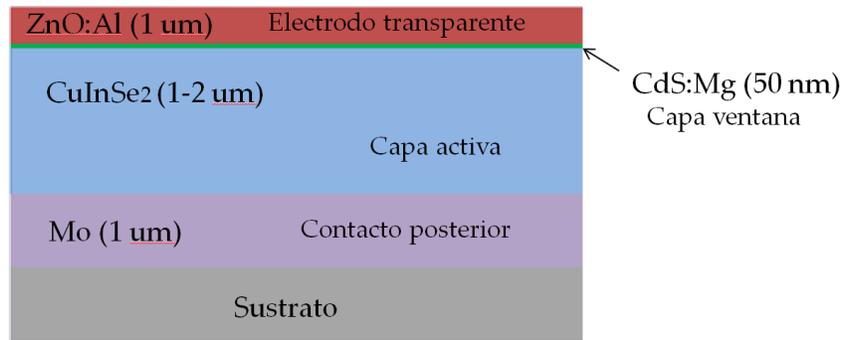


Figura 2.23. Esquema de una celda solar de película delgada de CIS.

La manera en la que cada una de las películas conduce los electrones o huecos a través de sí misma es muy importante, es decir, si conduce por fronteras de grano, por los granos, o por ambas, esto está en relación directa con las propiedades eléctricas y su variación superficial provocada por las diferencias en la concentración de portadores y/o sus movilidades, y la variación en sus propiedades topográficas (rugosidad, tamaño de grano), causada por las propiedades superficiales de los granos como la orientación cristalográfica o impurezas y su localización. Por ello, la técnica que permite conocer estas características de las películas a nivel nanométrico es la Microscopia de Fuerzas Atómicas con sensor de corriente^{14,15} con una resolución espacial en la escala micrométrica e inclusive nanométrica, lo que resulta en información que puede ayudar a comprender el comportamiento de los materiales de la celda solar, inclusive ver defectos^{16,17}.

¹⁴ H. R. Moutinho, R. G. Dhere, C. S. Jiang, M. M. Al-Jassim, and L. L. Kazmerski. "Electrical Properties of CdTe/CdS Solar Cells Investigated with Conductive Atomic Force Microscopy." *Thin Solid Films* 514, no. 1-2 (2006): 150-55.

¹⁵ F. Caballero Briones, O. Calzadilla, F. Chalé Lara, V. Rejón, J. L. Peña, "Mg-doped CdS films prepared by chemical bath deposition. Optical and electrical properties", *Chalcogenide Letters* 12, no. 4, (2015), 137-145.

¹⁶ V. Iglesias, Q. Wu, M. Porti, M. Nafría, G. Bersuker, and A. Cordes, "Monitoring Defects in III-V Materials: A Nanoscale Cafm Study" *Microelectronic Engineering* 147 (2015): 31-36.

¹⁷ H.R. Moutinho, R.G. Dhere, C.S. Jiang, T. Gessert, A. Duda, M. Young, W.K. Metzger, X. Li and M.M. Al-Jassim, "Cross-sectional conductive atomic force microscopy of CdTe/CdS solar cells: effects of etching and back-contact processes", *Conference Paper*, (2006).

2.13. Electroodos transparentes conductores.

Los electroodos transparentes conductores¹⁸ son materiales generalmente en forma de películas delgadas, que poseen buenas propiedades de transmisión óptica y conductividad eléctrica. Estas propiedades se obtienen a partir de dopajes altos de semiconductores de amplia banda prohibida (por lo general un óxido metálico), aunque en ocasiones las películas de metal, polímeros orgánicos dopados, o nitruros metálicos se utilizan como transparente conductor. Los óxidos transparentes conductores más comunes (TCO por sus siglas en inglés Transparent Conductive Oxides) se basan en óxido de estaño, óxido de indio, óxido de zinc u óxido de cadmio. Las combinaciones de estos materiales (por ejemplo ZnO-SnO₂) también se han preparado, al igual que compuestos ternarios tales como estannato de cadmio (Cd₂SnO₄). Las películas delgadas de estos materiales son transparentes en el espectro visible ya que la energía de esos fotones esta entre 1.8 y 3.0 eV, por debajo de la banda prohibida de estos materiales, típicamente entre 3.2 y 3.8 eV y por lo tanto el fotón no puede ser absorbido. La mayoría de los óxidos son altamente aislantes, sin embargo, el TCO se hace conductor por portadores libres resultantes de la introducción de impurezas. Los TCO comúnmente utilizados son de tipo n, lo que significa que los portadores libres son electrones.

La mayoría de tipos de celdas solares de película delgada requieren un TCO como un electrodo que colecte la corriente en el lado de cara al Sol de la celda. Esto es porque la conductividad lateral de los semiconductores de película delgada dopados que son suficientemente delgados para tener alta transmitancia óptica es demasiado alta para la colección de portadores a través de distancias significativas. La transmitancia óptica en función de la longitud de onda para los TCO dopados presenta tres regiones: absorción, donde la energía del fotón es mayor al ancho de banda; transmisión, para longitudes de onda en el rango visible; y reflectora donde la longitud de onda incidente es mayor que la longitud de onda necesaria para generar plasma (frecuencia del plasmón).

¹⁸ Antonio Luque, Steve Hedegus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, editorial Jonh Wiley & Sons, Reino Unido (2011), 716.

La conductividad eléctrica del material está dada por

$$\sigma = n_e e \mu , \quad 2.9$$

donde n_e es la concentración de portadores libres, e es la carga del electrón, y μ es la movilidad de los portadores, y por ende la resistividad ρ está dada por

$$\rho = \frac{1}{\sigma} , \quad 2.10$$

y la resistencia en hoja R_h , que es expresada en ohms por cuadro de una película delgada está dada por

$$R_h = \frac{\rho}{t} , \quad 2.11$$

donde t es el espesor de la película. El valor de R_h es independiente del tamaño del cuadro. El rendimiento del electrodo transparente se puede saber calculando su figura de mérito¹⁹ al conocer su transmitancia, resistencia en hoja usando la expresión

$$\phi = T_{550}^{10} / R_h \quad 2.12$$

Donde ϕ es la figura de mérito cuyo valor debe ser máximo, T_{550} es la transmitancia a 550 nm, el máximo de emisión del Sol y R_h la resistencia en hoja.

2.14. Emisión Termoiónica.

En la emisión termoiónica^{20, 21} el mecanismo para emitir electrones desde un metal hacia el vacío (o hacia otro material), sin la absorción de un fotón, se consigue aumentando la temperatura del metal provocando que alguna colisión desprenda los electrones. La barrera hacia el vacío está dada por la función trabajo y está medida en algunos eV, y puede calcularse con la ley de Richardson que nos da la densidad de corriente (J) a una determinada temperatura de operación (T):

$$J = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}} , \quad 2.13$$

¹⁹ Jun Liu, Alexander W. Hains, Jonathan D. Servaites, Mark A. Ratner, and Tobin J. Marks, "Highly Conductive Bilayer Transparent Conducting Oxide Thin Films for Large-Area Organic Photovoltaic Cells", *Chemistry of Materials* 21, no. 21 (2009): 5258-63.

²⁰ S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 154.

²¹ David B. Williams, C. Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy", editorial Springer, New York (2009), 74.

donde k es la constante de Boltzman y A el coeficiente de Richardson. En el caso de emisión hacia otro material, esta puede ocurrir sin necesidad de incrementar la temperatura, pero se debe considerar que la altura de la barrera es mucho mayor que kT (la energía térmica de los electrones), que existe equilibrio térmico en el plano donde ocurren las emisiones de electrones del semiconductor al metal, lo que significa que electrones del semiconductor que pasan al metal, caen inmediatamente al nivel de Fermi del metal y por ello no pueden regresar al semiconductor, la existencia de un flujo de corriente neta no afecta a este equilibrio de modo que se puede superponer dos flujos de corriente; uno del metal al semiconductor y otro del semiconductor al metal, cada uno con su respectivo cuasinivel de Fermi.

La densidad de corriente del semiconductor hacia el metal está dado por la concentración de electrones con energía suficiente para superar la barrera de potencial en la dirección $-x$, lo cual está dado por la expresión:

$$J_{s \rightarrow m} = \int_{E_{F+q\phi}}^{\infty} qv_x dn, \quad 2.14$$

donde $E_{F+q\phi}$ es la energía mínima para que el electrón pueda sobrepasar la barrera que se opone a tal emisión y v_x es la velocidad de los electrones en la dirección de transporte, en este caso, hacia el metal. La corriente que fluye del metal al semiconductor debe ser igual a la corriente que fluye del semiconductor al metal cuando prevalece el equilibrio térmico (es decir cuando $V=0$). La densidad de corriente correspondiente, se obtiene de la ecuación 14 estableciendo que $V=0$, lo que resulta igual a la ley de Richardson por la cuestión del equilibrio térmico.

$$J_{m \rightarrow s} = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}}, \quad 2.15$$

Dado que la difusión de los portadores es fuertemente afectada por la configuración del potencial en la región a través del cual se produce la difusión, consideramos que la energía potencial (E_c) de los electrones frente a la distancia que incorpora el efecto de disminución de Schottky (Figura 2.24). Consideramos el caso en que la altura de la barrera es suficientemente grande para que la densidad de carga entre la superficie metálica y $x=W_D$ es esencialmente de donores ionizados. El voltaje

aplicado entre el metal y el semiconductor dará a lugar a un flujo de electrones hacia el metal.

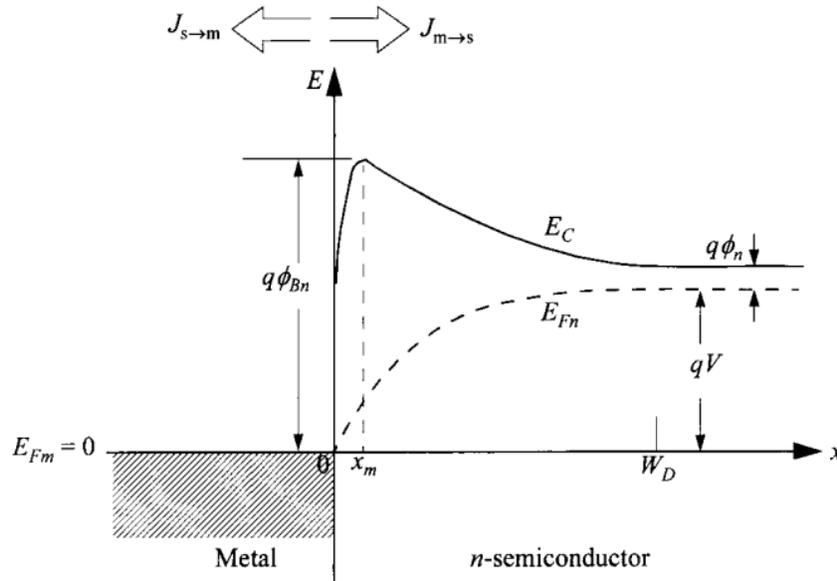


Figura 2.24. Diagrama de bandas que incorpora el efecto Schottky para mostrar las derivaciones de la teoría de difusión por emisión termoiónica y corriente de efecto túnel.

El cuasinivel de Fermi en la barrera también está en función de la distancia, a través de la región entre x_m y W_D , si consideramos que la región entre x_m y W_D es isotérmica y que la temperatura de los electrones es la misma que la temperatura de la red cristalina.

2.15. Emisión por efecto túnel²².

La corriente túnel de un semiconductor a un metal ($J_{s \rightarrow m}$) es proporcional al coeficiente de transmisión cuántica (probabilidad de tunelamiento) multiplicada por la probabilidad de ocupación en el semiconductor y la probabilidad de que un nivel este libre en el metal, esto es:

$$J_{s \rightarrow m} = \frac{A^{**} T^2}{kT} \int_{E_{Fm}}^{q\phi_{Bn}} F_s T(E) (1 - F_m) dE \quad 2.15$$

²² S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 162.

F_s y F_m son las funciones de distribución de Fermi-Dirac del semiconductor y del metal, respectivamente, $T(E)$ es la probabilidad de tunelamiento que depende del ancho de la barrera a una energía determinada. Una expresión similar puede ser dada para corriente en dirección opuesta ($J_{m \rightarrow s}$), solo intercambiando de lugar los términos. La corriente total es la suma algebraica de dos componentes: la corriente por emisión termoiónica y la corriente túnel; convencionalmente puede ser expresada de la siguiente forma:

$$J = J_0 \left(e^{\left(\frac{qV}{nkT}\right)} - 1 \right) \quad 2.16$$

donde J_0 es la densidad de la corriente de saturación, y n es el factor de idealidad. Con corrientes de túnel pequeñas o sin ellas, o con recombinación en la zona de depleción, J_0 es determinada por la emisión termoiónica y n es cercano a la unidad. Para dopajes altos y temperaturas la emisión por corriente túnel ocurre, y J_0 y n comienzan a incrementar. Para bajos dopajes J_0 es prácticamente constante pero para dopajes altos ($N_D > 10^{17} \text{cm}^3$) comienza a incrementar su valor. El factor de idealidad es cercano a uno para bajos dopajes y altas temperaturas, pero puede comenzar a subir de forma sustancial cuando el dopaje incrementa o la temperatura es disminuida.

Los diagramas de energía para describir estos procesos de emisión pueden ser divididos en 3 partes como se muestra en la Figura 2.25: emisión termoiónica sobre la barrera (TE), emisión de campo (FE) cerca del nivel de Fermi, y emisión de campo termoiónica (TFE) a una energía entre TE y FE. Mientras que FE es únicamente corriente túnel, TFE es corriente túnel de portadores excitados térmicamente que atraviesan un barrera menor que FE. Estas contribuciones dependen del nivel de dopaje y de la temperatura. Un criterio de comparación puede ser dado para la energía de kT y E_{00} , que está definida como:

$$E_{00} = \frac{qh}{2} \sqrt{\frac{N}{m^* \epsilon_s}} \quad 2.17$$

Cuando $kT \gg E_{00}$, TE domina el mecanismo de emisión, y una barrera Schottky predomina descartando el túnel, y cuando $kT \ll E_{00}$, FE o el túnel predomina.

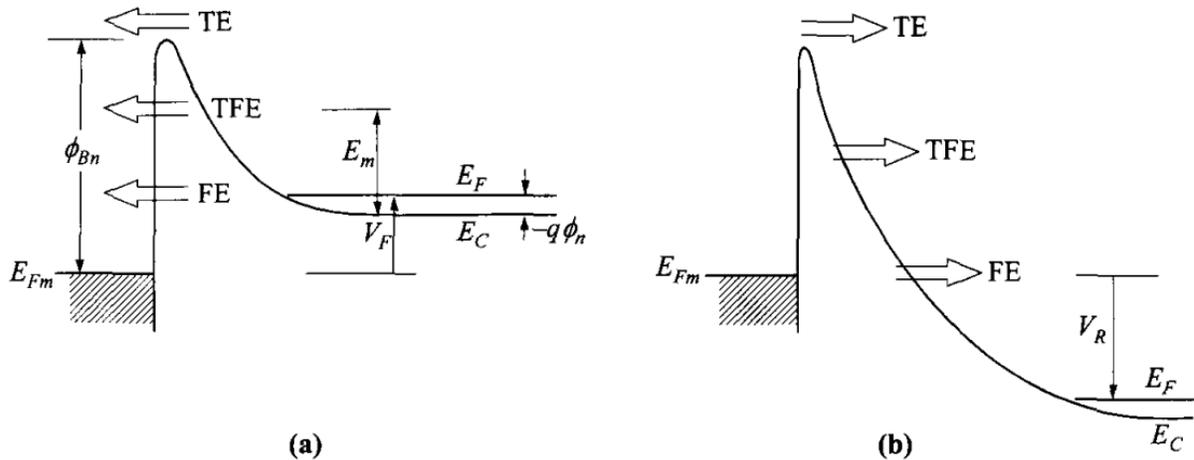


Figura 2.25. Diagrama de bandas de energía entre que muestran los procesos de difusión de la corriente a) potencial positivo, y b) potencial negativo.

2.16. Absorbancia, transmitancia y cola de Urbach.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un material puede sufrir los siguientes procesos: absorción, transmisión, reflexión, refracción, dispersión; e interacciona con la materia que tiene tamaño similar o menor que la longitud de onda que está irradiando. Es por ello que la radiación de la región del ultravioleta ($\approx 1-400$ nm) nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de los materiales. La radiación absorbida puede ser relacionada con la concentración del analito y el espesor del medio con la ley de Lambert-Beer, la cual se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. Por ejemplo, un haz de luz monocromática, “ I_0 ”, que pasa a través de un material de espesor, “ l ”, la disminución de la intensidad de luz transmitida, “ I_t ”, será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, “ c ”.

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc}, \tag{2.18}$$

El factor de proporcionalidad, “ ϵ ”, se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis, usando logaritmos tenemos que:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc = A, \tag{2.19}$$

donde al resultado de este logaritmo se le denomina absorbancia²³ (A) y el inverso de este conocido como transmitancia y se define como la fracción de luz incidente que pasa a través de una muestra. Si tenemos una sustancia cualquiera, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía (Figura 2.26) sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

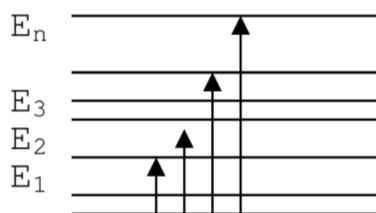


Figura 2.26. Esquema de un rango de transiciones electrónicas.

La energía del ancho de banda prohibida²⁴ puede ser determinada midiendo el coeficiente de absorción como una función de la longitud o de la energía de los fotones. Los semiconductores pueden presentar transiciones entre bandas a menores energías del ancho de banda, y esto se debe a que las imperfecciones como son la presencia de impurezas donoras para semiconductores tipo n y aceptoras para semiconductores tipo p que pueden ser sustitucionales o intersticiales, además de estreses o relajaciones, dislocaciones de red, antisitios o vacancias que deforman las redes y a su vez las bandas (Figura 2.27) haciendo posible que existan dichas transiciones.

²³ Daniel Harris, "Análisis químico cuantitativo", editorial Reverte, Barcelona (2001), 500.

²⁴ Fredriksson Hasse, "Physics of functional materials", editorial Jonh Wiley & Sons, Inglaterra (2008), 375.

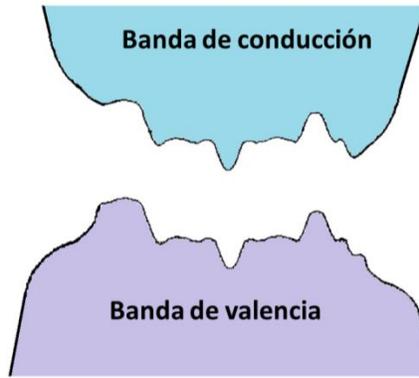


Figura 2.27. Modelo de bandas parabólicas con deformaciones por defectos.

Todos estos defectos se manifiestan como colas en los espectros de absorción de un semiconductor generando una zona con forma exponencial por debajo del borde de absorción. El coeficiente de absorción puede ser determinado con la siguiente expresión:

$$\alpha(h\nu) = Ae^{\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)}, \quad 2.20$$

donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de los fotones, A es una constante, y E_0 es el parámetro de la cola conocido como parámetro de Urbach²⁵, y puede ser determinada con la siguiente ecuación:

$$E_0 = \frac{d(h\nu)}{d(\ln\alpha)}, \quad 2.21$$

Los diferentes factores que afectan para la creación de la cola de Urbach pueden ser agrupados en una expresión general²⁶:

$$E_0(X, N, P, T) = E_{0X}(X) + E_{0N}(N) + E_{0P}(P) + E_{0WN}(T) + E_{0WPh}(T) + E_{0WPl}(T), \quad 2.22$$

donde E_{0X} es la contribución de la desviación de las posiciones atómicas, E_{0N} es la contribución de estados donores, E_{0P} la concentración de estados aceptores, E_{0WN} es la interacción entre los fonones con la luz, E_{0WPh} es la contribución de los huecos pesados y E_{0WPl} de los huecos ligeros.

²⁵ Marius Grundmann, "The physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications", editorial Springer, Berlin (2010), 278.

²⁶ A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, and J. L. Peña, "Band-Tail Parameter Modeling in Semiconductor Materials", The American Physical Society 58, (1998): 1907.

2.17. Resistencia.

El flujo de carga a través de cualquier material encuentra una fuerza opuesta similar en varios aspectos a la fuerza de fricción mecánica. A esta oposición, debida a las colisiones entre electrones y otros átomos en el material, que convierte la energía en eléctrica en otra forma de energía como el calor, se le llama resistencia²⁷ del material. A una temperatura fija de 20° C, la resistencia está definida por 3 factores:

$$R = \rho \frac{l}{A} , \quad 2.23$$

Donde ρ es la resistividad del material, l es la longitud del material, y A es el área transversal de la muestra.

Una excelente analogía del más sencillo de los circuitos eléctricos es el agua en una manguera conectada a una válvula de presión. Considere los electrones presentes en el alambre de cobre como el agua en la manguera, la válvula de presión como el voltaje aplicado, y el diámetro de la manguera como el factor que determina la resistencia. Si se cierra la válvula de presión, el agua simplemente permanece en la manguera sin una dirección general, en gran medida como los electrones oscilantes en un conductor sin un voltaje aplicado. Cuando abramos la válvula de presión, el agua fluirá a través de la manguera, como sucede con los electrones en un alambre de cobre cuando se aplica voltaje. En otras palabras, sin “presión” en un caso y sin voltaje en el otro, el resultado es un sistema sin dirección o reacción. La velocidad a la cual el agua fluirá en la manguera es una función de su diámetro. Una manguera de diámetro muy pequeño limitará la velocidad a la cual el agua puede fluir a través de ella; del mismo modo, un alambre de diámetro pequeño tendrá una alta resistencia y limitará la corriente. La corriente es una reacción al voltaje aplicado y no el factor que pone al sistema en movimiento, es decir, la aplicación de un alto voltaje al mismo circuito produce una corriente más alta y puede ser descrito por la siguiente expresión, conocida como ley de Ohm.

$$I = \frac{E}{R} , \quad 2.24$$

²⁷ Robert L. Boylestad, “Introducción al análisis de circuitos”, editorial Prentice Hall, México (2004), 59.

La ley establece que con una resistencia fija, cuanto mayor es el voltaje a través de un resistor, mayor es la corriente; y cuanto mayor es la resistencia con el mismo voltaje, menor es la corriente, como se esquematiza en la Figura 2.28.

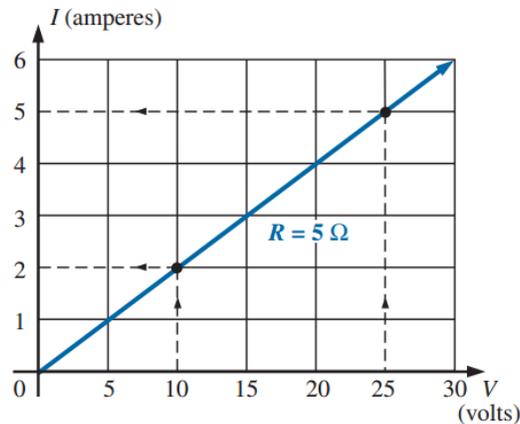


Figura 2.28. Esquema gráfico sobre la ley de Ohm.

2.18. Topografía.

La topografía²⁸ es el conjunto de propiedades de una superficie. En la escala nanométrica desde el punto de la ciencia de los materiales, una superficie puede estar compuesta de ondulaciones e incluso quizás gradientes empinados o poros que pueden tener un impacto considerable en el rendimiento de un material, ya sea en su capacidad de adherirse a otro material, propiedades ópticas, o la tribológicas, y es controlada por la forma de preparación de los materiales y los materiales mismos. La topografía es un área de estudio importante en el desarrollo de nanocompuestos y materiales nanoestructurados; algunas de las propiedades que la definen son la adhesión que es la habilidad de una superficie para unirse a otra que depende (principalmente) de la interacción química entra ambos materiales y su proximidad, el brillo que es una porción de la luz reflejada por la superficie de forma en un ángulo de reflectancia especular, y la rugosidad media cuadrática, esta se define como la desviación del perfil que se muestra en la Figura 2.29

²⁸ H. Assender, V. Bliznyuk, and K. Porfyraakis, "How Surface Topography Relates to Materials Properties", Science 297, no. 5583 (Aug 9 2002): 973-6.

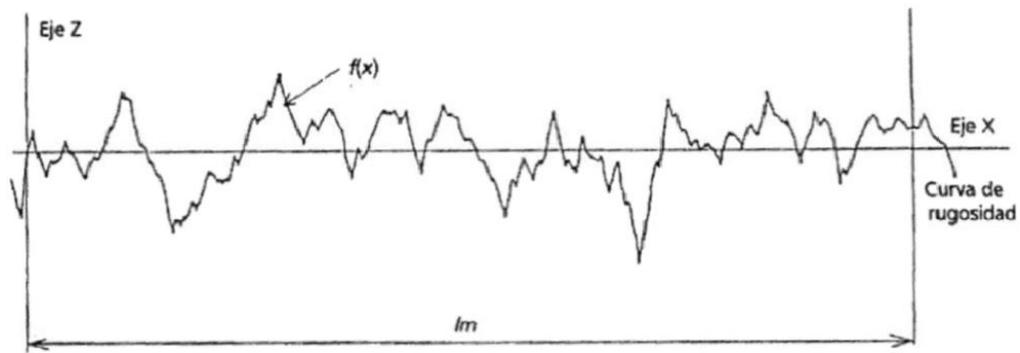


Figura. 2.29. Definición gráfica de la rugosidad.

Es decir, la rugosidad media cuadrática es el valor de alejamientos del perfil de la línea central dentro de la longitud de evaluación l_m de la curva de rugosidad y se representa mediante la fórmula:

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_0^{l_m} f(x)^2 dx} , \quad 2.25$$

donde la curva Rq se define como $Z = f(x)$ con el eje x para la línea central y el eje z en la dirección de amplificación vertical.

Capítulo 3

Materiales y métodos.

3.1. Materiales.

3.1.1. Óxido de zinc (ZnO).²⁹

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico con la fórmula ZnO. Este óxido es un polvo blanco que es insoluble en agua, y se utiliza ampliamente como un aditivo en numerosos materiales y productos, incluyendo cauchos, plásticos, cerámica, vidrio, cemento, lubricantes, pinturas, ungüentos, adhesivos, selladores, pigmentos, alimentos (como fuente de zinc como un nutriente), baterías, ferritas, retardadores de fuego, cintas de primeros auxilios y celdas solares. Se puede encontrar naturalmente en la mena llamada zincita pero la mayoría del óxido de zinc se produce de forma sintética.

El óxido de zinc (Figura 3.1) puede tener dos formas estructurales, wurtzita (hexagonal compacta) y blenda (cúbica). La primera es la más estable termodinámicamente y sus parámetros de red son $a=0.3253$ nm y $c=0.5213$ nm. Es un semiconductor que tiene un ancho de banda prohibida de 3.3 eV. Su empaquetamiento atómico es tipo AABBA y cuenta con 7 intersticios con un volumen de 3.9525 pm³.

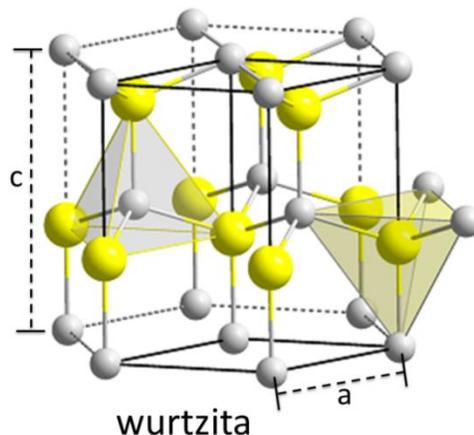


Figura 3.1. Estructura del óxido de zinc. Las esferas amarillas representan los átomos oxígeno y las grises los átomos de zinc.

²⁹ C. Jagadish, S. Pearton, "Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures", editorial Elsevier, Amsterdam (2006), 1.

El dopaje de este semiconductor es de tipo n debido a vacancias de oxígeno o a intersticiales. Este material tiene propiedades interesantes como son una buena transparencia a la luz visible, alta movilidad de electrones, es piezoeléctrico y termoeléctrico por mencionar algunas. Estas propiedades se usan en aplicaciones como en ventanas de protección de calor emergentes, en transistores de película delgada y diodos emisores de luz, o como electrodo transparente conductor en celdas solares de película delgada. El óxido de zinc degenerado puede ser altamente conductor y transparente con una concentración de portadores de hasta 10^{21}cm^{-3} debido a que los electrones libres adicionales crean un nivel donador intermedio cercano a la banda de conducción con una energía alrededor de 25 meV que puede llenar los niveles inferiores de la banda de conducción pero por debajo del nivel de Fermi (Figura 3.2), creando una ampliación en el gap óptico, es decir un desplazamiento del borde de absorción hacia el azul. Este desplazamiento de la banda prohibida debido al llenado de los niveles inferiores de la banda de conducción es conocido como efecto Burstein-Moss^{30, 31}.

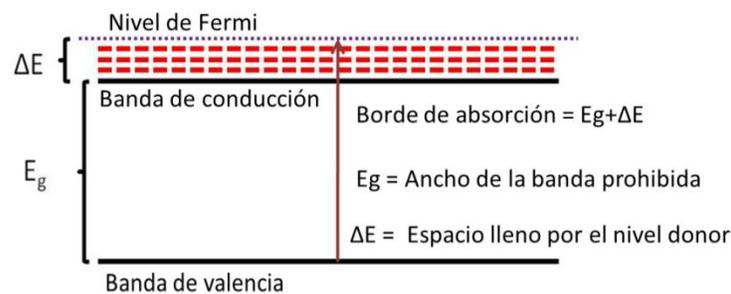


Figura 3.2. Esquema del efecto Burstein-Moss.

Con el descubrimiento de las propiedades piezoeléctricas del óxido de zinc en los años 60s se comenzó a usar para dispositivos de ondas acústicas. También se han reportado trabajos en los cuales el óxido de zinc tipo p se usa por sus buenas propiedades ferromagnéticas o para transistores de efecto de campo de película delgada, y fabricación de nanoestructuras. El material se puede sintetizar de diferentes maneras como el método de evaporación lenta; pulverización catódica,

³⁰ K. Elmer, A. Klein, B. Rench, "Transparent Conductive Zinc Oxide", editorial Springer, Berlin (2008), 274.

³¹ Stuart J. Irvine, "Materials Challenges: Inorganic photovoltaic solar energy", editorial The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2015), 94.

depósito de vapor químico³², depósito por láser pulsado, rocío pirolítico o electrodeposición entre otras técnicas. El óxido de zinc ha sido dopado con muchos elementos, por ejemplo se ha reportado que cuando se dopa con Ga se reduce el tamaño de grano en películas, aunque para temperaturas mayores de 430° C suele haber un crecimiento columnar perpendicular con el sustrato sin importar si hay o no dopaje.

3.1.2. Cobre-Indio-Selenio (CIS).

El Cobre-Indio-Selenio con fórmula CuInSe_2 o CIS³³, es un compuesto ternario que es estable en la estructura calcopirita (Figura 3.3) y esfalerita.

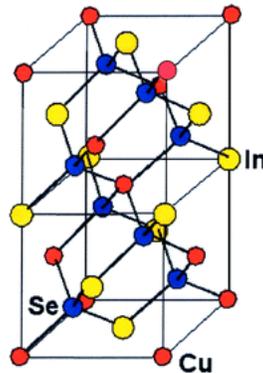


Figura 3.3. Estructura cristalina de la calcopirita CuInSe_2 .

Este material es conocido por su uso en las celdas solares de película delgada por su capacidad para ser depositado en sustratos flexibles permitiendo así la construcción de paneles solares muy delgados y ligeros. Este compuesto es usado como capa activa, la cual básicamente tiene que absorber la energía electromagnética y convertirla en energía eléctrica. El ancho de la banda prohibida del CIS en fase calcopirita está alrededor de 1 eV, este ancho de banda es regido por una condición de las calcopiritas de los grupos I-III-V de materiales isoestructurales e isovalentes la cual cita que a mayor constante de red menor es la interacción entre los átomos y es menor el ancho de banda prohibida, como se aprecia en la Figura 3.4.

³² K. Elmer, A. Klein, B. Rench, "Transparent Conductive Zinc Oxide", editorial Springer, Berlin (2008), 9.

³³ I. Konovalov "Material Requirements for CIS Solar Cells," Thin Solid Films 451-452 (2004) 413.

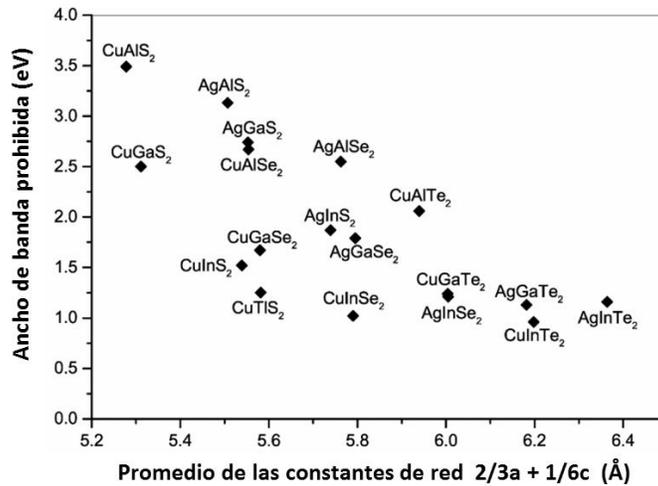


Figura 3.4. Ancho de la banda prohibida en función de los parámetros de red de las calcopiritas I-III-VI.

Tiene un coeficiente de absorción óptica típicamente en $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro de la luz visible, y los materiales en calcopirita son semiconductores de ancho de banda directo (un fotón solo promueve un electrón). El CIS puede tener vacancias de Cu e In (exceso de Se), las cuales son aceptoras y producen material tipo p. Del mismo modo, las vacancias de Se producen material tipo n. A lo largo o cerca de la línea pseudobinaria³⁴ $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ (Figura 3.5), el material enriquecido In-Cu tiene antisitios donores y el Cu vacancias aceptoras, resultando en materiales del tipo-n o tipo-p altamente compensados. En el caso de excesos de Cu, los defectos dominantes son antisitios Cu-In y vacancias aceptoras de In, los cuales contribuyen al material tipo p. Las fronteras de grano de CuInSe_2 son paralelas a la dirección de flujo de corriente eléctrica en estos dispositivos, y pueden ser modificadas electrónicamente por dopantes como el oxígeno sin afectar el bulto. El dopaje al CIS con alcalinos ha mostrado tener diferentes efectos, por ejemplo con Li se demostró que mejora las capacidades para la acumulación de carga³⁵, o el Na que si es agregado durante el crecimiento inhibe el crecimiento de los granos aminorando la movilidad de la carga pero si es agregado como un postratamiento

³⁴ Robert W. Birkmire, Erten Eser, "Polycrystalline Thin Film Solar Cells", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27(1997) 625-653.

³⁵ Xue Ming-Zhe, and Zheng-Wen Fu, "Electrochemical Reactivity Mechanism of CuInSe_2 with Lithium", *Thin Solid Films* 516, no. 23 (2008): 8386-92.

la mejora³⁶. Como resultado, las fronteras de grano pueden hacer al material más tipo p y así, son electrónicamente benignas ya que los portadores minoritarios (electrones) no pueden llegar a las fronteras de grano para recombinarse.

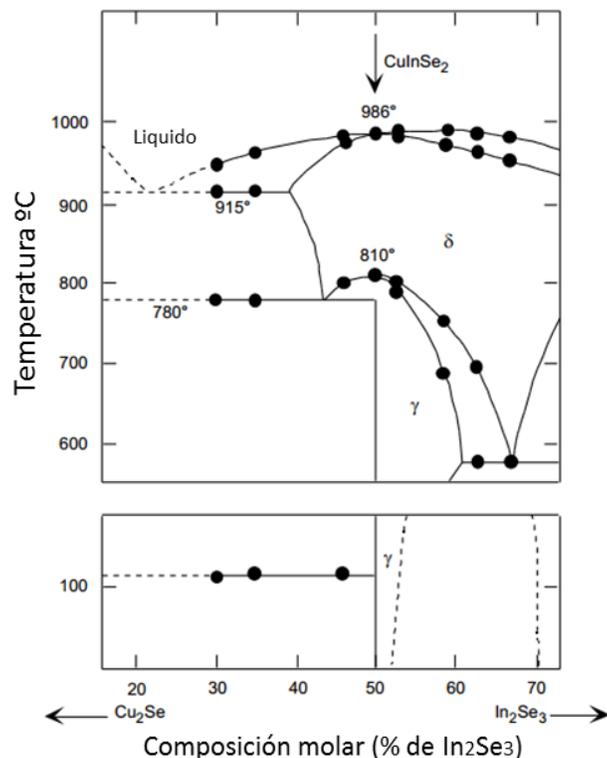


Figura 3.5. Diagrama de fases del compuesto pseudo-binario Cu₂Se/In₂Se₃.

Las películas de este material en aplicaciones fotovoltaicas tienen espesores entre 1 y 2 μm . Para obtener películas cristalinas se utilizan tratamientos térmicos y electroquímicos en un entorno de Se³⁷ para aumentar la cristalinidad del material. El tratamiento más utilizado consiste en someter la película de CIS a una atmósfera de selenio y después introducirla en una disolución de KCN para la eliminación del Se y las fases de CuSe remanentes para finalmente tratarse térmicamente para eliminar el KCN. El inconveniente es la toxicidad del Se y del KCN. También se han propuesto tratamientos electroquímicos que consisten en introducir la película de

³⁶ Stange H., S. Brunken, H. Hempel, H. Rodriguez-Alvarez, N. Schäfer, D. Greiner, A. Scheu, et al. "Effect of Na presence during CuInSe₂ Growth on Stacking Fault Annihilation and Electronic Properties" Applied Physics Letters 107 (2015): 152103.

³⁷ A.C. Rastogi, K.S. Balakrishnan, R.K. Sharma, Kiran Jain, Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn metal layers for the formation of semiconducting CuInSe₂ films, Thin Solid Films, 357(1999), 179-188.

CuInSe₂ en una disolución de Se y aplicar un potencial de anódico a catódico³⁸ o electrocristalizar observando que al selenizar la cantidad de CIS aumenta pero también las fases no deseadas y al selenizar estas fases desaparecen además de que la superficie se homogeniza.

3.2. Métodos.

3.2.1. Rocío pirolítico ultrasónico.

Existen muchos procesos o técnicas para la fabricación de películas, que dependen del fundamento o principio de operación, se pueden clasificar en procesos físicos, químicos y una combinación de ambas. Las películas pueden ser depositadas por diversas técnicas como pulverización catódica, electrodeposición, depósito de vapor químico metal orgánico, sol-gel y rocío pirolítico³⁹. El rocío pirolítico fue usado a principios de la década de 1910 para obtener películas de óxidos transparentes, y en la década de 1960 fue extendida para películas de sulfuros y selenuros.

3.2.1.1. Aspectos físicos.

La técnica de rocío pirolítico (Figura 3.6) consiste en esparcir un solución, usualmente acuosa, que contiene sales solubles de los átomos del compuesto deseado sobre el sustrato manteniéndolo a temperaturas elevadas. Las gotas rociadas al alcanzar el sustrato caliente se descomponen por pirólisis formando una cristalita o grupos de cristalitas del soluto. La parte volátil del producto y el exceso de solvente escapan en vapor. El sustrato provee la energía térmica para la descomposición y la subsecuente recombinación de las especies constituyentes de la película seguido de una sinterización y una recristalización de los grupos de cristalitas para crear una película coherente. La atomización de la solución a un rocío de pequeñas gotas es efectuada por un nebulizador ultrasónico (2). La neblina o rocío es llevada hasta una boquilla (3) con ayuda de un gas de arrastre

³⁸ L.E. Arvizu-Rodríguez, A. Palacios-Padrós, F. Chalé-Lara, J.L. Fernández-Muñoz, I. Díez-Pérez, F. Sanz, F.J. Espinosa-Faller, Jiménez-Sandoval and F. Caballero-Briones, "Phase and Surface Modification by Electrochemical Post Deposition Treatments in Ultrasonic-Assisted CuInSe₂/Cu Electrodeposited Films", Chalcogenide Letters 12, no. 10 (2015): 537-45.

³⁹ Katsuri Lal Chopra, Suhit Ranjan Das, Thin Films Solar Cells, editorial Plenum Press, New York (1983), 211.

(1) que podría o no estar también involucrado en la reacción pirolítica. El gas de arrastre y la solución alimentan la boquilla a una presión y un flujo constante. La temperatura es medida por un termopar (7) y mantenida constante con un circuito de retroalimentación (usualmente tipo PID) el cual controla la energía de la parrilla (6) o el tipo de calentador usado.

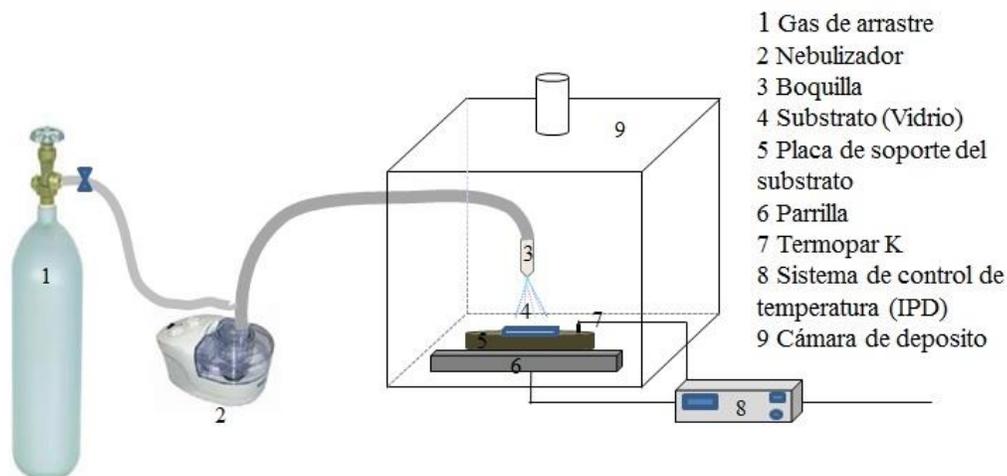


Figura 3.6. Esquema básico de la técnica de rocío pirolítico.

3.2.1.2. Cinética de crecimiento.

La cinética del crecimiento ha sido estudiada desde el punto de vista de la aerodinámica de la atomización⁴⁰ y el proceso de impacto de las gotas y han sido relacionadas con las características dinámicas del proceso de rocío con la cinética de crecimiento de la película y la topografía de la superficie. Cuando el momentum y el tamaño de las gotas son uniformes, se obtienen películas de buena calidad óptica y de superficie lisa. Las gotas tienden a expandirse en forma de disco al impactar con la superficie del sustrato. La geometría del disco depende del volumen y el momentum de la gota, la temperatura del sustrato, y del balance de la energía superficial dinámica y los procesos térmicos. El proceso de descomposición ocurre en los siguientes pasos: la difusión de la gota en disco, la reacción de pirólisis entre los reactivos, la evaporación del solvente, y la repetición del proceso con las gotas subsecuentes. Generalmente, la película contiene discos

⁴⁰ C. M. Lampkin, "Aerodynamics of Nozzles Used in Spray Pyrolysis", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 4, (405-416), 1979.

intercalados unos con los otros. La movilidad lateral de las gotas y la coalescencia y la cinética de sinterización de los grupos de cristalitas en discos superpuestos determinan la cinética de crecimiento y las características microestructurales de las películas depositadas por rocío. La exposición al crecimiento disco por disco aleatorio a un flujo continuo de gotas líquidas presurizadas elimina vacíos microscópicos y macroscópicos y de cavidades en el crecimiento de las películas. La técnica de rocío presenta dos versiones para la generación del aerosol: la neumática y la ultrasónica. En la forma neumática, la solución atomizada usa un gas de arrastre que proviene de un tanque a presión, mientras la ultrasónica, un piezoeléctrico genera ondas ultrasónicas que al entrar en resonancia con la solución precursora este genera un aerosol. La diferencia de utilizar una u otra radica básicamente en el diámetro promedio y la distribución de las gotas de rocío, siendo en la versión ultrasónica las gotas más pequeñas.

3.2.1.3. Aspectos químicos.

Los químicos usados en el rocío pirolítico tienen que satisfacer las siguientes condiciones: por descomposición térmica, los compuestos en solución deben proveer las especies o complejos que van a someterse a una reacción química activada térmicamente para producir el material de película delgada deseada, y el resto de los constituyentes de los compuestos, incluyendo el líquido de arrastre, deben ser volátiles a la temperatura del sustrato. Para un material de película delgada dado, las condiciones anteriores pueden ser satisfechas por un número de combinaciones de compuestos. Sin embargo, se requieren diferentes parámetros de depósito para obtener películas de calidad estructural comparable.

3.2.2. Electrodepósito

El proceso de electrodepósito consiste en la inmersión de algún objeto conductor (electrodo de trabajo) que interesa revestir, en un recipiente que contiene un electrolito y un contraelectrodo, conectados a una fuente de alimentación externa para hacer posible el flujo de corriente.

Un tercer electrodo, el electrodo de referencia, es el encargado de mantener el control del potencial. El electrodo de trabajo se conecta al terminal negativo de la fuente de alimentación, de esta manera se consigue que los iones metálicos se reduzcan a átomos de metal, lo que genera el depósito en la superficie del objeto sumergido. Al tener su iniciación en el electrodo de trabajo, las reacciones son catódicas reduciendo el oxígeno, nitratos o peróxidos presentes. Este proceso genera un incremento en el pH alrededor del electrodo. La celda y sus componentes se esquematizan en la Figura 3.7.

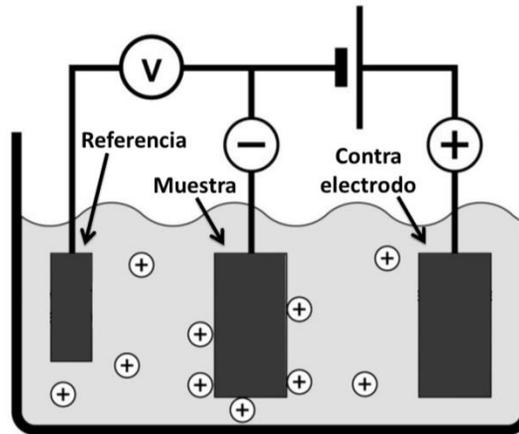


Figura 3.7. Esquema de una celda de tres electrodos.

En el proceso de electrodeposición los iones metálicos que están presentes en la disolución son incorporados a un sustrato mediante una reacción de reducción expresada de la siguiente manera:



donde M es el metal y ne^- el número de electrones transferidos en la reducción. En general el proceso de electrodeposición involucra las siguientes etapas, esquematizadas en la Figura 3.8.

- Transporte de iones desde la solución al electrodo.
- Descarga.
- Incorporación de los átomos al sustrato seguido por nucleación y crecimiento.

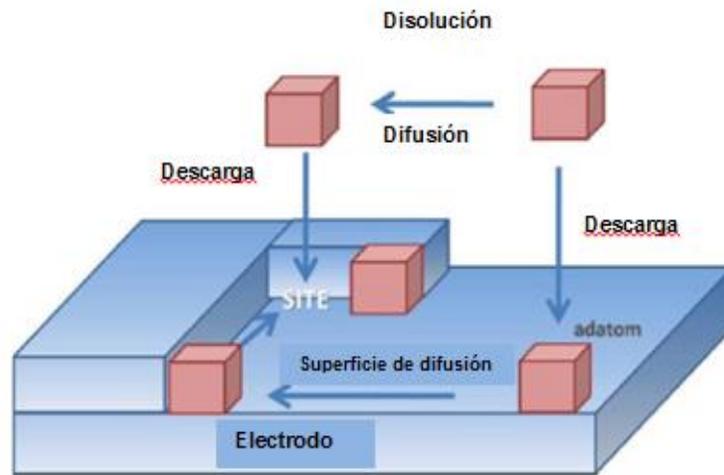


Figura 3.8. Representación esquemática del proceso de electrodeposición donde un ion hidratado en la disolución se descarga y, finalmente, llega a un sitio de la red.

Estas etapas ocurren: a) en el electrolito, b) cerca del electrodo y c) en el electrodo.

a. En el electrolito: los iones que están suficientemente alejados de la superficie del electrodo y se pueden mover hacia él bajo la influencia del gradiente de potencial que lleva a un flujo de iones, un gradiente de concentración que conduce a la difusión de iones y por último una densidad de corriente de convección debido al desgaste de los iones del electrodo. Esto se puede describir con la ecuación de Nernst Planck:

$$j = zF \left(\frac{Dc}{RT} x \frac{d\phi}{dx} + D \frac{dc}{dx} + cv \right) , \quad 3.2$$

donde F es la constante de Faraday, v es la velocidad del electrolito, R es la constante de los gases y D es el coeficiente de difusión. La ecuación describe la contribución de la migración, difusión y convección para el transporte de masa a través del electrodo.

b. Cerca del electrodo: normalmente, las especies iónicas que están en el electrolito están normalmente rodeadas por una esfera de hidratación o por algunos otros complejos ion-ligando formando en el electrolito. Los complejos se mueven como una sola entidad llegando cerca de la superficie del electrodo, este sistema

acepta electrones del cátodo o dona electrones al ánodo. La región de la interface electrodo-electrolito influye considerablemente en la velocidad a la que se puede llevar a cabo la reacción de descarga.

c. Proceso que ocurre en la superficie del electrodo: cuando la descarga de iones está cerca del electrodo paso a paso crece una nueva película cuyos átomos tienden a formar una fase cristalina.

3.3. Técnicas de caracterización.

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) proporciona un análisis superficial de la muestra enfocando un fino haz de electrones acelerado con energías de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV. El haz de electrones se desplaza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de una trayectoria de líneas paralelas y la resolución llega al orden de 1 nm. La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra genera electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X, que son recolectados por distintos detectores. El haz de electrones se genera mediante un cañón termoiónico o un cañón de emisión de campo. Al haz de electrones se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna y se enfoca por medio de lentes. El trayecto del haz de electrones es enseguida modificado por un conjunto de bobinas deflectoras que lo hacen recorrer la muestra punto por punto y a lo largo de líneas paralelas, y a su vez atraviesa las lentes condensadoras o electromagnéticas que le permiten ser reenfocado o centrado hacia la muestra. Posteriormente, el diámetro del haz de electrones puede ser modificado al pasar por las lentes objetivas que controlan la cantidad de electrones dentro de éste. Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. Si el detector presente recoge electrones secundarios entonces se obtendrá una imagen de la topografía de la superficie, esta es la señal más adecuada por ser la de mayor resolución. La señal producida se forma a partir de una delgada capa superficial de la muestra (cientos de nm) y con una energía inferior a 50 eV. Si se cuenta con un

detector de electrones retrodispersados se obtiene una imagen de superficie de menor resolución. Su ventaja consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Debido a que la emisión de estos electrones es causada por choques de tipo elástico, con energía equivalente a la de los electrones incidentes (mayor de 50eV), depende fuertemente del número atómico (Z) de la muestra y el contraste de la imagen tiene cierta información química. Si se cuenta con un detector de rayos X puede realizarse análisis químico cuantitativo por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés) o por espectroscopia de dispersión de longitud de onda de rayos X (WDS por sus siglas en inglés). También es posible recoger fotones (catodoluminiscencia) y en algunos casos mirar electrones transmitidos (STEM).

3.3.2. Espectroscopía ultravioleta-visible.

La espectroscopia ultravioleta-visible se refiere al análisis de la transmisión, absorción o reflexión de la luz en la región espectral entre el ultravioleta, el visible. En los equipos comerciales es rango es usualmente hasta el cercano infrarrojo, típicamente de 200 a 1100 nm. La absorción o reflectancia en el visible, afecta directamente el color percibido de las especies químicas involucradas. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasándose a un estado excitado (Figura 3.9).

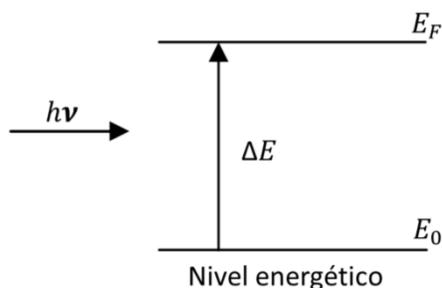


Figura 3.9. Esquema de una transición electrónica.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella. La proporcionalidad ente intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer, discutida en la sección 2.15.

A partir de los espectros de transmitancia de un sólido se puede calcular su ancho de la banda prohibida⁴¹ con la conocida relación de Tauc:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad 3.3$$

donde A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, y n depende de la naturaleza de la transición, siendo $n=1/2$ para las transiciones directas y $n=2$ para las indirectas; la gráfica presenta la variación de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, en el cual la energía E_g (banda prohibida) se puede encontrar mediante la extrapolación de la parte lineal de la curva al eje de la energía en $\alpha=0$; esto se esquematiza en la Figura 3.10.

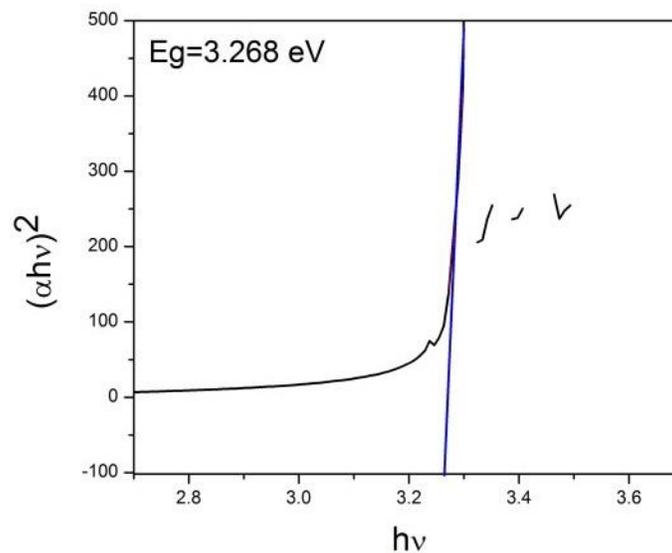


Figura 3.10. Gráfico para calcular el ancho de banda prohibida por ajuste lineal del espectro de Tauc en una muestra de ZnO.

⁴¹ Albert C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, and Fausto Sanz. "Study and Improvement of Aluminium Doped ZnO Thin Films: Limits and Advantages." *Electrochimica Acta* 109 (2013): 117-24.

En la Figura 3.11 se observa un ajuste a la región exponencial de la curva del ancho de banda prohibida en el espectro de absorción (α contra $h\nu$) utilizado para calcular la cola de Urbach con la siguiente ecuación:

$$\alpha(h\nu) = Ae^{\left(\frac{h\nu}{E_0}\right)}, \quad 3.4$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón y A es constante, y E_0 es el parámetro de Urbach.

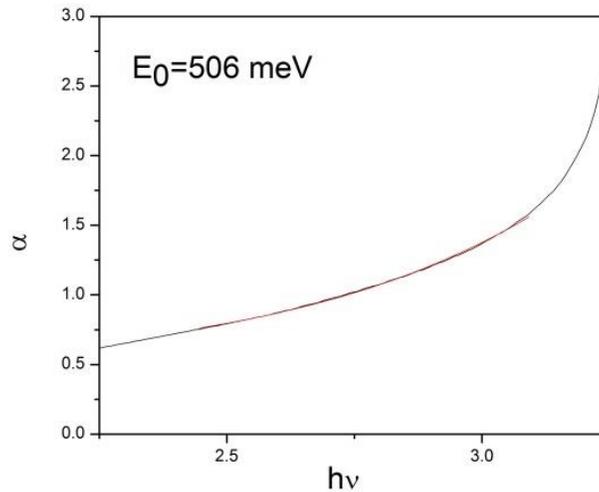


Figura 3.11. Gráfico con el ajuste de la cola de absorción en un espectro de ZnO

3.3.3. Difracción de rayos X^{42, 43}.

Los rayos X son de longitud de onda similar a las distancias interatómicas de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material, puede ocurrir alguna de las cosas que ocurre cuando la radiación electromagnética ilumina a la materia: reflexión, transmisión o difracción del haz. La difracción es un fenómeno de dispersión en el que los átomos de un arreglo periódico (cristal) dispersan los rayos en todas direcciones y pueden interactuar entre sí de dos formas, con interferencia destructiva se produce en la mayoría de direcciones la cual se encarga de eliminar a las ondas entre sí, y la interferencia constructiva toma lugar con los rayos que se refuerzan mutuamente formando haces. Un haz difractado está compuesto por un gran número de rayos dispersados (Figura 3.12).

⁴² B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", editorial Addison-Wesley Publishing Company, Estados Unidos (1978), 82.

⁴³ C. Kittel, Introduction to solid state physics, editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2005), 25.

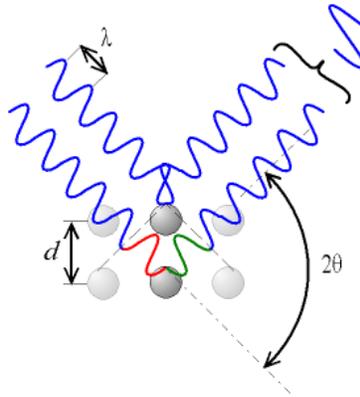


Figura 3.12. Representación del fenómeno de difracción de rayos X.

Los ángulos a los que aparecen los haces difractados dependen del espaciamiento entre los planos atómicos según la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 3.5$$

Donde n es llamado el orden de difracción, puede tomar cualquier valor integral, consistente con que seno de θ no exceda la unidad y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos dispersos por planos adyacentes (para difracción el valor más pequeño es $n=1$ ya que para $n=0$ el haz es difractado en la misma dirección que el haz transmitido y no puede observarse), la distancia entre los planos atómicos está representada por d, la longitud de onda de los rayos incidentes es λ y $2d \sin \theta$ es la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados desde planos adyacentes (donde θ se mide desde el plano).

El equipo que aprovecha este fenómeno es el difractómetro de rayos X el cual tiene una fuente generadora de rayos X, un goniómetro, un portamuestras y un detector. En el tubo de rayos X, estos rayos son generados de un cátodo con un filamento de W que emite electrones que son acelerados en vacío aplicando un alto voltaje, estos electrones inciden sobre un anticátodo metálico (Cu, Mo, entre otros) donde al desacelerarse generan los rayos X con un espectro de emisión característico de cada elemento. El difractómetro cuenta con un goniómetro en el cual están montados dos brazos, uno que carga la fuente de electrones y la óptica de colimación, y el otro el detector de los rayos difractados, y al centro tiene un base donde se coloca la muestra la cual puede girar o no. En una de las geometrías de

medición más usuales, la de Bragg-Brentano, el movimiento de los brazos es simétrico, es decir, si el brazo de la fuente se mueve 1° hacia arriba, el brazo del detector se moverá también 1° y también para arriba. En la Figura 3.13 se esquematiza un difractómetro.

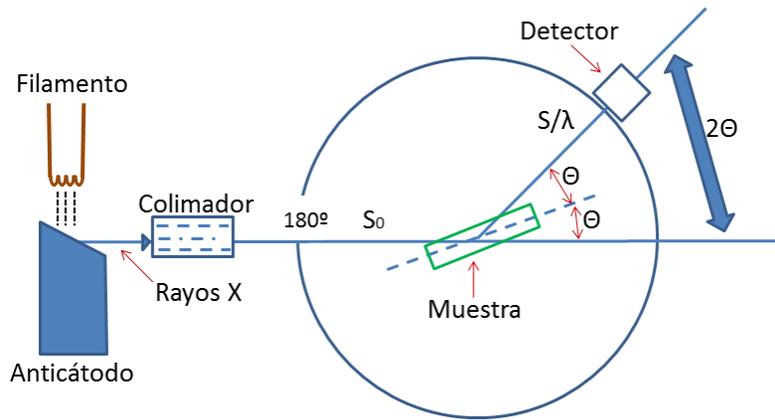


Figura 3.13. Esquema de las partes de un difractómetro.

Los patrones obtenidos de este experimento se conocen como difractogramas. A partir de los difractogramas se pueden calcular los parámetros de red con el método de Rietveld, este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, posición atómica, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como S_y y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(ops)} - y_{i(calc)})^2, \quad 3.5$$

En esta función, $y_{i(ops)}$ y $y_{i(calc)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción, respectivamente, W_i es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón

de difracción. El valor de S_y es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que S_y adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 1 no es lineal.

3.3.4. Medición de resistencia por el método de 2 puntas.

El método de dos puntas puede ser muy fácil de implementar, porque solo dos puntas se tienen que manipular. Cada punta se sirve como punta de voltaje o corriente. La resistencia total R_T entre dos puntas está dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_p + 2R_c + 2R_{sp} + R_s \quad , \quad 3.6$$

Donde R_p es la resistencia de la punta, R_c es la resistencia de contacto sobre cada punta de metal en contacto con el semiconductor, R_{sp} es la resistencia de propagación debajo de cada punta, y R_s es la resistencia del semiconductor. Se asume que R_c y R_{sp} son idénticas para los dos contactos. La resistencia de contacto se incrementa por la punta metálica al entrar en contacto con el semiconductor. La resistencia de propagación abarca desde la resistencia encontrada por la corriente cuando fluye desde la pequeña punta de metal hacia el semiconductor y desde el semiconductor hacia la punta R_{sp} es la medida de la resistividad porque típicamente en el método de cuatro puntas $R_{sp} \gg R_s$. Tanto para R_c y R_{sp} no se pueden separar su medición y no se puede calcular con precisión por medio del contacto metálico de la punta, de manera que ρ no se puede extraer con precisión de la resistencia total. R_p se puede determinar de forma separada poniendo en corto circuito dos puntas y calculando la resistencia. En la Figura 3.14 se presenta un esquema de la medición indicándose las resistencias del circuito.

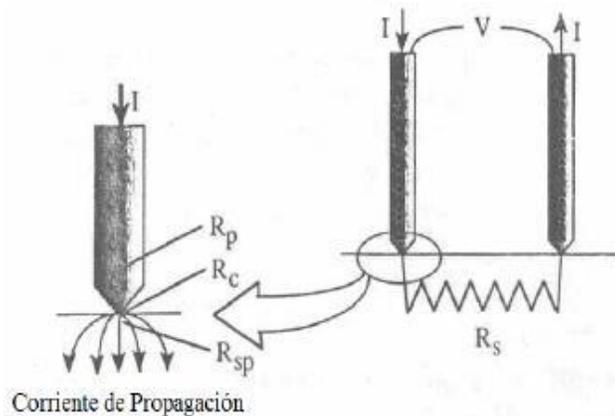


Figura 3.14. Método de dos puntas para medición de la resistencia en hoja.

3.3.5. Microscopio de Fuerzas Atómicas.

El Microscopio de Fuerza Atómicas⁵ (en inglés Atomic Force Microscope, AFM) tiene una de las resoluciones más altas en la rama de las microscopias de sonda, del orden de fracciones de un nanómetro, más de 1000 veces mejor que el límite de la difracción óptica. El AFM es una de las herramientas más importantes para la formación de imágenes, medición, y manipulación de la materia en la nanoescala. La información es recogida al "sentirse" la superficie con una sonda mecánica. Elementos piezoeléctricos que facilitan los movimientos pequeños pero exactos y precisos y permiten un escaneo muy preciso. En algunas variaciones, potenciales eléctricos también se pueden escanear con voladizos conductores, esta modalidad es conocida como Microscopía de Fuerzas Atómicas con sensor de corriente.

La AFM (Figura 3.15) se compone de un voladizo con una punta afilada en su extremo que se utiliza para escanear la superficie de la muestra. El voladizo es típicamente de silicio o nitruro de silicio con un radio de punta de curvatura del orden de nanómetros. Cuando la punta se pone en la proximidad de una superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra dan lugar a una desviación del voladizo de acuerdo con la ley de Hooke. Dependiendo de la situación, las fuerzas que se miden en AFM incluyen fuerza mecánica contacto, las fuerzas de Van der Waals, fuerzas capilares, enlace químico, fuerzas electrostáticas, fuerzas

⁵ G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys Rev Lett 56, no. 9 (Mar 3 1986), 930-33.

magnéticas, las fuerzas de Casimir, las fuerzas de solvatación. Junto con la fuerza, cantidades adicionales pueden ser simultáneamente medidas a través de la utilización de tipos especializados de sondas. Típicamente, la deflexión se mide usando un punto de láser que se refleja desde la superficie superior del voladizo usualmente recubierto de aluminio para mejorar su reflexión en una matriz de fotodiodos sensibles a la posición.

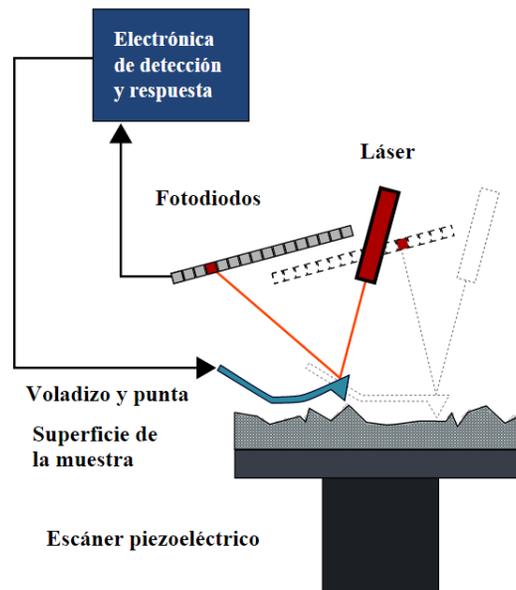


Figura 3.15. Esquema de un microscopio de fuerzas atómicas.

Si la punta se escanea a una altura constante, existe el riesgo de que la punta choque con la superficie y se rompa. Por lo tanto, en la mayoría de los casos se emplea un mecanismo de retroalimentación para mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra. Tradicionalmente, la muestra se monta en un tubo piezoeléctrico, que se puede mover la muestra en la dirección Z y las direcciones X e Y para el escaneo de la muestra. Alternativamente una configuración con un trípode de tres cristales piezoeléctricos se puede emplear, con cada uno responsable de escanear en las direcciones X, Y, Z. Esto elimina algunos de los efectos de distorsión visto con un escáner de tubo. En los nuevos diseños, la punta se monta en un escáner piezoeléctrico vertical, mientras que la muestra que se está escaneando en las direcciones X e Y utilizando otro bloque piezoeléctrico.

Los modos principales de funcionamiento de un AFM son el modo estático y modo dinámico. En el modo estático, el voladizo es arrastrado a través de la superficie de la muestra y los contornos de la superficie se miden directamente usando la deflexión del voladizo. En el modo dinámico, el voladizo se hace oscilar externamente en o cerca de su frecuencia de resonancia fundamental o un armónico. La amplitud de la oscilación, la fase y la frecuencia de resonancia son modificadas por las fuerzas de interacción punta-muestra. Estos cambios en la oscilación con respecto a la oscilación de referencia externa proporcionan información sobre las características de la muestra.

3.3.5.1. Modo de Contacto.

En la operación de modo estático, la desviación de la punta estática se utiliza como una señal de realimentación. Debido a que la medición de una señal estática es propensa al ruido y la deriva, voladizos de baja rigidez se utilizan para aumentar la señal de deflexión (Figura 3.16). Sin embargo, cerca de la superficie de la muestra, las fuerzas de atracción pueden ser muy fuertes, haciendo que la punta sea un complemento a la superficie. Así, el modo estático de AFM casi siempre se hace en el contacto donde la fuerza total es repulsiva. Por lo tanto, esta técnica se le llama normalmente el modo de contacto. En el modo de contacto, la fuerza entre la punta y la superficie se mantiene constante durante la exploración mediante el mantenimiento de una desviación constante.

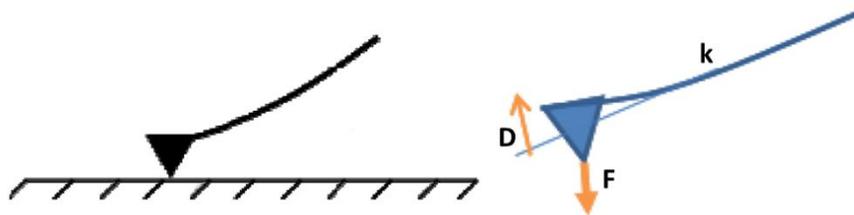


Figura 3.16. Punta de AFM operando en el modo de contacto sobre la muestra.

3.3.5.2. Modo de no contacto.

En este modo, la punta del voladizo no hace contacto con la superficie de la muestra (Figura 3.17). El voladizo se oscila en lugar, ya sea en su frecuencia de resonancia o justo por encima de donde la amplitud de la oscilación es típicamente

de unos pocos nanómetros hasta unos pocos picómetros. Las fuerzas de Van der Waals que son más fuertes a partir de 1 nm a 10 nm por encima de la superficie, o cualquier otra fuerza de largo alcance que se extiende por encima de la superficie actúa para disminuir la frecuencia de resonancia del voladizo. Esta disminución en la frecuencia de resonancia combinada con el sistema del lazo de realimentación mantiene una amplitud de oscilación de frecuencia constante o mediante el ajuste de la punta promediando la distancia. La medición de la distancia de la punta a la muestra en cada punto permite obtener datos de la exploración para que el software construya una imagen topográfica de la superficie de la muestra.

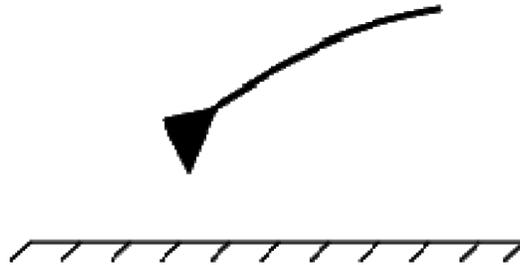


Figura 3.17. Punta de AFM operando sobre la muestra en el modo de No-Contacto.

En el modo sin contacto de AFM no sufre daños la punta ni la muestra, que a veces se observan después de tomar numerosas exploraciones en el modo de contacto. Esto hace que el modo no contacto de AFM sea preferible para la medición de muestras biológicas y de película delgada orgánica. En el caso de muestras rígidas, las imágenes en modo contacto y sin contacto pueden tener el mismo aspecto. Sin embargo, si algunas monocapas de líquido adsorbido yacen en la superficie de una muestra rígida, las imágenes pueden tener un aspecto muy diferente. El modo de contacto va a penetrar la capa de líquido, mientras que en el modo sin contacto un AFM oscilará por encima de la capa de fluido adsorbido.

Los esquemas para la operación en modo dinámico incluyen modulación de frecuencia y la modulación de amplitud que es más común. En la modulación de frecuencia, los cambios en la frecuencia de oscilación proporcionan información acerca de las interacciones punta-muestra. La frecuencia puede medirse con una sensibilidad muy alta y por lo tanto el modo de modulación de frecuencia permite el

uso de voladizos muy rígidos. Los voladizos rígidos proporcionan una estabilidad muy cerca de la superficie y, como resultado, esta técnica fue la primera técnica de AFM para proporcionar resolución atómica en condiciones de ultra-alto vacío.

En la modulación de amplitud, los cambios en la amplitud de la oscilación o fase proporcionan la señal de retroalimentación para formación de imágenes. En la modulación de amplitud, los cambios en la fase de oscilación pueden ser utilizados para discriminar entre diferentes tipos de materiales en la superficie. La modulación de amplitud se puede operar ya sea en el no-contacto o en el régimen de contacto intermitente. En el modo de contacto dinámico, el voladizo se hace oscilar de tal manera que la distancia de separación entre la punta en voladizo y la superficie de la muestra es modulada. La modulación de amplitud también se ha utilizado en el régimen de no-contacto a la imagen con resolución atómica mediante el uso de voladizos muy rígidos y pequeñas amplitudes en un ambiente ultra-alto vacío.

3.3.5.3. Modo vibración.

En condiciones ambientales, la mayoría de las muestras desarrollan una capa de agua. Debido a esto, manteniendo la punta de la sonda lo suficientemente cerca de la muestra para que las fuerzas de corto alcance puedan ser detectables, mientras que la prevención de que la punta se pegue a la superficie representa un problema importante y por ello el modo de contacto dinámico fue desarrollado para evitar este problema.

En el modo de vibración, el voladizo es accionado para oscilar hacia arriba y hacia abajo cerca de su frecuencia de resonancia por un pequeño elemento piezoeléctrico montado en el soporte de la punta de AFM similar al modo sin contacto (Figura 3.18). Sin embargo, la amplitud de esta oscilación es mayor que 10 nm, típicamente de 100 a 200 nm. La interacción de las fuerzas que actúan sobre el voladizo cuando la punta se acerca a la superficie (las fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas electrostáticas, etc) van a disminuir a medida que la punta se acerque a la muestra. Un servo electrónico utiliza el actuador piezoeléctrico para controlar la altura del voladizo por encima de la muestra. El servo se ajusta a la altura para mantener la amplitud de oscilación del

voladizo cuando se escanea sobre la muestra. Por tanto, una imagen AFM en modo vibración es producida por los contactos intermitentes de la punta con la superficie de la muestra.

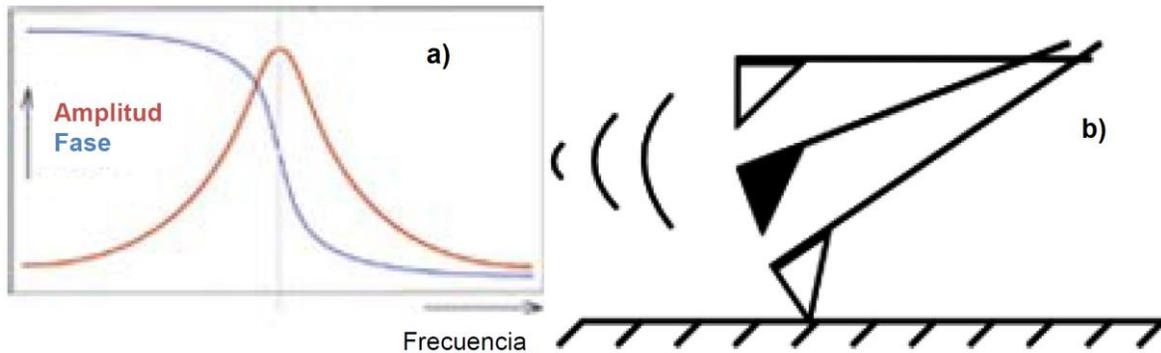


Figura 3.18. a) Amplitud y Fase de la punta, b) Punta de AFM operando sobre la muestra en el modo de contacto intermitente o “tapping” (® Bruker GmbH).

Este método de vibración disminuye el daño causado a la superficie y la punta en comparación con lo realizado en el modo de contacto. El modo de tocar es lo suficientemente suave incluso para la visualización de bicapas lipídicas soportadas o moléculas de polímero individuales adsorbidos en virtud de medio líquido.

3.3.5.4. Modo con sensor de corriente.

El modo con sensor de corriente⁶ es un modo de trabajo secundario derivado del modo de contacto que caracteriza las variaciones de conductividad en muestras tanto de baja como de alta conductividad (Figura 3.19). El principio de operación es muy simple: se aplica una diferencia de potencial entre la muestra y una sonda de AFM recubierta con un material conductor o un alambre doblado de un metal noble (como Pt) aleado con otro para darle dureza (Ir); cuando ambas superficies están en contacto, una determinada intensidad de corriente eléctrica fluye a través de la interface. Gracias al diseño del preamplificador de alta ganancia, valores de intensidad tan pequeños como decenas de femtoamperios pueden ser detectados y

⁶ L. Zhang, T. Sakai N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, "Nanostructural Conductivity and Surface-Potential Study of Low-Field-Emission Carbon Films with Conductive Scanning Probe Microscopy", Applied Physics Letters 75, no. 22 (1999): 3527.

medidos cuantitativamente. El tipo de información final obtenida es un mapa superficial de corriente juntamente a una imagen topográfica. La posibilidad de realizar este tipo de medidas es de especial importancia para la industria fotovoltaica y microelectrónica pero también para el desarrollo de nuevos nanomateriales como nanotubos y grafeno, donde la conductividad de componentes extremadamente pequeños debe ser medida con gran precisión. Las variaciones del valor de corriente obtenidas en los mapas indica la presencia de defectos en los materiales semiconductores, el control y caracterización de los cuales es de vital importancia en los procesos de fabricación. Además, la posibilidad de controlar la posición de la sonda de AFM en el rango nanométrico permite al usuario colocar la sonda sobre un punto específico de la superficie de la muestra, ejercer una determinada fuerza vertical y aplicar simultáneamente una rampa de potencial determinada para realizar un experimento de corriente contra voltaje en el rango nanométrico.

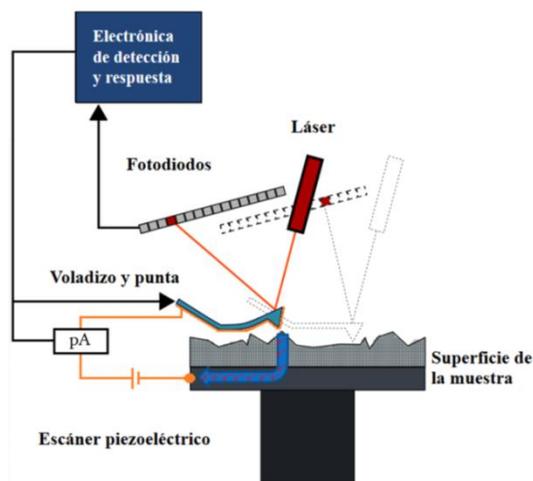


Figura 3.19. Esquema del Microscopio de Fuerza Atómica con sensor de corriente.

En la Figura 3.20 se presenta un ejemplo de lo que puede obtenerse con el Microscopio de Fuerzas Atómicas con sensor de corriente⁴⁴, estas imágenes permiten comparar la topografía del material con zonas con diferente

⁴⁴ F. Caballero-Briones, A. Palacios-Padrós, O. Calzadilla, I. de P. R. Moreira, and Fausto Sanz, "Disruption of the Chemical Environment and Electronic Structure in P-Type Cu₂O Films by Alkaline Doping" *The Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 25 (2012): 13524-35.

conductividad, además de detectar sitios con defectos estructurales o dislocaciones¹⁶, entre otras cosas. La Figura 3.20 presenta dos imágenes de óxido de cobre dopado con sodio polarizadas a 1 volt (izquierda) y -1 volt (derecha); las zonas brillantes representan los lugares donde el flujo de corriente es más alto.

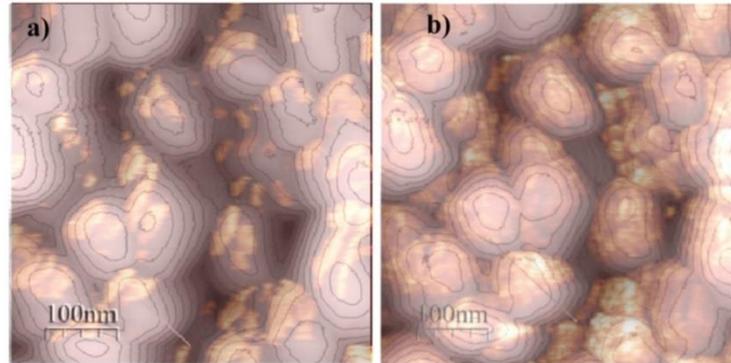


Figura 3.20. Montaje de imágenes de topografía y corriente tomadas por CAFM con polarización muestra-punta de -1V (izquierda) y +1V (derecha).

En la Figura 3.21 se presentan las curvas I-V tomadas sobre una zona conductora de la misma muestra presentada en la Figura 3.20. Las curvas I-V pueden ser utilizadas para analizar la degeneración de un semiconductor a metal o aislante por el incremento de los portadores mayoritarios (electrones o huecos dependiendo del semiconductor) a causa de dopaje, analizando el comportamiento de las curvas como diodos y su paso a comportarse como resistencias.

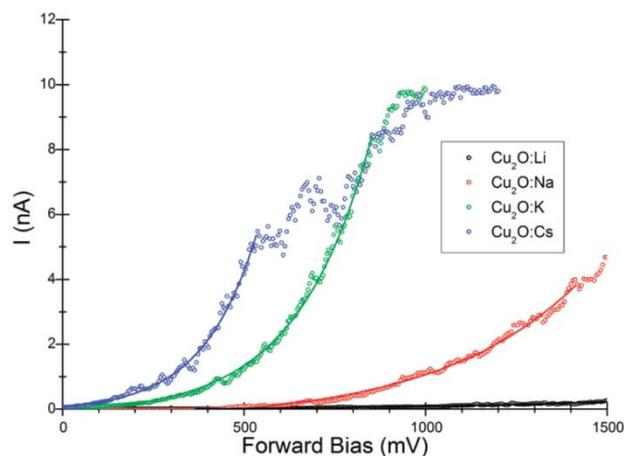


Figura 3.21. Curvas I-V de Cu_2O ajustadas a una unión Schottky.

¹⁶ Iglesias V., Q. Wu, M. Porti, M. Nafría, G. Bersuker, and A. Cordes, "Monitoring Defects in III-V Materials: A Nanoscale Cafm Study" *Microelectronic Engineering* 147 (2015): 31-36.

Las caracterizaciones realizadas por AFM pueden proporcionar la rugosidad de la superficie desde la imagen topográfica, los softwares de procesamiento comúnmente trabajan la rugosidad media cuadrática (R_q o R_{rms}).

Por cada línea que barre el AFM se calcula este número y al final se divide entre el número de líneas que compongan la imagen. Para el procesamiento de imágenes tomadas por AFM el parámetro R_q es el más recomendado ya que la R_a (rugosidad media aritmética) no toma mucho en consideración al error y para aplicaciones donde la detección de picos o valles en las escalas en las cuales trabaja el AFM (nm o μm) se torna importante, la R_q es más útil pues acentúa el error al elevarlo al cuadrado. Para aplicaciones ópticas y optoelectrónicas la " R_q " es recomendada.

Capítulo 4

Detalles experimentales.

4.1. Depósitos.

4.1.1. Crecimiento por rocío pirolítico.

Se sintetizó una serie de películas de óxido de zinc dopado con aluminio sobre portaobjetos de vidrio Corning de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ por el método de rocío pirolítico, de acuerdo al método propuesto en [45]. El sustrato se lavó con jabón y se talló con algodón, se enjuagó con abundante agua corriente y por último con agua desionizada. Después el sustrato se sumergió en una solución de piraña ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 1:1) y posteriormente se enjuagó con abundante agua desionizada para finalmente secarse en una corriente de nitrógeno. En la Figura 4.1 se presenta una fotografía del sistema utilizado en los depósitos con sus partes.

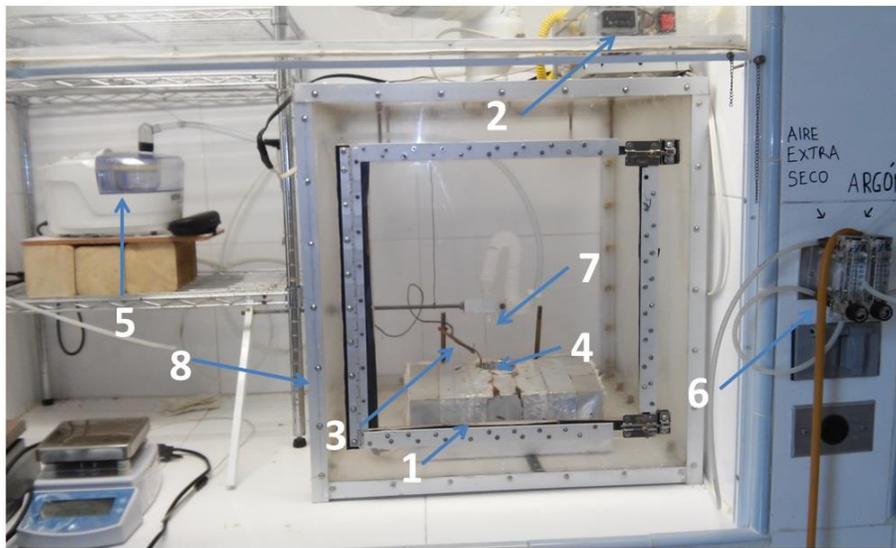


Figura 4.1. Sistema de rocío pirolítico del Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos.

Se enciende la parrilla eléctrica (1), que es controlada por un sistema PID programable (2) y la temperatura es censada por un termopar tipo K (3); una vez alcanzada la temperatura de 450°C se coloca el sustrato de vidrio (4) en la placa de calentamiento durante 10 minutos. Se prepararon 250 ml de una solución de

⁴⁵ Samuel San Juan Hernández, "Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares", Tesis de maestría, CICATA Altamira, 2014.

acetato de zinc con una concentración de 0.1 M a la que se le agregaron previo al aforo 12.5 ml de ácido acético concentrado para disolver el hidróxido de zinc. Fueron vertidos 50 ml de la solución en el reservorio y 50 ml en el recipiente del nebulizador (5). La posición de la perilla del nebulizador que controla la intensidad de la neblina se mantuvo en el número ocho. Se abre la llave de la valvula del tanque de aire extraseco (6) que se usa como gas de arrastre de la neblina con la boquilla (7) separa 2 cm del sustrato y se controla el flujo con el rotámetro hasta 20 sscm. Se enciende el nebulizador y a partir de este instante se toma el tiempo de depósito. Durante el crecimiento de las películas se mantiene cerrada la válvula de mariposa del sistema de extracción y se abre una vez que se termina el depósito para eliminar los vapores y gases generados durante el crecimiento de las películas. Después de 5 minutos transcurridos se retira la película de la cámara de depósito (8) dejando enfriar libremente a temperatura ambiente.

Las películas de ZnO dopadas con Al (ZnO:Al) fueron hechas con la misma metodología pero añadiendo volúmenes apropiados de una solución 0.1 M de AlCl_3 a la solución precursora principal para obtener relaciones molares $[\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}]$ de 0.5%, 1%, 2%, 5% y 10% para estudiar la variación en las propiedades ópticas y eléctricas del material y encontrar el límite en el cual el dopaje comienza a formar otras fases que podrían afectar al material. Como resultado se obtienen películas transparentes a simple vista y se puede comprobar el depósito observándolas contra la luz. Las películas se presentan en la Figura 4.2.



Figura 4.2. Películas de óxido de zinc.

4.1.2. Electrodepósito e impurificación de películas de CuInSe_2

Las películas de CuInSe_2 se depositaron usando un potenciostato/galvanostato Autolab 302 en la configuración de 3 electrodos, usando como electrodo de trabajo y sustrato, placas para circuito impreso con 75 μm de espesor de Cu, de acuerdo al método propuesto en [38]. Como referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl de doble membrana y como contraelectrodo una malla cuadrada de Pt de 25 mm^2 . Los sustratos fueron lavados con jabón y agua corriente, enjuagados con agua desionizada y secados con papel para eliminar grasa, después se pulieron químicamente sumergiéndolos 5 segundos en una solución de 0.5 ml de H_2SO_4 con 25 ml de H_2O_2 diluidos con 75 ml de agua desionizada hasta que el sustrato se tornó naranja, después fueron enjuagados en una solución de H_2SO_4 al 5% para disolver el óxido formado y secados con papel. En una cristalizadora de 50 ml se vertieron 8 ml de una solución de CuSO_4 , 8 ml de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ y 8 ml de SeO_2 , todas con concentración 10 mM. El baño resultante se tornó de color blanco por precipitación de hidróxido de indio por lo que se realizó una acidificación con 10 gotas de H_2SO_4 al 10%. El electrodepósito fue hecho a 10, 20 y 30 minutos (Figura 4.3 izq) con el programa Nova 1.10 desde el potencial de circuito abierto (Open Circuit Potential o sus siglas en inglés OCP) hasta -1500 mV, seguido de un proceso de selenización, el cual consiste en sumergir la película dentro de una cristalizadora de 30 ml con una solución de 16 ml de dióxido de selenio 10 mM y se corrió un programa que hace un barrido de potencial desde OCP hasta -900 mV con una velocidad de 5 mV/s y al llegar a ese potencial se detiene 30 minutos en ese potencial; y para terminar se realiza una electrocristalización desde -900 mV a -100 mV con una velocidad de 5mV/s, con el proceso de [46] (Figura 4.3 derecha).

³⁸ L.E. Arvizu-Rodríguez, A. Palacios-Adrós, F. Chalé-Lara, J.L. Fernández-Muñoz, I. Díez-Pérez, F. Sanz, F.J. Espinosa-Faller, Jiménez-Sandoval and F. Caballero-Briones, "Phase and Surface Modification by Electrochemical Post Deposition Treatments in Ultrasonic-Assisted $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}$ Electrodeposited Films", Chalcogenide Letters 12 (2015): 537-45.

⁴⁶ Liliana Elizabeth Arvizu Rodríguez, "Estudio del efecto de la variación del baño electrolítico y de postratamientos electroquímicos en la estructura y composición de películas electrodepositadas de Cu-In-Se", Tesis de Maestría, CICATA Altamira 2014.

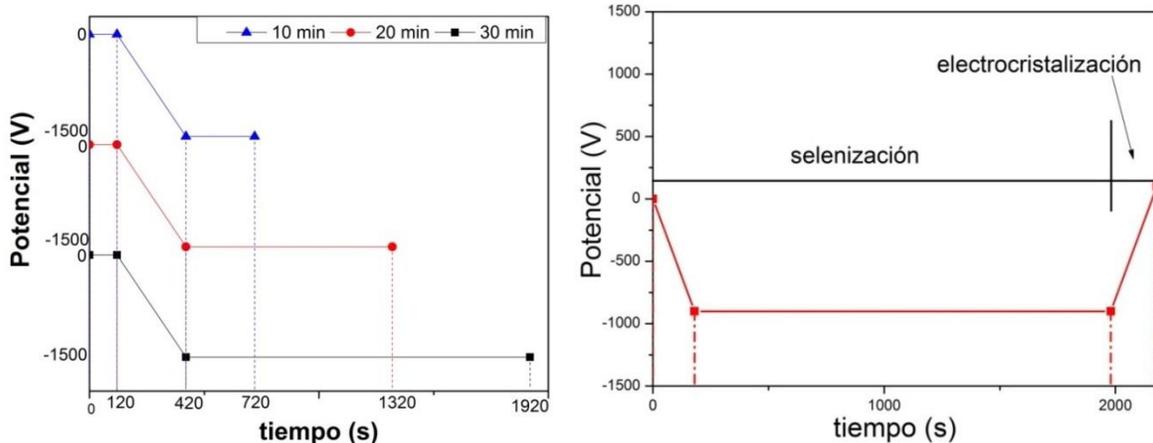


Figura 4.3. Rutinas de aplicación de potencial de (izq) crecimiento del CIS en los 3 tiempos de depósito (der) selenización y electrocristalización

Con el propósito de estudiar la variación de las propiedades electrónicas del CIS de modo similar al que se ha reportado en Cu_2O ⁴⁴, se sintetizaron películas CuInSe_2 dopadas al 1% con Li, Na, K y Cs con la misma metodología (electrodeposición, selenización y electrocristalización) antes descrita para las películas de CuInSe_2 con la única diferencia de que en la cristalizadora se tienen 10 ml de cada precursor del CIS y se agregó con una pipeta de precisión en la cristalizadora 100 μl de una solución de LiOH, NaNO_3 , KOH o CsOH respectivamente en una relación 10:1 molar con respecto al precursor del Cu para cada dopante. Las películas son de color negro, suaves y con textura polvosa y áspera a simple vista, como se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4. Serie de muestras de CuInSe_2 sin dopar y dopadas con Li, Na, K y Cs al 1% en la solución electrolítica (de izquierda a derecha respectivamente).

⁴⁴ F. Caballero-Briones, A. Palacios-Padros, O. Calzadilla, I. de P. R. Moreira, and Fausto Sanz, "Disruption of the Chemical Environment and Electronic Structure in p-Type Cu_2O Films by Alkaline Doping", J. Phys. Chem. C, 116, (13524–13535), 2012.

4.2. Caracterizaciones.

4.2.1. Difracción por rayos X.

Las mediciones de difracción de rayos X (XRD) de ambos conjuntos de películas, ZnOAl y CIS, fueron hechas en CICATA Altamira con radiación $\text{CuK}\alpha$ de 1.5406 nm con un voltaje de 35 kV y una corriente de 30 mA en un difractómetro Bruker D8 Advance, mostrado en la Figura 4.5, equipado con un detector Lynx Eye. Las muestras se midieron en el intervalo de 2θ de 20° a 80° , con un paso de 0.02° y un segundo de acumulación con rotación del portamuestras.



Figura 4.5. Difractómetro D8 Advance de CICATA Altamira.

4.2.2. Caracterización óptica.

Los espectros de transmitancia de las películas de óxido de zinc fueron adquiridos en un espectrómetro Perkin Elmer UV/Vis Lambda 40 (Figura 4.6.), en un rango de longitud de onda de 350 nm a 1000 nm con una velocidad de barrido de 240 nm/min, con una resolución de 1 nm y un ancho de rendija de 1 nm.



Figura 4.6. Espectrómetro Perkin Elmer de CICATA Altamira.

4.2.3. Método de dos puntas.

Las mediciones de la resistencia por el método de 2 puntas a las películas de ZnO se realizaron en CICATA Altamira con una fuente-medidor marca Keithley Sourcemeter 2400 mostrado en la Figura 4.7 usando dos contactos de plata difundidos en la película a 120° C por 20 minutos, en los cuales se conectaran los caimanes del equipo.

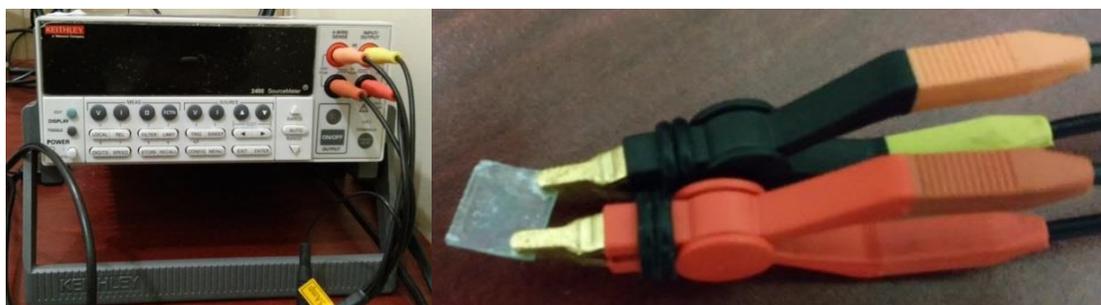


Figura 4.7. izq) Fuente-medidor de CICATA Altamira, der) Muestra montada.

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.

Las películas de óxido de zinc fueron analizadas en el CINVESTAV Unidad Mérida en un microscopio marca JEOL modelo JSM-7600F (Figura 4.8) con una columna operando a 5 kV tomando imágenes con una magnificación de 100000X. Las muestras fueron fijadas al portamuestras con una estampa adhesiva conductora de grafito por ambos lados para establecer contacto eléctrico entre la muestra y el equipo. Los tamaños de partícula fueron medidos con el programa Image J.



Figura 4.8. Microscopio Jeol JSM-7600F.

Las películas de CuInSe_2 fueron caracterizadas en los Centros Científicos y Tecnológicos (CCiT) de la Universitat de Barcelona en un microscopio SEM/EDS marca EDAX modelo Quanta 200 (Figura 4.10).



Figura 4.9. SEM/EDS marca EDAX modelo Quanta 200 con capacidad hasta para 7 muestras de los CCiT de la Universitat de Barcelona.

Estas muestras se fijaron en los portamuestras con ayuda de una estampa adhesiva conductora por ambos lados de grafito y la conexión eléctrica entre la estampa y la película fue realizada con pintura de plata a través del sustrato como se muestra en la Figura 4.11. Las muestras están sobre un sustrato de cobre pero éste está sobre una placa de baquelita que es aislante por lo tanto se montaron sobre el portamuestras con una estampa de grafito conductor para fijarlas y recubrió una parte el sustrato con tinta de plata para crear conexión eléctrica.

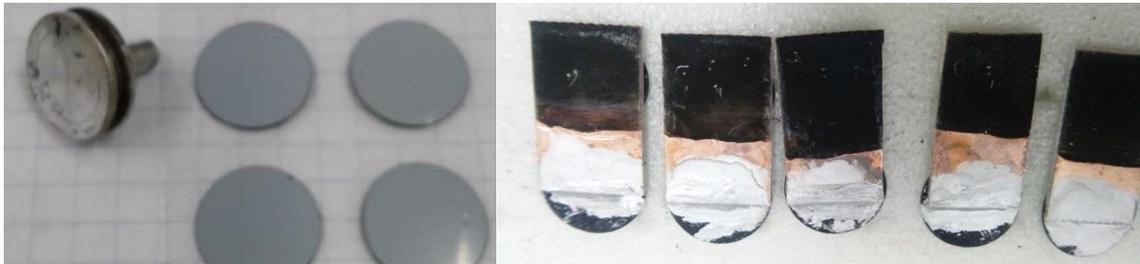


Figura 4.10. Izq) Portamuestras y estampas conductoras. Der) Muestras de CIS adheridas a la estampa y pintadas con plata.

Se hicieron las mediciones con la columna puesta a 20 KV de cuatro en cuatro muestras y se tomaron tres zonas con magnificaciones de 12000X, 6000X y 1600X, a las muestras de CIS sin dopar, CIS con 1% de Li, Na, K y Cs.

4.2.5. Microscopia de Fuerzas Atómicas con Sensor de Corriente.

Se realizó caracterización por Microscopia de Fuerzas Atómicas con sensor de corriente en el microscopio AFM DIMENSION 3100 (Figura 4.12) con electrónica Nanoscope IV de Bruker en modo contacto a 6 muestras de óxido de zinc dopado con aluminio a diferentes porcentajes y a 5 muestras de CuInSe_2 , cuatro de ellas dopadas con diferentes alcalinos. Las muestras de óxido de zinc tienen contactos eléctricos de plata difundidos por calentamiento en 2 esquinas y estos se unieron eléctricamente al plato portamuestras de AFM con tinta de plata la cual también sirvió como adhesivo con el plato, y las muestras de CuInSe_2 fueron adheridas y conectadas eléctricamente al plato con la estampa conductora que ya tenían de la caracterización previa por SEM y niveladas con otra estampa del mismo tipo.

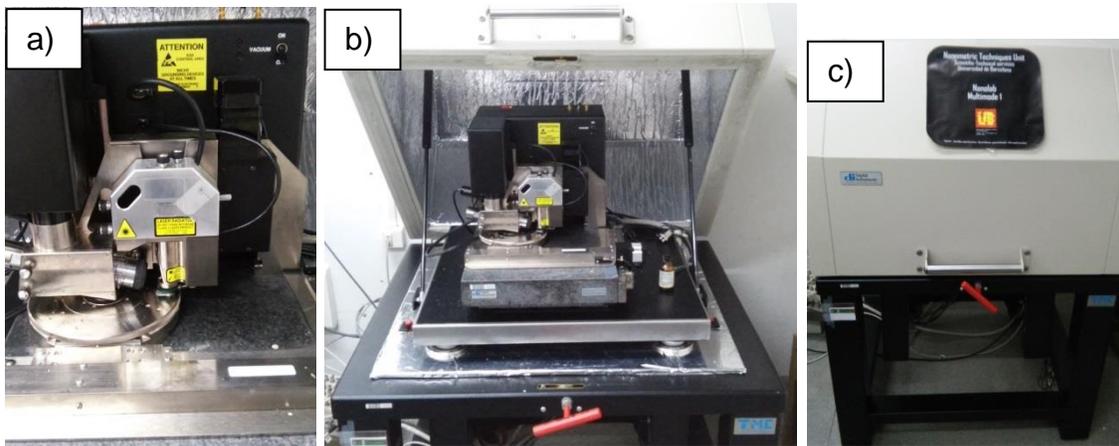


Figura 4.11. a) Acercamiento al cabezal del AFM; b) Imagen del AFM completo; c) caja de Faraday para eliminar radiación electromagnética.

Se utilizaron sondas duras de alambre de platino doblado ($k=18$ N/m) marca Bruker para todas las caracterizaciones por AFM por su alta conductividad para tener las mejores imágenes posibles de corriente, mostradas en la Figura 4.13. Se tomaron imágenes de topografía y corriente de 5 micras cuadradas en tres zonas aleatorias realizando dos barridos por zona a dos potenciales de igual magnitud con ambas polaridades (ejemplo ± 500 mV) dando un total de 18 barridos, o sea 18 imágenes topográficas y 18 imágenes de corriente, por muestra. Además se hicieron barridos de potencial (curvas I-V) en 3 puntos fijos tomando alrededor de 23 curvas por zona y entre 70 curvas por muestra, desde un potencial negativo de -4 V hasta uno positivo de +4 V, y de regreso de forma que se generan dos curvas por barrido.



Figura 4.12. Sondas de platino para AFM.

Con el programa WSxM 5.0 Develop 8.0⁴⁷ se procesaron las imágenes y los barridos de potencial obtenidos. Se utilizó la herramienta flatten (aplanar) para sustraer un plano parabólico⁴⁸ y que todos los puntos queden a una misma referencia de altura. Además se procesaron para promediar “líneas malas” (Figura 4.14) con la herramienta “Remove Lines” la cual realiza una interpolación lineal entre las dos líneas “buenas” más cercanas y línea seleccionada para ser corregida. El número de líneas que la herramienta usa para la interpolación es variable y usar demasiadas deformaría la imagen en esa parte en lugar de corregirla. A partir de las imágenes se calculó la rugosidad media cuadrática (Rq). De las imágenes de topografía y corriente se hicieron perfiles lineales para ver cómo se comporta el flujo de electrones a lo largo de toda la superficie caracterizada.

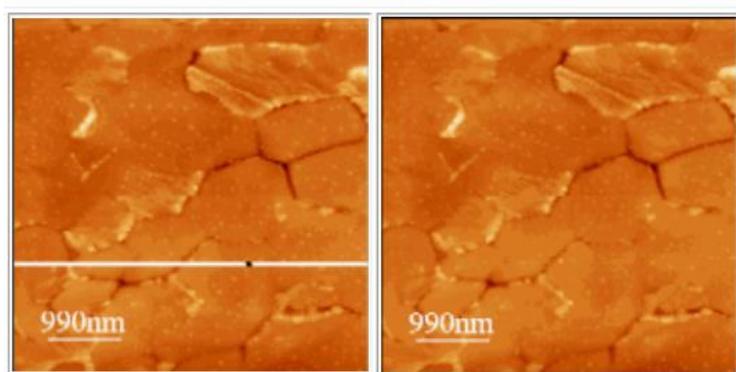


Figura 4.13. Procesamiento de una imagen por AFM. Izq) imagen cruda y der) después de un Flattening parabólico y una resta de líneas dañadas

Se tomaron entre 65 y 70 barridos de potencial de 3 puntos aleatorios de la superficie, entre 22 y 25 barridos por punto. Se hizo un promedio de todas las curvas por muestra y se ajustaron a la ley de Ohm si el comportamiento es lineal o a la ecuación de Shockley si la tendencia es rectificadora.

⁴⁷ I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro. "WSxM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology", *Rev Sci Instrum* 78, (2007): 013705.

⁴⁸ Davidad Pluchon, Nolwenn Huby, Véronique Vié, Pascal Panizza, and Bruno Bêche, "Afm Analysis on Polymer Optical Micro-Resonators: Investigation on Quality Factor Origin", *Optics and Photonics Journal* 3, (2013): 291-95.

Capítulo 5

Resultados y discusión.

5.1. Óxido de zinc dopado con aluminio.

5.1.1. Estructura.

En la Figura 5.1 se presentan los difractogramas de rayos X de las 6 muestras de ZnO. Se observa que todas las muestras presentan un pico muy intenso en 34.42° que corresponde al plano (002) de la zincita (fase hexagonal). No se observan picos relacionados con alúmina. Si se observa un cambio en las intensidades relativas de los picos conforme se incrementa la cantidad de aluminio en el baño.

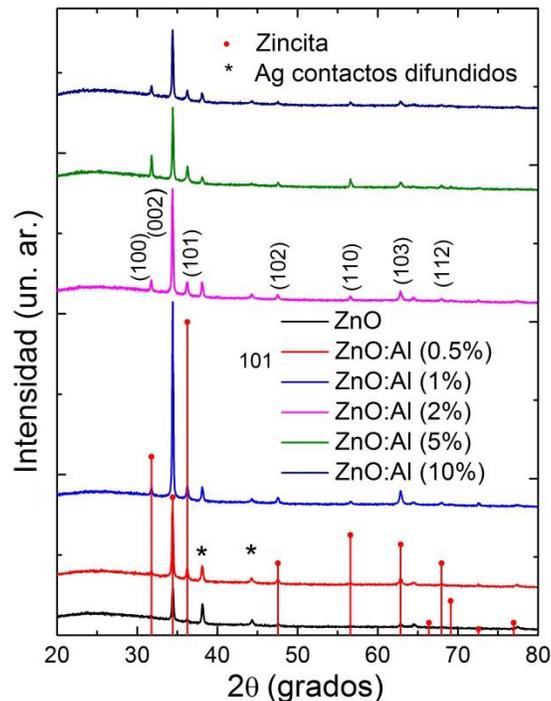


Figura 5.1. Difractogramas de las seis muestras analizadas. Los picos marcados con (*) corresponden a los contactos de plata.

Los difractogramas se refinaron por el método de Rietveld para obtener las posiciones atómicas. En todos los casos se obtuvo la estructura wurzita y se calcularon los parámetros de red c y a cuya evolución con el contenido de aluminio se muestra en la Figura 5.2.

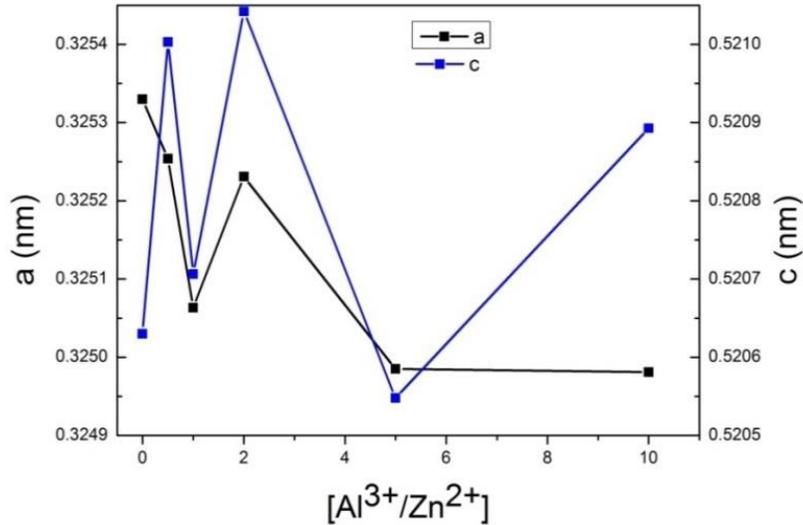


Figura 5.2. Evolución de los parámetros de red de las muestras contra la relación $[Al^{3+}/Zn^{2+}]$ en la solución de depósito.

En la Figura 5.2. se observa que el parámetro a tiene la tendencia a reducir su longitud de 0.32533 nm en la muestra sin dopar hasta 0.32498 nm que tiene 10% de Al, excepto en 2% donde el parámetro a incrementa su tamaño de 0.32506 nm de la muestra de 1% a 0.32523 nm por la posible combinación entre la entrada sustitucional e intersticial de los iones de Al, ya que como se mencionó en la sección 3.1 el volumen de los intersticios del ZnO es 3.9525 pm^3 y el volumen del ion de Al es 0.1308 pm^3 . El parámetro c por el contrario, no muestra un comportamiento monótono. Los valores varían reflejando la probable incorporación aleatoria de Al en sitios sustitucionales e intersticiales de la estructura, ya que se espera que el Al entre sustituyendo a Zn lo que si fuera el único camino, haría que la estructura se contrajera en ambas direcciones.

5.1.2. Morfología.

En la Figura 5.3 se presentan las micrografías electrónicas de las muestras depositadas. En la Figura 5.3a de la muestra sin dopar se observó claramente el dominio de hojuelas de forma hexagonal en toda la superficie. La Figura 5.3b corresponde a la muestra dopada con 0.5%, en esta se notó en la micrografía la aparición de algunos nanorrodillos⁴⁹ con un diámetro entre 30 y 40 nm y una orientación aleatoria distribuidos alrededor de toda la superficie las cuales se mezclan con las hojuelas antes vistas en la muestra sin dopar. La micrografía de la Figura 5.3c corresponde a la muestra dopada con 1%, en la que se observó un incremento en la cantidad de los nanorrodillos y una disminución en la cantidad de las hojuelas hexagonales. En la Figura 5.3d corresponde a la muestra dopada al 2%, se ve claramente la aparición de un tercer elemento en la superficie de la muestra con respecto a las anteriores de menores porcentajes de dopante; unas hojas triangulares aparecen mezclándose de forma distribuida aunque con menor proporción entre los nanorrodillos y las hojuelas. La micrografía tomada a la muestra de 5% mostrada en la Figura 5.3e, presenta un dominio de unas hojas triangulares y en menor cantidad unas columnas hexagonales⁵⁰ que tiene un diámetro entre 40 y 60 nm, y no se apreció ninguna de las otras formas vistas a menores concentraciones. En la muestra con dopaje al 10% (Figura 5.3f), con respecto a la muestra de 5% mostró un dominio de las columnas hexagonales. Estas estructuras tienen una distribución uniforme de alturas por el poco contraste entre ellas y crecen de forma perpendicular al sustrato. Las micrografías muestran que el dopaje controla la forma, cantidad y orientación de las nanoestructuras que se encuentran en la superficie de las películas de óxido de zinc. Estos resultados concuerdan con la variación entre las intensidades relativas de los picos de difracción, pasando de una estructura predominantemente bidimensional a una tridimensional de columnas hexagonales perpendiculares a la superficie.

⁴⁹ Abdellah Henni, Abdallah Merrouche, Laid Telli, and Amina Karar, "Studies on the Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Al-Doped ZnO Nanorods Prepared by Electrochemical Deposition", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 763 (2016): 149-54.

⁵⁰ Ogata K., K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano, "Fabrication of ZnO Nanorods on O-Polar ZnO Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy and Electrical Characterization Using Conductive Atomic Force Microscopy", *Semiconductor Science and Technology* 24 (2009): 015006.

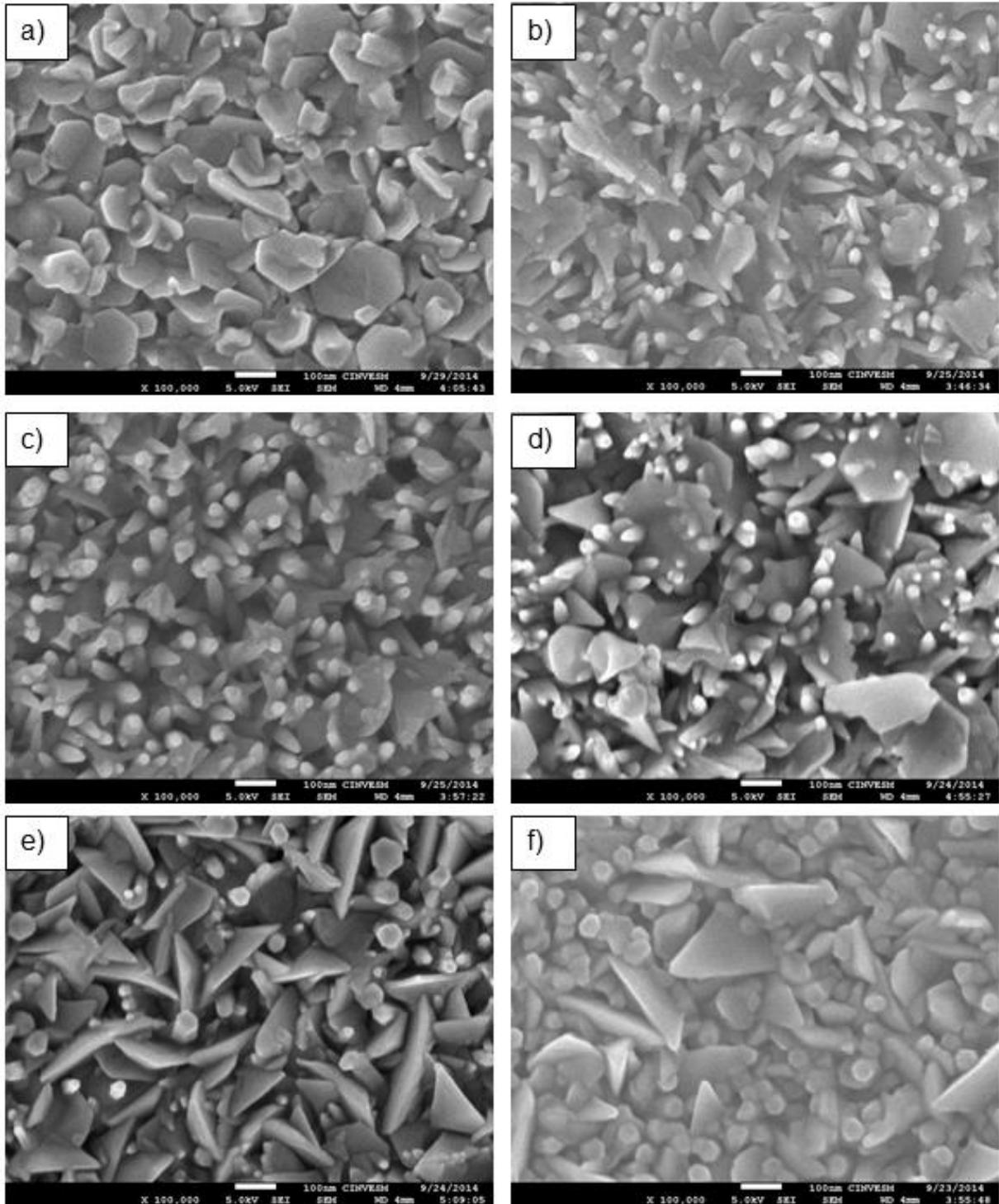


Figura 5.3. Micrografías electrónicas de las películas de ZnO a) sin dopar, b) con una relación Al/Zn de 0.5% c) 1%, d) 2%, e) 5% y f) 10%. La barra de escala es 100 nm.

5.1.3. Resistencia de hoja.

La resistencia en hoja de las películas de óxido de zinc medida por el método de dos puntas, se presenta en la Figura 5.4. Se observa que R_s decrece conforme se fue agregando más aluminio en las películas hasta alcanzar un mínimo de 0.2 Mohms en 5% seguido de un ligero incremento en la película preparada con 10% [Al/Zn].

Se ha reportado que la incorporación de Al a la estructura de ZnO origina un nivel donador a unos 25 meV del borde inferior de la banda de conducción con electrones que pueden ser promovidos por termalización a la banda de conducción, convirtiéndose en electrones libres que incrementan la conductividad del material o desde otro punto de vista, bajando la resistencia en hoja^{51,52}.

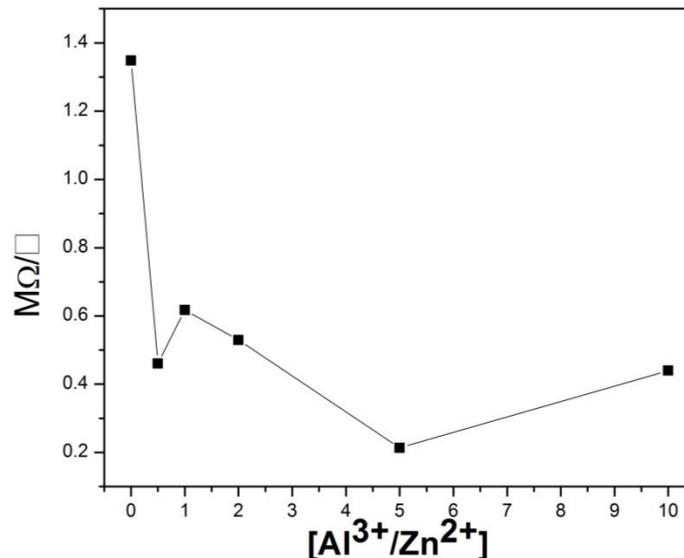


Figura 5.4. Relación de la resistencia en hoja con la cantidad de aluminio.

También podría haber un aumento en R_s en la muestra preparada con 10% al cambiar la morfología de hojuelas a columnas empaquetadas, *i.e.* a un aumento en las fronteras de grano y reducción en la conectividad en la dirección paralela a la superficie.

⁵¹ Janotti Anderson, Chris G. Van de Walle, "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor", Reports on Progress in Physics 72 (2009): 126501.

⁵² Hélène Serier, Manuel Gaudon, Michel Ménétrier, "Al-Doped ZnO Powdered Materials: Al Solubility Limit and Ir Absorption Properties", Solid State Sciences 11 (2009): 1192-97.

5.1.4. Propiedades ópticas.

5.1.4.1. Transmitancia.

Los espectros de transmitancia entre 350-1100 nm de las películas se presentan en la Figura 5.5. Se observa que la transmitancia a 550 nm se incrementa de un 51% en la muestra sin dopar hasta un 88% en la muestra dopada con 10% de aluminio, y que el borde de absorción se corre hacia el azul. El aumento en la transmitancia está relacionado con la reducción de defectos de estequiometría (vacancias de zinc) que son los que comúnmente hacen que las películas de ZnO sean opacas conforme se incrementa el nivel de dopaje. La caída continua en la transmitancia de las películas sin dopar y con la relación [Al/Zn] de 0.5% podrían deberse también a un efecto de la rugosidad de la película que ocasiona un aumento en la dispersión óptica⁵³. A partir de 1% ya no se observa esta caída y se aprecia el patrón de máximos y mínimos debidos a las reflexiones internas en el espesor de la película. El desplazamiento al azul del borde de absorción es conocido como el efecto Burstein-Moss^{41,30} y es causado por el llenado parcial de los niveles inferiores de la banda de conducción, que hacen necesaria más energía para promover los electrones de la banda de valencia.

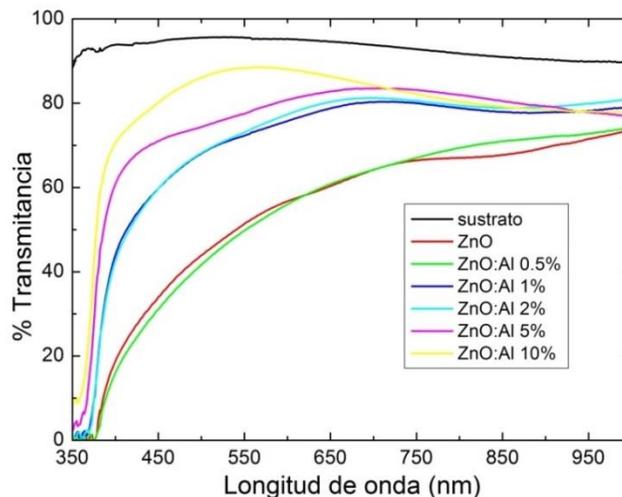


Figura 5.5. Espectros de transmitancia de las 6 muestras.

⁵³ A.D. Acharya, Bhawna Sarwan, Richa Panda, S. B. Shrivastava, and V. Ganesan, "Tuning of TCO properties of ZnO by silver Addition", *Superlattices and Microstructures* 67 (2014): 97-109.

⁴¹ Albert C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, Fausto Sanz, "Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages", *Electrochimica Acta* 109, (117–124), 2013.

³⁰ K. Elmer, A. Klein, B. Rench, *Transparent Conductive Zinc Oxide*, editorial Springer, (2008), 274.

5.1.4.2. Figura de Mérito como TCO.

A partir de la resistencia en hoja y de las transmitancias medidas a 550 nm que se grafican juntas en la Figura 5.6. (izq), se calculó la Figura de Mérito, Φ , usando la ecuación 2.12, cuyos valores se presentan en la Figura 5.6. (der)

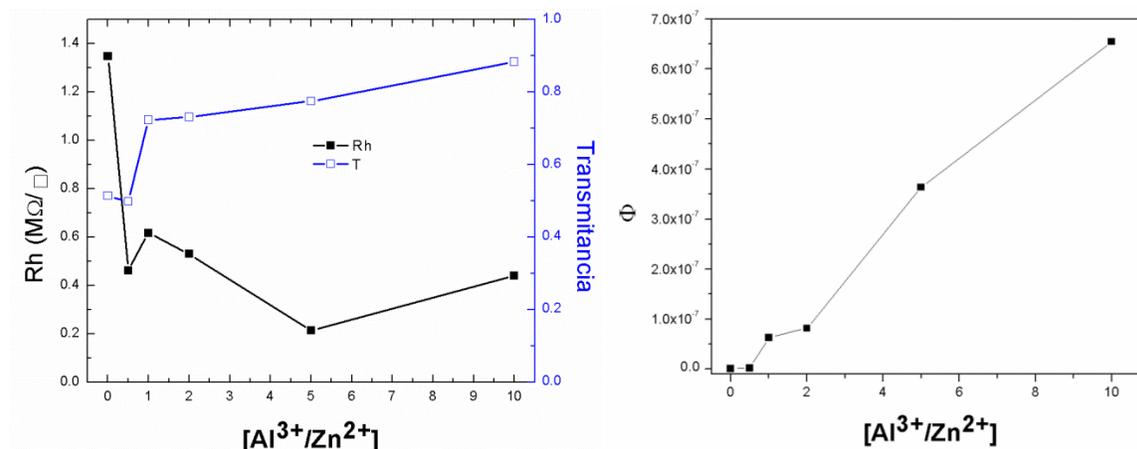


Figura 5.6. Figura de mérito calculada para las muestras de ZnO:Al

Las películas crecidas con relaciones Al/Zn mayores de 5% tienen transparencias superiores al 80% que las hace aptas para TCO así como las menores resistencias de hoja. La figura de mérito con mayor valor corresponde a la muestra de 10% [Al/Zn]. No obstante este valor, es interesante observar las propiedades eléctricas a nanoescala que se analizarán en secciones posteriores.

5.1.4.3. Ancho de banda prohibida.

En la Figura 5.7 (izq) se presenta un espectro de Tauc y el ajuste lineal cuando $(\alpha h\nu)^2=0$, para el cálculo del ancho de la banda prohibida (E_g). En el espectro de la Figura 5.7.a) se observa una región lineal de menor intensidad que se ajusta a una energía de 3.19 eV, ligeramente menor energía que la del gap ($E_g=3.27$ eV). Este reportado que esta región lineal puede atribuirse a las transiciones de la banda de valencia al nivel donador creado por la inclusión de aluminio en las muestras dopadas^{41,52} o por vacancias de zinc en el caso de muestras no dopadas. En la

⁴¹ Albert C. Aragonès, A. Palacios-Padrós, F. Caballero-Briones, Fausto Sanz, "Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages", *Electrochimica Acta* 109, (117–124), 2013.

Figura 5.7. b) se presenta el cálculo de E_g y de la transición de máximo de banda de valencia al nivel intermedio de Al. Se observa que el gap incrementa cuasi-monótonamente desde 3.26 hasta 3.34 eV con el incremento de Al en el baño, mientras que energía de transición al nivel donador sube por etapas. De prácticamente no observarse en la muestra dopada, empieza con un mínimo de 3.19 eV con la muestra preparada con 0.5% [Al/Zn], se estaciona en las muestras con 15 y 2% y sube a 3.26-3.27 eV en las muestras preparadas con 5 y 10% [Al/Zn]. El comportamiento de E_g es congruente con el efecto Burstein-Moss reportado para películas de ZnOAl mientras que el de la transición al nivel donor indica que éste se aproxima al mínimo de la banda de conducción, pues la diferencia entre E_g y E_{donor} es menor, conforme aumenta el Al en la solución de crecimiento. Este efecto también se ha reportado y se atribuye a que al aumentar la población de portadores en la banda de conducción y por ende acercarse el semiconductor a la degeneración, la posición del nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción.

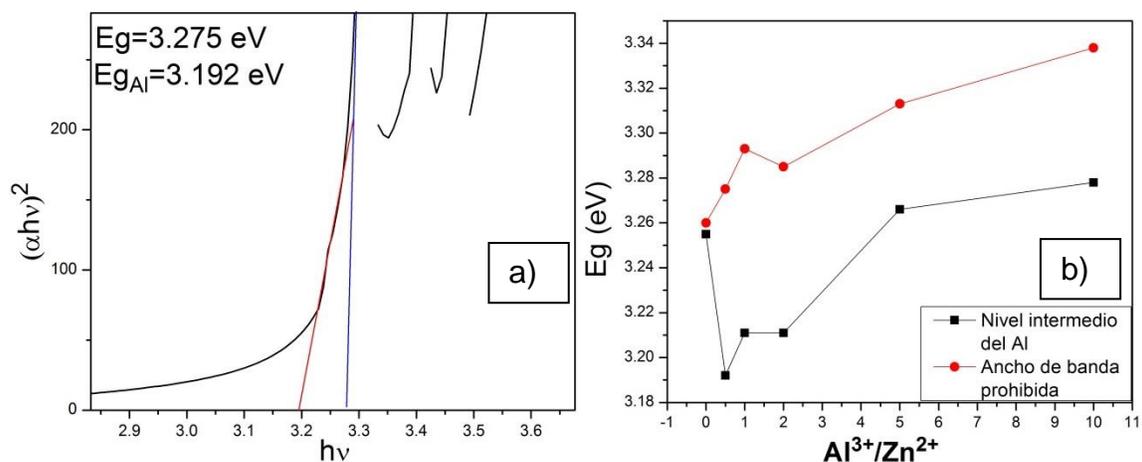


Figura 5.7. a) Línea de apoyo para calcular el ancho de banda prohibida del ZnO dopado (azul) y línea de apoyo para calcular el ancho de la transición del nivel donor a la banda de conducción (rojo), b) evolución del valor del ancho de la banda prohibida y de la transición del nivel donor a la banda de conducción contra cantidad de aluminio.

⁵² Serier Hélène, Manuel Gaudon, Michel Ménétrier, "Al-Doped ZnO Powdered Materials: Al Solubility Limit and Ir Absorption Properties." Solid State Sciences 11 (2009): 1192-1197.

5.1.4.4. Cola de Urbach.

En un semiconductor ideal el borde de absorción, *i.e.* la transición banda a banda, debería ser abrupto. Sin embargo debido a la presencia de defectos estructurales, electrónicos o a dispersión de fonones en la red, la curvatura de la banda en la superficie del semiconductor o en las fronteras de grano se deforma dando lugar a las llamadas colas de absorción descritas en la sección 2.14. A partir del ajuste de la región exponencial debajo del gap (Figura 5.8 a) se obtiene el parámetro de Urbach (E_0) cuya evolución contra $[Al/Zn]$ se muestra en la Figura 5.8. b).

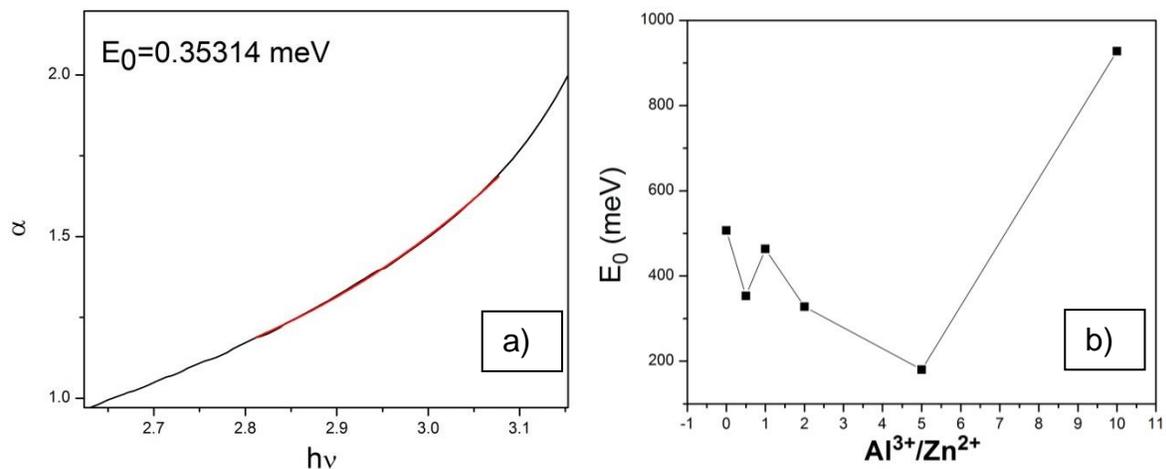


Figura 5.8. a) Ajuste exponencial al gráfico de Tauc en la región debajo del gap, de la muestra con 0.5% de aluminio en el baño. b) E_0 vs $[Al/Zn]$ en el baño.

El parámetro de Urbach es una medida del desorden electrónico, es decir, cuantifica indirectamente los defectos estructurales, defectos electrónicos, entre otros por su contribución a la deformación de las bandas en la superficie o en las fronteras de grano. En la figura se puede apreciar que su comportamiento es similar al de la resistencia en hoja: un primer decremento con un mínimo en 5% y un incremento posterior al 10% de dopaje. Esta relación de reducción del desorden con el incremento del número de portadores está reportada ampliamente³³. El posterior incremento de E_0 al 10% $[Al/Zn]$ puede atribuirse a la presencia de alúmina amorfa y aislante entre los granos de ZnO a porcentajes muy altos de aluminio. Este efecto se verá reflejado en la conductividad del material a nivel nanométrico como se discute en la sección siguiente.

5.1.5. Estudio por CAFM del material.

5.1.5.1. Topografía y mapas de corriente.

En la Figura 5.9 se presentan imágenes de CAFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de las muestras de ZnOAl. Las imágenes de la izquierda corresponden a topografía y las de la derecha a corriente. Figura 5.9a corresponde a la muestra sin dopar. La imagen muestra granos uniformes de diámetros de aproximadamente 200 nm y diferencias de altura de hasta 150 nm. En el mapa de corriente adquirido con un potencial muestra-punta de +500 mV, se aprecia que la corriente fluye por los bordes de cúmulos de varios granos, más que de granos individuales. Los máximos de corriente en estas regiones son de unos 20 pA (zonas blancas brillantes) sobre un fondo de menos de 10 pA. La Figura 5.9b corresponde a la muestra preparada con 0.5% de Al, la topografía muestra que los granos son ligeramente alargados respecto con los de la muestra sin dopar. Por otra parte el mapa de corriente fue tomado a 10 mV, que fue el potencial mínimo con el cual se estableció la conducción. La imagen de corriente muestra un flujo de corriente que ronda los 15 nA, 3 órdenes de magnitud más grande que en la muestra sin dopar y se aprecia de forma visual que no es posible discernir zonas de no-conducción como en la muestra sin dopar lo que indica que la conductividad es más homogénea a través de la superficie. En las imágenes de la muestra preparada con 1% de Al (Figura 5.9c) se aprecian granos alargados, más pequeños que en la muestra anterior, pero una superficie salpicada de granos de mayor tamaño que conducen en mucho menor medida. En la imagen de corriente, adquirida a +10 mV, se observan estas zonas “oscuras” pero magnitudes de hasta 170 nA, un orden de magnitud mayor que la muestra preparada con 0.5% Al. La Figura 5.9d corresponde a la película dopada con 2% de Al. Su topografía presenta estructuras con apariencia columnar similares a las observadas en el SEM, con alturas de 60 nm y diámetros de hasta $1 \mu\text{m}$ con una distribución homogénea. La imagen de corriente de esta película presenta un cambio con respecto a las anteriores: su mecanismo de conducción es claramente por fronteras de grano por una posible acumulación de las zonas impurificadas a la superficie de éstos, con máximos de corriente entre 7 y 10 nA sobre un fondo de entre 200 500 pA, esta imagen también fue tomada a +10 mV. La muestra dopada

con 5% de Al (Figura 5.10e) presenta partículas en su superficie con alturas entre 40 y 60 nm y diámetros entre 1 y 1.5 micras, con respecto a la muestra con 2% de Al tiene zonas más planas más grandes; el mapa de corriente de esta película fue tomado con un potencial muestra-punta de +100 mV y presenta una conductividad irregular comparada con las otras 4 películas porque existen zonas en fronteras de grano que dejan fluir hasta 250-275 nA (Figura 5.10e derecha) y áreas de 1.5-2 μm^2 que conducen 60-100 nA. La película preparada con 10% de Al se presenta en la Figura 5.10f, fue medida con +100 mV. La topografía de esta película es la más plana, presenta partículas con alturas de 40 nm y diámetros entre 800-1000 nm, similar a lo visto por SEM. Las corrientes que fluyen en las fronteras de grano están entre 200-250 nA (zonas blancas brillantes) y por el área restante existe un flujo muy irregular desde 5 hasta 80 nA. El comportamiento a nivel nano de los flujos de la corriente es consistente con las mediciones eléctricas a nivel macro pero añaden una dimensión extra a las propiedades del material. Si bien la muestra preparada con un 5% de aluminio en el baño es la que presenta la menor resistencia de hoja, es la preparada con 0.5% Al la que tiene la mejor distribución de corriente lateral. En las muestras más conductoras, las preparadas con contenidos de Al en el baño entre 2 y 10% Al respectivamente, la corriente se establece por percolación en fronteras de grano, mientras que en las muestras preparadas con 0.5% y 1%, la conducción es evidentemente a través del grano entero pese a que la densidad de portadores sea menor. En el caso de las muestras entre 2 y 10% se propone que la movilidad sea menor aunque esta medición sería objeto de trabajos futuros. Se propone que la conductividad del ZnO sin impurificar se deba a que los defectos de estequiometría se acumulan en fronteras de grano.

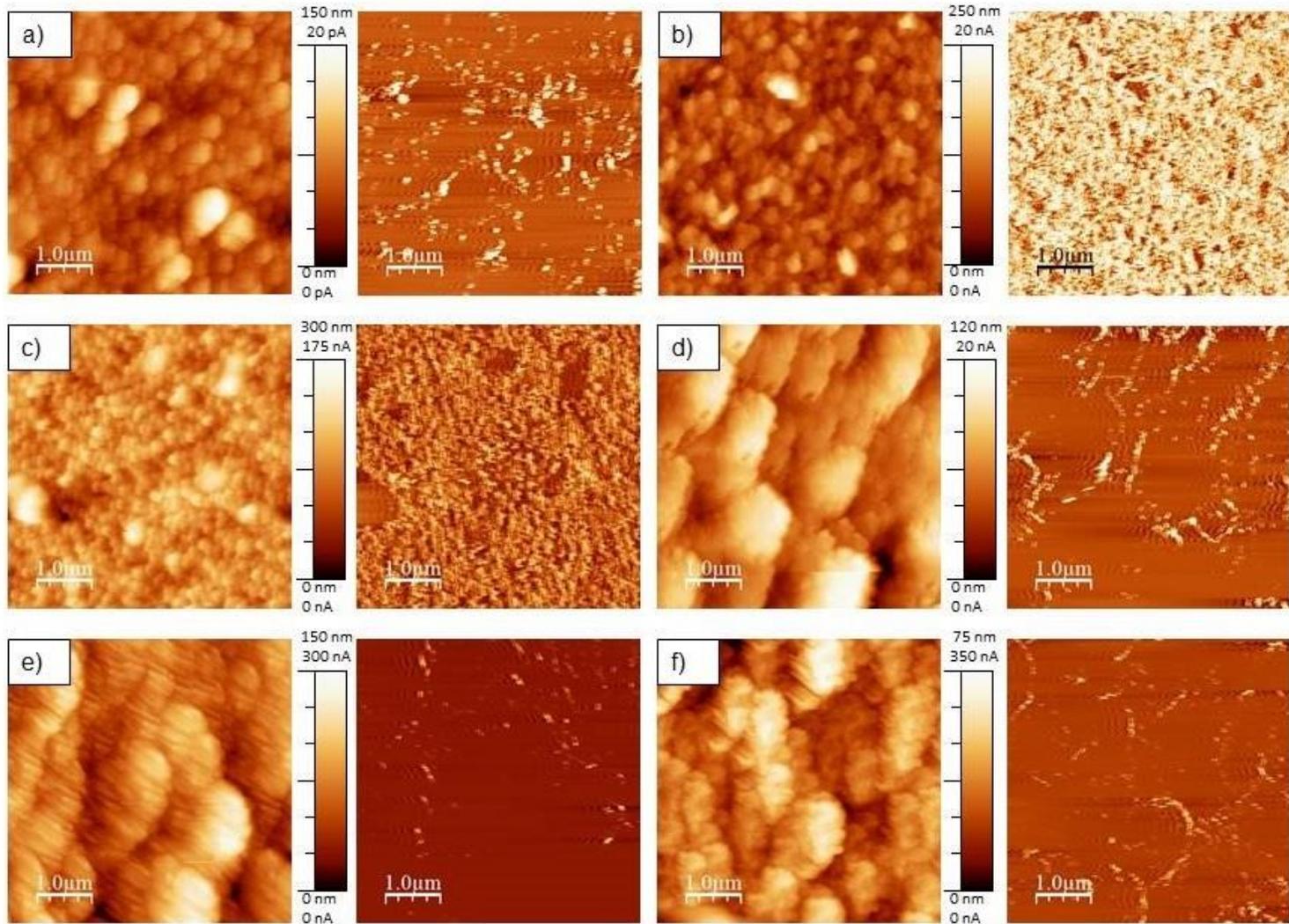


Figura 5.9. Imágenes CAFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de topografía (izq) y corriente (der) de las muestras de ZnO:Al a) sin dopar y preparadas con Al b) 0.5%, c) 1%, d) 2%, e) 5% y f) 10%.

5.1.5.2. Rugosidad.

A partir de las imágenes de topografía se extrajo la rugosidad cuadrática media (R_q) y se graficó su relación contra la cantidad de dopante, como se muestra en la Figura 5.10. La rugosidad de las películas muestra incremento de 16 nm en la muestra sin dopar a 31 nm en 1% de Al y después baja a 13 nm con 10% de Al. Esto es acorde con el cambio de morfología observado por SEM, donde los nanoplatos hexagonales de la muestras sin dopar dan paso a una morfología mixta de nanoplatos y nanocolumnas con ápice que finalmente evoluciona a columnas hexagonales empaquetadas.

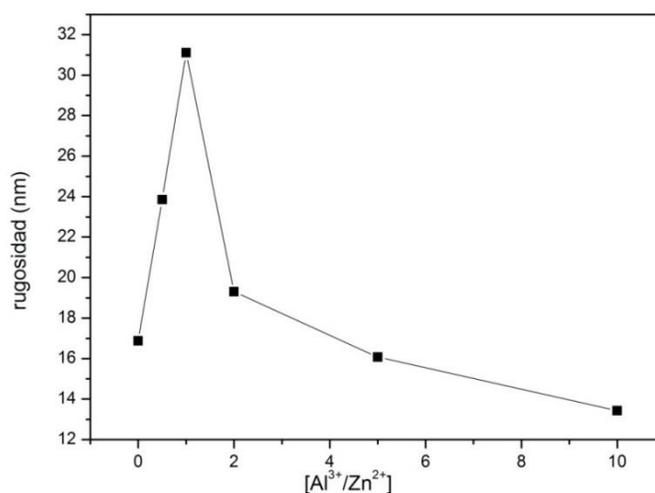


Figura 5.10. Rugosidad contra cantidad de dopante.

Por otra parte, la rugosidad por si sola no explica que las muestras sin dopar y preparada con 0.5% Al tengan la menor transmitancia. Se había sugerido que una mayor rugosidad conduciría a una mayor dispersión de la luz pero ya que no se aprecia relación directa entre la rugosidad y la transmitancia, es probable que el comportamiento óptico se deba a dispersión en centros de defectos, como vacancias de Zn para el caso de la muestra sin dopar o una alta conductividad como parece ser el caso de la muestras de 0.5%. Un estudio más detallado para determinar la densidad de portadores podría contribuir a esclarecer este punto.

5.1.5.3. Curvas de corriente contra voltaje.

En la Figura 5.11 se presentan las curvas de corriente-voltaje de las muestras sin dopar y preparadas con un 2%, 5% y 10% de aluminio. Los archivos de las curvas de las otras dos muestras se dañaron y no fue posible repetirlas. Las curvas promediadas se ajustaron con el modelo de Shockley o con la ley de Ohm.

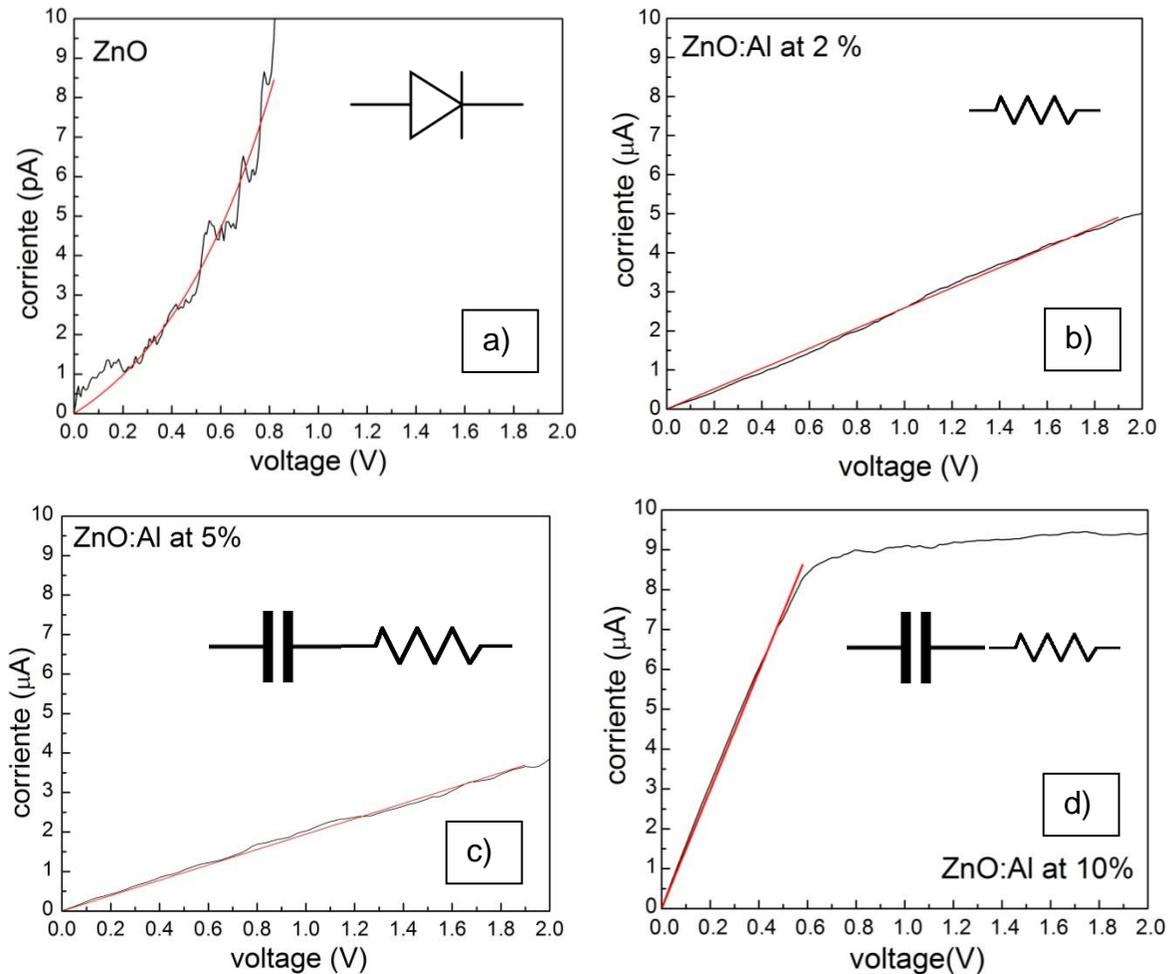


Figura 5.11. Curvas I-V obtenidas por CAFM de las muestras a) sin dopar y dopadas con Al b) 2%, c) 5% y d) 10%. Las curvas están ajustadas con la ecuación de Shockley o con la ley de Ohm y se muestra el circuito equivalente propuesto.

Al comparar las curvas se observa un cambio de magnitud en la corriente registrada consistente con la reducción de R_s . La curva de la muestra de ZnO (Figura 5.11a) tiene una magnitud máxima de 10 picoamperios que pasa a 10 microamperios a partir de la muestra preparada con 2% Al. La curva de la muestra

sin dopar presenta un carácter claramente rectificador, ajustado al diodo Schottky generado por el ZnO y la punta de Pt^{50,54,55}. Las curvas de las muestras preparadas con 2%, 5% y 10% de Al en el baño tienen un carácter predominantemente resistivo, lo que evidencia la degeneración del semiconductor debido a la incorporación de Al a la red. El ajuste de la curva de ZnOAl preparado con 2% Al proporciona una resistencia de 3.9 MΩ, del mismo orden que el determinado por dos puntas. En el caso de la curva de la muestra preparada con 5% de Al (Figura 5.11c) se observó un corrimiento en el potencial desde el cual se registró corriente, lo que se representó con un capacitor en serie con el resistor. Estas capacitancias se atribuyen a la formación de óxido de aluminio amorfo entre los granos de óxido de zinc. Una vez sustraído el corrimiento en el voltaje debido a este capacitor, la resistencia calculada es de 5.1 MΩ. Finalmente, la curva de la muestra preparada con 10% Al (Figura 5.11d) muestra un comportamiento resistivo, donde la corriente se satura a un menor voltaje que todas las demás muestras. La resistencia calculada fue de 673 KΩ. Es importante señalar que la corriente medida por esta técnica tiene la contribución de la resistencia en hoja, ya que la corriente fluye a través de la película hacia los contactos de plata, pero también de la resistencia de contacto que está influenciada por el área de contacto entre punta y muestra que a su vez depende de la rugosidad y de la resistencia en serie del material que depende del espesor. Un análisis por impedancia electroquímica podría mejorar la aproximación al circuito equivalente propuesto y dar mejores valores a las resistencias y capacitancias propuestas. Sin embargo, pese a que es complicado hacer análisis cuantitativo de la corriente, es importante hacer notar que la caracterización por CAFM fue de gran utilidad para demostrar los mecanismos de conducción del material en dependencia del nivel de Al en el baño de reacción.

⁵⁰ K. Ogata, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano, "Fabrication of ZnO Nanorods on O-Polar ZnO Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy and Electrical Characterization Using Conductive Atomic Force Microscopy", *Semiconductor Science and Technology* 24 (2009): 015006.

⁵⁴ Yidong Zhang, "Study of Schottky Contact between Au and NiO Nanowire by Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM): The Case of Surface States", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 69 (2015): 109-14.

⁵⁵ J. C. Moore, S. M. Kenny, C. S. Baird, H. Morkoç, and A. A. Baski, "Electronic Behavior of the Zn- and O-Polar ZnO Surfaces Studied Using Conductive Atomic Force Microscopy." *Journal of Applied Physics* 105 (2009): 116102.

5.2. Cobre-indio-selenio

5.2.1. Estructura

En la Figura 5.12 se muestran los difractogramas de las muestras de CIS depositadas a 10, 20 y 30 minutos después de los procesos de selenización y electrocristalización. La película depositada en 10 minutos mostró la menor cantidad de fases no deseadas como el In metálico y Cu_2O , lo que indica que estas fases se forman durante el proceso de depósito, así como la mayor intensidad del pico de CIS correspondiente al plano (112) de la fase tetragonal ubicado en 26.6° .

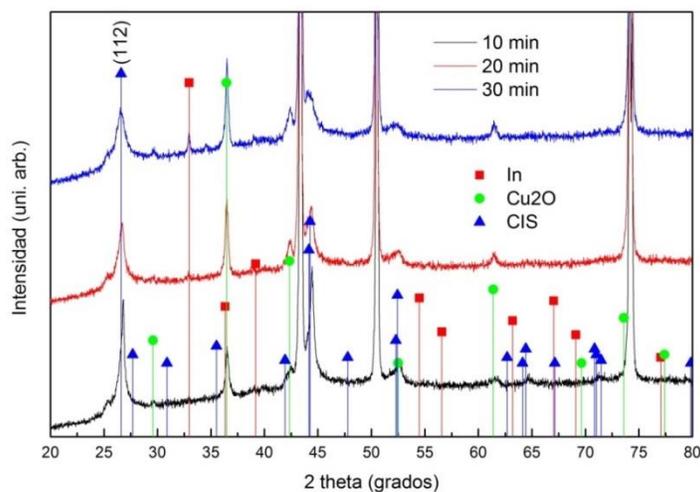
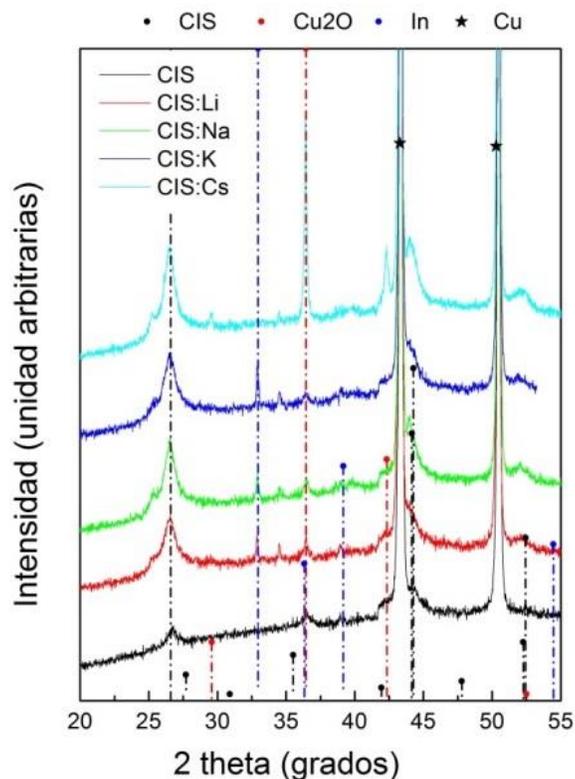


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de las películas de CIS a 10, 20 y 30 min.

En la Figura 5.13 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas crecidas con iones alcalinos (Li, Na, K y Cs) añadidos durante el depósito. Se observan los picos de la fase tetragonal del CIS así como picos relacionados con In y Cu_2O . Se puede apreciar que conforme aumenta el tamaño del ion dopante (de Li a Cs) el pico principal del CIS en 26.6° se hace más intenso, así como el pico de Cu_2O . Como las películas se crecieron en el mismo tiempo, al mismo potencial, este incremento indica un aumento en la cristalinidad de las películas.



5.13. Difractogramas de las películas de CIS dopadas.

5.2.2. Morfología.

La morfología de las películas de CuInSe_2 se presenta en la Figura 5.14. Se observa un cambio en la superficie de la muestra sin dopar (Figura 5.14a) hacia las dopadas, la superficie pasa de granos lisos y definidos en la muestra sin impurificar; a una de granos con una textura áspera e irregular con los iones de Li, Na y K (Figura 5.14b, c y d) y después regreso la tendencia de la muestra sin dopar con el ion de Cs (Figura 5.14e). Los granos ásperos se atribuyen a la evolución de hidrogeno sobre la película durante el deposito³⁸. Está reportado que la presencia de Cs^+ adsorbido en la superficie de electrodos de platino afecta el sobrepotencial de evolución de hidrógeno⁵⁶.

³⁸ L.E. Arvizu-Rodríguez, A. Palacios-Padrós, F. Chalé-Lara, J.L. Fernández-Muñoz, I. Díez-Pérez, F. Sanz, F.J. Espinosa-Faller, Jiménez-Sandoval and F. Caballero-Briones, "Phase and Surface Modification by Electrochemical Post Deposition Treatments in Ultrasonic-Assisted $\text{CuInSe}_2/\text{Cu}$ Electrodeposited Films", Chalcogenide Letters 12 (2015): 537-45.

⁵⁶ R. Notoya, "Kinetic studies of electron transfer step of hydrogen evolution reaction on platinum in aqueous cesium hydroxide, J. Res. Inst. Catalysis 9, (1970): 17- 28.

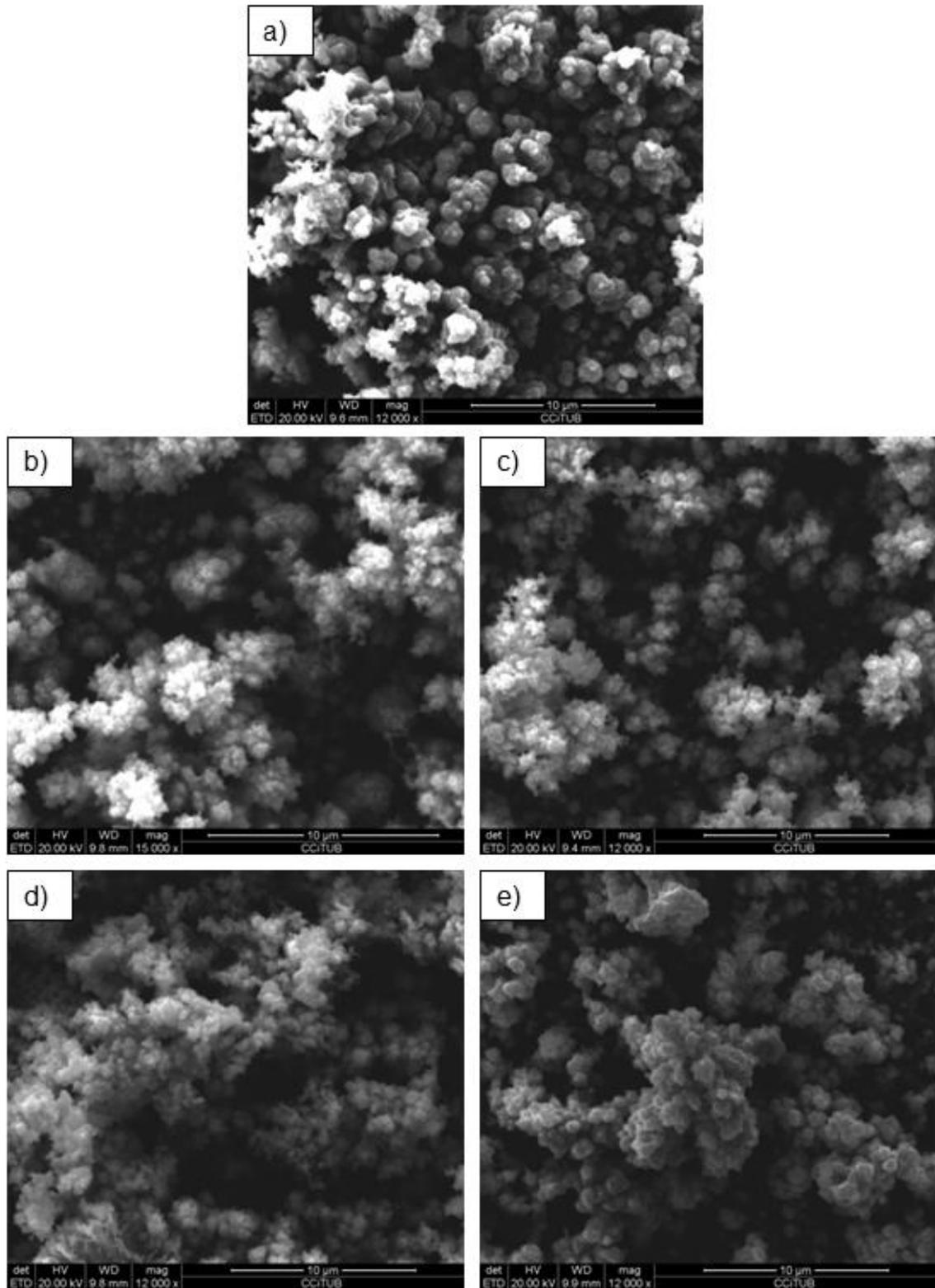


Figura 5.14. Micrografías de las películas de CIS a) sin dopar y dopadas con una solución 1% de b) Li, c) Na, d) K y e) Cs.

5.2.3. Mapas de corriente.

En la Figura 5.15 se presentan las imágenes de CAFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ tomadas a +100 mV de las 5 muestras de CIS. De izquierda a derecha se presentan la imagen topográfica, el histograma de distribución de alturas, la imagen de corriente y el histograma de distribución de corriente. De arriba abajo se presentan las imágenes de las muestras a) sin dopar y crecidas con solución añadida al 1% de b) Li, c) Na, d) K y e) Cs respectivamente. Las imágenes muestran morfologías de tipo granular, con distribuciones de alturas similares centradas en aproximadamente 400 nm. Las distribuciones de altura son anchas y con hombros a izquierda y derecha, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento vertical y nucleación continua en el fondo como también sugieran las micrografías obtenidas por SEM. Respecto a las imágenes de corriente, la muestra sin impurificar muestra un mecanismo bien definido de conducción a través de fronteras de grano, tal como reporta Erslev⁵⁷. En el caso de las muestras preparadas con iones alcalinos, hay evidencia de este mismo mecanismo, particularmente en la muestra preparada con K, pero también aparecen manchones brillantes en la superficie de los granos, notoriamente en la muestra preparada con Li y más aún en la preparada con Cs que indican regiones donde la carga se acumula, que corresponderían a zonas donde el catión se adsorbe⁴⁴. Analizando los histogramas de corriente se observa que todas las muestras tienen una distribución centrada en 15 pA (excepto la de Li, que tiene este pico en 150 pA) y un pico a corrientes entre 20 y 25 pA de menor frecuencia. El primer pico corresponde a la corriente de fuga entre punta y muestra y la distribución a mayor corriente a la generada por portadores libres, con lo que se puede decir que la muestra es mayormente aislante. Es notorio el incremento de corriente en la muestra dopada con litio, lo que sugiere una gran intercalación de Li en la estructura por el tamaño iónico del Li (90 pm) similar al del Cu (91 pm). Un trabajo futuro podría ser estudiar los materiales bajo iluminación por CAFM.

⁵⁷ Erslev Peter T., Jin Woo Lee, William N. Shafarman, and J. David Cohen, "The Influence of Na on Metastable Defect Kinetics in Cigs Materials." *Thin Solid Films* 517, no. 7 (2009): 2277-81.

⁴⁴ F. Caballero-Briones, A. Palacios-Padros, O. Calzadilla, I. de P. R. Moreira, and Fausto Sanz, "Disruption of the Chemical Environment and Electronic Structure in p-Type Cu₂O Films by Alkaline Doping", *J. Phys. Chem. C*, 116, (13524–13535), 2012.

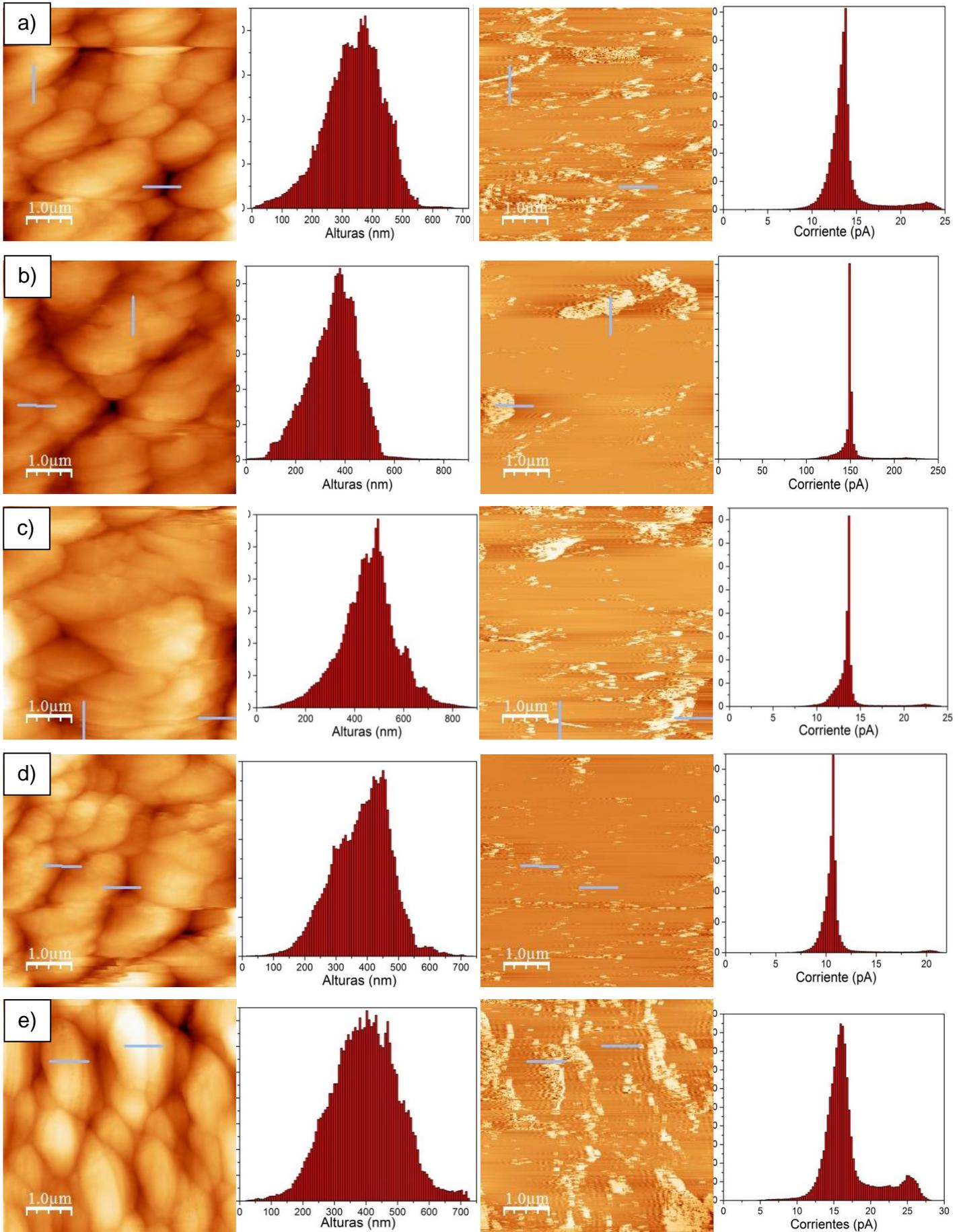


Figura 5.15. Análisis por CAFM de las muestras de CuInSe_2 a) muestra sin dopar, b) con Li, c) con Na, d) con K, e) con Cs, todas preparadas añadiendo una solución 1% del dopante. De izquierda a derecha: imagen de topografía, distribución de alturas, imagen de corriente adquirida a +100 mV muestra-punta e histograma de corrientes respectivamente.

En las Figuras 5.16 a 5-20 se presentan análisis detallados de las imágenes CAFM de cada una de las muestras. Se trazaron dos perfiles en dos zonas de cada muestra sobre las imágenes topográfica y de corriente para observar por donde fluye la corriente respecto a las características de cada superficie.

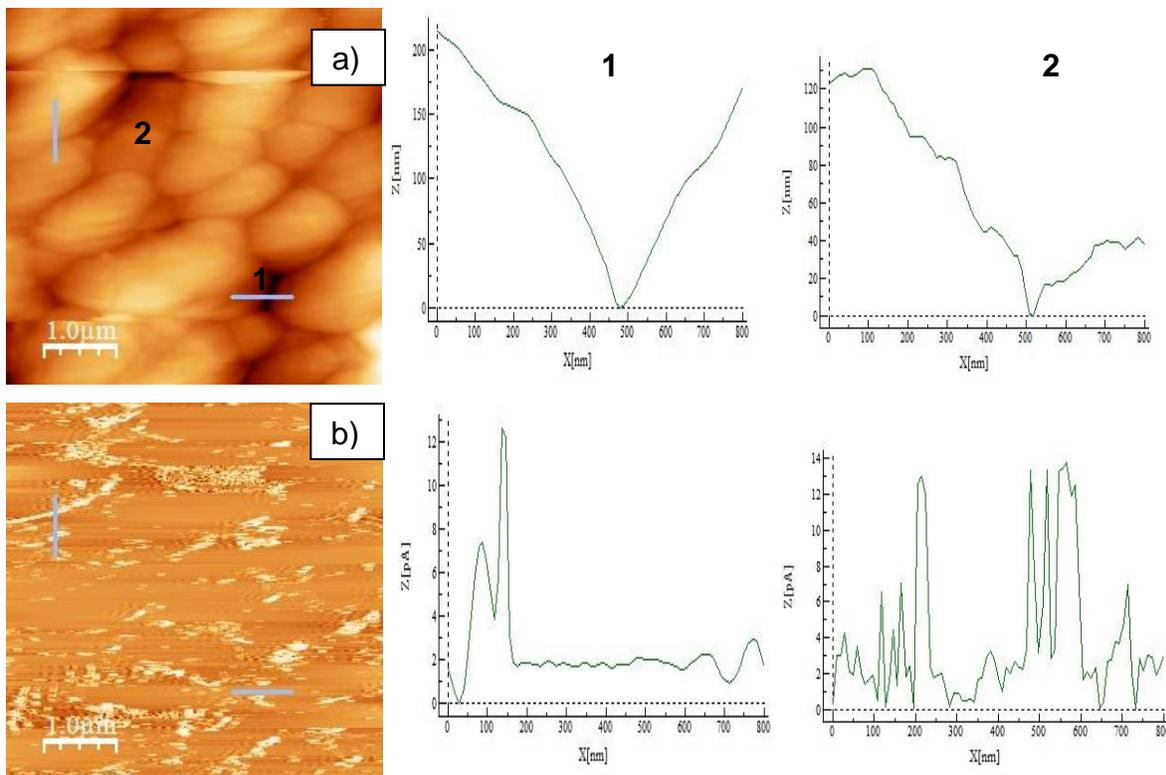


Figura 5.16. Imágenes CAFM de la muestra de CIS sin dopar a) topografía y perfiles b) corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

En la muestra sin dopar (Figura 5.16) se aprecia que la corriente no fluye de entre los granos sino preferentemente en las pendientes, lo que indica que la corriente no es un corto circuito del sustrato y que el flujo podría preferir alguna cara del cristal.

El análisis de las imágenes de la muestra dopada con litio (Figura 5.17) muestra que las manchas de corriente están sobre los granos, no en las fronteras, pese a que se observa un nivel bajo de conducción en fronteras de grano, lo que sugiere que hay acumulación de litio, pero también intercalación de éste en la estructura.

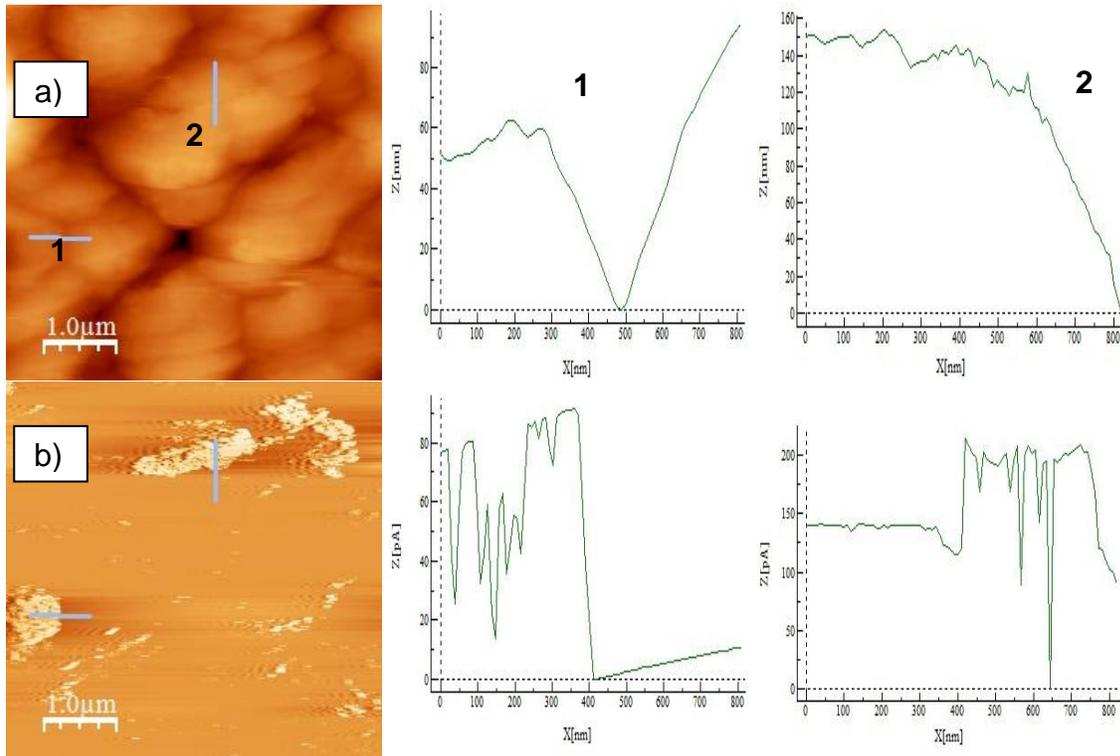


Figura 5.17. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Li a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

En la Figura 5.18 se presenta el análisis de las imágenes CAFM de la muestra con Na incorporado. Se observa una predominancia de conducción por fronteras de grano con algunos spots donde se acumula carga. El ion Na es más grande (116 pm) que el de Cu (91 pm) al cual se supone que podría sustituir, por lo cual éste debería segregarse hacia fronteras de grano como está reportado. En contraste, la película dopada con K solamente muestra conducción por fronteras de grano (Figura 5.19), con un nivel de corriente menor que las demás muestras. Finalmente, en las imágenes de la muestra dopada con cesio se observó que sobre los granos aparecieron spots brillantes atribuibles a la acumulación de Cs en la superficie por la repulsión que sufre contra los iones de Se.

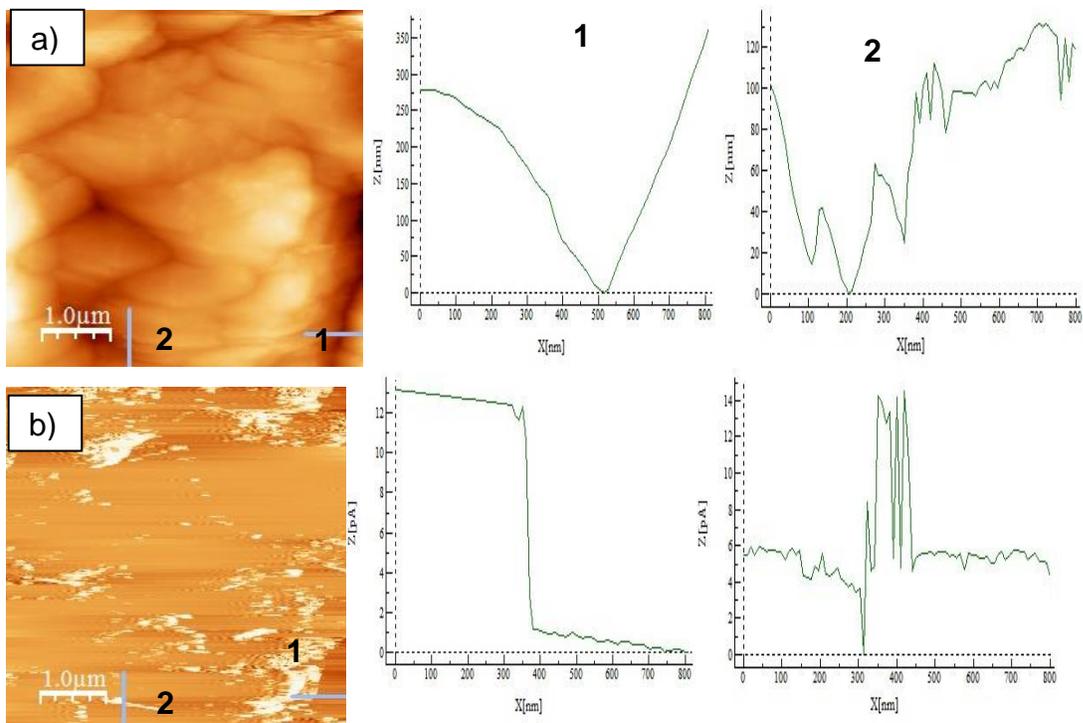


Figura 5.18. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Na a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

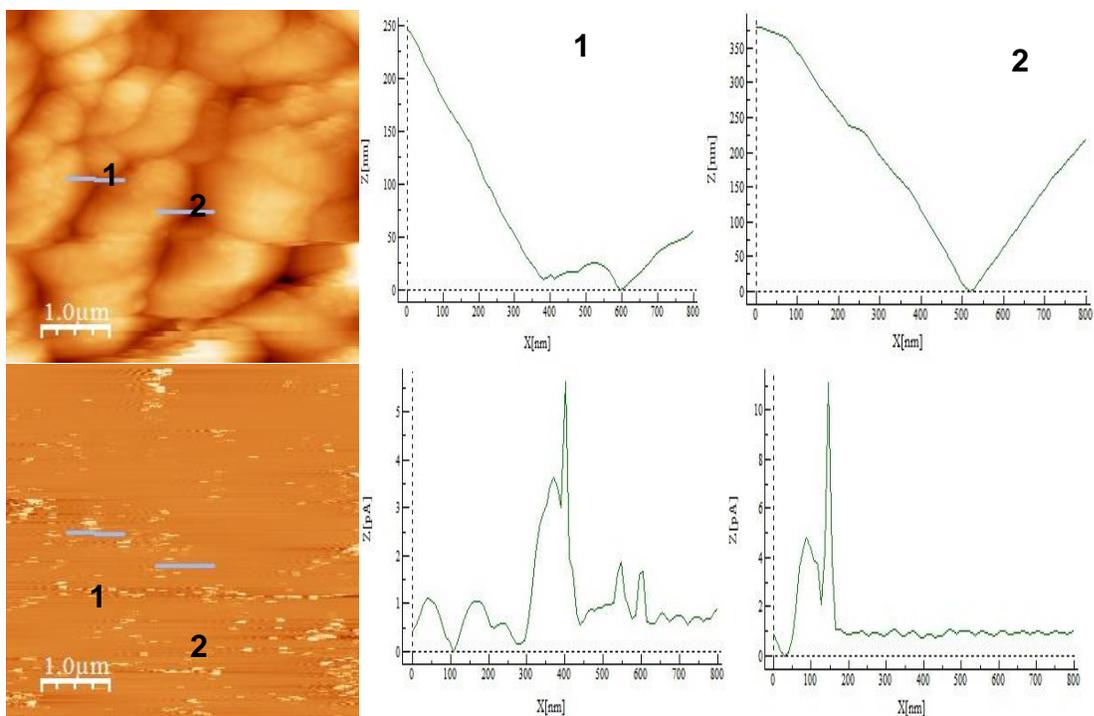


Figura 5.19. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:K a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, perfiles 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

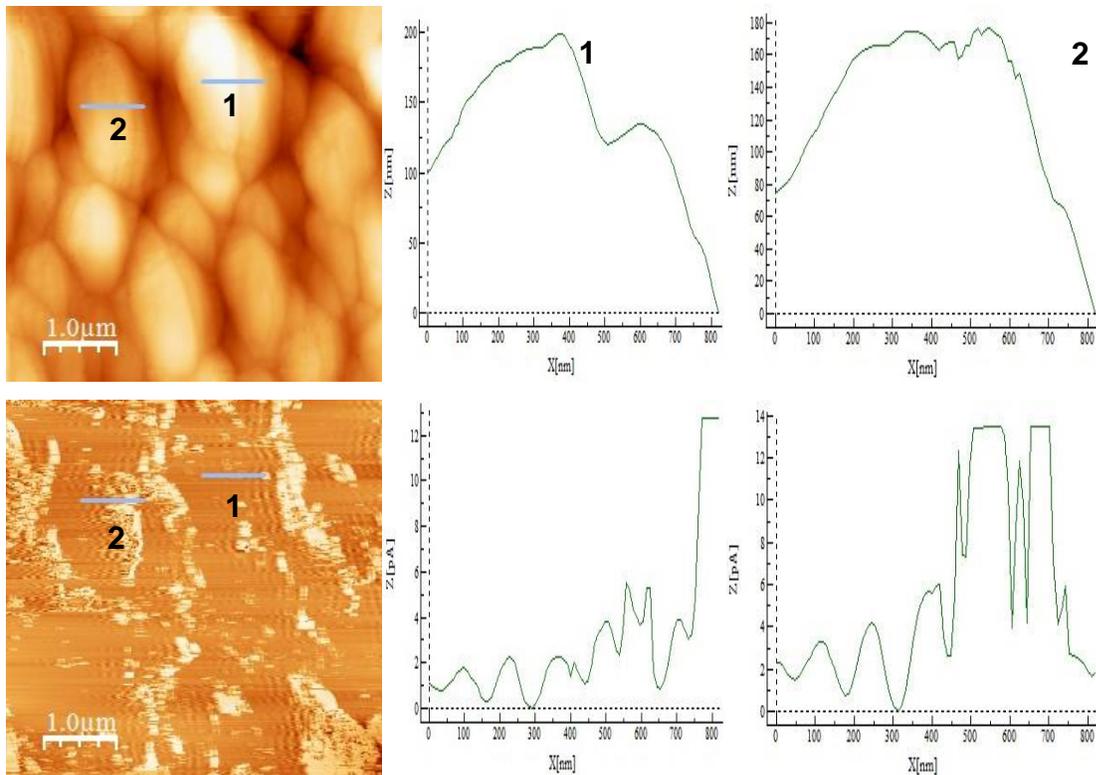


Figura 5.20. Imágenes CAFM de la muestra de CIS:Cs a) imagen topográfica y perfiles b) imagen de corriente a +100 mV, 1 y 2 tomados en el mismo sitio.

5.2.3.1. Curvas de corriente contra voltaje.

En la Figura 5.21 se presentan las curvas de corriente voltaje hechas en el CAFM de las cinco muestras de CIS. Se presentan únicamente las curvas en el primer cuadrante, del barrido de ida. Las curvas se ajustaron a la ecuación de un diodo Shockley a excepción de la muestra sin dopar, que fue ajustada a la ley de Ohm. En cada gráfico se propone el circuito equivalente de acuerdo al comportamiento observado. La muestra sin dopar (Figura 5.21a) tiene un comportamiento resistivo con una resistencia de 495 MΩ. Este comportamiento se debe posiblemente a la presencia de fases de CuSe distribuidas en el bulto y a la conectividad entre los granos observada en la imagen de corriente; la curva de la muestra dopada con litio muestra un comportamiento rectificante (Figura 5.21b) con un incremento de 3 órdenes de magnitud de la corriente con respecto a la muestra sin dopar. En la curva sin procesar se observó desplazamiento de las curvas de ida y vuelta hacia corrientes negativas y picos de corriente que sugieren por conducción por efecto

túnel²², lo que probablemente esté relacionado con la acumulación de cargas observada en las imágenes de corriente. La curva de la película dopada con sodio (Figura 5.21c) presenta un comportamiento desplazado hacia corrientes negativas por posible conducción por efecto túnel como el Li pero su respuesta no es la adecuada para una barrera metal-semiconductor por una posible baja movilidad de los portadores mayoritarios por la inhibición del crecimiento de los granos³⁶ al no incorporarse en vacancias u otros tipo sitios activos (intersticios o sustituciones). La curva de la muestra dopada con potasio (Figura 5.21d) presenta una caída en la corriente con respecto a la muestra sin dopar de alrededor de 10 veces y no muestra el característico incremento exponencial de una barrera Schottky. La curva también mostró un desplazamiento hacia potencial positivo, asociada a repulsión del K con el ion de Se⁴⁴. En la curva de la muestra dopada con Cs se observó un desplazamiento de la misma debido al capacitor que forman las cargas acumuladas observadas en las imágenes de corriente y un comportamiento rectificador.

Tabla 5.1. Factor de idealidad tomado del ajuste a la ecuación de Shockley.

Muestra	Factor de idealidad
CIS:Li	148
CIS:Na	112
CIS:K	54
CIS:Cs	27

Los ajustes realizados a las curvas con la ecuación de Shockley muestran que el factor de idealidad n (Tabla 5.1) decrece conforme aumenta el tamaño del ion dopante

²² S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 162.

³⁶ H. Stange, S. Brunken, H. Hempel, H. Rodriguez-Alvarez, N. Schäfer, D. Greiner, A. Scheu, "Effect of Na Presence During CuInSe₂ Growth on Stacking Fault Annihilation and Electronic Properties", Applied Physics Letters 107 (2015): 152103.

⁴⁴ F. Caballero-Briones, A. Palacios-Padros, O. Calzadilla, I. de P. R. Moreira, and Fausto Sanz, "Disruption of the Chemical Environment and Electronic Structure in p-Type Cu₂O Films by Alkaline Doping", J. Phys. Chem. C, 116, (13524–13535), 2012.

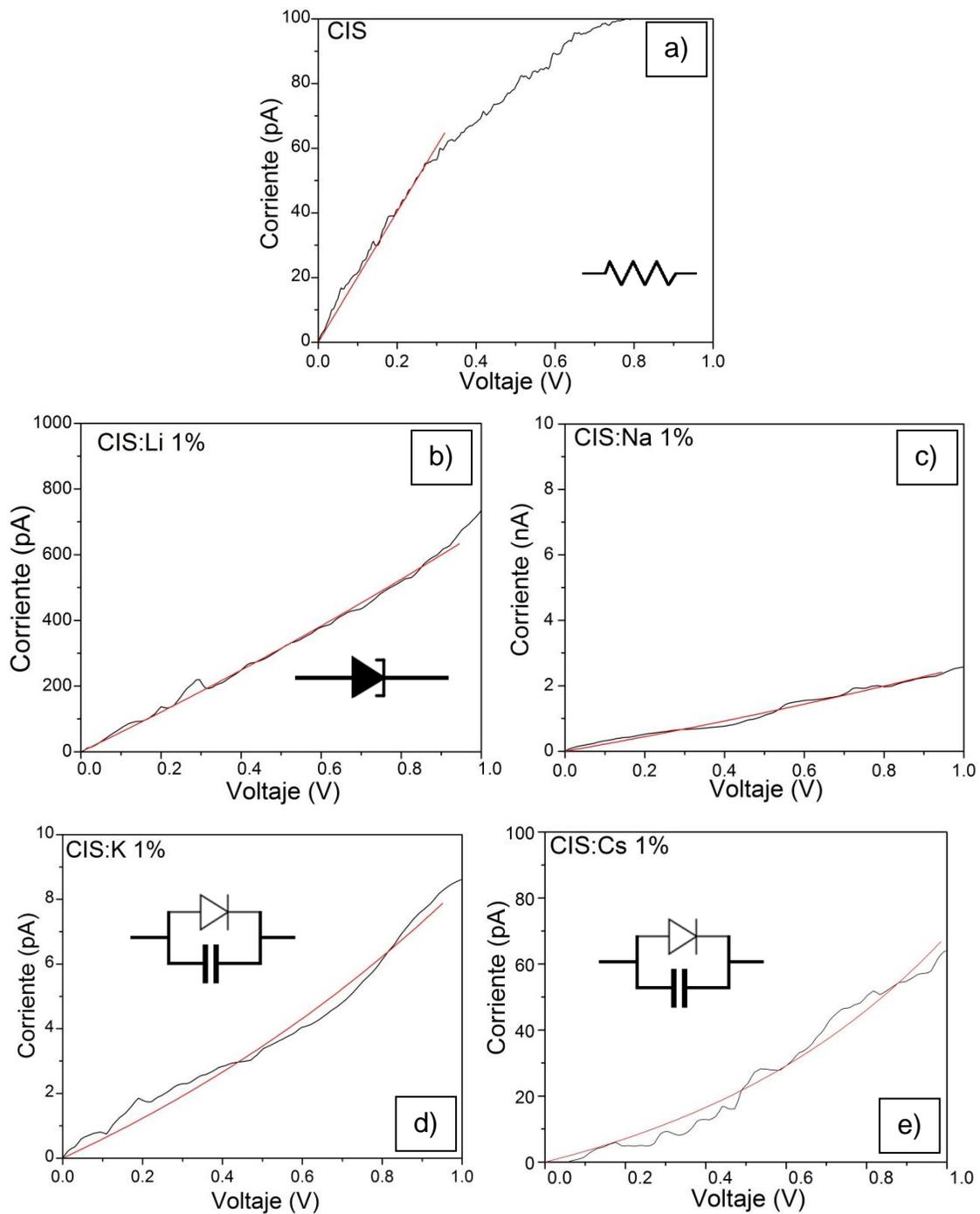


Figura 5.21. Curvas de corriente contra voltaje a las muestras de CIS dopadas al 1% ajustadas a diodo con su circuito equivalente.

5.3. Impacto de los resultados en el desempeño de una celda solar de película delgada.

Una celda solar de película delgada está conformada principalmente por 4 capas de materiales diferentes; el electrodo transparente conductor, la capa ventana, la capa activa y el contacto posterior, además de un sustrato. El estudio realizado por CAFM a los materiales de este trabajo fue pensado para estudiar a escala nanoscópica las propiedades eléctricas del óxido de zinc impurificado con aluminio como electrodo transparente y de CIS impurificado con iones alcalinos como capa activa de una celda solar. El estudio CAFM del ZnO:Al mostró un máximo del área conductora de la película al incrementarse la impurificación y evidencia de cambio de mecanismo de conducción. También se observó un incremento en el ancho de banda prohibida i.e. de la transparencia del material en la región visible. Analizando estos resultados en la dirección de construir una celda solar, la eficiencia de la celda solar podría aumentar usando una película dopada con 1% de Al por ser más conductora en toda su superficie y más transparente que una sin dopar, a mayores cantidades de dopante las películas son más transparentes pero su distribución espacial de corriente es menor.

En el caso del CIS el estudio nanoeléctrico mostró evidencia de intercalación de litio y de acumulación de Cs en el extremo, que modifican la conductividad. El dopaje con Na presentó problemas reportados en literatura atribuidos a la inhibición del crecimiento de los granos lo que causa baja movilidad, el ion K presentó una ligera acumulación de carga superficial pero con una disminución en la capacidad de conducción espacial. En el caso del Cs, la acumulación superficial de carga podría favorecer la separación de cargas por efecto fotovoltaico.

Capítulo 6.

Conclusiones y trabajos futuros.

6.1. Conclusiones.

6.1.1. Óxido de zinc dopado con aluminio.

- Se observó que el crecimiento preferencial del ZnOAl es hexagonal y que el dopante entra de forma preferente en sustitución de los iones de zinc, lo cual varía principalmente el parámetro a .
- Se encontró que la resistencia en hoja del material alcanza un mínimo con un 5% de Al añadido al baño.
- Se demostró que el ancho de banda prohibida se incrementa con el contenido añadido de aluminio.
- Se demostró que el dopaje controla la cantidad y tipo de nanoestructuras presentes en la superficie de la película así como la rugosidad.
- Comparando los mapas de corriente de la muestra sin dopar con los de la muestra dopada con 1% y sus histogramas queda comprobado el impacto del dopaje, la moda de alturas de la muestra sin dopar es 56 nm y en corrientes es de 10.32 pA con una rugosidad promedio de 16.87 nm, mientras que la muestra dopada tiene una moda de alturas de 109 nm y de corrientes en 63.32 nA con una rugosidad de 31.10 nm. Con 1% de Al la muestra es capaz de conducir hasta 6000 veces más electrones por una misma cantidad de área que sin dopar. La rugosidad podría ser reducida variando otro parámetro de síntesis (presión de arrastre, temperatura de la parrilla, entre otros) ya que se aprecia que es controlada por la cantidad de dopaje.
- Las promedios de las curvas de los barridos de potencial dejan claro la degeneración del semiconductor por el abrupto cambio en sus propiedades eléctricas; las curvas de la película no dopada tienen un comportamiento clásico que ajusta muy bien a la ecuación de un diodo, y por el comportamiento lineal de las demás películas ajustado a la ley de Ohm se confirma la degeneración.

6.1.2. Cobre-Indio-Selenio dopado con iones alcalinos.

- Se observó que a 10 minutos de electrodeposición aparece la menor cantidad de fases no deseadas del CuInSe_2 y que su crecimiento preferencial es la fase tetragonal y que el dopaje no afecta estas características de ninguna forma.
- Se observó que la morfología se ve afectada por la evolución de hidrógeno y por la adsorción de Cs.
- Se demostró que los mecanismos de conducción de las películas varían según el ion dopante. Con Li aumenta la capacidad espacial de conducción pero no distribución además de que por los barridos de potencial fue concluido que es la película con mayor cantidad de defectos, el Na inhibe el buen crecimiento del material y por ende baja sus propiedades, el K no mejora las propiedades eléctricas en si del material, aunque parece reforzar el buen crecimiento del CIS por estar acumulándose en la superficie, esto concluido de la baja en el factor de idealidad y de las alturas máximas de los granos, mientras que ion de Cs mejor la distribución espacial del flujo de corriente, del ajuste a la ecuación de Schokley se concluyó que es la película con menor cantidad de defectos, y tuvo un muy pequeño incremento en su capacidad de hacer fluir corriente, además de ser la película menos rugosa.

6.2. Trabajos futuros.

- Caracterización nanoeléctrica de todas las películas que constituyen una celda solar de película delgada por Microscopía de Fuerzas Atómicas son sensor de corriente.
- Caracterización fotonanoeléctrica de todas las películas que constituyen una celda solar de película delgada por Microscopía de Fuerzas Atómicas son sensor de corriente.

Anexos.

Productos.

- 26º Encuentro Nacional de Investigación Científica y Tecnológica del Golfo de México.
 - Caracterización de materiales por Microscopia de Fuerza Atómica con corriente, mayo de 2014, ponencia oral.
- Coloquio interno del CICATA-IPN Unidad Altamira.
 - Mediciones eléctricas con microscopio de sonda próxima, junio de 2014, poster.
- 7º Congreso Internacional de la Academia Mexicana Multidisciplinaria “Ciencia, Tecnología e Innovación en Movimiento”.
 - Fotoconductividad persistente en películas de CdS:Mg medida por CAFM, marzo de 2015, ponencia oral.
- Estancia de 3 meses en la Universitat de Barcelona y el Instituto de Bioingeniería de Cataluña, abril a junio de 2015.
- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum
 - Nanoelectrical characterization of ZnO:Al films prepared by spray pyrolysis, septiembre de 2015, ponencia oral.
 - Nanoelectric and photovoltaic characterization of CuInSe₂ films doped with active metals, septiembre de 2015, poster.
- 5ta Semana de la Ciencia, Tecnología y Cultura.
 - En camino hacia la electrónica molecular, octubre de 2015, curso.
- 9th Congress of chemical sciences, technology and innovation, Quimicuba.
 - Caracterización nanoeléctrica estructural y fotovoltaica de películas de CuInSe₂ con metales activos, octubre de 2015, poster.
- Instalación y puesta en marcha del módulo sensor de corriente en el AFM del Laboratorio de Materiales Fotovoltaicos.

Referencias.

1. Balance Nacional de Energía 2014, SENER.
2. Jonh Balfour, "Introduction to photovoltaics", editorial Jones & Bartlett Learning, Burlington (2013), 2.
3. Russell Young, "The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography", Review of Scientific Instruments 43, no. 7 (1972), 999.
4. H. Rohrer, G. Binnig, "Scanning Tunneling Microscopy", Surface Science 126 (1983), 236-44.
5. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Phys Rev Lett 56, no. 9 (Mar 3 1986), 930-33.
6. L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, K. Nakayama, "Nanostructural Conductivity and Surface-Potential Study of Low-Field-Emission Carbon Films with Conductive Scanning Probe Microscopy", Applied Physics Letters 75, no. 22 (1999), 3527.
7. Raymond Chang, "Química", editorial McGraw Hill, México (2010), 267.
8. K. V. Shalimova, "Física de los Semiconductores", editorial Mir, Moscú (1975), 87.
9. S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 17.
10. C. Kittel, "Introduction to solid state physics", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2005), 209.
11. C. Kittel, "Introduction to solid state physics", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2005), 3.
12. Manuel Fernández Barrera, "Energía Solar: electricidad fotovoltaica", editorial Vision Net, Madrid (2010), 13.
13. Antonio Luque, Steve Hedegus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", editorial John Wiley & Sons, Reino Unido (2011), 546.
14. H. R. Moutinho, R. G. Dhere, C. S. Jiang, M. M. Al-Jassim, and L. L. Kazmerski. "Electrical Properties of CdTe/Cds Solar Cells Investigated with Conductive Atomic Force Microscopy", Thin Solid Films 514, no. 1-2 (2006): 150-55.
15. F. Caballero Briones, O. Calzadilla, F. Chalé Lara, V. Rejón, J. L. Peña, "Mg-doped CdS films prepared by chemical bath deposition. Optical and electrical properties", Chalcogenide Letters 12, no. 4, (2015), 137-145.

16. V. Iglesias, Q. Wu, M. Porti, M. Nafria, G. Bersuker, and A. Cordes, "Monitoring Defects in III–V Materials: A Nanoscale Cafm Study", *Microelectronic Engineering* 147 (2015): 31-36.
17. H.R. Moutinho, R.G. Dhere, C.S. Jiang, T. Gessert, A. Duda, M. Young, W.K. Metzger, X. Li and M.M. Al-Jassim, "CROSS-SECTIONAL CONDUCTIVE ATOMIC FORCE MICROSCOPY OF CdTe/CdS SOLAR CELLS: EFFECTS OF ETCHING AND BACK-CONTACT PROCESSES", *Conference Paper*, (2006).
18. Antonio Luque, Steve Hedegus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", editorial Jonh Wiley & Sons, Reino Unido (2011), 716.
19. Jun Liu, Alexander W. Hains, Jonathan D. Servaites, Mark A. Ratner, and Tobin J. Marks, "Highly Conductive Bilayer Transparent Conducting Oxide Thin Films for Large-Area Organic Photovoltaic Cells", *Chemistry of Materials* 21, no. 21 (2009): 5258-63.
20. S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey (2007), 154.
21. David B. Williams, C. Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy", editorial Springer, New York (2009), 74.
22. S. M. Sze, "Physics of semiconductor devices", editorial John Wiley & Sons, New Jersey 2007, 162.
23. Daniel Harris, "Análisis químico cuantitativo", editorial Reverte, Barcelona (2001), 500.
24. Fredriksson Hasse, "Physics of functional materials", editorial Jonh Wiley & Sons, Inglaterra (2008), 375.
25. Marius Grundmann, "The physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications", editorial Springer, Berlin (2010), 278.
26. A. Iribarren, R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, and J. L. Peña, "Band-Tail Parameter Modeling in Semiconductor Materials", *The American Physical Society* 58, no. 4 (1998): 1907.
27. Robert L. Boylestad, "Introducción al análisis de circuitos", editorial Prentice Hall, México (2004), 59.
28. H. Assender, V. Bliznyuk, and K. Porfyrakis, "How Surface Topography Relates to Materials Properties", *Science* 297, no. 5583 (Aug 9 2002): 973-6.
29. C. Jagadish, S. Pearton, "Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures", editorial Elsevier, Amsterdam (2006), 1.
30. K. Elmer, A. Klein, B. Rench, "Transparent Conductive Zinc Oxide", editorial Springer, Berlin (2008), 274.
31. Stuart J. Irvine, "Materials Challenges: Inorganic photovoltaic solar energy", editorial The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2015), 94.
32. K. Elmer, A. Klein, B. Rench, "Transparent Conductive Zinc Oxide", editorial Springer, Berlin (2008), 9.
33. I. Konovalov, "Material Requirements for Cis Solar Cells", *Thin Solid Films* 451-452 (2004): 413-19.
34. Robert W. Birkmire, Erten Eser, "Polycrystalline Thin Film Solar Cells", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 27(1997) 625-653.

35. Ming-Zhe Xue, and Zheng-Wen Fu, "Electrochemical Reactivity Mechanism of CuInSe₂ with Lithium", *Thin Solid Films* 516, no. 23 (2008): 8386-92.
36. H. Stange, S. Brunken, H. Hempel, H. Rodriguez-Alvarez, N. Schäfer, D. Greiner, A. Scheu, "Effect of Na Presence during CuInSe₂ Growth on Stacking Fault Annihilation and Electronic Properties", *Applied Physics Letters* 107, no. 15 (2015), 152103.
37. A.C. Rastogi, K.S. Balakrishnan, R.K. Sharma, Kiran Jain, "Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn metal layers for the formation of semiconducting CuInSe₂ films", *Thin Solid Films*, 357(1999), 179-188.
38. L.E. Arvizu-Rodríguez, A. Palacios-Adrós, F. Chalé-Lara, J.L. Fernández-Muñoz, I. Díez-Pérez, F. Sanz, F.J Espinosa-Faller, Jiménez-Sandoval and F. Caballero-Briones, "Phase and Surface Modification by Electrochemical Post Deposition Treatments in Ultrasonic-Assisted CuInSe₂/Cu Electrodeposited Films", *Chalcogenide Letters* 12, no. 10 (2015): 537-45.
39. Katsuri Lal Chopra, Suhit Ranjan Das, "Thin Films Solar Cells", editorial Plenum Press, New York (1983), 211.
40. C. M. Lampkin, "Aerodynamics of Nozzles Used in Spray Pyrolysis", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 4, (405-416), 1979.
41. Albert C. Aragonès, A. Palacios-Adrós, F. Caballero-Briones, Fausto Sanz, "Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages", *Electrochimica Acta* 109, (117–124), 2013.
42. B. D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", editorial Addison-Wesley Publishing Company, Estados unidos (1978), 82.
43. C. Kittel, "Introduction to solid state physics", editorial Jonh Wiley & Sons, New Jersey (2005), 25.
44. F. Caballero-Briones, A. Palacios-Adrós, O. Calzadilla, I. de P. R. Moreira, and Fausto Sanz, "Disruption of the Chemical Environment and Electronic Structure in p-Type Cu₂O Films by Alkaline Doping", *J. Phys. Chem. C*, 116, (13524–13535), 2012.
45. Samuel San Juan Hernández, "Preparación y caracterización de películas delgadas de ZnO y ZnO:Al por la técnica de rocío pirolítico para su aplicación en celdas solares", tesis de maestría, 2014.
46. Liliana Elizabeth Arvizu Rodríguez, "Estudio del efecto de la variación del baño electrolítico y de postratamientos electroquímicos en la estructura y composición de películas electrodepositadas de Cu-In-Se", tesis de maestría, 2014.
47. I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, "WSxM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology", *Rev Sci Instrum* 78, no. 1 (Jan 2007): 013705.
48. David Pluchon, Nolwenn Huby, Véronique Vié, Pascal Panizza, and Bruno Bêche. "Afm Analysis on Polymer Optical Micro-Resonators:

- Investigation on Quality Factor Origin", *Optics and Photonics Journal* 03, no. 04 (2013): 291-95.
49. Abdellah Henni, Abdallah Merrouche, Laid Telli, and Amina Karar, "Studies on the Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Al-Doped ZnO Nanorods Prepared by Electrochemical Deposition", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 763 (2016): 149-54.
 50. K. Ogata, K. Koike, S. Sasa, M. Inoue, and M. Yano, "Fabrication of ZnO Nanorods on O-Polar ZnO Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy and Electrical Characterization Using Conductive Atomic Force Microscopy", *Semiconductor Science and Technology* 24, no. 1 (2009): 015006.
 51. Janotti Anderson, Chris G. Van de Walle, "Fundamentals of Zinc Oxide as a Semiconductor" *Reports on Progress in Physics* 72, no. 12 (2009): 126501.
 52. Hélène Serier, Manuel Gaudon, Michel Ménétrier, "Al-Doped ZnO Powdered Materials: Al Solubility Limit and Ir Absorption Properties", *Solid State Sciences* 11, no. 7 (2009): 1192-97.
 53. A. D. Acharya, Bhawna Sarwan, Richa Panda, S. B. Shrivastava, and V. Ganesan, "Tuning of Tco Properties of ZnO by Silver Addition", *Superlattices and Microstructures* 67 (2014): 97-109.
 54. Yidong Zhang, "Study of Schottky Contact between Au and NiO Nanowire by Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM): The Case of Surface States", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 69 (2015): 109-14.
 55. J. C. Moore, S. M. Kenny, C. S. Baird, H. Morkoç, and A. A. Baski, "Electronic Behavior of the Zn- and O-Polar ZnO Surfaces Studied Using Conductive Atomic Force Microscopy", *Journal of Applied Physics* 105, no. 11 (2009): 116102.
 56. R. Notoya, "Kinetic studies of electron transfer step of hydrogen evolution reaction on platinum in aqueous cesium hydroxide, *J. Res. Inst. Catalysis* 9, (1970): 17- 28.
 57. Peter T. Erslev, Jin Woo Lee, William N. Shafarman, and J. David Cohen, "The Influence of Na on Metastable Defect Kinetics in CIGS Materials", *Thin Solid Films* 517, no. 7 (2009): 2277-81.