



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - SOLAR FOTOVOLTAICA

PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE SELENUROS DE
ESTAÑO PREPARADAS POR PROCESOS FISICOQUÍMICOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.C. DALIA MARTÍNEZ ESCOBAR

DIRECTOR DE TESIS:
DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ IER - UNAM

COMITÉ TUTORAL:
DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA, IER - UNAM
DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHA PANKAJAKSHY, IER - UNAM
DR. JUAN CARLOS ALONSO HUITRÓN IIM - UNAM
DRA. ALICIA OLIVER GUTIÉRREZ IF - UNAM

TEMIXCO, MORELOS, MAYO DE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma

Secretario: Dr. Aarón Sánchez Juárez

Vocal: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

1er. Suplente: Karunakaran Nair Padmanabha Pankajakshy

2do. Suplente: Alicia Oliver Gutiérrez

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables. Temixco,
Morelos. Mex.

TUTOR DE TESIS
Dr. Aarón Sánchez Juárez

FIRMA

DEDICATORIA

A mi familia por ser el motor de mi vida, especialmente a dos mujeres que han sido un gran ejemplo de perseverancia y amor incondicional:

A mi madre: TERESA ESCOBAR GERÓNIMO

Y a mi hermana: LUCI MARTINEZ ESCOBAR

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas las personas que han colaborado para la realización de este trabajo, especialmente a mi asesor el Dr. Aarón Sánchez Juárez. Muchas gracias por el tiempo invertido, por la paciencia demostrada y por todas las enseñanzas, observaciones e ideas que hicieron posible alcanzar los objetivos planteados.

Un especial agradecimiento a mi comité tutorial: la Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma, al Dr. Karunakaran Nair Padmanabha Pankajakshy, a la Dra. Alicia Oliver Gutiérrez y al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón por todas las sugerencias y aportaciones realizadas a este trabajo de tesis.

A los técnicos académicos: M.C. José Campos Álvarez, M.C. María Luisa Ramón García, Ing. Oscar Gómez Daza, M.I. José Ortega Cruz, M.C. Patricia Altuzar Coello; gracias por su ayuda en las caracterizaciones eléctricas, ópticas y estructurales de mis muestras elaboradas y por las sugerencias dadas.

A la secretaría técnica y al taller mecánico de esta Institución, muchas gracias por la ayuda y el tiempo invertido en los trabajos de ensamble y puesta en marcha del laboratorio de plasma; especialmente al Arq. Francisco Rojas M, al Ing. Ricardo Domínguez Cuevas, al Ing. Jaime Villalobos, Gregorio, Arturo y Esteban.

Al personal de la biblioteca del IER-UNAM: Lic. Fernando García Pérez y Carlos Ramírez Vázquez, gracias por su valiosa ayuda en la búsqueda de información bibliográfica.

A la coordinación de docencia del IER UNAM por su apoyo y guía en todos los trámites realizados como estudiante de doctorado especialmente al Dr. Mariano López de Haro, Dr. Edgar Santoyo Gutiérrez, Dr. Ignacio Torres Alvarado (qepd) y a la Lic. Cristina Brito Bahena.

A mis compañeros y amigos del IER muchas gracias por todo el tiempo compartido que hicieron de esta nueva etapa, una experiencia enriquecedora no sólo académicamente: a la M.I. Rocío Santos Magdaleno, M.I. Ana Rosa García Angelmo, M.I. Christian Colín (qepd) M.I. Amilcar Fuentes Toledo, M.C. Jorge Narro, Dra. Manuela Calixto.

Un agradecimiento muy especial al CONACYT por la beca No.174553 otorgada para realizar mis estudios de doctorado. Al PAPIIT con el proyecto No. 113409-3 por el apoyo para la asistencia a un congreso internacional. Al proyecto de LIFYCS por los equipos utilizados en las caracterizaciones de las películas delgadas. Al proyecto FORDECYT No. 190603 y al Dr. Octavio García Valladares por el apoyo otorgado en la parte final de este trabajo.

A la Sra. Azucena Pérez Paredes muchas gracias por el apoyo brindado y sus valiosos consejos en esta etapa.

A Pedro Andrés Sánchez Pérez muchas gracias por su tiempo y ayuda en el diseño de este documento de tesis y especialmente por compartir conmigo momentos invaluable.

Son muchas las personas que de manera directa o indirecta contribuyeron a esta etapa de mi formación profesional con sus consejos, compañía, amistad y apoyo incondicional en los momentos más difíciles de esta trayectoria, a todas ellas ¡MUCHAS GRACIAS!

Resumen

La fabricación de materiales en forma de película delgada para aplicaciones en tecnología solar representan una alternativa a la tecnología del silicio policristalino, puesto que se necesita una menor cantidad de material para fabricar celdas solares. Como consecuencia los costos de fabricación también disminuyen. Por esta razón, varios grupos de investigación han orientado sus líneas de trabajo hacia el desarrollo de nuevos materiales que permitan fabricar estructuras fotovoltaicas con técnicas de elaboración más sencillas.

El presente trabajo de tesis se abordó con el objetivo principal de sintetizar materiales semiconductores basados en el sistema Sn-Se utilizando la técnica de Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma (PECVD por sus siglas en inglés) y Rocío Pirofítico. Con las dos técnicas de depósito mencionadas se pueden sintetizar una variedad de materiales, como semiconductores, metales y aislantes; además son técnicas escalables a nivel industrial. Estas y otras ventajas fueron parte de las consideraciones que se tomaron en cuenta al elegir las técnicas para el depósito de las películas delgadas de Sn-Se.

Con la técnica de PECVD se obtuvo el compuesto SnSe_2 utilizando como materiales precursores el SnCl_4 y el H_2Se en una cámara de plasma con sistema capacitivo de geometría radial. Primero se determinaron las condiciones óptimas de potencia y presión que permitieron sustentar un plasma para cada uno de los precursores y para la mezcla de ambos. De esta manera se encontró que a una presión de 100 mTorr y en un intervalo de potencias de RF de 10 a 40 W, se puede iniciar la disociación de los compuestos precursores para favorecer las reacciones químicas que permiten formar el SnSe_2 en forma de película delgada.

El SnSe_2 se elaboró con una presión de trabajo de 300 mTorr, una potencia de plasma de 40 W, a temperaturas de depósito de 200 °C y un flujo de gases de 50 sccm para el caso del SnCl_4 y 20 sccm para el hidrógeno. El SnSe_2 obtenido presenta una estructura poli cristalina hexagonal con una brecha de energía de 1.78 eV y conductividades eléctricas tipo-n del orden de $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Las características del material obtenido dependen fuertemente de los parámetros de depósito, principalmente de la temperatura del sustrato y de la potencia del plasma.

Con la técnica de rocío pirolítico se obtuvieron compuestos de SnSe y SnSe_2 utilizando N,N dimetil selenourea y SnCl_2 como materiales precursores. En un rango de temperaturas de sustrato de 275 °C hasta 325 °C se

obtiene principalmente SnSe₂ en su forma cristalina hexagonal, a un flujo de solución de 5 ml/min y una razón molar de Sn:Se = 1:1. Aumentando el flujo de la solución a 8 ml/min, se produjo una mezcla de SnSe₂/SnSe. Las muestras obtenidas bajo estas últimas condiciones se expusieron a un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno a diferentes temperaturas. El resultado fue una recristalización notable de la fase SnSe ortorrómbica.

Con la caracterización de los materiales obtenidos se identificó que el SnSe₂ tiene una brecha de energía de 1.48 eV y una conductividad tipo-n con valores entre $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $10 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. El SnSe obtenido con el tratamiento térmico presenta una brecha de energía de 0.85 eV, una conductividad tipo-p de $10 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Con la técnica de PECVD únicamente se obtuvo un compuesto: el SnSe₂ y con la técnica de rocío pirolítico se sintetizaron dos compuestos a partir de los mismos precursores, el SnSe y el SnSe₂. Los parámetros que mas influyen en las técnicas de depósito son: la temperatura del sustrato, la presión del proceso, la tasa de flujo de los precursores y gases de arraste, y para el caso de PECVD la potencia del plasma. Ajustando estos parámetros se obtuvieron películas delgadas con propiedades optoelectónicas convenientes para emplearse en el desarrollo de estructuras fotovoltaicas.

Abstract

The production of materials in thin film form for applications in solar technology, represents an alternative to polycrystalline silicon technology, since it requires a smaller amount of material to manufacture solar cells. As a consequence manufacturing costs are also reduced. This decrease in cost is why several groups have focused their lines of work towards the development of new materials to produce photovoltaic structures with simpler preparation techniques.

The main objective of this work was to synthesize semiconductor materials based on Sn-Se system by using the techniques Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and spray pyrolysis. With both the techniques it is possible to synthesize a variety of materials such as semiconductors, metals and insulator; also they are industrially scalable techniques. This and other advantages are part of the considerations given in selecting the techniques for the deposition of thin films of Sn-Se.

With PECVD technique, SnSe₂ thin film was obtained using as precursors SnCl₄ and H₂Se in a plasma chamber with a radial geometry capacitive system. First, optimal power conditions were determined to maintain the plasma for every precursor and for the mixture of both. In this way, it was found that under a pressure of 100 mTorr and a power range of 10 to 40 W, the dissociation of precursor compound can initiate to facilitate the chemical reactions that allow the formation of SnSe₂ in thin film form.

The SnSe₂ thin film was obtained with a pressure of 300 mTorr, a plasma power of 40 W, deposition temperature 200 °C and a gas flow rate of 50 sccm for SnCl₄ and 20 sccm for hydrogen. SnSe₂ obtained has a polycrystalline hexagonal structure with an energy gap of 1.78 eV and a n-type electrical conductivity of the order of 10⁻³ (Ω cm)⁻¹. Characteristics of the material obtained are highly dependent on deposition parameters, mainly the substrate temperature and plasma power.

In Spray pyrolysis SnSe and SnSe₂ thin film were obtained using as precursor N,N dimethyl selenourea and SnCl₂. In a substrate temperature of 275 °C to 325 °C the material obtained is mainly SnSe₂ in its hexagonal crystalline form. By increasing the flow to 8 ml/min, a thin film consisting of a mixture of SnSe₂/SnSe was obtained. Samples obtained by this process were exposed to a thermal treatment under a hydrogen atmosphere at different temperatures. The result was a notable recrystallization of SnSe orthorhombic phase.

Through the characterization of the materials it was determined that

SnSe₂ has an energy gap of 1.48 eV and a n-type conductivity, from 10^{-3} (Ω cm)⁻¹ to 10 (Ω cm)⁻¹. SnSe obtained through thermal treatment presents an energy gap of 0.85 eV, and p-type conductivity of 10 (Ω cm)⁻¹.

With PECVD technique only SnSe₂ was obtained and with spray pyrolysis two compounds were obtained from the same precursors: SnSe and SnSe₂. The parameters which most influenced the deposition techniques are: substrate temperature, process pressure, precursor flow rate, carrier gases and the plasma power for PECVD. Adjusting these parameters thin films with optoelectronic properties suitable for the development of photovoltaic structures were obtained.

Introducción

La energía obtenida a través de la conversión fotovoltaica ha encontrado una variedad de aplicaciones y ha demostrado tener un gran potencial para sustituir, en mediano plazo, a los combustibles fósiles utilizados actualmente como la fuente principal de abastecimiento energético, con la ventaja de reducir considerablemente la contaminación al medio ambiente.

El crecimiento del mercado mundial para los sistemas fotovoltaicos en aplicaciones que incluyen bombeo de agua, radio telefonía y educación básica por TV en zonas rurales, iluminación y respaldo en casas habitación, etc; ha sido en promedio mayor al 20 % anual en los últimos años. Este es un ritmo de crecimiento muy importante y se espera que en las próximas décadas siga creciendo aún mas.

Sin embargo para mantener este ritmo o aumentar la velocidad de crecimiento de esta fuente alterna de energía en los siguientes años, es preciso reducir los costos de fabricación de las celdas solares y por lo tanto de los módulos fotovoltaicos. Esta meta se puede lograr mejorando la relación eficiencia/costo de las celdas solares con las que se fabrican los módulos fotovoltaicos; para esto, existen diversas estrategias. Por ejemplo, buscar nuevos materiales alternativos que permitan desarrollar celdas solares con eficiencias de conversión comparables a la del silicio (mono y policristalino) que es el material más utilizado actualmente para la fabricación de celdas solares [1].

Lo anterior ha despertado el interés a establecer diversas líneas de investigación dedicadas a sintetizar materiales alternativos en forma de película delgada para su incorporación en celdas solares. En el IER-UNAM, existen grupos de investigación que se han dedicado a la síntesis de estos materiales basándose en técnicas de elaboración simples y económicas entre las cuales destacan: el baño químico, electrodeposición, evaporación térmica, depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD) y rocío pirolítico.

Entre los materiales alternativos considerados como candidatos para elaborar una celda solar se encuentran los llamados calcogenuros de metal, que se distinguen por su estructura cristalina en forma de capas. Estos materiales son de particular interés para la industria fotovoltaica debido a que sus propiedades optoelectrónicas los sitúan como candidatos para la elaboración de absorbedores o ventanas en la estructura de una celda solar; además de que sus elementos constituyentes se encuentran de manera abundante en la naturaleza. El grupo de investigación de Materiales Solares del IER-UNAM, se ha destacado por su participación en la síntesis de calcogenuros de me-

tal para aplicaciones fotovoltaicas como: SnS, SnS₂, CdTe, CdS, InS, In₂S₃, Ag₂S, entre otros materiales sintetizados por las técnicas mencionadas.

Tomando en cuenta las propiedades atractivas de los calcogenuros de metal y considerando que se pueden depositar con técnicas sencillas, se propuso la elaboración de la presente tesis doctoral: “PELÍCULAS DELGADAS DE SELENUROS DE ESTAÑO PREPARADAS POR PROCESO FISICOQUÍMICOS”. Para cumplir con el objetivo planteado, se establecieron una serie de objetivos particulares los cuales se cubrieron en su totalidad:

- a) Caracterizar los sistemas de depósito fisicoquímico: PECVD y rocío pirolítico.
- b) Elaborar películas delgadas a partir de los precursores elegidos para cada una de las técnicas.
- c) Identificar la relación que existe entre la propiedades estructurales del material y los parámetros de depósito.
- d) Optimizar los parámetros de depósito.
- c) Analizar las propiedades optoelectrónicas de las películas delgadas obtenidas.
- e) Evaluar las propiedades del material obtenido para su posible aplicación fotovoltaica.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, se presentan en esta tesis con la siguiente estructura:

En el Capítulo 1 se presentan los aspectos teóricos relacionados con los conceptos básicos de los materiales semiconductores, una descripción de las principales propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de mayor interés para los semiconductores con perspectiva de aplicación fotovoltaica. Se expone también una revisión general de los principales métodos de obtención de las películas delgadas de selenuros de estaño y la manera en que cada técnica de depósito influye en las características del material depositado.

En el Capítulo 2 se describen extensamente las técnicas de depósito de Rocío Pirolítico y PECVD y los parámetros de depósito que influyen directamente en la calidad de las películas obtenidas. Se describen también, las técnicas de caracterización aplicadas a las películas delgadas de selenuros de

estaño con el objeto de determinar si el material obtenido cumple con las características adecuadas para integrarlo en una estructura fotovoltaica.

En el Capítulo 3 se presentan y analizan los resultados experimentales de las películas delgadas de selenuros de estaño obtenidas con la técnica de PECVD. A partir de las reacciones químicas establecidas, se describe la preparación de los compuestos utilizados como precursores para la obtención de selenuros de estaño. Se estudia el establecimiento del plasma en la cámara de reacción a partir de los gases precursores y se definen las zonas de baja y alta presión para los gases individuales y la mezcla de ellos. A través de las caracterizaciones de los materiales obtenidos, se establece la relación que existe entre cada uno de los parámetros de depósito y la formación de las películas delgadas.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados experimentales obtenidos al depositar películas delgadas utilizando la técnica de Rocío Piroclítico. Se detalla la preparación de los compuestos precursores, se establecen los parámetros de depósito y se discute la manera en que cada parámetro influye en las características del material depositado. Con las caracterizaciones realizadas a los selenuros de estaño, se identifican los parámetros óptimos para la obtención de películas delgadas de SnSe y SnSe₂ con las propiedades optoelectrónicas apropiadas para integrarlo como un material absorbedor o ventana en una celda solar.

Finalmente se plantean las conclusiones generales derivadas de los resultados obtenidos en el presente trabajo y algunas sugerencias de trabajo a futuro para darle seguimiento a este trabajo de investigación.

Contenido

1. Conceptos básicos y propiedades físicas de los semiconductores	1
1.1. Introducción	1
1.2. Clasificación eléctrica de los materiales	2
1.3. El concepto de Bandas de Energía	4
1.4. Concentración de portadores de carga	7
1.4.1. Concepto de Semiconductor intrínseco y semiconductor extrínseco	7
1.4.2. Concentración de portadores en semiconductores intrínsecos	8
1.4.3. Semiconductor no degenerado	10
1.5. Propiedades eléctricas	11
1.5.1. Corriente de deriva	12
1.5.2. Corriente de difusión	13
1.5.3. Ecuaciones de densidad de corriente	14
1.5.4. Semiconductores policristalinos	15
1.5.5. Energías de activación de impurezas	15
1.6. Propiedades ópticas de los semiconductores	16
1.6.1. Coeficiente de absorción óptica	17
1.6.2. Reflexión óptica	17
1.6.3. Transmisión óptica en el visible	18
1.6.4. Procesos de absorción	20
1.7. Características estructurales y optoelectrónicas de los selenuros de estaño	20
1.7.1. Procesos de elaboración	24
1.7.2. Propiedades ópticas del sistema Sn-Se	30
1.7.3. Propiedades eléctricas	32

1.8. Conclusiones	35
2. Marco Experimental	37
2.1. Introducción	37
2.2. La técnica de PECVD	37
2.2.1. El concepto de plasma	38
2.2.2. Descripción de la técnica	40
2.2.3. Procesos entre especies del plasma	46
2.2.4. Cinética del crecimiento	47
2.3. El Sistema de Rocío Pirolítico	49
2.3.1. El proceso de pulverización	51
2.3.2. Cinética del crecimiento	52
2.3.3. Variables experimentales	53
2.4. Técnicas de caracterización de materiales semiconductores	55
2.4.1. Caracterización estructural y de composición	55
2.4.2. Caracterización Óptica	56
2.4.3. Caracterización Eléctrica	57
3. Películas Delgadas de Selenuros de Estaño Elaboradas por PECVD	62
3.1. Introducción	62
3.2. Establecimiento del Plasma	63
3.3. Preparación de los compuestos precursores	64
3.3.1. Parámetros de depósito	66
3.3.2. Metodologías de depósito	67
3.4. Caracterización de los Selenuros de Estaño	73
3.4.1. Identificación del compuesto	73
3.4.2. Propiedades ópticas de los selenuros de estaño depositados con PECVD	80
3.4.3. Propiedades eléctricas de los selenuros de estaño	82
3.5. Conclusiones	85
4. Películas Delgadas de Selenuros de Estaño Elaboradas por Rocío Pirolítico	86
4.1. Introducción	86
4.2. Preparación de las soluciones de partida y variables experimentales	86
4.2.1. Reactivos	87

4.2.2.	Substratos	87
4.2.3.	Ajuste de las Variables Experimentales	88
4.3.	Películas delgadas de selenuros de estaño depositadas con una razón molar de Sn:Se 1:1	90
4.3.1.	Análisis estructural	90
4.3.2.	Propiedades ópticas	98
4.3.3.	Propiedades eléctricas de los selenuros de estaño	102
4.4.	Películas delgadas de selenuros de estaño depositadas con una razón molar de Sn:Se 2:1	105
4.4.1.	Análisis estructural	105
4.4.2.	Propiedades ópticas	112
4.4.3.	Propiedades eléctricas	114
4.5.	Análisis del comportamiento fotovoltaico del SnSe y SnSe ₂	116
4.5.1.	Evaluación del nivel de Fermi	116
4.5.2.	Afinidad electrónica, electronegatividad y diagramas de banda	117
4.5.3.	Evaluación de la densidad de corriente J_L y eficiencia óptica	119
4.5.4.	Estructura propuesta para una celda solar	120
4.6.	Conclusiones	121

5. Conclusiones Generales 123

Nomenclatura

α	Coefficiente de absorción
β	Coefficiente de temperatura de la resistividad
κ	Coefficiente de extinción
λ	Longitud de onda
\mathcal{E}	Campo eléctrico
μ	Movilidad eléctrica
μ_H	Movilidad Hall
μ_n	Movilidad de huecos
μ_p	Movilidad de electrones
μ_r	Permeabilidad magnética
ρ	Resistividad
ρ_0	Resistividad a 273 K
σ	Conductividad
σ_0	Conductividad a 273 K
σ_n	Conductividad debida a electrones
σ_p	Conductividad debida a huecos
ε_0	Permitividad en el vacío

ε_r	Permitividad relativa
\vec{B}	Campo magnético
\vec{F}	Fuerza de Lorentz
\vec{k}	Vector de onda
d	Espesor del material
D_n	Coefficiente de difusión de electrones
D_p	Coefficiente de difusión de huecos
E	Nivel de energía
E_a	Energía de activación de las impurezas
E_c	Nivel de energía en el borde inferior de la banda de conducción
E_{Fi}	Energía de Fermi de un semiconductor intrínseco
E_{Fn}	Energía de Fermi de un semiconductor tipo-n
E_{Fp}	Energía de Fermi de un semiconductor tipo-p
E_F	Energía de Fermi
E_H	Energía del átomo de hidrógeno
E_v	Nivel de energía en el borde superior de la banda de valencia
F_E	Función de distribución de Fermi Dirac
h	constante de Planck
I	Intensidad
J	Densidad de corriente eléctrica
J_n	Densidad de corriente eléctrica por contribución de electrones
J_p	Densidad de corriente eléctrica por contribución de huecos
k_B	Constante de Boltzmann

m_0	Masa del electrón
m_n	Masa efectiva del electrón
m_p	Masa efectiva de huecos
N	Número de átomos
n	Concentración de electrones
n^*	Índice de refracción complejo
N_A	Densidad de impurezas aceptoras
N_c	Densidad de estados en la banda de conducción
N_D	Densidad de impurezas donadoras
n_i	Densidad de portadores intrínsecos
N_v	Densidad de estados en la banda de valencia
p	Concentración de huecos
q	Carga del electrón
r	Factor Hall
T	Temperatura
T_c	Temperatura de control
T_s	Temperatura del sustrato
T_t	Temperatura de tratamiento térmico
v	Velocidad de deriva del electrón
V_H	Voltaje Hall
I	Intensidad de corriente eléctrica
n	Número cuántico principal
p	Momento lineal del electrón

R Reflectancia
T Transmitancia

Lista de Figuras

1.1. Rango de conductividades y resistividades eléctricas para diferentes materiales: aislantes, semiconductores y conductores.	3
1.2. Representación de la estructura de bandas parabólicas en un semiconductor.	6
1.3. Representación gráfica de la estructura de bandas planas en los materiales a) aislante, b) semiconductor y c) metal.	6
1.4. Dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura de un semiconductor.	16
1.5. Diagrama de Fases para el sistema Sn-Se.	22
1.6. Estructura cristalina del SnSe (www.webelements.com/compounds/tin/tin_selenide).	23
1.7. Estructura cristalina del SnSe ₂ (www.webelements.com/compounds/tin/tin_selenide).	24
2.1. Diagrama del sistema de inyección de gases para el PECVD	43
2.2. Sistema global del PECVD	45
2.3. Diagrama esquemático de reacciones químicas en un plasma	48
2.4. Diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico	50
2.5. El procesos de pulverización de la solución y formación de gotas en un sistema de rocío pirolítico neumático.	51
2.6. Procesos de depósito de acuerdo al tamaño de gotas	52
2.7. Diagrama de conexiones para determinar la resistividad de un material con la técnica de Van der Pauw	58
2.8. Efecto Hall	59
3.1. Gráficas de presión vs potencia del generador de RF para los gases precursores: H ₂ , SnCl ₄ y una mezcla de ambos, a un flujo constante de 50 sccm.	63

3.2.	Subsistema para calentar el hidrógeno con cintas térmicas y sublimar selenio con una fuente de corriente.	68
3.3.	Difractogramas obtenidos en el depósito de la mezcla de Selenio con ZnSO ₄ , TEA y TA sobre un sustrato con estaño a 10 W de potencia de RF y una temperatura de sustrato de 200 °C.	71
3.4.	Difractogramas de los selenuros de estaño obtenidos a diferentes temperaturas de sustrato y una potencia de RF de 40 W.	75
3.5.	Difractogramas de las películas delgadas de selenuros de estaño depositadas a 200 °C y diferentes potencias de RF.	78
3.6.	Espectros de transmitancia y reflectancia de los selenuros de estaño depositados a 200 °C y a una potencia de 40 W.	80
3.7.	a) Coeficiente de absorción óptica del SnSe ₂ depositado a 200 °C y 40 W de potencia de RF, b) brecha de energía del SnSe ₂	81
3.8.	Conductividad y densidad de portadores del SnSe ₂ depositados a diferentes temperaturas de sustrato y 40 W de potencia de RF.	83
3.9.	Efecto de la potencia del plasma en las conductividades y densidad de portadores del SnSe ₂ depositado a 200 °C.	84
4.1.	Patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas a diferentes Tc y un flujo de solución de 5 ml/min	91
4.2.	Patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas a diferentes Tc y un flujo de solución de 8 ml/min	94
4.3.	Efectos de los tratamientos térmicos en las muestras depositadas a 8 ml/min	97
4.4.	Transmitancia y reflectancia de los selenuros de estaño depositados a 300 °C, con una tasa de flujo a) de 5 ml/min b) 8 ml/min.	98
4.5.	Coeficientes de absorción para las películas delgadas depositadas a 300 °C con diferente tasa de flujo de solución.	99
4.6.	Brecha de energía para el SnSe ₂ depositado a una temperatura de 300°C y un flujo de solución de 5 ml/min.	100
4.7.	Brecha de energía para las muestras depositadas a 300 °C a) antes del tratamiento térmico (película delgada con una mezcla de los compuestos SnSe/SnSe ₂ y b) después del tratamiento térmico (película delgada con predominación del SnSe).	101

4.8. Patrones de difracción de rayos X de las muestras depositadas a diferentes Tc con un flujo de solución de 8 ml/min.	107
4.9. Patrones de difracción de rayos X de los selenuros de estaño obtenidos con una razón molar SnSe = 2:1 depositados a Tc = 350 °C, 8 ml/min y con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.	109
4.10. Micrografías en AFM de las películas de selenuros de estaño, depositadas a una razón molar de Sn:Se = 2:1 y a una tasa de flujo de solución de 8 ml/min. a) Sin tratamiento térmico, b, c) y d) muestras tratadas térmicamente en una atmósfera de hidrógeno a 100 °C, 200 °C y 300 °C respectivamente.	110
4.11. Composición atómica de las películas delgadas de SnSe depositadas a una Tc = 350 °C y 8 ml/min de solución; sin tratamiento térmico y a diferentes temperaturas de horneado.	111
4.12. Reflectancia y transmitancia de los selenuros de estaño depositados a 350 °C, 8 ml/min; antes y después del tratamiento térmico $T_T = 250^\circ\text{C}$	112
4.13. Efecto de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en la brecha de energía de las películas depositadas.	113
4.14. Efectos de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas sobre la conductividad (izquierda) y densidad de portadores (derecha).	115
4.15. Comportamiento del Ln de la corriente como función de la temperatura para el SnSe y el SnSe ₂	116
4.16. Diagrama de bandas planas para las estructuras CdS/SnSe y CdS/SnSe ₂ /SnSe propuestas.	118
4.17. Análisis teórico de a) la densidad de corriente J_L de las estructuras CdS/SnSe y CdS/SnSe ₂ /SnSe (200 nm de SnSe ₂) b) la eficiencia óptica de las mismas estructuras	120
4.18. Estructura de una celda solar para realizarse con las técnicas de baño químico, rocío pirolítico y sputtering.	121

Lista de Tablas

1.1. Valores típicos de β de algunos materiales	4
1.2. Resumen de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los calcogenuros de estaño fabricado en forma de películas delgadas reportadas en algunas técnicas de elaboración	34
3.1. Entalpías de formación estándar (ΔH_{f_0}) para los compuestos incluidos en las reacciones de PECVD	65
3.2. Parámetros estructurales de las películas producidas a diferentes temperaturas de sustrato	76
3.3. Coeficientes de textura de SnSe ₂ obtenido a diferentes potencias de RF del plasma en el plano de difracción (001)	79
4.1. Temperaturas del sustrato (Ts) a diferentes flujos de soluciones para una determinada temperatura de control (Tc).	89
4.2. Razón de crecimiento y tamaño de grano para películas depositadas a un flujo de solución de 5 ml/min y a diferentes temperaturas de control Tc.	92
4.3. Razón de crecimiento y tamaño de grano para películas depositadas a una tasa para el flujo de solución de 8 ml/min y a diferentes temperaturas de control Tc.	95
4.4. Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes Tc con un flujo de solución de 5 ml/min.	102
4.5. Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes Tc con un flujo de solución de 8 ml/min.	103
4.6. Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes Tc, con un flujo de solución de 8 ml/min y expuestas a un tratamiento térmico a 250 °C en una atmósfera de hidrógeno	104
4.7. Tamaño de grano de la cristalita para las muestras depositadas a 350 °C con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.	108

4.8. Valores de E_g para selenuros de estaño con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas.	114
4.9. Propiedades de los semiconductores para el cálculo de diagramas de bandas planas	118

Capítulo 1

Conceptos básicos y propiedades físicas de los semiconductores

1.1. Introducción

Los materiales en la naturaleza pueden clasificarse atendiendo a su estado físico (sólido, líquido, gas y plasma), por su comportamiento eléctrico (conductores, aislantes y semiconductores), o por la forma en que los átomos constituyen al sólido (cristales y amorfos), entre otras clasificaciones.

Cuando los átomos forman al sólido siguiendo una estructura geométrica ordenada, se dice que el sólido es un material cristalino constituido por un grupo de cristales de tamaño que varían desde los nano hasta los macro cristales, por lo cual reciben el nombre de policristales; o bien, por un solo cristal recibiendo el nombre de material monocristalino. Si los átomos no presentan un ordenamiento geométrico para formar al sólido se dice que el material es un sólido amorfo.

Un material en estado sólido puede elaborarse de dos formas: a partir de un cambio de fase de gas a sólido o de líquido a sólido; o bien, por un crecimiento de átomos y moléculas, o cúmulos de moléculas, dando lugar al crecimiento del sólido como una película delgada [2].

La fabricación de materiales en forma de película delgada para aplicaciones fotovoltaicas ha tenido un gran impulso en la investigación y desarrollo a partir del descubrimiento del efecto fotovoltaico en materiales semiconductores con dicha configuración. Con el objeto de entender la relación que existe entre el semiconductor y su aplicación en un dispositivo fotovoltaico se

establecerán algunos conceptos básicos concernientes a las características optoelectrónicas de los semiconductores. Las propiedades físicas de los materiales semiconductores en película delgada dependen del proceso de elaboración, para comprender estos procesos físicos es necesario analizar el comportamiento óptico y eléctrico en sólidos cristalinos. En este capítulo se presentan los aspectos teóricos que permiten establecer las propiedades optoelectrónicas de los sólidos cristalinos, en especial de los semiconductores y con ello determinar y entender las características físicas cuando se elaboran en película delgada.

1.2. Clasificación eléctrica de los materiales

A la capacidad que poseen los materiales para conducir electricidad se le conoce como conductividad eléctrica (σ). Debido a sus propiedades eléctricas, los materiales se clasifican en tres grandes grupos: conductores, semiconductores y aislantes. La resistividad (ρ) es una propiedad intrínseca que poseen los materiales al oponerse al flujo de una corriente de electrones y se define como el recíproco de la conductividad, es decir: $\rho = \frac{1}{\sigma}$. La resistividad eléctrica nos proporciona una manera sencilla de clasificar a los materiales. En los metales la magnitud de ρ oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} (Ω cm). En los semiconductores la resistividad se encuentra entre 10^{-4} y 10^{10} (Ω cm). En los dieléctricos, la resistividad suele tener valores mayores a 10^{10} (Ω cm), por ejemplo el cuarzo tiene una resistividad que oscila entre 10^8 y 10^{15} (Ω cm) como se puede apreciar en la Figura 1.1 [3].

La conductividad eléctrica es una propiedad que depende de la temperatura; se ha determinado que la forma de esta dependencia permite establecer la diferencia entre los materiales semiconductores y los metales. En los semiconductores intrínsecos, la conductividad depende exponencialmente de la temperatura a través de la siguiente relación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

En la ecuación (1.1) σ_0 es un valor de referencia, E_a es la energía que requiere un electrón para romper un enlace de valencia con su átomo, adquiriendo un nivel de energía superior en donde se comporta como una partícula “cuasi” libre que al someterse a un campo eléctrico externo puede contribuir

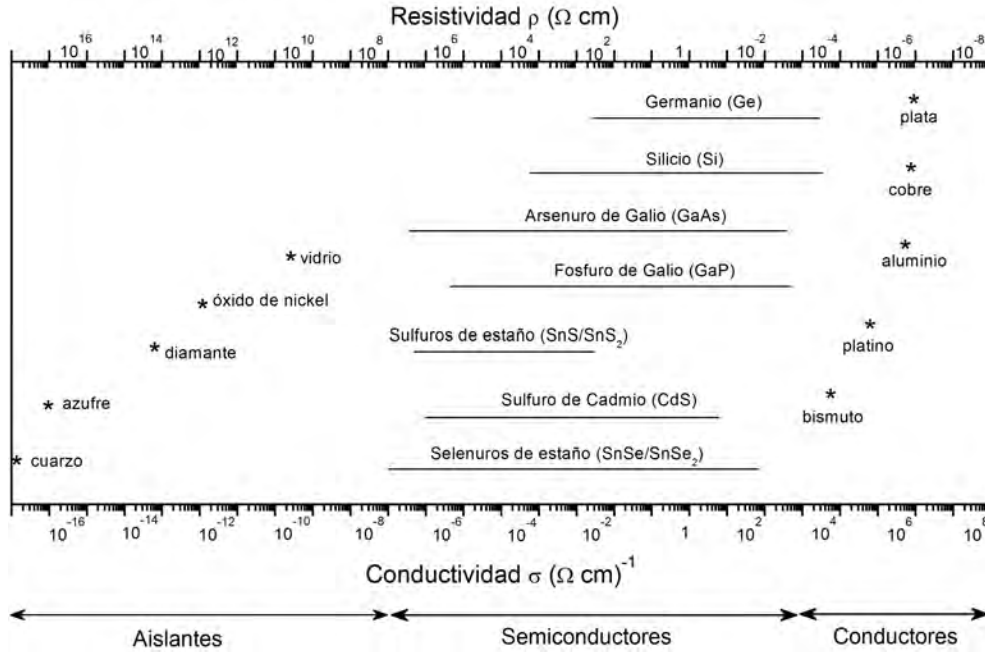


Figura 1.1: Rango de conductividades y resistividades eléctricas para diferentes materiales: aislantes, semiconductores y conductores.

al proceso de conducción eléctrica, llamada energía de activación, T la temperatura absoluta y k_B es la constante de Boltzmann.

Para el caso de los metales, es ρ quien depende directamente del cambio de la temperatura mediante la siguiente ecuación [4]:

$$\rho = \rho_0(1 + \beta\Delta T) \quad (1.2)$$

donde ρ_0 es la resistividad del metal a 273 K y β es el coeficiente de temperatura de la resistividad. Considerando la conductividad, podemos decir que para estos materiales σ aumenta conforme T disminuye. Los metales por lo tanto no necesitan un suministro adicional de energía para generar portadores de carga libres (electrones en este caso) que son los encargados de la conducción eléctrica. La Tabla 1.1 indica valores típicos de β para algunos materiales.

Tabla 1.1: Valores típicos de β de algunos materiales

Material	β (1/K)
Plata	3.8×10^{-3}
Cobre	3.9×10^{-3}
Aluminio	3.9×10^{-3}
Tungsteno	4.5×10^{-3}
Acero	5.0×10^{-3}
Mercurio	0.9×10^{-3}

1.3. El concepto de Bandas de Energía

Para un átomo aislado, los electrones poseen niveles de energía discretos, por ejemplo, los niveles de energía para un átomo aislado de hidrógeno toman los siguientes valores de acuerdo al modelo atómico de Bohr:

$$E_H = \frac{-m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{-13.6}{n^2} eV \quad (1.3)$$

donde m_0 es la masa del electrón, q se refiere a la carga eléctrica, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y n , es un número entero. Si consideramos ahora dos átomos idénticos pero separados, los niveles de energía permitidos para un número cuántico dado, (por ejemplo $n=1$) consiste en un nivel degenerado, es decir, los electrones tienen la misma energía. A medida que los átomos se van acercando, el nivel de energía se separa en dos por la interacción entre los átomos. Cuando N átomos se unen para la formación de un sólido, las órbitas de los electrones externos de los diferentes átomos se superponen e interaccionan entre sí, provocando un cambio en los niveles de energía, ahora en vez de dos, tenemos N niveles de energía estrechamente separados. Cuando N es muy grande, el resultado es una banda continua de energía de unos cuantos eV dependiendo de las distancia interatómicas en el sólido.

Un electrón moviéndose en un cristal se ve afectado por el potencial electrostático de todos los átomos del cristal y como consecuencia, el movimiento de un electrón dentro de un cristal es muy diferente al movimiento de un electrón en un átomo aislado. La energía de un electrón libre está dada por:

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \quad (1.4)$$

donde p es el momento y m_0 es la masa del electrón libre. En un cristal

semiconductor, un electrón en la banda de conducción se asemeja a un electrón que se mueve relativamente libre en el cristal. Sin embargo debido al potencial periódico del núcleo, la ecuación anterior puede dejar de ser válida. Pero si sustituimos la masa de los electrones libres m_0 por una masa efectiva, m_n ó m_p la ecuación sigue siendo válida. La masa efectiva de los electrones o huecos depende de las propiedades del semiconductor. Si tenemos la relación de energía y momento descrita por ecuación (1.4), podemos obtener la masa efectiva a partir de la segunda derivada de E con respecto a p :

$$m_n = \left(\frac{d^2 E}{dp^2} \right)^{-1} \quad (1.5)$$

Una gráfica a partir de esta ecuación es una parábola, cuanto mas pequeña sea la masa efectiva mas estrecha será la parábola. Utilizando el aspecto dual partícula-onda, podemos sustituir el momento lineal por el vector de onda asociado al electrón de acuerdo a $\vec{k} = \frac{2\pi\vec{p}}{h}$, entonces obtenemos gráficas de Energía $E(\vec{k})$ respecto a su vector de onda. A la gráfica de la energía del electrón en un cristal con respecto a su vector de onda k , se le llama *diagrama de bandas de energía*. La representación mas simple de banda de energía en un cristal consiste en una *banda de conducción* tipo parabólica con su mínimo en $k = 0$, una *banda de valencia* tipo parabólica con su máximo en $k = 0$ y ambas bandas con superficies isoenergéticas esféricas, como la que se indica en la Figura 1.2. La distancia que existe entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia se llama *banda prohibida* E_g ó *brecha de energía*.

Cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden, para el mismo valor de \vec{k} , se dice que el sólido es un material que presenta transiciones directas. Cuando esto no ocurre, se dice que se trata de un material con transiciones indirectas.

Las bandas de energía se representan también en el modelo llamado diagrama de bandas planas. En un sólido semiconductor, la banda de valencia es la última banda de energía en la que todos los estado electrónicos están ocupados por los electrones de valencia a $T = 0$ K, mientras que la banda de conducción, la cual está separada de la banda de valencia, está completamente vacía. En la figura 1.2 se muestra tres diferentes tipos de bandas planas.

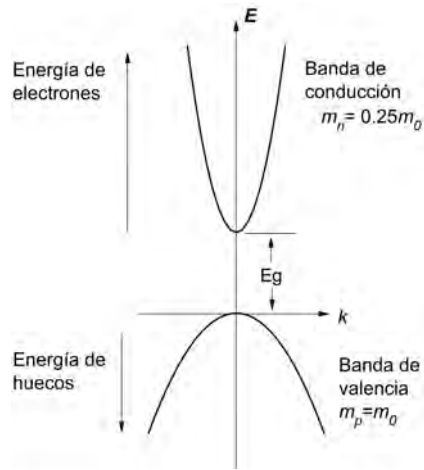


Figura 1.2: Representación de la estructura de bandas parabólicas en un semiconductor.

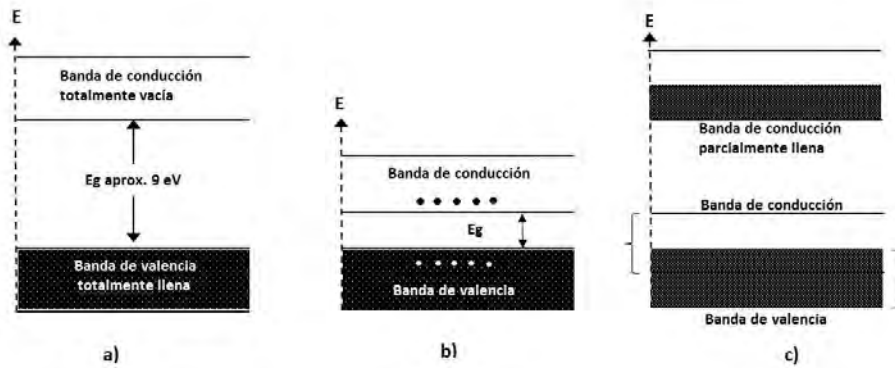


Figura 1.3: Representación gráfica de la estructura de bandas planas en los materiales a) aislante, b) semiconductor y c) metal.

A temperaturas mayores al cero absoluto, algunos electrones adquieren suficiente energía para abandonar la banda de valencia y llegar a la banda de conducción, en la que se moverán como partículas casi libres. La primera y segunda figura, muestran una banda de valencia totalmente llena y una banda de conducción totalmente vacía; los sólidos que muestran este tipo de bandas no muestran conducción eléctrica a temperaturas del cero absoluto, tal es el caso de los aislantes y semiconductores (a y b).

Para iniciar un proceso de conducción en este tipo de bandas es necesari-

rio proporcionar energía suficiente a los electrones de la banda de valencia de manera que el electrón pase a la banda de conducción; al hacerlo deja enlaces incompletos que se comportan como cargas positivas y se les conoce como *huecos*. En el otro tipo de bandas, la banda de valencia se encuentra parcialmente llena a cualquier temperatura, debido a que el sólido contiene menos electrones que niveles cuánticos disponibles. Cuando esto sucede, las bandas de valencia y la de conducción forman una sola banda y se traslapan. Aquí los electrones de valencia pueden ganar energía y pasar a la banda de conducción sin necesidad de aumentar su temperatura. Los metales son materiales que contienen este tipo de bandas de energías.

1.4. Concentración de portadores de carga

1.4.1. Concepto de Semiconductor intrínseco y semiconductor extrínseco

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como semiconductor intrínseco. Las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, debido a que la excitación térmica de un electrón origina exclusivamente un sólo hueco, a esto se le conoce como la generación de un par electrón-hueco. Los huecos y los electrones creados de esta manera se denominan *portadores intrínsecos de carga* y la conductividad originada por estos portadores se llama conductividad intrínseca. Un semiconductor extrínseco es aquel en el que la concentración de electrones libres en la banda de conducción es mucho mayor que la concentración de huecos en la banda de valencia o viceversa.

Una manera de generar semiconductores extrínsecos es mediante un proceso de impurificación. Estos procesos de adición de impurezas ocasionan un incremento en la concentración de los portadores de carga (huecos o electrones) y en consecuencia afectan considerablemente a la conductividad eléctrica. Se generan dos tipos de semiconductores extrínsecos: semiconductor tipo-n si se ha incrementado la concentración de electrones y semiconductor tipo-p si la concentración de huecos se ha incrementado.

Si la sustancia impurificante tiene mas electrones de enlace que el semiconductor, entonces se formaran los enlaces y se quedaran electrones sin enlazarse llamados electrones libres para la conducción. Por lo tanto, se añan-

den más electrones a la banda de conducción y se aumenta el número de electrones presentes. Los átomos añadidos en este proceso se llaman átomos donadores.

Si el semiconductor se impurifica con átomos que poseen un menor número de electrones de valencia que el semiconductor, tendremos un enlace incompleto generando una ausencia de electrón llamada hueco. Un semiconductor de esta naturaleza es tipo-p y a los átomos añadidos en el proceso de impurificación se le conoce como átomos aceptores.

Dependiendo del método de preparación el material puede presentar imperfecciones en su red cristalina, como dislocaciones, vacancias o átomos alojados en una posición intersticial. Este desorden en la red cristalina ocasiona un desequilibrio de cargas eléctricas originando un material con exceso de portadores de carga, al que también se le considera en el caso de los semiconductores como material extrínseco.

Un semiconductor degenerado es aquel que tiene muchos donadores o aceptores, los estados en la banda de conducción están casi totalmente ocupados por electrones y los estados en el tope de la banda de valencia están totalmente ocupada por huecos.

1.4.2. Concentración de portadores en semiconductores intrínsecos

Para obtener la densidad de electrones en un semiconductor intrínseco, debemos evaluar la densidad en un incremento de energía dE . Esta densidad $n(E)$ está dada por el producto de la densidad de estados $N(E)$ (la densidad de estados de energía permitidos por unidad de volumen) y la probabilidad de ocupar ese intervalo de energías $F(E)$. Es decir, la densidad electrónica en la banda de conducción, se obtiene integrando $N(E), F(E)dE$ desde el fondo de la banda de conducción hasta el tope de la banda de conducción.

Aquí $F(E)$ indica la probabilidad de encontrar un electrón con energía E y se conoce como función de distribución de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (1.6)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y E_F se refiere al nivel de energía de Fermi. La energía de Fermi en el caso de un semiconductor intrínseco se refiere a la probabilidad que tiene un electrón de

ocupar el nivel de energía que se encuentra casi a la mitad entre los niveles de energía de la banda de conducción y la banda de valencia. La densidad de estados efectivos en la banda de conducción y de valencia se denotan como N_c y N_v respectivamente e involucran a las masas efectivas y las temperaturas.

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi k_B T m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.7)$$

y para la banda de valencia:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi k_B T m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.8)$$

Utilizando la estadística de Fermi se calcula la concentración de portadores:

$$n = N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.9a)$$

$$p = N_v \exp \left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right) \quad (1.9b)$$

donde E_c y E_v se refiere al nivel de energía en los bordes de la banda de conducción y de valencia, respectivamente y su diferencia nos proporciona el valor de la brecha de energía (E_g):

$$E_g = E_c - E_v. \quad (1.10)$$

Para el caso de los semiconductores intrínsecos, E_{Fi} se ubica muy cerca de la mitad de E_g ; $E_{Fi} \simeq E_g/2$. Algunas veces es conveniente considerar el nivel de Fermi E_{Fi} como un nivel de referencia en un semiconductor extrínseco no degenerado, entonces se tiene que:

$$E_{Fi} = \frac{E_c - E_v}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right), \quad (1.11)$$

si $N_v = N_c$ entonces E_{Fi} se encuentra a la mitad de la brecha de energía.

La densidad de portadores intrínseca se puede obtener de las ecuaciones (1.9) y (1.10) puesto que $np = n_i^2$ de manera que:

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp \left(\frac{-E_g}{k_B T} \right), \quad (1.12)$$

despejando n_i obtenemos:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp \left(\frac{-E_g}{2k_B T} \right) \quad (1.13)$$

1.4.3. Semiconductor no degenerado

Donadores y aceptores

Para un semiconductor extrínseco al que se le han agregado impurezas, los niveles de energía quedan determinados por la densidad de átomos aceptores o donadores. En el caso de un semiconductor extrínseco que no se ha impurificado, la falta o el exceso de algunos elementos en los compuestos semiconductoros funcionan como donadores y aceptores y sus niveles de energía lo determinan la densidad de vacancias o defectos cristalinos en la red. Sin embargo, el producto np sigue definido por la ecuación (1.12) llamada ley de acción de masas. A temperaturas relativamente altas, la mayoría de las impurezas donadoras yceptoras están ionizadas, de manera que para conservar la neutralidad de la carga es válida la siguiente aproximación:

$$n + N_A = p + N_D \quad (1.14)$$

Para un semiconductor tipo-n los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son minoritarios por lo tanto $N_D \gg N_A$, y la concentración de electrones y huecos está dada por la siguiente ecuación:

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \simeq \frac{n_i^2}{N_D} \quad (1.15)$$

Para este tipo de material el nivel de energía de Fermi es:

$$E_{Fn} = \frac{E_g}{2} + k_B T \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right) \quad (1.16)$$

Por otro lado, en un semiconductor tipo-p $N_A \gg N_D$ es decir, la concentración de huecos es mayor que la de electrones, de manera que los portadores minoritarios son:

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \simeq \frac{n_i^2}{N_A} \quad (1.17)$$

El nivel de energía de Fermi del material tipo-p está dado por:

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - k_B T \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right) \quad (1.18)$$

Semiconductores degenerados

Si la concentración de los estados donadores o aceptores no es grande comparada con la concentración atómica del semiconductor, la presencia de estas impurezas introduce niveles de energía discretos dentro de E_g , de manera que la concentración de estados de dicho nivel es igual a la densidad de impurezas agregadas. Si los estados son de átomos donadores, los estados de energía se localizan cercanos al fondo de la banda de conducción. Para el caso de impurezas aceptoras, los estados de energía introducidos se localizan cercanos al tope de la banda de valencia [5]. A medida que la concentración de impurezas aumenta, estos niveles discretos se transforman en bandas de energía. Si la concentración de impurezas es comparable con la concentración atómica del cristal, el comportamiento eléctrico del semiconductor difiere del comportamiento antes descrito.

Cuando la concentración de impurezas es igual o mayor que la densidad efectiva de estados, los niveles de energía debido a las impurezas o vacancias forman bandas delgadas dentro de la brecha prohibida. En el caso de un material tipo-p, a medida que se incrementa la concentración de átomos aceptores la densidad de impurezas crece, estas bandas incrementan su anchura hasta que tocan con la banda de valencia, moviéndose entonces por debajo de la banda de valencia original. Para el caso de un semiconductor tipo-n ocurre lo mismo, a medida que la concentración de estados donadores se incrementa al mismo orden que la concentración atómica. El nivel de energía de Fermi en este caso para el semiconductor se sitúa por encima de la banda de conducción.

Cuando se presenta esta situación el semiconductor pasa de ser extrínseco y se llama degenerado; su comportamiento eléctrico es ahora comparable con el de un metal. Las propiedades ópticas también se ven afectadas, la brecha de energía sufre una reducción como consecuencia de grandes concentraciones de impurezas [3].

1.5. Propiedades eléctricas

Las propiedades de conducción eléctrica de los semiconductores dependen del tipo de material, de sus características estructurales y de la concentración de portadores de carga. A continuación se analizarán las características de transporte eléctrico utilizando el modelo aplicado a monocristales, para

inducir posteriormente el comportamiento en policristales.

1.5.1. Corriente de deriva

En un cristal, los portadores de carga se mueven debido a la energía térmica que adquieren pero su movimiento se ve fuertemente afectado por la presencia de diversos tipos de defectos cristalinos los que, por medio de colisiones modifican su dirección de movimiento. Dicho movimiento es aleatorio por lo que la velocidad media de cada portador de carga es cero y no hay transporte de carga. Cuando un campo eléctrico (\mathcal{E}) externo actúa en el cristal, los electrones libres siguen teniendo colisiones, pero después de cada choque su movimiento es influenciado por \mathcal{E} , y como resultado habrá una dirección privilegiada para los portadores de carga libres y tendrán un movimiento por la acción del campo eléctrico en dirección contraria a éste en el caso de los electrones.

Este movimiento de cargas recibe el nombre de *corriente de deriva* y la velocidad que adquieren por la acción del campo eléctrico recibe el nombre de *velocidad de deriva*, v . En este caso la velocidad media de los electrones libres no es cero, por lo que en el semiconductor existirá una densidad de corriente eléctrica J en el mismo sentido del campo eléctrico aplicado. En el caso de los sólidos cristalinos tiene que ser proporcional al campo eléctrico. A la constante de proporcionalidad se le llama movilidad del portador.

$$v = \mu\mathcal{E} \quad (1.19)$$

El número de portadores de carga así como su movilidad, afectarán la magnitud de la corriente eléctrica cuando se aplica el campo eléctrico. Si hay n portadores de carga en una unidad de volumen y si la carga eléctrica de cada portador es q , entonces la densidad de corriente eléctrica J que atraviesa una sección transversal de área A , está dada por el producto de la densidad de carga (qn) que fluye por la unidad de volumen en un tiempo dado por la velocidad de deriva de los portadores:

$$J = \sigma\mathcal{E} \quad (1.20)$$

en donde σ es la conductividad eléctrica del material dada por la relación:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.21)$$

Debido a que se tienen dos tipos de portadores de carga moviéndose dentro del semiconductor, la densidad de corriente eléctrica J en el semiconductor intrínseco se determina por dos componentes: la corriente de electrones y la corriente de huecos. Si σ_n es la conductividad de los electrones que se mueven en dirección contraria al campo dada por: $\sigma_n = qn\mu_n$ y σ_p es la conductividad debida a los huecos que se mueven en la misma dirección del campo eléctrico, dada por: $\sigma_p = qp\mu_p$ entonces la densidad de corriente eléctrica debido al arrastre de portadores de carga es:

$$J = (qp\mu_p + qn\mu_n)\mathcal{E} \quad (1.22)$$

siendo $\mu_p + n\mu_n$ las movilidades del hueco y el electrón respectivamente. La cantidad entre paréntesis es la conductividad eléctrica, de manera que:

$$\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n) \quad (1.23)$$

La resistividad del semiconductor se toma como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{q(p\mu_p + n\mu_n)} \quad (1.24)$$

Generalmente, para semiconductores extrínsecos, solo uno de los componentes de la ecuación (1.23) es considerada debido a la diferencia significativa que existe entre los órdenes de magnitud de los portadores mayoritarios y minoritarios, por lo tanto la ecuación (1.23) se reduce a:

$$\sigma = qn\mu_n \quad (1.25)$$

para semiconductores tipo-n y :

$$\sigma = qp\mu_p \quad (1.26)$$

para semiconductores tipo-p

1.5.2. Corriente de difusión

El constante movimiento aleatorio de los portadores de carga origina que estos se desplacen desde el lugar con mayor concentración hacia la región donde existen menos portadores de carga (movimiento de difusión de las cargas). Cuando existe un gradiente de concentración de portadores de carga en una región del semiconductor. Si dejamos que el movimiento aleatorio ocurra

naturalmente, llegará un momento en que los portadores estarán distribuidos de manera uniforme en esta región. El flujo de las partículas que se mueven por difusión, es proporcional al gradiente de concentración. Para una sola dimensión, la corriente generada por difusión de los portadores se expresa:

$$J_n = qD_n \frac{dn(x)}{dx} \quad (1.27a)$$

$$J_p = -qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (1.27b)$$

para electrones y huecos respectivamente, donde J_n y J_p se refiere a la densidad de corriente por difusión debido a cada tipo de portador, q es la carga del electrón y D_n, D_p son los coeficientes de difusión para electrones y huecos.

1.5.3. Ecuaciones de densidad de corriente

Cuando existe un gradiente de concentración y además se aplica un campo eléctrico al semiconductor, la corriente de deriva y la difusión estarán presentes en el semiconductor. La densidad de corriente total en cualquier punto es la suma de ambas corrientes:

$$J_n = qn\mu_n\mathcal{E} + qD_n \frac{dn(x)}{dx} \quad (1.28)$$

donde \mathcal{E} es el campo eléctrico en la dirección x . Una expresión similar puede obtenerse para la densidad de corriente debida a huecos:

$$J_p = qp\mu_p\mathcal{E} - qD_p \frac{dp(x)}{dx} \quad (1.29)$$

La densidad total de corriente en un semiconductor se encuentra sumando las ecuaciones anteriores:

$$J = J_n + J_p \quad (1.30)$$

Estas ecuaciones constituyen las ecuaciones para la densidad de corriente, son importantes para el análisis de un semiconductor cuando se le aplica un campo eléctrico.

1.5.4. Semiconductores policristalinos

Cuando hablamos de materiales policristalinos, nos referimos a los sólidos que están compuestos por regiones finitas cuyo ordenamiento molecular o atómico presenta una periodicidad de largo alcance; estas regiones se conocen como granos. Los granos se encuentran separados entre sí por discontinuidades conocidas como fronteras, las cuales impiden el paso de los electrones. El tamaño de los granos puede ser muy variado dependiendo del proceso de depósito de la película e incluso llegar a ser del orden de miles de Å.

Una forma de correlacionar los parámetros de transporte eléctrico con las propiedades del policristal es suponer que las fronteras de grano actúan como una barrera de potencial para los portadores de carga eléctrica. Esta suposición se basa en el hecho de que en las fronteras existe una región con exceso de carga espacial debida a la interface. Existen varios modelos que analizan el comportamiento eléctrico del material cuando éste presenta una forma policristalina. Entre ellos destaca el modelo propuesto por Seto y aplicado por Orton y sus colaboradores [6]. En este modelo se asume que la resistividad de un sistema grano-frontera es la suma de la resistividad del grano y de la frontera y que la resistividad del grano es mucho mayor que la de la frontera, por lo que se obtiene, en forma análoga al tratamiento de una unión p-n que la densidad de corriente esta regida por:

$$J = qn \left(\frac{k_B T}{2m^* \pi} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-qV_B}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right] \quad (1.31)$$

donde V_B es el potencial debido a la frontera de grano y V_a es el voltaje aplicado. La ecuación anterior indica que la densidad de corriente de un material semiconductor policristalino, está directamente afectada por la barrera de potencial que se representa cada frontera de grano.

1.5.5. Energías de activación de impurezas

La energía de activación de una impureza se puede determinar analizando el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. En la Figura 1.4 se muestra cualitativamente la dependencia de la conductividad con la temperatura para un semiconductor que tiene un número moderado de impurezas.

Debido a que la energía involucrada para ionizar a una impureza es pequeña, la ionización toma lugar a temperaturas bajas y usualmente las impurezas

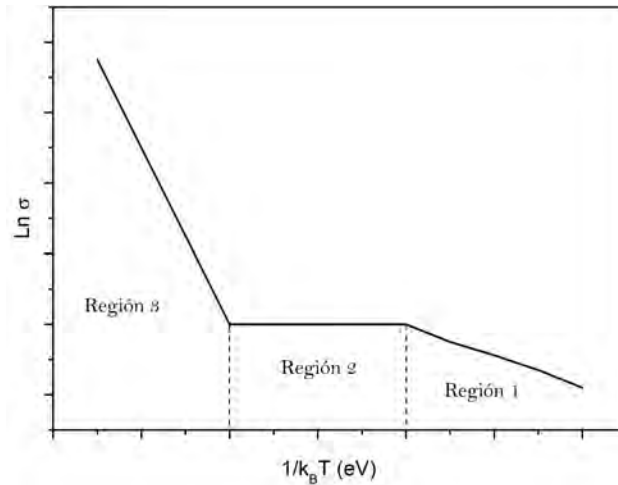


Figura 1.4: Dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura de un semiconductor.

se ionizan completamente cerca de 200 K, la región 1 de la Figura 1.4 corresponde a una ionización débil de la impureza. La región 2 recibe el nombre de región de saturación puesto que existe un intervalo de temperaturas en el cual todas las impurezas se encontrarán ionizadas y no hay un aumento en σ . Además la temperatura no es lo suficientemente grande como para que se generen térmicamente pares de portadores, por lo que σ es casi constante y no depende de T . A medida que aumenta la temperatura la generación térmica de portadores intrínsecos empieza a aumentar a partir de una temperatura inicial por lo que la conductividad mostrada en la región 3 es debida a esos portadores. La pendiente de la curva $\ln \sigma$ vs $1/k_B T$ proporciona el valor de E_a .

1.6. Propiedades ópticas de los semiconductores

Las propiedades ópticas de un material sólido dependen de su interacción con una onda electromagnética. Dichas propiedades incluyen un amplio espectro de fenómenos involucrando la interacción de luz con sólidos y/o la emisión de luz bajo ciertas condiciones. Cuando se aplica la teoría de dispersión en sólidos es importante establecer la diferencia entre la contribución

debida a los electrones libres y a los electrones ligados. En el caso de sólidos semiconductores cuando estos presentan una fuerte absorción en longitudes de onda corta, la contribución de los electrones ligados es la mas importante. Consideraremos los modelos que describen los fenómenos ópticos como transmisión, reflexión y absorción de la luz en sólidos y su aplicación en películas delgadas.

1.6.1. Coeficiente de absorción óptica

Las propiedades ópticas de un material dependen del índice de refracción complejo dado por la relación:

$$n^* = n - ik \quad (1.32)$$

donde k es el coeficiente de extinción del material. El coeficiente de absorción α del material, describe la manera en que la intensidad luminosa dentro del material disminuye con la distancia debido a la absorción. Se relaciona con el coeficiente de extinción mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (1.33)$$

en donde c es la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de la radiación incidente. Si no existen procesos de absorción, el índice de refracción está dado por:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \quad (1.34)$$

en donde ε_r es la permitividad relativa y μ_r la permeabilidad magnética relativa al vacío respectivamente, para la frecuencia de interés.

1.6.2. Reflexión óptica

La reflexión es una propiedad de los materiales que está relacionada con el índice de refracción y el coeficiente de extinción. Se analizará la reflexión que ocurre en la interfaz de un material con constante dieléctrica ε_1 y coeficiente de extinción κ_1 y un segundo material con constantes ópticas ε_2 y κ_2 . Para una interfaz entre el vacío con $n_1 = 1$ y un material con $n_2 = n$ se tiene que:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (1.35)$$

Para una interfaz entre el vacío y un material con índice de refracción n y coeficiente de extinción κ se tiene que:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (1.36)$$

Para un material que posee alta absorción con un coeficiente de extinción grande, la reflexión tiende al 100 %, esto nos lleva a la conclusión que un material con alta reflectancia siempre tiene un coeficiente de extinción grande y por ello la luz no se absorbe fuertemente.

1.6.3. Transmisión óptica en el visible

La atenuación que sufre una onda luminosa de intensidad I después de avanzar una distancia x dentro de un material está dada por:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.37)$$

consideremos que el material tiene un espesor d , si I_0 es la intensidad luminosa incidiendo sobre una de las caras del material e I_d es la intensidad luminosa que sale por la cara opuesta del material, y suponiendo que no hay reflexión en la cara frontal, entonces la siguiente relación:

$$\frac{I_d}{I_0} = T = \exp(-\alpha d) \quad (1.38)$$

indica la fracción de la luz transmitida a través del material, T se refiere a la transmitancia óptica del material. Si I_R es la intensidad luminosa del haz reflejado en la superficie del material, entonces el coeficiente de reflexión estará dado por:

$$\frac{I_R}{I_0} = R \quad (1.39)$$

La ley de Lambert-Beer establece que

$$I_x = I_0(1 - R) \exp(-\alpha x) \quad (1.40)$$

Para un material con espesor d :

$$T = (1 - R) \exp(-\alpha d) \quad (1.41)$$

Sin embargo para el caso de interés, el material a analizar se encuentra sobre un sustrato transparente con un índice de refracción propio. Tenemos entonces una estructura con dos interfaces: la primera formada por el medio ambiente con índice de refracción n_o y la película delgada con índice de refracción n_F , y la segunda formada por la película delgada y el sustrato con índice n_S . Tomando en cuenta que ocurren reflexiones múltiples en las dos interfaces y con $n_0 = 1$, se tiene que: una onda luminosa de longitud de onda λ que incide sobre una película delgada a un ángulo ϕ , la luz reflejada experimenta un cambio de fase δ igual a:

$$\delta = d \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) n_F \cos\phi \quad (1.42)$$

de manera que la transmitancia y reflectancia T y R, están dadas por las siguientes relaciones [2].

$$R = \frac{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) - 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2)\cos 2\delta}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2)\cos 2\delta} \quad (1.43)$$

$$T = \frac{8n_F^2 \cdot n_S^2}{(1 + n_F^2)(n_F^2 + n_S^2) + 4n_S \cdot n_F^2 + (1 - n_F^2)(n_F^2 - n_S^2)\cos 2\delta} \quad (1.44)$$

Considerando índices de refracción complejos y coeficientes de extinción muy pequeños comparados con su índice de refracción, $\kappa^2 \ll n_F^2$ absorción débil, las ecuaciones anteriores se simplifican a:

$$T = \frac{(1 - R)^2}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)} \quad (1.45)$$

$$R = \frac{(n_F - 1)^2}{(n_F + 1)^2} \quad (1.46)$$

A partir de la ecuación (1.45) se puede determinar el coeficiente de absorción de una película delgada depositada en un sustrato transparente, en función de su reflectancia y transmitancia:

$$\alpha = \left(\frac{1}{d} \right) \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2}{2T} + \left(\frac{(1 - R)^2}{2T} \right)^2 + R^2 \right\} \quad (1.47)$$

1.6.4. Procesos de absorción

Los materiales semiconductores tienen un borde afilado en su coeficiente de absorción, ya que los fotones con energías menores al E_g no tienen energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, esta luz no es absorbida. El coeficiente de absorción de un material, determina hasta que distancia dentro del material, la luz de una longitud de onda en particular puede ser absorbida. Si un material tiene un coeficiente de absorción muy bajo, dicho material no absorbe la luz, o si el material es demasiado delgado, parecerá transparente a esa longitud de onda y no absorberá radiación alguna. El coeficiente de absorción es una característica óptica que depende exclusivamente del material y de la longitud de onda de la radiación que le está incidiendo.

Los materiales semiconductores presentan un decaimiento marcando el tipo de transiciones ópticas interbanda para calcular su brecha de energía. En materiales de brechas directas como el GaAs y el CdTe, la transición óptica no requiere la asistencia de fonones. Cerca del borde de absorción, el coeficiente de absorción puede ser expresado como:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^\gamma \quad (1.48)$$

donde A es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g se refiere a la brecha de energía y γ es igual a $1/2$ para transiciones directas permitidas y $3/2$ para transiciones directas prohibidas respectivamente. Si el material posee una brecha de energía originada por transiciones indirectas, γ es igual a 2 para transiciones permitidas y 3 para transiciones indirectas prohibidas en donde involucran asistencia fonónica. La utilidad de esta ecuación es que una gráfica de $(\alpha)^{1/\gamma}$ vs $h\nu$ (energía del fotón) tiene un comportamiento lineal en la región cercana al borde de absorción. La intersección con el eje x de esta parte lineal es una aproximación de la brecha de energía del material.

1.7. Características estructurales y optoelectrónicas de los selenuros de estaño

El objetivo que se persigue explorando nuevos materiales en forma de película delgada, es la reducción de costos de elaboración en celdas solares, manteniendo las eficiencias de conversión aceptables. Para que un material

semiconductor se considere adecuado para integrarse en una estructura fotovoltaica, debe cumplir con algunas características como las que se mencionan a continuación [7]:

- 1) Absorción de la radiación luminosa y debido a ésta, la generación de portadores de carga, electrones y huecos, en exceso de su concentración en equilibrio térmico.
- 2) La existencia de un campo eléctrico interno en la unión de dos semiconductores para separar y coleccionar a los portadores de carga fotogenerados.
- 3) Una brecha de energía en el intervalo de 1.1 - 1.5 eV para materiales absorbedores para el caso de celdas simples y 0.8 - 1.8 eV para uniones tipo tandem.
- 4) Que el material pueda convertirse en un material extrínseco durante el proceso de elaboración.
- 5) Los materiales elaborados deben formar bajas resistencias en contactos óhmicos.
- 6) El material debe ser aceptable en aspectos ambientales, debe existir de manera abundante en la corteza terrestre y debe ser económicamente accesible.

Los compuestos binarios formados por elementos del grupo IV y VI de la tabla periódica (calcogénuros de metal) de estaño y selenio, exhiben interesantes características desde el punto de vista estructural y poseen propiedades optoelectrónicas atractivas que los sitúan como posibles candidatos para la elaboración de celdas solares en forma de películas delgadas. Estructuralmente hablando, estos materiales se pueden elaborar en forma de policristales de material grueso y en forma de películas delgadas también en policristales. Tomando en cuenta sus características optoelectrónicas, estos materiales han sido elaborados por diversas técnicas y se han aplicado ya a diversos dispositivos electrónicos.

Por ejemplo, el SnSe es un material que se ha utilizado como sensor de gases, en la fabricación de láseres, como elemento polarizador en forma película delgada y como material de enfriamiento termoeléctrico por mencionar algunas de sus aplicaciones. El SnSe₂ ha mostrado sus potenciales aplicaciones

en dispositivos interruptores de memoria y sistemas de grabación holográficos [8]. Por todo lo anterior se han desarrollado líneas de investigación para sintetizar compuestos de Sn-Se mediante procesos sencillos y escalables a nivel industrial, que permitan investigar las características de dichos materiales para integrarlos en una estructura fotovoltaica.

De acuerdo al diagrama de fases mostrado en la Figura 1.5 para el sistema Sn-Se existen dos compuestos químicos: el SnSe y el SnSe₂. La suposición de la existencia de un tercer compuesto, el Sn₂Se₃ no ha sido confirmada por las técnicas de XRD, resonancia magnética nuclear y ningún otro tipo de caracterizaciones estructurales en este sistema [9]. El espectro de resonancia magnética nuclear del del Sn₂Se₃ que existe en las bases de datos cristalográficas representa una superposición de los espectros de SnSe y SnSe₂.

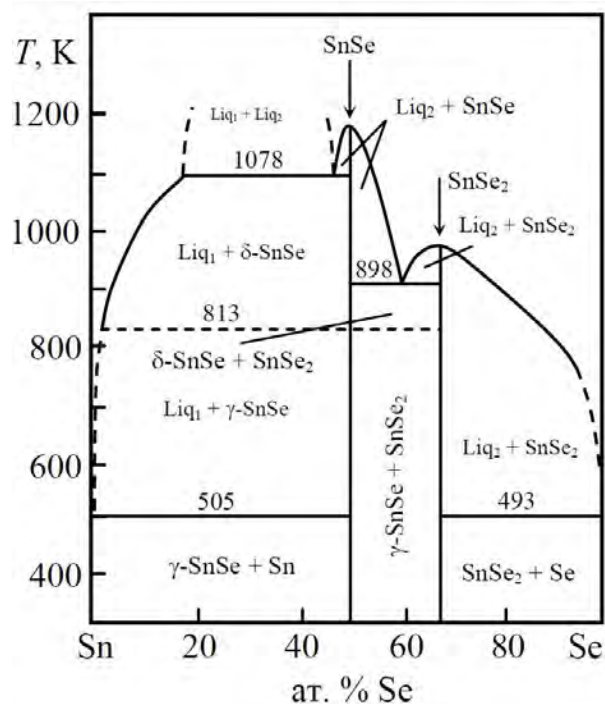


Figura 1.5: Diagrama de Fases para el sistema Sn-Se.

En el diagrama de fases de este sistema se observa que el SnSe tiene dos fases líquidas y que el sólido se forma con una temperatura mínima de 1078 K. El SnSe₂ puede formarse desde una temperatura de 898 K a partir de una concentración del 50 % de selenio.

En esta sección se presenta un resumen de las características físicas de los compuestos SnSe y SnSe₂ y de los procesos de elaboración empleados para la obtención de los mismos.

Estructura cristalina y constante físicas

El selenuro de estaño (SnSe) es compuesto clasificado como semiconductor tipo-p, en donde el estaño actúa como un catión y el selenio como el anión. Cristaliza en una estructura ortorrómbica en la cual, los iones de estaño se encuentran intercalados con respecto a los iones de selenio. Sus parámetros de red son $a = 11.57 \text{ \AA}$, $b = 4.19 \text{ \AA}$ y $c = 4.46 \text{ \AA}$. Su estructura se describe a lo largo del eje c formada por capas paralelas al plano (001); cada átomo de Sn está rodeado de 6 átomos de Se formando un octaedro. Las capas son mantenidas mediante enlaces débiles de tipo van der Waals, las que en el caso de monocristales facilitan el corte de ese material a lo largo del plano (001). Presenta un índice de refracción de 4.10 a 4.55 dependiendo de su orientación cristalográfica debido a la anisotropía del material. El SnSe tiene una brecha de energía de 0.9 eV a temperatura ambiente y presenta un color gris acero [7, 10]. La Figura 1.6 muestra una representación esquemática de dicha estructura.

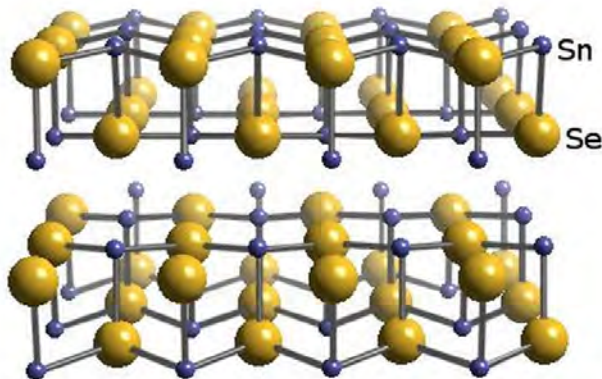


Figura 1.6: Estructura cristalina del SnSe (www.webelements.com/compounds/tin/tin_selenide).

El diselenuro de estaño (SnSe₂) es un compuesto considerado semiconductor tipo-n. Presenta una estructura hexagonal similar al CdI₂ con parámetros de red $a = b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 6.14 \text{ \AA}$ caracterizada por capas Sn-Se-Sn las cuales

se unen mediante enlaces débiles de tipo van der Waals. Los ángulos correspondientes a cada eje son: $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ [10]. El SnSe_2 tiene una brecha de energía de 1.2 eV a temperatura ambiente y presenta un color color café rojizo. La Figura 1.7 indica la estructura cristalina del compuesto.

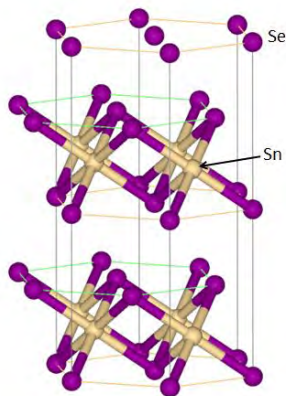


Figura 1.7: Estructura cristalina del SnSe_2 (www.webelements.com/compounds/tin/tin_selenide).

1.7.1. Procesos de elaboración

Los compuestos SnSe y SnSe_2 se pueden elaborar mediante procesos físicoquímicos. Estos procesos involucran un gran número de técnicas de crecimiento para este tipo de materiales permitiendo la elaboración de estos semiconductores en estructuras cristalinas (monocristales y policristales) y amorfas. Los compuestos pueden ser elaborados en forma de lingotes para obtención de obleas o en forma de películas delgadas.

Los procesos mas utilizadas para el compuesto en forma de lingotes son: la técnica de Bridgman-Stockbarguer y la de transporte de vapores químicos [11]. Las películas delgadas de SnSe y SnSe_2 han sido descritas ampliamente en la literatura, utilizando métodos para formarlos y crecerlos como: baño químico [12,13], electrodeposición [14], depósito por capas atómicas (ALD) [15], depósito por láser pulsado (PLD) [16], rocío pirolítico [17, 18], evaporación térmica convencional y sus variantes [19–22], brush plating [14] y depósito por vapor químico [23]; por mencionar las más importantes. Generalmente, el selenuro de estaño y el diselenuro de estaño se obtienen con técnicas similares

variando la proporción de los materiales precursores cuando la técnica lo permite. En la siguiente sección se exponen las características principales de cada técnica en cuanto a la obtención de compuestos SnSe y SnSe₂ se refiere.

Técnica de Bridgman-Stockbarguer

Esta técnica consiste en fundir el material en un tubo sellado con un gradiente de temperatura. Se utiliza un horno tubular de dos zonas dentro del cual se coloca el crisol con el material precursor. Entre la parte superior y la parte inferior del horno existen mínimo 50 °C de diferencia. La parte inferior del horno debe llegar a la temperatura de fundición del material (860 °C). Este horno usa como crisol una ampolla cilíndrica de cuarzo cuyo extremo inferior es cónico. El material precursor es colocado dentro de la ampolla y se le realiza un tratamiento térmico durante 4 horas para producir un proceso de degasamiento. Durante este proceso, el tubo es evacuado para su posterior sellado. El tiempo de fundición del material es de 12 horas, cuando el material está finalmente fundido, se deja enfriar el horno durante 24 horas hasta llegar a temperatura ambiente. El proceso de fundición debe ser lento para evitar dislocaciones en el cristal.

M. R. Aguiar et al [11], utilizaron esta técnica para crecer policristales de SnSe-SnSe₂. El análisis de difracción de rayos X, confirmó que la simetría del compuesto SnSe es ortorrómbica con constantes de red $a = 11.51 \text{ \AA}$, $b = 4.17 \text{ \AA}$ y $c = 4.43 \text{ \AA}$. El compuesto SnSe₂ presenta una estructura hexagonal, con un $a = b = 3.82 \text{ \AA}$ y $c = 6.11 \text{ \AA}$.

Técnica de Electrodepósito

El electrodepósito es el proceso mediante el cual se obtiene el crecimiento de un sólido en forma de película delgada sobre un electrodo que conduce una corriente eléctrica a un medio acuoso que lo contiene [24]. El medio acuoso por donde circula la corriente eléctrica se llama electrolito y es el responsable de las reacciones químicas que generan el crecimiento del sólido. Al conjunto electrolito y electrodo se le llama celda electroquímica. Cuando una celda electroquímica es sometida a un potencial externo, la conducción iónica en el electrolito se lleva a cabo por el movimiento de los iones, los iones positivos son atraídos por el cátodo (electrodo negativo) y los iones negativos son atraídos por el ánodo (electrodo positivo).

Los parámetros involucrados en el proceso de electrodepósito son [2] el pH

de la solución, la temperatura de la disolución, el voltaje y corriente necesarios para establecer un campo eléctrico y la concentración molar, ésta última es muy importante debido a que proporciona la concentración de las especies susceptibles a reducirse para dar origen al crecimiento de la película.

B. Subramanian y colaboradores [25] utilizaron sustratos de vidrio recubiertos con óxido de estaño en una solución ácida ($\text{pH} = 2.8$) que contenía SnCl_2 y SeO_2 como precursores. La temperatura del sistema fue de 55°C . El resultado del depósito fueron películas policristalinas de SnSe de estructura ortorrómbica crecidas a lo largo de los planos (210) y (402) con parámetros de red $a = 11.42 \text{ \AA}$, $b = 4.19 \text{ \AA}$ y $c = 4.46 \text{ \AA}$. Zulkarnain Zainal et al [8] utilizaron la misma técnica partiendo de Sn-EDTA y Na_2SeO_3 como materiales precursores. Las películas obtenidas fueron policristales de SnSe con crecimiento preferencial en los planos (111). N.R. Mathews [26] utilizando electrodeposición produjo películas delgadas de SnSe 300 nm de espesor partiendo de Sn y H_2SeO_3 en una solución de HCl diluido.

Técnica de baño químico

Este método permite crecer materiales semiconductores en forma de película delgada mediante una reacción ión por ión. Ha sido ampliamente utilizado en la elaboración de calcogenuros como PbS , CuS , CdS , SnS , Bi_2S_3 [27]. Consiste básicamente en una modificación de los procesos de precipitación de una sustancia de baja solubilidad en la solución sobre un sustrato. De esta manera se crea la formación de núcleos y por consiguiente el crecimiento de un sólido en película delgada. Este crecimiento puede llevarse a cabo por condensación ión-ión de los materiales o por adsorción de partículas coloidales de la solución sobre el sustrato. Dentro de los principales parámetros que determinan el crecimiento de las películas podemos mencionar el pH de la solución, la concentración molar de la misma, la duración y la temperatura de depósito. Las temperaturas muy elevadas aceleran el proceso de precipitación evitando así que se forme una película delgada sobre el sustrato. A temperaturas más bajas se tiene un mejor control de las propiedades del sólido formado como el espesor y el tamaño de grano, aunque esto implique un proceso más lento. La dependencia entre tiempo, temperatura y propiedades del compuesto obtenido es diferente para cada material y se deben determinar experimentalmente las condiciones óptimas del depósito.

C. Wang y colaboradores [28] realizaron el depósito de SnSe con la técnica de baño químico partiendo del SnCl_2 y Se como fuentes de iones estaño

y selenio respectivamente. Todos sus depósitos se realizaron a temperaturas de 70-170 °C y diferentes soluciones molares. Los resultados indican que el material obtenido corresponde al SnSe en su forma ortorrómbica, y que la concentración molar de la solución, así como el pH, toman un papel importante en el crecimiento cristalino puesto que dependiendo de estos parámetros se obtuvieron crecimientos preferenciales en los planos (111) y (400). Los autores solo reportan características estructurales del compuesto. Z Zainal y colaboradores [12] depositaron SnSe sobre sustratos de vidrio conductor transparente a partir de selenosulfato de sodio y cloruro de estaño en una solución 0.16 M a una temperatura de 90 °C. Obtuvieron películas delgadas policristalinas de SnSe de 64 nm de espesor en 2 horas de depósito. K. Bindu y Nair [13] logran crecer compuestos de SnSe calentando capas delgadas individuales de selenio y estaño. Controlando el espesor de cada película individual, las temperaturas y el tiempo de calentamiento se puede obtener el compuesto SnSe o el SnSe₂.

Técnica de evaporación térmica al vacío y sus variantes

La técnica de depósito por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficies del sustrato, la cual puede estar a temperatura ambiente o contar con un sistema de calentamiento, y las paredes de la cámara de vacío [2]. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato. En las técnicas de evaporación térmica, el calentamiento del material puede llevarse a cabo por diferentes métodos. En los equipos disponibles en el laboratorio se utiliza ya sea el calentamiento mediante una resistencia térmica o bien sometiendo el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía, generalmente varios keV, procedentes de un cañón de electrones (calentamiento por haz de electrones).

K.J. Jonh et al [22] obtuvieron películas delgadas policristalinas del Sn-Se por el método de evaporación reactiva, el cual consiste en evaporar cada elemento por separado a partir de sus respectivas fuentes utilizando como precursores el selenio y el estaño con 99.999 % de pureza. La temperatura de

evaporación fue de 327 °C. D. Pathinettam Padiyan y colaboradores [20, 29] con la misma técnica de evaporación térmica al vacío depositaron películas delgadas de SnSe utilizando como precursores una mezcla de selenio y estaño en polvo. La evaporación se realizó a una temperatura de sustrato de 150° C. Como resultado se obtuvo un compuesto amorfo de acuerdo a los análisis de XRD. Con un tratamiento posdepósito a 300 °C durante dos horas, el compuesto amorfo se convirtió en un compuesto SnSe cristalino con crecimiento preferencial en el plano (111).

G.H. Chandra y colaboradores [30] utilizaron el método de evaporación térmica partiendo de una mezcla estequiométrica de SnSe. Los depósitos se realizaron manteniendo el sustrato a temperatura ambiente y posteriormente elevando la temperatura hasta llegar a 250 °C. En este caso, la temperatura de sustrato afecta directamente el porcentaje atómico del compuesto obtenido. A temperaturas bajas predomina la formación del SnSe₂ y a temperaturas mayores a 150 °C es el crecimiento del SnSe el que se favorece. Es decir, con esta técnica se pueden obtener las dos fases del compuesto controlando la temperatura del sustrato.

Técnica de depósito por vapor químico CVD

La elaboración de películas delgadas mediante el depósito por vapor químico es un proceso a través del cual uno o más precursores volátiles (gases) reaccionan químicamente para producir un sólido. También se producen frecuentemente subproductos volátiles, que son removidos por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción. La reacción de los gases se provoca por medio de un estímulo externo (radiación térmica, radiación luminosa, plasmas). Dependiendo del tipo de estímulo externo que se use para la descomposición de los gases, los procesos pueden ser: piro CVD, foto CVD o plasma CVD [24, 31, 32] . Los procesos CVD poseen importantes ventajas sobre los demás sistemas: la tasa de depósito es mayor por lo que es posible obtener recubrimientos gruesos en pocos minutos. Los equipos para CVD no requieren ultra alto vacío y generalmente se pueden adaptar a varios procesos. Sin embargo, el proceso CVD presenta también algunas desventajas, la principal de ellas es que a temperaturas mayores a 600 °C la estabilidad térmica de los sustratos limita sus aplicaciones.

El depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD) es un proceso en el que los gases reactantes son disociados por un plasma que es mantenido por campos eléctricos. En una descarga gaseosa, los electrones libres

ganan energía a partir del campo eléctrico aplicado y pierden energía a través de colisiones con moléculas neutras del gas. La transferencia de energía a las moléculas permite la disociación de ellas y por consecuencia, la formación de una variedad de especies químicamente activas que pueden servir como precursores para la formación de nuevos compuestos estables. Las propiedades físicas de los materiales elaborados mediante dicho proceso dependen fuertemente de los parámetros de depósito tales como: tipo de descarga (CD, AC) potencia del plasma, presión de trabajo, tasa de flujo de gases, temperatura del sustrato, etc. Una característica fundamental del PEVCD es que los materiales producidos mediante esta técnica muestran una adherencia al sustrato y son resistentes a la abrasión, característica no observable en los otros procesos [33].

Nicolas D. Boscher et al [23] obtuvieron por el método de Depósito por Vapor Químico a Presión Atmosférica (APCVD por sus siglas en inglés) SnSe₂ y SnSe a partir de SnCl₄ y dietil selenio en un intervalo de temperaturas de 350 °C - 600 °C. La tasa de flujo de los elementos precursores, así como la posición del sustrato influyó en el tipo de compuesto obtenido. Cuando el flujo de los precursores fue de 3.3 Lmin⁻¹ se obtuvo el SnSe₂ con estructura cristalina de forma hexagonal con parámetros de red $a = b = 3.77 \text{ \AA}$ y $c = 6.07 \text{ \AA}$ con un crecimiento preferencial a lo largo de los planos (001). El SnSe se obtiene cuando las tasas de flujos son menores a 2 Lmin⁻¹. La estructura cristalina es de forma ortorrómbica con parámetros de red $a = 11.5 \text{ \AA}$, $b = 4.07 \text{ \AA}$ y $c = 4.26 \text{ \AA}$ con crecimiento preferencial al plano (004) paralelo a la superficie del sustrato. C.H. de Groot y colaboradores [34] obtuvieron SnSe₂ con la técnica de depósito de vapor químico a bajas presiones (LPCVD) a partir de un solo compuesto precursor organometálico. El crecimiento del material se realizó a lo largo del plano (001) con los siguientes parámetros de red: $a = b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 6.14 \text{ \AA}$.

Técnica de rocío pirolítico

Este proceso requiere de una solución donde los precursores, se encuentran diluidos en un solvente el cual suele ser agua, alcohol o una mezcla de ambos. El solvente es convertido en vapor ya sea por un esfuerzo cortante o por ultrasonido, ese vapor es llevado o rociado sobre un sustrato que se encuentra a una temperatura establecida con anterioridad. Sobre el sustrato se lleva a cabo la pirólisis de los precursores y después una reacción endotérmica para formar el nuevo compuesto deseado.

L. Amalraj y colaboradores [18] usaron SnCl_4 y selenio como precursores disueltos en una solución de agua desionizada y alcohol isopropílico en una relación 1:3, sobre sustratos de vidrio y una temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ obteniendo películas de SnSe_2 de naturaleza amorfa. R. Mariappan y colaboradores [17] usaron como precursores SnCl_2 y SeO_2 diluidos en agua desionizada para la obtención de SnSe policristalino con estructura ortorrómbica. Los depósitos se llevaron a cabo sobre sustratos de vidrio en un intervalo de temperaturas de $250\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$, encontrando que a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se favorece la cristalinidad del material que presenta una estructura ortorrómbica. J.S. Narro Rios [35], sintetizó SnSe y SnSe_2 con la técnica de rocío pirolítico a partir de una misma solución precursora. El uso de una misma solución para obtener ambos materiales, SnSe con conductividad tipo-p y SnSe_2 con conductividad tipo-n, simplifica el proceso de depósito.

Parámetros estructurales similares se han obtenido por medio de otras técnicas como epitaxia de haces moleculares [36], evaporación térmica en presencia de un gas [20], brush plating [14] y depósito por capas atómicas (ALD) [15], depósito por láser pulsado (PLD) [37] y condensación de un gas [38]. Aunque existen una variedad de técnicas reportadas, es observable que la mayoría de los autores se limitan a los análisis estructurales del material obtenido, por lo cual existen pocas referencias en cuanto a las propiedades ópticas y de transporte del material para su estudio detallado como candidatos en aplicaciones fotovoltaicas. En la siguiente sección se analizan los resultados ópticos de los materiales SnSe y SnSe_2 obtenidos por medio de las técnicas ya mencionadas.

1.7.2. Propiedades ópticas del sistema Sn-Se

Las técnicas de elaboración del SnSe en forma de película delgada producen sólidos amorfos y policristalinos. Como se observó en sección anterior la estructura cristalina del mismo material varía dependiendo de la técnica utilizada en la síntesis. Generalmente se obtiene el SnSe en forma ortorrómbica, sin embargo el crecimiento preferencial del material puede ocurrir en cualquier plano y el tamaño de la cristalita se puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta una micras. Para el caso de los parámetros ópticos estudiados, se observa que el material puede presentar transiciones directas o indirectas, pero a pesar de esa variación, el coeficiente de absorción se mantienen en el mismo orden de magnitud, y la brecha de energía se mantiene entre 0.9 y 1.4 eV .

Propiedades ópticas del SnSe

B. Subramanian y colaboradores [14] realizaron un análisis óptico de las películas de SnSe obtenidas con electrodeposición, encontrando que el material posee un E_g de 1.05 eV debido a transiciones indirectas permitidas. Para el caso de los policristales que obtuvo N.R. Mathews con la misma técnica [26], presenta un E_g de 1.1 eV debido a transiciones directas prohibidas. El SnSe obtenido con la técnica de baño químico [12] presenta un E_g de 1.25 eV derivada de transiciones directas permitidas y 0.9 eV asociadas a transiciones directas prohibidas. Las caracterizaciones ópticas del SnSe obtenido con la técnica de evaporación térmica indicaron que cuenta con un α de 10^5 cm^{-1} en longitudes de onda correspondientes a la región visible medido a temperatura ambiente. El valor de la brecha de energía del material debido a transiciones directas es de 1.26 eV. Valores similares se obtienen también en las películas de SnSe por las técnicas de depósito por vapor químico y rocío pirolítico.

Propiedades ópticas del SnSe₂

Los policristales de SnSe₂ que obtuvieron K. Bindu y Nair [13] con baño químico y calentamiento de capas metálicas, se analizaron ópticamente. Se obtuvo el coeficiente de absorción con tres modelos diferentes para corregir los datos experimentales de transmitancia tomando en cuenta la pérdida por la superficie frontal solamente, y las múltiples reflexiones dentro de la película. Para todos los casos se obtuvo un α con valores de orden de 10^5 cm^{-1} para longitudes de onda del visible como se observa en la figura y un E_g de 1.27 eV asociadas a transiciones directas prohibidas.

L. Amalraj y colaboradores [18] estudiaron el comportamiento óptico de los policristales de SnSe₂ obtenido con rocío pirolítico, observando que a longitudes de onda de 1000 nm, tiene un máximo del 80 % de transmitancia, valor que decae a longitudes de onda cercanas a 620 nm. Esto da como resultado un E_g de 1.48 eV asociada a transiciones inter bandas directas permitidas. Las diferencias entre los valores de E_g del SnSe₂ y los reportados en [13,35] puede explicarse en términos de la microestructura del material elaborado. Tal microestructura origina una absorción no homogénea que produce un corrimiento en el borde de absorción hacia energías mayores del fotón [39].

1.7.3. Propiedades eléctricas

Las características de los semiconductores policristalinos difieren en algunos aspectos a la de los monocristalinos debido a las diferencias microestructurales. La diferencia fundamental entre un monocristal y un policristal es la presencia de un gran número de cristales separados entre sí por las fronteras de grano que definen barreras de potencial asociadas a ellas, (sección 1.5.4). Estas discontinuidades se hacen más notables al realizar el análisis de las propiedades eléctricas comparadas con las propiedades ópticas, puesto que la estructura de bandas en el interior de los cristales no se ve grandemente afectada por las fronteras de grano; sin embargo la movilidad de los portadores de carga en los cristales se ve atenuada por presencia de estas fronteras. Las características eléctricas de los policristales del sistema Sn-Se que se mencionan a continuación fueron determinadas con las técnicas de 4 puntas y efecto Hall.

Propiedades eléctricas del SnSe

Se ha encontrado que el SnSe elaborado con la técnica de Bridgman en forma de monocristales, presentan una conductividad tipo-p atribuida a vacancias de Sn [7]. La movilidad que presentan los huecos a temperatura ambiente es del orden de $93 \text{ (cm}^2/\text{V s)}$ con una concentración de portadores de $5.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. La resistividad eléctrica del material es del orden de $7.9 \text{ (}\Omega \text{ cm)}$. El material obtenido con esta técnica no ha sido impurificado aún. N.R. Mathew [26] determinó que las películas delgadas de SnSe preparadas por electrodeposición presentan una conductividad eléctrica de $5 \times 10^{-5} \text{ (}\Omega \text{ cm)}^{-1}$. El SnSe obtenido fue utilizado como absorbedor en una estructura fotovoltaica de heterounión SnSe/CdS, los parámetros eléctricos de la estructura fotovoltaica fueron: 140 mV de voltaje de circuito abierto, 0.70 mA de densidad de corriente de corto circuito y una eficiencia de conversión del 0.03%. Con la técnica de baño químico K. Bindu y Nair [13] obtienen películas delgadas policristalinas de SnSe con conductividades del orden de $0.3 \text{ (}\Omega \text{ cm)}^{-1}$. Los análisis optoelectrónicos realizados a estas películas delgadas indican que cumplen con los requisitos fundamentales para su integración en una celda fotovoltaica como semiconductor tipo-p.

Las películas delgadas de SnSe obtenidas por D. Pathinettam Padiyan y colaboradores [20] con evaporación térmica al vacío presentan un carácter semiconductor debido a exceso de cargas positivas (tipo-p), se comprobó

que su conductividad es térmicamente activada encontrándose que tiene una energía de activación de 223 meV. El valor de la conductividad del material calculado a una intensidad luminosa de 3000 lux fué de $7.5 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Con la misma técnica, J. Sharma, G. Singh obtuvieron nanocristales de SnSe, el cual resultó un material semiconductor tipo-n con una energía de activación de 0.44 eV y una conductividad de $7.72 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. G.H. Chandra y colaboradores [30] estudiaron los policristales de SnSe que obtuvieron también con evaporación térmica. La resistividad eléctrica del SnSe muestra una dependencia directa con la temperatura del sustrato; ésta disminuye desde 180 ($\Omega \text{ cm}$) cuando el depósito se lleva a cabo a temperatura ambiente, hasta 8 ($\Omega \text{ cm}$) cuando la temperatura de sustrato se eleva a 250 °C.

Con el proceso de rocío pirolítico, J.S. Narro Rios y colaboradores [35], sintetizaron películas delgadas policristalinas de SnSe del orden 400 nm de espesor. Las características eléctricas del material muestran que su conductividad es de tipo-p con una resistividad del orden de 180 ($\Omega \text{ cm}$).

Propiedades eléctricas del SnSe₂

El SnSe₂ preparado en forma de monocristal por la técnica de Bridgman-Stockbarger presenta una naturaleza semiconductor tipo-n sin impurificarse. La concentración de portadores de carga es de 10^{18} cm^{-3} . La movilidad reportada para los electrones es de 43 ($\text{cm}^2/\text{V s}$). La resistividad eléctrica del material es del orden de 100 ($\Omega \text{ cm}$).

Las películas delgadas de 20 micras de espesor SnSe₂ que obtuvieron C.H. de Groot y colaboradores [34] mediante el proceso de LPCVD tienen una resistividad de 30 ($\Omega \text{ cm}$). Las mediciones de efecto Hall confirmaron que el SnSe₂ es un semiconductor tipo-n con movilidades del orden de 2.3 cm^2/Vs y densidades de portadores de carga de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. L. Amalraj y colaboradores [18] obtuvieron también películas delgadas de SnSe₂ con una resistividad determinada a temperatura ambiente de de $1 \times 10^4 (\Omega \text{ cm})$. Este valor decrece cuando el material se expone a temperaturas mayores a la temperatura ambiente, con lo cual se confirma su comportamiento semiconductor. Se determinó también que el SnSe₂ preparado por rocío pirolítico posee una energía de activación de 0.072 eV.

La Tabla 1.2 muestra un resumen de las características estructurales y propiedades optoelectrónicas de algunos calcogenuros de estaño que han sido obtenidos en forma de películas delgadas por las técnicas descritas anteriormente.

Tabla 1.2: Resumen de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los calcogenuros de estaño fabricado en forma de películas delgadas reportadas en algunas técnicas de elaboración

Material	Estructura Cristalina	Temperatura de depósito °C	Técnica de depósito	Brecha de energía (eV)	Energía de activación (eV)	Conductividad eléctrica ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Referencia
SnS	Ortorrónica	250	PECVD	1.1	0.3	4.3×10^{-2} p	[33]
SnS ₂	Hexagonal	100	PECVD	2.22	0.15	8.2×10^{-3} n	[33]
Sn ₂ S ₃	Ortorrónica	150	PECVD	1.05	0.55	2.4×10^{-5}	[33]
SnS	Amorfo	30	TE ¹	1.6	NR ²	NR	[40]
Sn ₂ S ₃	Ortorrónica	30	CBD	1.76	NR	6×10^{-8}	[41]
SnS ₂	Hexagonal	580	TE	2.08	NR	NR	[42]
Sn ₂ S ₃	Ortorrónica	450	TE	2.0	NR	NR	[43]
SnSe ₂	Hexagonal	30	PLD ³	1.27	0.05	1×10^{-1}	[37]
SnSe ₂	Hexagonal	60	CBD ⁴	1.65	0.09	NR	[44]
SnSe ₂	Hexagonal	470	SP ⁵	1.6	0.04	3.87×10^{-1} n	[45]
SnSe	Ortorrónica	100	TE	1.2	NR	NR	[21]
SnSe	Ortorrónica	55	ED ⁶	1.05	NR	NR	[14]

¹ Evaporación térmica

² No reportado

³ Depósito por láser pulsado

⁴ Depósito por baño químico

⁵ Rocío pirolítico

⁶ Electrodepósito

1.8. Conclusiones

Para una mejor comprensión de los fenómenos involucrados en el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico elaborado a partir de películas delgadas semiconductoras, es necesaria una revisión de los principales conceptos que rigen a estos dispositivos. Los parámetros ópticos como la transmitancia, reflectancia, coeficiente de absorción y brecha de energía son las principales características que se analizarán en los materiales depositados. Entre las características eléctricas, el análisis de la resistividad y conductividad son de vital importancia para determinar si el material depositado posee las propiedades adecuadas para su integración en una estructura fotovoltaica.

Los materiales semiconductores SnSe y SnSe₂ se pueden elaborar en forma de monocristal por técnicas que involucran el crecimiento de lingotes para la obtención de obleas, específicamente por la técnica de Bridgman. Para la producción de monocristales, esta técnica demanda altas temperaturas, tiempos de elaboración grandes y consumos elevados de energía. Para disminuir costos de producción, se han explorado alternativas de elaboración de estos y otros materiales semiconductores. Los procesos alternos generan el mismo material en forma de película delgada y con estructura policristalina o amorfa. Entre las principales técnicas de elaboración de SnSe y SnSe₂ en forma de película delgada se encuentran: el depósito por baño químico, electrodeposición, rocío pirolítico, depósito por vapor químico por mencionar algunas.

Todos los procesos generan materiales con propiedades que dependen de los parámetros de crecimiento. Las propiedades estructurales y eléctricas son las que presentan mayor diferencia de acuerdo al método de preparación. Por ejemplo, los monocristales presentan mayor conductividad y altas movilidades eléctricas comparadas con el mismo material obtenido en forma de policristal. Sin embargo, las propiedades ópticas son equivalentes o presentan menos diferencias aún cuando el material se obtenga por distintos métodos, como se observó en este capítulo. De manera que si se desean elaborar compuestos basados en Sn y Se con determinadas características para una aplicación específica, es importante elegir el proceso de depósito que permita producir el material deseado. Las características estructurales, ópticas y electrónicas de los semiconductores SnSe y SnSe₂ que se expusieron en el presente capítulo, indican que ambos compuestos, en mono cristal o en policristal, son candidatos atractivos para utilizarse en la industria optoelectrónica, incluyendo materiales para la elaboración de celdas solares.

Bajo este contexto, para el presente trabajo se eligieron dos técnicas de

preparación de semiconductores en forma de película delgada: La técnica de depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD) y el rocío pirolítico. Ambos procesos presentan la versatilidad de escalamiento a grandes áreas y algunas ventajas más que se describirá con mas detalle en el siguiente capítulo.

Capítulo 2

Marco Experimental

2.1. Introducción

En este capítulo se analizan los principios básicos de las técnicas de depósito que se utilizaron para la elaboración de las películas delgadas de selenuro de estaño: la técnica de PECVD y la técnica de rocío pirolítico. Se describen también los principales métodos de caracterización estructural, óptica y eléctrica que se aplicaron a los materiales obtenidos con el propósito de identificarlos como semiconductores con potencial para su aplicación en una estructura fotovoltaica.

2.2. La técnica de PECVD

Existen diversos métodos para la elaboración de materiales en forma de película delgada. Entre las principales técnicas que actualmente se utilizan para desarrollar materiales para celdas solares se encuentran: evaporación térmica al vacío, pulverización catódica (sputtering), depósito por vapor químico, electrodeposición, brush plating, rocío pirolítico, por mencionar algunas, las cuales se describieron en el capítulo anterior. Las características físicas y optoelectrónicas de un material elaborado en película delgada dependen fuertemente del método de preparación.

En el presente trabajo de tesis se seleccionaron las técnicas de PECVD y rocío pirolítico para el depósito de selenuros de estaño en forma de películas delgadas, debido a la versatilidad que presentan estas técnicas de elaborar materiales semiconductores, metales y aislantes y por tratarse de técnicas que

ya se utilizan en la industria para la elaboración de diversos materiales. En este capítulo se describen en forma general los procesos de PECVD y rocío pirolítico, enfatizando sobre los parámetros de control que mas influyen en la calidad de la película obtenida.

2.2.1. El concepto de plasma

Un plasma se considera como un conjunto de partículas libres cargadas, moviéndose aleatoriamente en todas las direcciones de manera que, en promedio presenta una característica eléctrica neutra. Esto implica que la densidad de especies positivas es igual a la densidad de especies negativas. En el laboratorio y bajo condiciones controladas, ciertos plasmas son producidos mediante descargas eléctricas aplicadas a un gas contenido en un recipiente cerrado a baja presión. Un plasma puede ser generado cuando a los átomos o moléculas de un gas se les proporcione una energía mayor a su energía de ionización. De esta manera el gas produce iones positivos y electrones. Dicha energía puede ser provista mediante una descarga eléctrica por corriente directa o por corriente alterna [46]. Comúnmente, se usan campos eléctricos generados por corriente directa, radiofrecuencia (RF) o microondas aplicados entre dos electrodos para excitar un gas, generar y sustentar un plasma.

Tipos de plasmas

El estado de plasma además de existir en la naturaleza puede crearse a nivel laboratorio bajo condiciones muy específicas. De acuerdo a la temperatura y energía que requieren los electrones para sustentar un plasma, estos se clasifican en [33]:

- 1) Plasmas en equilibrio termodinámico completo. En este caso, las temperaturas de todas las partículas existentes tienen el mismo valor. Este tipo de plasmas sólo existen en las estrellas o durante un intervalo de tiempo muy corto durante una explosión muy fuerte. Estos no pueden crearse bajo condiciones controladas de laboratorio.
- 2) Plasmas en equilibrio termodinámico local. En estos plasmas todas las temperaturas de las especies son iguales en un volumen pequeño excepto por la temperatura irradiada. Estos plasmas pueden existir bajos dos circunstancias: cuando las partículas pesadas son muy energéticas con

temperaturas de 10^6 K - 10^8 K o cuando existen a presión atmosférica aún a temperaturas inferiores a 6000 K.

- 3) Plasmas que no están en equilibrio térmico local alguno. Este tipo de plasma se conoce como plasmas fríos. En descargas gaseosas a baja presión, el equilibrio termodinámico entre electrones y partículas pesadas nunca se alcanza. En estos casos, la temperatura de los electrones es mucho mas grande que la de las especies pesadas (iones, moléculas, etc). Debido a que los electrones pueden alcanzar temperaturas entre 10^4 K - 10^6 K (1-20 eV) y el gas mantenerse a temperaturas tan bajas como la ambiente, este tipo de plasmas son llamados plasmas fríos. Estos plasmas tienen un potencial de aplicación en el campo de la industria microelectrónica y en desarrollo de materiales para mejorar su dureza.

Generación de plasmas fríos

Dentro del método de descargas incandescentes PECVD existen algunas variantes. Con respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado para producir la descarga:

- 1) DG-DC: el plasma se excita por la presencia de un campo eléctrico producido por un alto voltaje en DC. De esta manera al crearse el plasma, iones y partículas cargadas son acelerados por el campo, pudiendo bombardear al sustrato lo cual genera desordenes estructurales y huecos en el material elaborado. Con este tipo de sistemas no es posible elaborar materiales con baja conductividad eléctrica (semiconductores y aislante) ya que al ir creciendo el material, se tendrá un efecto de acumulación de carga lo que impedirá sustentar el plasma en todo el volumen de trabajo.
- 2) D G-RF: en estos sistemas el plasma se excita por medio de una radiofrecuencia de de 13.56 MHz (por normatividad). A estas frecuencias, los iones no pueden seguir las oscilaciones del campo y como consecuencia, las reacciones químicas que ocurren son iniciadas principalmente por los electrones que son acelerados por el campo.
- 3) DG microondas: estos sistemas operan a frecuencias arriba de 200 MHz, los iones tampoco siguen las oscilaciones del campo pero los electrones

son acelerados por éste, siguiendo ciclos completos sin golpear las paredes del reactor, produciéndose una resonancia. Estos sistemas presentan la ventaja de efectuarse a presiones de trabajo hasta del orden de 1 mTorr. Otra variante tiene que ver con el acoplamiento de la potencia eléctrica con el plasma. Este se puede hacer inductivamente a través de una bobina externa o capacitivamente a través de electrodos externos o internos. De esta gama de variantes, la técnica PECVD mas común es aquella en la cual la energía eléctrica se acopla al plasma capacitivamente con electrodos internos y el campo eléctrico es de radiofrecuencia de 13.56 MHz [47].

Se ha demostrado que a altas frecuencias solo los electrones siguen al campo eléctrico alterno aplicado, mientras que a bajas frecuencias aún los iones pesados pueden seguir al campo eléctrico y golpear la superficie de los electrodos durante la mitad de cada ciclo. La frecuencia crítica arriba de la cual los iones no pueden responder al campo eléctrico alterno está dada por [48]:

$$v_c = \frac{\mu_i \varepsilon_0}{\pi d}. \quad (2.1)$$

Siendo μ_i la movilidad iónica ε_0 la amplitud del campo eléctrico alterno y d el espaciamiento entre electrodos. Para valores típicos de estos parámetros los iones se vuelven inmóviles en una descarga incandescente generada a frecuencias arriba de 1MHz. Se prefiere entonces la descarga RF porque en ésta el bombardeo iónico sobre la superficie de los sustratos es mucho menor que su contraparte DC. La presión mínima para generar una descarga aumenta al disminuir la frecuencia, de manera que en DC la descarga se limita a trabajar con altas presiones. Con respecto al acoplamiento, se prefiere la configuración capacitiva debido a que se requiere de una menor potencia para iniciar y mantener la descarga [49]. Por el contrario, en el acoplamiento inductivo se utilizan bobinas externas lo que da como resultado que la geometría de los reactores en este caso estén restringidas a formas tubulares de diámetros pequeños. También, el acoplamiento inductivo en tubos conduce a significantes variaciones radiales y longitudinales en la intensidad de la descarga por lo que se dificulta la obtención de películas uniformes [50].

2.2.2. Descripción de la técnica

En esta técnica, los precursores para producir el depósito se suministran en estado gaseoso a la cámara de reacción, la cual se encuentra continuamente

te evacuada por medio de una bomba de vacío. Estos materiales se deben elegir de manera que a la presión de trabajo deseada no presenten condensación por sí mismos o al mezclarse. El plasma fuera de equilibrio se produce por la aplicación de un campo eléctrico de suficiente intensidad. Cuando se crea el plasma los gases precursores se descomponen, creándose radicales los cuales se condensan sobre un sustrato que se encuentra a una determinada temperatura y obedeciendo a ciertas reacciones químicas de acuerdo a los precursores, se forma entonces un sólido en película delgada.

El término PECVD enfatiza la similaridad de esta técnica con la técnica CVD (depósito de vapores químicos) cuya diferencia es que en ésta última los gases precursores son descompuestos suministrándoles energía térmica, mientras que en el depósito por plasma los gases son descompuestos por impacto de electrones [51]. Esta es la característica que permite que las reacciones en el PECVD ocurran a bajas temperaturas. Por otro lado, en ambas técnicas los materiales precursores son gases que rodean al sustrato el cual puede ser tan grande como la geometría de la cámara lo permita, lo que en principio favorece realizar depósitos uniformes en área grande. Sin embargo, en la práctica lograr esto requiere no solo de una distribución uniforme de los gases sino también de un fino ajuste y control de las variables del depósito [50].

Para el desarrollo experimental del depósito de películas delgadas por la técnica de PECVD, en este proyecto se cuenta con una cámara de reacción en donde se sustenta un plasma mediante una fuente de radiofrecuencias. Este sistema se describe a continuación.

Componentes del sistema DG-RF

El sistema de descarga gaseosa que se eligió para la elaboración de las películas de Sn-Se, está formado por 4 subsistemas interconectados; cada uno con una función necesaria y específica. El sistema de evacuación de subproductos, el sistema de suministro de gases, el sistema de excitación y el sistema de control de temperaturas.

El sistema de evacuación de subproductos. Para generar vacío se cuenta con una bomba de vacío tipo rotatoria de paletas de la marca Leybold modelo D16B que proporciona velocidad de bombeo máxima de 16.5 m³/h, generando una presión última total en la cámara de 1x10⁻⁴ bar a través de un puerto de succión DN25KF. La interconexión entre la bomba y la cámara se realiza mediante un arreglo de tres válvulas en línea, una válvula manual y una válvula tipo mariposa de la marca Balzers y una válvula automática

de la marca Vacuum General.

Los gases que son expulsados de la cámara mediante la bomba de vacío se dirigen hacia un burbujeador que contiene una solución de NaOH con una concentración 1 M. La función principal del burbujeador, es neutralizar los gases que salen de la cámara de reacción debido a que contienen elementos tóxicos que no pueden ser evacuados a la atmósfera por cuestiones de seguridad ambiental. La salida del burbujeador se conecta a un quemador que finalmente oxida los gases tóxicos residuales antes de ser evacuados a la atmósfera. La presión de la cámara de reacción se mide mediante un detector de presión absoluta tipo baratron y un detector de presión parcial tipo pirani. La presión de proceso es controlada por la válvula automática tipo mariposa que recibe la información de la presión mediante el medidor tipo baratron.

El sistema de inyección de gases. Es el conjunto de líneas de conducción que contienen y envían los gases precursores para el proceso a la cámara de reacción. Los precursores para el depósito estarán formados por una mezcla de gases de arrastre o reacción. Generalmente los gases se suministran a presiones altas, por lo que se hace necesario el uso de manómetros de presión para regular la presión parcial de cada uno de ellos hacia la cámara de reacción, cada gas es transportado mediante una línea hacia la cámara de reacción.

Para este proyecto de tesis, que consiste en elaborar películas delgadas semiconductoras basadas en el enlace Sn-Se, los precursores de Sn y Se deben llegar a la cámara de reacción en fase gaseosa. Se eligió como fuente para los iones de estaño el SnCl_4 cuyo estado a temperatura ambiente es líquido, sin embargo a temperaturas mayores de $60\text{ }^\circ\text{C}$ se genera vapor. Para la aplicación en este trabajo, se diseñó un cilindro de acero inoxidable con dos válvulas como contenedor que será colocado en un baño maría para mantener una temperatura constante de $80\text{ }^\circ\text{C}$ y producir vapores de SnCl_4 a una tasa de 50 sccm. Como fuente de selenio se eligió inicialmente al H_2Se .

Dadas las características corrosivas de los materiales precursores, el material seleccionado para las líneas de suministro fue tubería de acero inoxidable tipo 316 de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro. La salida de los gases se acopla a la entrada de la cámara de reacción mediante controladores electrónicos de flujo másico para establecer las tasas de flujo de ambos precursores. Antes de los controladores de flujo se instaló un sistema de seguridad que consta de una válvula neumática normalmente abierta y una válvula solenoide por cada línea de entrada de gas. En la Figura 2.1 se puede apreciar el subsistema de suministro de gases que se diseñó para esta aplicación particular.

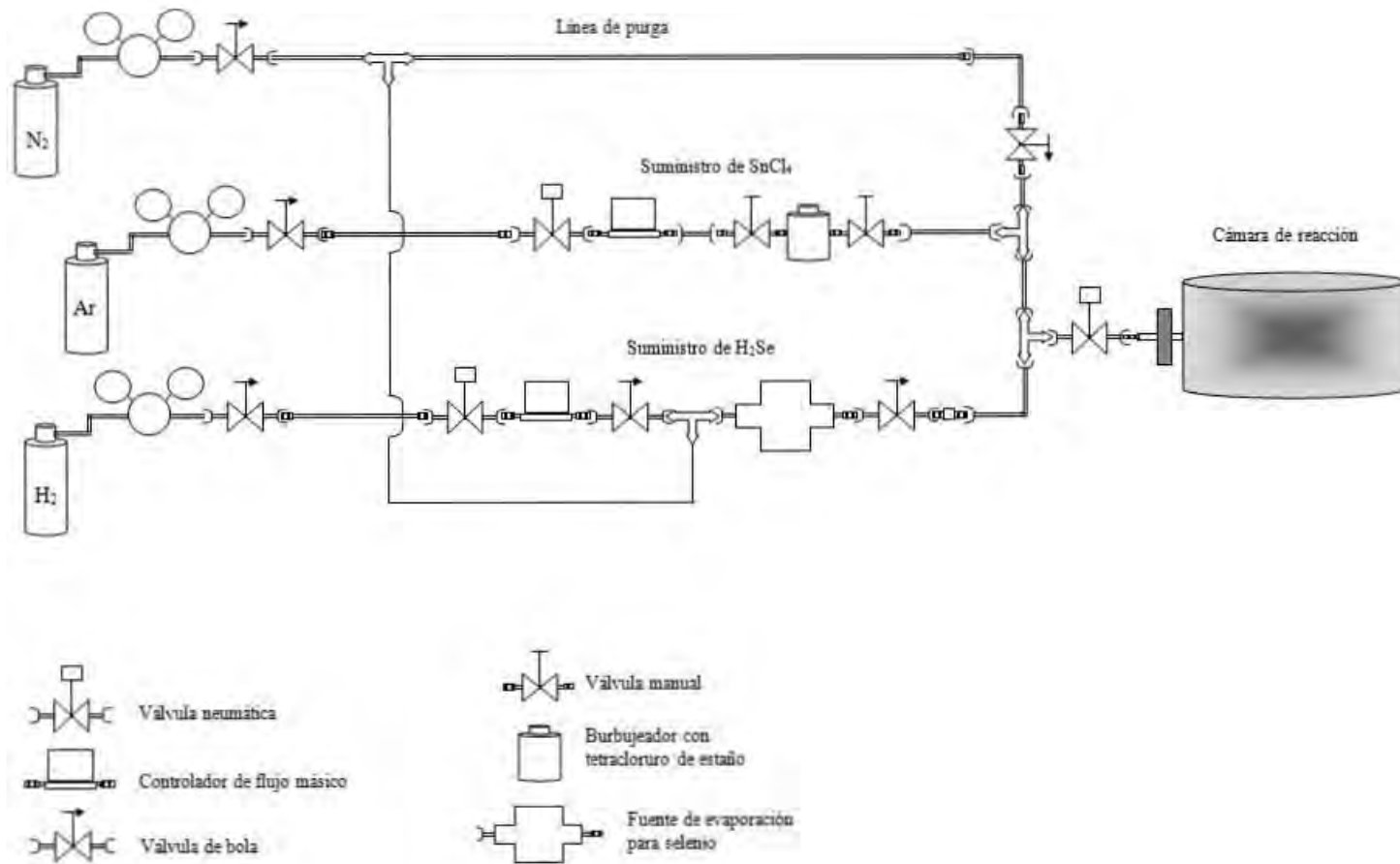


Figura 2.1: Diagrama del sistema de inyección de gases para el PECVD

El sistema de excitación. Consiste de un generador de RF de la marca Comdel CX025 con una potencia máxima de 1250 W. Para garantizar que toda la potencia aplicada se disipará en el plasma y no en los alrededores, se cuenta con un sistema de acoplamiento de impedancias entre el generador de RF y el plasma de la cámara de reacción que consiste en un arreglo LC con capacitores colocados en serie y paralelo y una bobina en serie.

El sistema de control de temperaturas. La cámara de reacción contiene dos placas circulares paralelas que funcionan como electrodos para generar el plasma. El electrodo superior está aislado eléctricamente y en ella se aplica la radiofrecuencia. La placa inferior se encuentra aterrizada a todo el sistema y también funciona como portasubstratos. Éste electrodo tiene acoplada una resistencia eléctrica para abastecer de energía térmica a los substratos en un intervalo desde la temperatura ambiente hasta los 300 °C. Utilizando un controlador de temperatura se fija la temperatura del sistema. El controlador abre o cierra un relevador que se encarga de energizar la resistencia eléctrica y por medio de un termopar tipo K que se fija en la parte inferior del calentador se monitorea la temperatura.

En conjunto los cuatro subsistemas se interconectan de manera que el resultado final del ensamble se representa en la Figura 2.2.

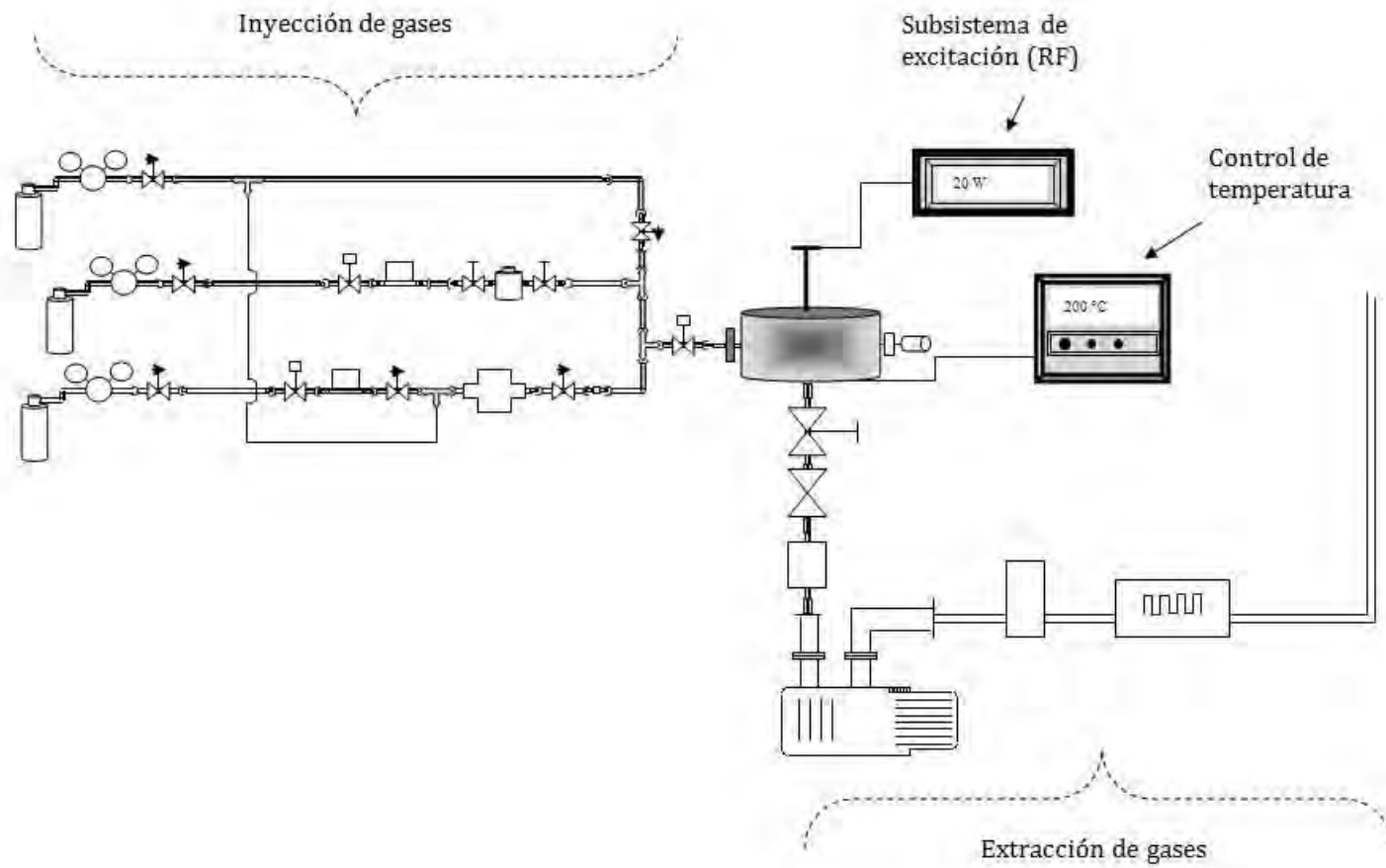


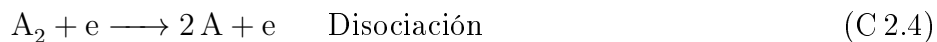
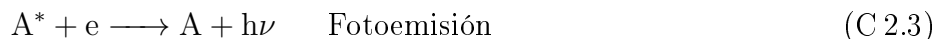
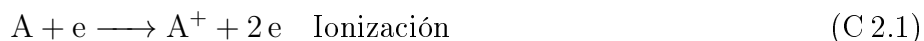
Figura 2.2: Sistema global del PECVD

2.2.3. Procesos entre especies del plasma

Cuando se inicia el proceso, la energía suministrada por el campo eléctrico se convierte en energía cinética de los electrones libres presentes en el gas. Los electrones adquieren rápidamente la energía del campo eléctrico y la transfieren a moléculas gaseosas mediante colisiones provocando la excitación, disociación o ionización de estas moléculas y, en consecuencia la generación de una variedad de especies químicas reactivas. Estas especies tienen una energía menor que la de sus precursores y por lo tanto pueden reaccionar a temperaturas inferiores.

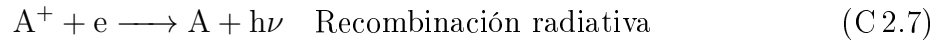
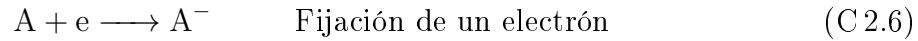
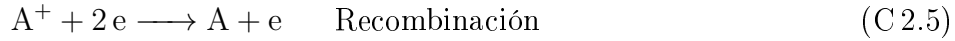
Los electrones, considerablemente más ligeros que el resto de las especies químicas, son rápidamente acelerados a altos niveles de energía. Puesto que tienen una masa muy pequeña, no eleva la temperatura del plasma. Los iones más pesados, con su mayor inercia no pueden responder a los cambios en frecuencia del campo y, por tanto su temperatura se mantiene baja.

Los procesos físicos que se generan en un plasma debido a las colisiones entre los electrones libres y moléculas o átomos dependen de la energía de los electrones. Las colisiones inelásticas, son las responsables de los siguientes procesos: ionización, excitación y disociación, existiendo también procesos inversos como recombinación y relajación. Las siguientes ecuaciones ejemplifican algunos de los procesos generados en el plasma:



donde e representa al electrón en las colisiones, A son especies monoatómicas, A_2 indica moléculas diatómicas. Las especies que están ionizadas se representan con el superíndice (+) ó (-) según sean iones positivos o negativos, respectivamente. Las especies que lleguen a tener un nivel energético metaestable se representan por el superíndice *.

Durante el proceso, los electrones son absorbidos por los electrodos y las paredes del reactor en reacciones de recombinación o fijación.



Las especies gaseosas A,B también pueden chocar entre ellas provocando una transferencia de carga a través de la siguiente reacción:



Otros mecanismos producen electrones adicionales que ayudan a mantener la descarga en el plasma, como la emisión de iones secundarios por bombardeo de iones positivos sobre las paredes de la cámara de reacción.

2.2.4. Cinética del crecimiento

En la Figura 2.3 se muestra esquemáticamente los principales procesos que ocurren en un depósito PECVD. La disociación de los gases precursores por impacto de los electrones, se considera el proceso básico para generar las reacciones químicas que forman el compuesto dentro de la cámara de reacción. Las reacciones se llevan a cabo entre átomos, moléculas, radicales, o compuestos absorbidos sobre la superficie. La gran mayoría de los radicales reacciona con la superficie, y consecuentemente la descomposición del material que se deposita depende fuertemente de los flujos con los que las especies llegan a ella [52].

Los fenómenos fisicoquímicos mostrados en la Figura 2.3 son los que dan la característica especial a las descargas gaseosas como procesos de beneficio químico o bien de ataque químico. Los plasmas fríos asisten las reacciones químicas produciéndolas a temperaturas menores comparadas con las reacciones químicas en equilibrio termodinámico y generan materiales sólidos con características físicas que dependen directamente de dicho proceso [31]. Esto es lo que se conoce como PECVD. Además las tasas a la que se realizan dichos fenómenos depende de la distribución energética de los electrones así como la temperatura de los reactantes. Aunque la termodinámica determina la energía de una reacción química, muchas de las reacciones que ocurren en el plasma están fuera de equilibrio termodinámico y son controladas por las colisiones que se producen entre las especies del plasma.

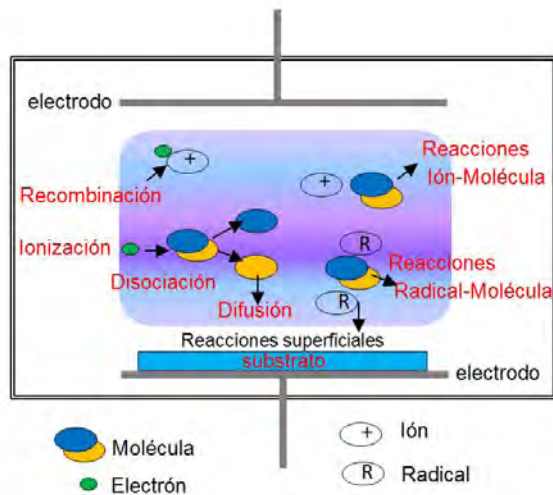


Figura 2.3: Diagrama esquemático de reacciones químicas en un plasma

Dado que cualquier superficie en contacto con el plasma presenta un potencial negativo respecto de este, los iones negativos en el plasma no pueden alcanzar la superficie, por lo cual no interactúan con ésta. El bombardeo al que están sujetas las superficies en contacto con un plasma por las partículas energéticas trae como consecuencia una serie de reacciones químicas que pueden dar lugar a la formación de materiales metaestables.

Dependiendo de las condiciones fijadas en la cámara de reacción, mediante el proceso de disociación se producen en la descarga una diversidad de especies reactivas, tanto neutras como con carga eléctrica, que al reaccionar entre sí dan lugar al depósito de una película. De todas las especies presentes en el plasma, se ha sugerido que las especies más abundantes son las que más contribuyen a la formación de la película [53]. En una descarga incandescente, la densidad de especies neutras es mucho mayor que la densidad de especies con carga eléctrica. Debido a esto, se ha supuesto que la contribución de los iones en el crecimiento de la película es mucho menor que la de las especies neutras.

El sólido en forma de película delgada se forma predominantemente por los enlaces entre especies neutras. Los radicales neutros creados en la cámara de plasma por el proceso de disociación, son transportados por difusión hacia el sustrato y las paredes en donde experimentan una reacción super-

ficial para formar el producto final. Las reacciones químicas entre especies neutras también ocurren en el volumen del plasma; sin embargo se ha demostrado [50] que las reacciones que se forman en fase gaseosa en el volumen del plasma antes de condensarse, son inadecuadas porque pueden generar partículas de tamaños muy grandes (hasta 500 Å de diámetro), las cuales no pueden incorporarse morfológicamente en la superficie del sustrato como una superficie continua. Lo anterior origina películas granuladas o poco densas y por lo tanto de mala calidad.

Las reacciones finales que se llevan a cabo en la superficie del sustrato son las que producen películas con una densidad adecuada y con mejor calidad. Con base en el modelo de difusión de especies neutras hacia la superficie del sustrato, se han desarrollado diversos trabajos tratando de explicar la dinámica de reacciones superficiales entre los radicales neutros que generan el crecimiento de la película delgada. Generalmente estos trabajos se han apoyado en técnicas de diagnóstico y caracterización de plasmas como la espectroscopía de infrarrojo, espectrometría de masas y espectroscopía de emisión atómica para determinar las especies neutras que mas abundan en un plasma. Sin embargo, estas técnicas de caracterización de plasma queda fuera del alcance de este trabajo de tesis.

2.3. El Sistema de Rocío Pirolítico

El proceso de rocío pirolítico es una técnica que presenta un alto potencial de aplicación industrial debido a que requiere poca tecnología de control y la energía requerida para su operación es mínima. Esta técnica ha sido utilizada desde 1910 para la obtención de óxidos transparentes. Posteriormente se utilizó en la elaboración de compuestos basados en selenio y azufre para su aplicación en fotodetectores [54]. Chamberlin y Skarman la utilizaron por primera vez para depositar películas delgadas de sulfuro de cadmio para su aplicación en celdas solares [55]. Desde entonces se han sintetizado una diversidad de materiales para su aplicación en celdas solares, principalmente óxidos conductores transparentes y materiales absorbedores [56–58].

La técnica de rocío pirolítico consiste rociar una solución química acuosa sobre un sustrato caliente para sintetizar un material determinado. La solución acuosa contiene los precursores en forma de sales solubles que al reaccionar sobre un sustrato forman el compuesto deseado. Al llegar la solución rociada sobre el sustrato se producen reacciones químicas y de estado

sólido que llevan primero a la nucleación de un compuesto y posteriormente al crecimiento del material en forma de película delgada. Los precursores se encuentran disueltos en una solución acuosa la cual es atomizada mediante un gas de arrastre en una boquilla pulverizadora [59].

La Figura 2.4 muestra un diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico. El elemento principal es la boquilla pulverizadora, allí llegan tanto la solución a rociar como el gas de arrastre, que es en donde llegan por medio tanto la solución a rociar como el gas portador que es el que proporciona la energía necesaria para pulverizar la solución. La temperatura de sustrato se obtiene mediante unas resistencias calefactoras, las cuales mantienen un valor de temperatura fijo por medio de un controlador de temperatura. Es muy común utilizar un baño de estaño fundido como porta sustratos para obtener temperaturas uniformes. Tanto el calentador como la boquilla pulverizadora se encuentran dentro de una cámara cerrada con un sistema de extracción para remover los vapores producidos en las reacciones pirolíticas.

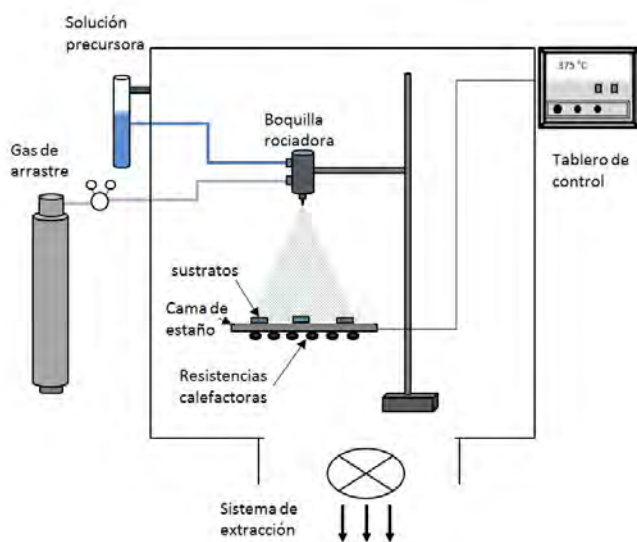


Figura 2.4: Diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico

El área de rocío se encuentra limitada por la cabeza pulverizadora y la presión del gas portador. Si la boquilla se encuentra estacionaria el área de rocío puede ser de unos cuantos centímetros cuadrados. Si deseamos aumentar el área de rocío se utilizan mecanismos electromecánicos en la cabeza rociadora y de esta manera se aumenta el área de rocío hasta unos cuantos metros

cuadrados. Existen una gran variedad de boquillas pulverizadoras tanto para sistemas fijos como para sistemas móviles, las cuales pueden fabricarse de vidrio, teflón, acrílico, cuarzo, latón o acero inoxidable [60].

2.3.1. El proceso de pulverización

La pulverización de la solución acuosa es el proceso mas importante en la tecnica de rocío pirolítico; es decir la transformación del líquido en pequeñas gotas por medio de una acción cortante. La pulverización de la solución líquida puede efectuarse mediante diversos mecanismos:

- Por inyección de gas comprimido (sistema neumático)
- Inyectando la solución a presiones muy altas
- Utilizando una cabeza de vibración ultrasónica a la cual llega la solución.

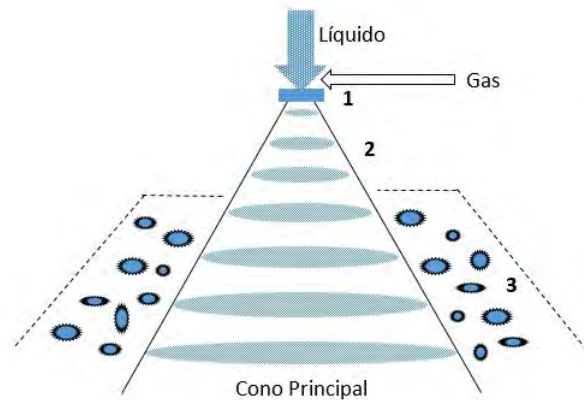


Figura 2.5: El procesos de pulverización de la solución y formación de gotas en un sistema de rocío pirolítico neumático.

La Figura 2.5 muestra el mecanismo de pulverización de un sistema neumático. Se pueden apreciar tres regiones principales: La región 1, cuya longitud es proporcional a la tasa de flujo de la solución localizada cerca de la boquilla, donde el líquido abandona la punta de la cabeza rociadora y

comienza a acelerarse en la zona de aire. En la región 2 se lleva a cabo el proceso de pulverización debido a que la turbulencia del aire produce fuerzas cortantes sobre el líquido, transformando a éste en pequeñas gotas. La turbulencia ocasionada por la unión de la región 1 y 2 forma un remolino que se expande tomando la forma de una hélice que envuelve a todas las gotas pequeñas producidas, formando así lo que se conoce como aerosol. La región 3 es una zona que se forma fuera del cono principal cuando el diseño geométrico de la cabeza rociadora no ha sido mecánicamente optimizado. En esta región se pueden observar gotas con baja velocidad.

2.3.2. Cinética del crecimiento

Para que la reacción pirolítica se lleve a cabo, es necesario que después de la pulverización, las gotas en forma de aerosol sean dirigidas hacia un sustrato caliente en donde se llevará a cabo la formación del material en forma de película delgada. Suponiendo condiciones ideales, a medida que las gotas se aproximan al sustrato caliente, los compuestos más volátiles de la solución tienden a vaporizarse, dejando sólo a los compuestos menos volátiles. Sin embargo, una diferencia en el tamaño de las gotas origina un comportamiento térmico diferente y por lo tanto diferentes procesos de depósito. Estos procesos se muestran en la Figura 2.6 y se describen a continuación [61]:

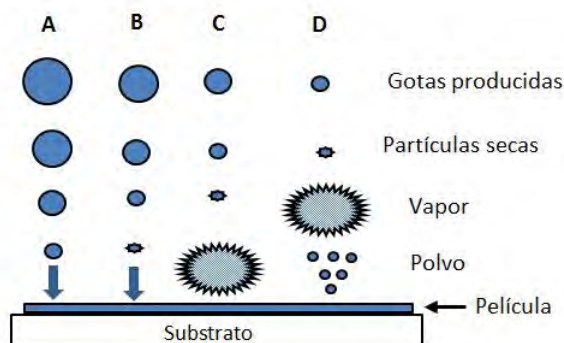


Figura 2.6: Procesos de depósito de acuerdo al tamaño de gotas

A: Gotas grandes, cuando esto sucede, las gotas absorben poca energía térmica de sus alrededores antes de llegar al sustrato. Como consecuencia

se volatiliza poco material y al llegar a un sustrato caliente crean puntos fríos en éste. Si la temperatura de sustrato no es lo suficientemente grande para favorecer una reacción pirolítica, se obtiene una película de mala calidad óptica.

- B: Cuando las gotas son de tamaño medio todo el solvente en ellas se vaporiza antes de llegar al sustrato, dejándo partículas secas precipitadas de los compuestos que forman la solución. Este precipitado se deposita en el sustrato en donde se funden o subliman ocasionando como en el caso anterior, puntos fríos que hace que se forme una película de mala calidad.
- C: Cuando las gotas tienen el tamaño ideal, el solvente se vaporiza completamente antes de llegar al sustrato. De esta manera, el precipitado que viaja hacia el sustrato se funde, se vaporiza y se difunde sobre la superficie de éste. Así las moléculas de los compuestos no evaporados interaccionan entre sí mediante procesos de adsorción, difusión superficial y reacción química permitiendo de esta manera la nucleación y el crecimiento de una película delgada en donde los residuos de los compuestos se evaporan y se difunden fuera de la superficie. Este proceso es lo que se conoce como un depósito por vapor químico [62, 63].
- D: Cuando las gotas son muy pequeñas, toda la reacción completa se lleva a cabo durante el trayecto del aerosol antes de llegar al sustrato. En este caso los compuestos al reaccionar pueden condensarse y formar microcristales que llegan al sustrato en forma de polvo creándose un material poroso, con propiedades optoelectrónicas no adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas.

En cualquiera de los cuatro casos anteriores se puede obtener una película delgada sin embargo en los casos A,B y D se obtienen películas delgadas de mala calidad sobre todo en cuanto a la adherencia de la película sobre el sustrato.

2.3.3. Variables experimentales

El patrón de rocío, el tamaño y distribución de las gotas, así como la razón de flujo de la solución dependen fuertemente de la geometría de la boquilla empleada y de la distancia que existan entre ésta y el portasustratos.

Además de estos requerimientos, debemos tomar en cuenta algunas variables experimentales que intervienen directamente en el proceso de depósito e influyen en la calidad de la película obtenida. Estas variables son: las propiedades químicas de las soluciones de partida, la temperatura del sustrato, las propiedades fisicoquímicas del sustrato y el medio ambiente donde se realiza el depósito. Las tres primeras variables están interrelacionadas, de manera que éstas se eligen dependiendo del material a depositar [64]. A continuación se describen cada una de estas variables experimentales.

- a) **Propiedades químicas de las soluciones de partida.** Las soluciones precursoras deben ser químicamente estables y los reactivos químicos que contienen deben proporcionar las especies iónicas que formarán parte del material a preparar. Se deben elegir por lo tanto las soluciones y los solventes tomando en cuenta que los complejos químicos formados posean la capacidad de descomponerse a una temperatura de sustrato dada y que los productos secundarios y el solvente mismo sean volátiles a la misma temperatura.
- b) **Temperatura del sustrato.** La temperatura del sustrato determina la dinámica de evaporación y descomposición pirolítica de los componentes químicos en solución y también la serie de procesos antes descritos que conducen a la formación de la película. De modo que su valor óptimo es función de la composición de las soluciones precursoras, del tamaño de las gotas y de las propiedades fisicoquímicas del sustrato.
- b) **Propiedades fisicoquímicas del sustrato.** El sustrato debe ser químicamente inerte ante el proceso de pirólisis; esto significa que no debe participar en las reacciones químicas que ocurren durante la formación del material. Es importante también que su coeficiente de expansión térmica sea compatible con el material en preparación.
- d) **El medio ambiente.** El ambiente donde se realiza el proceso no es en sí una variable experimental relacionada con la técnica de rocío pirolítico, pero su naturaleza llega a determinar las propiedades fisicoquímicas de las películas debido a que algunas partículas del medio pueden quedar atrapadas en las mismas. Por eso se recomienda que el proceso se realice en una cámara cerrada preferentemente con una atmósfera inerte.

2.4. Técnicas de caracterización de materiales semiconductores

Las películas delgadas de Sn-Se que se depositen por medio de las técnicas de PECVD y Rocío Pirofítico se analizaron para evaluar sus propiedades estructurales y opto electrónicas y determinar si el material sintetizado efectivamente corresponde a un semiconductor cristalino con propiedades adecuadas que los sitúen como candidatos en una estructura fotovoltaica.

2.4.1. Caracterización estructural y de composición

Difracción por rayos X

Para analizar la estructura cristalina de los semiconductores, donde las distancias interplanares, d , como en cualquier cristal son del orden de 1 \AA se necesitan radiaciones con longitudes de onda $\lambda \simeq d$ de las cuales las mas importantes son los rayos X, los electrones (e^-) y los neutrones (ne) [65].

La técnica de difracción por rayos X utiliza un haz de rayos X que atraviesa un material. Al incidir en el material, el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos del material, aplicando la ley de Bragg. En el caso de materiales cristalinos, se produce un patrón de picos de diferente intensidad a diferentes longitudes de onda.

Con la técnica de difracción de rayos X se puede calcular a partir de los picos de difracción, el tamaño o diámetro (D) de la cristalita del material. Esto se realiza aplicando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde D es el diámetro de la cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación CuK_α , β es el ancho completo a la mitad del pico en radianes (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. En el presente trabajo se utilizó equipo de difracción de rayos X marca Rigaku modelo DMAX 2200.

Espectroscopía por dispersión de electrones EDS

La composición química de una muestra se obtiene por medio de una técnica llamada Espectroscopía por Dispersión de Electrones (EDS por sus

siglas en inglés). Esta técnica se realiza acoplando un detector de rayos X a un Microscopio Electrónico de Barrido. Se hace incidir un haz de electrones sobre la muestra, estos electrones incidentes arrancan electrones de los átomos del material en estudio. El nivel energético que deja el electrón que sale del material, es ocupado por un electrón de mayor energía. La diferencia de energía es radiada en forma de rayos X, característicos de cada elemento.

Los rayos X emitidos por el material se utilizan para la identificación de los elementos presentes en dicho material. Usando esta técnica es posible realizar un análisis cuantitativo de la composición química del material con una incertidumbre del 1 % en un volumen aproximado de 10^{-12}cm^3 [60]. En el presente trabajo se utilizó un microscopio de la marca Hitachi modelo SU1510 con un detector de rayos-X marca Oxford Instruments.

Morfología superficial por Microscopio de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite medir la rugosidad superficial relacionada con la concentración de defectos y la calidad cristalina del material. Se basa en la fuerza de repulsión que se produce entre los átomos de la muestra a estudiar y los de una punta de exploración que recorre la superficie. El sistema detecta los movimientos verticales que la punta debe realizar para seguir el perfil de la muestra al recorrer la superficie. El resultado es un perfil topográfico de la superficie de la muestra con resoluciones de $0.2 \mu\text{m}$ en la dirección z y $0.5 \mu\text{m}$ en el plano X - Y . Para este trabajo se llevaron a cabo las caracterizaciones de AFM con un equipo de la marca Veeco Dimension iCon.

2.4.2. Caracterización Óptica

Las constantes ópticas de interés para el análisis de los semiconductores en esta tesis son: el coeficiente de absorción, la brecha de energía, la naturaleza de las transiciones ópticas y en algunos casos el índice de refracción. Estas constantes ópticas no son medibles directamente, se utilizan los valores de reflectancia y transmitancia, los cuales sí pueden obtenerse directamente con el espectrofotómetro UV-vis-NIR. El espectrofotómetro es un instrumento que nos permite comparar la radiación absorbida o transmitida por un material con un sistema de referencia.

El mismo equipo se utiliza para obtener directamente la reflectancia (R) de los semiconductores, cambiando algunos aditamentos para medir la can-

tividad de luz reflejada del semiconductor comparada con alguna referencia. Con las medidas experimentales de R y T, se obtienen las constantes ópticas de interés mediante el tratamiento de datos descrito en la sección 1.2.4. Las mediciones de transmitancia y reflectancia para este trabajo se realizaron con un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV3100PC.

2.4.3. Caracterización Eléctrica

Para determinar si el material obtenido tiene una naturaleza semiconductor, es necesario analizar sus características eléctricas. Los parámetros ópticos de interés para el tipo de materiales que analizaremos son : la resistividad ρ , la conductividad σ , la movilidad eléctrica μ , la concentración de portadores y la energía de activación E_a . Para esto existen varias técnicas que nos permiten determinar la capacidad de un material para conducir electricidad y en base a eso, determinar si se trata de un aislante, semiconductor o un material conductor. Entre estas técnicas podemos mencionar: 4 puntas alineadas, 4 líneas paralelas, 2 líneas paralelas y el método de Van der Pauw [66–68].

El método de dos líneas de contacto paralelas se utiliza cuando se desea determinar la resistencia de un material con geometría rectangular, siempre y cuando estas líneas de contacto se coloquen en los extremos del rectángulo. Si los contactos se colocan en distintos puntos, el método no resulta efectivo.

Para el método de las 4 líneas de contacto paralelas se requiere colocar sobre el material, 4 líneas de contacto óhmico, se inyecta una corriente de control I en las líneas exteriores y se mide la caída de potencial en las líneas interiores. De esta manera, si se conoce el espesor del material, se puede calcular la resistividad eléctrica. El método es apropiado si el material presenta una conductividad homogénea en las dos direcciones, transversal y perpendicular a la superficie de los contactos y además las líneas de contacto no se encuentran cerca de los bordes del material.

El método de de Van der Pauw permite conocer la resistividad de la película semiconductor independientemente de la forma geométrica de ésta. Se colocan en el borde de la muestra 4 puntos de contacto óhmico. El método consiste en aplicar una corriente de control I en dos puntos adyacentes y medir la caída de potencial V en los otros dos puntos. Este voltaje medido será proporcional a la resistividad del material (R_s). Después se realiza una segunda medición, permutando los puntos de medición y se obtienen dos diferencias de potencial que son proporcionales a la resistividad de la muestra.

Van der Pauw demostró [67,68] que sobre una muestra de forma arbitraria, sobre la que se realizan 4 contactos, la resistividad viene dada por la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{AB,DC} + R_{BD,AC}) \quad (2.3)$$

Aunque este método es un poco más complejo, tiene la ventaja de eliminar la resistencia de los contactos en el semiconductor dando lugar a valores más precisos de la resistividad de la muestra. El montaje se muestra en Figura 2.7.

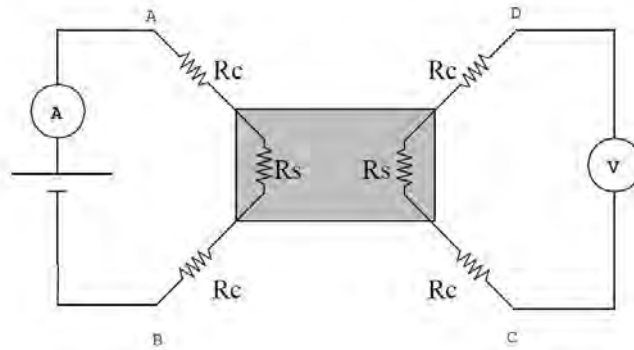


Figura 2.7: Diagrama de conexiones para determinar la resistividad de un material con la técnica de Van der Pauw

En cada terminal, A,B,C,D, donde se han colocado los contactos aporta una resistencia de valor R_c y R_s es la resistencia propia del semiconductor. La corriente I_{AB} que mide el amperímetro, está dada por la tensión de la fuente y limitada por las resistencias R_s y R_c :

$$I_{AB} = \frac{V_G}{2R_c + R_s} \quad (2.4)$$

Si la impedancia del voltímetro es suficientemente grande, no existirá un paso de corriente apreciable a través de R_c y el voltímetro medirá únicamente la caída de tensión en R_s .

Este método resulta adecuado para semiconductores con un margen de resistividades comprendidas entre $10^{-3}(\Omega \text{ cm})$ hasta $10^6(\Omega \text{ cm})$.

El efecto Hall

Si un semiconductor por el que circula una corriente eléctrica I_x se somete a la acción de una inducción magnética B_z perpendicular a la corriente, se origina una separación espacial de las cargas en la dirección perpendicular a I_x y B_z debido a la acción de la fuerza de Lorentz sobre dichas cargas : $\vec{F} = q(\vec{v}_x \vec{B})$ como se muestra en la Figura 2.8. Aparece por lo tanto un campo eléctrico que da lugar a una diferencia de potencia V_y en la dirección perpendicular a la corriente, llamado voltaje Hall.

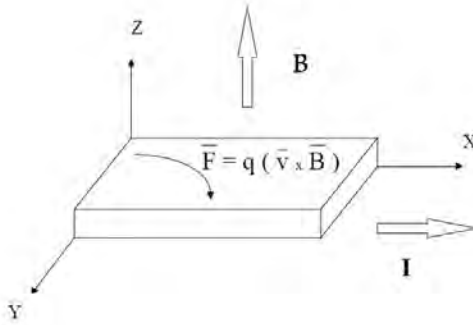


Figura 2.8: Efecto Hall

Cuando la inducción magnética es moderada, el voltaje Hall puede aproximarse a:

$$V_y = V_H = \frac{RI_x B_z}{d} \quad (2.5)$$

Donde d es el espesor de la muestra y R es la constante Hall. Se puede demostrar que la constante Hall está relacionada con las movilidades y las concentraciones de portadores a través de la siguiente expresión:

$$R = \frac{r(p\mu_p^2 - n\mu_n^2)}{q(p\mu_p + n\mu_n)^2} \quad (2.6)$$

siendo r el factor Hall. Este factor, del orden de la unidad, depende del mecanismo de dispersión dominante en la conducción de los portadores [4]. La movilidad Hall se define como:

$$\mu_H = r\mu \quad (2.7)$$

siendo μ la movilidad de arrastre. Esta movilidad Hall permite calcular la conductividad a partir de la siguiente expresión:

$$\mu_H = |R| \sigma \quad (2.8)$$

El equipo utilizado en la caracterización de las muestras en el presente trabajo es de la marca MMR Technologies modelo H-50.

Energía de activación

Para definir si el material obtenido es un compuesto semiconductor, es necesario investigar si su comportamiento eléctrico es termicamente activado. Para realizar esta caracterización, se dispone de un dispositivo criogénico con una cámara de vacío, comúnmente llamado dedo frío. Una resistencia calefactora se acopla al equipo para poder variar la temperatura. El sistema está formado por una bomba de vacío, un compresor, sensores de temperatura y la resistencia calefactora conectados a un controlador de temperatura y un sensor de vacío. Se aplica un voltaje a la muestra y se mide la corriente que circula a través de ella conforme se varía la temperatura.

El comportamiento de la corriente I con respecto a la temperatura T permite conocer las características eléctricas conductoras del material; y en caso que el comportamiento sea el de un semiconductor, como se describió en la sección 1.2.3. Se puede determinar la energía de activación del material. Para la obtención de las energías de activación de las muestras durante el desarrollo de esta tesis se utilizó un sistema criogénico DE 202AE Advanced Research Systems, inc. Este sistema tiene un rango de operación de 6 K a 450 K.

Conclusiones

De los diversos métodos que existen para la elaboración de semiconductores en forma de película delgada, se han elegido para el desarrollo de esta tesis dos métodos fisicoquímicos los cuales presentan un gran potencial de aplicación: la técnica de Depósito por Vapor Químico Asistido por Plasma (PECVD) y la técnica de Rocío Piroclítico, para la elaboración de películas delgadas de Selenuros de Estaño.

Para el PECVD es necesario contar con precursores en forma gaseosa que respondan a la aplicación de un campo eléctrico para producir el plasma. Estos precursores fueron el tetracloruro de estaño SnCl_4 y el ácido selenídrico

H₂Se. En el caso del sistema de Rocío Pirolítico, los precursores deben llegar a la boquilla atomizadora en forma líquida, por ello se ha elegido el dicloruro de estaño SnCl₂ y la 1,1-dimetil-2-selenourea para formar soluciones con diferentes concentraciones molares.

Las características estructurales, ópticas y eléctricas de los compuestos obtenidos dependerán en gran medida de los parámetros de depósito en cada técnica aplicada, tales como la temperatura del sustrato, el flujo de los reactivos precursores, ya sea en su forma gaseosa o líquida, el tiempo de depósito, la concentración de los precursores y la presión de trabajo.

Se han descrito cada una de las técnicas de caracterización que se emplean para determinar si el material depositado corresponde efectivamente a un semiconductor y si éste, puede considerarse como candidato para formar parte de una estructura fotovoltaica.

En el siguiente capítulo, se mostraran los resultados obtenidos en la elaboración de las películas delgadas de selenuros de estaño por medio de las dos técnicas descritas y las características estructurales y opto electrónicas que presentan los materiales depositados.

Capítulo 3

Películas Delgadas de Selenuros de Estaño Elaboradas por PECVD

3.1. Introducción

Los procesos que utilizan plasmas para producir películas delgadas de materiales semiconductores han sido desarrollados desde hace más de 4 décadas. A principios de su desarrollo, la técnica avanzaba lentamente debido a la falta de aplicación para los materiales depositados con este proceso. Sin embargo no pasaron muchos años para que esta técnica encontrara su aplicación en desarrollo de películas delgadas para materiales solares y se logran producir películas de silicio amorfo por una descarga incandescente del gas silano SiH_4 [69]. Las investigaciones posteriores demostraron que también se podía producir el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y el silicio impurificado con boro o fósforo [70–74]. De esta manera se obtuvo el primer semiconductor amorfo extrínseco involucrando descargas gaseosas en su proceso de fabricación. Desde entonces han sido diversas las aplicaciones de materiales que se pueden sintetizar con esta técnica, no solo en el campo de los semiconductores sino en materiales dieléctricos también; siendo el nitruro de silicio (SiN) y el carburo de silicio (SiC) los materiales dieléctricos más destacados con este proceso de fabricación [75–77]. El interés en el uso de los plasmas para inducir reacciones químicas se ha extendido a nuevos procesos y nuevos materiales. Posteriormente se sintetizaron con esta misma técnica calcogenuros

de metal con aplicación principal a celdas fotovoltaicas, por ejemplo: SnS, SnS₂, Sn₂Se₃, SnSe [23, 78, 79].

3.2. Establecimiento del Plasma

En la sección 2.2.1 se describieron los principales procesos que se originan por las colisiones entre los electrones libres y las moléculas de los gases precursores. Para que este tipo de colisiones se lleven a cabo, es necesario proporcionarle al sistema la presión de los gases y la potencia de radiofrecuencia adecuada. Una manera de investigar la relación entre estos dos parámetros consiste en evacuar la cámara de depósito mientras fluye el gas precursor. Cuando la cámara de depósito ha alcanzado un valor de presión menor que la presión atmosférica, se enciende el generador de radiofrecuencias desde 0 W y se va incrementando la potencia hasta que se encienda el plasma. Esta potencia corresponde al valor de encendido del plasma. Controlando la presión de la cámara por medio de la válvulas, se repite el mismo procedimiento y se registra un nuevo valor de encendido del plasma para diferentes valores de presión.

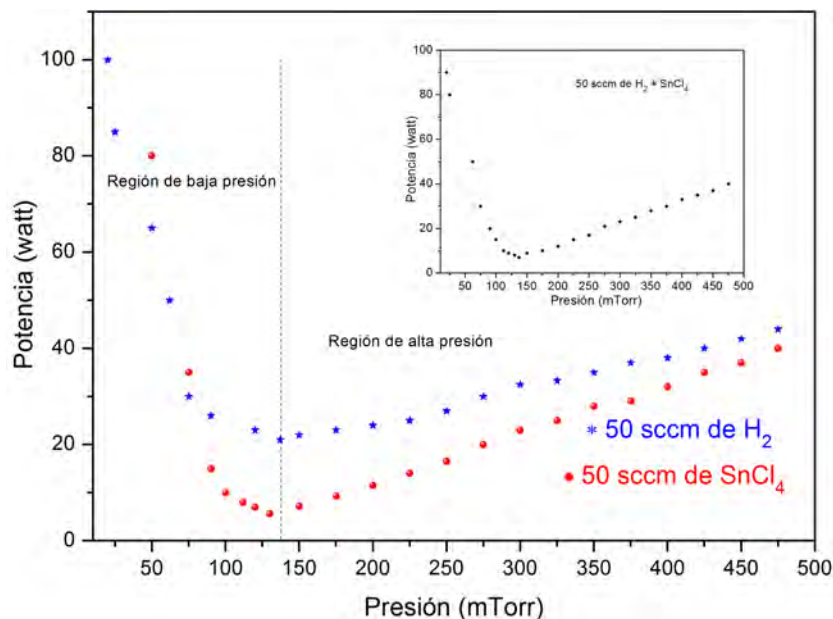


Figura 3.1: Gráficas de presión vs potencia del generador de RF para los gases precursores: H₂, SnCl₄ y una mezcla de ambos, a un flujo constante de 50 sccm.

El método anterior se realizó para el SnCl₄ fluyendo a una razón de 50 sccm, también para el H₂ con la misma tasa de flujo y para la mezcla de ambos gases. El resultado se muestra en la Figura 3.1. Se puede observar que para el caso del SnCl₄ a presiones mas bajas (menores a 50 mTorr) se requiere de potencias del orden de 60 W hasta 100 W. Este valor disminuye a medida que se aumenta la presión hasta que llega a un valor mínimo de 5.6 W a una presión de 130 mTorr y después vuelve a incrementar sin sobrepasar una potencia de 40 W. La potencia mas baja se conoce como la potencia mínima para sustentar el plasma bajo los parámetros descritos.

Para el caso del H₂, se observa en la misma gráfica que se necesita una potencia mínima de 21 W para sustentar un plasma cuando 50 sccm del gas fluyen por la cámara de reacción a una presión de 125 mTorr. El inserto en la figura muestra que para la mezcla de los dos gases fluyendo ambos a 50 sccm, se necesita un mínimo de 7 W de potencia de radiofrecuencia para una presión de trabajo de 175 mTorr.

Las tres curvas tienen un comportamiento similar: a presiones bajas se requiere de mayor potencia de RF para encender el plasma, se llega a un mínimo de potencia y después, a medida que se incrementa la presión se vuelve a incrementar la potencia ligeramente. Este tipo de curvas se conocen como curvas de Paschen y son características para cada gas dependiendo de la presión de la cámara de vacío y del flujo del gas que origina el plasma. La importancia de estas gráficas radica en que se puede conocer la potencia mínima que se requiere a una presión de trabajo para sustentar y mantener el plasma.

3.3. Preparación de los compuestos precursores

Con el propósito de entender los procesos químicos que podrían llevarse a cabo en la formación de los selenuros de estaño, se han considerado las siguientes reacciones químicas balanceadas, que bajo ciertas condiciones de equilibrio químico podrían originarse partiendo del tetracloruro de estaño (SnCl₄) y ácido selenhídrico (H₂Se) como compuestos precursores.



En la Tabla 3.1 encuentran las entalpías de formación de los principales compuestos involucrados en las reacciones químicas anteriores.

Tabla 3.1: Entalpías de formación estándar (ΔH_{f_0}) para los compuestos incluidos en las reacciones de PECVD

Compuesto	ΔH_{f_0} kJ/mol
Cl ₂ (g)	0
SnCl ₄	-471.5
H ₂ Se	29.0
H ₂	0
SnSe	-109.5
SnSe ₂	-114.9

La diferencia de calor, o el cambio de entalpía en una reacción (ΔH_r) se calcula con la siguiente expresión:

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H(\text{productos}) - \Sigma \Delta H(\text{reactivos}) \quad (3.1)$$

Utilizando la ecuación (3.1), las entalpías de las reacciones químicas mostradas en la ecuación (C3.1 y C3.2) son 298.6 kJ/mol y 333 kJ/mol respectivamente. Estos valores nos indican que las reacciones químicas son endotérmicas, es decir, el sistema tiene que absorber calor para que se lleve a cabo a reacción química. En consecuencia los reactantes (SnCl₄ + 2H₂Se) producirán selenuros de estaño siempre y cuando se les provee energía externa. En el caso del sistema PECVD esta energía la proporciona las colisiones inelásticas de los electrones con las moléculas de los compuestos precursores en forma de gas.

Tomando como hipótesis las reacciones anteriores, se eligieron el SnCl₄ (líquido) y el H₂Se (gas) como materiales precursores. El SnCl₄ es un compuesto que tiene su punto de fusión a -33 °C por lo que a temperatura ambiente es un líquido con una presión de vapor de 25 Torr, a 40 °C presenta una presión de vapor de 100 Torr y a 113 °C su presión de vapor es de 760 Torr [10]. Debido que a temperaturas menores de 113 °C el SnCl₄ tiene una presión de vapor menor que la atmosférica, es necesario contar con un sistema de vacío para establecer un flujo de vapores de este gas hacia la cámara de reacción y utilizar un gas de arrastre. Para asegurarse de que los vapores de este gas lleguen a la cámara de reacción, en el presente trabajo se optó por utilizar

el argón como un gas de arrastre y, además utilizar un sistema de bajo vacío (100 - 300 mTorr) para establecer un gradiente de presiones.

El H_2Se tiene su punto de fusión $-65.73\text{ }^\circ\text{C}$, su punto de ebullición a $-41.4\text{ }^\circ\text{C}$, y a temperatura ambiente es un gas con una presión de vapor de 1881 kPa [10]. Este gas puede fluir libremente a la atmósfera debido a que su presión de vapor es mucho mayor que la de la presión atmosférica. Para controlar la presión de entrada del gas, es necesario contar con un manómetro de presión en la salida del gas, que permita regular la presión de salida a valores similares para el gas de arrastre que llevará al SnCl_4 a la cámara de reacción.

Sin embargo, dado que no fue posible adquirir el compuesto H_2Se , se usaron varios métodos, los que se describen en la siguiente sección, para generar el compuesto. Todos estos métodos se basan en la combinación de un flujo de H_2 en una cámara que contiene selenio.

3.3.1. Parámetros de depósito

En la sección 2.2.1 se establecieron una serie de parámetros a considerar, los cuales afectan directamente la calidad del sólido depositado en forma de película delgada. Para el depósito de los selenuros de estaño, y de acuerdo a las características y limitaciones de los equipos utilizados, estos parámetros se fijaron de la siguiente manera:

- a) La tasa de flujo de los gases de proceso. La línea de entrada que lleva el SnCl_4 a la cámara de reacción se mantuvo a una tasa de flujo de 50 sccm. La línea de hidrógeno que pasaba por el horno con selenio se fijó a una tasa de 20 sccm.
- b) La presión absoluta de los gases en la cámara de reacción: el sistema de vacío permitió trabajar con presiones en el intervalo de bajo vacío desde 100 hasta 300 mTorr.
- c) La temperatura del sustrato: se trabajó con temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $250\text{ }^\circ\text{C}$, proporcionados por el sistema de calentamiento de la cámara de depósito.
- d) La geometría de la cámara de reacción: se optó por el diseño radial con succión central y se mantuvo fijo durante todos los depósitos.

- e) Los electrodos circulares de acero inoxidable con un diámetro de 16 cm también se mantuvieron sin cambio durante el depósito con una separación paralela de 10 cm.
- f) La potencia aplicada al plasma, se incrementó desde 10 hasta 40 Watts. En este intervalo de potencias el compuesto SnCl_4 se disocia debido a las colisiones entre los electrones y las moléculas del gas originando iones de estaño.
- g) Se realizaron depósitos durante 10, 20 y 30 minutos con el objeto de conocer la razón de crecimiento del material obtenido.

3.3.2. Metodologías de depósito

Inicialmente se consideró comprar el H_2Se en forma de gas, sin embargo debido a que el compuesto precursor no se encuentra comercialmente disponible para este país, se optó por sintetizar el gas a partir del selenio en polvo. Utilizando la propuesta de G. Hodes [80] se intentó obtener el H_2Se mediante la reacción del hidrógeno con vapores de Se. Así, se diseñaron y construyeron diversos modelos de cámaras de evaporación para que el hidrógeno reaccione con el polvo de selenio. Esta cámara debe contar con una línea de entrada para el gas hidrógeno, con un sistema para sublimar el selenio, un dispositivo que proporcione temperaturas cercanas a 400 °C para formar H_2Se gaseoso y una tubería de salida que conecte la cámara de evaporación con la cámara de reacción.

A continuación se describen algunos de los sistemas que se diseñaron para sintetizar el H_2Se a partir del hidrógeno gas y selenio en polvo y los resultados obtenidos:

Diseño 1: Calentamiento de hidrógeno con cintas térmicas

En el primer diseño se pretendió obtener el H_2Se de una manera relativamente sencilla, haciendo pasar flujos de 10, 20 y 50 sccm de hidrógeno a través de una tubería caliente de acero inoxidable. Las líneas de hidrógeno se recubrieron con cintas térmicas para elevar la temperatura del gas y facilitar la reacción química. Estas tuberías de hidrógeno llegan a una pequeña cámara de evaporación de selenio en polvo antes de llegar a la cámara de reacción. La cámara de evaporación obtiene energía térmica a partir de un par de resistencias calefactoras. A una presión de 0.4 Torr, 1 gramo de selenio

sublima aplicando a los electrodos una corriente de 25 amperes. En la Figura 3.2 se muestra un diagrama esquemático de la cámara en donde se observa parte de la línea de hidrógeno con la adaptación de la cámara para evaporar selenio y calentar el gas de hidrógeno.

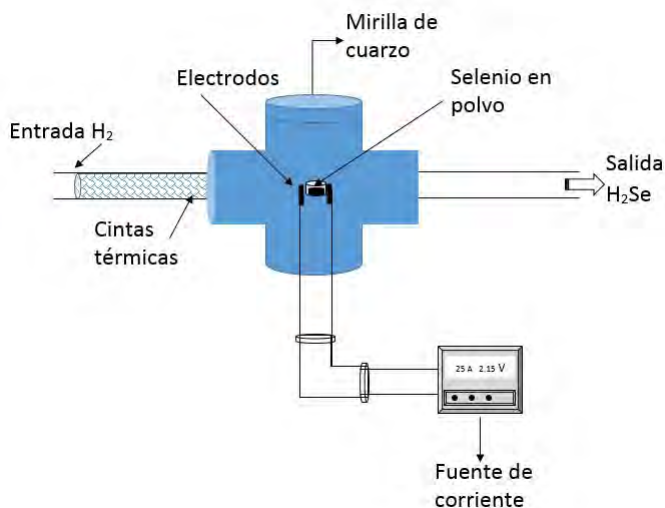


Figura 3.2: Subsistema para calentar el hidrógeno con cintas térmicas y sublimar selenio con una fuente de corriente.

Para tener la certeza de que el selenio reacciona con el hidrógeno y propicia la formación de H₂Se, se colocaron sustratos recubiertos con una película delgada de estaño depositada previamente por medio de evaporación térmica. Se generó un plasma con la línea de H₂Se (la línea de SnCl₄ se mantiene cerrada para este caso) a una temperatura de sustrato de 200 °C durante un tiempo de 20 minutos. Un cambio en el aspecto físico o color de los sustratos con estaño podría evidenciar la adición de selenio. Sin embargo, después del tiempo de depósito, las películas de estaño permanecieron casi sin alteraciones físicas, con el mismo color gris plateado característico del estaño.

No obstante, la cámara de reacción presentaba residuos de selenio en sus paredes (polvo rojizo), esto quiere decir que algún compuesto adicional llegó a la cámara pero no en las cantidades suficientes para reaccionar con los sustratos, o no con la suficiente energía para propiciar la formación de un nuevo compuesto. Para descartar el problema de insuficiencia de energía se elevó la potencia del plasma desde 10 W iniciales hasta 40 W, sin embargo

no se observó algún cambio en el aspecto físico de las películas de estaño y los difractogramas de XRD comprobaron que efectivamente el material no cambió de estructura.

Otro inconveniente de esta técnica, fue que la cantidad de selenio colocado en la cámara se evapora muy rápidamente y no es suficiente para 20 minutos de depósito. Se duplicó la cantidad de selenio en polvo y en 7 minutos los dos gramos de selenio se habían evaporado en su totalidad. Por cuestiones de diseño no se pudo aumentar la cantidad de selenio en el crisol dentro de la cámara. De manera que se descartó esta metodología por otra.

Diseño 2: Calentamiento de hidrógeno con resistencia de Nicromel

La temperatura mínima necesaria para la formación de H_2Se es de 300 °C según S. Bastide et al [80], por lo tanto en el siguiente diseño, se decidió elevar la temperatura del hidrógeno y asegurarse de que este gas fluya a temperaturas mayores de 300 °C favoreciendo la reacción con el selenio en polvo. Se modificó la línea destinada a H_2Se agregando un tubo de acero inoxidable de 1 pulgada de diámetro como contenedor del selenio en polvo con una capacidad de hasta 10 g, resolviendo así el inconveniente de la capacidad del crisol para el selenio. La cámara anterior de evaporación de selenio se utilizó exclusivamente para implementar un sistema que eleve la temperatura del gas y de esta manera se tenga una mayor confiabilidad en cuanto a la temperatura del hidrógeno.

El sistema para calentar el hidrógeno consistió en una resistencia de nicromel enrollada alrededor de un cilindro cerámico en el interior de la cámara de evaporación, conectada a un controlador de temperatura y un termopar para su medición. Con estas modificaciones, se realizaron las mismas pruebas transportando flujos de 10, 20 y 50 sccm de hidrógeno a 300 °C, 350 °C y 400 °C a través del tubo de selenio y utilizando los sustratos con estaño en la cámara de reacción para monitorear los cambios físicos. Los resultados de este diseño no fueron favorables. Los sustratos con estaño permanecieron sin alteraciones físicas observables, ni cambios en su estructura cristalina como lo confirmaron las caracterizaciones de XRD.

Este resultado se atribuye al rápido enfriamiento del hidrógeno caliente sobre las paredes de la tubería de acero inoxidable, debido a que las modificaciones en la línea de hidrógeno requirieron aumentar la longitud de la misma. La temperatura del hidrógeno disminuye al recorrer mayor distancia y se enfría en las paredes, de manera que cuando llega al contenedor de selenio no

lleva la temperatura suficiente para favorecer la reacción química.

También se observó que las paredes de la tubería de salida se obstruían después de cada depósito, de manera que la cantidad de selenio en polvo que si pudo reaccionar con el hidrógeno caliente terminó condensándose en las paredes del tubo, obstruyendo el paso de los reactivos. Con este inconveniente el diseño no sólo resulta inconveniente, también se considera peligroso debido a que existe un flujo de hidrógeno caliente que en algún momento se detendrá cuando las paredes de las tuberías se obstruyan y existe el riesgo de alguna explosión. Por lo tanto se optó por cambiar nuevamente la metodología.

Diseño 3: Solución de Selenio en polvo con Sulfuro de Zinc.

Se optó por una alternativa para evitar que el selenio se evapore de manera rápida y obstruya la línea de salida, mezclando polvo de selenio con polvo de sulfuro de zinc, ZnS. Se preparó una solución a base de sulfato de zinc $ZnSO_4$, trietanolamina (TEA), tioacetamida (TA) y H_2O desionizada, que es la técnica aplicada para la obtención del ZnS con baño químico [81–83]. En dicha solución se dispersó el selenio en polvo, se dejó reposar un día y se obtuvo un producto precipitado. Esta mezcla se colocó en el contenedor de selenio y se repitió el proceso de depósito con los mismos parámetros descritos en el párrafo anterior.

Como resultado, el polvo que contenía selenio no se sublimó rápidamente; la cantidad de la mezcla en el tubo fue suficiente para 20 minutos de depósito y además las tuberías de salida no se obstruyeron. La película recubierta de estaño que estaba en la cámara, presentó algunos cambios en su aspecto físico así como en su estructura cristalina, como se observa en la Figura 3.3

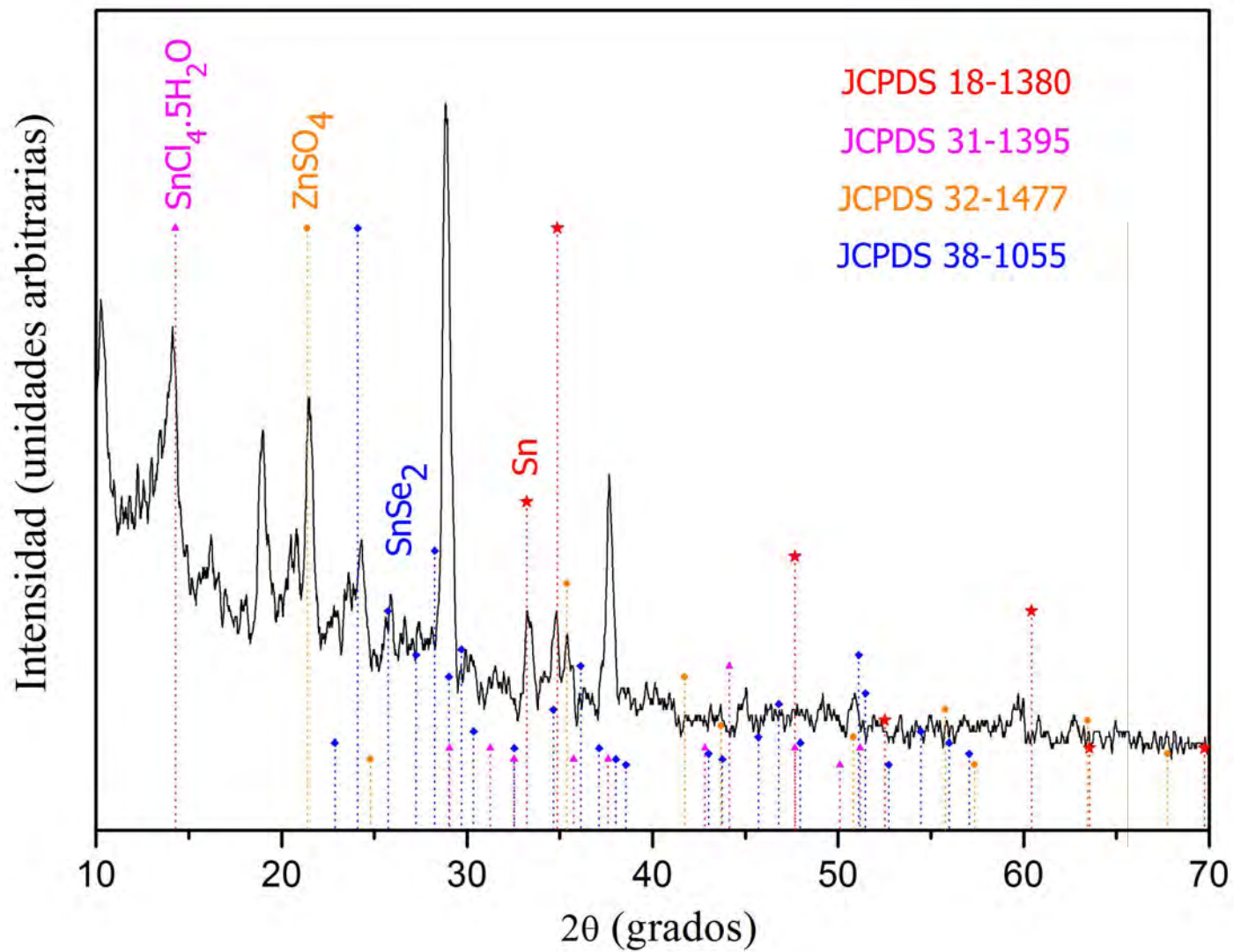


Figura 3.3: Difractogramas obtenidos en el depósito de la mezcla de Selenio con ZnSO_4 , TEA y TA sobre un sustrato con estaño a 10 W de potencia de RF y una temperatura de sustrato de 200 °C.

Los resultados de XRD de las películas obtenidas con esta metodología indican que con las condiciones de depósito: 10 W de potencia, 0.01 Torr de presión absoluta, 400 °C de temperatura para síntesis de H₂Se y 200 °C de temperatura de sustrato; se favorece la reacción del estaño metálico con la mezcla de hidrógeno mas polvo de selenio. Se distinguen tres picos de difracción en $2\theta = 14.14^\circ$, $2\theta = 23.51^\circ$ y $2\theta = 31.25^\circ$ identificados con el compuesto SnSe₂ de acuerdo al estándar JCPDS 38-1055.

El análisis por XRD indica que existen al menos tres compuestos diferentes al SnSe₂, estos se observan en la Figura 3.3 y corresponden a materiales que se depositaron como resultado de la mezcla del polvo de selenio con los precursores del ZnS. Lo anterior implica que las condiciones de depósito y la energía térmica proporcionada por el sistema, favorecen la formación no sólo del SnSe₂, sino también compuestos adicionales derivados de los materiales adicionales. Esto representa un inconveniente puesto que lo que estamos buscando es la formación únicamente de compuestos del sistema Sn-Se, por lo tanto esta metodología se descarta.

Diseño 4: Solución de Selenio en polvo con parafina líquida.

Zhengtao Deng et al [84] reportaron la síntesis de nanocristales de CdSe utilizando como precursor el H₂Se formado por la reacción de Se en polvo disuelto en parafina líquida. Se implementó una nueva metodología, utilizando esta técnica de obtención de H₂Se, Utilizando parte de este método, se optó por dispersar el selenio en polvo en parafina líquida y colocar esta mezcla en la cámara de evaporación sobre la línea de hidrógeno y repetir el proceso de depósito con el gas a 400 °C. Este método resultó ineficiente debido a que la mezcla de selenio y parafina se enfría rápidamente y se condensa en las líneas de entrada a la cámara de reacción, lo que provoca una obstrucción de las mismas. Una variante del método consistió en colocar los recipientes de la mezcla de parafina directamente en la cámara de reacción. Se obtuvieron películas delgadas uniformes pero la caracterización con XRD indicó que el compuesto formado solamente era estaño. Por lo tanto se descarta el método.

Diseño 5: Calentamiento de hidrógeno en un horno

La siguiente alternativa consiste en remover la cámara de evaporación de selenio y en su lugar colocar un horno tubular con un tubo de cuarzo. El hidrógeno entra al tubo de cuarzo y se eleva la temperatura del horno a 400

°C, en el mismo tubo de cuarzo se colocó un crisol con selenio en polvo. Se probaron con flujos de hidrógeno de 20, 50 y 100 sccm; después de 20 minutos de depósito se observó que los sustratos con estaño presentaban cambios en su aspecto físico y en su estructura cristalina. Por lo anterior se optó por realizar el proceso, sustentando el plasma con la línea de hidrógeno y la línea de SnCl₄, obteniendo los resultados que se detallan en las siguientes secciones.

3.4. Caracterización de los Selenuros de Estaño

Los compuestos obtenidos con los parámetros descritos anteriormente se analizaron desde el punto de vista estructural, óptico y eléctrico. En esta sección se discuten los resultados obtenidos y la manera en la que cada parámetro de depósito afecta al material depositado.

3.4.1. Identificación del compuesto

Efecto de la temperatura del sustrato

Para determinar el tipo de compuesto que se obtuvo en cada depósito, se eligió una muestra de cada serie para analizarla con la técnica de XRD. Los patrones de difracción obtenidos fueron comparados con los patrones estándares para los compuestos de estaño como selenuros (SnSe₂ y SnSe), cloruros (SnCl₂) y óxidos (SnO₂ y Sn₂O₃). La Figura 3.4 muestra los patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas con diferentes temperaturas de sustrato Ts (desde 100°C hasta 250°C) manteniendo fijos los siguientes parámetros: potencia del plasma en 40 W, presión absoluta en la cámara de reacción de 300 mTorr y tiempo de depósito en 20 minutos. Se observa que el material producido tiene una estructura policristalina.

De acuerdo a los resultados de XRD, para Ts de 100 °C y 150 °C los picos de difracción en $2\theta = 14.26^\circ$, $2\theta = 30.68^\circ$, $2\theta = 40.03^\circ$ y $2\theta = 47.56^\circ$ se asocian a los planos cristalográficos (001), (101), (102) y (110), respectivamente del compuesto SnSe₂ con una estructura cristalina hexagonal según la carta cristalográfica JCPDS 23-0602. Mientras que para los ángulos $2\theta = 23.51^\circ$ y $2\theta = 29.72^\circ$ los picos se han asociado al selenio en su forma elemental según la carta JCPDS 06-0362. Esta técnica de caracterización está mostrando que el proceso de elaboración en este intervalo de temperaturas permite la formación del compuesto SnSe₂ con aglomerados de selenio. La presencia del selenio en forma elemental se puede atribuir a que la temperatura del proceso

no es lo suficientemente grande para propiciar que los átomos de selenio reaccionen en su totalidad con los compuestos disociados del SnCl_4 y tampoco lo suficientemente alta como para propiciar su sublimación.

Para una T_s de $150\text{ }^\circ\text{C}$ los picos de difracción asociados al selenio desaparecen, y sólo predominan los que corresponden al SnSe_2 ; esto significa que el selenio que llega a la cámara de reacción está participando en la formación del compuesto depositado. Lo mismo sucede para el material depositado a $200\text{ }^\circ\text{C}$, en donde permanecen los cuatro picos de difracción del SnSe_2 en su estructura hexagonal.

Para la temperatura mas alta ($250\text{ }^\circ\text{C}$) se observan cambios en el crecimiento preferencial de acuerdo al patrón de difracción medido. El pico de mayor intensidad se encuentra en el ángulo de difracción $2\theta = 30.68^\circ$. Se observa también dos picos adicionales a los antes mencionados localizados en $2\theta = 27.3^\circ$ y $2\theta = 33.16^\circ$, siendo el primero asociado al compuesto Sn_2O_3 y el otro al SnCl_2 . El primero pudo haberse formado derivado de trazas de oxígeno que permanecen en la cámara de reacción y que a la temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ reaccionan con el estaño propiciando su formación. El otro compuesto es la incorporación de uno de los subproductos de la disociación del precursor SnCl_4 de acuerdo a la reacción, la cual es endotérmica con una entalpía de formación de 146.4 kJ/mol : [33].

Con los resultados obtenidos y descritos en el párrafo anterior se puede concluir que la temperatura del sustrato influye fuertemente en la cristalinidad del compuesto. En el rango de temperaturas usadas el compuesto predominante que se depositó fué el SnSe_2 con estructura cristalina hexagonal. A bajas temperaturas se observa también la presencia del selenio elemental que no reaccionó con el hidrógeno gaseoso en el horno y tampoco reaccionó con el SnCl_4 disociado en la cámara de reacción. Para el caso de la mayor temperatura del sustrato, además del SnSe_2 se observa la presencia de un óxido de estaño atribuido a una reacción química con oxígeno residual en la cámara de reacción. Por lo anterior se puede concluir que en términos de cristalinidad las temperaturas de $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$ son las que favorecen el crecimiento exclusivo del SnSe_2 , al no presentar picos de difracción de otros compuestos.

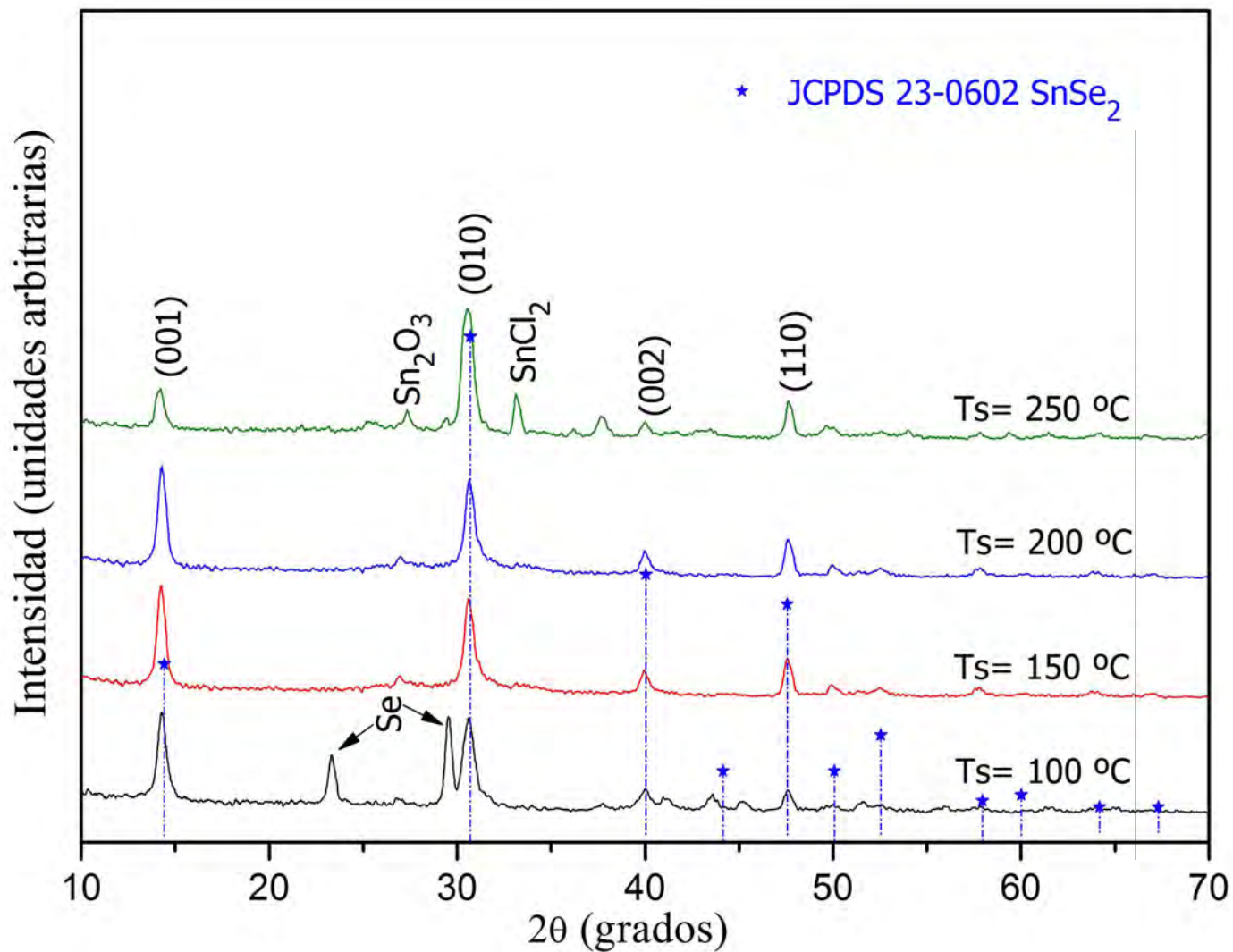


Figura 3.4: Difractogramas de los selenuros de estaño obtenidos a diferentes temperaturas de sustrato y una potencia de RF de 40 W.

Utilizando las distancias interplanares se calcularon los parámetros de la red cristalina y mediante la fórmula de Scherrer el tamaño de grano de la cristalita para el pico de difracción a $2\theta = 30.68^\circ$. En la Tabla 3.2 se muestran los valores calculados observándose que el tamaño de la cristalita de 13 nm aproximadamente permanece casi constante en el rango de temperaturas de sustrato de 100 °C a 200 °C y se observa un crecimiento en su tamaño para la temperatura de 250 °C. Es claro que para esta última temperatura, el material presenta una mejor cristalinidad que los materiales depositados a menor temperatura, sin embargo se propicia la formación de otros compuestos. En una estructura hexagonal los parámetros de red a y b tienen el mismo valor, para el caso de el material obtenido corresponde a un promedio de 3.84 Å. El parámetro de que se relaciona con la altura de la estructura cristalina c, tiene un valor promedio de 1.58 Å, este valor no concuerda con el del material estándar de 6.14 Å, por lo tanto se concluye que la estructura cristalina es hexagonal con un altura acortada en comparación con el estándar.

Tabla 3.2: Parámetros estructurales de las películas producidas a diferentes temperaturas de sustrato

Ts(°C)	Compuesto Identificado	Estructura Cristalina	Ángulo de de difracción 2θ °	Distancia interplanar (Å)	Parámetros de red (Å)			Tamaño de grano (nm)
					a =	b	c	
100	SnSe ₂	Hexagonal JCPDS 23-0602	30.71	2.92	3.84	-	1.58	12.95
150	SnSe ₂	Hexagonal	30.72	2.91	3.83	-	1.56	12.62
200	SnSe ₂	Hexagonal	30.72	2.93	3.84	-	1.60	12.62
250	SnSe ₂	Hexagonal	30.70	2.91	3.83	-	1.56	18.32

Efecto de la potencia del plasma

Con el propósito de analizar el efecto de la potencia del plasma (potencia del generador de RF) sobre las características físicas del material obtenido, se fijaron alguno parámetros de depósito que producen al compuesto SnSe₂, de acuerdo a los datos de la sección anterior. Estos parámetros fueron los

siguientes: $T_s = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 300\text{ mTorr}$, duración del depósito 20 minutos. La potencia del generador de radiofrecuencias se modificó desde 10 W hasta 40 W en pasos de 10 W. Para cada potencia del generador elegida se realizaron las caracterizaciones estructurales con el mismo procedimiento que se describió en el análisis de los materiales obtenidos a diferentes temperaturas de sustrato.

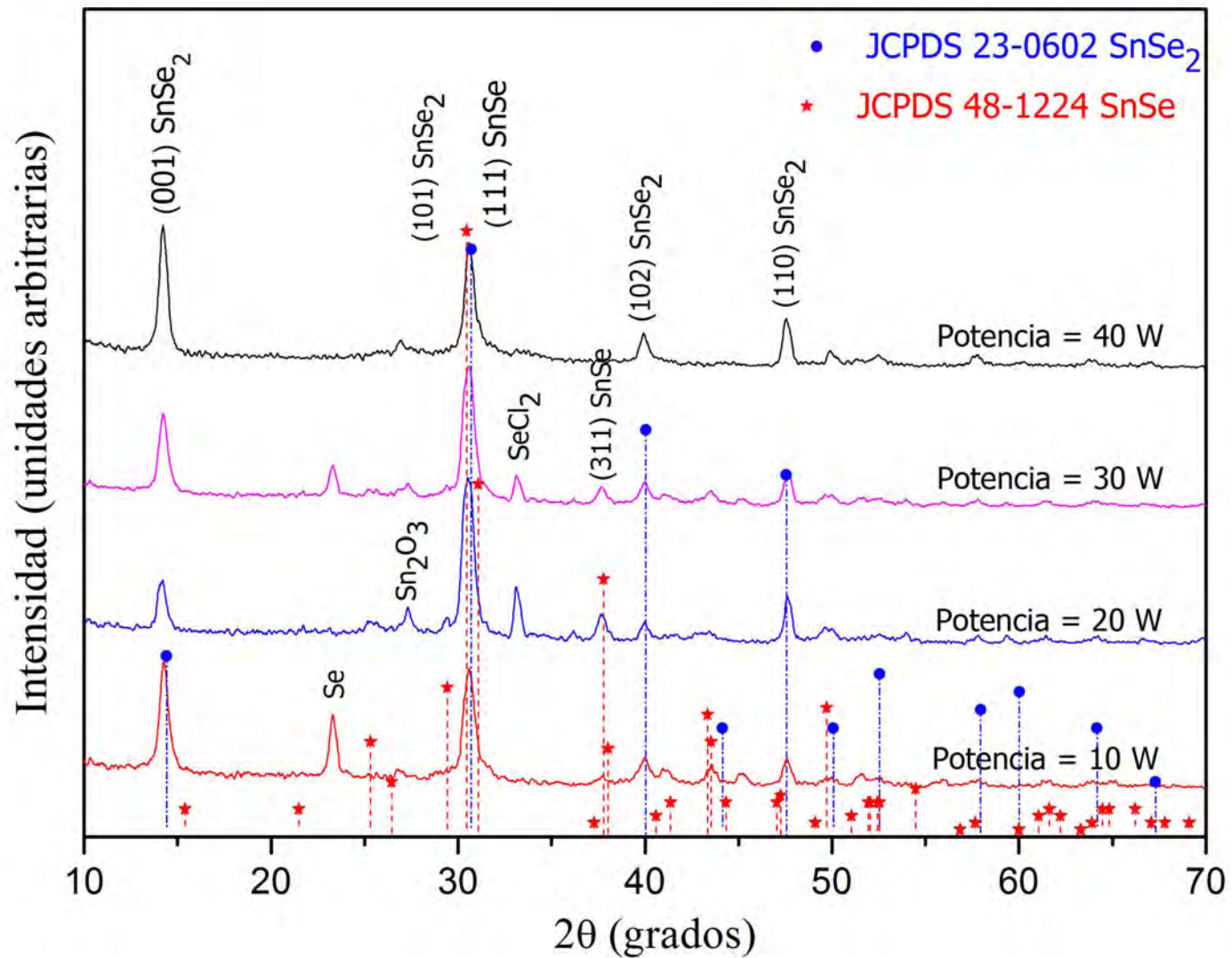


Figura 3.5: Difractogramas de las películas delgadas de selenuros de estaño depositadas a 200 °C y diferentes potencias de RF.

En la Figura 3.5 se observan los difractogramas para las películas delgadas obtenidas a 10, 20, 30 y 40 W de potencia. En todo el intervalo de potencias se observa que el compuesto cristalino que predomina es el SnSe₂ en su forma hexagonal de acuerdo a la carta cristalográfica estándar JCPDS 23-0602 y con picos de difracción en el plano (001) para el ángulo de difracción $2\theta = 14.42^\circ$. Es evidente que para la potencia mas baja, 10 W, se tiene un efecto similar al obtenido con un depósito a bajas temperaturas de sustrato, es decir, una disociación incompleta de los compuestos y como consecuencia la presencia del selenio elemental que no reacciona con los iones de hidrógeno o estaño para la formación de un selenuro de estaño.

Para determinar si existe algún crecimiento preferencial en las películas delgadas depositadas, se calcula el coeficiente de textura C_T , el cual determina la relación que existe entre el estándar y la muestra obtenida. Este coeficiente se determina a partir de la siguiente relación:

$$C_T = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{(1/N) \sum_N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (3.2)$$

En la Tabla 3.3 se observan los valores de C_T para el plano 001 calculados para las películas depositadas a 200 °C y diferentes potencias de RF. Un C_T mayor que uno, es un indicativo que existe crecimiento preferencial en el plano analizado. Por lo tanto se concluye que el SnSe₂ presenta un crecimiento preferencial en el plano (001) para los depósitos realizados a potencias de RF de 10, 30 y 40 W. Para 10 W de potencia de RF no se observa crecimiento preferencial.

Tabla 3.3: Coeficientes de textura de SnSe₂ obtenido a diferentes potencias de RF del plasma en el plano de difracción (001)

Potencia RF (W)	C_T
10	2.84
20	0.41
30	2.36
40	2.81

Un análisis detallado de las propiedades estructurales nos indica, que la potencia del plasma desempeña una función primordial en la obtención de los

compuestos en forma de película delgada. Mientras que el régimen de baja potencia presenta picos de difracción del selenio elemental, un incremento en la potencia favorece notablemente la cristalinidad del SnSe_2 . Para potencias mayores a 30 W se observa que no existen picos de difracción que puedan asociarse a cloruros y compuestos metálicos sin reaccionar. Se puede concluir por lo tanto que una potencia de RF mayor a 30 W aplicada al plasma, originan los compuestos de SnSe_2 ; sin embargo existe una limitante impuesta por las características técnicas del generador de radiofrecuencia, debido a que a potencias mayores a 40 W ocasionan un sobrecalentamiento y apagado del equipo.

3.4.2. Propiedades ópticas de los selenuros de estaño depositados con PECVD

Para conocer el comportamiento óptico de las películas obtenidas a diferentes condiciones de depósito, se midieron parámetros de reflectancia y transmitancia de las muestras de acuerdo a la técnica descrita en la Sección 2.4.2. La Figura 3.6 indica que el material analizado presenta una transmitancia mayor al 80 % en longitudes de onda mayores a 600 nm y decrece para la región del visible. La reflexión para regiones infrarrojas es cercana al 35 % y para la región visible es de aproximadamente un 20 %.

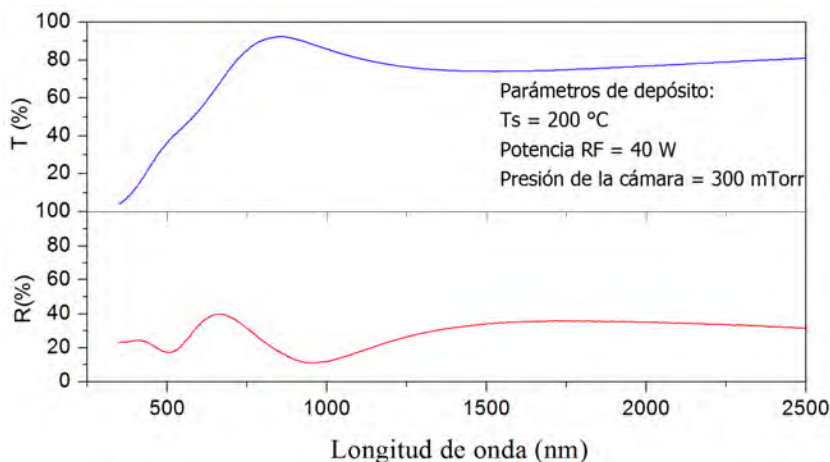


Figura 3.6: Espectros de transmitancia y reflectancia de los selenuros de estaño depositados a 200 °C y a una potencia de 40 W.

Con el objetivo de detallar el análisis óptico, a partir de los datos de la

gráfica de la Figura 3.6 se calcula el coeficiente de absorción de las películas delgadas y el resultado se observa en la Figura 3.7a. En las regiones más energéticas, el coeficiente de absorción tiene valores de 10^5 cm^{-1} ; este valor decae hasta 10^2 cm^{-1} en un intervalo de energía de 0.5 eV, comportamiento característico de los materiales semiconductores que tienen transiciones interbandas de naturaleza directa. Este análisis permite obtener el valor de la brecha de energía de acuerdo a la Ecuación (1.48). En el inciso b de la Figura 3.7 se puede observar que el valor de la brecha de energía para el material, tratándose de brechas directas permitidas es de 1.78 eV. Este valor concuerda con el obtenido por Amalraj [18].

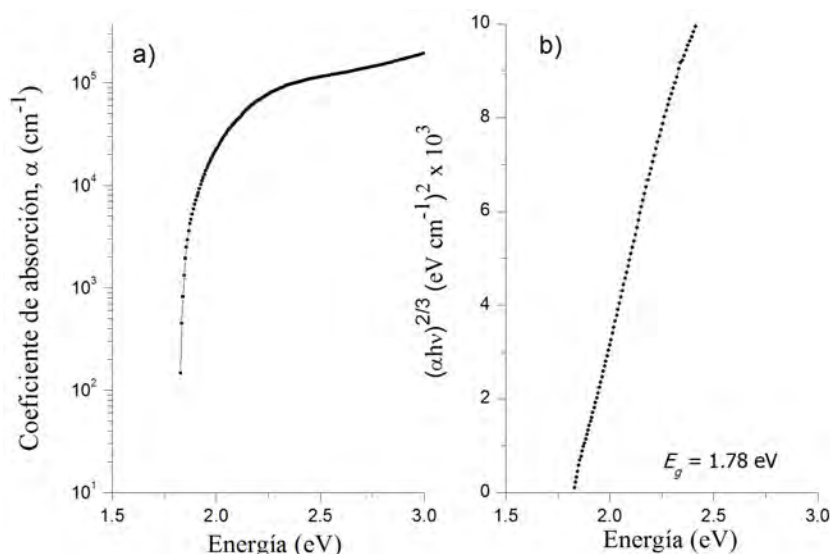


Figura 3.7: a) Coeficiente de absorción óptica del SnSe₂ depositado a 200 °C y 40 W de potencia de RF, b) brecha de energía del SnSe₂.

Para comprender los efectos derivados de las diferentes temperatura del sustrato y la potencia del plasma, se repitió el análisis óptico a cada una de las muestras obtenidas con diferentes parámetros. El coeficiente de absorción mantiene el mismo comportamiento para todas las muestras y el valor de la brecha de energía muestra variaciones del orden de $\pm 0.06 \text{ eV}$. Por lo tanto se omiten las gráficas correspondientes a cada parámetro y se presenta el comportamiento óptico de las películas delgadas depositadas a una temperatura de sustrato de 200 °C y una potencia de plasma de 40 W.

3.4.3. Propiedades eléctricas de los selenuros de estaño

Efecto de las temperaturas de depósito

Las características eléctricas se midieron utilizando la técnica de las cuatro puntas. Se pintaron 4 regiones de plata cerca del borde de cada muestra. Para esto, se investigó primero que la plata efectivamente produce una unión óhmica con el semiconductor. En la Figura 3.8 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica y la densidad de portadores de las películas delgadas de SnSe_2 obtenidas a diferentes temperaturas de sustrato. Una temperatura de sustrato de $100\text{ }^\circ\text{C}$ produce un semiconductor con una conductividad del orden de $1.35 \times 10^{-6}(\Omega\text{ cm})^{-1}$, este valor aumenta a $2.58 \times 10^{-4}(\Omega\text{ cm})^{-1}$ cuando el depósito se realiza a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y llega a un valor máximo de $3.56 \times 10^{-3}(\Omega\text{ cm})^{-1}$ cuando la temperatura de depósito es de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Después de este punto, un incremento en la temperatura de depósito ocasiona un decremento en la conductividad del material a un valor de $1.40 \times 10^{-4}(\Omega\text{ cm})^{-1}$. El tipo de conductividad eléctrica fué analizado con el Efecto Hall y se encontró que todas las películas producidas con diferentes valores de temperatura de sustrato muestran una conductividad tipo-n.

Este comportamiento puede deberse a la existencia de vacancias de selenio en la red cristalina [85]. Ya que el estaño se asocia con valencia 4 al selenio, se requieren dos átomos de selenio y uno de estaño para formar un enlace de SnSe_2 , si un átomo de selenio no está presente, es decir, existe una vacancia de selenio $V(\text{Se})$, entonces se tienen 2 electrones de valencia del estaño que contribuyen a la conductividad del material, otorgándole una naturaleza tipo-n.

El incremento de σ y n mostrados en la Figura 3.8 conforme aumenta la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$ puede deberse a que se presenta una mayor pérdida de átomos de Se conforme aumenta la temperatura, lo que incrementa el número de vacancias y en consecuencia el número de electrones de valencia de Sn libres. De la misma manera, al tener una mejor cristalinidad y tamaño de grano de la cristalita, la movilidad electrónica aumenta.

Por otra parte, si se incrementa la temperatura hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, esta favorece la formación de compuestos de estaño, tal y como se muestra en la Figura 3.4. La molécula de SnSe_2 que presentaba vacancias probablemente se disocia, el átomo de Sn se enlaza con el oxígeno o cloro formando los compuestos SnO_2 y SnCl_2 . El átomo de selenio se asocia a una vacancia de selenio, formando estequiométricamente el compuesto SnSe_2 y como consecuencia se pierden

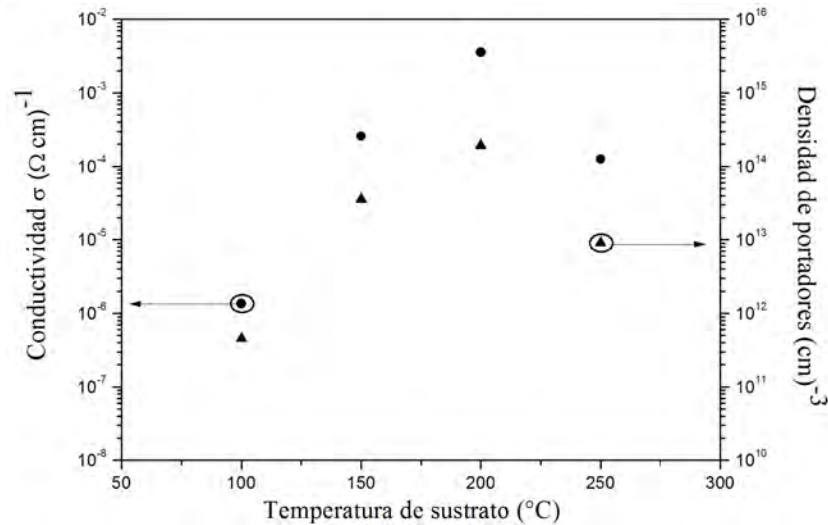


Figura 3.8: Condutividade y densidad de portadores del SnSe₂ depositados a diferentes temperaturas de sustrato y 40 W de potencia de RF.

electrones de conducción disminuyendo su concentración y reduciendo su conductividad eléctrica.

Por otra parte, a bajas temperaturas el material obtenido es una mezcla de SnSe₂ con Selenio elemental. La presencia de dos o mas compuestos representa una mayor cantidad de fronteras de grano, que se traducen en obstáculos para los portadores de carga y por lo tanto en una disminución de la movilidad de los mismos. Debido a que la movilidad está directamente relacionada con la conductividad eléctrica, a menores movilidades, se obtendrán valores mas pequeños de conductividad. La mayor conductividad obtenida a una temperatura de depósito de 200 °C se asocia con la estructura cristalina del compuesto y a una mayor concentración de portadores, puesto que a esta temperatura sólo se identificó la fase SnSe₂ con la mejor estructura cristalina. Este mismo razonamiento se puede emplear para explicar el decremento en la conductividad de las muestras obtenidas a la mayor temperatura de depósito, tomando en cuenta que a esta temperatura se obtiene una mezcla de compuestos SnSe₂ y óxidos de estaño.

Efecto de las potencia del plasma

Las características eléctricas como conductividad y densidad de portadores para las películas depositadas al variar la potencia de RF, presentan un comportamiento muy similar al que se obtiene con el incremento de las temperaturas. Con una potencia de radiofrecuencia de 10 W, el valor de conductividad es de $7.56 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, el cual incrementa hasta un valor de $3.56 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ cuando los depósitos se realizan a 40 W de potencia de RF para sustentar el plasma. La Figura 3.9 ilustra este efecto. El incremento en la densidad de portadores y por tanto en la conductividad eléctrica está fuertemente relacionado con los cambios estructurales que presenta el material cuando se aumenta la potencia de RF, puesto que una mayor potencia origina un material con mejor estructura cristalina, es de esperarse que también se obtenga valores de conductividad mayores para las potencias de RF mas grandes. Se observa una disminución en la σ y en n para una potencia de 30 W, debido a que el material depositado tiene adicionado el compuesto SeCl_2 .

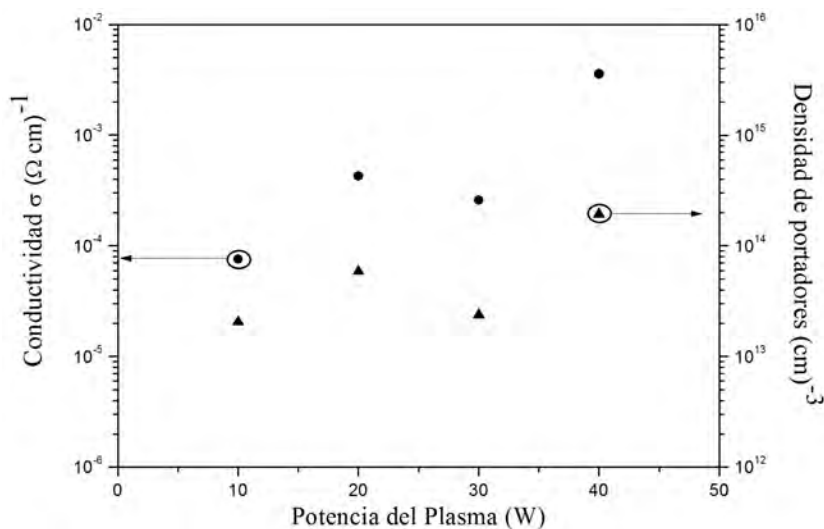


Figura 3.9: Efecto de la potencia del plasma en las conductividades y densidad de portadores del SnSe_2 depositado a 200°C .

3.5. Conclusiones

A través de las caracterizaciones del SnSe₂ obtenidas por la técnica de PECVD, se ha podido establecer la relación que existe entre cada uno de los parámetros de depósito y la formación de las películas delgadas. Realizando este análisis se puede llegar a una serie de parámetros óptimos que permitan la elaboración de los selenuros de estaño. Para el caso de la técnica de PECVD, las diferentes temperaturas de sustrato así como las distintas potencia de plasma utilizadas originaron diselenuro de estaño policristalino como compuesto predominante. Las mejores características estructurales y optoelectrónicas de este material, para considerarlo candidato a una estructura fotovoltaica se obtuvieron con los siguientes parámetros de depósito: Temperatura de sustrato = 200 °C, presión de trabajo = 300 mTorr, potencia del plasma = 40 W, duración de depósito = 20 min, flujo de hidrógeno para la formación de H₂Se = 20 sccm y flujo de arrastre para el SnCl₄ = 50 sccm.

Capítulo 4

Películas Delgadas de Selenuros de Estaño Elaboradas por Rocío Pirolítico

4.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al utilizar la técnica de rocío pirolítico para la elaboración de películas delgadas de selenuros de estaño. Se establecen los parámetros de depósito y se discute la manera en que cada parámetro influye en el tipo del material depositado y sus características físicas. La caracterización estructural, óptica y eléctrica permiten identificar un conjunto de parámetros óptimos para el depósito de las películas delgadas de SnSe y del SnSe₂ con características optoelectrónicas adecuadas para su uso en estructuras fotovoltaicas.

4.2. Preparación de las soluciones de partida y variables experimentales

En esta sección se describe la preparación de las soluciones acuosas que contienen a los materiales precursores utilizados en el proceso de elaboración de las películas delgadas. De igual manera se detalla la preparación de los materiales y equipos a utilizar así como el ajuste de las variables experimentales que intervienen en el proceso de depósito.

4.2.1. Reactivos

Para el depósito de las películas delgadas de selenuros de estaño se utilizaron los siguientes reactivos en estado sólido: dicloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como fuente para los iones estaño y N,N dimetil-2-selenourea ($\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{Se}$) como fuente para los iones de selenio. Para obtener las soluciones, estos compuestos se disolvieron en una mezcla de agua desionizada y alcohol isopropílico en una razón 1:3. Las cantidades en gramos de cada soluto disuelto depende de la molaridad que se pretenda obtener en las soluciones de partida. Para el depósito de las películas delgadas en el desarrollo de este trabajo se utilizaron dos diferentes razones de concentración Sn:Se en la solución de partida.

- i) Razón atómica 1:1 en la solución de partida. Se preparó una solución 0.1 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disolviendo 1.13 g de dicho compuesto en 62.5 ml de agua desionizada. Para garantizar una mejor disolución y evitar la formación de hidróxido de estaño se agregó a la solución preparada, 3 ml de ácido clorhídrico manteniendo la solución en agitación a una temperatura de 60 °C. La solución conteniendo al selenio se preparó diluyendo 0.375 g de 1,1 dimetil selenourea en 187 ml de alcohol isopropílico para obtener una concentración de 0.1 M. Para mejorar la dilución del compuesto se mantuvo en agitación a una temperatura de 60 °C durante 15 minutos. Ambas soluciones se vertieron en un matraz y se mezclaron mediante agitación térmica durante 10 minutos. En este punto la solución está lista para el depósito. Durante el proceso de depósito se debe vigilar que la solución permanezca transparente para obtener películas de buena calidad.
- i) Razón atómica Sn:Se = 2:1 en la solución de partida. En este caso se prepara una solución 0.2 M de SnCl_2 al disolver 2.26 g del compuesto en 62.5 ml de agua. Dicha solución se mezcla con la solución 0.1 M de N,N dimetil selenourea para formar un volumen de 250 ml de solución transparente.

4.2.2. Substratos

Como sustratos se emplearon vidrios portaobjetos de la marca Corning con dimensiones de 1.0 cm x 2.5 cm x 0.1 cm. La limpieza de los sustratos es un aspecto de vital importancia para obtener películas de buena calidad

durante el proceso de depósito. Previo al depósito se realiza una limpieza de sustratos que consiste en un primer lavado con agua corriente y jabón libre de detergente. Se enjuagan los sustratos hasta eliminar cualquier residuo jabonoso y posteriormente se enjuagan con acetona y metanol en un proceso ultrasónico para desprender cualquier impureza que pudiera afectar una buena adherencia del material en el sustrato.

4.2.3. Ajuste de las Variables Experimentales

Existen diversos factores experimentales que afectan directamente la naturaleza y calidad de las películas delgadas obtenidas [86]. Partiendo de la información obtenida en la revisión bibliográfica, y tomando en consideración las características del sistema de rocío con el que se cuenta, se determinó el ajuste de las siguientes variables experimentales:

- a) Gas portador: Inicialmente se realizaron los depósitos utilizando aire comprimido como gas portador. Sin embargo los primeros resultados estructurales indicaban que la presencia de oxígeno evitaba la reducción del selenio metálico y favorecía la formación de óxidos en las películas delgadas. Por lo tanto, debido a la oxidación de Se^{2-} a Se o a otros estados de oxidación que forman el SeO_2 , se decidió utilizar un gas de arrastre inerte para evitar la participación en las reacciones químicas del gas con la solución líquida, en este caso se eligió Argón con 99.99 % de pureza.
- b) Flujo del gas portador: Durante todo el proceso la presión del argón se mantuvo constante a una presión de 3000 Torr. De igual manera, el flujo de gas se fijó a 10 litros por minuto para todos los procesos. La presión del gas se controló por medio de un manómetro de presión localizado en la salida del tanque y la razón de flujo se puede ajustar mediante un rotámetro.
- c) Flujo de la solución precursora: Este parámetro afecta directamente las características físicas del material obtenido como se podrá verificar en la siguiente sección. Se utilizaron dos diferentes flujos de solución: 5 ml por minuto y 8 ml por minuto.
- d) Temperaturas del sustrato: Los sustratos se colocaron encima de una “cama” de estaño líquido (el estaño funde a 232 °C) la cual se mantiene

caliente mediante resistencias térmicas cilíndricas inmersas en el metal líquido. La temperatura de la cama de estaño se controla electrónicamente mediante un controlador de temperaturas de la marca Omega Modelo CN310 tipo PIB que utiliza como sensor a un termopar tipo K inmerso en el metal líquido cercano a una resistencia. Este termopar proporciona la temperatura de control (T_c). La temperatura de la cama de estaño se varió desde 275 °C hasta 400 °C en pasos de 25 °C con una precisión de ± 0.5 °C.

Antes de iniciar el proceso de depósito, se fija la temperatura de control a la cual permanecerá el estaño, se envía el flujo del gas portador y se permite que el sistema alcance una estabilidad térmica. Se colocan los sustratos encima del estaño líquido y se esperan 15 minutos para que los sustratos adquieran la temperatura de control. Al rociar la solución, los sustratos se enfrían disminuyendo su temperatura unas decenas de grados con respecto a la temperatura de control, encontrándose diferencias de hasta 30 °C. La Tabla 4.1 muestra una relación entre la temperatura de control y la temperatura del sustrato de vidrio (T_s) medida con un sensor de infrarrojo cuando se rocía la solución de depósito.

Tabla 4.1: Temperaturas del sustrato (T_s) a diferentes flujos de soluciones para una determinada temperatura de control (T_c).

T_c (°C)	T_s (°C) para 5 ml/min	T_s (°C) para 8 ml/min
275	263	225
300	286	252
325	311	265
350	332	288
375	354	312
400	372	335

Para fines de este trabajo, los análisis sobre las características físicas se correlacionan con la temperatura de control.

- e) Duración del depósito: La duración del proceso se fijó inicialmente en 10 minutos con el propósito de conocer la razón de crecimiento para cada una de las relaciones molares y flujo de solución. Este parámetro puede ser modificado una vez que se conoce la razón de crecimiento, dependiendo del espesor que se necesite obtener.

4.3. Películas delgadas de selenuros de estaño depositadas con una razón molar de Sn:Se 1:1

La primera parte de la sección de resultados obtenidos corresponde a las películas delgadas con una razón molar de 1:1. La concentración molar de ambas disoluciones fue de 0.1 con el método de preparación que se detalla en la sección 4.2.1 i).

4.3.1. Análisis estructural

Para determinar el tipo de compuesto y la estructura cristalina se usó la técnica de rayos X. La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de las muestras depositadas a diferentes temperaturas de control (T_c) y con un flujo de solución de 5 ml/min. La presencia de picos de difracción en dichos patrones indican que el material elaborado es de naturaleza cristalina.

Comparando estos resultados con los patrones estándares de difracción para los selenuros de estaño se tiene una buena concordancia con la carta JCPDS 23-0602 que corresponde al crecimiento cristalino de SnSe_2 . Las películas elaboradas presentan en todos los rangos de T_c un crecimiento preferencial a lo largo del plano (001) en $2\theta = 14.41^\circ$. El espesor de las películas delgadas se midió con un perfilómetro, mientras que el tamaño de grano de la cristalita se determinó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer para el pico de difracción predominante.

Es evidente que la temperatura de control influye en la formación cristalina de las películas depositadas. Se puede observar por ejemplo, que las muestras depositadas a 275°C y 300°C tienen picos de difracción de baja intensidad que son indicativos de cristalitas pequeñas. Para temperaturas mayores de 325°C se aprecia una disminución en la intensidad de los picos de difracción.

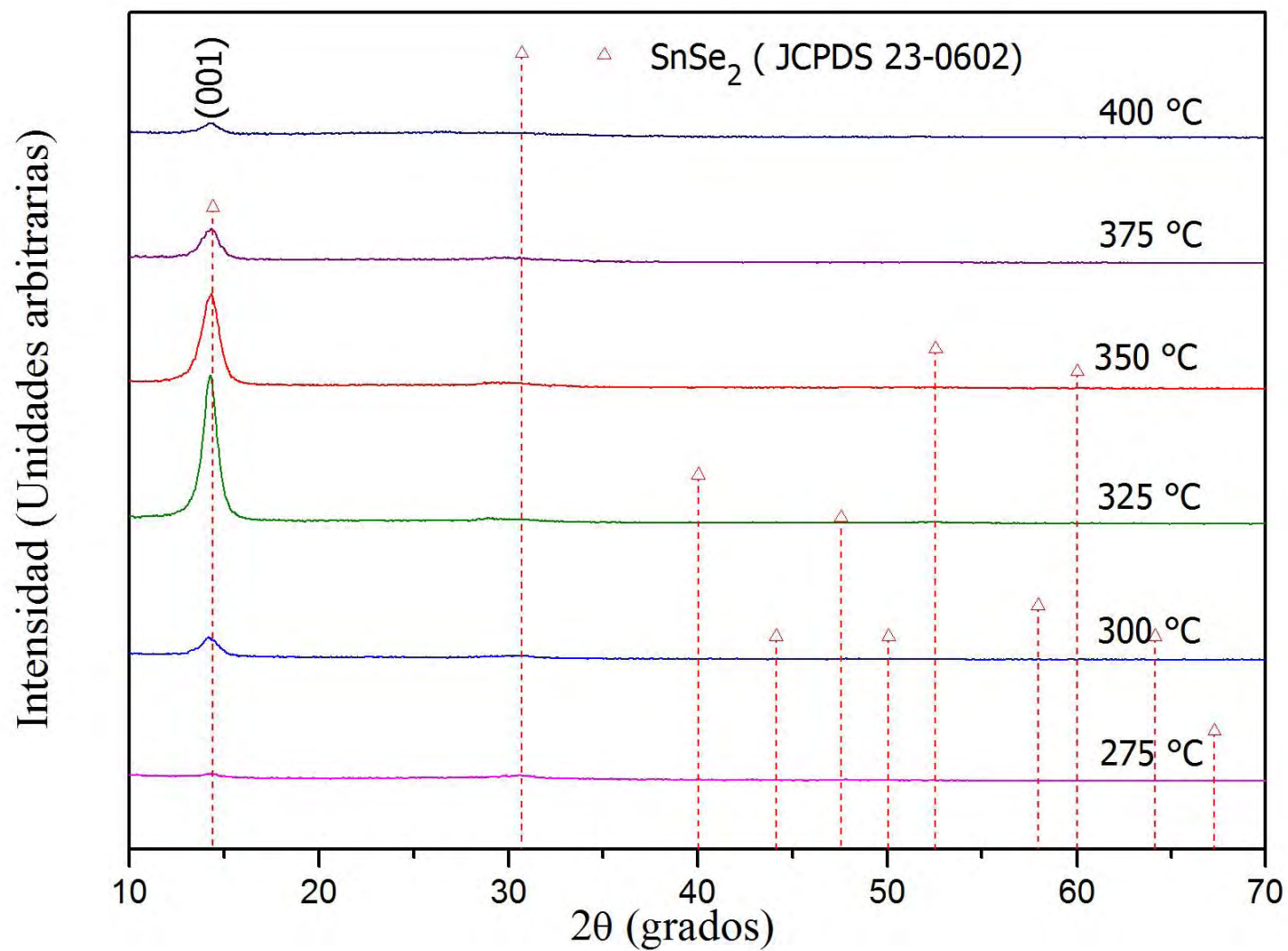


Figura 4.1: Patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas a diferentes T_c y un flujo de solución de 5 ml/min

Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera: Cuando la temperatura es inferior a 325 °C, la energía proporcionada por el sistema no es suficiente para propiciar el crecimiento de cristalitas de tamaño grande. En el intervalo de 325 °C a 350 °C la temperatura es la óptima para la recristalización y el crecimiento de los granos cristalinos del compuesto. Para temperaturas superiores a 350 °C, la solución se evapora antes de llegar al sustrato, un efecto muy común en el proceso de rocío pirolítico, la solución de N,N, dimetil selenourea tiende a evaporarse parcialmente y la cantidad del material precursor disponible para la reacción química disminuye ocasionando un crecimiento de baja cristalinidad y una reducción en el espesor de la película delgada, como se observa en los valores de la Tabla 4.2. Este efecto ha sido reportado anteriormente por Zainal y sus colaboradores [8].

En la Tabla 4.2 se presentan las características estructurales de las películas depositadas, observándose que conforme aumenta la temperatura de control durante el depósito, el espesor de la película disminuye, en consecuencia la razón de crecimiento también. Esta es una característica del proceso de rocío pirolítico, en donde el crecimiento de los materiales está térmicamente activado. A bajas temperaturas el crecimiento del material se debe al traslape de gotas de rocío que se sinterizan en la superficie caliente, formando un sólido con cristales pequeños debido a que la temperatura no es la óptima para la cristalización. A medida que se incrementa la temperatura, la solución llega al sustrato como una nube de vapor y el proceso de crecimiento empieza a ser dominado por vapores químicos.

Tabla 4.2: Razón de crecimiento y tamaño de grano para películas depositadas a un flujo de solución de 5 ml/min y a diferentes temperaturas de control Tc.

Tc(°C)	Espesor (nm)	Compuesto identificado	Razón de crecimiento nm/min	Tamaño de grano (nm)
275	425	SnSe ₂	42.5	11.70
300	406	SnSe ₂	40.6	14.20
325	392	SnSe ₂	39.2	22.50
350	380	SnSe ₂	38	18.30
375	170	SnSe ₂	17	15.60
400	170	SnSe ₂	17	14.40

Este tipo de fenomenología es característico del mismo proceso ya que para temperaturas bajas el crecimiento está dominado por la sinterización de gotas mientras que para temperaturas elevadas el proceso de crecimiento

está dominado por un proceso de CVD tal y como se ha reportado por otros autores [87–89].

Efecto del flujo de solución

Para analizar el efecto del incremento en la tasa de flujo de la solución en películas depositadas en el mismo intervalo de temperaturas que se usó anteriormente, se prepararon un conjunto de muestras elaboradas con una tasa de flujo de solución de 8 ml/min. La Figura 4.2 muestra los patrones de difracción de rayos X para las películas elaboradas en estas condiciones. Se observa que los difractogramas respectivos a las muestras depositadas a una T_c de 275 °C y 300 °C presentan otros picos de difracción además de los localizados en $2\theta = 14.41^\circ$ asignados al SnSe_2 . Este pico se encuentra localizado en $2\theta = 31.08^\circ$ y se acoplan al patrón estándar JCPDS 48-1224 que corresponde al SnSe en su forma ortorrómbica creciendo en el plano (101). En consecuencia, las películas elaboradas a 275 °C y 300 °C contienen una mezcla de SnSe y SnSe_2 .

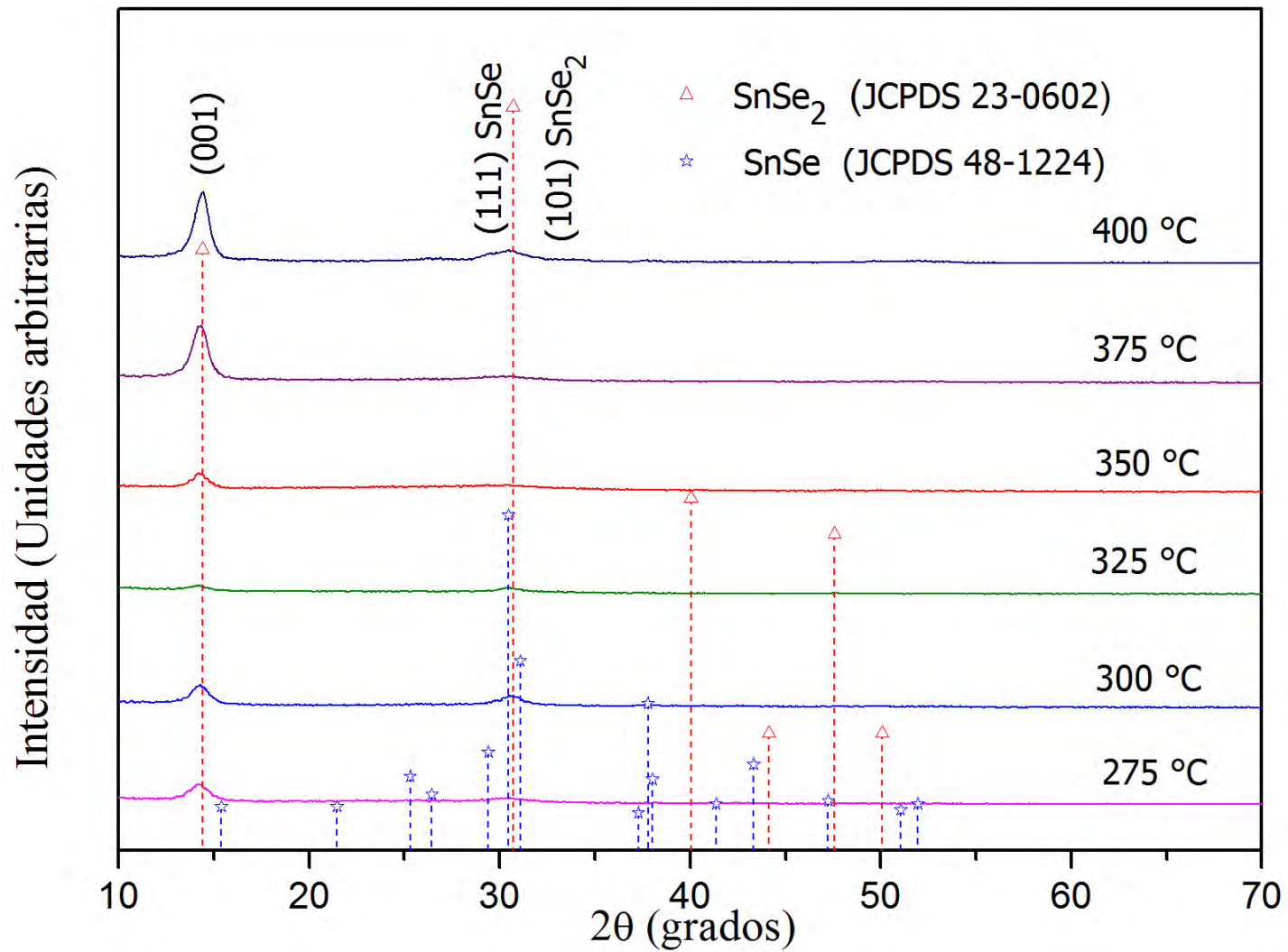


Figura 4.2: Patrones de difracción de las películas delgadas obtenidas a diferentes Tc y un flujo de solución de 8 ml/min

Al comparar los patrones de difracción de los materiales depositados con las dos tasas de flujos de solución, Figura 4.1 y 4.2, se puede observar lo siguiente: el patrón de difracción de la muestra elaborada a 300 °C con una tasa de flujo de solución de 5 ml/min (Figura 4.1) es idéntico al patrón de la muestra elaborada a 350 °C con una tasa de flujo de 8 ml/min (Figura 4.2). Es decir, con un corrimiento de temperaturas se obtiene el mismo compuesto a diferentes tasas de flujo de solución.

Lo anterior puede explicarse si se considera la Tabla 4.1 para una tasa de flujo de solución de 5 ml/min y una temperatura de control de 300 °C, la temperatura en el sustrato es de 286 °C que es prácticamente la misma que adquiere el sustrato (286 °C) cuando se tiene una tasa de flujo de solución de 8 ml/min con una temperatura de control de 350 °C. Lo mismo sucede para una temperatura de control de 325 °C y una tasa de 5 ml/min y la temperatura de 375 °C con una tasa de flujo de 8 ml/min, 350 °C con 5 ml/min y 400 °C con 8 ml/min. En los casos anteriores, aunque la temperatura de control es diferente, la temperatura de sustrato es casi la misma y el proceso de crecimiento es equivalente. En la Tabla 4.3 se especifican la razón de crecimiento y el tamaño de grano de cada compuesto obtenido con 8 ml/min de flujo de solución.

Tabla 4.3: Razón de crecimiento y tamaño de grano para películas depositadas a una tasa para el flujo de solución de 8 ml/min y a diferentes temperaturas de control Tc.

Tc(°C)	Espesor (nm)	Compuesto identificado	Razón de crecimiento nm/min	Tamaño de grano (nm)
275	314	SnSe/ SnSe ₂	31.40	18.32
300	233	SnSe/SnSe ₂	23.30	19.00
325	441	SnSe/SnSe ₂	44.10	8.32
350	413	SnSe ₂	41.30	15.42
375	400	SnSe ₂	40.00	21.65
400	390	SnSe ₂	39.00	24.45

Para temperaturas de depósito de 275 °C y 300 °C , una tasa de flujo de solución de 8 ml/min, propicia que el sustrato tienda a adquirir temperaturas de 225 °C y 252 °C respectivamente, las cuales favorecen el crecimiento del SnSe. Este mismo comportamiento ha sido reportado por M. Calixto para el caso del crecimiento de los compuestos basados en Sn-S preparadas por rocío pirolítico: para temperaturas de control mayores de 325 °C , se obtu-

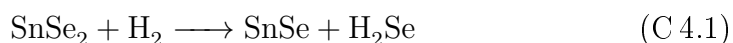
vieron películas delgadas de SnS₂ y para temperaturas menores de 300 °C las películas obtenidas corresponden a SnS [90].

Tratamiento térmico

Con el objeto de analizar posibles cambios en la estructura cristalina del material depositado así como las transformaciones de los compuestos, a todas las muestras elaboradas se les aplicó un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno, el cual actúa como un agente reductor durante dos horas a una temperatura de tratamiento (T_T) de 250 °C. Utilizando la técnica de XRD para identificar a los compuestos, se encontró que en todos los casos aparecen picos de difracción que se pueden asociar al SnSe; sin embargo sólo en las muestras depositadas a temperaturas de control de 275 °C y 300 °C con 8 ml/min de tasa de flujo de solución, la intensidad de los picos de difracción fué significativa tal como se muestra en la Figura 4.3.

Los patrones de difracción mostrados en la Figura 4.3 que ilustra la comparación de la estructura cristalina de las películas elaboradas con una tasa de flujo de solución de 8 ml/min con una Tc de 275 °C y 300 °C antes y después del tratamiento térmico, muestran que hay una disminución en la intensidad de los picos de difracción asociados al SnSe₂ en $2\theta = 14.41^\circ$ y adicionalmente un incremento en la intensidad de los picos de difracción asociados al SnSe. Al calcular el tamaño de grano para ambos compuestos se encontró que el asociado al SnSe aumentó de 9 nm para las muestras tal y como fueron depositadas con una Tc de 300 °C hasta 27 nm para las muestras con tratamiento térmico; y para el caso de SnSe₂ se obtuvo una disminución desde 19 nm para las películas depositadas a una Tc de 300 °C hasta 12 nm para las muestras horneadas.

El crecimiento del tamaño de la cristalita para el compuesto SnSe se puede explicar si se considera la siguiente reacción química :



Es decir, la recristalización y crecimiento en el tamaño de grano de la cristalita asociada al SnSe es debido a una reducción del SnSe₂.

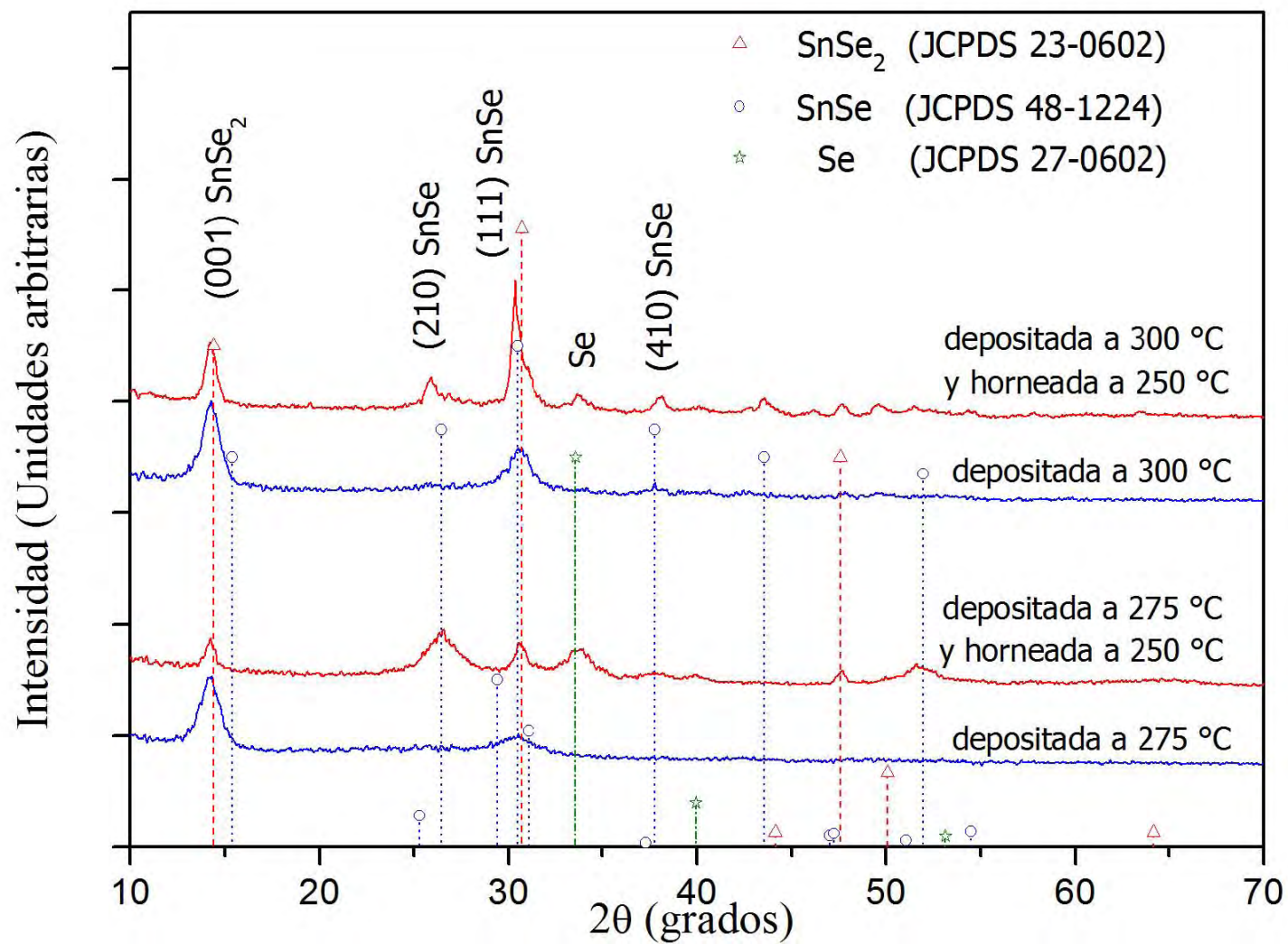


Figura 4.3: Efectos de los tratamientos térmicos en las muestras depositadas a 8 ml/min

4.3.2. Propiedades ópticas

Se realizaron mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular a todas las muestras depositadas para determinar el coeficiente de absorción de las películas delgadas dado por la ecuación (1.47) y para analizar la brecha de energía con respecto a la T_c , flujo de solución y tratamiento térmico. En la Figura 4.4 se observan la transmitancia y reflectancia de las películas delgadas depositadas a 300 °C con flujos de solución de 5 y 8 ml/min. Para las dos diferentes tasas de flujo de la solución las películas delgadas presentan espectros de transmitancia mayores al 60 % en regiones con longitudes de onda mayores a 1000 nm.

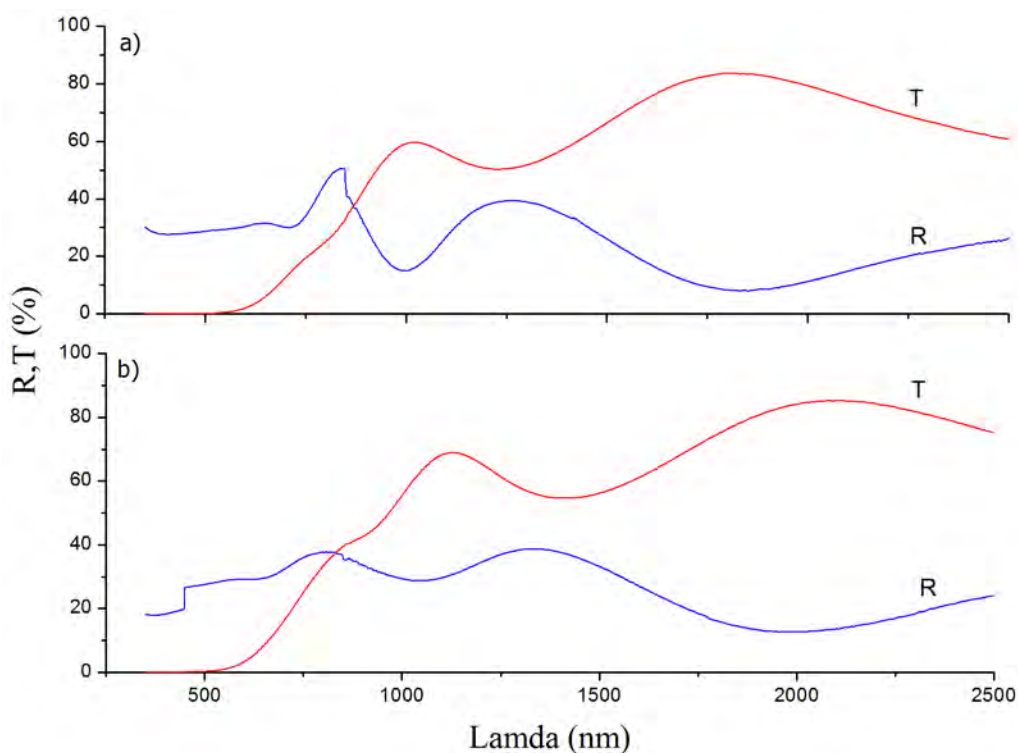


Figura 4.4: Transmitancia y reflectancia de los selenuros de estaño depositados a 300 °C, con una tasa de flujo a) de 5 ml/min b)8 ml/min.

En la Figura 4.5 se muestran los coeficientes de absorción obtenidos para muestras depositadas con una T_c de 300 °C con una razón de flujo solución de 5 ml/min y de 8 ml/min. Se observa que α aumenta drásticamente a medida que aumenta la energía del fotón, este comportamiento es típico

para los semiconductores con transiciones ópticas directas como el GaAs y el CdTe [2].

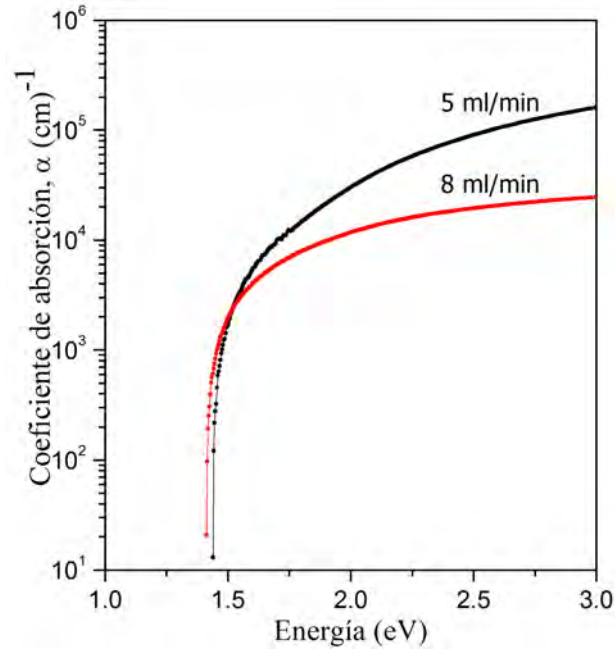


Figura 4.5: Coeficientes de absorción para las películas delgadas depositadas a 300 °C con diferente tasa de flujo de solución.

En la Sección 1.6.4 se indicó que para un material con brecha directa, cerca del borde de absorción, el coeficiente de absorción óptica puede expresarse como:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Una gráfica de $(\alpha)^2$ vs $h\nu$ produce una región lineal para energías cercanas al borde de absorción del material. Realizando una extrapolación, la intersección en el eje X para $y = 0$, corresponde a la brecha de energía del material. La Figura 4.6 muestra este comportamiento para el material SnSe₂ depositado con una Tc = 300°C y una tasa de flujo de solución de 5 ml/min. El valor de la brecha de energía calculado con esta metodología es de $E_g = 1.48$ eV. Para las películas delgadas de SnSe₂ depositadas con las otras temperaturas de control, el valor de la brecha de energía fue el mismo con una desviación estándar de ± 0.2 eV, de manera que por razones de simplificación

se muestra únicamente una gráfica. Este valor es similar a los reportados en la literatura para el SnSe₂ elaborado con las técnicas de vapor químico y rocío pirolítico [18,91].

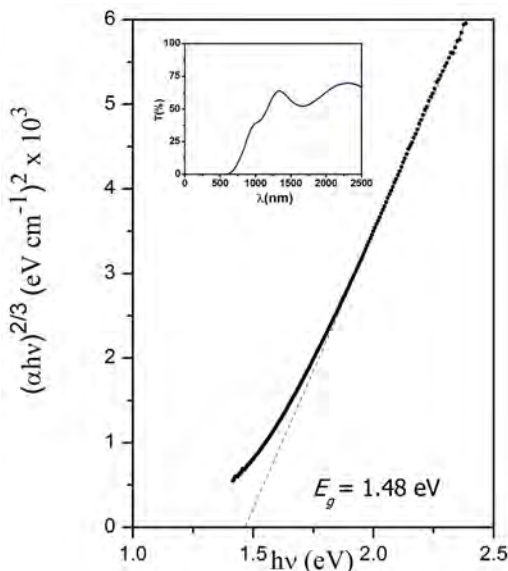


Figura 4.6: Brecha de energía para el SnSe₂ depositado a una temperatura de 300°C y un flujo de solución de 5 ml/min.

La Figura 4.7 muestra el comportamiento de $(\alpha)^2$ vs $h\nu$ de las muestras depositadas a una Tc de 300 °C y un flujo de solución de 8 ml/min antes y después de los tratamiento térmico. La extrapolación correspondiente en la parte lineal indica que el material depositado posee una brecha de energía de 1.48 eV. El valor de una brecha de energía para un material depositado con la misma solución de partida y a un flujo de solución mayor, es un indicativo que se trata de un material diferente, o que presenta una fase diferente comparada con las primeras condiciones de depósito. Esta afirmación se sustenta con los resultados obtenidos mediante XRD que se mostraron en la sección anterior, los cuales indican que en este caso se trata de una mezcla de compuestos SnSe₂/SnSe. En los insertos de la Figura 4.7 se muestra el comportamiento de la transmitancia con respecto a la longitud de onda, se observa que con una tratamiento térmico, la transmitancia no se ve afectada en gran medida, manteniéndose en aproximadamente un 50 %.

El tratamiento térmico realizado en las muestras que presentan una mezcla de compuestos afecta en gran manera las propiedades ópticas del material

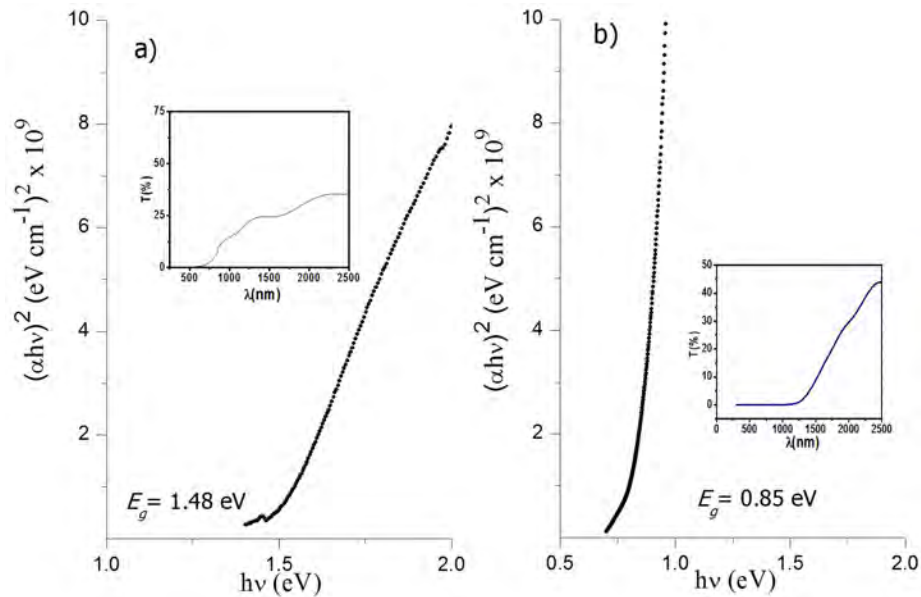


Figura 4.7: Brecha de energía para las muestras depositadas a 300 °C a) antes del tratamiento térmico (película delgada con una mezcla de los compuestos SnSe/SnSe₂ y b) después del tratamiento térmico (película delgada con predominación del SnSe).

obtenido. La Figura 4.7b indica, la brecha de energía obtenida con el mismo procedimiento que para los dos casos anteriores, presenta un valor de 0.85 eV. Una explicación a este comportamiento está relacionado con la recristalización del SnSe. En la sección 4.3.1 se explicó que el tratamiento térmico favoreció la recristalización del SnSe, convirtiendo parcialmente el material obtenido en SnSe.

Cuando un material experimenta cambios en su estructura cristalina, las propiedades ópticas del material no pueden permanecer invariantes, puesto que la red cristalina modifica los mecanismos de dispersión de la luz a través de ella. El valor de brecha obtenido para las muestras con tratamiento térmico va mas de acorde con los reportados en la literatura para el material SnSe [13, 15, 35, 92] a pesar que estas muestras contenían fases del SnSe₂

4.3.3. Propiedades eléctricas de los selenuros de estaño

La conductividad eléctrica de todas las películas depositadas se midió utilizando la configuración de Van der Pauw, mientras que la concentración y movilidad Hall de los portadores se obtuvo con la técnica del efecto Hall. Para obtener las características eléctricas de los materiales semiconductores depositados por rocío pirolítico, se depositaron cuatro electrodos de plata sobre la superficie del material mediante la técnica de evaporación térmica. Se comprobó (midiendo las características corriente-tensión del material) que la unión entre los electrodos y el material depositado mantuvieron una naturaleza ohmica. En la sección 3.3.3 se explica a detalle en qué consiste la técnica de caracterización.

La Tabla 4.4 contiene las características eléctricas que se obtuvieron para las muestras depositadas a una tasa de flujo de solución 5 ml/min. Se observa que conforme la Tc aumenta de 275 °C a 300 °C hay un incremento notable en la densidad de portadores lo cual induce un incremento en la conductividad eléctrica cercano a tres órdenes de magnitud. Es notable además, que la movilidad de los portadores permanece casi constante teniéndose las mejores características eléctricas para las muestras elaboradas con un Tc de 325 °C.

Tabla 4.4: Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes Tc con un flujo de solución de 5 ml/min.

Tc(°C)	Espesor (nm)	Compuesto identificado	Conductividad ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Densidad de portadores (cm) ⁻³
275	425	SnSe ₂	0.03	37	5 x 10 ¹⁵
300	406	SnSe ₂	0.26	0.02	7 x 10 ¹⁸
325	392	SnSe ₂	66.00	41	1 x 10 ¹⁹
350	380	SnSe ₂	1.25	1	5 x 10 ¹⁸
375	170	SnSe ₂	14.30	63	1 x 10 ¹⁸
400	170	SnSe ₂	14.50	69	1 x 10 ¹⁸

Todas las películas depositadas bajo estas condiciones tienen una naturaleza conductora eléctrica tipo-n. Al tratarse de materiales no impurificados pero con desviaciones estequiométricas, el exceso de cargas negativas que está asociado a centros energéticos donadores, puede atribuirse a una deficiencia de selenio en la red cristalina o a cualquier aspecto que interrumpa la periodicidad de un material, contribuyendo a formar estados energéticos donadores localizados dentro de la brecha de energía [4]. Al estudiar la composición química

mica mediante la técnica de EDS para las películas elaboradas, se encontró que la proporción atómica del estaño y selenio en las películas depositadas es de 60 y 40 por ciento, indicando en la estequiometría del SnSe₂ una mayor cantidad de estaño. En consecuencia la naturaleza conductora eléctrica de las películas depositadas es debido a un exceso de estaño o una combinación de selenio tal y como se discutió en la sección 3.4.3. Esto concuerda con las características reportadas en donde se confirma que el material SnSe₂ posee una naturaleza semiconductor tipo-n [7].

Esta característica así como la brecha de energía ($E_g = 1.48$ eV) le concede al material la posibilidad de incorporarse en una estructura fotovoltaica como un material tipo ventana.

En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros eléctricos de las películas delgadas que fueron obtenidas con una tasa de solución de 8 ml/min. La conductividad eléctrica para estas muestras aumenta cuando la temperatura de sustrato aumenta. Todas las muestras obtenidas bajo estas condiciones de depósito presentan una conductividad tipo-n, a pesar de contener algunas una mezcla de las fases SnSe/SnSe₂. Los compuestos obtenidos a las temperaturas de sustrato de 275 °C a 300 °C presentan una movilidad menor por un orden de magnitud comparadas con los obtenidos a temperaturas mayores a 300 °C.

Tabla 4.5: Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes Tc con un flujo de solución de 8 ml/min.

Tc(°C)	Espesor (nm)	Compuesto identificado	Conductividad (Ω cm) ⁻¹	Movilidad (cm ² /V s)	Densidad de portadores (cm) ⁻³
275	314	SnSe ₂ /SnSe	0.30	4	5 x 10 ¹⁷
300	233	SnSe ₂ /SnSe	7.40	6	7 x 10 ¹⁸
325	441	SnSe ₂ /SnSe	9.53	50	1 x 10 ¹⁸
350	413	SnSe ₂	18.50	99	1 x 10 ¹⁸
375	400	SnSe ₂	133.00	59	1 x 10 ¹⁹
400	434	SnSe ₂	16.00	80	1 x 10 ¹⁸

Comparando las Tablas 4.4 y 4.5 se puede inferir que las condiciones de preparación que permiten elaborar películas delgadas de SnSe₂ con las mejores características estructurales y eléctricas, es decir mayor tamaño de grano de la cristalita, mas alta conductividad y concentración de portadores son: una tasa de solución de 8 ml/min y una Tc de 350 °C a 375 °C.

Las películas delgadas horneadas a una T_T de 250 °C se analizaron de la misma manera que las descritas anteriormente para conocer sus caracte-

rísticas eléctricas. La Tabla 4.6 muestra las características eléctricas de las películas delgadas después de haber sido sometidas al tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno.

Tabla 4.6: Características eléctricas de las muestras depositadas a diferentes T_c , con un flujo de solución de 8 ml/min y expuestas a un tratamiento térmico a 250 °C en una atmósfera de hidrógeno

T_c (°C)	Espesor (nm)	Compuesto identificado	Conductividad ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Densidad de portadores (cm) ⁻³
275	298	SnSe ₂ /SnSe	6.3	20	2 x 10 ¹⁸
300	206	SnSe ₂ /SnSe	23.6	16	9 x 10 ¹⁸
325	418	SnSe ₂ /SnSe	32.6	67	3 x 10 ¹⁸
350	389	SnSe ₂	78.7	114	4 x 10 ¹⁸
375	392	SnSe ₂	85.2	78	6 x 10 ¹⁸
400	401	SnSe ₂	72.7	83	5 x 10 ¹⁸

Se puede observar que el tratamiento térmico mejora en ambas películas su conductividad eléctrica, presentándose un incremento de un orden de magnitud. Este efecto puede deberse a un aumento en la movilidad de los portadores de carga debido a que el tamaño de grano de la cristalita aumentó tal y como se ha reportado; o bien a un incremento de la densidad de portadores de carga. Mediciones de Efecto Hall determinaron que las muestras tratadas térmicamente, las que se convirtieron en SnSe tienen conductividad eléctrica tipo-p. Este comportamiento puede explicarse argumentando que la transformación del SnSe₂, cuyos portadores mayoritarios son electrones, debido a vacancias de selenio en el fenómeno de reducción en la atmósfera de H₂, se convirtió en SnSe con vacancias de estaño. Por cada vacancia de estaño se tiene la ausencia de un electrón de enlace y en consecuencia un hueco, por lo que el material obtenido SnSe es un conductor cuyos portadores mayoritarios son huecos, lo que define su comportamiento tipo-p.

Este fenómeno ha sido observado anteriormente por H. Maier y colaboradores [93] los cuales demostraron que desviaciones en la estequiometría en el compuesto SnSe asociadas a excesos de selenio y vacancias de estaño en la red cristalina crean niveles aceptores dentro de la brecha de energías prohibidas del material.

4.4. Películas delgadas de selenuros de estaño depositadas con una razón molar de Sn:Se 2:1

En esta sección se analizan los efectos que se producen cuando las concentraciones molares de las soluciones de partida no se mantienen iguales. En los resultados de la sección anterior se observa que en los compuestos obtenidos a diferentes temperaturas de depósito predomina la fase SnSe_2 , por tanto con la pretención de crear las condiciones para obtener el SnSe se decidió disminuir en un 50 % la molaridad del precursor de los iones selenio y trabajar con una tasa de flujo de solución de 8 ml/min.

4.4.1. Análisis estructural

En la Figura 4.8 se observa la naturaleza cristalina de las películas delgadas con una razón molar $\text{Sn:Se} = 2:1$ depositadas en el intervalo de temperaturas de 275 °C a 400 °C. Existen dos picos de difracción que predominan, uno localizado en el ángulo de difracción $2\theta = 14.41^\circ$ y el otro de mayor intensidad en $2\theta = 30.69^\circ$. Comparando estos difractogramas con los patrones estándares se puede determinar que el compuesto obtenido corresponde al SnSe_2 en su estructura cristalina hexagonal (JCPDS 23-0602).

La intensidad del pico correspondiente al plano de difracción (001) se mantiene casi constante en los intervalos de temperatura de 300 °C a 375 °C, mientras que el pico de difracción del plano (101) decrece a temperaturas mayores a 350 °C. Para una T_c de 400 °C, la solución se evapora antes de que llegue al sustrato y el selenio tiende a sublimarse dejando poco material para participar en la reacción y en consecuencia se deposita un material de mala calidad cristalina.

Este comportamiento ha sido reportado anteriormente por Zainal y sus colaboradores [8] y se atribuye a la disociación del enlace Sn-Se y a la pérdida de selenio. Puesto que el pico de difracción en el plano (101) en el patrón estándar tiene la intensidad relativa del 100 %, las muestras preparadas a en el intervalo de temperaturas de 275 °C a 375 °C, presentan un crecimiento en el plano (101); este resultado se obtuvo también en selenuros de estaño preparados por la técnica de selenización de estaño elemental [13].

Utilizando la fórmula de Scherrer se calculó que el tamaño promedio de la cristalita es de $9.2 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ para el pico de difracción correspondiente

al plano (101), para todas las temperaturas de control excepto para $T_c = 400$ °C, puesto que los análisis de XRD no identificaron ninguna estructura cristalina en este plano a dicha temperatura.

Efecto de los tratamientos térmicos

Las muestras depositadas en todo el intervalo de T_c fueron expuestas a un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno a diferentes temperaturas. Los procesos de horneado se realizaron en un cámara de cuarzo con un flujo constante de 100 sccm de H_2 durante dos horas y las temperaturas de calentamiento se variaron desde 100 °C hasta 300 °C en pasos de 50 °C. Por cuestiones de simplificación, se presentan los efectos de las diferentes temperaturas de horneado únicamente para las muestras depositadas a $T_c = 350$ °C, sin embargo el tratamiento térmico se llevó a cabo para todas las películas delgadas a diferentes T_c , encontrándose efectos físicos muy similares.

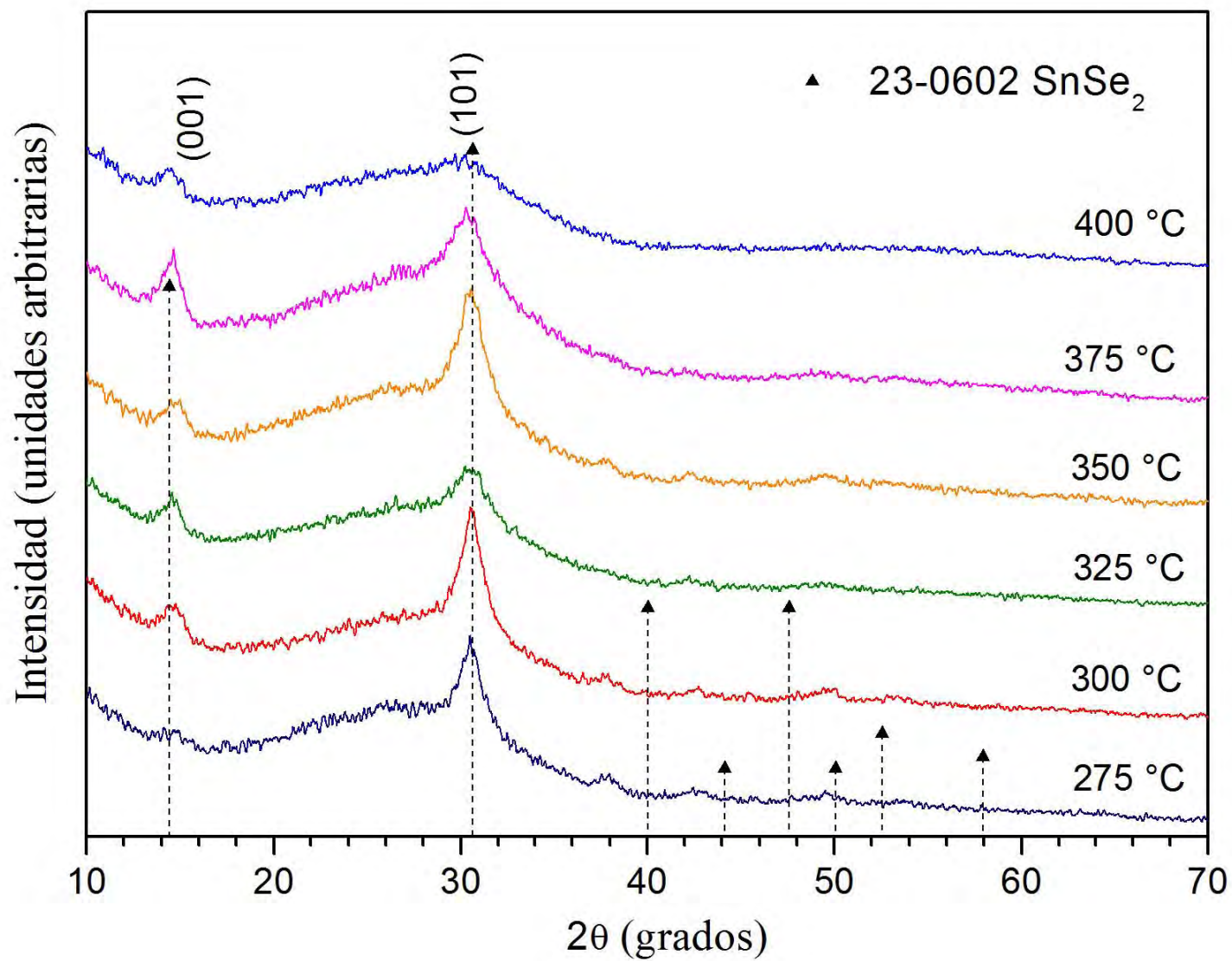


Figura 4.8: Patrones de difracción de rayos X de las muestras depositadas a diferentes T_c con un flujo de solución de 8 ml/min.

La Figura 4.9 revela los patrones de difracción para las películas delgadas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (T_T) en comparación con la muestra sin tratamiento térmico. Se observa que para una T_T de 100 °C y 150 °C predominan dos picos de difracción que corresponden a las reflexiones en los planos (001) y (101) de la carta cristalográfica JCPDS 23-0602 para el SnSe₂. Esto implica que el tratamiento térmico con $T_T \leq 150^\circ\text{C}$ no afectan la composición del material depositado, el único efecto observado es el crecimiento del pico de difracción localizado en $2\theta = 14.41^\circ$ lo cual se interpreta como una recristalización del SnSe₂. Cuando $T_T \geq 200^\circ\text{C}$ el pico de difracción del plano (001) desaparece y se presenta uno nuevo en $2\theta = 15.40^\circ$ y el segundo pico de difracción se desplaza de $2\theta = 30.69^\circ$ a $2\theta = 31.08^\circ$.

Los patrones de difracción estándares de la carta cristalográfica JCPDS 48-1224 cuentan con difracciones en los ángulos anteriores debidos a las reflexiones de los planos (200) y (400), el cual corresponde al compuesto SnSe con estructura cristalina ortorrómbica. En consecuencia, el tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno con $T_T \geq 200^\circ\text{C}$ transforma al SnSe₂ en SnSe.

El tamaño promedio de la cristalita (D) para las muestras con tratamiento térmico se presenta en la Tabla 4.7. Se observa que para T_T de 100 °C y 150 °C, el valor de D permanece casi invariante con respecto a la muestra sin tratamiento térmico. Sin embargo existe un incremento notable en D para $T_T \geq 200^\circ\text{C}$, en donde se lleva a cabo una transformación del SnSe₂ a SnSe.

Tabla 4.7: Tamaño de grano de la cristalita para las muestras depositadas a 350 °C con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

$T_T(^{\circ}\text{C})$	Tamaño de grano(nm)	Compuesto identificado	Ángulo de difracción $2\theta^{\circ}$
100	9	SnSe ₂	14.41
150	9	SnSe ₂	14.41
200	10	SnSe	15.40
300	13	SnSe	15.40
350	19	SnSe	15.40

La metodología del tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno, permite transformar a las películas delgadas de SnSe₂ en películas delgadas de SnSe.

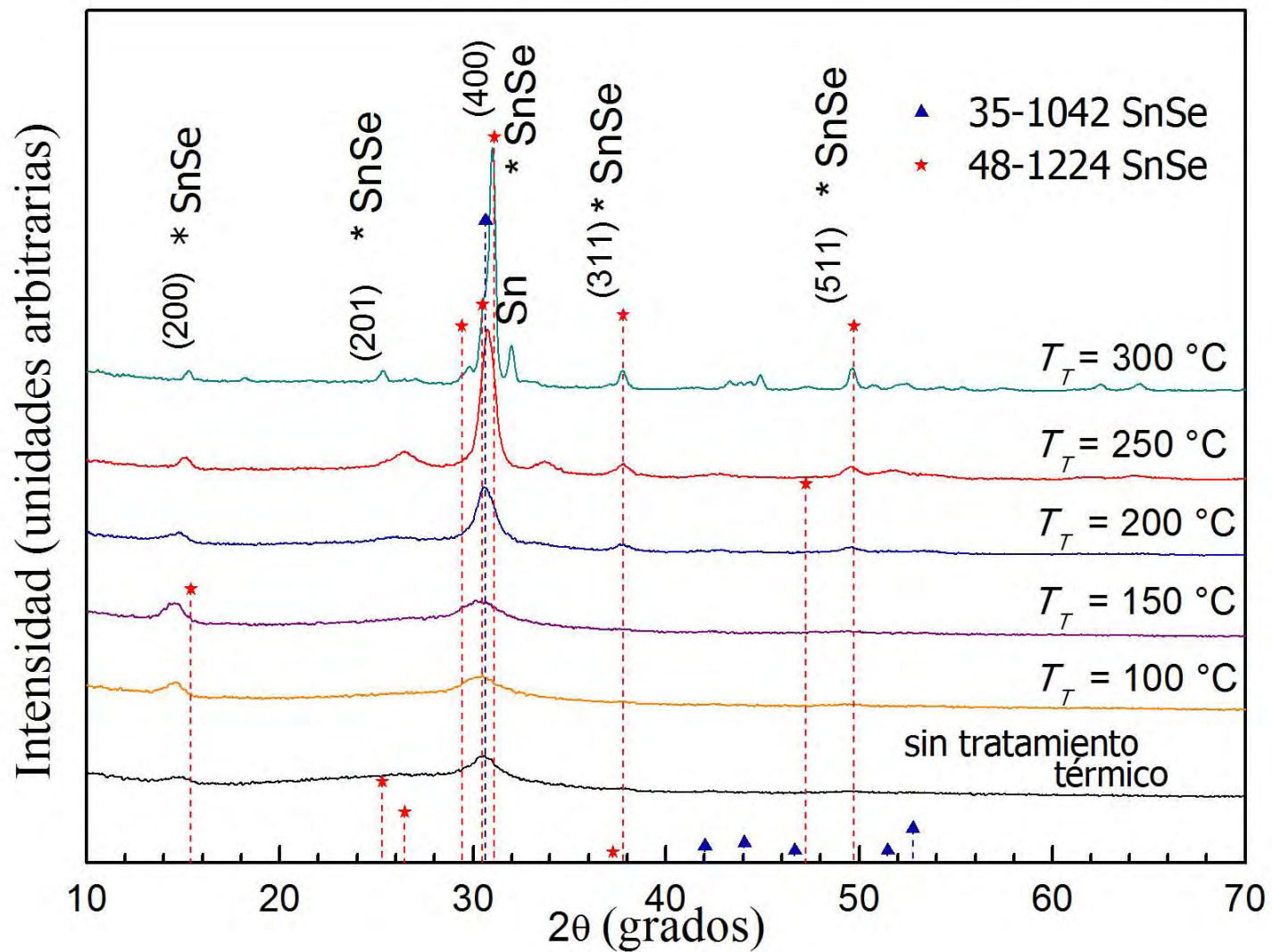


Figura 4.9: Patrones de difracción de rayos X de los selenuros de estaño obtenidos con una razón molar SnSe = 2:1 depositados a $T_c = 350\text{ °C}$, 8 ml/min y con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

Morfología superficial y composición química

Para analizar los efectos morfológicos que experimentan las películas delgadas expuestas a un tratamiento térmico, se analizaron las muestras con un microscopio de fuerza atómica (AFM). La Figura 4.10 revela las micrografías obtenidas para las películas delgadas de selenuros de estaño con tratamiento térmico a diferentes T_T . Se observa que el material está libre de grietas y agujeros es decir, las películas tienen una distribución uniforme de partículas cubriendo el área superficial. A partir de las micrografías obtenidas, se realizó una aproximación del tamaño de las partículas con un método muy simple de comparación y se estimó un valor de 200 nm para las partículas de las muestras sin tratamiento térmico, 250 nm, 333 nm y 1000 nm para temperaturas T_T de 100 °C, 200 °C y 300 °C respectivamente. Es decir, el tratamiento térmico produce un incremento en el tamaño de las partículas a cualquier temperatura de horneado, generando partículas de mayor tamaño a medida que T_T aumenta.

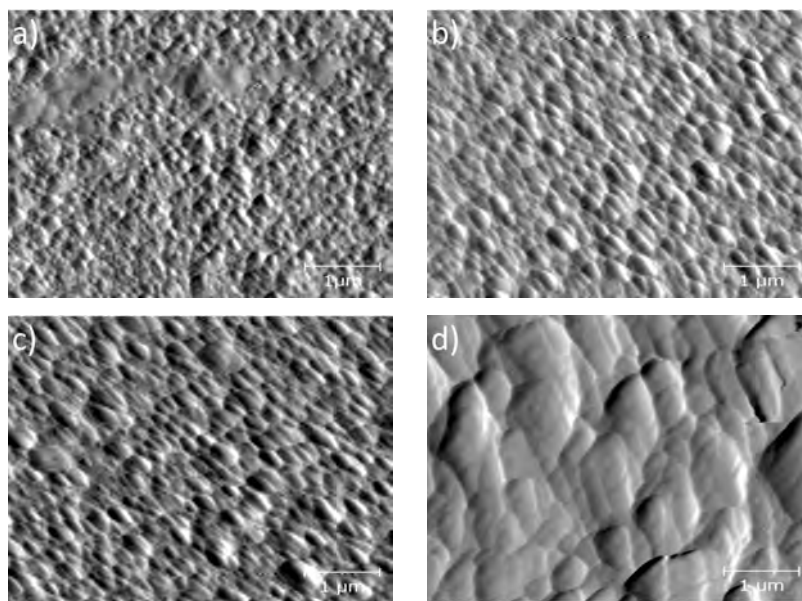


Figura 4.10: Micrografías en AFM de las películas de selenuros de estaño, depositadas a una razón molar de Sn:Se = 2:1 y a una tasa de flujo de solución de 8 ml/min. a) Sin tratamiento térmico, b, c) y d) muestras tratadas térmicamente en una atmósfera de hidrógeno a 100 °C, 200 °C y 300 °C respectivamente.

La composición química de las películas delgadas se determinó con la técnica de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS). La Figura 4.11 presenta la proporción atómica del Sn y Se a diferentes temperaturas de tratamiento térmico normalizadas sólo sobre las concentraciones de selenio y estaño. Los puntos graficados corresponden al valor promedio de seis muestras elaboradas bajo las mismas condiciones y las barras de error corresponden a valores típicos de la desviación estándar.

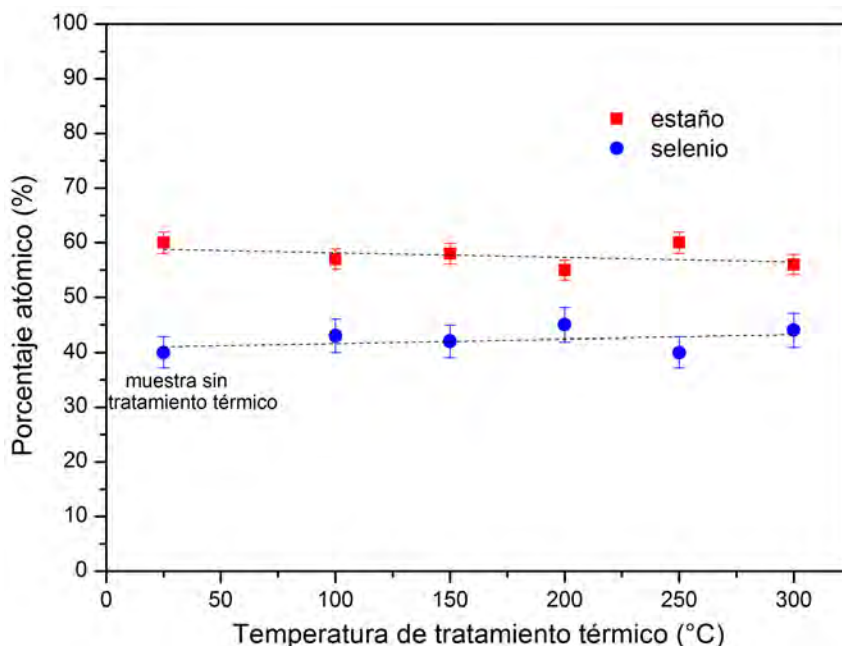


Figura 4.11: Composición atómica de las películas delgadas de SnSe depositadas a una $T_c = 350$ °C y 8 ml/min de solución; sin tratamiento térmico y a diferentes temperaturas de horneado.

Se observa que el porcentaje atómico presenta una pequeña variación en función de la temperatura de tratamiento térmico, manteniendo una concentración aproximadamente del 40 % para el selenio y un 60 % para el estaño. Esta técnica está corroborando que el compuesto identificado como SnSe₂ es rico en estaño, es decir presenta una estequiometría de la forma SnSe_{2-x}. Sin embargo se observa una tendencia hacia una estequiometría 1:1 para temperaturas de horneado mayores a 200 °C. Esto implica que cuando se incrementa la temperatura T_T , el compuesto SnSe₂ tiende a transformarse en SnSe, argumentos sustentado por los resultados de XRD. Parte del exceso de

estaño detectado por la técnica de EDS aparece en las películas como estaño metálico segregado. La validez de este argumento se puede corroborar por los picos de difracción de estaño metálico que aparecen en los difractogramas de la Figura 4.7(JCPDS 04-0673) en $2\theta = 32^\circ$

4.4.2. Propiedades ópticas

En la Figura 4.12 se observan los espectros de transmitancia $T(\lambda)$ y reflectancia especular $R(\lambda)$ para una muestra depositada a $T_c = 350^\circ\text{C}$ antes y después del tratamiento térmico ($T_T = 250^\circ\text{C}$).

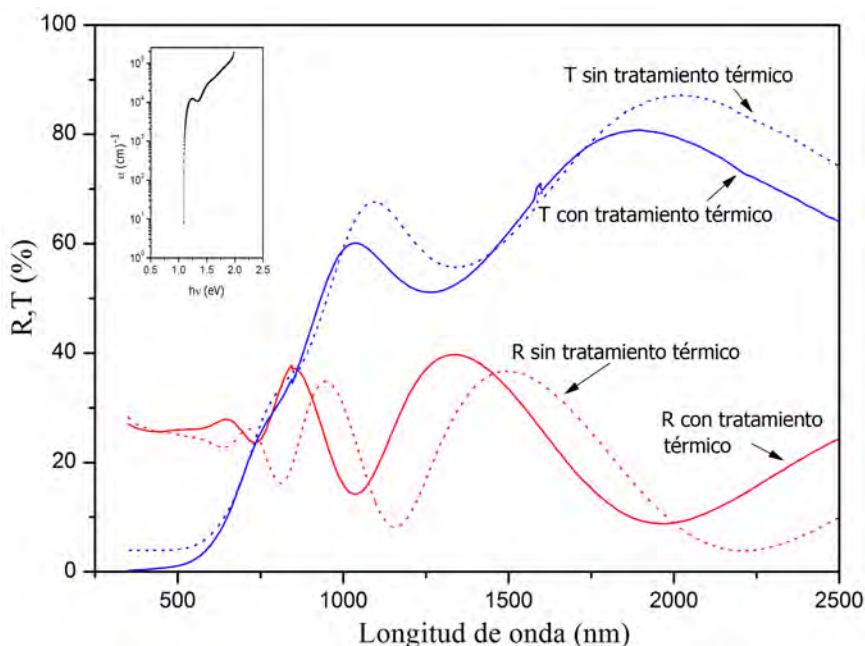


Figura 4.12: Reflectancia y transmitancia de los selenuros de estaño depositados a 350°C , 8 ml/min; antes y después del tratamiento térmico $T_T = 250^\circ\text{C}$

El coeficiente de absorción alfa (α) se calculó a partir de estos datos, utilizando la ecuación (1.47). En la gráfica se aprecia que para valores cercanos al borde de absorción, alfa tiene valores de 10^5 cm^{-1} , valores que concuerdan con trabajos anteriores [13,91]. Para regiones menos energéticas, el valor de α cae drásticamente en tres órdenes de magnitud en un intervalo de 0.5 eV, este comportamiento es típico para semiconductores que poseen transiciones interbandas directas.

Una gráfica de $(\alpha h\nu)$ vs $(h\nu)$ para las muestras sin tratamiento térmico y para muestras con diferentes valores de T_T se observa en la Figura 4.13. El valor E_g a partir de este gráfico se calcula extrapolando la parte lineal de la gráfica para $\alpha = 0$.

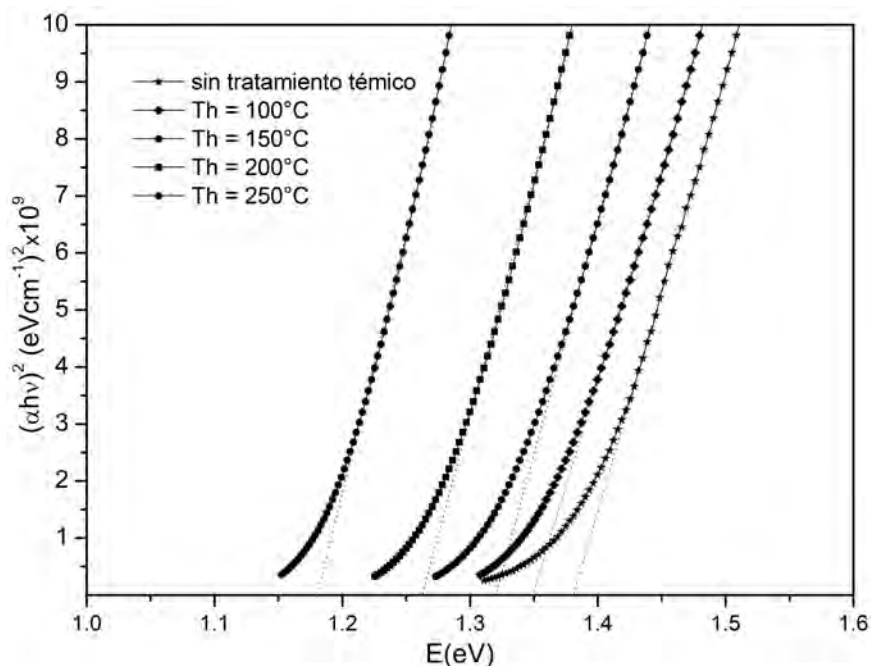


Figura 4.13: Efecto de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en la brecha de energía de las películas depositadas.

Es evidente a partir de estas gráficas, que el valor de la brecha de energía disminuye cuando el valor de T_T incrementa; estos valores se presentan en la Tabla 4.8. Para el material tratado térmicamente con una $T_T = 300^\circ\text{C}$, el comportamiento de $(\alpha h\nu)$ vs $(h\nu)$ difiere de las muestras mostradas en la Figura 4.13. El valor de α decrece sólo un orden de magnitud en un intervalo de 0.5 eV, comportamiento atribuido a semiconductores de transiciones interbandas indirectas. Para estos materiales, la brecha de energía se evalúa de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^2 \quad (4.2)$$

El valor de la brecha de energía para las películas delgadas con $T_T = 300^\circ\text{C}$ calculado fué de 0.85 eV. A partir del análisis óptico de los selenuros de

estaño preparados con las condiciones descritas en la sección 4.4 se puede atribuir al material identificado como SnSe₂ una brecha de energía de 1.34 ± 0.03 eV, mientras que para el SnSe, la brecha de energía calculada corresponde a 1.11 ± 0.15 eV.

Tabla 4.8: Valores de E_g para selenuros de estaño con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Temperatura de tratamiento (°C)	E_g (eV)	Compuesto
sin tratamiento	1.37	SnSe ₂
100	1.34	SnSe ₂
150	1.32	SnSe ₂
200	1.26	SnSe
250	1.27	SnSe
300	0.85	SnSe

4.4.3. Propiedades eléctricas

Para analizar las características eléctricas de las películas delgadas, se usó la teconología descrita en la sección 2.4.3. La Figura 4.14 presenta el comportamiento de la conductividad y la densidad de portadores para las muestras sin tratamiento térmico y para aquéllas expuestas a diferentes T_T . Se observa que cuando T_T incrementa, la densidad de portadores y la conductividad se incrementan en algunos órdenes de magnitud. El incremento de estos dos parámetros puede atribuirse al aumento en el tamaño de grano de la cristalita de acuerdo al modelo de Petritz. De acuerdo a este modelo cuando un material policristalino posee granos pequeños, su conductividad se ve afectada por una alta resistencia presentada por las regiones intercristalinas. Cuando el material recristaliza, incrementa su tamaño de grano, disminuyendo así sus regiones intercristalinas permitiendo que el material aumente su conductividad eléctrica.

Por otro lado, la conductividad es un parámetro que depende directamente de la movilidad y de la concentración de portadores de carga, por lo tanto se puede atribuir también el incremento de la conductividad al aumento de la densidad de portadores como se observa en la Figura 4.14. Las caracterizaciones del efecto Hall indican que las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico ≤ 150 °C son materiales semiconductores tipo-n

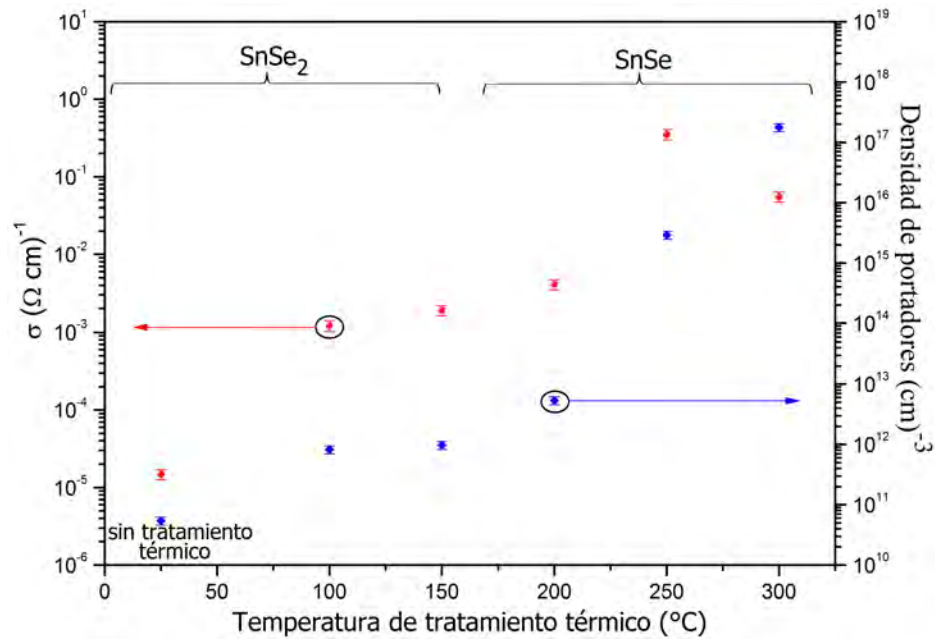


Figura 4.14: Efectos de los tratamientos térmicos a diferentes temperaturas sobre la conductividad (izquierda) y densidad de portadores (derecha).

(SnSe₂), mientras que las muestras con tratamientos térmicos ≥ 200 °C se identificaron como materiales semiconductores tipo-p (SnSe).

En un material semiconductor la conductividad depende de la temperatura de acuerdo a la ecuación (1.1). El comportamiento de la corriente (I) con respecto a la temperatura, permite conocer las características conductoras del material y en el caso de que el material se identifique como un semiconductor (corriente eléctrica térmicamente activada) se puede determinar la energía de activación del material. La Figura 4.15 muestra el comportamiento de $\ln I$ vs $1/kT$, para películas delgadas de SnSe y SnSe₂ preparadas bajo las condiciones que se indican. A partir de esta gráfica se determinó que el compuesto SnSe₂ tiene una energía de activación de 0.0977 ± 0.0017 eV que corresponden a los estados profundos cerca de la banda de conducción. Para el SnSe la energía de activación calculada fué de 0.1139 ± 0.0008 eV la cual corresponde a la ionización térmica de estados dentro de la brecha de energía cercanos a la banda de valencia. Estos valores de E_a para la conducción eléctrica en ambos compuestos concuerdan con los reportados anteriormente por N.Kumar [19].

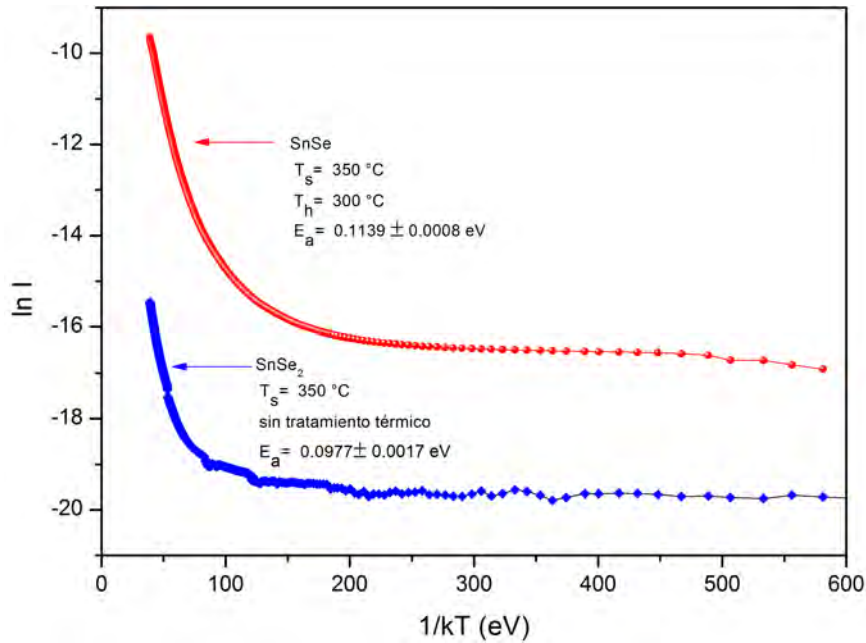


Figura 4.15: Comportamiento del Ln de la corriente como función de la temperatura para el SnSe y el SnSe₂

4.5. Análisis del comportamiento fotovoltaico del SnSe y SnSe₂

Para comprobar que efectivamente los materiales obtenidos puedan funcionar adecuadamente en una estructura fotovoltaica, es necesario realizar una serie de cálculos y simulaciones utilizando los valores de E_g , α y densidad de portadores obtenidos experimentalmente.

4.5.1. Evaluación del nivel de Fermi

De acuerdo a las ecuaciones (1.16) y (1.18) el nivel de Fermi de un material semiconductor depende del valor de E_g y de la densidad de portadores de carga tanto intrínsecos como mayoritarios. En la Sección 4.2 y 4.3 se calculó que el SnSe₂ tiene un E_g 1.48 eV y el SnSe obtenido con tratamientos térmicos tiene un E_g de 0.85 eV. Con estos valores utilizando la ecuación (1.13) obtenemos la densidad de portadores de carga intrínsecos:

$$n_i = 7.9 \times 10^{10} \text{ para el SnSe}$$

$$n_i = 4.36 \times 10^5 \text{ para el SnSe}_2$$

Aplicando la ecuación (1.17) y considerando que el SnSe₂ es un material tipo-n con una densidad de portadores mayoritarios (n_n) de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, el nivel de Fermi (E_{Fn}) para este material es de 1.42 eV. Con la ecuación (1.18) evaluamos el E_{Fp} para el SnSe utilizando una densidad de portadores de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y obtenemos un valor de 0.18 eV.

4.5.2. Afinidad electrónica, electronegatividad y diagramas de banda

La afinidad electrónica (AE) es la cantidad de energía que libera un ión con carga negativa para convertirse en un átomo neutro. La energía de ionización (EI) es la cantidad de energía que se requiere para separar un electrón de un átomo neutro en su estado fundamental. La electronegatividad (EN) es la capacidad que tiene el átomo de un elemento para atraer a los electrones de enlaces en la formación de los compuestos químicos. La EN de un átomo es el promedio aritmético de la AE y de la EI :

$$EN = \frac{1}{2}(EI + AE) \quad (4.3)$$

La electronegatividad de un compuesto (A_xB_y) se calcula con el promedio geométrico de las electronegatividades de los átomos que forman el compuesto:

$$EN = [(EN)_A^x (EN)_B^y]^{1/(x+y)} \quad (4.4)$$

La afinidad electrónica (χ) de un semiconductor es la energía de la banda de conducción con respecto al nivel de vacío y se calcula como la diferencia entre la electronegatividad y el nivel de Fermi intrínseco ($E_g/2$)

$$\chi = EN - E_g/2 \quad (4.5)$$

Con los valores de E_F y de E_g obtenemos la función de trabajo (Φ) del semiconductor:

$$\Phi = \chi + (E_g - E_F) \quad (4.6)$$

En la Tabla 4.9 se muestran los niveles de energía para los materiales CdS, SnSe y SnSe₂ calculados de acuerdo a las ecuaciones (4.3) - (4.6)

Tabla 4.9: Propiedades de los semiconductores para el cálculo de diagramas de bandas planas

Compuesto	E_g (eV)	χ (eV)	E_F (eV)	Φ (eV)
CdS	2.5	4.8	2.29	5.01
SnSe	0.85	4.66	0.18	5.33
SnSe ₂	1.48	4.6	1.42	4.66
C				5.00

Con estos parámetros se realizan los diagramas de bandas planas para las diferentes estructuras FV. En la Figura 4.16 se muestran los diagramas de bandas planas para las estructuras CdS/SnSe/C y CdS/SnSe₂/SnSe/C con los valores mostrados en la Tabla 4.9.

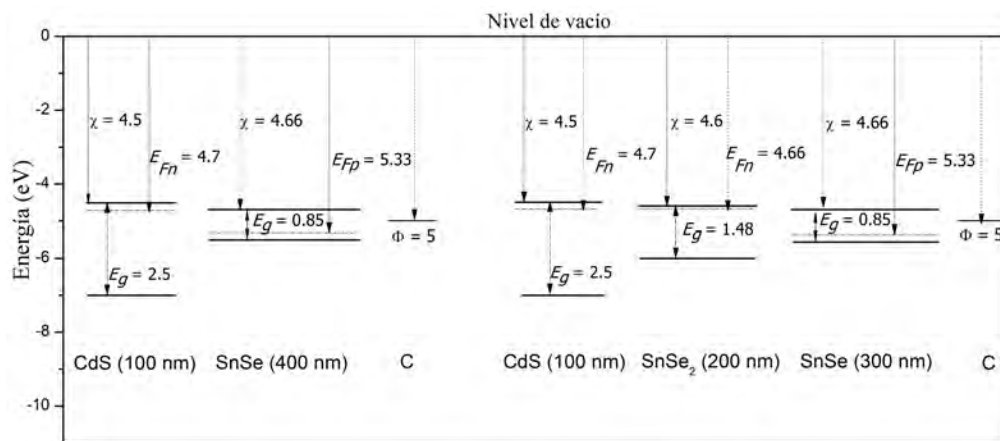


Figura 4.16: Diagrama de bandas planas para las estructuras CdS/SnSe y CdS/SnSe₂/SnSe propuestas.

La diferencia entre las funciones de trabajo entre el CdS (-4.7 eV) y el SnSe (-5.33 eV) sugieren que en esta unión se produce un voltaje interno de 630 mV. Con una estructura de dos absorbedores: CdS/SnSe₂/SnSe de acuerdo al diagrama de bandas planas se espera que en esta unión se produzca un voltaje interno de 670 mV.

4.5.3. Evaluación de la densidad de corriente J_L y eficiencia óptica

La densidad de corriente fotogenerada (J_L) en un material absorbedor representa la máxima densidad de corriente de corto circuito que se puede obtener en el material absorbedor suponiendo una eficiencia cuántica de 1 para AM 1.5 (1000 W/m²). En función del espesor, esta densidad de corriente varía de acuerdo a:

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = 0.1q \int_{0.85}^{\infty} N_{ph}(h\nu)(1 - e^{-\alpha_1 d_1})dE + \\ 0.1q \int_{1.48}^{\infty} N_{ph}(h\nu)e^{-\alpha_1 d_1}(1 - e^{-\alpha_2 d_2})dE \quad (4.7)$$

Y la eficiencia óptica se calcula con la ecuación:

$$\eta \text{ óptica (\%)} = 0.1q \times E_{g1} \int_{0.85}^{\infty} N_{ph}(h\nu)(1 - e^{-\alpha_1 d_1})dE + \\ 0.1q \times E_{g2} \int_{1.48}^{\infty} N_{ph}(h\nu)e^{-\alpha_1 d_1}(1 - e^{-\alpha_2 d_2})dE \quad (4.8)$$

Donde q es la carga del electrón, N_{ph} es la densidad de fotones (el número total de fotones disponibles es de 4.62×10^{21} (s⁻¹m⁻² μm), E_{g1} se refiere al la brecha de energía del absorbedor y E_g a la del absorbedor 2. Para una estructura con un solo absorbedor, la densidad de corriente en función del espesor se obtiene con la primera parte de la ecuación (4.7) integrando la densidad de fotones desde $E_g=0.85$ eV hasta el infinito. Para la segunda estructura propuesta con dos absorbedores se ocupa la ecuación completa, integrando la segunda parte con respecto al segundo absorbedor. En la Figura 4.17 se observa el comportamiento de la densidad de corriente J_L y la eficiencia óptica de las estructuras con uno y dos absorbedores.

En la Figura 4.17 se observa que la J_L máxima es de 48 mA/cm² para un sólo absorbedor sin embargo se alcanza el 90 % de esta corriente con sólo 150 nm de espesor. Una estructura con dos absorbedores puede alcanzar una J_L máxima de 51 mA/cm². Para el caso de la eficiencia óptica, el SnSe alcanza una eficiencia óptica máxima de 41 % con un espesor de 500 nm. Esta eficiencia aumenta a 45 % cuando la estructura tiene dos absorbedores.

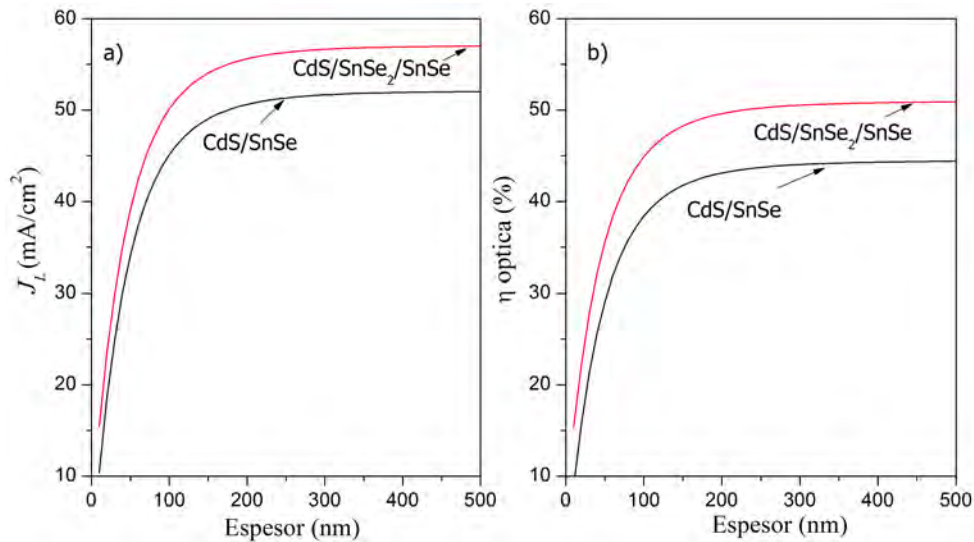


Figura 4.17: Análisis teórico de a) la densidad de corriente J_L de las estructuras CdS/SnSe y CdS/SnSe₂/SnSe (200 nm de SnSe₂) b) la eficiencia óptica de las mismas estructuras

4.5.4. Estructura propuesta para una celda solar

De acuerdo a los resultados anteriores, la estructura que se propone realizar es la siguiente: utilizar como sustrato el vidrio TEC 15 que ya incluye una película delgada de óxido de estaño impurificado con flúor con una resistencia de cuadro de 15-20 Ω (suministrado por Pilkington Toledo), depositar por la técnica de depósito químico el CdS. El baño químico contiene la siguiente formulación : 30 ml de acetato de cadmio 0.1 M, 10 ml de citrato de sodio 1 M, 10 ml de amoniaco (aq) 15 M, 8 ml de tiourea 1 M, y finalmente complementar con agua desionizada hasta 100 ml. Mantener el baño a una temperatura de 80 °C durante dos horas. Con estas especificaciones se obtienen películas delgadas de CdS con espesores aproximados de 100 nm [94,95].

Posteriormente sobre la capa de CdS depositar con la técnica de rocío pirolítico el SnSe₂ con los siguientes parámetros de depósito: Razón molar Sn:Se = 1:1, Tc = 375 °C, flujo de solución: 8 ml/min, duración del depósito: 5 min. Con estos parámetros se obtienen películas delgadas de SnSe₂ con un espesor aproximado de 200 nm.

Después de obtener el SnSe₂, depositar el SnSe por la técnica de spray pirólisis con los siguientes parámetros de depósito: Razón molar Sn:Se = 1:1,

$T_c = 350\text{ }^\circ\text{C}$, flujo de solución: 8 ml/min, duración del depósito: 10 min. Con estos parámetros se obtienen películas delgadas de $\text{SnSe}_2/\text{SnSe}$ con un espesor aproximado de 380 nm. Se expone el depósito anterior a un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno durante dos horas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y como resultado se tiene una película de SnSe con un espesor aproximado de 300 nm.

Finalmente se propone depositar electrodos de carbón/oro con la técnica de sputterin. La Figura 4.18 muestra un diagrama de la estructura $\text{CdS}/\text{SnSe}_2/\text{SnSe}/\text{C-Au}$.

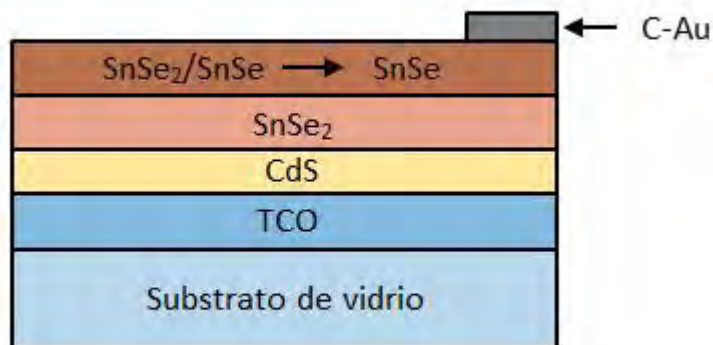


Figura 4.18: Estructura de una celda solar para realizarse con las técnicas de baño químico, rocío pirolítico y sputtering.

4.6. Conclusiones

La técnica de rocío pirolítico es una técnica relativamente sencilla y simple para la preparación de películas delgadas. Con esta técnica se obtuvieron películas delgadas de SnSe_2 y una mezcla de $\text{SnSe}_2/\text{SnSe}$. Los parámetros de interés que influyen directamente sobre el material obtenido son: la temperatura de depósito, el flujo de la solución de partida y la concentración molar de las soluciones. Tomando en cuenta estos parámetros se puede concluir parcialmente que:

- a) En un intervalo de temperaturas de 275 °C a 325 °C, se obtiene principalmente SnSe₂ en su forma cristalina hexagonal, a un flujo de solución es de 5 ml/min y una razón molar de Sn:Se = 1:1.
- b) Bajo estas mismas condiciones y aumentando el flujo de la solución a 8 ml/min, se obtiene una mezcla de SnSe₂/SnSe para temperaturas menores (275 °C y 300 °C).
- c) Las muestras obtenidas bajo estas últimas condiciones se expusieron a un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno a diferentes temperaturas. El resultado fue una recristalización notable de la fase SnSe ortorrómbica.
- d) Cuando la razón molar se duplica, Sn:Se = 2:1, se obtienen resultados similares para las muestras depositadas en el mismo intervalo de temperaturas, es decir un depósito que corresponde al material SnSe₂, cuando el proceso se realiza a una tasa de flujo de solución de 8 ml/min.
- e) El mismo tratamiento térmico aplicado a estas últimas muestras, origina una transformación de SnSe₂ a SnSe, con propiedades optoelectrónicas diferentes. Es decir, un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno favorece la recristalización del compuesto SnSe.
- f) El SnSe₂ obtenido sin tratamiento térmico, posee una brecha de energía de 1.48 eV, la mezcla de SnSe₂/SnSe tiene un valor de E_g calculado de 1.48 eV. Después de los tratamientos térmicos descritos, la brecha de energía disminuye a 0.85 eV.
- g) Las propiedades eléctricas no se afectan en gran medida cuando se varía el flujo de la solución, sin embargo, el tratamiento térmico afecta las propiedades eléctricas de los diferentes materiales; las películas delgadas obtenidas sin tratamiento tienen una naturaleza semiconductor tipo-n, sin embargo los tratamientos térmicos originan una conductividad tipo-p.
- h) Los resultados sobre las características eléctricas de los materiales producidos inducen a tener un método para producir una estructura que puede tener un efecto fotovoltaico por ejemplo: CdS/SnSe₂/SnSe/C-Au y CdS/SnSe/C-Au.

Capítulo 5

Conclusiones Generales

El objetivo principal del presente trabajo fue la elaboración de materiales basados en los compuestos selenio y estaño en forma de películas delgadas y, su respectiva caracterización para identificarlos como posibles candidatos en una estructura fotovoltaica. Una investigación bibliográfica previa sustentó la hipótesis de que los selenuros de estaño poseen las características optoelectrónicas óptimas para diversas aplicaciones electrónicas incluyendo la fabricación de celdas solares en la modalidad de materiales delgados.

La fabricación de materiales alternativos para aplicaciones fotovoltaicas abarca una variedad de técnicas, descritas ya en el capítulo 2, y las características de cada material presentan una fuerte dependencia con el proceso de elaboración. Entre todas esas técnicas, se eligieron los procesos fisicoquímicos de Depósito de Vapor Químico Asistido por Plasma (PECVD) y Rocío Piroclítico Neumático, por que actualmente constituyen un fuerte soporte en las tecnologías de elaboración de compuestos semiconductores en la electrónica de estado sólido.

En este contexto, primero se obtuvieron películas de SnSe_2 con la técnica de PECVD utilizando SnCl_4 y H_2Se como compuestos de partida. El H_2Se se obtuvo por una reacción térmica de H_2 con Se en polvo a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Se trabajó en un intervalo de temperaturas de $100\text{ }^\circ\text{C}$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$, modificando las potencias del generador de RF que sustentan el plasma desde 10 hasta 40 W de potencia. Los parámetros restantes se mantuvieron fijos. Se estableció la relación que existe entre cada uno de los parámetros de depósito y la formación de las películas delgadas, llegando así a un conjunto de parámetros óptimos que permitan la elaboración de los selenuros de estaño con las mejores características optoelectrónicas. Bajo estas condiciones,

se obtuvieron películas delgadas de diselenuro de estaño con una estructura hexagonal policristalina con las mejores características optoelectrónicas utilizando los siguientes parámetros: Presión de trabajo: 300 mTorr, tasa de flujo de la línea de hidrógeno: 20 sccm, razón de flujo de la línea de SnCl₄: 50 sccm, temperatura de sustrato: 200°C, tiempo de depósito: 20 minutos.

Un análisis óptico determinó que estas películas tiene un coeficiente máximo de absorción en las regiones mas energéticas del espectro electromagnético (ultravioleta) de 10⁵ cm⁻¹ y decae tres órdenes de magnitud cuando llega a la región del visible, por tanto se trata de un material con transiciones ópticas interbandas de origen directo. El tratamiento adecuado de estos datos permite identificar que el material posee una brecha de energía con un valor de 1.48 eV. Las características eléctricas de los selenuros de estaño depositados por PECVD indican que se trata de un semiconductor tipo-n con conductividades del orden de 10⁻⁵ a 10⁻³ (Ω cm)⁻¹.

Como resultado parcial se tiene un sólido en forma de película delgada de estructura policristalina correspondiente al compuesto SnSe₂ con un tamaño de grano de cristalita promedio de 12.62 nm. Este compuesto elaborado con la técnica de PECVD cuenta con las características ópticas y eléctricas que lo sitúan como un material oportuno para integrarlo en una estructura fotovoltaica como un material tipo ventana.

Al utilizar la técnica de rocío pirolítico se eligieron como materiales de partida al SnCl₂ y N,N dimetil selenourea en un intervalo de temperaturas de 275 °C a 400 °C. Se encontró nuevamente que los parámetros de depósito afectan directamente las propiedades de los compuestos obtenidos. Una razón molar Sn:Se = 1:1 en la soluciones de partida, una tasa de flujo de la mezcla de 5 ml/min, a diferentes temperaturas de sustrato, con un tiempo de depósito de 10 minutos y una presión de arrastre para el gas de 4 bares, producen películas policristalinas de SnSe₂, con un crecimiento preferencial en el plano (001) de acuerdo al patrón de difracción estándar JCPDS 23-0602. Una evaluación adecuada de los parámetros ópticos indican que el material obtenido bajo estas condiciones de depósito es un semiconductor tipo-n con una brecha de energía de 1.48 eV y conductividades en un intervalo de 10⁻¹ a 10¹ (Ω cm)⁻¹.

Cuando se cambia un sólo parámetro en las condiciones de depósito, por ejemplo un incremento en el flujo de las soluciones de partida de 5 a 8 ml/min se obtienen características totalmente diferentes en las películas delgadas. Los análisis estructurales indican que ahora, el compuesto obtenido se conforma de una mezcla de SnSe/SnSe₂ para Tc menores o iguales a 325 °C. El valor de

la brecha de energía para este material disminuye a 1.48 eV y las conductividades se sitúan dentro de los valores de 10^{-1} a 10^2 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$. La naturaleza semiconductor de este material sigue siendo tipo-n.

El material obtenido con las características descritas anteriormente, (mezcla de SnSe/SnSe₂) se propuso a un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de 200 °C durante un periodo de dos horas. Después del tratamiento, se realizan las mismas caracterizaciones con el objeto de evaluar el efecto de un proceso térmico en las propiedades de los compuestos. Estructuralmente hablando, el tratamiento de horneado favorece la recristalización de la fase SnSe, así como un crecimiento en el tamaño de la cristalita. El proceso post-depósito afecta de manera directa los parámetros ópticos del material, la brecha de energía disminuye de 1.48 a 0.81 eV y la naturaleza del semiconductor se atribuye ahora a una corriente eléctrica debida a portadores de carga positivos con valores que llegan a 2×10^1 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$.

Como resultado principal en los depósitos efectuados con la técnica de rocío pirolítico, se obtiene un conjunto de parámetros que permitieron la síntesis de películas delgadas de una mezcla de SnSe/SnSe₂ con naturaleza semiconductor tipo n. El tratamiento posdepósito efectuado en este tipo muestras, indican que hornear una mezcla de SnSe/SnSe₂ en una atmósfera reductora, propicia la formación de SnSe con características estructurales y optoelectronicas muy diferentes al material sin tratamiento térmico. Las características eléctricas y ópticas del SnSe analizado, indican que posee las propiedades óptimas para formar parte de la estructura de una celda solar participando como material absorbedor. Con estas propiedades, se establece una alternativa para obtener con la técnica de rocío pirolítico a partir de los mismos compuestos precursores dos materiales semiconductores: el SnSe₂ tipo-n y el SnSe tipo-p.

Después de estudiar las propiedades optoelectrónicas del SnSe y del SnSe₂, se evaluó el comportamiento que tendrían estos dos materiales como absorbedores en una estructura fotovoltaica. Utilizando el SnSe como un absorbedor con un material tipo ventana como el CdS, se espera que esta unión produzca un máximo de 48 mA/cm² de densidad de corriente y para una clada compuesta por dos absorbedores se esperaría una densidad de corriente máxima de 51 mA/cm².

De manera general se puede deducir que los procesos físicoquímicos utilizados en el presente trabajo de tesis, como son la técnica de PECVD y la técnica de rocío pirolítico, constituyen una alternativa sobresaliente para

elaborar materiales semiconductores en forma de películas delgadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Con la técnica de PECVD se favorece la obtención del SnSe₂, con las propiedades semiconductoras ya mencionadas. La técnica de rocío pirolítico permitió obtener tanto el SnSe, como el SnSe₂. Las caracterizaciones efectuadas a cada material obtenido revelan que los parámetros de depósito determinan de manera directa las propiedades de las películas delgadas de los selenuros de estaño. La obtención de estos materiales mediante procesos relativamente sencillos y baratos, enfocan nuevas oportunidades de investigación para permitir la fabricación de estructuras fotovoltaicas alternativas.

TRABAJO A FUTURO

Como trabajo a futuro se tienen contempladas las siguientes actividades:

- 1.) Fabricar estructuras fotovoltaicas con las películas delgadas de SnSe y SnSe₂ obtenidas por la técnica de rocío pirolítico. Se pretende utilizar estos materiales como capas absorbedoras en una estructura TCO/CdS/SnSe/C-Au y TCO/CdS/SnSe₂/SnSe/C-Au.
- 2.) Evaluar los parámetros de Voc, Jsc, FF y η de las celdas fabricadas con las propuestas del punto anterior y comparar estos parámetros experimentales con los resultados teóricos.
- 3.) Analizar en las celdas propuestas, el comportamiento de diversos electrodos metálicos como carbón, oro, aluminio, etc. Y definir los parámetros de depósito de cada material que conlleven a la realización de una estructura fotovoltaica con los mejores parámetros eléctricos en la unión p-n.

DIVULGACIÓN Y PUBLICACIONES

Trabajos presentados en Congresos Internacionales

1. **D. Martínez Escobar**, M. Calixto Rodríguez, I. Pérez- Quintana, A. Tiburcio Silver, A. Sánchez Juárez. *Structural electrical and optical properties on highly conducting spray deposited undoped SnO₂ thin film from SnCl₂ and NNdimethylthiourea precursors* IMRC 2009 16-21 Agosto 2009. Cancún México.
2. **D. Martínez Escobar**, M. Ramachandran. A. Sánchez Juárez. Jorge Narro Rios. *“Synthesis and characterization of SnSe and SnSe₂ thin films deposited by spray pyrolysis”* EMRS 2012 Spring Meeting. 14-18 Mayo 2012. Estrasburgo, Francia

Artículos publicados

1. Ramachandran M. **D. Martínez Escobar**, Sánchez-Juárez A. *“Low power plasma treatment for the growth of SnSe thin films for photovoltaic applications”*. Chalcogenide Letters 8, (2011) 695-697.
2. **D. Martínez-Escobar** , Manoj Ramachandran, A. Sánchez-Juárez, Jorge Sergio Narro Rios *“Optical and electrical properties of SnSe₂ and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis”*, Thin Solid Film 535 (2013) 390-393.



Optical and electrical properties of SnSe₂ and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis

D. Martínez-Escobar^{*}, Manoj Ramachandran¹, A. Sánchez-Juárez, Jorge Sergio Narro Rios

Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco S/N, Col. Centro, Temixco, Morelos C.P. 62580, Mexico

ARTICLE INFO

Available online 7 January 2013

Keywords:
Spray pyrolysis
Tin diselenide
Thin films

ABSTRACT

Tin diselenide thin films were prepared by spray pyrolysis technique using SnCl₂·H₂O and 1,1-dimethyl-2-selenourea as precursor compounds with a Se:Sn atomic ratio of 1:1 in the starting solution. The deposition process was carried out in the substrate temperature range of 275 °C to 400 °C using two solution flow rates of 5 ml/min and 8 ml/min. The phases of SnSe₂ were obtained when the deposition was carried out at a flow rate of 5 ml/min, while for the films deposited at 8 ml/min mixed phases of SnSe₂/SnSe were observed. Heat treatment of the deposited SnSe₂/SnSe thin films in an atmosphere of 95% N₂ and 5% H₂ led to crystallization of the SnSe compound. The as deposited SnSe₂ thin films have an optical band gap of 1.59 eV with n-type electrical conductivity in the range of 10⁻¹ (Ω cm)⁻¹ to 10¹ (Ω cm)⁻¹. The annealed thin films have an optical band gap of 0.81 eV and show p-type electrical conductivity of 2 × 10⁻¹ (Ω cm)⁻¹.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal chalcogenides such as SnS, SnS₂, SnSe and SnSe₂ have interesting optical and electronic properties which make them potential candidates for applications in photovoltaic devices [1]. SnSe has an orthorhombic crystal structure and is a p-type semiconductor with an optical band gap of nearly 1.0 eV [2]. SnSe₂ has a hexagonal crystal structure of the type CdI₂ characterized by layers of Sn–Se–Sn bonded by Van der Waals forces and has been identified as an n-type semiconductor with a direct band gap energy of 1.59 eV [3].

SnSe and SnSe₂ semiconductors have been prepared by several techniques such as vacuum thermal evaporation [4], laser ablation [5], brush plating [6], chemical bath deposition [7], spray pyrolysis [3,8,9], chemical vapor deposition [10], and electro deposition [11,12] among other techniques. These materials are widely being studied due to their optoelectronic properties and potential applications as memory devices, holographic recording systems, materials for solar cells, radiation detectors, etc. [13].

Spray pyrolysis technique is considered a simple and a relatively low cost technique for the preparation of thin film compounds. In this work we report the deposition of SnSe and SnSe₂ thin films by the pneumatic spray pyrolysis technique using SnCl₂·2H₂O and 1,1-dimethyl-2-selenourea (C₃H₈N₂Se) as precursor compounds. Optical and electrical characterizations of our samples indicate that these materials are suitable for fabrication of photovoltaic structures.

2. Experimental details

The starting solution was prepared using SnCl₂·2H₂O and C₃H₈N₂Se compounds in a mixture of deionized water and isopropyl alcohol in a ratio of 1:3, with a molarity of 0.02, such that the atomic ratio between Sn:Se was 1:1. A few drops of hydrochloric acid were added to the starting solution in order to achieve complete dissolution of SnCl₂·2H₂O. A nozzle head sprayer made of stainless steel was used to produce the spray. The distance between the nozzle head and the substrate was fixed at 25 cm. Argon gas at a pressure of 4.41 × 10⁵ Pa was used as the carrier gas. The deposition time was kept constant at 10 min. The gas flow rate was kept constant at 10 l/min for all the depositions. The starting solution was sprayed on to a heated Corning glass substrate. Two solution flow rates were used: 5 and 8 ml/min. Hereafter we call the samples prepared at a flow rate of 5 ml/min as samples A and those prepared at a flow rate of 8 ml/min as samples B. The substrate temperature was varied in steps of 25 °C from 275 °C to 400 °C using an electronic proportional-integral-derivative controller.

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Rigaku D-Max diffractometer (Cu Kα; λ = 1.54056 Å) in the grazing angle mode at 1.5°. Optical transmittance and specular reflectance measurements of the films were carried out using a Shimadzu UV3100 PC spectrophotometer. The thickness of the films was measured using an Ambios Technology XP-200 profilometer. The absorption coefficient (α) was calculated from T (λ) and R (λ) measurements. The room temperature electrical characterizations of the thin films were carried out using the Hall effect measurements (MMR Technology H50 controller).

^{*} Corresponding author. Tel.: +52 7773620090.

E-mail address: damae@cie.unam.mx (D. Martínez-Escobar).

¹ Permanent address: ECE Department, TIST, Arakkunnam, Kerala State, India.

3. Results and discussions

3.1. Crystal structure

The XRD diffraction patterns for samples A are shown in Fig. 1. SnSe₂ phases were identified in samples prepared in the temperature range of 300 °C–400 °C using the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) card no. 23-0602. From these diffraction patterns it is inferred that the deposited compound has a hexagonal structure and a preferential growth along the (001) planes ($2\theta = 14.41^\circ$). It is evident that the substrate temperature plays an important role in the crystal formation of the deposited thin films. The samples deposited at 325 °C show good crystalline nature. Temperatures of up to 325 °C are insufficient for the formation of SnSe₂ thin films and hence the films show poor crystallinity. The films deposited above 325 °C also show a decrease in crystallinity which can be attributed to the non-availability of selenium since this element is highly volatile, as has been observed by Zainal et al. [14]. Hence it is inferred that 325 °C is the optimum temperature for the growth of SnSe₂ thin films in the range of temperatures studied.

The average grain size of these samples is estimated using the Debye–Scherrer formula ($2\theta = 14.41^\circ$),

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where D is the grain size, λ is the wavelength of the incident radiation, $k = 0.90$ is the shape factor, θ is the Bragg angle in radians, and β is the full width at half maximum (FWHM) in radians. The average value of the calculated grain size is 18 nm.

Fig. 2 shows the XRD pattern for samples B. For samples prepared at 275 °C and 300 °C it is possible to identify other peaks besides those at $2\theta = 14.41^\circ$ (these diffractions are due to SnSe₂) that could be associated with the SnSe compound (JCPDS card no. 48-1224). This means that the deposited thin films are a mixture of SnSe₂ and SnSe compounds. Since the spray pyrolysis technique involves chemical reactions that depend on substrate temperature, solution flow rate, molar concentration and atomic ratio of the precursors, a variation of one of them could produce different compounds as in this case. At this time, it is not possible to explain the formation of the SnSe₂/SnSe mixture compound. More experiments will be carried out to understand this phenomenon. The formation of SnSe could be a slow process and the larger amount of the reactants available in the conditions for samples B results in the formation of the SnSe phases as is evident from the

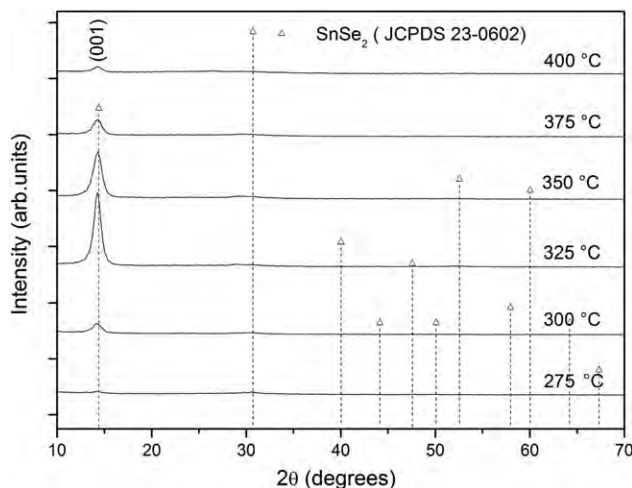


Fig. 1. XRD diffraction patterns of tin diselenide thin films prepared in the substrate temperature range of 300 °C–400 °C with a solution flow rate of 5 ml/min.

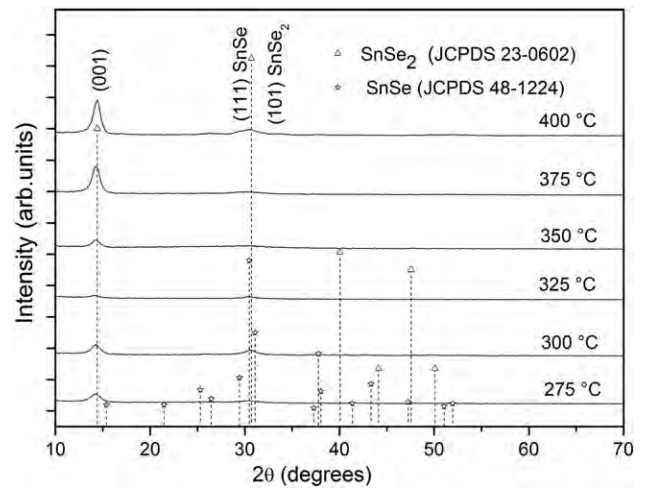


Fig. 2. XRD diffraction patterns of thin films prepared with a solution flow rate of 8 ml/min.

XRD pattern. At higher temperatures, and lower reactant flow rates, SnSe₂ is growing preferentially along the (001) direction, while at higher reactant flow rates the growth of SnSe₂ is seen along the (101) direction also. This could also be due to the greater availability of the reactants in the latter case (samples B) aiding the growth of SnSe₂ thin films.

Samples B prepared at 275 °C and 300 °C were annealed in an atmosphere of 95% N₂ and 5% H₂ at 250 °C for 2 h. The samples are hereafter referred to as annealed samples. Fig. 3 shows the XRD diffraction patterns for the annealed samples and the as deposited thin films. An increase in the intensity of the diffraction peaks is observed that could be associated with an increase in the grain size. The grain size associated with the SnSe compound increases from 9 nm for the as deposited films to 27 nm for the annealed samples. A small increase in the grain size, from 11 nm for the as deposited samples to 15 nm for the annealed samples, was observed for SnSe₂. The recrystallization in the SnSe compound could be attributed to the chemical reduction of SnSe₂ when annealed in hydrogen atmosphere.

3.2. Optical characterization

Optical reflectance and transmission measurements were carried out for all the thin films in order to determinate the optical band gap. Fig. 4a

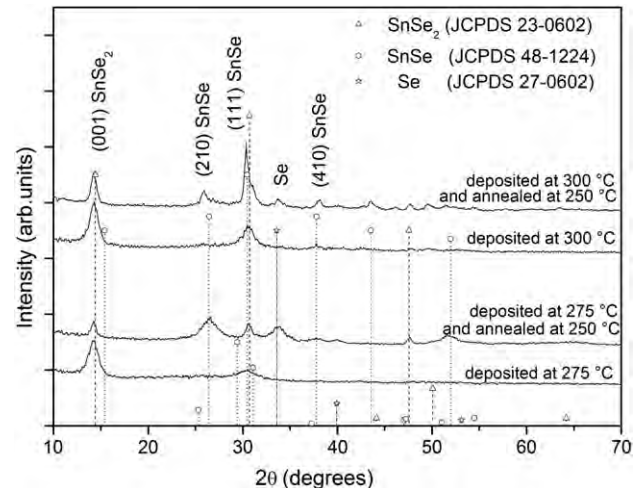


Fig. 3. XRD diffraction patterns for the annealed samples at 250 °C for 2 h in an atmosphere of 95% N₂ and 5% H₂.

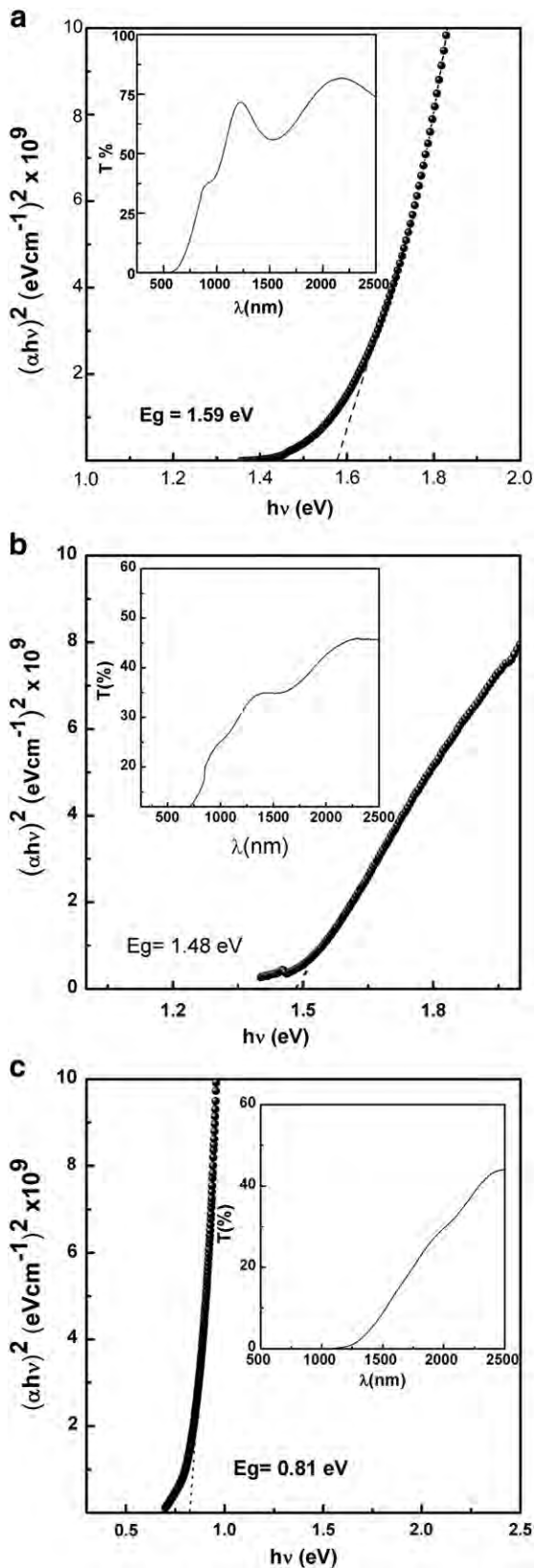


Fig. 4. (a) Optical band gap of SnSe₂ deposited at 350 °C with a solution flow rate of 5 ml/min and the inset shows the optical transmittance of SnSe₂ thin films; (b) optical band gap of thin films deposited at 300 °C with a solution flow rate of 8 ml/min; (c) analysis of the band gap for annealed samples.

shows the band gap and the inset shows the optical transmittance of SnSe₂ thin films for samples A. It can be seen that the optical transmittance was higher than 60% in the near infrared region. The optical absorption coefficient $\alpha(\lambda)$ was determined using the model of multiple reflections given by the following equation [15]:

$$\alpha = \frac{1}{t} \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right) + R^2 \right] \right\} \quad (2)$$

where t is the thickness of the thin films and R and T are the measured reflectance and transmittance values respectively.

The optical band gap was evaluated from the intercept of the $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. For the SnSe₂ thin films of samples A deposited at 350 °C the calculated optical band gap was 1.59 eV as shown in Fig. 4a. For the SnSe₂ thin films of samples B, deposited at 300 °C, the optical band gap was found to be 1.48 eV (Fig. 4b). For the annealed samples of the SnSe thin films, an optical band gap of 0.81 eV is obtained as shown in Fig. 4c. The band gap values are in agreement with the values reported in literature [5,7,10,11].

3.3. Electrical characterization

The electrical conductivity of the deposited thin films was measured in the Van der Pauw configuration; the carrier concentration and mobility were measured by the Hall effect technique. Four silver electrodes were deposited onto the thin films by thermal evaporation. The contact between the electrodes and the thin film was of ohmic nature. Table 1 shows the electrical characteristics of the thin films of samples A prepared using a precursor solution flow rate of 5 ml/min. All the thin films deposited under these conditions show n-type electrical conductivity as expected for SnSe₂ compounds. They have optoelectronic properties suitable to be used as a window material in photovoltaic structures.

For samples B, prepared using the higher precursor solution flow rate of 8 ml/min, the electrical conductivity increases as the substrate temperature increases. The conductivity, mobility and carrier concentration of these films are also shown in Table 1. All the as deposited materials show n-type electrical conductivity in spite of having diffraction peaks of SnSe. However for thin films deposited at substrate temperatures of 275 °C and 300 °C the carrier mobility is one order of magnitude less than those deposited at substrate temperatures higher than 300 °C. The higher conductivity for the films deposited at 325 °C and 350 °C can be explained by the increase in the mobility of the carriers while for the films deposited at 375 °C the carrier density is found to be increased by an order that could explain the large conductivity of these films. The films deposited at 400 °C have a lower carrier density and their conductivity is also less.

Annealing treatment was carried out on samples B deposited at 275 °C and 300 °C. It was found that the electrical conductivity increases from $3 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ to $3.45 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ for samples deposited at 275 °C, while the conductivity increases from $7.44 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ to $2 \times 10^1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ for samples deposited at 300 °C. This behavior could be associated with the increase observed in the grain size that leads to an increase in the carrier mobility.

4. Conclusions

SnSe and SnSe₂ thin films were deposited by the spray pyrolysis technique using SnCl₂·H₂O and 1,1-dimethyl-2-selenourea as precursor compounds. Thin films of SnSe₂ with good optoelectronic properties were deposited using a solution flow rate of 5 ml/min at substrate temperatures in the range of 325 °C to 375 °C. The optical band gap of the films was calculated as 1.59 eV. The material has n-type conductivity of the order of $10^1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. When the reactants' flow rate was increased to 8 ml/min, in the temperature range of 275 °C to 325 °C, a

Table 1

Electrical characteristics of samples prepared with a solution flow rate of 5 ml/min and 8 ml/min.

Precursor solution flow rate (ml/min)	Substrate temperature (°C)	Thickness (nm)	Compound	Conductivity ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	Mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$)	Carrier density (cm^{-3})
5	275	425	Amorphous	0.260	300	5.35×10^{15}
	300	406	SnSe ₂	31.2	27	7.21×10^{18}
	325	392	SnSe ₂	56	35	1×10^{19}
	350	380	SnSe ₂	1.25	53	5.25×10^{18}
	375	170	SnSe ₂	14.3	63	1.41×10^{18}
	400	150	SnSe ₂	6.95	35	1.24×10^{18}
8	275	314	SnSe ₂ /SnSe	0.299	3.5	5.35×10^{17}
	300	233	SnSe ₂ /SnSe	7.40	6.4	7.21×10^{18}
	325	441	SnSe ₂ /SnSe	9.73	50.2	1.21×10^{18}
	350	413	SnSe ₂	18.5	98.8	1.17×10^{18}
	375	400	SnSe ₂	133	59.1	1.41×10^{19}
	400	434	SnSe ₂ /SnSe	15.7	79.5	1.24×10^{18}

mixture of the SnSe₂ and SnSe compounds was obtained. By annealing these samples at 250 °C in 95% nitrogen and 5% hydrogen atmosphere for 2 h, the SnSe–SnSe₂ thin films were converted partially to SnSe. Optical analysis shows that the annealed thin films have a direct allowed band gap of 0.81 eV and a p-type conductivity of about $2 \times 10^1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. This work shows the possibility of using the spray pyrolysis technique at atmospheric pressure to deposit photovoltaic structures.

Acknowledgments

Author DME would like to thank CONACyT for the doctoral fellowship. The authors wish to thank Maria Luisa Ramón García for the XRD analysis and José Campos for his technical assistance in electrical studies. Author MR would like to thank UNAM for the postdoctoral fellowship. The authors acknowledge the financial support received through the project PAPIIT-UNAM.

References

- [1] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M.J. Chockalingam, *Thin Solid Films* 357 (1999) 119.
- [2] O. Madelung, *Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III–V Compounds*, Springer-Verlag Berlin, 1992, p. 42.
- [3] L. Amalraj, M. Jayachandra, C. Sanjeeviraja, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 2193.
- [4] J. Sharma, G. Singh, A. Thakur, G.S.S. Saini, N. Goyal, S.K. Tripathi, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 7 (2005) 2085.
- [5] M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, G. Socol, I.N. Mihailescu, A. Tomescu, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1865.
- [6] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *J. Cryst. Growth* 234 (2002) 421.
- [7] K. Bindu, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 1348.
- [8] R. Mariappan, M. Ragavendar, G. Gowrisankar, *Chalcogenide Lett.* 7 (2010) 211.
- [9] J.S. Narro Rios, M. Ramachandran, D. Martínez Escobar, A. Sánchez Juárez, *J. Semicond.* 34 (2013) 1.
- [10] N.D. Boscher, C.J. Carmalt, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4750.
- [11] M. Biçer, İ. Şişman, *Appl. Surf. Sci.* 275 (2011) 2944.
- [12] N.R. Mathews, *Sol. Energy* 86 (2011) 1010.
- [13] K.J. John, B. Pradeep, E. Mathai, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 1581.
- [14] Z. Zainal, S. Nagalingam, A. Kassim, M.Z. Hussein, W.M.M. Yunus, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 261.
- [15] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, New Jersey, 1971.

Referencias bibliográficas

- [1] A. Morales Acevedo, “Diseño óptimo y realización de celdas solares de silicio para producción industrial. estado del arte de la investigación en México,” *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, no. 005, 2009.
- [2] K. L. Chopra and S. Das, *Thin Film Solar Cells*. Plenum Publishing Corporation, New York, 1983.
- [3] S. M. Sze, *Semiconductor devices: Physics and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [4] K. V. Shalíмова, *Física de los semiconductores*. Ed. Mir, Moscú, 1975.
- [5] J. P. McKelvey and H. C. Rodríguez, *Física del estado Sólido y de Semiconductores*. Limusa, México, 1976.
- [6] J. Orton, B. Goldsmith, J. Chapman, and M. Powell, “The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulphide layers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 3, pp. 1602–1614, 1982.
- [7] A. Aruchamy, *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, vol. 14. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1992.
- [8] Z. Zainal, S. Nagalingam, A. Kassim, M. Z. Hussein, and W. M. M. Yunus, “Effects of annealing on the properties of SnSe films,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 81, no. 2, pp. 261–268, 2004.
- [9] D. Bletskan, “Phase equilibrium in binary systems AIV-BVI,” *J. Ovonic Research*, vol. 1, no. 5, pp. 61–69, 2005.
- [10] D. R. Lide and T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC press, Boca Raton, 2008.

- [11] M. Aguiar, R. Caram, M. Oliveira, and C. Kiminami, "Growth and microstructural characterization of SnSe-SnSe₂ composite," *Journal of Materials Science*, vol. 34, no. 18, pp. 4607–4612, 1999.
- [12] Z. Zainal, N. Saravanan, K. Anuar, M. Hussein, and W. Yunus, "Chemical bath deposition of tin selenide thin films," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 107, no. 2, pp. 181–185, 2004.
- [13] K. Bindu and P. K. Nair, "Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se–Sn layers," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, no. 12, p. 1348, 2004.
- [14] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, "Brush plating of tin (II) selenide thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 234, no. 2, pp. 421–426, 2002.
- [15] V. Drozd, I. Nikiforova, V. Bogevolnov, A. Yafyasov, E. Filatova, and D. Papazoglou, "ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 12, p. 125306, 2009.
- [16] M.-Z. Xue, J. Yao, S.-C. Cheng, and Z.-W. Fu, "Lithium electrochemistry of a novel SnSe thin-film anode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, no. 2, pp. A270–A274, 2006.
- [17] R. Mariappan, M. Ragavendar, and G. Gowrisankar, "Growth and characterization of SnSe thin films prepared by spray pyrolysis technique," *Chalcogenide Letters*, vol. 7, no. 3, pp. 211–216, 2010.
- [18] L. Amalraj, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja, "Preparation and characterization of tin diselenide thin film by spray pyrolysis technique," *Materials Research Bulletin*, vol. 39, no. 14, pp. 2193–2201, 2004.
- [19] N. Kumar, V. Sharma, N. Padha, N. Shah, M. Desai, C. Panchal, and I. Y. Protsenko, "Influence of the substrate temperature on the structural, optical, and electrical properties of tin selenide thin films deposited by thermal evaporation method," *Crystal Research and Technology*, vol. 45, no. 1, pp. 53–58, 2010.
- [20] D. Pathinettam Padiyan, A. Marikani, and K. Murali, "Electrical and photoelectrical properties of vacuum deposited SnSe thin films," *Crystal Research and Technology*, vol. 35, no. 8, pp. 949–957, 2000.

- [21] R. Indirajith, M. Rajalakshmi, R. Gopalakrishnan, and K. Ramamurthi, "Effects of annealing on thermally evaporated SnSe thin films," *Ferroelectrics*, vol. 413, no. 1, pp. 108–114, 2011.
- [22] K. John, B. Pradeep, and E. Mathai, "Tin selenide (SnSe) thin films prepared by reactive evaporation," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 6, pp. 1581–1583, 1994.
- [23] N. D. Boscher, C. J. Carmalt, R. G. Palgrave, and I. P. Parkin, "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe₂ thin films on glass," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4750–4757, 2008.
- [24] J. L. Vossen and W. Kern, *Thin Film Processes*. Academic Press, New York, 1978.
- [25] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, and M. J. Chockalingam, "Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films," *Thin Solid Films*, vol. 357, no. 2, pp. 119–124, 1999.
- [26] N. R. Mathews, "Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy*, vol. 86, no. 4, pp. 1010–1016, 2012.
- [27] G. Kitaev and T. Terekhova, "Analysis of the conditions for the precipitation of cadmium selenide from aqueous sodium selenosulphate solutions," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 15, pp. 25–27, 1970.
- [28] C. Wang, Y. Li, G. Zhang, J. Zhuang, and G. Shen, "Synthesis of SnSe in various alkaline media under mild conditions," *Inorganic Chemistry*, vol. 39, no. 19, pp. 4237–4239, 2000.
- [29] D. P. Padiyan, A. Marikani, and K. Murali, "Optical properties of vacuum evaporated Cd_xSn_{1-x}Se polycrystalline thin films: influence of composition and thickness," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 357, no. 3, pp. 485–493, 2005.
- [30] G. Hema Chandra, J. Naveen Kumar, N. Madhusudhana Rao, and S. Uthanna, "Preparation and characterization of flash evaporated tin selenide thin films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 306, no. 1, pp. 68–74, 2007.

- [31] L. I. Maissel and R. Glang, "Handbook of thin film technology," *New York: McGraw-Hill, 1970, edited by Maissel, Leon I.; Glang, Reinhard*, vol. 1, 1970.
- [32] K. Chopra, R. Kainthla, D. Pandya, and Thakoor, *Physics of Thin Films, Vol. 12* Academic Press, New York, 1982 edited by AP and Hass, G and Francombe, MH and Vossen, JL.
- [33] A. Sánchez, *Elaboración de películas delgadas de Sn_xS_y usando el proceso de deposito por vapor químico asistido por plasma*. PhD thesis, UNAM Facultad de Ciencias Químicas, 2001.
- [34] C. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, M. Jura, W. Levason, and G. Reid, "Highly selective chemical vapor deposition of tin diselenide thin films onto patterned substrates via single source diselenoether precursors," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 22, pp. 4442–4449, 2012.
- [35] J. S. Narro-Rios, M. Ramachandran, D. Martínez-Escobar, and A. Sánchez-Juárez, "Ultrasonic spray pyrolysis deposition of SnSe and SnSe₂ using a single spray solution," *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 1, p. 013001, 2013.
- [36] K.-M. Chung, D. Wamwangi, M. Woda, M. Wuttig, and W. Bensch, "Investigation of SnSe, SnSe₂, and Sn₃Se₃ alloys for phase change memory applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 083523, 2008.
- [37] M. Popescu, F. Sava, A. Lőrinczi, G. Socol, I. Mihăilescu, A. Tomescu, and C. Simion, "Structure, properties and gas sensing effect of SnSe₂ films prepared by pulsed laser deposition method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 18, pp. 1865–1869, 2007.
- [38] I. Zawawi and M. A. Mahdy, "Synthesis and characterization of low particle size nanocrystalline SnSe thin films," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 24, no. 6, pp. 2106–2111, 2013.
- [39] S. Lopez, S. Granados, and A. Ortiz, "Spray pyrolysis deposition of thin films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 11, no. 3, p. 433, 1996.

- [40] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, and G. Sivakumar, "Structural and optical properties of SnS nanoparticles and electron-beam-evaporated SnS thin films," *Journal of Experimental Nanoscience*, no. ahead-of-print DOI:10.1080/17458080.2013.788226, pp. 1–8, 2013.
- [41] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. Nair, and P. Nair, "Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5771–5776, 2007.
- [42] C. Shi, P. Yang, M. Yao, X. Dai, and Z. Chen, "Preparation of SnS₂ thin films by close-spaced sublimation at different source temperatures," *Advanced Materials Research, conference paper*, vol. 590, pp. 148 – 152, 2012.
- [43] J. Lu, J. Li, H. Bai, and J. Yang, "Microstructures and optical properties of Sn₂S₃ films," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 29, no. 2, pp. 130–134, 2009.
- [44] B. Pejova and I. Grozdanov, "Chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin (II) selenide in thin film form," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 13, pp. 5203–5211, 2007.
- [45] M. Fadavieslam and M. Bagheri-Mohagheghi, "Spray pyrolysis of tin selenide thin-film semiconductors: the effect of selenium concentration on the properties of the thin films," *Journal of Semiconductors*, vol. 34, no. 8, p. 082001, 2013.
- [46] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [47] A. Grill, *Cold Plasma in Materials Fabrication*. IEEE press New York, 1994.
- [48] J. I. Pankove, *Hydrogenated Amorphous Silicon: Device Applications*, vol. 21. Academic Press, 1984.
- [49] A. T. Bell and J. R. Hollahan, *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*,. Wiley. New York, 1974.

- [50] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. John W. and Sons, New York, 1980.
- [51] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, vol. 10. Springer, Berlín, 1992.
- [52] J. Park and T. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 2. ASM International, 2001.
- [53] J. Mort and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Film*. CRC Press, Boca Ratón Florida, 1986.
- [54] B. Shirreffs, C. Cheng, K. Geib, and K. Jones, "CdS films grown by spray pyrolysis in an N₂ ambient," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 2, pp. 440–443, 1984.
- [55] R. Chamberlin and J. Skarman, "Chemical spray deposition process for inorganic films," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 113, no. 1, pp. 86–89, 1966.
- [56] J. Aranovich, A. Ortiz, and R. H. Bube, "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis for solar cell applications," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 994–1003, 1979.
- [57] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 4086, 1976.
- [58] M. Mathew, M. Gopinath, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, and T. Abe, "Tin doping in spray pyrolysed indium sulfide thin films for solar cell applications," *Solar Energy*, vol. 84, no. 6, pp. 888–897, 2010.
- [59] A. S. Juárez, "Óxido de zinc impurificado con flúor preparado por rocío pirolítico para aplicaciones fotovoltaicas," Master's thesis, UNAM, Instituto de Investigaciones en Materiales, 1995.
- [60] N. K. Reddy and K. R. Reddy, "Electrical properties of spray pyrolytic tin sulfide films," *Solid-State Electronics*, vol. 49, no. 6, pp. 902–906, 2005.

- [61] S. Oktik, "Low cost, non-vacuum techniques for the preparation of thin/thick films for photovoltaic applications," *Progress in Crystal Growth and Characterization*, vol. 17, no. 3, pp. 171–240, 1988.
- [62] T. Sebastian, *Automation of chemical spray pyrolysis unit and fabrication of sprayed $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ solar cell*. PhD thesis, Cochin University of Science and Technology, 2009.
- [63] W. A. Bryant, "The fundamentals of chemical vapour deposition," *Journal of Materials Science*, vol. 12, no. 7, pp. 1285–1306, 1977.
- [64] W. Albers, C. Haas, H. Vink, and J. Wasscher, "Investigations on SnS ," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 10, pp. 2220–2225, 1961.
- [65] M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov, and M. Mitreski, "Chemical deposition of tin (II) sulphide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 173, no. 1, pp. 53–58, 1989.
- [66] S. T. Runyan, Walter R., *Semiconductor Measurements and Instrumentation*, vol. 112. McGraw-Hill, New York,, 1975.
- [67] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. Wiley-interscience, New York., 1986.
- [68] L. Van der Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20, no. 8, pp. 220–224, 1958.
- [69] R. Chittick, J. Alexander, and H. Sterling, "The preparation and properties of amorphous silicon," *Journal of Electrochemical Society*, vol. 116, no. 77, 1969.
- [70] C. C. Tsai, "Characterization of amorphous semiconducting silicon-boron alloys prepared by plasma decomposition," *Physical Review B*, vol. 19, no. 4, p. 2041, 1979.
- [71] N. H. Cho, M. B. Park, and J. H. Shim, "Effect of nano-structures on the optical features of hydrogenated amorphous Si films," in *Materials Science Forum*, vol. 510, pp. 954–957, Trans. Tech. Publ. Switzerland, 2006.

- [72] B. Monroy, G. Santana, J. Fandiño, A. Ortiz, and J. Alonso, "Growth of silicon nanoclusters on different substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 12, pp. 3752–3755, 2006.
- [73] Q. Lei, Z. Wu, X. Geng, Y. Zhao, and J. Xi, "Investigation of the Si:H films deposited near the transition region for application in solar cells," *Modern Physics Letters B*, vol. 20, no. 27, pp. 1739–1747, 2006.
- [74] I. Karabay, "The influence of carbon and boron atoms on the optical and electrical properties of thin film a-Si:H," *Modern Physics Letters B*, vol. 20, no. 25, pp. 1591–1596, 2006.
- [75] A. Adams, J. Mort, and F. Jansen, *Plasma Deposited Thin Films*. Chemical Rubber, Boca Raton, FL, 1986.
- [76] J. Hao, T. Xu, J. Zhang, and W. Liu, "Influence of flow ratio on mechanical and tribological properties of hydrogenated carbon nitride films prepared by DC-RF-PECVD," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 6, p. 1149, 2006.
- [77] J. Huran, I. Hotovy, F. Dubecky, and N. Balalykin, "N doped a-SiC:H films deposited by PECVD and annealed by pulse electron beam," in *13th International Conference on Semiconducting and Insulating Materials, 2004. SIMC-XIII-2004.*, pp. 93–97, IEEE, 2004.
- [78] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, and A. Ortiz, "Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 480, pp. 452–456, 2005.
- [79] L. Cheng, M. Liu, M. Wang, S. Wang, G. Wang, Q. Zhou, and Z. Chen, "Preparation of SnS films using solid sources deposited by the PECVD method with controllable film characters," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 545, no. 25, pp. 122–129, 2012.
- [80] S. Bastide, P. Hügel, C. Lévy Clément, and G. Hodes, "Electrochemical preparation of H₂S and H₂Se," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 3, pp. 35–41, 2005.

- [81] F. Göde, “Annealing temperature effect on the structural, optical and electrical properties of ZnS thin films,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 9, pp. 1653–1659, 2011.
- [82] A. I. Oliva, I. González-Chan, V. Rejón, J. Rojas, R. Patiño, and D. Aguilar, “Chemical bath method for ZnS thin films preparation,” in *7th International Conference on Electrical Engineering Computing Science and Automatic Control (CCE), 2010*, pp. 500–503, IEEE, 2010.
- [83] S. W. Shin, S. Ra Kang, J. Ho Yun, A. Moholkar, J.-H. Moon, J. Yong Lee, and J. H. Kim, “Effect of different annealing conditions on the properties of chemically deposited ZnS thin films on ITO coated glass substrates,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 3, pp. 856–863, 2011.
- [84] Z. Deng, L. Cao, F. Tang, and B. Zou, “A new route to zinc-blende CdSe nanocrystals: mechanism and synthesis,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 35, pp. 16671–16675, 2005.
- [85] C. Whitehouse and A. Balchin, “Polytypism in tin disulphide,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 47, no. 2, pp. 203–212, 1979.
- [86] P. S. Patil, “Versatility of chemical spray pyrolysis technique,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 185–198, 1999.
- [87] D. Perednis and L. J. Gauckler, “Thin film deposition using spray pyrolysis,” *Journal of Electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103–111, 2005.
- [88] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, and J. Bernede, “Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 175–179, 2001.
- [89] O. Vigil, L. Vaillant, F. Cruz, G. Santana, A. Morales-Acevedo, and G. Contreras-Puente, “Spray pyrolysis deposition of cadmium–zinc oxide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. 361, pp. 53–55, 2000.
- [90] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, and A. Tiburcio-Silver, “Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2497–2499, 2009.

- [91] G. Domingo, R. Itoga, and C. Kannewurf, "Fundamental optical absorption in SnS_2 and SnSe_2 ," *Physical Review*, vol. 143, no. 2, pp. 536–541, 1966.
- [92] M. Biçer and İ. Şişman, "Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 7, pp. 2944–2949, 2011.
- [93] H. Maier and D. Daniel, "SnSe single crystals: Sublimation growth, deviation from stoichiometry and electrical properties," *Journal of Electronic Materials*, vol. 6, no. 6, pp. 693–704, 1977.
- [94] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. Meyers, "Conversion of chemically deposited photosensitive cds thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 3, pp. 1557–1564, 1994.
- [95] A. A. C. Reádigos, V. Garcia, O. Gomezdaza, J. Campos, M. Nair, and P. Nair, "Substrate spacing and thin-film yield in chemical bath deposition of semiconductor thin films," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 15, no. 11, p. 1022, 2000.