



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

Maestría en Ciencias de la Energía

**Obtención de la heteroestructura CdS/CdTe por depósito por baño químico**

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta: Ing. Virginio Patiño Alcalá

Dirigido por: Dr. Francisco Javier de Moure Flores

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Noviembre, 2017



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultades de Ciencias Químicas e Ingeniería.

Maestría en Ciencias de la Energía

**Obtención de la heteroestructura CdS/CdTe por depósito por baño químico**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias de la Energía

**Presenta:**

Virginio Patiño Alcalá

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Presidente

Dr. José Santos Cruz

Secretario

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Vocal

Dr. Enrique Campos González

Suplente

Dr. María Lucero Gómez Herrera

Suplente

M. S. P. Segio Pacheco Hernández

Director de la Facultad

Firma

Firma

Firma

Firma

Firma

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña

Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Noviembre 2017

## RESUMEN

La conversión de energía fotovoltaica es una de las alternativas más atractivas para incrementar de manera exitosa los requerimientos energéticos. Debido a sus propiedades optoelectrónicas y químicas el telururo de cadmio (CdTe) es un material absorbente ideal para ser usado en celdas solares de película delgada y policristalinas de alta eficiencia y bajo costo. Un sistema muy prometedor es el basado en la heteroestructura CdS/CdTe, para el cual se ha predicho una eficiencia teórica del 30%. En la heteroestructura básica CdS/CdTe, el CdS juega el papel de material ventana mientras que el CdTe tiene la función de material absorbente. La técnica de depósito por baño químico es muy atractiva debido a la facilidad con la que se pueden obtener películas semiconductoras de área grande a bajo costo, además de que permite obtener películas semiconductoras con propiedades estructurales y ópticas apropiadas para ser usados en dispositivos opto-electrónicos. En el presente trabajo se empleó la técnica de depósito por baño químico para obtener películas delgadas de CdS y CdTe, y para formar heteroestructura CdS/CdTe. Primeramente, se obtuvieron películas de CdS y Cd(OH)<sub>2</sub> por depósito por baño químico, dichas películas fueron empleadas como sustratos para posteriormente obtener películas de CdTe y heteroestructuras de CdS/CdTe, respectivamente. Las películas delgadas de CdS y CdTe, así como la heteroestructura CdS/CdTe, se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia Raman y de UV-Vis, mediante las cuales se determinaron las propiedades estructurales y ópticas.

Palabras clave: Depósito por Baño Químico, películas delgadas semiconductoras, Sulfuro de Cadmio, CdS, Telururo de Cadmio, CdTe.

## ABSTRACT

Photovoltaic solar energy conversion is one of the most attractive alternatives to fulfill the increasing energy requirements. Due to its optoelectronic and chemical properties, cadmium telluride (CdTe) is an ideal absorbing material for high efficiency low cost thin film polycrystalline solar cells. A very promising system is based on the CdS/CdTe heterostructure due to a predicted efficiency of about 30%. In the basic CdS/CdTe heterostructure, the CdS thin film plays the role of window material while CdTe thin film is the adsorbent material. The chemical bath deposition is very attractive due to its feasibility to produce large-area semiconductor films at low cost. In this work, chemical bath deposition technique will be used to obtain CdS and CdTe thin films to form a CdS/CdTe heterostructure. Firstly, CdS and Cd(OH)<sub>2</sub> films were obtained by chemical bath deposition, these films were used as substrates to subsequently obtain CdTe films and CdS/CdTe heterostructures, respectively.

CdS and CdTe semiconductor thin films and the heterostructure CdS/CdTe will be characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and UV-Vis, through which the structural and optical properties were determined.

Keywords: Chemical Bath Deposition, CBD, CdS, CdTe, heterostructure, semiconductor thin films.

## AGRADECIMIENTOS

A mi esposa Alondra Matus Arrambide Ramírez por su paciencia, guía y determinación, sin ellas no hubiera sido posible esta tesis. A mi hija Abril por su motivación e inspiración, me han hecho una mejor persona.

A mis padres que siempre han estado conmigo, a su infinito apoyo y entrega han logrado forjar mi persona y toda mi vida me han empujado a la excelencia y grandeza tanto personal como profesional, sus enseñanzas y su impecable ética.

A mis hermanos que siempre me han aconsejado en buena forma y de alguna u otra manera han contribuido con mis aspiraciones. A mis tíos Floriberto y Emilia quienes me enseñaron a trabajar por mis metas y sueños, han servido de fuente de inspiración para esta tesis. A mis tíos Guillermo Wakida y Olimpia Guzmán que siempre han creído en mí, han levantado mi espíritu y me han apoyado enormemente.

Al Dr. Francisco de Moure por su valiosa aportación, consejos, guía y correcciones. Al Dr. José Santos y a la Dra. Sandra Hernández por compartir su conocimiento y valiosa experiencia, tanto en el salón de clases como fuera de él.

A mis abuelos que miran desde el cielo todos mis pasos y me guían a un mejor futuro.

Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales. A Marcela Guerrero, Alejandra García, Ángel Guillén y Enrique Campos del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.

Por el apoyo financiero al FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico 37 "Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores".

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo concedido durante mis estudios de maestría.

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN .....	3
ABSTRACT.....	4
AGRADECIMIENTOS .....	5
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
ÍNDICE DE TABLAS.....	10
1. MARCO TEÓRICO .....	12
1.1. ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA .....	12
1.1.1. TECNOLOGÍA FOTOVOLTAICA DEL TELURURO DE CADMIO.....	13
1.2. SULFURO DE CADMIO.....	14
1.2.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS.....	15
1.3. TELURURO DE CADMIO .....	17
1.3.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS.....	18
Las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del telururo de cadmio se presentan a continuación, en la tabla 2: .....	18
1.4. LA HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe.....	20
1.5. TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS POR BAÑO QUÍMICO .....	23
1.5.1. EQUILIBRIO QUÍMICO.....	23
1.5.2. EL PH.....	24
1.5.3. FORMACIONES DE IONES COMPLEJOS .....	24
1.5.3.1. EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD.....	25
1.5.4. DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO .....	25
1.5.4.1. MECANISMOS DE CRECIMIENTO.....	27

1.5.4.1.1.	MECANISMO NUCLEACIÓN .....	27
1.5.4.1.2.	MECANISMO ION-ION.....	27
1.5.4.1.3.	MECANISMO HIDRÓXIDO .....	28
1.6.	SUBSTITUCIÓN ISOVALENTE .....	28
2.	OBJETIVOS.....	30
	OBJETIVO GENERAL .....	30
	OBJETIVOS PARTICULARES .....	30
3.	METODOLOGÍA .....	30
3.1.	Limpieza de sustratos .....	30
3.2.	DEPÓSITO DE SULFURO DE CADMIO POR BAÑO QUÍMICO.....	31
4.3	DEPÓSITO DE HIDRÓXIDO DE CADMIO POR BAÑO QUÍMICO.....	33
4.4	DEPÓSITO DE TELURURO DE CADMIO POR SUBSTITUCIÓN ISOVALENTE.....	35
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	36
5.1	Introducción.....	36
5.1.1	Películas delgadas de sulfuro de cadmio.....	37
	Difracción de rayos X .....	37
	Transmisión óptica .....	38
5.1.2	Películas delgadas de hidróxido de cadmio.....	40
	Difracción de rayos X .....	40
	Transmisión óptica .....	41
5.2	CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe.....	44
5.2.1	Películas delgadas de telururo de cadmio .....	44
5.2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	44

5.2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	46
5.2.4	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).....	50
6	CONCLUSIONES .....	53
	REFERENCIAS .....	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5. 1. Patrón de difracción de rayos X de película delgada de sulfuro de cadmio depositado por baño químico sobre vidrio conductor de SnO <sub>2</sub> :F.....	37
Figura 5. 2. Espectro de transmisión óptica de película delgada de sulfuro de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor SnO <sub>2</sub> :F.....	39
Figura 5. 3. Estimación de ancho de banda prohibida de película delgada de sulfuro de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor SnO <sub>2</sub> :F.....	39
Figura 5. 4. Patrón de difracción de rayos X de película delgada de hidróxido de cadmio crecida por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor. ....	41
Figura 5. 5. Espectro de transmisión óptica de película delgada de hidróxido de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor. ....	42
Figura 5. 6. Estimación de ancho de banda prohibida de película delgada de hidróxido de cadmio depositado por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor. ....	43
Figura 5. 7. Patrón de difracción de rayos X de la heteroestructura CdS/CdTe obtenida por sustitución isovalente por baño químico, tiempo de depósito de 3, 6 y 9 minutos respectivamente. ....	45
Figura 5. 8. a) Espectros Raman de las películas delgadas de CdTe crecidas por medio de la técnica de sustitución isovalente por baño químico. b) Ampliación de espectro de corrimiento Raman indicando el segundo modo de vibración longitudinal del Teluro de Cadmio en películas delgadas crecidas por sustitución isovalente por baño químico.....	47
Figura 5. 9. Espectros de corrimiento Raman de películas delgadas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por baño químico bajo distintas condiciones indicadas en los recuadros y separadas por tiempo de trabajo del depósito por sustitución isovalente por baño químico.....	48
Figura 5. 10. Espectros de corrimiento Raman de 16 películas delgadas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por sustitución isovalente por baño químico. ....	49

Figura 5. 11. Graficas de Tauc para el cálculo de banda prohibida correspondiente a las heteroestructuras CdS/CdTe obtenidas por baño químico a diferentes tiempos de crecimiento. .... 50

Figura 5. 12. Estimación de ancho de banda prohibido de las películas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por baño químico bajo diferentes condiciones de crecimiento. .... 51

Figura 5. 13. Estimación de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de CdTe obtenidas a partir de una película de Cd(OH)<sub>2</sub> depositada por 20 minutos. El tiempo de exposición de las películas de Cd(OH)<sub>2</sub> en la solución de Te fue de 3, 6, 9 y 12 minutos. 52

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas del Sulfuro de Cadmio..... 16

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del telururo de cadmio. (Berger, 1996)..... 19

## INTRODUCCIÓN

La obtención de películas delgadas de semiconductores CdS o CdTe sobre grandes superficies es posible por una variedad de técnicas incluyendo sublimación por espacio cerrado, depósito por transporte de vapor, depósito organometálico químico de vapor, depósito electrónico, erosión catódica o por ablación láser; sin embargo, usar la técnica de baño químico puede tener ventajas sustanciales tanto en lo económico como en lo simple (Islam, 2013).

Las celdas solares de telururo de cadmio (CdTe) son la base de una tecnología con gran impacto comercial en la producción de energía solar. Los módulos basados en películas delgadas monolíticas de una gran área de CdTe han demostrado una estabilidad a largo plazo, rendimiento competitivo y la habilidad de atraer capital de inversión para aplicaciones de producción a gran escala.

El semiconductor tipo p-CdTe es un material fotovoltaico llamativo debido a su ancho de banda directo de alrededor de  $1.5\text{eV}$ , muy cerca del valor óptimo para los dispositivos fotovoltaicos de unión p-n. Las celdas solares de películas delgadas de CdTe son de la configuración tipo heteroestructura debido a la corta longitud de absorción óptica y la dificultad de formar una unión superficial con capas de alta conductividad (McCandless, 2003).

El semiconductor tipo n-CdS se clasifica como un material con un amplio ancho de banda del orden de  $2.42\text{eV}$  y es el que más ha sido empleado como capa ventana en el procesamiento de celdas solares basadas en CdTe debido a que poseen propiedades químicas similares. Controlar la química de interfaz de la unión CdS/CdTe es crítico para lograr altas eficiencias de conversión solar (Wang, 2016).

El depósito de películas delgadas de CdS desde una solución acuosa es uno de los métodos más económicos y de procesos fácilmente controlados para celdas solares, así como uno de los más estudiados. El proceso de crecimiento consiste en la reacción de una sal de cadmio, un agente complejante y un compuesto de sulfuro en una solución acuosa caliente (Chu, 1991).

La técnica de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition) es una técnica que se ha utilizado por varios años dada su versatilidad; actualmente hay más de 40 compuestos binarios y ternarios reportados en la literatura que pueden ser obtenidos por la técnica de CBD. La técnica de CBD es un método de depósito de películas delgadas en donde existe una reacción química en fase acuosa, de manera general se emplean sales metálicas del elemento de interés (principalmente se usan acetatos, sulfatos, cloruros y nitratos) en la formación de sulfuros, adicionalmente se emplea un reactivo químico complejante, a continuación se enlistan los más utilizados: hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ), amoníaco ( $NH_3$ ), trietanolamina [ $N(CH_2CH_2OH)_3$ ], ácido tetra-acético etilendiamina disódico EDTA ( $C_{10}O_8N_2H_{16}Na_2$ ) y acetato de amonio ( $NH_4C_2H_3O_2$ ). Posteriormente la fuente de azufre, las más comunes son; tiourea [ $SC(NH_2)$ ], tioacetamida ( $SCH_3NH_2$ ) y trisulfato de sodio ( $Na_2S_2O_3$ ). Mediante esta técnica de CBD es posible controlar el espesor de la película a obtener variando la concentración de los reactivos, la temperatura y el PH. La temperatura del baño va desde la temperatura ambiente hasta los  $90^\circ C$ . (Santos, 2013)

En el presente trabajo se obtendrán películas semiconductoras de CdS y CdTe y se utilizarán las propiedades físicas de las películas delgadas obtenidas para determinar la formación de la heteroestructura CdS/CdTe por la técnica de depósito por baño químico.

## **1. MARCO TEÓRICO**

### **1.1. ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA**

La energía solar, también conocida como fotovoltaica, ha demostrado desde los años 70's que la raza humana puede obtener una parte substancial de energía eléctrica sin quemar combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural) o creando reacciones de fisión nucleares. La energía fotovoltaica nos ayuda a evitar la mayoría de los problemas asociados a nuestras técnicas de producción de energía eléctrica y también tiene otros beneficios. La energía fotovoltaica nos ha enseñado que puede generar electricidad para un amplio rango de aplicaciones, escalas, climas y lugares. La energía fotovoltaica puede, por ejemplo, abastecer de energía eléctrica a una granja rural a 100 km y 100 años de distancia de la subestación

más cercana en su país, permitiéndole obtener energía eléctrica limpia en lugar de lámparas de keroseno, escuchar la radio y utilizar una máquina de coser para un mayor ingreso. A su vez, la energía fotovoltaica también puede proveer de energía eléctrica una estación de transmisión remota en las montañas permitiendo una mejor comunicación sin la necesidad de construir un camino para llevar el combustible diésel para el generador. (Luque *et. al.*, 2003)

### **1.1.1. TECNOLOGÍA FOTOVOLTAICA DEL TELURURO DE CADMIO**

El gran potencial del telururo de cadmio proviene en primer lugar de la combinación de varias propiedades físicas que son utilizadas en una gran variedad de clases de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. En segundo lugar, se encuentra el hecho de que el proceso de fabricación de películas delgadas y el bajo costo de los materiales iniciales podrían significar una ventaja en costo por encima de otros materiales semiconductores (Wald, 1977).

A través de una patente de 1959 de De Nobel y Kroeger se menciona que el telururo de cadmio posee ventajas en sus propiedades en comparación con otros semiconductores calcogenuros del cadmio como mayor movilidad, simple control sobre la conductividad de tipo-n a tipo-p y viceversa, de tal manera que el telururo de cadmio es usado en diodos de cristal o transistores. Se menciona también que el telururo de cadmio es fotosensible a muchas formas de radiación, por ejemplo, a radiación infrarroja, radiación visible y radiación-X; por esta razón es utilizado en dispositivos fotosensibles como son los fotodiodos, telescopios infrarrojos, intensificadores de imagen, celdas fotoeléctricas, dosímetro de rayos X, y demás (De Nobel, 1962).

La teoría del efecto fotovoltaico es usada para predecir las características de un semiconductor que operaría con una eficiencia óptima como convertidor de energía solar fotovoltaica. La existencia de un material óptimo resulta de la interacción entre las propiedades ópticas del semiconductor que determinan que fracción del espectro solar es utilizada y sus propiedades eléctricas que determinan la máxima eficiencia de conversión a energía eléctrica. Bastante atención es puesta sobre el efecto del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del material semiconductor. Se ha demostrado que la absorción atmosférica produce un

desvío en el espectro solar que cambia los valores del ancho de banda prohibida óptima entre los límites  $1.2\text{eV} < E_g < 1.6\text{eV}$ . Además, considerando las plausibles partidas de la corriente de reversa de saturación del diodo ( $I_0$ ) desde la dependencia paramétrica predicha por Shockley, se ha demostrado que dichas partidas reducen la ventaja del material óptimo por sobre el rango de  $1.1\text{eV} < E_g < 2.0\text{eV}$  (Loferski, 1956).

A través del análisis que Loferski hizo de las propiedades óptimas para un buen material solar, demostró que los materiales semiconductores que tengan un ancho de banda prohibida cercano a valores entre 1.5 y 1.6 eV podrán tener las mayores eficiencias de conversión. Es en ese momento que el interés sobre el telururo de cadmio crece debido a su ancho de banda prohibida casi ideal y a su alto coeficiente de adsorción que se traduce en que películas delgadas de espesores  $< 2\mu$  serían capaces de absorber todo el espectro solar. Adicionalmente los costos de producción bajos del telururo de cadmio y la alta eficiencia teórica hicieron que una cantidad muy grande de trabajo fuera destinado para la obtención de celdas solares basadas en este material desde la década de los 70's (Wald, 1977).

Los dispositivos de homounión de telururo de cadmio no son prácticos debido a que la absorción del espectro solar ocurre de 1 a  $2\mu\text{m}$  de espesor de película. Para superar este inconveniente se han diseñado celdas solares con la estructura Vidrio/TCO/n-CdS/p-CdTe, en la cual el sulfuro de cadmio con un ancho de banda prohibida de 2.42 eV forma una parte de la unión eléctrica y actúa como capa ventana. El telururo de cadmio actúa como generador de portadores de cargas que contribuirán a la fotocorriente, en cambio las cargas que se generan en el sulfuro de cadmio se pierden, ya que este material tiene como función actuar como capa ventana, por lo cual debe ser suficientemente fina (50-100 nm) para permitir el paso de la mayor cantidad de luz y disminuir la resistencia en serie (Pantoja, 2003).

## **1.2. SULFURO DE CADMIO**

El Sulfuro de Cadmio es un compuesto inorgánico con la fórmula química  $\text{CdS}$ . Es un material de color amarillo, se encuentra usualmente en polvo. Se encuentra en la naturaleza en los minerales raros greenockita y hawleyita y como impureza de los minerales esfalerita y wurtzita, que son las fuentes más importantes de cadmio (Mendoza, 2007).

Tiene un peso molecular de  $144.47 \text{ g/mol}$ , punto de fusión  $1750^\circ\text{C}$  y una densidad de  $4.82 \text{ g/cm}^3$ . Es insoluble en agua y soluble en ácido clorhídrico diluido. Su estructura cristalina presenta dos fases: cristalina cúbica centrada en las caras y hexagonal.

### **1.2.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS**

El CdS que cotidianamente se obtiene en películas delgadas es de conductividad tipo-n, debido a que son los electrones los portadores de carga mayoritarios en el material; es decir, tiene electrones que se separan de sus átomos, y son libres de moverse en algunos niveles de energía de su banda de conducción, debido fundamentalmente a la vacancia de azufre o al exceso de cadmio en el depósito del material, lo que se conoce como deficiencia estequiométrica. Si deseamos liberar un electrón es necesario proporcionarle una cantidad de energía igual al ancho de banda prohibida del semiconductor, al hacerlo el electrón se convierte en un electrón libre, no ligado, y puede moverse a lo largo de la banda de conducción. El movimiento de estos electrones provoca la aparición de huecos en la banda de valencia, desde donde fueron liberados, con la misma carga del electrón, pero positiva (Sastré, 2009).

El Sulfuro de cadmio es un semiconductor de transición directa con un ancho de banda prohibida de  $2.5 \text{ eV}$  en monocristales y  $2.45 \text{ eV}$  en películas delgadas, de constante de red  $a = 4.1 \text{ \AA}$ , se utiliza como material ventana o conductor transparente en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos a base de Teluro de Cadmio como material absorbente.

Las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del Sulfuro de Cadmio se presentan a continuación:

Tabla 1. Propiedades físicas del Sulfuro de Cadmio

Sulfuro de Cadmio (CdS)	
Propiedades físicas	
Estructura Cristalina	Hexagonal Cúbica centrada en las caras
Constante de red (Å)	Hexagonal: $a = 4.136$ $c = 6.713$ Cúbica: $a = 5.82$
Banda prohibida $E_g$ (eV)	Volumen 2.5 Película delgada 2.45
Masa efectiva de electrones en la banda de conducción	$0.21 m_c$
Masa efectiva de huecos en la banda de conducción	$0.7 m_c$
Índice de refracción	2.3-2.7
Constante dieléctrica $\epsilon(0)$	9.12
Conductividad térmica $\kappa$ ( $WK^{-1}cm^{-1}$ )	0.16-0.2
Temperatura de Debye: $\Theta_D$ (K)	210-219
Coefficiente de absorción $\alpha_0$ ( $cm^{-1}$ )	0.045
Densidad $d$ ( $g\ cm^{-3}$ )	4.82
Susceptibilidad magnética $\chi$ ( $cm^3\ g^{-1}$ )	$-3.2 \times 10^{-6}$
Afinidad electrónica (eV)	4.5
Concentración intrínseca de portadores ( $cm^{-3}$ )	$8.6 - 16.7 \times 10^{15}$
Movilidad Hall de electrones $\mu_{H,n}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	Régimen de oscuridad 0.056 Régimen de iluminación 0.25
Movilidad Hall de huecos $\mu_{H,p}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	6-15
Movilidad de difusión de electrones $\mu_{dr,n}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	286-350
Movilidad de difusión de huecos $\mu_{dr,p}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	21-50
Altura de barrera de Schottky (eV)	CdS – Au 0.8

	$CdS - Cu \ 0.35$
Tiempo de vida media de portadores	$1 \times 10^{-8} s$
Concentración en la banda de conducción tipo n $N_c \ (cm^{-3})$	$1.8 \times 10^{19}$
Concentración de estados en la banda de conducción tipo n $N_v \ (cm^{-3})$	$2.4 \times 10^{18}$
Concentración de donadores $N_D \ (cm^{-3})$	$1 \times 10^{17}$

Otra de las propiedades por la cual el Sulfuro de Cadmio se utiliza como material ventana en las celdas solares a base de Telururo de Cadmio es por su buena transmitancia promedio de alrededor del 85% de la luz incidente en películas delgadas de 110 nm de espesor (Sastré, 2009).

### 1.3. TELURURO DE CADMIO

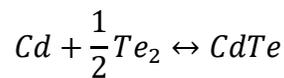
El telururo de cadmio es un compuesto cristalino estable formado por cadmio y telurio, tiene como fórmula química CdTe y es un compuesto semiconductor del grupo  $II^B - IV^A$ , posee un coeficiente de adsorción, alrededor de los  $> 5 \times 10^5/cm$ , que se traduce en un alto rendimiento cuántico sobre un amplio rango de longitud de onda, desde el ultravioleta hasta el ancho de banda prohibida del CdTe,  $\lambda \sim 825nm$ .

El telururo de cadmio surgió como un nuevo material electrónico en 1947 cuando Frerichs sintetizó cristales de CdTe con la reacción de los vapores de Cd y Te en una atmósfera de hidrógeno y midió su coeficiente de fotoconductividad. El entendimiento de la naturaleza electrónica del CdTe se enriqueció en los subsecuentes estudios realizados a cristales individuales purificados por refinamiento zona (Britt, 1993).

El telururo de cadmio con un ancho de banda prohibida de 1.45 eV (V. B. Patil, 2001), es un material de una clase técnica importante en vista de su tipo de transición banda-a-banda y alto coeficiente de adsorción sin usar mecanismos de fotón asistido (Rajeshwar, 1992), que lo hace muy útil en bastantes dispositivos de aplicaciones optoelectricas y electrópticas (Henery, 1980).

En 1954, Jenny and Bube reportaron que la conductividad tipo-p y tipo-n podía ser obtenida dopando CdTe con impurezas externas. Poco después, Krüger y De Nobel demostraron que el tipo de conductividad también podría obtenerse al variar la estequiometría del CdTe. El exceso de Cd produce conductividad tipo-n y el exceso de Te produce conductividad tipo-p. El telururo de cadmio es único de entre los compuestos del grupo  $II^B - IV^A$ , como el ZnS, CdSe y HgTe, en que presenta el promedio más alto de número atómico, la menor entalpía negativa de formación, el menor punto de fundición, el más grande parámetro de red y el valor más alto de ionicidad. Electrónicamente, el CdTe posee un comportamiento de semiconductor anfotérico, haciendo posible que se pueda dopar intrínsecamente y extrínsecamente CdTe tipo-n y CdTe tipo-p. Todos estos factores complementan su casi idóneo ancho de banda prohibida y coeficiente de adsorción, haciéndolo un material próspero para depositar y controlar en la forma de películas delgadas.

La síntesis de los compuestos del grupo  $II^B - IV^A$  es facilitada por la amplia entalpía negativa de formación ( $\Delta H_f$ ) y correspondiente baja presión de vapor ( $p_{sat}$ ) de los compuestos comparados con sus elementos constitutivos: para CdTe,  $\Delta H_f = -22.4 \text{ kcal/mol}$  y  $p_{sat}(400^\circ\text{C}) = 10^{-5} \text{ Torr}$  y para CdS,  $\Delta H_f = -30 \text{ kcal/mol}$  y  $p_{sat}(400^\circ\text{C}) = 10^{-7} \text{ Torr}$ . La fórmula de equilibrio de reacción para CdTe sólido y vapores de Cd y Te es:



### 1.3.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas, ópticas y eléctricas del telururo de cadmio se presentan a continuación, en la tabla 2:

Tabla 2. Propiedades físicas y químicas del telururo de cadmio. (Berger, 1996)

Telururo de Cadmio (CdTe)	
Propiedades físicas	
Estructura Cristalina	Cúbica centrada en las caras
Constante de red (Å)	6.481
Longitud de enlace (Å)	2.806
Banda prohibida $E_g$ (eV)	1.5 eV en cristales individuales y películas policristalinas
Masa efectiva de electrones en la banda de conducción	0.096
Masa efectiva de huecos en la banda de conducción	0.35
Índice de refracción	~3
Constante dieléctrica $\epsilon$ (0)	10.6
Conductividad térmica $\kappa$ ( $WK^{-1}cm^{-1}$ )	0.075
Temperatura de Debye: $\theta_D$ (K)	157-165
Coefficiente de absorción $\alpha_0$ ( $cm^{-1}$ )	$6 \times 10^4/cm$
Densidad $d$ ( $g\ cm^{-3}$ )	5.86
Susceptibilidad magnética $\chi$ ( $cm^3\ g^{-1}$ )	$-106 \times 10^{-5}$
Afinidad electrónica (eV)	4.28 eV
Concentración intrínseca de portadores ( $cm^{-3}$ )	$5 \times 10^{14}$
Movilidad Hall de electrones $\mu_{H,n}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	950
Movilidad Hall de huecos $\mu_{H,p}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	80
Movilidad de difusión de electrones $\mu_{dr,n}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	700
Movilidad de difusión de huecos $\mu_{dr,p}$ ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )	65

Las celdas solares de CdTe de alta eficiencia de la presente generación usan CdTe de tipo-p y CdS de tipo-n. Las propiedades eléctricas deseadas son obtenidas por tratamientos de

activación que incorporan impurezas específicas en las capas de CdTe y CdS de tal forma que el tratamiento post-depósito que incorpora CdCl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y Cu en CdTe, que pueden activar o pasivar defectos nativos. Los efectos específicos de estos agentes en las superficies granulares y las propiedades intergranulares deberán ser consideradas por separado para tomar en cuenta la mejora de la conductividad del material tipo-p y la pasivación eléctrica de los bordes granulares en el tratamiento de las películas (McCandless, 2003).

Recientemente se ha discutido la proyección de la oferta de Te y el impacto de la producción de celdas solares de CdTe. Debido al impacto en la oferta de telurio se ha propuesto que el espesor de las películas delgadas de CdTe sea menor a 3 μm (Fthenakis, 2009).

Ha quedado demostrado que una eficiencia del 9.7% ha podido ser obtenida en películas delgadas de al menos 0.5 μm de CdTe (Plotnikov, 2011).

#### **1.4. LA HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe**

En 1956 Loferski fue el primero en proponer el uso de CdTe como material para conversión fotovoltaica. En 1959, Rappaport demostró homouniones de cristales individuales de celdas de CdTe con una eficiencia de ~2% fabricadas por difusión de In en cristales de CdTe de tipo-p. En 1979, el grupo CNRS de Francia logró una eficiencia de ~7% hecha por CVD de CdTe tipo-p dopado con arsénico en cristales tipo-n.

Existen algunos reportes en los últimos años que describen celdas solares con eficiencia de hasta 15.8% (Cruz, 1999) basados en heterouniones de CdTe/CdS, con CdTe como la capa absorbente y CdS como material ventana (Nair, 1993).

La heterounión de CdTe como material absorbente y CdS como material ventana ha incrementado la importancia de investigar las propiedades del material CdTe y la técnica de depósito por baño químico, la cual conlleva a la formación de películas delgadas de CdTe (Sotelo, 2000).

En contraste la heterounión de CdTe ha sido investigada desde 1960, en dos líneas de investigación dependiendo del tipo de conductividad de CdTe. Para cristales individuales y policristalinos de CdTe tipo-n, trabajo extensivo se llevó a cabo con la heterounión con tipo-

p  $Cu_2Te$ . En los años 70's la mejor eficiencia obtenida para una celda de CdTe/ $Cu_2Te$  fue de ~7% reportado por Justi et al. Interesantemente estas celdas ocupaban una capa de 5 $\mu$ m de CdS tipo-n para mejorar la adhesión y contacto eléctrico a la capa de 20 $\mu$ m de CdTe. La dificultad para controlar el proceso de formación del  $Cu_2Te$ , baja estabilidad en celdas de CdTe/ $Cu_2Te$  y carencia de un material transparente tipo-p, provocaron que la investigación se cambiara hacia las heteroestructuras usando CdTe como material tipo-p.

Para celdas con cristales individuales de CdTe tipo-p, heterouniones que usan óxidos estables como  $In_2O_3:Sn(ITO)$ , ZnO,  $SnO_2$  y CdS han sido investigadas más a fondo. En estos dispositivos, la respuesta al espectro de longitud de onda corta es influenciada principalmente por la transmisión y baja resistividad del material ventana.

Las celdas solares de cristales individuales de CdTe tipo-p con óxido de indio y estaño tipo-p depositado por evaporación por rayo electrónico fueron desarrolladas por Stanford en 1977 lograron eficiencias de ~10.5%.

En 1987, celdas de óxido de indio por depósito reactivo en CdTe tipo-p alcanzaron eficiencias del ~13.4%. Celdas solares con material ventana del ZnO y cristales individuales de CdTe tipo-p alcanzaron eficiencias más pobres del orden del 9%.

Las celdas solares de heterounión de CdTe/CdS han sido fabricadas en dos configuraciones, sustrato y superestrato. En ambas configuraciones, la luz entra a través del óxido conductor transparente (TCO) y la película de CdS. Sin embargo, en la configuración de superestrato, las películas de TCO, CdS y CdTe son depositadas secuencialmente en un superestrato, que sirve también como soporte mecánico de la celda, y la luz debe pasar por el superestrato antes de llegar a la unión de CdTe/CdS. En la configuración de sustrato, la película de CdTe es típicamente depositada en un sustrato adecuado, después se lleva a cabo el depósito del CdS y del TCO (Li, 2012).

Películas delgadas de heterouniones policristalinas de CdTe/CdS en configuración de superestrato fueron demostradas en 1969 por Adirovich et al. en un diseño con CdTe evaporado en un superestrato de CdS/SnO<sub>2</sub>/Vidrio, obteniendo una eficiencia del 2%. Consecuentemente en 1972, Bonnet y Rabenhorst describieron en un artículo para la 9na. Conferencia Europea de Especialistas Fotovoltaicos una eficiencia del 5% y 6% en un diseño

de celdas en sustrato de CdS/CdTe/Mo hechas por depósito químico de vapor del CdTe y evaporación al vacío de CdS. Esta publicación describió los problemas fundamentales que aún influyen en el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia de CdS/CdTe: el rol del Cu en el dopaje de CdTe tipo-p, controlar eficientemente el dopaje del CdTe, los efectos de uniones abruptas contra uniones graduales de CdS-CdTe, los efectos de los bordes activos de grano contra los bordes pasivos de grano y la formación de contactos de baja resistencia en el CdTe tipo-p.

El análisis eléctrico sugiere que la operación de los dispositivos basados en CdTe están principalmente limitados por la recombinación de Shockley-Read-Hall en la región del espacio de carga (McCandless, 2003).

La eficiencia record, en laboratorio, a la fecha es de 21.0% para celdas solares basadas en CdTe. De la misma forma la eficiencia de los módulos solares basados en CdTe se encuentra alrededor del 13% (Fraunhofer, 2014).

La recombinación en los contactos, identificada por J-V-T en combinación con iluminación bifacial, se cree es uno de los mecanismos mayores limitando el desempeño de las películas delgadas de telururo de cadmio. Mucha de la pérdida de eficiencia se debe a una fotoabsorción incompleta. De hecho, modelando la corriente corto circuito acorde a la absorción de paso individual sin reflexión óptica en el contacto fue responsable de la mayoría de la pérdida de corriente en las películas delgadas (Plotvinok, 2009).

A pesar que la eficiencia máxima de la celda solar de CdTe/CdS, se estima alrededor de un 29%, el progreso en este campo ha sido conducido mediante el empirismo con la optimización de recetas. El perfeccionamiento futuro del funcionamiento de la celda solar basada en CdTe/CdS para convertirse en un producto industrial requiere un proceso en la comprensión científica genuina de los procesos que tienen lugar.

Algunos procesos notables y en los cuales se deben enfocar los esfuerzos son: en primera la influencia concreta del oxígeno y el cloruro de cadmio en el tipo de conversión de tipo-n a tipo-p y viceversa y los procesos de recristalización, crecimiento del tamaño de grano, preferencia en el crecimiento de una fase cristalina, etc., en segunda la influencia de la

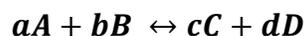
frontera de grano y la interface y en tercera la formación de un buen contacto conductivo con una pequeña barrera con el telururo de cadmio tipo-p. (Pantoja, 2003).

## 1.5. TÉCNICA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS POR BAÑO QUÍMICO

Es importante conocer algunos conceptos básicos que nos ayudaran a comprender fácilmente el mecanismo de depósito por baño químico. Previo a explicar los mecanismos que intervienen en el depósito por baño químico se desarrollarán los siguientes temas.

### 1.5.1. EQUILIBRIO QUÍMICO

En 1864 Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) donde postularon su ley de acción de masas, que expresa la relación entre las concentraciones (expresadas como presiones parciales en el caso de gases y como molaridades en el de disoluciones) de los reactivos y productos presentes en el equilibrio de cualquier reacción. Supóngase la siguiente ecuación general de equilibrio:



donde A, B, C y D son las especies químicas participantes y a, b, c y d son los coeficientes de la ecuación química balanceada. Según la ley de acción de masas, la siguiente expresión muestra la condición de equilibrio cuando todos los reactivos están en disolución:

$$k_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Esta relación se conoce como la expresión de la constante de equilibrio. Si se conoce la ecuación química balanceada de un equilibrio, se puede escribir la expresión de la constante de equilibrio, aun sin conocer el mecanismo de reacción. La expresión de la constante de equilibrio depende únicamente de la estequiometría de la reacción, no de su mecanismo. El valor de la constante de equilibrio únicamente cambia con la temperatura, no depende de las cantidades iniciales de reactivos o productos ni importa si otras sustancias están presentes (Hodes, 2003).

### 1.5.2. EL PH

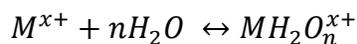
El pH es un indicador de la acidez o de la alcalinidad de una sustancia. La concentración molar  $H^+$  (ac) en una disolución acuosa es comúnmente muy pequeña. En consecuencia, y por comodidad,  $[H^+]$  se expresa habitualmente en términos del pH, que es el logaritmo negativo de base 10 de  $[H^+]$ .

$$pH = -\log[H^+]$$

El control de un adecuado pH es uno de los parámetros que se deben controlar para obtener películas de buena calidad. Muchas de las reacciones químicas que se producen en solución acuosa necesitan que el pH del sistema se mantenga constante, para evitar que ocurran reacciones no deseadas. Las disoluciones amortiguadoras o “buffer” son capaces de mantener la acidez o basicidad de un sistema dentro de un intervalo reducido de pH. Estas disoluciones contienen un par conjugado ácido-base débil y resisten los cambios drásticos de pH cuando se agregan pequeñas cantidades de un ácido o una base fuerte (Hodes, 2003).

### 1.5.3. FORMACIONES DE IONES COMPLEJOS

Debido a que los iones metálicos tienen carga positiva, atraen los pares de electrones no compartidos de las moléculas del agua. Esta interacción, es conocida como hidratación, es la causa principal de que las sales se disuelvan en agua.



Se puede visualizar el proceso de hidratación como una interacción ácido-base de Lewis en la que el metal actúa como ácido de Lewis (receptores de pares de electrones) y las moléculas de agua como base de Lewis (donadores de pares de electrones). Por ejemplo, cuando una molécula de agua interactúa con el ión metálico con carga positiva la densidad electrónica es atraída por el oxígeno. Este flujo de densidad electrónica polariza en mayor grado el enlace O-H; en consecuencia, las moléculas de agua ligadas al ión metálico son más ácidas que las del disolvente solo.

La estabilidad de un ión complejo en disolución acuosa se puede juzgar en función de la magnitud de la constante de equilibrio de su formación a partir del ión metálico hidratado (Hodes, 2003).

### 1.5.3.1. EQUILIBRIO DE SOLUBILIDAD

La constante del producto de solubilidad o producto de solubilidad nos indica cuan soluble es el sólido en agua. Consideremos la siguiente ecuación para una disolución en su forma general:



El producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) es equivalente al producto de la concentración de los iones participantes en el equilibrio, cada uno de estos iones disueltos, elevados a la potencia de su coeficiente en la ecuación de equilibrio.

$$K_{ps} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b$$

Es importante distinguir entre la solubilidad y la constante del producto de solubilidad. La solubilidad de una sustancia es la cantidad que se disuelve para formar una disolución saturada; la solubilidad aumenta cuantas mayores sean las atracciones entre el soluto y las moléculas de disolvente. La constante de producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ) es la constante de equilibrio del equilibrio entre un sólido iónico y su disolución saturada.

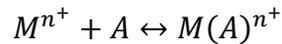
La solubilidad de una sustancia puede cambiar considerablemente cuando varían las concentraciones de otros solutos. En cambio, la constante del producto de solubilidad  $K_{ps}$  tiene un valor único para un soluto dado a cualquier temperatura específica (Hodes, 2003).

### 1.5.4. DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO

El depósito por baño químico consiste en la adhesión de película delgada sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en solución acuosa. La mezcla de reacción contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos, usualmente una sal, un agente complejante y una fuente de iones calcogenuros. Los compuestos iónicos cuando se

disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que los iones en la solución se encuentran libres.

El agente acomplejante tiene la función de atrapar los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción del tipo:



Donde M representa al ion metálico de valencia n y A al agente acomplejante  $M(A)^{n+}$  se denomina ión complejo. La concentración de los iones metálicos libres a cierta temperatura está determinada por la constante de equilibrio de la reacción. Esta constante se denomina constante de equilibrio de ion complejo. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente debemos escoger un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo con el metal con un valor alto de constante de solubilidad.

Los iones metálicos y calcogenuros reaccionan obteniendo un precipitado del producto o en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

El uso de los agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la reacción representan un factor importante ya que los compuestos depositados son altamente insolubles. Otro factor importante es la disponibilidad de “núcleos” sobre la superficie de sustrato. Para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, esta debe de contener núcleos. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se les llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones metálicos formando una capa inicial de metal calcogenuro. El depósito de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial.

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a condiciones tales como temperatura y naturaleza del sustrato. Para que un material se utilice como sustrato debe tener una estabilidad térmica alta, resistencia mecánica y una adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La

superficie del sustrato debe ser lisa para obtener películas delgadas con calidad (Hodes, 2003).

#### **1.5.4.1. MECANISMOS DE CRECIMIENTO**

##### **1.5.4.1.1. MECANISMO NUCLEACIÓN**

Para el crecimiento de la película, los complejos que se forman en la solución son adsorbidos en la superficie del sustrato produciendo reacciones e intercambio de iones. Siendo la función del agente acomplejante el liberar controladamente los iones sobre la superficie, durante esta etapa se lleva a cabo el proceso de nucleación que a su vez se divide en dos.

La nucleación homogénea ocurre debido a fluctuaciones en la solución ocasionadas por la variación en concentración, pH o temperatura. En cuanto los centros de nucleación generados colisionan entre sí, se comienzan a formar aglomerados que forman una capa.

En la nucleación heterogénea los aglomerados pueden ser adsorbidos por el sustrato y puede ocurrir cerca de las condiciones de equilibrio de saturación. En la nucleación heterogénea la energía que se requiere para formar una interface entre el aglomerado y el sustrato sólido suele ser menor que la que se necesita para la nucleación homogénea, donde no existe tal interface (Hodes, 2003).

##### **1.5.4.1.2. MECANISMO ION-ION**

El mecanismo ion-ion ocurre mediante reacciones iónicas secuenciales. Consta de las adsorciones sucesivas de aniones y cationes sobre la superficie del sustrato para formar la película, donde el producto del ión  $M(A)^{n+}$  excede el producto de solubilidad  $K_{ps}$ . Si la reacción se lleva a cabo en una solución alcalina se necesita un complejo para mantener el ion metal en solución y evitar que se precipite. Ya que la descomposición del precursor del calcógeno puede ser manejada, controlando pH, concentración y temperatura, la velocidad de formación del ion complejo puede ser manipulada (Hodes, 2003).

### 1.5.4.1.3. MECANISMO HIDRÓXIDO

Es un mecanismo en donde la nucleación del calcogenuro es más simple ya que está previamente presente en una fase sólida (el hidróxido metálico u otra fase sólida) y el proceso procede de una reacción de sustitución en esa fase sólida. Se inicia cuando nanocristales individuales o pequeños agregados alcanzan el sustrato antes de que precipiten en forma de grandes agregados. Se asume que el mecanismo primario en la nucleación es la adsorción del hidróxido metálico en el sustrato. Una diferencia entre el mecanismo Ion por Ion y el mecanismo hidróxido es que, en el segundo, los coloides de la solución se adhieren en la superficie del sustrato y no se aumenta significativamente el tamaño a lo largo del espesor de la película (Hodes, 2003).

### 1.6. SUBSTITUCIÓN ISOVALENTE

En un artículo publicado por Makhniy *et. al.* seleccionado en la conferencia de Tecnologías de Información Optoelectrónicas en junio de 2001 se presentó el método de substitución isovalente y sugirió su cambio del nombre anterior: método de reacciones de reemplazo en estado sólido.

En el artículo mencionan la descripción del método como el reemplazo de uno de los átomos de enlace AB por otro átomo C del mismo grupo de la tabla de Mendeleev. El método está descrito por las siguientes reacciones cuasi-químicas:



dependiendo en que subred exista un reemplazo. El experimento muestra que los átomos de reemplazo y aquellos reemplazados pertenecen a un grupo, y de esa forma son isovalentes ya que coinciden formalmente en valencias. (Makhniy *et. al.*, 2001)

Los puntos a favor de la técnica de substitución isovalente en comparación de otros métodos usados para la formación de heterocapas son mencionados a continuación:

1. El proceso del reemplazo es de carácter difuso, por lo que la solución sólida relevante está formada entre el sustrato y la heterocapa. Liquida completamente cualquier fallo en

- el emparejamiento de los parámetros de los materiales en contacto. Como resultado la frontera tiene una baja concentración (no más de  $10^{12} \text{sm}^{-2}$ ) de defectos de superficie.
2. Conforme las capas crecen en profundidad de una superficie base el crecimiento se repite en la misma estructura cristalina. Debido a esto se pudieron obtener heterocapas de modificaciones inestables de enlaces II-VI.
  3. A diferencia del método epitaxial, el método de IVS no requiere de un procesamiento cuidadoso de la superficie o de su orientación cristalográfica.
  4. El método asignado permite obtener capas que poseen valores de ancho de banda prohibida menores o mayores que el material del sustrato.
  5. Los intervalos de tiempo y temperatura de la síntesis de heterocapas son mucho más amplios que aquellos intervalos de los métodos epitaxiales.
  6. Los átomos residuales (que no fueron reemplazados) en el sustrato juegan un papel importante en las impurezas isovalentes en concentraciones menores a  $10^{19} \text{sm}^{-3}$  y esto conlleva a muchos efectos.
  7. De las diferentes modificaciones al método de sustitución isovalente aquel que es llevado a cabo dentro de un volumen cerrado es el más ecológico.
  8. El uso del método IVS en un agregado con la activación de los vapores del calcogenuro permite crecer capas de enlaces II-VI de tipo-p con una conducción preferentemente de tipo-n.

Además, estudian la influencia de la sustitución isovalente en el ensamble de defectos de puntos intrínsecos, este ensamble define, a su vez, las propiedades físicas del material. Por último, reportan una celda solar basada en la estructura pCdTe-nCdS por ésta técnica con un voltaje en circuito abierto de 0.5V, una corriente en corto circuito de  $25 \mu\text{A}/\text{sm}^2$ , un factor de llenado de 0.7 y una eficiencia del 9%. (Makhniy *et. al.*, 2001)

En el artículo de Chávez *et. al.* publicado en el 2014 se reportó la obtención de películas delgadas de varios semiconductores II-VI y IV-VI para aplicaciones solares, por ejemplo, CdTe, CdS, CdSe, PbS, PbSe y PbTe, en un proceso de 2 etapas por el método de sustitución isovalente y se describe el método de depósito como sustitución isovalente. La primera etapa de este método es descrita como el depósito por baño químico de una película delgada de calcogenuros ya sea de cadmio o plomo. La segunda etapa consiste en someter la película

delgada previamente depositada en una cámara de depósito por vapor químico donde se lleva a cabo la sustitución isovalente de los compuestos óxidos e hidróxidos por el compuesto metálico sea telurio o selenio. (Chavez *et. al*, 2014)

## **2. OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Obtener la heteroestructura CdS/CdTe por la técnica de depósito por baño químico con propiedades físicas y químicas adecuadas para ser usada como dispositivo fotovoltaico.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Obtener películas delgadas de CdS por la técnica de depósito por baño químico.
2. Obtener películas delgadas de CdTe sobre las películas delgadas de CdS por la técnica de depósito por baño químico.
3. Caracterizar estructural y ópticamente las películas semiconductoras de CdS y CdTe por medio de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y UV-VIS, para de esta forma determinar la estructura cristalina y el valor de la banda prohibida.
4. Caracterizar estructural y ópticamente la heteroestructura CdS/CdTe, obtenida por síntesis química, por medio de las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y UV-VIS, para determinar la estructura cristalina y la banda prohibida.

## **3. METODOLOGÍA**

### **3.1. Limpieza de sustratos**

Se utilizó vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor del tipo TEC10 en hojas de 10" x 10". La hoja de vidrio se cortó en sustratos de 1" x 1" obteniendo así aproximadamente 100 por cada hoja.

Después de cortar los vidrios conductores al tamaño deseado, se continuó con su limpieza para poder usarse como sustratos en los baños químicos posteriores.

En primera instancia, los vidrios de 1" x 1" se limpiaron con una solución de agua destilada y jabón neutro al 10%, una vez concluido esto se prosiguió a someter los vidrios a un baño ultrasónico con el equipo \_\_\_ por un tiempo de 10 minutos. Después del baño ultrasónico se enjuagaron los vidrios en agua destilada para retirar el jabón neutro remanente y se continuó sometiendo a otro periodo de 10 minutos bajo baño ultrasónico, esto se repitió una vez más para un total de 3 ciclos de enjuague y baño ultrasónico.

A continuación, los vidrios se sumergieron en acetona y consiguientemente se sometieron a un baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos, se enjuagaron en agua destilada y de nuevo se realizó un baño ultrasónico durante 10 minutos en agua destilada.

Una vez terminado de enjuagar en agua destilada con el baño ultrasónico anterior se prosiguió a realizar dos ciclos de baño ultrasónico por un tiempo de 10 minutos esta vez utilizando etanol, intercalando un enjuague de agua destilada entre ambos baños ultrasónicos.

Los vidrios se dejaron reposar en una solución de 50% etanol y agua destilada para su posterior uso.

### **3.2. DEPÓSITO DE SULFURO DE CADMIO POR BAÑO QUÍMICO**

Material:

- 4 vasos precipitados de 50 ml
- 4 sustratos de vidrio conductor
- Vaso precipitado de 200 ml
- Vaso precipitado de 600 ml
- Probeta graduada de 100 ml
- Balanza electrónica
- Plato termomagnético
- Agitador magnético
- Termómetro de inmersión
- Pinzas metálicas para sustratos
- Guantes de látex

Reactivos:

- Agua desionizada
- Acetato de Cadmio
- Hidróxido de amonio
- Cloruro de amonio
- Tiourea

Procedimiento:

Se recolecta el material antes mencionado y se coloca debajo de la campana de extracción del laboratorio para su uso.

De acuerdo con las siguientes concentraciones deseadas, acetato de cadmio al [0.025M], cloruro de amonio al [0.125M] y tiourea al [0.1M], se procedió a pesar los reactivos en tres soluciones de 20 ml cada una utilizando los vasos precipitados de 50 ml.

Se midieron y agregaron 100 ml de agua desionizada a un vaso precipitado alargado donde se llevó a cabo el baño químico, se encendió la agitación magnética a aproximadamente 300 RPM y se subió la temperatura del plato termomagnético.

Se midió la temperatura cada minuto y cuando la temperatura fue de 40 °C, se agregaron en orden, los siguientes reactivos esperando al menos un minuto para su disolución: acetato de cadmio, 10 ml de hidróxido de amonio al 35%, cloruro de cadmio, manteniendo la solución en agitación constante. A continuación, se procedió a agregar, al baño químico, los sustratos junto con el portasustratos.

En cuanto la temperatura del baño llega a la temperatura de trabajo, se agrega la solución de tiourea y esto da por comenzado la reacción de formación del sulfuro de cadmio; a partir de este momento se cuenta el tiempo de depósito. Para finalizar se retiró el portasustratos y los sustratos, dejando enfriar la solución para su adecuado desecho.

Los sustratos con el CdS depositado por baño químico se colocaron en un baño ultrasónico por un periodo de 5 minutos para asegurarnos que la película de sulfuro de cadmio tenga el menor número de impurezas del material sobrante. Posteriormente las películas delgadas

obtenidas de sulfuro de cadmio se enjuagaron con etanol, se secaron al aire libre y se guardaron en sobres de 1.5" x 1.5" para su caracterización.

### **4.3 DEPÓSITO DE HIDRÓXIDO DE CADMIO POR BAÑO QUÍMICO**

Material:

- 2 vasos precipitados de 50 ml
- Sustratos de vidrio conductor
- Vaso precipitado de 200 ml
- Vaso precipitado de 600 ml
- Probeta graduada de 100 ml
- Báscula
- Plato termomagnético
- Agitador magnético
- Termómetro de inmersión
- Pinzas metálicas
- Guantes de látex

Reactivos:

- Agua desionizada
- Cloruro de cadmio
- Hidróxido de amonio
- Peróxido de hidrógeno

Procedimiento:

Se colocó el material antes mencionado debajo de la campana de extracción y se conecta el plato termomagnético. En la báscula se pesó la cantidad adecuada para una solución de cloruro de cadmio al [0.025] en 20 ml de agua desionizada, se midieron 10 ml de hidróxido de amonio y la cantidad deseada de peróxido de hidrógeno en un rango de 0 a 1 ml. El hidróxido de amonio y el peróxido de hidrógeno se degradan a temperatura ambiente rápidamente por lo cual se tiene cuidado en su uso.

Se agregaron 100 ml de agua desionizada en un vaso precipitado alargado de 600 ml, se encendió el plato termomagnético a la temperatura deseada y se comenzó a agitar a aproximadamente 300 RPM.

La temperatura del baño químico se monitoreó en intervalos de 1 a 3 minutos; a una temperatura de 25 °C se agrega la solución del cloruro de cadmio. Llegando la temperatura a 30 °C, se procedió a adicionar el hidróxido de amonio, podremos observar que existe un cambio de la solución del baño químico a un color plateado grisáceo.

Al llegar el baño químico a una temperatura de 45°C se adicionó el peróxido de hidrógeno y la solución se mantuvo constante a la temperatura de trabajo hasta finalizar el depósito de baño químico.

Los sustratos de vidrio conductor fueron colocados en el baño en cuanto la solución comenzó a tornarse blanca opaca, indicando que la reacción del hidróxido de cadmio comenzó y se midió el tiempo de depósito.

Al finalizar se retiró el portasustratos y los sustratos con las películas delgadas de hidróxido de cadmio para ser sometidos a un baño ultrasónico por un periodo de 5 minutos, después fueron enjuagados con etanol, secados al aire libre y guardados para su posterior caracterización.

#### **4.4 DEPÓSITO DE TELURURO DE CADMIO POR SUSTITUCIÓN ISOVALENTE**

Material:

- 3 vasos precipitados de 50 ml
- Sustratos de vidrio conductor con película de hidróxido de cadmio
- Vaso precipitado de 200 ml
- Vaso precipitado de 250 ml
- Probeta graduada de 100 ml
- Báscula
- Plato termomagnético
- Agitador magnético
- Termómetro de inmersión
- Pinzas metálicas
- Guantes de látex

Reactivos:

- Agua desionizada
- Hidróxido de sodio
- Ácido hidroximetilsulfídrico
- Telurio

Procedimiento:

Se colocó el material antes mencionado debajo de la campana de extracción y se conectó el plato termomagnético. Utilizando la báscula se pesaron los siguientes reactivos: 4 g de hidróxido de sodio, 5 g de ácido hidroximetilsulfídrico, 0.5 g de telurio.

Se agregaron 100 ml de agua desionizada a un vaso precipitado de 250 ml, se mantuvo en agitación constante y se encendió el plato termomagnético para calentar la solución a la

temperatura de trabajo deseada. A una temperatura de 50°C se adicionó hidróxido de sodio y en cuanto se disolvió completamente, se adicionó el ácido hidroximetilsulfídrico.

Cuando el baño químico llegó a una temperatura de 70 °C, se adicionó el telurio, manteniendo la temperatura y agitación constante durante 15 minutos. Durante este periodo la solución cambia de color a púrpura indicando la formación del ion telurio. A continuación, se colocaron, en la solución de iones de telurio, los sustratos con película delgada de hidróxido de cadmio, y se llevó a cabo la sustitución isovalente de telurio por sobre el hidróxido; la duración de este proceso varió desde 3 hasta 12 minutos.

Se obtuvieron sustratos de color café rojizo, que indicó la presencia del telurio de cadmio. Los sustratos se sometieron a un baño ultrasónico por un periodo de 5 minutos, se enjuagaron en etanol, se secaron al aire libre y se guardaron para su posterior caracterización.

## **5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1 Introducción**

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de la caracterización realizada a los materiales obtenidos.

La caracterización estructural se realizó con el difractómetro de rayos X Miniflex de Rigaku usando una radiación  $CuK_{\alpha}$  de 1.54056 Å,  $2\theta$ , 15KV, en un rango de 20° a 80° o 15° a 90°. La caracterización óptica se llevó a cabo con un espectrofotómetro Genesys 10S Thermo Fisher Scientific, midiendo transmisión y absorción Ultravioleta-Visible en un rango de 190-1100 nm. Las muestras tuvieron que ser preparadas, para la medición de transmisión y absorción, limpiando el lado no conductor de los sustratos de vidrio con una solución de  $H_2SO_4$  al 10%; esto se debe a que la técnica de baño químico deposita material en ambos lados del sustrato de vidrio.

### 5.1.1 Películas delgadas de sulfuro de cadmio

#### Difracción de rayos X

En la figura 5.1 se muestra el espectro de difracción de rayos X de una película delgada de sulfuro de cadmio crecida por baño químico bajo las siguientes condiciones: acetato de cadmio al [0.025M], cloruro de amonio al [0.125M], tiourea al [0.1M], 10 ml de hidróxido de amonio, durante un tiempo de depósito de 60 min. y a una temperatura de 70°C.

El patrón de difracción mostrado en la figura 5.1 presenta picos en los planos correspondientes a los índices de Miller: (111) en 26.5°, (220) en 43.9°, (311) en 52.1°, (222) en 54.5, (420) en 72.8° y (511) en 86.9, que coinciden con la carta cristalográfica PDF#10-0454 de la hawleyita, sulfuro de cadmio predominantemente en fase cúbica.

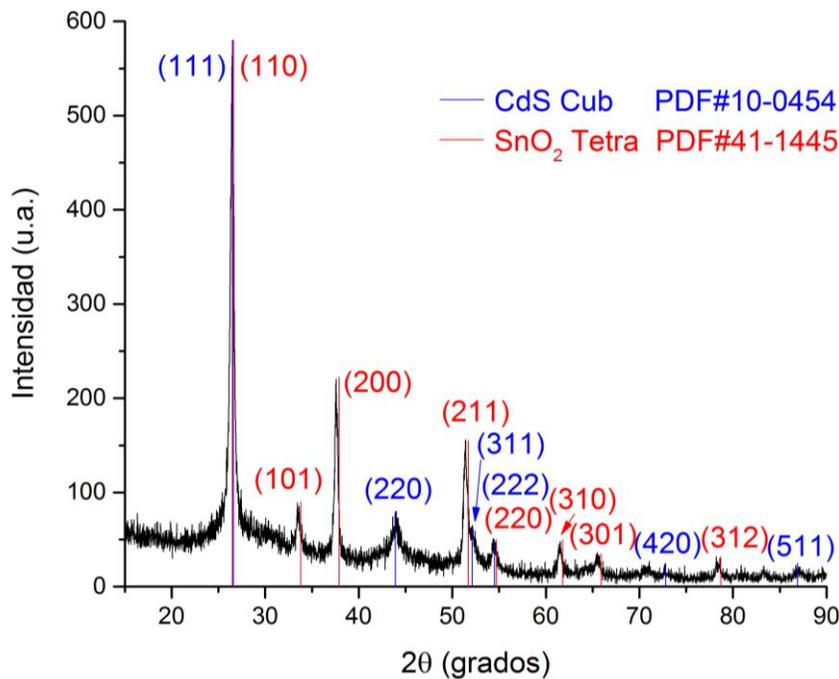


Figura 5. 1. Patrón de difracción de rayos X de película delgada de sulfuro de cadmio depositado por baño químico sobre vidrio conductor de SnO<sub>2</sub>:F.

A su vez, se observan picos asociados a los planos correspondientes a los índices de Miller: (110) en 26.6°, (101) en 33.8°, (200) en 37.9°, (211) en 51.7°, (220) en 54.7°, (310) en 61.8°, (301) en 65.9° y (312) en 74.4°, que coinciden con la carta cristalográfica PDF#41-1445 de la casiterita u óxido de estaño sintético tetragonal. En el difractograma se puede observar que los picos asociados al óxido de estaño presentan un desfase hacia la izquierda, esto se debe a la impurificación de flúor con el que está hecho el óxido conductor comercial utilizado en los sustratos. El hecho que ambos materiales se muestren en el patrón de difracción de rayos X nos indica que el crecimiento de la película delgada de sulfuro de cadmio cúbico se realizó favorablemente sobre el óxido conductor, también podemos observar que la intensidad de los picos asociados al óxido de estaño dopado con flúor es mayor que la intensidad de los picos asociados al sulfuro de cadmio en fase cúbica apuntando a que el espesor de la película delgada de sulfuro de cadmio es menor que el espesor del óxido conductor, como era de esperarse.

### **Transmisión óptica**

En la figura 5.2 se muestra el espectro de transmisión óptica de la película de sulfuro de cadmio cúbico previamente analizada por difracción de rayos X. En la imagen se puede observar el borde de transmisión de la película delgada de sulfuro de cadmio alrededor de los 500 nm a los 550 nm. La transmisión máxima se es del 65 % en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm). Se aplicó la primera derivada a la gráfica de la figura 5.2 y se obtuvo una gráfica con un pico que indica el borde de absorción a los 514.71 nm. Haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$E_g = E_g(\lambda_0) = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (1)$$

siendo  $h$  la constante de Planck ( $4.135667 \times 10^{-15} eVs$ ) y  $c$  la velocidad de la luz ( $2.997924 \times 10^8 m/s$ ), se estimó el ancho de banda prohibida, el cual es de 2.41 eV.

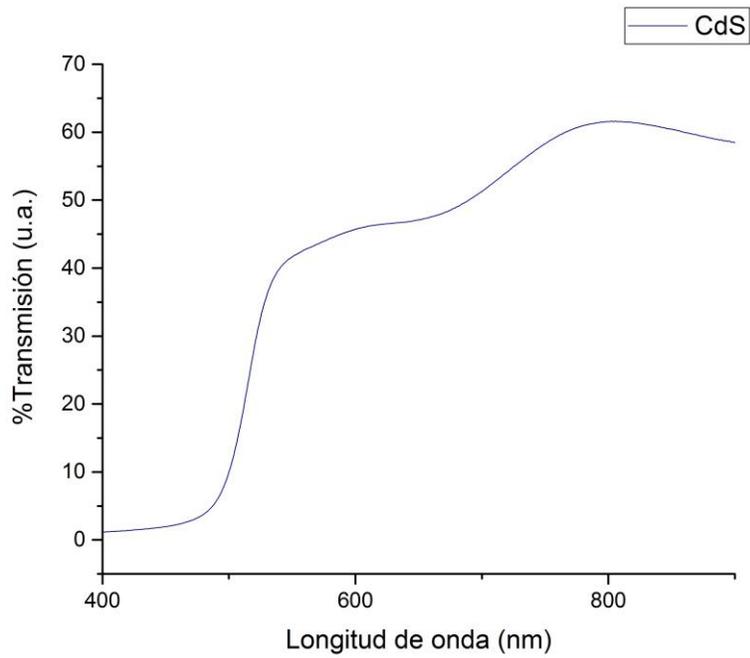


Figura 5. 2. Espectro de transmisión óptica de película delgada de sulfuro de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F.

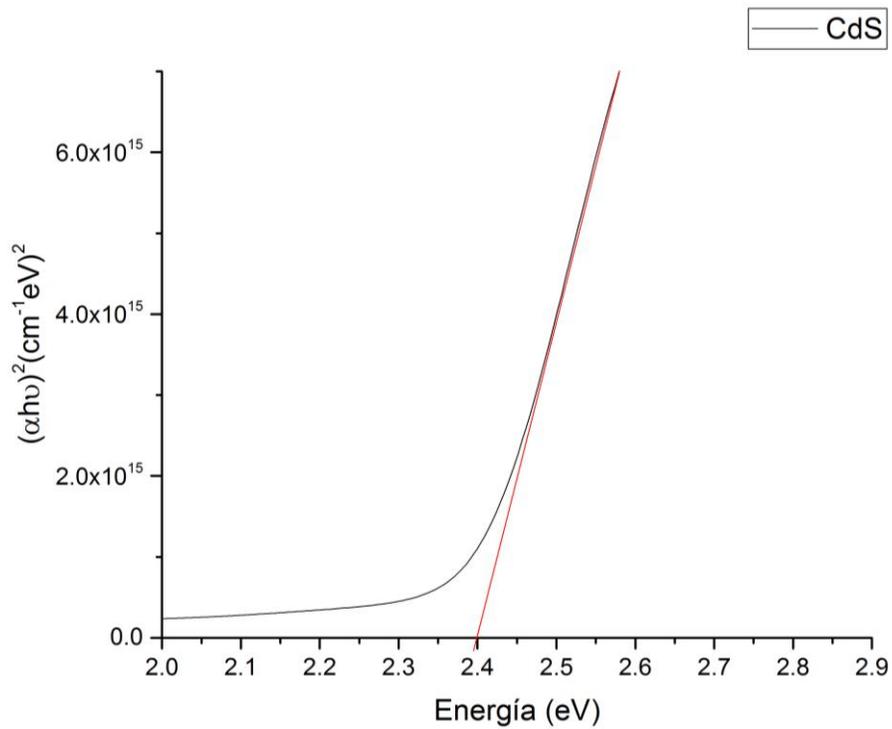


Figura 5. 3. Estimación de ancho de banda prohibida de película delgada de sulfuro de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F.

En la figura 5.3 se muestra la estimación gráfica del ancho de banda prohibida de la película delgada de sulfuro de cadmio depositada por baño químico en  $\sim 2.40$  eV, este valor de estimación coincide con el valor estimado por el borde de absorción en el apartado anterior. El ancho de banda prohibida de 2.40 eV está dentro del rango de ancho de banda prohibida del sulfuro de cadmio cúbico depositado por baño químico reportado por otros autores (Angeles, 2012) (Lisco, 2015).

### **5.1.2 Películas delgadas de hidróxido de cadmio**

En el subtema anterior corroboramos la obtención de las películas delgadas de sulfuro de cadmio sobre sustratos de vidrio conductor. Para obtener las películas de CdTe es necesario llevar a cabo la sustitución isovalente, es decir, se necesitan películas delgadas de hidróxido de cadmio las cuales se pondrán en contacto con una solución de Te. Dichas películas de hidróxido de cadmio tienen que tener las siguientes características: alta adherencia, uniformes y de un espesor adecuado sobre las películas delgadas de sulfuro de cadmio previamente depositadas. Se tiene la dificultad de una alta corrosividad de los reactivos que provocaron se desprendiera y disolviera el CdS previamente depositado sobre los vidrios conductores. Las condiciones óptimas para el depósito de películas delgadas de hidróxido de cadmio que produjeran películas delgadas adecuadas para usarse en la técnica de sustitución isovalente fueron encontradas a través de la caracterización que se presenta a continuación.

### **Difracción de rayos X**

Primeramente, se determinó que tipo de fase cristalina se promovió al depósito de películas delgadas de hidróxido de cadmio sobre vidrios conductores en base al análisis del patrón de difracción de rayos X que se presenta en la figura 5.4.

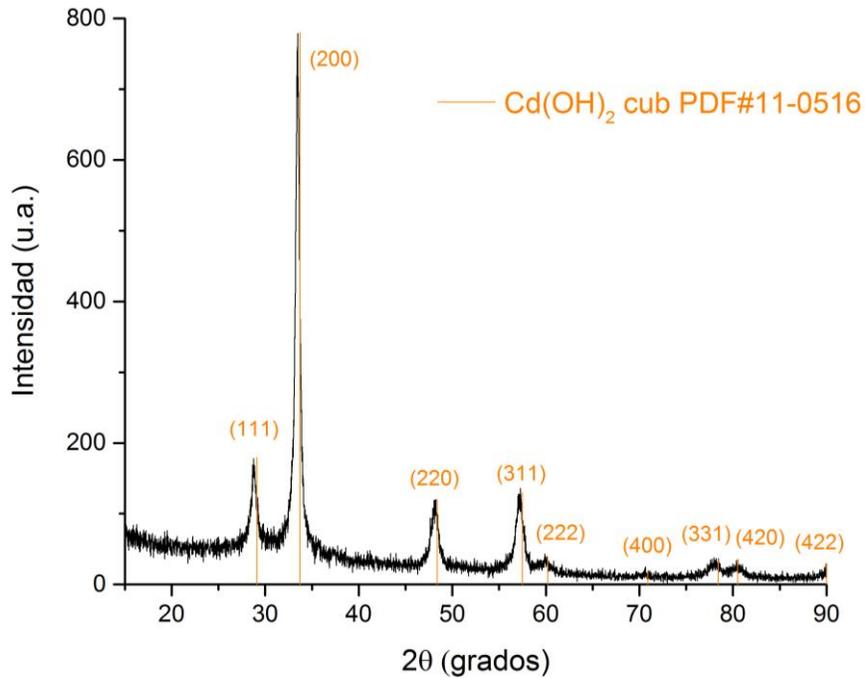


Figura 5. 4. Patrón de difracción de rayos X de película delgada de hidróxido de cadmio crecida por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor.

La imagen muestra los picos de difracción de rayos X en los planos correspondientes a los índices de Miller siguientes: (111) en 29.1°, (200) en 33.7°, (220) en 48.4°, (311) en 57.5°, (222) en 60.2°, (400) en 70.9°, (331) en 78.4°, (420) en 80.5° y (422) en 90.5°, asociados a la carta cristalográfica del hidróxido de cadmio en fase cúbica con PDF#11-0516, indicando que el depósito por baño químico del hidróxido de cadmio crece preferentemente en fase cúbica.

### Transmisión óptica

La figura 5.5 muestra el espectro de transmisión óptica de una película delgada de hidróxido de cadmio depositada por baño químico he identificada previamente, por análisis del patrón de difracción de rayos X, como hidróxido de cadmio en fase cúbica. Para estimar el ancho

de banda prohibida del hidróxido de cadmio se utilizó el mismo método explicado en el apartado 5.1.1.

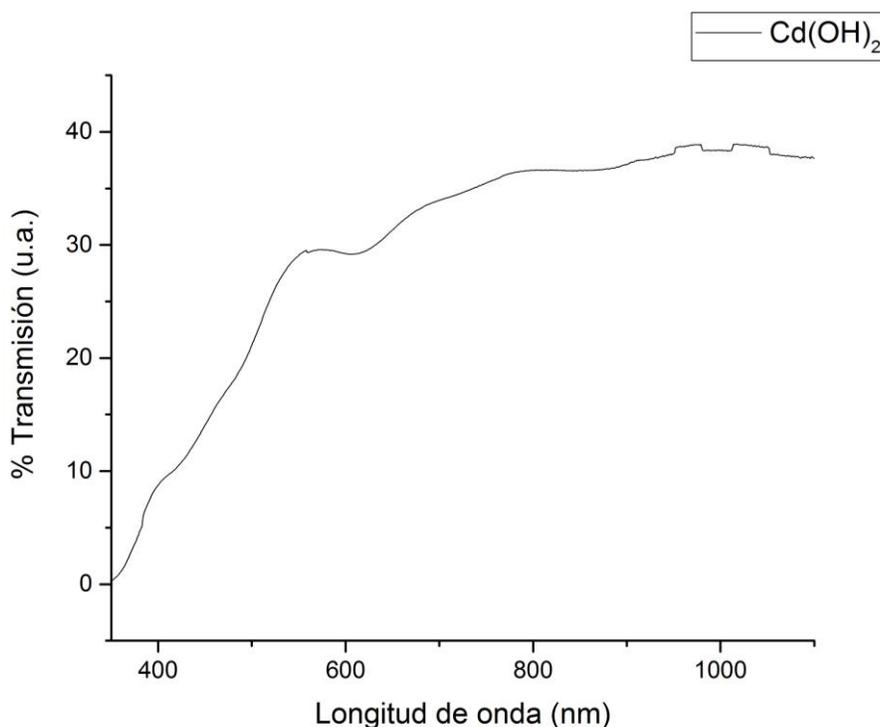


Figura 5. 5. Espectro de transmisión óptica de película delgada de hidróxido de cadmio depositada por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor.

Se aplicó la primera derivada al espectro de transmisión óptica del hidróxido de cadmio en fase cúbica y se observó que el borde de transmisión óptica se halla en una longitud de onda de aproximadamente 384 nm correspondiente a un ancho de banda prohibido de 3.22 eV. Este valor estimado de ancho de banda prohibido del material corresponde a la coloración blanca de las películas delgadas obtenidas de hidróxido de cadmio cúbico. En la siguiente figura 5.6 se presenta el método gráfico de estimación del ancho de banda prohibida de la película delgada de hidróxido de cadmio.

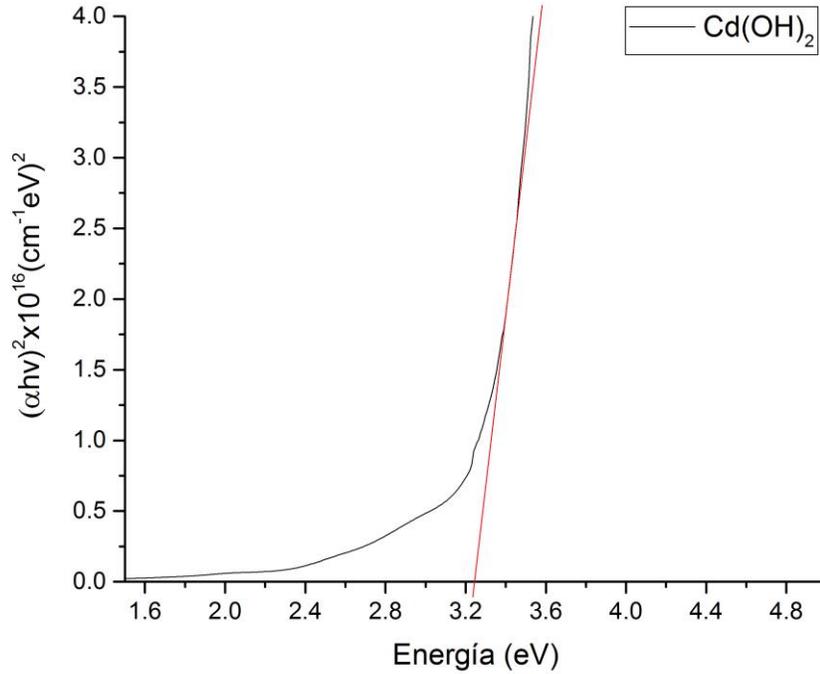


Figura 5. 6. Estimación de ancho de banda prohibida de película delgada de hidróxido de cadmio depositado por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor.

En la imagen de la figura 5.6 se muestra la gráfica usada para la estimación del valor de ancho de banda prohibida del hidróxido de cadmio en fase cúbica, encontrándose este valor en aproximadamente 3.2 eV, coincidiendo con el valor estimado del método anterior. Este valor estimado de ancho de banda prohibida coincide con reportes previos de otros autores que depositaron hidróxido de cadmio por baño químico. (Ezekoye, 2013) (Varkey, 1993).

## **5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe**

### **5.2.1 Películas delgadas de telururo de cadmio**

Una vez obtenidas las películas de hidróxido de cadmio, estas fueron sumergidas en una solución de telurio, para obtener una película de CdTe y de esta manera obtener la heteroestructura CdS/CdTe y encontrar las condiciones óptimas de depósito.

Consecuentemente se depositaron películas delgadas de hidróxido de cadmio sobre vidrio conductor que fueron sometidas a la sustitución isovalente en baño químico del telurio para obtener películas delgadas de CdTe.

En los siguientes apartados se presentan los resultados de la caracterización realizada a las películas delgadas de telururo de cadmio obtenidas por sustitución isovalente en baño químico.

### **5.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

En la figura 5.7 se observan los patrones de difracción de rayos X de la heteroestructura CdS/CdTe obtenida por sustitución isovalente en baño químico, donde se observan picos correspondientes a las cartas cristalográficas del sulfuro de cadmio en fase cúbica PDF#10-0454 y al telururo de cadmio en fase cúbica PDF#15-0770. Las películas delgadas de sulfuro de cadmio, usadas para obtener la heteroestructura CdS/CdTe analizada en este apartado, son consideradas repeticiones, ya que fueron crecidas bajo las mismas condiciones; sucedió lo mismo para las películas delgadas de hidróxido de cadmio en fase cúbica, crecidas bajo las mismas condiciones. Las variaciones en el depósito de telururo de cadmio fueron en tiempo de depósito, desde 3, 6 a 9 minutos.

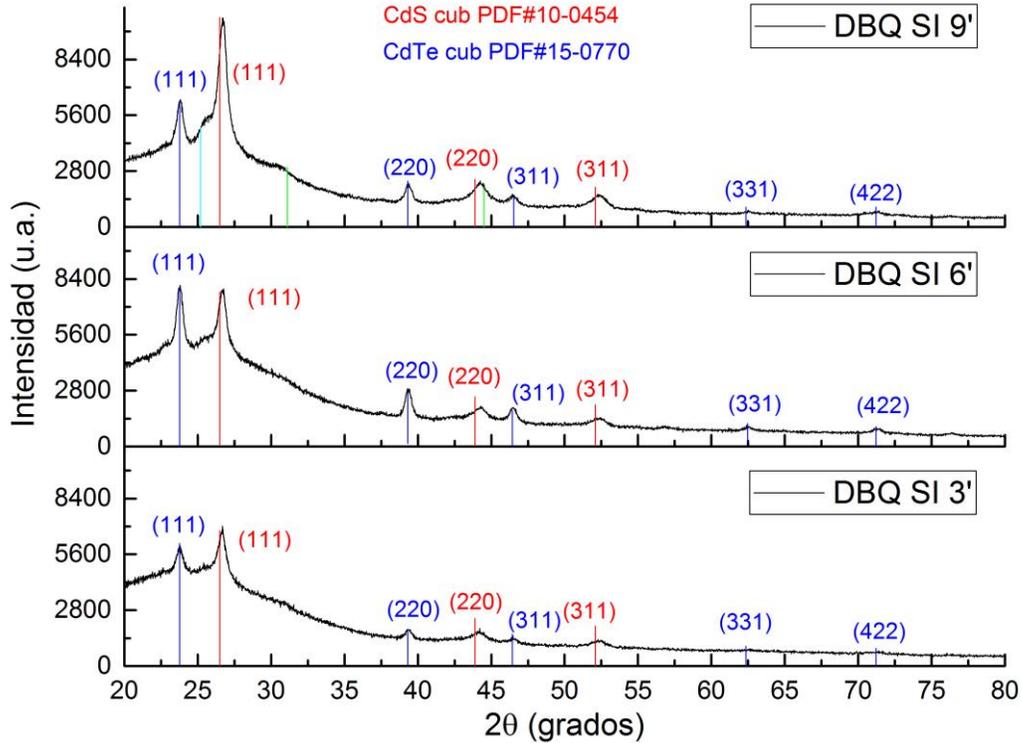


Figura 5. 7. Patrón de difracción de rayos X de la heteroestructura CdS/CdTe obtenida por sustitución isovalente por baño químico, tiempo de depósito de 3, 6 y 9 minutos respectivamente.

En la figura 5.7 se muestran los patrones de difracción de las heteroestructuras CdS/CdTe, en las cuales se varió el tiempo de crecimiento del CdTe. En el patrón de difracción de rayos X correspondiente al baño químico de un tiempo de depósito de 9 minutos se puede observar una diferencia sustancial de la intensidad del pico asociado al plano con índice de Miller (111) del sulfuro de cadmio cúbico en comparación con los patrones que corresponden a los tiempos de depósito de 3 y 6 minutos, esta diferencia en la intensidad del plano (111) se debe a que a tiempos mayores la reacción de la sustitución isovalente se torna contraproducente y en vez de ganar espesor de la película de CdTe se pierde. Debido a la pérdida de material, el sulfuro de cadmio ahora es más visible por las características de medición de la técnica de difracción de rayos X, es decir, habiendo disminuido el espesor de la película delgada de

teluro de cadmio, la intensidad del sulfuro de cadmio aumentó. Esto debido a que la intensidad de los rayos X son sensibles a la cantidad de material presente.

Es posible observar en el patrón de difracción correspondiente al depósito de 9 minutos, un pico apenas visible en  $25^\circ$  que corresponde a la fase hexagonal del teluro de cadmio, también es posible identificar otro pico en  $32^\circ$  que corresponde a la fase cúbica del telurio, reforzando la idea de que a un tiempo de depósito mayor a 6 minutos se obtienen reacciones indeseadas en el proceso de la sustitución isovalente. Se puede observar que el plano (111) tiene una mayor intensidad con respecto a las muestras de CdTe obtenidas a tres y nueve minutos. Esto sugiere que la película de CdTe obtenida durante seis minutos es la mejor película de CdTe.

### 5.2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura 5.8 se muestran los espectros Raman de películas delgadas de CdTe crecidas por sustitución isovalente por baño químico a diferentes tiempos de crecimiento: 3, 6, 9 y 12 minutos. Se puede observar la presencia del modo vibracional  $A_1$  del Telurio en fase cristalina romboédrica, el cual se encuentra en  $123\text{ cm}^{-1}$ . También, se encuentra presente el modo vibracional E del telurio en fase cristalina romboédrica, el cual se encuentra en  $141\text{ cm}^{-1}$ . También se encuentra presente el modo vibracional longitudinal óptico (LO) del CdTe en  $163\text{ cm}^{-1}$ , también se presenta el segundo modo longitudinal óptico del telururo de cadmio en  $330\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 5.8 se muestra una ampliación del modo 2LO del CdTe. La intensidad de los picos Raman correspondientes al modo LO del CdTe aumenta conforme aumenta el tiempo de crecimiento baño químico, indicando una mayor presencia de material a mayor tiempo de trabajo, también la intensidad de los picos correspondientes al modo  $A_1$  del telurio romboédrico es menor conforme el tiempo del depósito por baño químico aumenta, teniendo una menor cantidad de material en las muestras con mayor tiempo de trabajo.

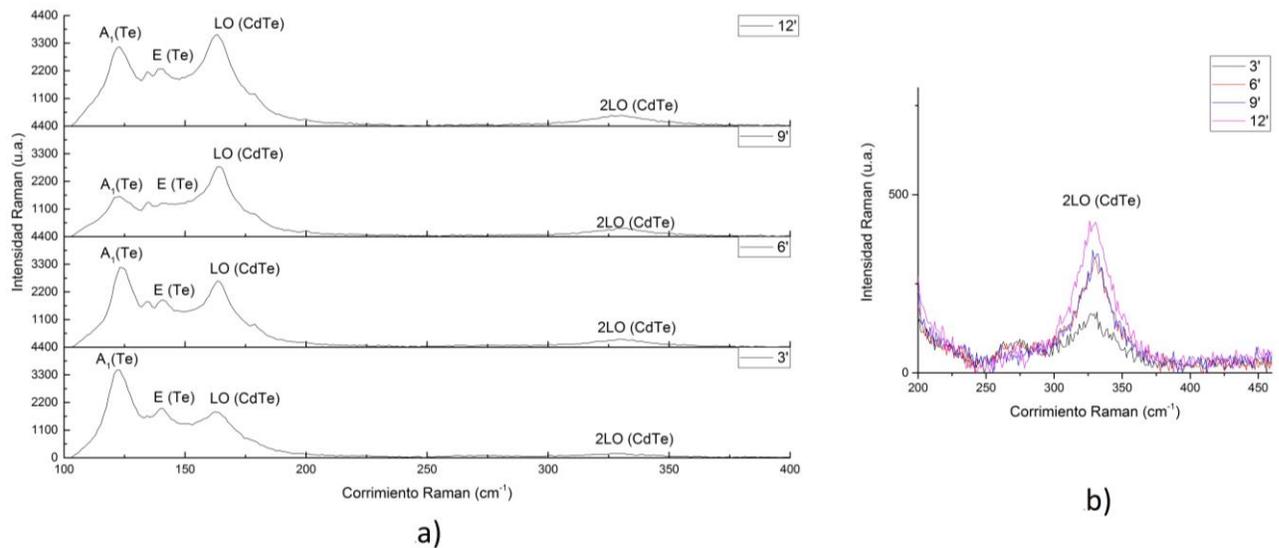


Figura 5. 8. a) Espectros Raman de las películas delgadas de CdTe crecidas por medio de la técnica de sustitución isovalente por baño químico. b) Ampliación de espectro de corrimiento Raman indicando el segundo modo de vibración longitudinal del Teluro de Cadmio en películas delgadas crecidas por sustitución isovalente por baño químico.

En la figura 5.9 se presentan los espectros Raman de las películas delgadas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio crecidas por la técnica de baño químico variando las condiciones de depósito de los baños de hidróxido de cadmio y la sustitución isovalente de telururo de cadmio y manteniendo fijas las condiciones de crecimiento de las películas de CdS. Se obtuvieron 16 películas delgadas de CdTe. Se depositó hidróxido de cadmio por baño químico sobre sustratos de SnO<sub>2</sub>/CdS variando el tiempo de crecimiento. Finalmente se varió el tiempo de crecimiento de la sustitución isovalente de Te por baño químico para obtener películas de CdTe a diferentes tiempos de crecimiento; 3, 6, 9 y 12 minutos.

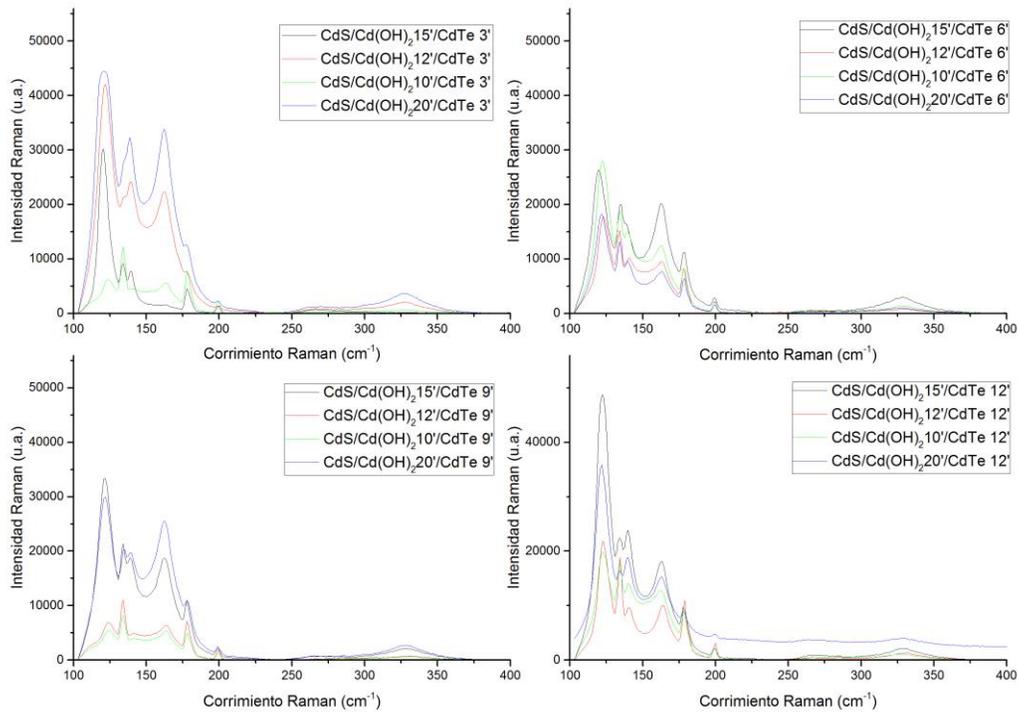


Figura 5. 9. Espectros de corrimiento Raman de películas delgadas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por baño químico bajo distintas condiciones indicadas en los recuadros y separadas por tiempo de trabajo del depósito por sustitución isovalente por baño químico.

En la imagen de la figura 5.9 se muestran los espectros Raman de las diferentes películas delgadas de CdTe sobre sulfuro de cadmio depositadas por baño químico donde se observan los modos vibracionales  $A_1$ , E del telurio y el primer modo longitudinal óptico (LO) del CdTe indicando la presencia de ambos materiales en diferentes concentraciones. Los picos correspondientes a los baños químicos con tiempos de crecimiento de 3 y 12 minutos se presentan con una gran intensidad y definición, aunque a un mayor tiempo de trabajo la intensidad de los picos del modo  $A_1$  del telurio romboédrico crecen, indicando una mayor presencia del Te a mayor tiempo de crecimiento, independientemente del depósito de hidróxido de cadmio. También puede observarse en la imagen que para tiempos de crecimiento de 20 minutos el hidróxido de cadmio se presentan mayores intensidades en el

primer modo longitudinal del telururo de cadmio indicando mayores cantidades depositadas de este material.

En la figura 5.10 se presentan las heteroestructuras CdS/CdTe obtenidas a diferentes condiciones de crecimiento. Se presentan los espectros Raman de las heteroestructuras CdS/CdTe obtenidas a diferentes tiempos de crecimiento; diferentes tiempos de crecimiento para las películas de Cd(OH)<sub>2</sub> y para las películas de CdTe. Las condiciones de crecimiento de las películas de CdS se mantuvieron constantes.

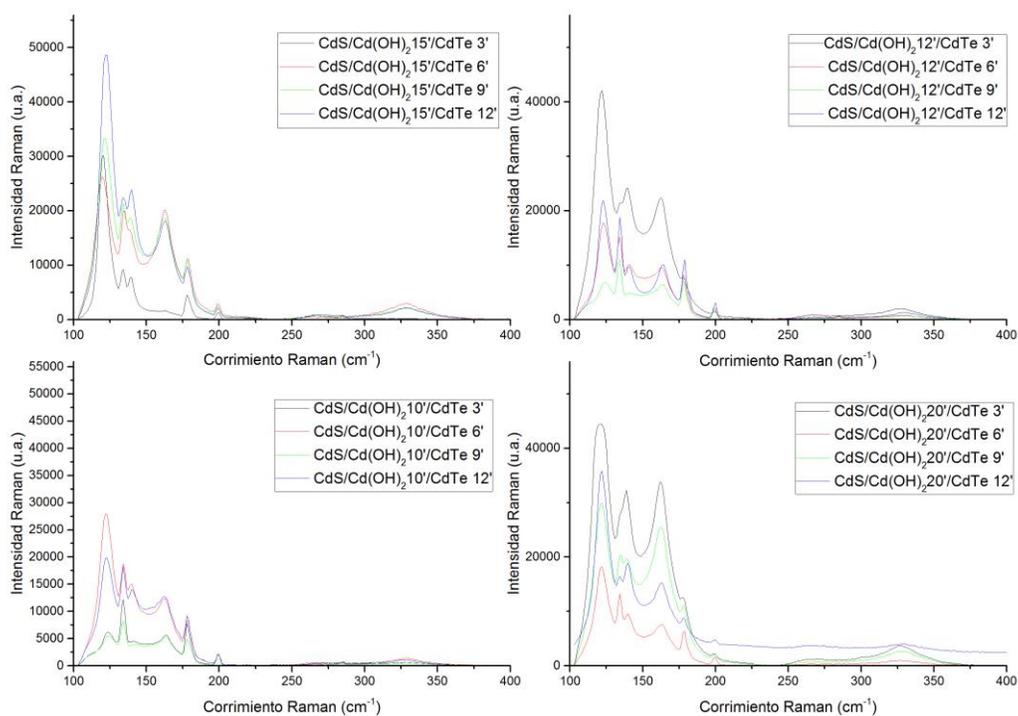


Figura 5. 10. Espectros de corrimiento Raman de 16 películas delgadas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por sustitución isovalente por baño químico.

## 5.2.4 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

La figura 5.11 muestra la gráfica de  $(\alpha hv)^2$  vs  $hv$ , mediante la cual se calculó el valor de la banda prohibida para la heteroestructura CdS/CdTe. Se puede observar la presencia de más de un borde de absorción en la estimación del ancho de banda prohibida, lo cual se debe a la presencia de más de un material, es decir, esto es debido a la formación de la heteroestructura CdS/CdTe.

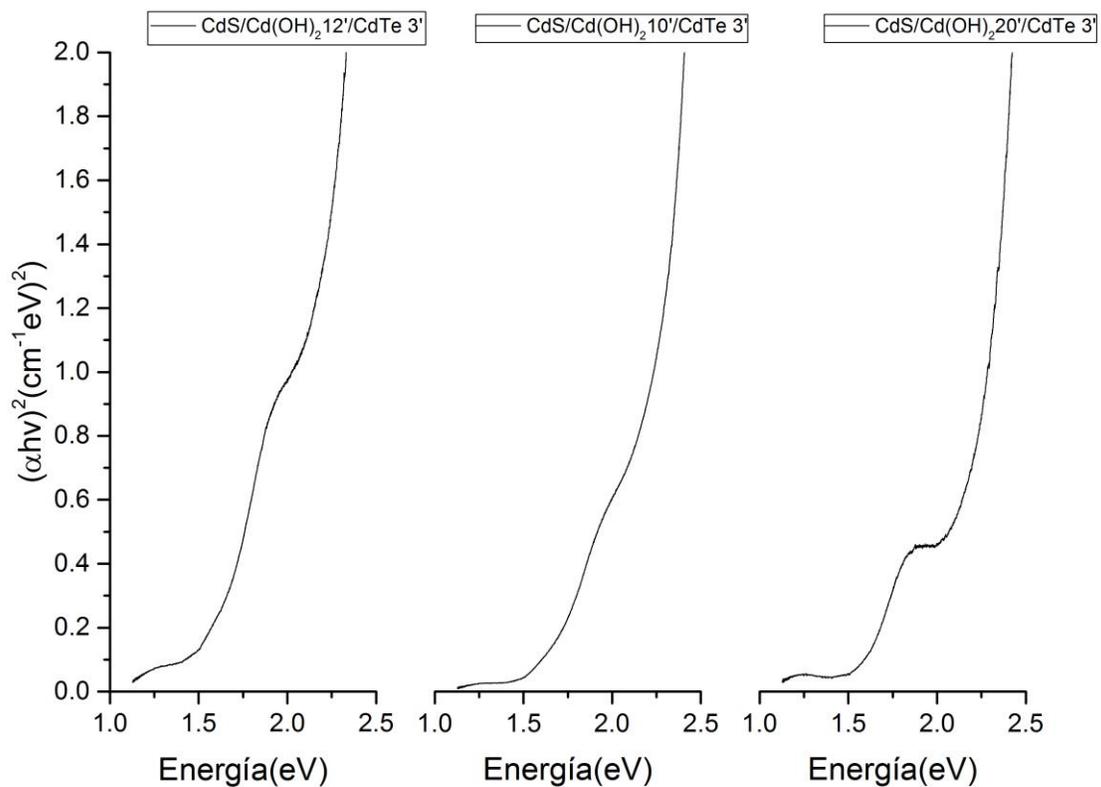


Figura 5. 11. Graficas de Tauc para el cálculo de banda prohibida correspondiente a las heteroestructuras CdS/CdTe obtenidas por baño químico a diferentes tiempos de crecimiento.

En la figura 5.12 se presentan las gráficas de Tauc realizadas para los cálculos de la banda prohibida correspondientes a las diferentes heteroestructuras CdS/CdTe, en las cuales se varió el tiempo de crecimiento de la película de Cd(OH)<sub>2</sub> y el tiempo de crecimiento del CdTe. Se puede observar que de manera general para un tiempo de exposición de 12 minutos en la solución de se obtiene una película de CdTe con una banda prohibida de entre 1.45-1.50 eV, lo cual coincide con el valor reportado para el CdTe a temperatura ambiente (Sastré, 2009).

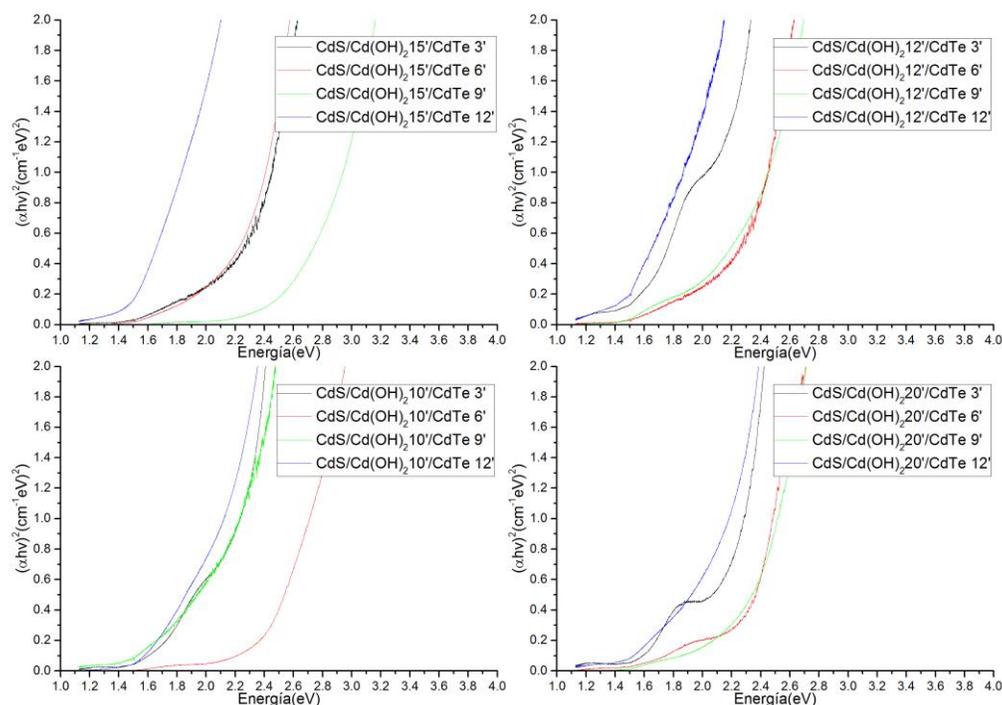


Figura 5. 12. Estimación de ancho de banda prohibido de las películas de telururo de cadmio sobre sulfuro de cadmio depositadas por baño químico bajo diferentes condiciones de crecimiento.

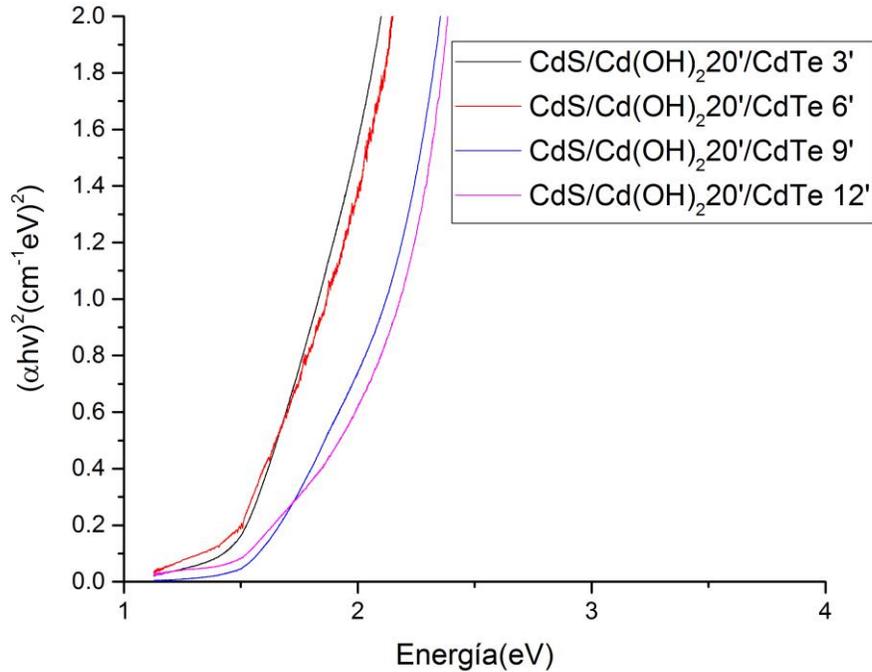


Figura 5. 13. Estimación de ancho de banda prohibida de las películas delgadas de CdTe obtenidas a partir de una película de Cd(OH)<sub>2</sub> depositada por 20 minutos. El tiempo de exposición de las películas de Cd(OH)<sub>2</sub> en la solución de Te fue de 3, 6, 9 y 12 minutos.

En la 5.13 se presentan los cálculos de la banda prohibida para las películas de CdTe obtenidas a partir de una película de Cd(OH)<sub>2</sub> a un tiempo de crecimiento fijo de 20 minutos y donde se varió el tiempo de exposición con la solución de Te. Se puede observar que para un tiempo de exposición al Te de 3 y 6 minutos las películas tienen una banda prohibida de 1.5 eV, lo que verifica la formación del CdTe ya que dicho compuesto tiene una banda prohibida de 1.45-1.50 eV (Sastré, 2009).

## 6 CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) por la técnica de baño químico empleando acetato de cadmio y tiourea como fuentes de cadmio y azufre, respectivamente. La caracterización estructural indicó que las películas de CdS obtenidas por baño químico tienen una estructura cúbica. La caracterización óptica reveló que las películas de CdS tienen una transmitancia de 50-60% en la región visible del espectro electromagnético y un valor de banda prohibida de 2.41 eV, lo que permite concluir que las películas de CdS obtenidas pueden emplearse en el procesamiento de celdas solares por técnicas químicas.

Se obtuvieron películas delgadas  $\text{Cd(OH)}_2$  por la técnica de baño químico sobre películas delgadas de sulfuro de cadmio, para de esta forma obtener la heteroestructura  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Cd(OH)}_2$ . La caracterización estructural indicó que las películas de  $\text{Cd(OH)}_2$  tienen una fase cúbica. La caracterización óptica reveló que las películas de  $\text{Cd(OH)}_2$  tienen una transmitancia del 50% y tienen un valor de banda prohibida de 3.2 eV.

Se obtuvieron películas delgadas de CdTe a partir de la exposición de sustratos de  $\text{Cd(OH)}_2$  en una solución de Te. La exposición de las películas de  $\text{Cd(OH)}_2$  con la solución de Te fue de 3, 6 y 9 minutos. La caracterización estructural indicó que las películas de CdTe tienen una fase cristalina y no presentan mezclas de fases con el  $\text{Cd(OH)}_2$ , indicando que la sustitución isovalente se realizó con al 100%. La caracterización óptica indicó que las películas de CdTe tienen una banda prohibida de 1.45-1.50 eV, el cual coincide con el reportado para el CdTe a temperatura ambiente.

Finalmente, se obtuvo la heteroestructura  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdTe}$  por medio de la técnica de baño químico, la cual se obtuvo en tres etapas; primeramente se obtuvieron películas de CdS sobre  $\text{SnO}_2\text{:F}$  (heteroestructura  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS}$ ), para posteriormente obtener películas de  $\text{Cd(OH)}_2$  sobre las películas de CdS (heteroestructura  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Cd(OH)}_2$ ) y finalmente la heteroestructura obtenida se colocó en una solución de Te para formar la heteroestructura  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdTe}$ . La caracterización estructural y óptica indican que la exposición entre las películas de  $\text{Cd(OH)}_2$  y la solución de Te debe ser de tres minutos, ya que para este tiempo se obtiene una película de CdTe sin mezcla de fases y con una banda prohibida de 1.50 eV.

Los resultados indican que las heteroestructuras  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdTe}$  obtenidas por baño químico pueden ser empleadas en el procesamiento de celdas solares por baño químico. Los resultados obtenidos indican que la heteroestructura  $\text{CdS/CdTe}$  obtenida en este trabajo puede ser usada en el procesamiento de celdas solares por baño químico, lo que es atractivo en el desarrollo de celdas solares de bajo costo.

## REFERENCIAS

Berger, L. I., (1996), *Semiconductor Materials*, CRC Press, pág. 206, ISBN 9780849389122.

Britt, J., Ferekides, C., (1993), Thinfilm CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *American Institute of Physics, Appl. Phys. Lett.* 62, pág. 2851.

Chu, T. L., Chu, S. S., Ferekides, C., Wu, C. Q., Britt, J., Wang, C., (1991), 13.4% Efficient Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells. *Journal of Applied Physics* 70, pág. 7608.

Compaan, A. D., Sites, J. R., Birkmire, R. W., Ferekides, C. S., Fahrenbruch, A. L., (1999), Critical issues and research needs for CdTe-based solar cells, *Electrochemical Society Symposium Proceedings*, págs. 241-251.

Cruz, L. R., Kazmerski, L. L., Moutinho, H. R., Hasoon, F., Dhere, R. G., Avillez, R., (1999), The influence of post-deposition treatment on the physical properties of CdTe films deposited by stacked elemental layer processing, *Thin Solid Films Volume 350, Issues 1–2*, págs. 44–48

Deivanayaki, S., Jayamurugan, P., Mariappan, R., Ponnuswamy, V., (2010), Optical and structural characterization of CdTe thin films by chemical bath deposition technique, *Department of Physics, Tamilnadu, India, Chalcogenide Letters*, Vol. 7, No. 3, págs. 159 – 163.

Fhtenakis, V., (2009), Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 13, Issue 9, págs. 2746–2750.

Henery, C. H., (1980), Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells, *J. Appl. Phys.* 51, pág. 4494.

Hernández-Contreras, G. Contreras Puente, J. Aguilar Hernández, A. Morales Acevedo, J. Vidal Larramendi, O. Vigil Galán, (2002), CdS and CdTe large thin films processed by radio frequency plasma magnetron sputtering, *Thin Solid Films Volume 403-404*, págs. 148-152.

- Hernández-Contreras, H., Ximello-Quebras, J. N., Mendoza-Pérez, R., Contreras-Puente, G., Aguilar-Hernández, J., Vigil-Galán, O., Cruz-Gandarill, F., (2000), 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Alaska, USA, September 3–5, 2000, Proceeding IEEE-PSC 28, pág. 700.
- Hodes, G., (2003), Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc., USA, págs. 37-45.
- Islam, M. A., Huda, Q., Hossain, M. S., Aliyu, M. M., Karim, M. R., Sopian, K., Amin, N., (2013), High quality 1 mm thick CdTe absorber layers grown by magnetron sputtering for solar cell application, Current Applied Physics, Volume 13, Supplement 2, págs. 115–121.
- Li, B., Liu, J., Xu, G., Lu, R., Feng, L., Wu, J., (2012), Development of pulsed laser deposition for CdS/CdTe thin film solar cells, Appl. Phys. Lett. 101, pág. 153903.
- Li, G. M., Zingaro, R. A., (1998), Reaction of diisobutylaluminium hydride with selenium and tellurium: new reagents for the synthesis of seleno- and telluro-amides, J. Chem. Soc., Perkin Trans., volumen 1, págs. 647-650.
- Li, G. M., Zingaro, R. A., Segi, M., Reibenspies, J. H., Nakajima, T., (1997), Synthesis and Structure of Telluroamides and Selenoamides. The First Crystallographic Study of Telluroamides, Organometallics, volumen 16 (4), págs. 756–762.
- Lisco, F., Kaminski, P. M., Abbas, A., Bass, K., Bowers, J. W., Claudio, G., Losurdo, M., Walls, J. M., (2015) The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering, Thin Solid Films, Volumen 582, págs. 323–327.
- McCandless, B. E., Sites, J. R., (2003) Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd, England, págs. 617-631.
- Mendoza, R., (2007), Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico, Instituto Politécnico Nacional, México D.F.
- Nair, M. T. S., Nair, P. K., Pathirana, H. M., zingaro, R. A., Meyers, E. A., (1993), CdSe Thin Films: Chemical Deposition Using N,N-Dimethylselenourea and Ion Exchange

Reactions to Modify Electrical Conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, volume 140, issue 10, págs. 2987-2994.

Pehnt, M., Schulz, D. L., Curtis, C. J., Jones, K. M., (1995), Nanoparticle precursor route to low-temperature spray deposition of CdTe thin films, *Appl. Phys. Lett.* 67, pág. 2176.

Plotnikov, V., Liu, X., Paudel, N., Kwon, D., Wieland, K. A., Compaan, A. D., (2011), Thin-film CdTe cells: Reducing the CdTe, *Thin Solid Films* 519, pág. 7134–7137.

Rajeshwar, K., (1992), Electrosynthesized thin films of group II–VI compound semiconductors, alloys and superstructures, *Advanced Materials*, Volume 4, Issue 1, págs. 23-29.

Santos-Cruz, J., Mayén-Hernández, S. A., Coronel-Hernández, J. J., de Moure-Flores, F. J., (2013), Obtención de sulfuros metálicos semiconductores por la técnica de baño químico, *Ciencia@UAQ, Química en Materiales*, Año 6. Núm. 2, págs. 7-14.

Sastré-Hernández, J., (2009), Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en Celdas Solares, *Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional*, págs. 9-13.

Schreder, B., Schmidt, T., Ptatschek, V., Winkler, U., Materny, A., Umbach, E., Lerch, M., Muller, G., Kiefer, W., Spanhel, L., (2000), CdTe/CdS Clusters with “Core–Shell” Structure in Colloids and Films: The Path of Formation and Thermal Breakup, *J. Phys. Chem. B*, 104 (8), págs. 1677–1685.

Sotelo-Lerma, M., Zingaro, R. A., Castillo, S. J., (2000), Preparation of CdTe coatings using the chemical deposition method, *Adv. Organomet. Mech.*, vol. 623, págs. 81–86.

Tufiño, M., Contreras, G., Albor, M. L., González, M. A., Compaan, A. D., (1998), Celdas solares de heterounión de CdS/CdTe. Parte I. Celdas solares procesadas por la técnica GREG, *Rev. Mex. Fis.*, vol. 44(6), págs. 589.

Uda, H., Ikegami, S., Sonomura, H., (1994), Te- contact on evaporated CdTe film for a CdS/CdTe solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells* Volume 35, págs. 293-298.

V. B. Patil, D. S. Sutrave, G. S. Shahane, L. P. Deshmukh, (2001), Cadmium telluride thin films: growth from solution and characteristics, *Thin Solid Films*, 401, págs. 35-38.

V. V. Plotnikov, DoHyoung Kwon, K. A. Wieland and A. D. Compaan, (2009), 10% Efficiency Solar Cells with 0.5  $\mu\text{m}$  of CdTe, 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.

Wang, J., Zhou, X., Lv, P., Yang, L., Ding, D., Niu, J., Liu, L., Li, X., Fu, W., Yang, H., (2016), Influences of the CdS nanoparticles grown strategies on CdTe nanorods array films: A comparison between successive ionic layer absorption and reaction and chemical bath deposition, *Electrochimica Acta*, Volume 202, págs. 32–38.

Wald, F.V. Applications of CdTe. A review. *Revue de Physique Appliquee*, 1977, 12 (2), págs. 277-290.