

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE GeS
POR PVD PARA APLICACIONES
FOTOVOLTAICAS”

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

CUAUHTÉMOC GUERRERO LEÓN

DIRIGIDO POR:

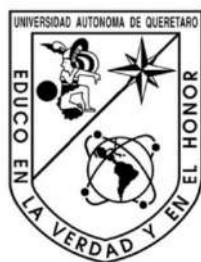
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ

CODIRIGIDO POR:

DRA. MOU PAL

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO SEPTIEMBRE 2020

MÉXICO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE GeS POR
PVD PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS”

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

CUAUHTÉMOC GUERRERO LEÓN

DIRIGIDO POR:

DR. JOSÉ SANTOS CRUZ

CO-DIRIGIDO POR:

DRA. MOU PAL

Dr. José Santos Cruz
Presidente

Firma

Dra. Mou Pal
Secretario

Firma

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Vocal

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Firma

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

Dedicatorias

Esta Tesis está dedicada a mis padres Antonio Guerrero Hernández y Ma. Carmen Estela León Yáñez por su siempre apoyo y esfuerzo, por los valores, fortaleza, virtudes y la constancia que me enseñaron a cumplir en todo momento. A mi hermano Antonio Guerrero León y hermanas Hatziri Key Guerrero León y Tzitzik Janik Guerrero León por su respaldo y soporte durante este tiempo y proceso.

A mis asesores Dr. José Santos y Dra. Mou Pal por la guía, apoyo y correcto asesoramiento durante el proyecto. Al Dr. Francisco de Moure por la orientación, tutoría y acompañamiento durante la maestría. Dra. Sandra Mayén por sus consejos y observaciones.

A mis compañeros Nicolas Vázquez, Bruno Flores, Demetrio Quiroz, Maylú Romero, Jorge Cruz y Rafael Olvera por su ayuda y orientación los procedimientos, equipo e interpretación de resultados.

Agradecimientos

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada durante el tiempo de realización de este posgrado, así como también a la Universidad Autónoma de Querétaro por el apoyo mediante el proyecto SENER-UAQ (FOFI), en las inscripciones de los semestres y en el equipo, reactivos, material, herramientas e instalaciones proporcionadas para el desarrollo del tema de tesis.

Índice

Dedicatorias	i
Agradecimientos	i
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas.....	xii
Resumen	1
Abstract.....	2
1. Introducción	3
1.2 Justificación	6
2. Antecedentes	8
3. Fundamentación teórica	13
3.1 Energía y tipos de energía.....	13
3.2 Fotón y conversión a electricidad	13
3.3 Módulo solar fotovoltaico y semiconductores	15
3.3.1 Semiconductor tipo p.....	16
3.3.2 Semiconductor tipo n.....	17
3.3.3 Unión p-n.....	18
3.4 Sulfuro de germanio (GeS).....	19
3.5 Técnica de depósito PVD	21
3.6 Teoría de bandas.....	23
3.7 Técnicas de Caracterización	25
3.7.1 Espectroscopia Raman	25
3.7.2 Espectroscopia UV VIS	26
3.7.3 Efecto Hall	30

3.7.4 Difracción de rayos X	32
3.7.5 Simulador solar	33
3.7.5.1 Densidad de corriente-voltaje.....	34
3.7.5.2 Factor de llenado	37
3.7.5.3 Eficiencia de conversión.....	37
4. Hipótesis	38
5. Objetivos	39
5.1 Objetivo general.....	39
5.2 Objetivos específicos.....	39
6. Metodología	40
6.1 Materiales	40
6.2 Métodos.....	40
6.2.1 Preparación de sustratos de vidrio Corning para el depósito de las películas de GeS	40
6.2.2 Depósito de película delgada GeS sobre el sustrato.....	41
6.2.3 Tratamiento térmico de las películas de GeS en diferentes atmósferas	43
6.2.4 Generación de la heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag	44
6.2.5 Preparación del sustrato FTO	44
6.2.6 Depósito de películas de CdS por baño químico.....	44
6.2.7 Depósito de película de GeS por PVD	46
6.2.8 Tratamiento térmico con la estructura FTO / CdS / GeS	46
6.2.9 Depósito de contactos de plata	46
6.2.10 Tratamiento térmico de la heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag	47
7. Resultados y discusión	48

7.1 Depósitos de películas de sulfuro de germanio	48
7.1.1 Caracterización por perfilometría	49
7.1.2 Caracterización estructural.....	50
7.1.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman.....	50
7.1.2.2 Caracterización por difracción de rayos X.....	54
7.1.3 Espectroscopia UV-Vis.....	55
7.2 Tratamiento térmico de los primeros depósitos de GeS	58
7.2.1 Tratamiento térmico a 400 °C.....	58
7.2.1.1 Caracterización Raman de las películas de GeS con tratamiento término	60
7.2.1.2 Caracterización UV-Vis de las películas de GeS con tratamiento término 400 °C.....	62
7.2.2 Tratamiento térmico a 200 y 300 °C	63
7.2.2.1 Caracterización mediante espectroscopia Raman	64
7.2.2.2 Caracterización difracción de rayos X.....	65
7.2.2.3 Caracterización espectroscopia UV-Vis.....	65
7.3 Depósitos de películas de GeS con reducción de altura y corriente aplicada	68
7.3.1 Caracterización por perfilometría	71
7.3.2 Caracterización mediante espectroscopia Raman	71
7.3.3 Caracterización de espectroscopia UV-Vis	72
7.4 Depósitos de GeS con variación de máxima corriente	74
7.4.1 Caracterización por perfilometría	76
7.4.2 Caracterización por espectroscopia Raman.....	77
7.4.3 Caracterización mediante espectroscopia UV-Vis.....	81

7.5 Tratamientos térmicos de las películas con variación de corriente.....	86
7.5.1 Caracterización por perfilometría de los tratamientos térmicos.....	89
7.5.2 Caracterización por espectroscopia Raman.....	89
7.5.3 Caracterización por difracción de rayos X.....	93
7.5.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	94
7.5.5 Caracterización por espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	96
7.5.6 Caracterización por espectroscopia UV-Vis	97
7.5.7 Caracterización efecto Hall.....	101
7.6 Desarrollo de la heteroestructura FTO / CdS / GeS / Ag.....	103
7.6.1 Depósito de películas de CdS en sustratos de FTO.....	103
7.6.2 Desarrollo de la heteroestructura FTO / CdS / GeS / Ag.....	108
7.6.3. Caracterización del dispositivo en simulador solar.....	111
8. Conclusiones	116
9. Referencias.....	117

Índice de Figuras

Figura 1.1. Irradiación solar en el mundo.....	3
Figura 1.2. Evolución de las celdas solares de acuerdo a su tipo de tecnología	5
Figura 3.1. Representación esquemática de un módulo solar fotovoltaico	15
Figura 3.2. Ilustración donde se aprecia el hueco de un semiconductor del silicio tipo p.....	17
Figura 3.3. En el esquema se observa el electrón libre del semiconductor tipo n..	17
Figura 3.4. Muestra la actividad de la unión p-n	19
Figura 3.5. Estructura de diamante	20
Figura 3.6. Imagen de la estructura en estado sólido del GeS	21
Figura 3.7. Diagrama de los componentes y tipos de depósito físico de vapor (PVD)	22
Figura 3.8. Formación de bandas de conducción en el magnesio	23
Figura 3.9. Diagramas de bandas de energía para un conductor, un semiconductor y un aislante.....	24
Figura 3.10. Diagrama de los procesos Rayleigh y dispersión Raman.....	25
Figura 3.11. Parte del espectro Raman del tetracloruro de carbono.....	26
Figura 3.12. Posibles transiciones electrónicas que la luz podría causar	27
Figura 3.13. La imagen del proceso general utilizado por el espectrómetro de UV-Vis.....	28
Figura 3.14. Diagrama del espectro UV-Vis de una sustancia.....	29
Figura 3.15. Desarrollo del experimento del efecto Hall	31
Figura 3.16. Ejemplificación de la ley de Bragg de los rayos X incididos sobre un cristal	33
Figura 3.17. Simulador solar, prueba el desempeño de una celda de kesterita basada en sulfoselenuro de cobre y estaño	34
Figura 3.18. a) Efecto de la resistencia en serie, b) efecto de la resistencia en paralelo de la característica J-V de una celda solar.....	36

Figura 3.19. a) Ilustración de celda solar ideal conectada a una resistividad R. b) Punto de operación de sistema simple en la intersección de las curvas I-V de la celda solar y R	37
Figura 7.1. Depósitos de GeS sobre sustrato a) vidrio y depósitos en zonas centrales, b) depósito en varios sustratos.....	48
Figura 7.2. Grafica de presión vs corriente aplicada en cada cantidad de material.	49
Figura 7.3 Grafica de espesores promedio vs cantidad de material con corriente constante máxima a 120 Amperes durante 6 minutos.	50
Figura 7.4. Espectros Raman de los polvos de GeS.	51
Figura 7.5. Espectros Raman de a) vidrio Corning y b) película con espesor 57 nm.	52
Figura 7.6. Espectro de la película de GeS obtenida con espesor de 162 nm.	53
Figura 7.7. Espectros con espesor promedio de 163.5 nm de GeS, a) a detalle y b) general, de acuerdo a la posición en el porta sustratos durante el depósito.	54
Figura 7.8. Difractogramas de GeS amorfo a) la literatura (Almeida & Xu, 2018), y películas b) 57 nm, c) 162 nm y d) 160 nm, esta última similar al reportado por Cho	55
Figura 7.9. Grafica de transmitancia de las películas depositadas obtenidas con diferente espesor.	56
Figura 7.10. Gráficas correspondientes al ancho de banda prohibido a) directo y b) indirecto de la película de GeS obtenido con espesor de 160 nm	57
Figura 7.11. Horno tubular Thermo Scientific utilizado para los tratamientos térmicos a diferentes atmósferas.	58
Figura 7.12. Tratamiento térmico de película 105-1 y 105-3 mg a 400 °C	59
Figura 7.13. a) Entrada y salida de nitrógeno en el horno tubular y b) condensación de GeS al final del tubo de cuarzo.	59
Figura 7.14. Imágenes del microscopio óptico del equipo Raman con 200x aumentos de las películas a) D1-31-12 (Salida del flujo de nitrógeno) y b) D1-33-12 (Entrada del flujo de nitrógeno).	60

Figura 7.15. Espectros Raman de las películas con tratamiento térmico a 400 °C, película D1-31-12 a) antes y b) después de tratamiento térmico y la película D1-33-12 c) antes y d) después de tratamiento térmico	61
Figura 7.16. Comparación de los espectros de transmitancia para las películas antes y después del tratamiento a 400 °C.	63
Figura 7.17. Fragmento de la película D1-11-12 sometido a tratamiento térmico A 200 y 300 °C.	63
Figura 7.18. Tratamiento térmico de fragmentos de a) película sin tratamiento térmico D1-32-12, tratamiento térmico de la película a b) 200 °C y c) 300 °C en atmósfera inerte.	64
Figura 7.19. Difractogramas para las películas D1-32-12 a a) 200 °C y b) 300 °C.	65
Figura 7.20. Espectros de transmitancia antes (rojo) y después (negro) de tratamiento térmico de la película D1-32-12 a 200 °C.	66
Figura 7.21. Espectros de transmitancia sin (rojo) y con (negro) de tratamiento térmico respectivamente de la película D1-32-12 a 300 °C.	67
Figura 7.22. Resultado de la estimación de los anchos de banda a) directo y b) indirecto para el tratamiento térmico de 300 °C.	68
Figura 7.23. a) primera evaporación y b) con el segunda evaporación.	69
Figura 7.24. Esquema de los proceso de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas del crecimiento de capas	70
Figura 7.25. Espectros Raman con parámetros altura de depósito y corriente aplicada a las películas a) D2-11-6 y b) D2-12-6.	72
Figura 7.26. Espectros de a) absorbancia y b) transmitancia de las películas reduciendo parámetros de altura y corriente aplicada para el depósito.	72
Figura 7.27. Anchos de banda prohibido calculado por el método de bandas parabólicas de Tauc a) directo y b) indirecto.	73
Figura 7.28. Grafica de presión vs corriente con variación de corriente máxima aplicada para cada depósito.	75
Figura 7.29. Espectros de las películas a) D3 y D6 con corriente a 80 Amperes y b) las posición en el porta sustratos del depósito D6.	78

Figura 7.30. Espectros de las películas a) D5 y D7 con corriente a 120 Amperes y b) las posición en el porta sustratos del depósito D7.....	79
Figura 7.31. Espectros de las películas a) D4 y D8 con corriente a 100 Amperes y b) las posición en el porta sustratos del depósito D8.....	80
Figura 7.32. Espectros del depósito D3: a) absorbancia y b) transmitancia y depósitos D6 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 80 A.	82
Figura 7.33. Espectros del depósito D5: a) absorbancia y b) transmitancia y depósitos D7 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 120 A.	83
Figura 7.34. Espectros del depósito D4: a) absorbancia y b) transmitancia y depósito D8 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 100 A.....	84
Figura 7.35. Espectros de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con mayor espesor de cada depósito.	85
Figura 7.36. a) crisol con 100 mg de azufre y b) posición de cambio de fase y sublimación del azufre.	87
Figura 7.37 a) película D2-11-6 para tratamiento térmico a 400 °C y b) la comparación después y antes de tratamiento térmico.....	88
Figura 7.38. Películas después de tratamiento térmico siendo a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C y d) 350 °C.	88
Figura 7.39. Espectros Raman de tratamientos térmicos de a) antes y b) después de 200 °C y c) antes y d) después de 250 °C.	90
Figura 7.40. Espectro Raman de la película D3-12-6 a) antes y b) después de tratamiento térmico a 300 °C en atmosfera de azufre.....	91
Figura 7.41. Espectros Raman a) de la película antes de tratamiento térmico y b) después de tratamiento térmico a 350 °C.	92
Figura 7.42. Difractogramas de películas tratadas con varias temperaturas.	93
Figura 7.43. Dislocaciones vs tamaño de cristal de tratamiento térmico a 350 °C.	94
Figura 7.44. Micrografía SEM 20,000x aumentos de las películas tratadas térmicamente a) 250 °C, b) 300 °C y c) 350 °C.....	95
Figura 7.45. Espectro EDS de la película D3-12-6 S HT 350 tratada térmicamente a 350 °C.....	96

Figura 7.46. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 200 °C.	98
Figura 7.47. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 250 °C.	99
Figura 7.48. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 300 °C.	100
Figura 7.49. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 350 °C.	100
Figura 7.50. A) Reactor para el depósito de sulfuro de cadmio (CdS) sobre los sustratos de vidrio FTO y b) temperatura de depósito.	104
Figura 7.51. Películas depositadas de CdS sobre sustratos de vidrio con FTO. .	104
Figura 7.52. Películas de CdS después de la limpieza con la solución de ácido clorhídrico y agua desionizada.	105
Figura 7.53. Espectro Raman para la película de CdS de acuerdo a los parámetros de la Tabla 6.5 descrita en la metodología.	106
Figura 7.54. Espectros de transmitancia de películas de CdS sobre FTO.	106
Figura 7.55. Películas de CdS sobre sustratos de vidrio y FTO.	108
Figura 7.56.a) películas de CdS preparadas para el depósito de GeS y b) películas ya depositadas de GeS.	109
Figura 7.57. Estructuras de FTO / CdS / GeS en el horno tubular.	109
Figura 7.58. A) Limpieza de las heteroestructuras en acetona y b) depósito de los contactos de plata y la mascarilla utilizada de 2 mm de diámetro.	110
Figura 7.59. Caracterización mediante simulador solar de los dispositivos desarrollados.	111
Figura 7.60. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje para la celda 11-16, sin tratamiento térmico.	112
Figura 7.61. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje del dispositivo FTO / CdS / GeS/Ag 13 y 34, tratamiento térmico de 150 °C por a) 20 minutos y b) 10 minutos.	114

Figura 7.62. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje del dispositivo FTO / CdS / GeS/Ag 21, tratamiento térmico de 150 °C por 15 minutos.114

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de Tablas

Tabla 6.1. Parámetros I para el depósito de las películas delgadas de GeS.....	41
Tabla 6.2. Parámetros II para el depósito de películas delgadas de GeS.	42
Tabla 6.3. Parámetros III para el depósito de películas delgadas de GeS.	42
Tabla 6.4. Parámetros para el tratamiento térmico.	43
Tabla 6.5. Reactivos para las películas de CdS.....	45
Tabla 6.6. Condiciones de tratamiento térmico de la estructura FTO/CdS/GeS....	46
Tabla 6.7. Condiciones de depósito de contactos de plata.....	47
Tabla 6.8. Condiciones del tratamiento térmico a todo el dispositivo.....	47
Tabla 7.1 Nomenclatura para la identificación de muestras.	48
Tabla 7.2. Anchos de banda prohibida en las películas de GeS.....	57
Tabla 7.3. Anchos de banda prohibida estimados para los tratamientos térmicos de 200 y 300 °C.....	68
Tabla 7.4. Nomenclatura para la identificación de muestras.	70
Tabla 7.5. Espesores promedio de películas con parámetros de la Tabla 6.2 especificada en la metodología.....	71
Tabla 7.6. Ancho de banda prohibido para las películas D2.....	74
Tabla 7.7. Descripción de nomenclatura con variación de corriente máxima aplicada.	74
Tabla 7.8. Espesores promedio de los depósitos en las películas D3 y D4.....	76
Tabla 7.9. Resultados de espesores promedio de las películas con variación de corriente.....	77
Tabla 7.10. Anchos de banda prohibido de los depósitos con variación de corriente.	86
Tabla 7.11. Identificación de tratamiento térmico en atmósfera de azufre a diferente temperatura.....	87
Tabla 7.12. Espesores de las películas después del tratamiento.	89
Tabla 7.13. Composición elemental de las películas tratadas a diferente temperatura.....	97

Tabla 7.14. Ancho de banda estimado para las películas con tratamiento térmico.	101
Tabla 7.15. Datos promedio de la caracterización del efecto Hall.	102
Tabla 7.16. Espesores de las películas de CdS sobre FTO.	105
Tabla 7.17. Anchos de banda prohibido de las películas de CdS sobre FTO.	107
Tabla 7.18. Efecto Hall de las películas de CdS antes y después de tratamiento térmico.	107
Tabla 7.19. Tratamiento térmico de la heteroestructura.	110

Resumen

El presente trabajo de investigación se centró en el desarrollo de películas delgadas de GeS utilizando el método de depósito físico de vapor mediante la evaporación de polvo de GeS grado semiconductor. Posteriormente, las películas delgadas se caracterizaron mediante perfilometría, espectroscopias de UV-Visible y Raman, difracción de rayos X y finalmente se realizaron mediciones eléctricas. Las películas fueron sometidas a tratamiento térmico durante 20 minutos bajo dos condiciones diferentes: la primera variando la temperatura en el intervalo de 200 a 400 °C en pasos de 50 °C y la segunda en atmósfera de nitrógeno-azufre. Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia Raman revelaron que las películas depositadas, así como las muestras con tratamiento térmico a temperatura más baja tenían una fase amorfa; sin embargo, a 350 °C, se observó un cambio significativo a una estructura ortorrómbica. Mediante espectroscopia UV-Vis, se calculó el ancho de banda prohibida 1.45 y 1.65 eV después del tratamiento térmico. Para la caracterización eléctrica se realizaron mediciones de efecto Hall, identificando la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico adecuados como 350 °C y 20 minutos. Finalmente, utilizando las mejores condiciones de depósito y parámetros de tratamiento térmico para las películas delgadas de GeS, se fabricó y caracterizó la heteroestructura, FTO/CdS/GeS/Ag mediante simulador solar, concluyendo que el material se puede utilizar como una capa tipo p para aplicaciones fotovoltaicas.

Palabras clave: Sulfuro de germanio, depósito físico de vapor, tratamiento térmico, heteroestructura

Abstract

The present research work is focused on the development of GeS thin films using physical vapor deposition method by evaporating semiconductor grade GeS powder. Subsequently, the thin films were characterized by profilometer, UV-Visible and Raman spectroscopies, X-ray diffraction and electrical measurements were finely carried out. The films were subjected to heat treatment for 20 minutes under two different conditions: the first varying the temperature the range of 200 to 400 °C at a step of 50 °C and the second in a nitrogen-sulfur atmosphere. The X ray diffraction and Raman spectroscopy results revealed that the as-deposited films as well as the samples with annealed at lower temperature had amorphous phase; however, at 350 °C, a significant change to orthorhombic structure was observed. By mean of UV-Vis spectroscopy, the band gap of 1.45 and 1,65 eV was calculated after annealing. For the electrical characterization, Hall effect measurements were carried out, identifying the suitable annealing temperature and time as 350 °C and 20 minutes. Finally, using the best deposition conditions and annealing parameters for the GeS thin films, the heterostructure, FTO/CdS/GeS/Ag was fabricated and characterized by solar simulator, concluding that the material can be used as a p-type layer for photovoltaic applications.

Keywords: Germanium sulfide, physical vapor deposition, heat treatment, heterostructure

1. Introducción

En estos últimos años se percibe a una mayor escala los efectos del calentamiento global y el cambio climático que ha ocurrido alrededor del mundo como sequías, derretimiento de los glaciares entre algunos otros siendo uno de los factores la contaminación generada por el consumo de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica. De acuerdo con la International Energy Agency (IEA) al 2017 en todo el mundo se consumía alrededor de 25,600 TWh de energía eléctrica, siendo el 65% generada por medio de combustibles fósiles. Para disminuir la dependencia que existe de esta forma convencional de generar energía eléctrica y mitigar los cambios climáticos y el calentamiento global se han propuesto el uso de energías alternativas como la hidroeléctrica, eólica, solar fotovoltaica, geotérmica, entre otras. Estas energías han generado un importante crecimiento en la última década pasando en el 2010 de un 16.5 % a un 24.7 % en el 2017 el porcentaje de generación, dentro de esto el aporte de la energía solar fotovoltaica ha contribuido en un 1.7% de acuerdo con datos de la misma agencia (International Energy Agency, 2017).

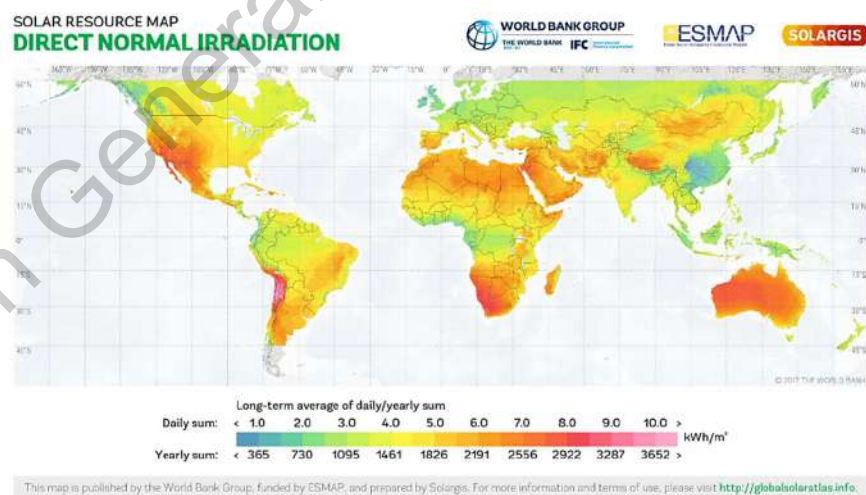


Figura 1.1. Irradiación solar en el mundo (Global Solar Atlas, 2017).

Existen zonas alrededor del mundo donde la irradiación solar es de mayor intensidad esto puede observarse en la Figura 1.1 donde se identifica en diversas

tonalidades la cantidad de irradiación en kWh/m². Es por esta razón que los dispositivos solares, en especial la energía solar fotovoltaica, ha tomado gran relevancia en esta última década observándose en la capacidad instalada de 402 Gigawatts en todo el mundo al 2017 y tan solo en ese mismo año tuvo un incremento de 98 Gigawatts de corriente directa instalándose en promedio 40,000 paneles solares cada hora en ese año (REN 21, 2018).

Se realizan diversas investigaciones en estos dispositivos fotovoltaicos con el propósito de incrementar su eficiencia como se puede observar en la Figura 1.2. Dentro de semiconductores ya conocidos con los que se elaboran estos dispositivos suelen ser de silicio, algunos polímeros, telururo de cadmio, algunas otras combinaciones de arsénico con galio y selenio con cobre o indio. La mayoría de estos compuestos ya cuentan con estudios previos, aunque algunos compuestos tienen inconvenientes como un elevado costo de adquisición, requieren procesos complejos para depositarse en forma de películas sobre sustratos o son altamente tóxicos como el caso del cadmio; por lo que es necesario buscar alternativas en otros compuestos semiconductores.

Un material que se ha utilizado en años recientes es el germanio (Ge), este elemento es de baja toxicidad y su costo de adquisición es menor, además de ser un elemento abundante en la tierra y de acuerdo a diversos autores, se ha documentado que al utilizar germanio como capa de dopaje o en unión con otros compuestos como CdS/CZTSSe/Mo ha ayudado en el intervalo de banda del absorbente y mejorando la alineación de bandas en la interfaz entre CdS / CZTSSe obteniendo una mejora en la eficiencia del dispositivo. Colocando capas dobles de Ge se logró una mejora en la eficiencia debido a la tensión residual reducida y calidad cristalina (L. Sun et al., 2019).

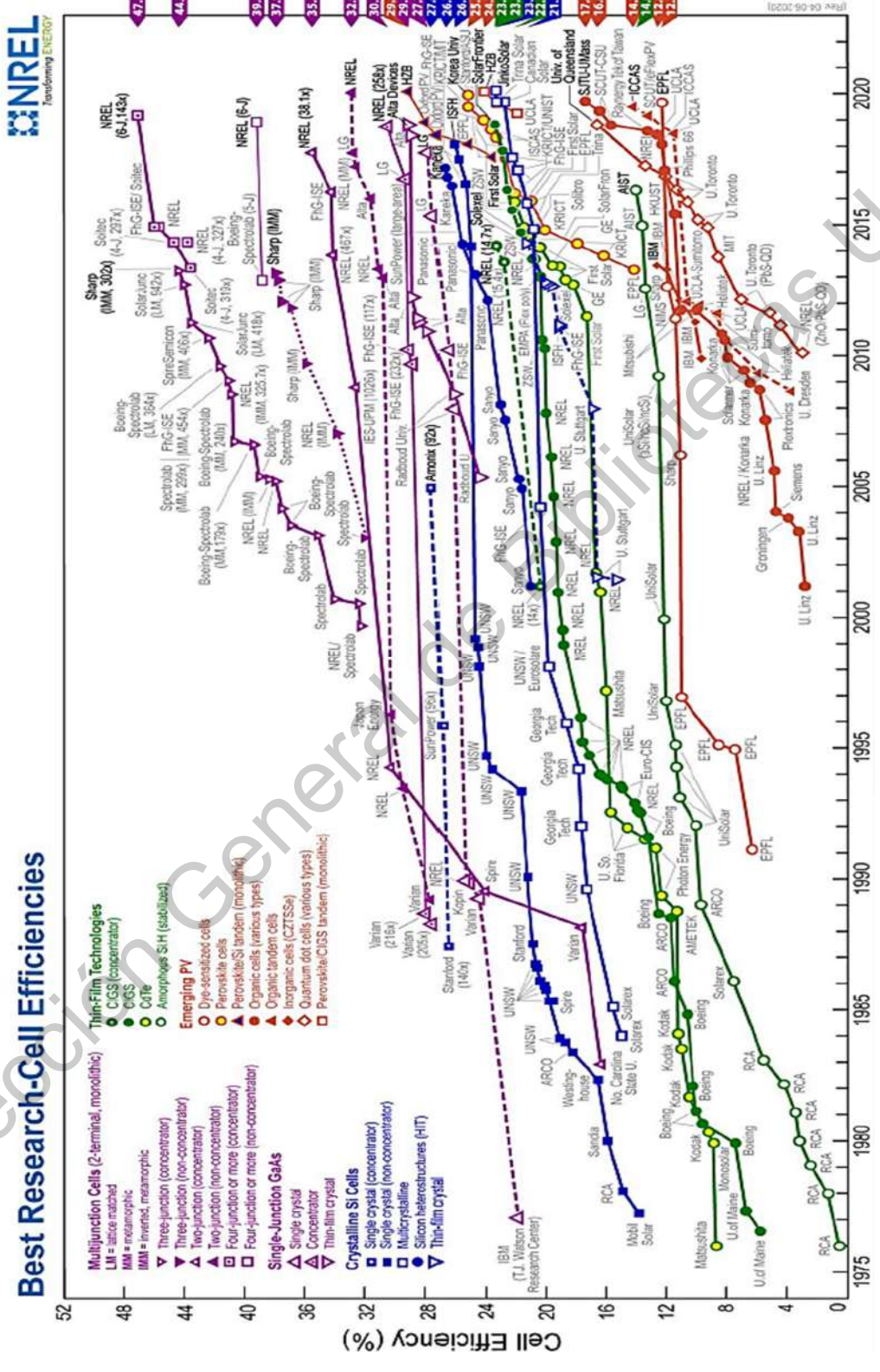


Figura 1.2. Evolución de las celdas solares de acuerdo a su tipo de tecnología (best-research-cell-efficiencies.20200406.pdf, s. f.).

En el caso del presente trabajo se enfoca en películas delgadas de sulfuro de germanio depositadas por la técnica física de depósito físico de vapor (PVD) (Courel et al., 2018; Musa et al., 2019) con el propósito de identificar las características con diferentes variaciones en los parámetros como corriente aplicada para la evaporación y la distancia entre fuente y el sustrato. Se utilizó el tratamiento térmico con variaciones de temperatura en un intervalo de 200 hasta 400 °C en dos diferentes atmósferas (nitrógeno y nitrógeno con azufre) identificando características reportadas por la literatura como una estructura ortorrómbica y un ancho de banda prohibida de 1.65 eV (Salvi et al., 2015; D. Tan et al., 2016).

Una vez identificando los parámetros con las mejores condiciones de las películas se desarrolló la heteroestructura de FTO/CdS/GeS/Ag prestando atención en la respuesta emitida (Noguchi et al., 1994).

1.2 Justificación

Debido al cambio climático es importante realizar la transición hacia métodos alternativos, es por ello que se requiere realizar investigación que aporte en incrementar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos buscando nuevos materiales y técnicas amigables y confiables.

Dentro de los diferentes compuestos semiconductores utilizados en las celdas solares, los resultados obtenidos al utilizar Germanio como material dopante o la sustitución de otros elementos ha incrementado su eficiencia, reduciendo los defectos y mejorado las características del cristal. Es por eso, que este trabajo se enfocará en el análisis del sulfuro de germanio (GeS) el cual no ha sido ampliamente estudiado. Se sabe que en las celdas fotovoltaicas en las cuales se ha adicionado germanio han presentado mejoras obteniendo un menor ancho de banda prohibida, parámetros eléctricos y ópticos.

Por ello, es importante conocer el aporte del compuesto GeS y determinar sus características ópticas, morfológicas y eléctricas. Por lo que en este trabajo se estudiaron películas delgadas de GeS obtenidas por PVD con diferentes variaciones

de distancia de la fuente al sustrato e intensidad de corriente, así como la influencia de los tratamientos térmicos con diferentes atmósferas.

Una vez determinada las mejores características de la película de sulfuro de germanio se implementó una metodología para obtener una heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag caracterizando sus propiedades como dispositivo fotovoltaico.

Dirección General de Bibliotecas UNO

2. Antecedentes

El efecto fotovoltaico se descubrió en el año de 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, quien observó que se llegaban a generar pequeñas cantidades de corriente al momento de iluminar un electrodo de AgCl-Pt de una solución electrolítica conductora. Posteriormente en 1873, W. Smith reporta la fotoconductividad en barras de selenio (Se) y un año más tarde en 1874, F. Braun descubre el efecto rectificador en sulfuros metálicos con contactos de punto metálico. En el año de 1876 J. W. Gibbs presentó el concepto de potencial químico. El voltaje de una celda solar fotovoltaica se encuentra relacionado con la diferencia en el potencial químico de los electrones y los huecos fotogenerados. Durante su trabajo de doctorado en 1879, E. Hall descubrió el efecto Hall utilizado para caracterizar el tipo de portador en un semiconductor y la concentración (Kirk, 2015). Posteriormente en 1883 Charles Fritts desarrolla la primera celda solar teniendo una eficiencia del 1%. Esta celda fue construida con Selenio (Se) y una pequeña capa delgada de Oro (Au). La aplicación de esta celda tuvo un uso en sensores de luz para la exposición de cámaras fotográficas, esto debido al alto costo de fabricación. El químico Alemán Clemens Winkler descubre el germanio en 1886 identificándolo con el nombre de la palabra latina Germania [Alemania], el elemento no se volvió económicamente significativo hasta después de 1945 por sus propiedades de semiconductor (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2018).

Para 1887, H. Hertz había descubierto el efecto fotoeléctrico en electrodos de metal expuestos a la luz ultravioleta (UV) (Kirk, 2015). El efecto fotoeléctrico es producido cuando las partículas de luz llamadas fotones, impactan con los electrones de un metal, arrancando sus átomos. Ese electrón que se ha liberado, produce una corriente eléctrica en su viaje hacia otro átomo (G. Gómez, 2017). El inventor norteamericano Russel Ohl quien en 1940 construye y patenta en 1946 la primera celda de Silicio (US Patent 2402662). Pero no sería hasta el año de 1954 cuando los Laboratorios Bells mientras realizaban experimentación con semiconductores se

percataron que al colocar impurezas en el Silicio generaba una sensibilidad a la luz (Green, 2005).

La primera generación de las celdas solares inicio en el año 1954 la compañía Bell Laboratories demostró la eficiencia de las celdas de silicón por lo cual en el año de 1955 registró el primer módulo diseñado para exteriores, este módulo entro en servicio experimental en Georgia generando 10 W de potencial con una eficiencia cercana al 2%. Aunque no tuvieron éxito para su comercialización en su uso terrestre, el módulo S-400 formado por un conjunto de 400 celdas individuales fue la primer celda comercial basada en silicón (Green, 2005). Y para junio de 1954 se reporta el uso de cristales de germanio utilizados en mediciones de efecto Seebeck entre 20 K y 375 K, de acuerdo con lo investigado se encontró que por arriba de 250 K se correlaciona con el efecto Hall esto siendo interpretado que el germanio es un semiconductor tipo p o n dependiendo de exceso de átomos de impurezas incorporados con el donador o aceptor (Geballe & Hull, 1954). Durante ese mismo año se trabaja con el efecto fotoeléctrico en placas de germanio y sulfuro de estaño indicando que los valores de la velocidad de recombinación en la superficie para el germanio haciéndole pasar un campo magnético con una cantidad de energía máxima (Moss, 1954). Tan solo un año después en 1955 Shimakazi y Wada documentan la presión de vapor del sulfuro de germanio, así como también los valores de entropía de sublimación y energía libre, encontrando valores de presión de disociación Ps_2 por encima de la reacción de 10^{-13} atmósfera a 415 °C indicando además la obtención de la estructura ortorrómbica obtenida por medio de rayo X (Shimazaki & Wada, 1955) indicada anteriormente por Zachariasen en 1932 (Pearson, 1958).

Para el año de 1962 realizan mediciones fotovoltaicas en cristales de sulfuro de cadmio mostrando una diferencia de potencial de 0.2 y 0.3 eV entre la superficie y valor en bulito debido a la absorción (en oscuridad) de oxígeno formando estados de aceptores cargados sobre la superficie siendo reversible la absorción reemplazando aire por un gas inerte como el nitrógeno e iluminando la muestra

(Richard, 1962). Se reporta en 1964 la comparación del crecimiento de películas de germanio y silicio por diferentes métodos como evaporación en alto vacío (las formas de evaporar el germanio fueron el calentamiento por haz de electrones, evaporación en tiras de tungsteno y bombardeando con electrones a una diferencia de potencial de 20 kV) y métodos químicos siendo las propiedades eléctricas dependientes de la impurezas y los efectos estructurales aunque la presencias de vacantes y dislocaciones pueden afectar de buena forma la conductividad de las películas de germanio (Newman, 1964). Ross y Bourgon realizan análisis térmicos en 1967, indicando la existencia de dos sulfuros de germanio (GeS y GeS_2) con puntos de fusión de $665\text{ }^\circ\text{C}$ y $840\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Así como también puntos de sublimación entre 375 y $400\text{ }^\circ\text{C}$. Indicando además un punto eutéctico para $\text{GeS} - \text{GeS}_2$ cercano a $590\text{ }^\circ\text{C}$, el cual ocurre cuando no se tienen condiciones de equilibrio. Para el caso de $\text{Ge} - \text{GeS}$ indican un punto eutéctico alrededor de los $652\text{ }^\circ\text{C}$. Puntos de ebullición de GeS a $750\text{ }^\circ\text{C}$ analizando el vapor sobre GeS a alta temperatura contienen gran cantidad de GeS_2 (Ross & Bourgon, 1968). Y no sería hasta el año de 1975 cuando de acuerdo con Siegfried Pohl se realizan trabajos para sintetizar haluros de sulfuro de germanio. Obteniendo un producto más claro y estable en aire. Es un compuesto difícil de cristalizar (presentando una estructura triclinica) y es atacado únicamente con agua caliente y disuelto con medio alcalino (Pohl, 1976).

En 1980 se realizan estudios de conducción eléctrica de tipo n en germanio y sulfuro de cadmio, se estudia la conducción con la incorporación de impurezas como son Sb, As para el Ge y elementos como Cl e In para el compuesto CdS. Se realizan en base a cálculo de la función de onda para dos partículas considerando efectos de correlación que puedan existir. Se comparan datos aproximados con los datos experimentales en un intervalo de concentración de impurezas, los datos indican una alta sensibilidad a la resistividad en relación a la concentración de impurezas (Ferrerira da Silva et al., 1980). Los autores Repinsky y Semyonova en 1981 documentan los procesos que ocurren en la superficie del germanio que interactúa con el vapor de azufre, indicando una probable adsorción de azufre y desorción de

GeS así como también la formación de películas de sulfuro en la superficie concluyendo que el desplazamiento del átomo de germanio superficial limita el crecimiento de las películas (Repinsky & Semyonova, 1981).

En 1983 en estudios de espectroscopía Raman realizados en cristales de GeS en un intervalo de temperaturas que van desde los 20 a 300 K. Las muestras se enfriaron con helio líquido y la longitud de onda utilizada en el láser fue de 752.5 nm con una potencia nominal de 100 mW identificando modos vibracionales a 300 K en 48, 112, 213, 238, 245 y 280 cm^{-1} observando una variación con las muestras a 20 K donde los modos vibracionales se presentaron en 51, 115, 133, 219, 245, 278, 290 cm^{-1} (Vorlíček et al., 1983).

Para el año de 1985 se estudian los cambios estructurales que ocurren cuando películas de plata y cobre se encuentran en contacto con algún calcogenuro amorfo enfocándose en los calcogenuros de trisulfuro de arsénico, triselenuro de arsénico, sulfuro de germanio y seleniuro de germanio. Las caracterizaciones de rayos X y espectroscopía Auger indican un cambio estructural en fase amorfa y una interdifusión de los calcogenuros y los átomos del metal. Para el GeS no fue tan extensa ya que el GeS sobrepuesto sobre películas de plata o cobre con una concentración del 10 % o del 50% en peso no se detectó penetración del metal en la superficie de GeS únicamente una difusión cerca del depósito del metal tampoco se detectó Ge o S en las capas superficiales al depositar GeS con plata o cobre (Fitzgerald & McHardy, 1985). En ese mismo año se estudian las propiedades electrónicas de cerámicos policristalinos de sulfuro de cadmio determinando la influencia de los límites de grano por primera vez a través del estudio de las características de voltaje corriente, concluyendo que los componentes de emisión de campo termoiónico de la corriente tienen gran importancia en las características de transporte de la corriente de una capa de sulfuro de cadmio cerámico (Saha & Das, 1985).

En el año de 1995 se publica un artículo de un estudio crítico de las propiedades termodinámicas de sulfuro de germanio y disulfuro de germanio en diferentes

estados (cristales y gas) identificado calores específico, diferentes entalpías y entropías cercanas a los puntos de fusión y de descomposición de los elementos (germanio + azufre) (O'Hare & Curtiss, 1995). Canon comenzó a producir en masa el módulo de celdas solares apiladas a-Si: H / a-SiGe: H / a-SiGe: H en 1996 con una eficiencia estabilizada de más del 8% utilizando el depósito químico por vapor de plasma por microondas (Método MW-PCVD) implementando el proceso roll to roll de alto rendimiento (Hamakawa, 2004).

Posteriormente en el año 2000 se reporta la primera síntesis de sulfuros de germanio hexagonal mesoestructurados utilizando tensoactivos e indicando que es posible sintetizar sulfuros de germanio mesoestructurado con bromuro de cetiltrimetilamonio. El comportamiento termoquímico de los compuestos mesoestructurados son diferentes y mediante difracción de rayos X se observa la formación de unidades tetraméricas de Ge_4S_{10} (Oberender & Fröba, 2000).

En 2016 se trabaja con partículas de germanio incrustadas en un óxido conductor identificando los parámetros óptimos del Ge creciendo por depósito químico de vapor a bajas presiones y diferentes tiempos de depósito identificando una presión de 5 Torr y 600 °C y un tiempo de 25 segundos presentaron mejor estructura (Mederos et al., 2016). Este mismo año se hacen pruebas con germanio en baterías de litio trabajando en la forma de la síntesis y nuevas estructuras de electrodos utilizadas para los ánodos de germanio con la finalidad del mejoramiento de los electrodos (Hu et al., 2016). Continuando con caracterizaciones en el 2017 de las propiedades físicas y electrónicas del GeSe para aplicaciones fotovoltaicas, se determinaron la movilidad y se calcula la longitud de difusión de portadores entre otros parámetros para este material (Liu et al., 2017).

Finalmente, en 2018 se incorpora Germanio a la estructura de kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ observando una reducción en la cantidad de defectos y una mejor absorbancia con concentraciones pobres de Ge adicionados al compuesto. Los cálculos arrojan una eficiencia teórica del orden del 15 al 18% (Courel et al., 2018).

3. Fundamentación teórica

3.1 Energía y tipos de energía

Energía: La palabra energía proviene del griego *energeia*, que significa actividad o fuerza. Por lo tanto, se define como “la capacidad de efectuar un trabajo”. La energía se dispone de diferentes formas. En mecánica, la energía se manifiesta como energía cinética y energía potencial; la energía cinética es una energía asociada con el movimiento y la potencial es una energía que adquiere un cuerpo cuando se lleva a una determinada posición en contra de una fuerza. Hay que tener en cuenta que aparte de estas dos formas mecánicas existen los siguientes tipos de energía: térmica, química, bioquímica metabólica, eléctrica, eólica, geotérmica, radiante, del mar, acústica, electromagnética y nuclear. La energía en la cual nos enfocamos es la energía solar o radiante, esta energía solar como su nombre lo indica proviene del sol y es la principal fuente de energía del planeta. Es la energía de la luz, esta energía está en relación con la energía electromagnética refiriéndose a la energía que se mueve a la velocidad de la luz en un patrón de ondas armónicas, se genera por campos electrostáticos, por campos magnéticos o por corrientes eléctricas y de acuerdo con Einstein, la luz es una corriente de partículas que hoy se conoce como fotones (Vega de Kuyper & Ramírez Morales, 2014).

3.2 Fotón y conversión a electricidad

Max Planck y Albert Einstein propusieron que la irradiancia está compuesta por partículas discretas, siendo hasta 1920 cuando la palabra fotón se convirtió en la palabra designada para la cantidad de luz. Esta palabra se deriva del griego *φῶτο* (foto) que significa luz y el sufijo “-on” indica que el fotón es una partícula elemental perteneciente a la misma clase que el protón, electrón y al neutrón. La energía E contenida en un fotón se expresa con la ecuación 1:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda en (m), h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J•s) y c es la velocidad de la luz en el vacío (2.998×10^8 m/s) (Reinders et al., 2017). Los fotones únicamente se diferencian entre sí por el valor de su longitud de onda, o de su frecuencia, definida como el cociente entre su velocidad (velocidad de la luz) y dicha longitud de onda (Montes et al., 2002).

Para la conversión de los fotones en energía eléctrica existe el efecto fotoeléctrico que es producido cuando los fotones impactan contra un material emitiendo electrones, este electrón que es liberado produce una corriente eléctrica (G. Gómez, 2017).

Existen diferentes efectos como el fotoconductor (fotoexterno) y el fotovoltaico. El primero modifica la conductividad eléctrica del material, es decir que el incremento en la conductividad eléctrica es proporcional a la intensidad de luz recibida causando un incremento en la corriente de un circuito externo. Este efecto no genera energía, pero se puede emplear en elementos sensores de luz. La conversión de energía solar en electricidad se realiza mediante el efecto fotovoltaico con el cual funcionan las celdas solares, las cuales generan corriente continua por medio de semiconductores (semiconductores con tipo de conductividad eléctrica diferente: tipo n donde los portadores mayoritarios son electrones y tipo p donde los portadores mayoritarios son huecos) cuando estos son iluminados por un haz de fotones cuya energía $\geq E_g$ (brecha de energía del semiconductor) (Montes et al., 2002). En la celda se crea una fuerza electromotriz en el material (la presencia de luz hace que se genere una fuerza electromotriz a través de la interface de dos materiales), esa fuerza electromotriz genera un paso de corriente proporcional al flujo luminoso que reciben. La ventaja de este proceso es que no requiere una tensión auxiliar, por eso es utilizado para la conversión directa de energía solar en energía eléctrica (Gobierno Vasco, 2000).

3.3 Módulo solar fotovoltaico y semiconductores

Son un conjunto de celdas solares interconectadas entre sí, consiste en enfocar la radiación solar en celdas pequeñas y de alta eficiencia. Las celdas generalmente están fabricadas de varias capas. En la Figura 3.1 se observan los componentes de un módulo solar fotovoltaico (PROMÉXICO et al., 2017).

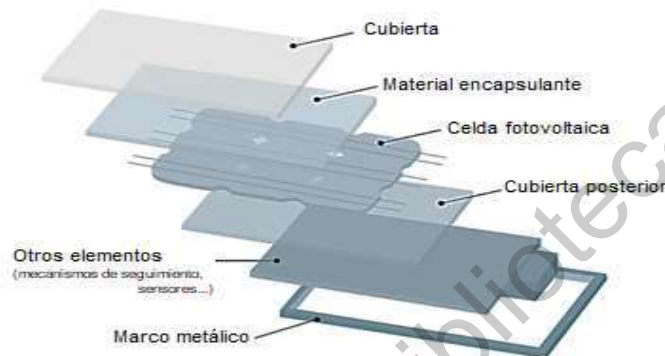


Figura 3.1. Representación esquemática de un módulo solar fotovoltaico (PROMÉXICO et al., 2017).

La celda solar es un dispositivo electrónico constituido por una unión p-n (homounión) o dos tipos de semiconductores (heterounión) que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. En este dispositivo ocurren los siguientes tres eventos: 1.- Existencia de una unión p-n. 2.- Incidencia de fotones con energías igual o mayor que la banda prohibida del semiconductor y 3.- Producción de portadores de carga libres (electrones y huecos), difusión y separación de los portadores a través del campo creado en la homounión o heterouniones y colección final de los portadores por los electrodos respectivos de la celda solar. Al incidir la luz sobre una celda solar genera un voltaje entre sus terminales y al mismo tiempo una corriente que circula por un circuito externo, produciendo un potencial $P = I * V$ (donde I = fotocorriente y V = voltaje). En la celda solar no hay elementos móviles, como mecanismos, turbinas, engranajes, etc., necesarios para la transformación como en los métodos convencionales (M. Poggi-Varaldo et al., 2009).

Los semiconductores son materiales con coeficientes de resistividad de valores intermedios entre conductores y los aislantes, estos materiales que en circunstancias normales no conducen la electricidad, pero que al aumentar la temperatura se vuelven conductores. Un material semiconductor hecho sólo de un único tipo de átomo, se denomina semiconductor intrínseco siendo los más empleados históricamente el Germanio (Ge) y el silicio (Si), siendo el Silicio el más usado por ser más abundante y puede trabajar a temperaturas mayores que el germanio (G. Gómez, 2017).

Cuando se aumenta la temperatura, los electrones ganan energía y algunos electrones pueden llegar a separarse del enlace ayudando a la conducción eléctrica. Por lo tanto, la resistividad de un semiconductor disminuye con la temperatura (aumentando su conductividad). A temperatura ambiente, algunos electrones de valencia absorben suficiente energía calorífica para librarse del enlace y moverse a través de la red cristalina convirtiéndose en electrones libres, cuando el electrón libre abandona el enlace se le da nombre de portadores, por lo tanto, la conducción eléctrica a través de un semiconductor es el resultado del movimiento de electrones (carga negativa) y de los huecos (cargas positivas) en direcciones opuestas al conectarse a un generador. Para mejorar las propiedades de los semiconductores se utiliza lo que se conoce como dopaje sometidos a un proceso de impurificación el cual consiste en introducir átomos de otros elementos con el fin de aumentar su conductividad. El semiconductor obtenido se le denomina semiconductor extrínseco, definiendo si será un semiconductor tipo p o n (G. Gómez, 2017).

3.3.1 Semiconductor tipo p

En el caso del silicio (Si) se emplean elementos trivalentes en la red (3 electrones de valencia) como el boro (B), indio (In) o galio (Ga) como impurificación. Como no se aportan los 4 electrones necesarios para establecer los 4 enlaces covalentes (para el caso del Si) en la red cristalina estos átomos presentarán un defecto de electrones (para formar los 4 enlaces covalentes), de esta manera, se forman

huecos que aceptan el paso de los que no pertenecen a la red cristalina. Así, al material tipo p también se le denomina donador de huecos (o aceptador de electrones) como se muestran en la Figura 3.2 (G. Gómez, 2017).

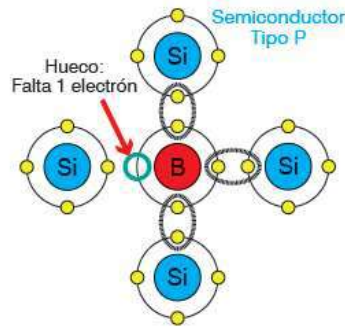


Figura 3.2. Ilustración donde se aprecia el hueco de un semiconductor del silicio tipo p (G. Gómez, 2017).

3.3.2 Semiconductor tipo n

Se emplean como impurezas elementos pentavalentes en la red de un semiconductor (con 5 electrones de valencia) como el fósforo (P), el arsénico (As) o el antimonio (Sb), en donde el donante aporta electrones en exceso los cuales al no encontrarse enlazados se moverán fácilmente por la red cristalina aumentando su conductividad. De este modo el material tipo n se denomina también donador de electrones como se observa en la Figura 3.3 (G. Gómez, 2017).

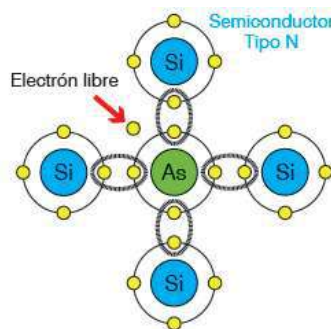


Figura 3.3. En la ilustración se observa el electrón libre del semiconductor tipo n (G. Gómez, 2017).

3.3.3 Unión p-n

La unión p-n es el elemento base de una celda solar. La formación de una unión p-n requiere la existencia de una región de conductividad tipo-p (huecos mayoritarios) y otra de conductividad n (electrones mayoritarios). Una unión p-n se obtiene “uniendo” semiconductores con conductividades tipo-p y tipo-n, si las regiones p y n son hechas del mismo material decimos que se ha formado una homounión y en el caso de que las regiones n y p sean de materiales distintos, decimos que se ha formado una heterounión. El rasgo más distintivo en una unión p-n para la transformación fotovoltaica es la existencia de un campo eléctrico, que es el responsable de separar las cargas libres creadas por la absorción de los fotones provenientes de la radiación incidente, esta radiación es absorbida por el semiconductor en dependencia del valor de su banda prohibida, creando pares de electrón-hueco fuera del equilibrio (M. Poggi-Varaldo et al., 2009).

En la región-p los huecos, fuera del equilibrio, creados por la absorción de la luz, no modificarán el número de huecos en equilibrio sustancialmente, sin embargo, en la misma región-p los electrones originarios por la radiación solar experimentarán un cambio en la concentración respecto a su concentración de equilibrio. Análogamente ocurre con los huecos fuera del equilibrio en la región-n, de manera que los portadores minoritarios (electrones en la región-p y huecos en la región-n) son los que gobiernan el mecanismo de conducción. Los pares electrón-hueco que se encuentran en la región del campo eléctrico de la unión p-n son separados por el campo eléctrico por la diferencia de cargas, contribuyendo a la generación de corriente. Los pares que no alcanzan la región de la unión p-n se recombinan y transforman su energía en calor (M. Poggi-Varaldo et al., 2009).

Entre ambas regiones se establece un campo eléctrico que evita el movimiento de electrones de una zona a otra. Al incidir la radiación solar sobre la celda fotovoltaica transfiere a los electrones de la zona n la suficiente energía como para saltar ese campo eléctrico llegando a la región p. Existirá así durante toda la vida de la unión, una carga positiva en región n a lo largo de la unión (porque faltan electrones) y una

carga negativa en la región p a lo largo de la unión (porque los huecos han desaparecido); el conjunto forma la un espacio llamado zona de agotamiento y existe un campo eléctrico entre la dos, de n hacia p (G. Gómez, 2017).

Este campo eléctrico hace la zona de agotamiento un diodo, que solo permite el flujo de portadores en una dirección (Figura 3.4): En ausencia de una fuente de corriente exterior y bajo la sola influencia del campo generado en la zona de agotamiento los electrones solo pueden moverse de la región p a la n, pero no en la dirección opuesta y por el contrario los huecos no pasan más que de n hacia p. En funcionamiento, cuando un fotón mueve un electrón de la matriz, creando un electrón libre y un hueco bajo un campo eléctrico cada uno va en dirección opuesta: los electrones se acumulan en la región n (polo negativo), los huecos se acumularán en la región dopada p (polo positivo) (G. Gómez, 2017).

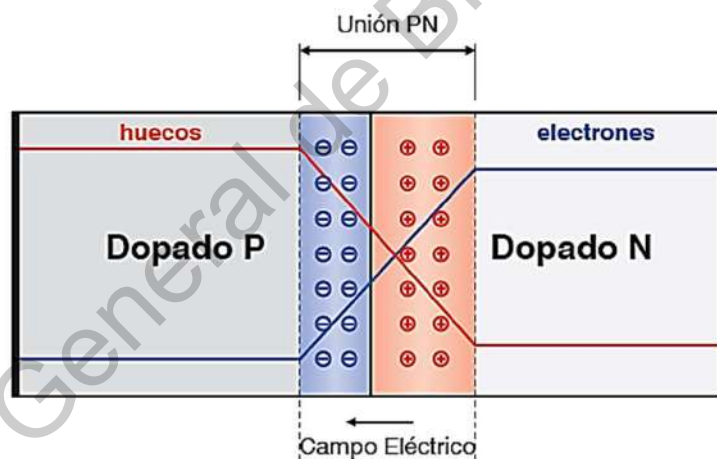


Figura 3.4. Muestra la actividad de la unión p-n (G. Gómez, 2017).

3.4 Sulfuro de germanio (GeS)

El germanio es un semimetal sólido, duro, cristalino, quebradizo brillante a temperaturas ordinarias. Presenta la misma estructura cristalina que el diamante, Figura 3.5, resistente a los ácidos y álcalis. En la tabla periódica se encuentra rodeado por el arsénico, estaño y galio con propiedades muy parecidas a las del germanio.

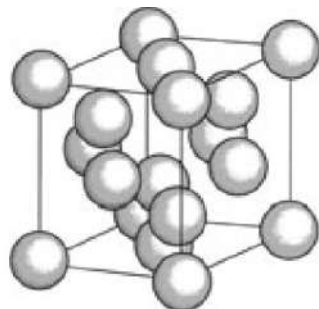


Figura 3.5. Estructura de diamante (Waseda et al., 2011).

El sulfuro de germanio (también conocido como Monosulfuro de Germanio, GeS) es un sólido cristalino usado como semiconductor tipo p y en aplicaciones de dispositivos ópticos. Su peso molecular es 104.71 g/mol (Balducci et al., 1991). Presenta una estructura ortorrómbica con valores de ancho de banda prohibida directa de 1.23 eV y 1.65 eV en forma de bulto, densidad de 3.95 g/cm³ y teniendo punto de sublimación por encima de los 400 °C. La estequiometría GeS₂ podría ser la primera ocurrencia natural para este compuesto, en la naturaleza se ha localizado en fumarolas y vientos volcánicos (Finkelman et al., 1974). El GeS cristaliza en una estructura cristalina ortorrómbica presentando un acomodo bidimensional y consta de dos hojas GeS orientadas en la dirección (001). El Ge²⁺ está unido en una geometría distorsionada en forma de T a tres átomos de S²⁻ equivalente. Todas las longitudes de enlace de Ge-S son 2.46 Å. El S²⁻ está unido en una forma trigonal no coplanar a tres átomos de Ge²⁺ equivalente como se puede observar en la Figura 3.6 (Persson, 2014). Los parámetros de red descritos para el sulfuro de germanio son a= 4.30, b= 3.65 y c= 10.44 Å y valores de resistividad altos con valores que alcanzan los 10¹⁰ Ω• cm (Khrisanfovich Abrisov et al., 1969).

Se prevé que los monocalcogenuros del grupo IV (GeS) sean estables en la forma monocapa de acuerdo con la estructura ortorrómbica y de acuerdo al modelado, en los monocalcogenuros la corriente de desplazamiento se puede maximizar uniendo dos tipos de material que se encuentre en una celda (Cook et al., 2017).

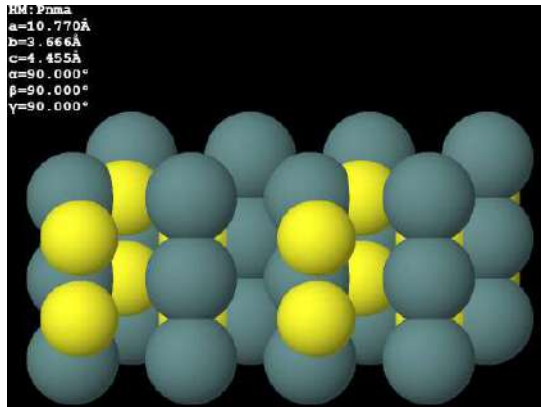


Figura 3.6. Imagen de la estructura en estado sólido del GeS (Persson, 2014).

Se han realizado cálculos y estimaciones indicando tres posibles estados de polimorfismo expresado como α -GeS con un ancho de banda prohibido indirecto de 0.76 eV, δ -GeS y ε -GeS con anchos de banda directos de 1.93 y 2.1 eV respectivamente (Ul-Haq et al., 2019). El Germanio se ha mezclado con otros elementos como GeSe (Musa et al., 2019) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ ha reducido el ancho de banda prohibida de 2.25 a 1.59 eV utilizando contenido de Ge reducidos entre el 0.9-0.1 % atómico respectivamente en sustitución de Sn (García-Llamas et al., 2016).

3.5 Técnica de depósito PVD

Su nombre proviene del inglés Physical Vapor Deposition (Deposito Físico en fase Vapor), generalmente el proceso de PVD se desarrolla en vacío, este proceso es una de las técnicas más simples para la realización de películas delgadas con un número de espesores que varía de cientos de nanómetros hasta de micrómetros. El proceso de evaporación térmica consiste en procesos de evaporación de material de interés y condensación de vapor sobre sustratos en forma de capa delgada en una cámara de vacío (1×10^{-5} mbar). Primeramente, los materiales de origen se evaporan por la fuente calentada, manteniéndose a una distancia de centímetros de un sustrato. Las partículas evaporadas se condensan sobre un sustrato. Este proceso puede utilizar dos tipos de fuentes que son resistivas y fuentes de haz de electrones, que se muestran en la Figura 3.7, para este trabajo se utilizara el método

A. El método resistivo consiste en calentar materiales con una chalupa o filamento resistivo, fabricados con metales refractarios como tungsteno, molibdeno y tantalio con o sin recubrimiento cerámico (Adill Jameel, 2015).



Figura 3.7. Diagrama de los componentes y tipos de depósito físico de vapor (PVD) (Adill Jameel, 2015).

Existen varias etapas para formar una película delgada sobre el sustrato. En primer lugar, cargar la pequeña cantidad de material de recubrimiento en la chalupa, el cual se encuentra colocado en la cámara, y también se coloca el sustrato en un soporte por encima de la chalupa en la misma cámara. Después se realiza el proceso de vacío en la cámara reduciendo la presión lo cual permite una trayectoria sin obstáculos para los átomos o moléculas libres. A continuación, se pasa corriente produciendo en la chalupa un calentamiento resistivo, vaporizándose el material del depósito térmicamente así, el vapor alcanza el sustrato. Finalmente se condensa al estado sólido generando una película. Existen algunos problemas relacionados con la evaporación térmica como las propiedades cambiantes de la óptica que resultan del depósito de capas de impurezas, las cuales se producen por reacciones de algunas sustancias en la chalupa caliente. Es debido a esto que la estequiometría del material está influenciada por este método, de igual manera existen informes, que dependiendo el material del bote o chalupa (molibdeno, tungsteno o tantalio) se

disuelve a una temperatura más baja, el proceso de calentamiento resistivo no puede evaporar los materiales que tienen un alto punto de fusión.

Una de las ventajas es que hace posible que los materiales se depositen con las propiedades desarrolladas en comparación con el material del sustrato (estas técnicas se utilizan para aumentar la resistencia a la oxidación, la dureza y la resistencia al desgaste) con aplicaciones en las industrias automotriz, aeroespacial, entre otras. Permite también el uso de casi cualquier tipo de material inorgánico, y ciertos materiales orgánicos. Una desventaja importante es que requiere un sistema de enfriamiento apropiado para que algunos procesos operen a grandes vacíos y temperaturas tales como materiales de evaporación con alto punto de fusión, aunque no se requieren operadores expertos, sino que exige un alto costo de capital (Adill Jameel, 2015).

3.6 Teoría de bandas

Llamada así porque establece que los electrones deslocalizados se mueven libremente a través de bandas que se forman por el traslape de orbitales moleculares (Goldsky & Raymond, 2017). Los metales se caracterizan por una alta conductividad eléctrica, por ejemplo, el Magnesio $[\text{Ne}]^3\text{S}^2$ por lo que cada átomo tendrá dos electrones de valencia en el orbital 3s (Goldsky & Raymond, 2017).

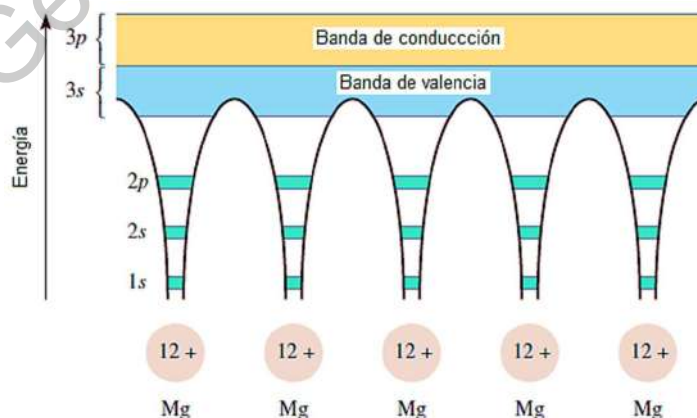


Figura 3.8. Formación de bandas de conducción en el magnesio (Goldsky & Raymond, 2017).

En un cristal metálico, los átomos están empaquetados muy cerca unos de otros, por lo que los átomos de magnesio se ven afectados unos de otros, dando como resultado el traslape de orbitales (un traslape de orbitales atómicos da como resultado la formación de un orbital de enlace y uno de antienlace). Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que quedan mejor descritos como una banda como se puede observar en la Figura 3.8. Los semiconductores por lo general no son conductores, pero conducen la corriente eléctrica a elevadas temperaturas o cuando se combinan con una pequeña cantidad de algunos otros elementos (silicio o germanio). La separación entre las bandas llenas y las vacías es mucho menor que en los aislantes como se puede verse en la Figura 3.9. Si se suministra la energía necesaria para excitar electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción el sólido se convierte en un conductor. La capacidad de un conductor para conducir la electricidad también se puede incrementar mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertas impurezas a este proceso que se denomina dopaje dando como resultado semiconductores tipo p ó n (Goldsky & Raymond, 2017).

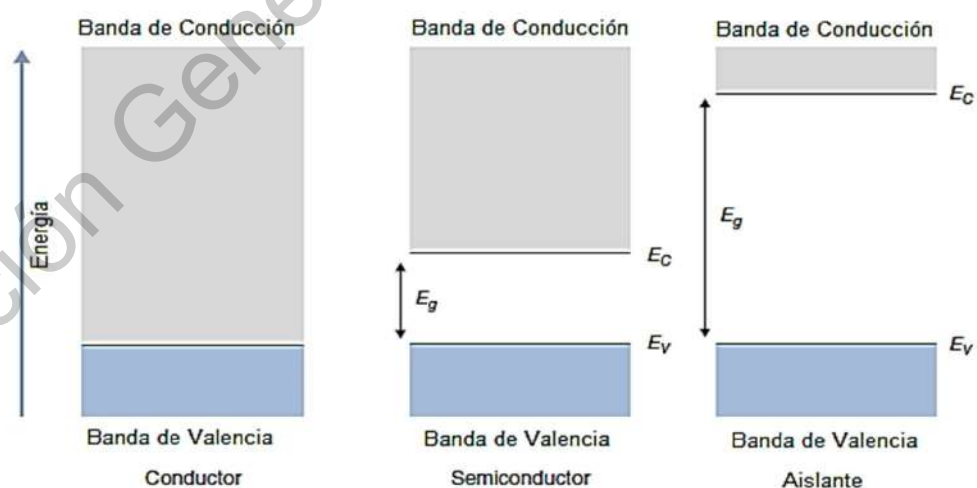


Figura 3.9. Diagramas de bandas de energía para un conductor, un semiconductor y un aislante (Reinders et al., 2017).

3.7 Técnicas de Caracterización

3.7.1 Espectroscopia Raman

En espectroscopia Raman, un fotón incidente es dispersado por la molécula tanto con un aumento de frecuencia (si se recibe energía de la molécula) o con una frecuencia más baja si entrega energía a la molécula, es decir, que puede considerarse como una excitación de la molécula (Atkins & de Paula, 2017).

En el proceso de dispersión, la luz interactúa con la molécula y distorsiona la nube de electrones que se encuentra alrededor de los núcleos atómicos para formar un estado de corta duración llamado estado virtual. Este estado virtual no es estable y el fotón se vuelve a irradiar. Cuando la nube de electrones vuelve a la posición inicial, los fotones que se dispersan con la misma frecuencia que la radiación incidente se le considera una dispersión elástica, a este proceso se le denomina dispersión de Rayleigh. Sin embargo, si se induce el movimiento nuclear durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado. En estos casos, el proceso es inelástico y la energía del fotón disperso es diferente de la del fotón incidente en una unidad vibratoria, esto es la dispersión Raman. Es inherentemente un proceso no destructivo en el sentido de que solo uno de cada 10^6 a 10^8 fotones se dispersan. En la Figura 3.10 se observan los procesos anteriormente mencionados.

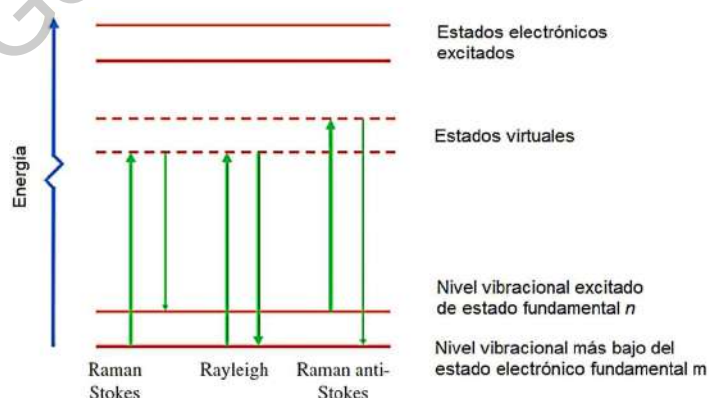


Figura 3.10. Diagrama de los procesos Rayleigh y dispersión Raman (Smith & Dent, 2019).

El proceso de Rayleigh es el proceso con mayor intensidad ya que la mayoría de los fotones se dispersan de esta manera dado que no implica ningún cambio de energía, en la Figura 3.10 se observa que vuelve al mismo estado energético. El proceso de dispersión Raman desde el estado vibratorio fundamental m conduce a la absorción de energía por parte de la molécula y su promoción al estado vibratorio excitado de energía superior n a esto se denomina dispersión de Stokes. Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar presentes inicialmente en un estado excitado como se observa en la Figura 3.10. presentando una dispersión de estos estados al estado fundamental m se denomina dispersión anti-Stokes e implica la transferencia de energía de la molécula al fotón disperso. Un ejemplo de un espectro Raman se muestra en la Figura 3.11, donde se puede apreciar la radiación de Stokes, Rayleigh y anti-stokes (Smith & Dent, 2019).

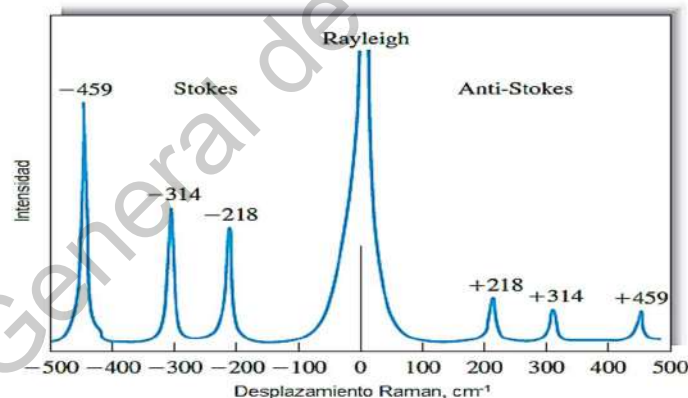


Figura 3.11. Parte del espectro Raman del tetracloruro de carbono (Skoog et al., 2018).

3.7.2 Espectroscopia UV VIS

La absorción de radiación visible y ultravioleta (UV) se asocia con la excitación de los electrones tanto en los átomos como en las moléculas, desde niveles de energía más bajos hasta niveles más altos. Dado que los niveles de energía de la materia

están cuantificados, solo la luz con la cantidad precisa de energía puede causar que las transiciones de un nivel a otro sean absorbidas ver Figura 3.12.

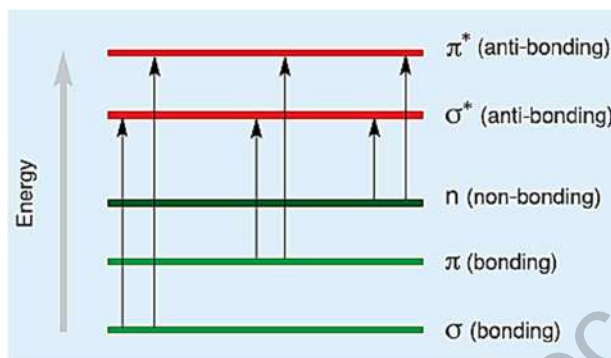


Figura 3.12. Posibles transiciones electrónicas que la luz podría causar (Royal Society of Chemistry, 2009).

En cada caso posible, un electrón se excita desde un orbital enlazante lleno (de baja energía, estado fundamental) a un orbital anti-enlazante vacío (mayor energía, estado excitado). Cada longitud de onda de la luz tiene una energía particular asociada a ella, si esa cantidad particular de energía es la adecuada para hacer una de estas transiciones electrónicas, entonces esa longitud de onda será absorbida. Cuanto mayor sea la brecha entre los niveles de energía, mayor será la energía requerida para promover el electrón a un nivel de energía más alto; resultando en la luz de mayor frecuencia, y por lo tanto la longitud de onda más corta, siendo absorbida. Todas las moléculas se someterán a una excitación electrónica después de la absorción de la luz. Por lo tanto, para absorber la luz en la región de 200 a 800 nm (donde se miden los espectros), la molécula debe contener enlaces o átomos con orbitales sin enlace. Un orbital sin enlace es un par solitario por ejemplo oxígeno, nitrógeno o un halógeno (Royal Society of Chemistry, 2009).

Para los metales de transición presentan una amplia gama de colores, lo que se debe a la división de los orbitales d cuando los ligandos se acercan y se unen al ion metálico central. Algunos de los orbitales d ganan energía y otros pierden energía. La cantidad de división depende de los iones metálicos centrales y los ligandos. La

diferencia de energía entre los nuevos niveles afecta la cantidad de energía que se absorberá cuando un electrón se promueve a un nivel más alto. La cantidad de energía gobernará el color de la luz que será absorbida. Es posible predecir qué longitudes de onda es probable que sean absorbidas por una sustancia coloreada. Cuando la luz blanca pasa a través de una sustancia coloreada o se refleja en ella, se absorbe una parte característica de las longitudes de onda mixtas. La luz restante asumirá entonces el color complementario a la(s) longitud(es) de onda absorbida(s). Los espectrómetros UV-Visibles pueden usarse para medir la absorbancia de la luz ultravioleta o visible por una muestra, ya sea en una sola longitud de onda o realizar una exploración en un intervalo del espectro. La región UV varía de 190 a 400 nm y la región visible de 400 a 800 nm. La técnica puede ser utilizada tanto cuantitativa como cualitativamente. La fuente de luz (combinación de lámparas de tungsteno / halógeno y deuterio) proporciona la radiación ultravioleta visible y cercana que cubre los 200 – 800 nm. La salida de la fuente de luz se enfoca en la rejilla de difracción que divide la luz entrante en sus colores componentes de diferentes longitudes de onda ver Figura 3.13.

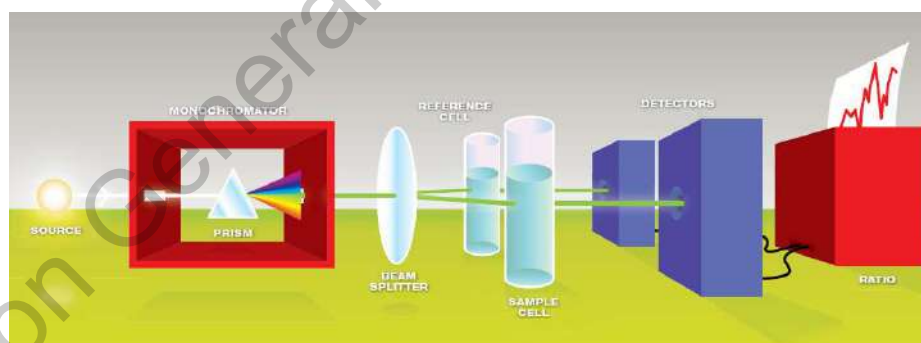


Figura 3.13. Esquema general de un espectrómetro (Royal Society of Chemistry, 2009).

En el siguiente diagrama que se observa en la Figura 3.14 se puede apreciar un espectro de absorción realizado a un compuesto. La absorbancia (en el eje vertical) es solo una medida de la cantidad de luz absorbida. Uno puede ver fácilmente qué longitudes de onda de luz se absorben (picos), y qué longitudes de onda de luz se

transmiten (valles) cuanto mayor sea el valor, más se absorbe una longitud de onda en particular. La longitud de onda que corresponde a la absorción más alta se suele denominar “lambda-max” (λ_{max}) (Royal Society of Chemistry, 2009).

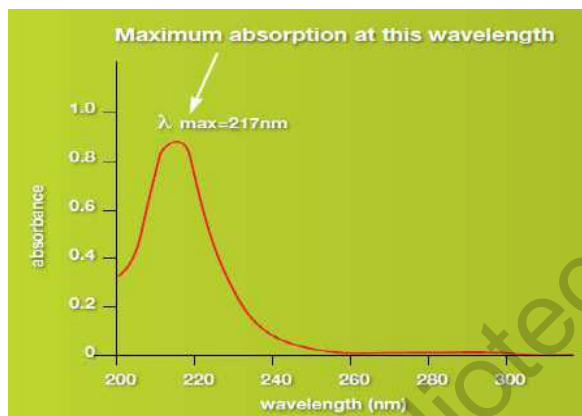


Figura 3.14. Diagrama del espectro UV-Vis de una sustancia (Royal Society of Chemistry, 2009)

La relación entre la intensidad transmitida I , y la intensidad incidente I_0 a una determinada frecuencia se denomina Transmitancia, T , de la muestra a esa frecuencia:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Introduciendo la absorbancia, A , la cual está relacionada con el porcentaje de la transmitancia de la muestra a un número de onda dado se expresa matemáticamente con la fórmula:

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = -\log_{10} T \quad (3)$$

De acuerdo con la ley de Lambert-Beer la absorbancia es proporcional a la concentración de la sustancia en una solución, implica que la intensidad de la radiación electromagnética transmitida a través de una muestra a un número de onda dado disminuye en forma exponencial en función del espesor de la muestra y la concentración molar. La representación matemática pasa a ser:

$$A = \varepsilon(J)l \quad (4)$$

La cantidad ε se denomina coeficiente de absorción molar (o coeficiente de extinción con dimensiones $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ o $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$), depende de la frecuencia de la radiación incidente y es mayor donde la absorción es más intensa. J es la concentración molar y l la longitud de la muestra. El producto de $\varepsilon(J)l$ es conocido como la densidad óptica de la muestra (Atkins & de Paula, 2017).

Espectroscopia UV-Vis para determinar rango de espectro en el que este absorbiendo la película delgada, se utilizará el espectrofotómetro UV Vis marca Thermoscientific modelo Genesis 10S.

3.7.3 Efecto Hall

El efecto Hall ocurre cuando un campo magnético \mathbf{B} es aplicado perpendicularmente a la densidad de corriente \mathbf{J} que fluyen en la muestra. Un voltaje Hall se desarrolla en la dirección perpendicular a ambos \mathbf{J} y \mathbf{B} . Para simplificar, debemos asumir que la corriente fluye paralela a la dirección x y que el campo magnético es paralelo a la dirección z ; el voltaje Hall será desarrollado en la dirección y . La presencia de ambos campos magnético y eléctrico significa que la fuerza sobre un electrón será ahora $\mathbf{f} = -e\mathbf{E} - e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$. Convirtiéndose en

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\frac{e}{m_e}\mathbf{E} - \frac{e}{m_e}\mathbf{v} \times \mathbf{B} - \frac{\mathbf{v}}{\tau} \quad (5)$$

En estado estable, el lado izquierdo se desvanece y se leen los dos componentes de la ecuación. (Singleton, 2008).

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e}E_x - \omega_c\tau v_y \quad (6)$$

y

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e}E_y - \omega_c\tau v_x \quad (7)$$

Donde se escribe que $\omega_c = eB/m_e$ (ω es la frecuencia angular clásica del ciclotrón). Si se impone la condición $v_y = 0$ no habrá corriente en la dirección y) tenemos:

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau \quad (8)$$

Escribiendo $J_x = -env_x$, combinando ecuaciones se tiene:

$$R_H \equiv \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne} \quad (9)$$

donde a R_H se le conoce como el coeficiente de Hall. Como se observa en la Figura 3.15, la medición de la geometría del efecto Hall en una muestra de grosor s y ancho w . Cuando se ingresa la muestra, la corriente I se convierte en una densidad de corriente J de magnitud promedio.

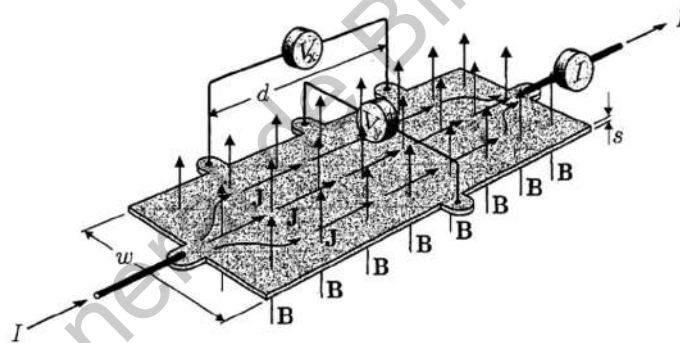


Figura 3.15. Desarrollo del experimento del efecto Hall (Singleton, 2008).

El Campo magnético (densidad de flujo) es uniforme dentro de la muestra, la posición de los voltímetros para medir se observa de manera simbólica. Bajo la influencia combinada de un campo eléctrico y magnético, el transporte de portadores en un semiconductor se describe mediante un tensor de magnetoconductividad antisimétrico de segundo grado siendo una aplicación importante de este tensor es explicar el efecto Hall. El coeficiente de Hall proporciona la forma más directa de determinar el signo (tipo de conductividad eléctrica) y la concentración de portadores cargados en una muestra (Singleton, 2008).

Para la caracterización del efecto Hall, se cortaron muestras de 1 cm x 1 cm y se colocaron contactos de indio en cada vértice, el equipo utilizado fue un Ecopia HMS/3000 empleando el software HMS3000 V 3.2.

3.7.4 Difracción de rayos X

La difracción de Rayos X se refiere a la dispersión de los rayos X debida a las unidades de un sólido cristalino. De acuerdo a los patrones de dispersión (o difracción) es posible deducir el ordenamiento de las partículas en la red sólida. Debido a que los rayos X son una forma de radiación electromagnética de una longitud de onda en el rango de 0.5 a 2.5 Å y por lo tanto ondulatorias, deberán presentar un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. En 1912 Max Von Laue sugirió que debido a la longitud de onda de los rayos X es comparable con la magnitud de las distancias que hay entre los puntos reticulares en un cristal, la red sería capaz de difractar los rayos X, por lo tanto, un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos X. Se realiza incidiendo un haz de rayos X sobre un cristal montado, por lo que, los átomos del cristal absorben parte de la radiación recibida y luego la emiten a este proceso se denomina dispersión de rayos X. Se analiza la dispersión de Rayos X debida a los átomos de dos planos paralelos y si los dos rayos incidentes están en fase, uno respecto del otro (máximos y mínimos coinciden) la onda superior es dispersada por un átomo del segundo plano, para que las dos ondas estén en fase de nuevo la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda es decir mejor conocida como la ley de Bragg (Figura 3.16):

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda \quad (10)$$

La técnica de difracción de rayos X es el método para determinar las distancias y los ángulos de enlace de las moléculas en estado sólido (Goldsky & Raymond, 2017).

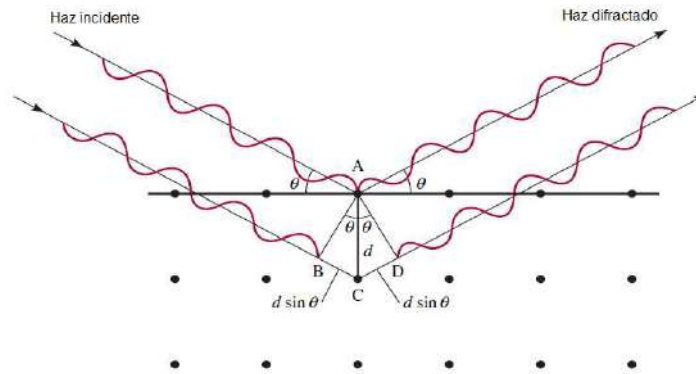


Figura 3.16. Ejemplificación de la ley de Bragg de los rayos X incididos sobre un cristal (Goldsky & Raymond, 2017).

Difracción de Rayos-X fue realizado con un difractómetro operando a 40 kV y 40 mA usando radiación Co- $K\alpha$ ($\lambda=1.7889 \text{ \AA}$) con un escaneo 2θ desde 10-90.

3.7.5 Simulador solar

El simulador solar es un dispositivo con una fuente de luz con una salida óptica similar a la del sol en el intervalo de respuesta de las diferentes celdas solares. El simulador solar puede ser utilizado para la caracterización eléctrica de celdas solares, así como la exposición a la irradiancia de materiales y dispositivos solares un ejemplo de ello se observa en la Figura 3.17, pudiendo operar en modo estable o modo pulsado. Las lámparas utilizadas pueden llegar a ser de xenón (son las más comunes), arco de halogenuro metálico halógenas de tungsteno de cuarzo y los diodos emisores de luz (LED). Actualmente los simuladores solares se evalúan según tres criterios únicos que es la coincidencia espectral de acuerdo al espectro de referencia en un cierto rango de longitud de onda, la falta de uniformidad de la irradiación dentro del plano de prueba de medición y, por último, la inestabilidad temporal del a irradiación durante el curso de la medición. La irradiación es la potencia de la radiación electromagnética por unidad de superficie incidente expresándose en watts por metro cuadrado (W / m^2) (Parans Paranthaman et al., 2016).

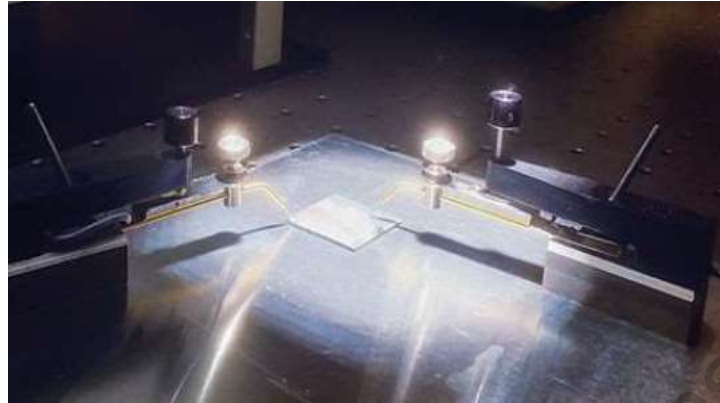


Figura 3.17. Simulador solar, prueba el desempeño de una celda de kesterita basada en sulfoselenuro de cobre y estaño (Peplow, 2018).

Se tendrá irradiación por cada intervalo y se dividirán por la irradiancia total, estos porcentajes se compararán con los porcentajes para el espectro de referencia. La comparación se realiza calculando la relación del porcentaje desde el simulador al porcentaje correspondiente para el espectro de referencia (Parans Paranthaman et al., 2016).

El simulador solar utilizado para la caracterización del dispositivo con heteroestructura FTO/CdS/GeS/ Ag es de la marca ORIEL INSTRUMENTS modelo LCS-100.

3.7.5.1 Densidad de corriente-voltaje

Los parámetros críticos para la eficiencia de cualquier celda solar son el voltaje de circuito abierto, es decir, el voltaje en las terminales abiertas bajo iluminación, la corriente de corto circuito, es decir, la corriente que fluye bajo iluminación cuando las terminales están en cortocircuito, y el factor de llenado, lo que da la relación de potencia en el punto de máxima potencia al producto de voltaje de circuito abierto y corriente de cortocircuito.

Como cualquier unión p/n, la característica JV de las celdas solares de película delgada está determinada por la ecuación de Shockley, teniendo en cuenta las resistencias parásitas:

$$J = J_0 \left(e^{q(V-R_S J)/nkT} - 1 \right) + \frac{(V - R_S J)}{R_P} - J_{ph} \quad (11)$$

Donde j es la densidad de corriente, j_0 es la densidad de corriente de saturación inversa, V es la tensión aplicada, R_S la resistencia en serie, R_P la resistencia en paralelo o en derivación, n el factor de idealidad del diodo, k es la constante de Boltzmann, T la temperatura y J_{ph} la densidad de fotocorriente, que es aproximadamente igual J_{sc} (densidad de corriente de cortocircuito, solo si R_S es suficientemente baja y R_P es suficientemente alta. Las celdas solares de película delgada de buena calidad muestran típicamente valores inferiores a $0.5 \Omega\text{-cm}^2$ para R_S y superiores a $1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ para R_P (Reinders et al., 2017).

La eficiencia de cualquier celda solar depende de la corriente en corto circuito, el voltaje a circuito abierto y el factor de llenado. La densidad de corriente de corto circuito de celdas solares con alta eficiencia viene dada por J_{ph} , que depende esencialmente del intervalo de banda del absorbedor, su ancho de carga espacial y sus propiedades de transporte. La tensión del circuito abierto se obtiene al establecer la densidad de corriente en cero, por lo tanto, la tensión de circuito abierto viene dada por:

$$V_{OC} \approx \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} \right) \quad (12)$$

El factor de llenado (FF) depende de las pendientes hacia delante y hacia atrás de la curva JV, es decir, de las resistencias parásitas (Reinders et al., 2017). En el caso de que se puedan ignorar, el factor de llenado puede expresarse mediante la tensión de un punto de potencia máxima V_{MPP} , que a su vez depende casi linealmente de V_{OC} :

$$FF^{-1} \approx \frac{1}{V^{*2}} (1 + V^*) \cdot (V^* + \ln V^*) \text{ con } V^* = \frac{qV_{MPP}}{kT} \quad (13)$$

Por lo tanto, la tensión de circuito abierto y el factor de llenado dependen fundamentalmente del factor de idealidad del diodo y de la corriente de saturación inversa. Estas dos cantidades están determinadas por el mecanismo de

recombinación dominante. En general, j_0 se determina por una tasa de recombinación activada térmicamente con una energía de activación E_a :

$$J_0 = J_{00} e^{-E_a/nkT} \quad (14)$$

donde J_{00} es un prefactor independiente de la temperatura. Por lo general, el factor de diodo se determina a partir de un ajuste directo de la curva JV, idealmente mediante regresión ortogonal de distancia o mediante un análisis paso a paso de la curva JV, utilizando ajustes lineales en cada gráfico, Figura 3.18. La energía de activación se puede determinar mediante la extrapolación de 0K de una medición de dependiente de la temperatura V_{OC} (Reinders et al., 2017).

$$V_{OC} = \frac{E_a}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{SC}}\right) \quad (15)$$

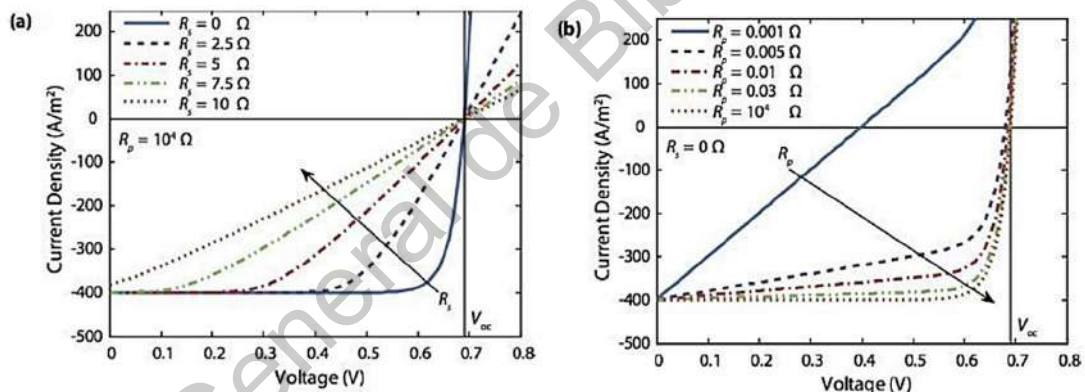


Figura 3.18. a) Efecto de la resistencia en serie, b) efecto de la resistencia en paralelo de la característica J-V de una celda solar (Smets et al., 2016).

La forma en que funciona una celda solar y teniendo en cuenta una celda solar a) y una resistencia óhmica R , como se ilustra en la Figura 3.19. y b) muestras las características I-V de una celda solar bajo iluminación. Se debe tener en cuenta que es una celda solar con un área A que está conectada a una resistencia. Por lo tanto, no se está observando la densidad actual J sino la corriente $I = AJ$ en este caso. Se observa la curva I-V de la resistencia óhmica, que es simplemente una línea recta $R = V/I$.

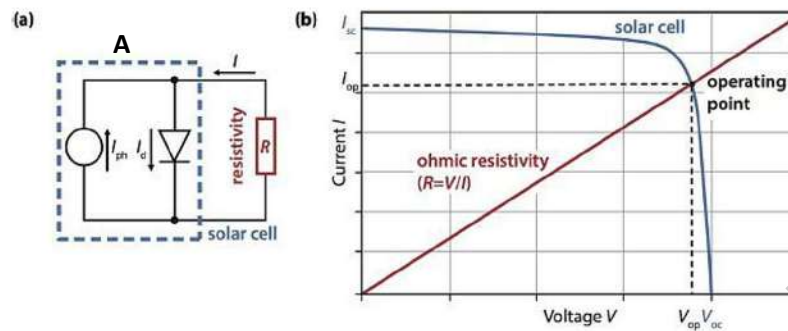


Figura 3.19. a) Ilustración de celda solar ideal conectada a una resistividad R . b) Punto de operación de sistema simple en la intersección de las curvas I-V de la celda solar y R (Smets et al., 2016).

3.7.5.2 Factor de llenado

El factor de llenado es el intervalo entre la potencia máxima ($P_{max} = J_{mpp}V_{mpp}$) generado por una celda solar y el producto de V_{OC} con J_{SC}

$$FF = \frac{J_{mpp}V_{mpp}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (16)$$

El subíndice “mpp” de la ecuación denota el punto de máxima potencia (MPP) de la celda solar, por ejemplo, el punto con características J-V de la celda solar, en el cual la celda solar tiene la máxima potencia de salida. Para optimizar la operación de los sistemas fotovoltaicos, es muy importante, para operar la celda solar el MPP. Esto se garantiza con el seguimiento del punto de máxima potencia (Smets et al., 2016).

3.7.5.3 Eficiencia de conversión

La eficiencia de conversión se calcula como la relación entre la potencia máxima generada y la potencia incidente. Las celdas solares medidas bajo pruebas en condiciones estándar (STC por sus siglas en inglés) donde la luz incidente es descrita por el espectro AM1.5 y tiene una irradiancia de $I_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$ (Smets et al., 2016).

$$\eta = \frac{P_{max}}{I_{in}} = \frac{J_{MPP}V_{MPP}}{I_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{I_{in}} \quad (17)$$

4. Hipótesis

El tratamiento térmico en atmósferas de nitrógeno y/o nitrógeno-azufre mejorará las propiedades fisicoquímicas de películas delgadas de GeS obtenidas por la técnica de PVD, lo que permitirá su uso en aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Obtener películas delgadas de sulfuro de germanio con propiedades fotovoltaicas relevantes para ser utilizadas en dispositivos solares como capa absorbente tipo p.

5.2 Objetivos específicos

- Obtener películas de GeS por la técnica de evaporación en vacío, variando las condiciones de distancia fuente-sustrato y corriente aplicada.
- Obtener la caracterización óptica y estructural de las películas de GeS obtenidas.
- Realizar tratamientos térmicos en atmósfera inerte y de azufre variando la temperatura.
- Caracterizar propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas, por medio de las técnicas DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, SEM y efecto Hall.
- Obtener películas de CdS sobre sustratos de FTO mediante la técnica de baño químico.
- Desarrollar la celda solar basada en la heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag.
- Caracterizar eléctricamente los dispositivos mediante simulador solar.

6. Metodología

6.1 Materiales

El reactivo sulfuro de germanio (99.99 %) se encuentran en polvo de la marca Santa Cruz Biotechnology, Inc.

Se utilizan sustratos de vidrio Corning porta sustratos de 2.5 x 7 cm.

Azufre sublimado, N.F. en polvo marca J.T. Bayer SA. De CV.

Se utilizan para la colocación de la heteroestructura sustratos con óxido conductor FTO de 2.5 x 4 cm.

Para el crecimiento de las películas delgadas de sulfuro de cadmio se utilizaron los reactivos cloruro de cadmio (99.99%), tiourea (99%), cloruro de amonio (99.5%), hidróxido de amonio (99.9%) marca Sigma Aldrich y agua desionizada.

6.2 Métodos

6.2.1 Preparación de sustratos de vidrio Corning para el depósito de las películas de GeS

En el caso de los sustratos de vidrio Corning 2.5 x 7 cm se les realiza una limpieza con jabón neutro y agua destilada acomodándose en una caja Petri, posteriormente se vierte mezcla crómica y se dejan sumergidos durante 24 horas, consecutivamente, se enjuagan con agua desionizada hasta eliminar cualquier rastro de mezcla crómica y se colocan 48 horas en una solución de ácido nítrico diluido en agua destilada en relación 1:3 para mejorar la adherencia de la película a depositar sobre el sustrato, al terminar este tiempo, se limpian con agua desionizada colocándose para su almacenamiento en un recipiente de vidrio con una solución de metanol y agua desionizada 1:1. Para el momento de su utilización se realizará un sopleteo con nitrógeno para secar y retirar cualquier remanente de la solución de metanol o agua desionizada.

6.2.2 Depósito de película delgada GeS sobre el sustrato

Para un correcto depósito de la película delgada es necesario hacer limpieza en la cámara de evaporación con alcohol etílico para asegurar que no existen residuos de algún otro compuesto que pueda llegar a afectar el experimento.

El depósito de la película delgada de sulfuro de germanio se realizó en el evaporador modelo UV300 Oerlikon Balzers. Inicialmente se verificaron los niveles del sistema de enfriamiento antes de encender. Se realiza el sopleteo de los sustratos con nitrógeno y se colocan en el porta muestras que se encuentra en la cámara del evaporador a la distancia seleccionada de la fuente, se adiciona una cierta cantidad de reactivo en la chalupa que se encuentra debajo del porta sustratos.

Las variaciones de los parámetros de distancia al sustrato e intensidad de corriente se muestran en la Tabla 6.1, 6.2 y 6.3 estos valores se aleatorizan al momento de realizarse las pruebas.

Tabla 6.1. Parámetros I para el depósito de las películas delgadas de GeS.

Amperaje (A) (Incremento de 10 A/ 30 s)	Distancia fuente a sustrato (cm)	Cantidad de Material (mg)
120	12	45
		100
		180

Los parámetros de la Tabla 6.1, indica la variación de la cantidad de material a evaporar con la finalidad de tener una estimación del espesor depositado en el sustrato de vidrio a la altura de 12 cm de la fuente hacia el sustrato. Se utiliza una balanza BOECO Bas 31 para pesar estas cantidades de material en todos los depósitos.

Tabla 6.2. Parámetros II para el depósito de películas delgadas de GeS.

Amperaje (A) (Incremento de 5 A/ 30 s)	Distancia fuente a sustrato (cm)	Cantidad de Material Evaporación 1 (mg)	Cantidad de Material Evaporación 2 (mg)
120	6	100	100

La variable de la Tabla 6.2 es el espesor alcanzado a una altura de 6 cm de distancia de la fuente al sustrato, una corriente máxima de depósito de 120 amperes y dos evaporación de 100 mg cada uno con las condiciones de altura de sustrato y corriente máxima indicadas anteriormente, el espesor es determinado por perfilometría al terminar cada depósito.

Tabla 6.3. Parámetros III para el depósito de películas delgadas de GeS.

Distancia fuente a sustrato (cm)	Cantidad de Material para Evaporación 1 (mg)	Cantidad de Material para Evaporación 2 (mg)	Amperaje (A) (Incremento de 5 A/ 30 s)
6	100	100	80
			100
			120

En la Table 6.3 se identifica que se hacen dos evaporaciones de 100 mg cada una (para el incremento de espesor de la película) a una altura de 6 cm de la fuente al sustrato, pero variando la cantidad de corriente máxima alcanzada identificando los 80, 100 y 120 amperes con la finalidad de observar alguna variación en el resultado final.

Una vez determinados los valores en el evaporador, se generará un vacío en la cámara de al menos 4×10^{-5} mbar para poder iniciar la evaporación del material. Se

inicia con una corriente de 40 A en todos los casos, el incremento de la corriente se realiza de acuerdo con lo especificado en cada tabla hasta llegar a la cantidad final de amperes seleccionados para la prueba hasta terminar el tiempo de depósito que fue de 6 minutos una vez alcanzado el máximo amperaje,

Cuando se concluye el depósito se reduce la corriente a 0 amperes y se esperará un tiempo de 20 minutos para que la temperatura del depósito sobre el sustrato se reduzca. A continuación, se realiza los pasos para la correcta presurización de la cámara y el apagado del evaporador. Posteriormente, se realizó una caracterización óptica y estructural de estas películas con la finalidad de determinar las propiedades antes de dar tratamiento térmico.

6.2.3 Tratamiento térmico de las películas de GeS en diferentes atmósferas

Una vez obtenidas las películas delgadas de GeS se pasan a tratamiento térmico teniendo en cuenta la variación de la temperatura y la atmósfera, las variaciones se observan en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Parámetros para el tratamiento térmico.

Atmósfera	Tiempo de tratamiento (min)	Temperatura (°C)
Nitrógeno	20	200
		250
		300
		350
		400
Nitrógeno-Sulfurante		200
		250
		300
		350
		400

Se utilizó un horno de sinterización tubular marca Thermo Scientific / Lindberg Blue M Series. Se realizó una rampa de calentamiento de 5°C/min (Ross & Bourgon, 1968) para cada una de las atmósferas. Para la evacuación del aire y generar la atmósfera inerte se tiene un tiempo de espera del flujo de nitrógeno de 10 minutos antes de comenzar con el ciclo de tratamiento. Para la generación de la atmósfera sulfurante, además de realizar el procedimiento del desplazamiento del aire por nitrógeno, se utiliza un crisol con una cantidad de 100 mg de azufre en polvo, el crisol se coloca a una distancia ya establecida en el horno de sinterizado tubular Thermo Scientific.

6.2.4 Generación de la heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag

Como se mencionó con anterioridad un dispositivo fotovoltaico consta de una estructura en múltiples capas, es por esto que para su elaboración lleva varios procesos desarrollados de manera secuencial de acuerdo a la siguiente heteroestructura FTO / CdS / GeS / Ag.

6.2.5 Preparación del sustrato FTO

Para el desarrollo del dispositivo, las capas fueron depositadas sobre un sustrato de óxido conductor transparente FTO (óxido de estaño dopado con flúor).

Se utilizaron placas de vidrio con FTO comercial de 30 x 30 cm, se cortaron en pedazos de vidrio con FTO con dimensiones de 2.5 x 7 cm. Se realiza la limpieza con jabón neutro y se acomoda en cajas Petri para agregar mezcla crómica dejándolo durante 3 horas. Concluido el tiempo se lavan con agua desionizada y se almacena en un recipiente con una solución 50% de agua desionizada y 50 % de metanol.

6.2.6 Depósito de películas de CdS por baño químico

El depósito por baño químico de CdS es una técnica ampliamente utilizada y que ha proporcionado buenos resultados en cuanto a homogeneidad en la película, buena adherencia al sustrato (Sattarian et al., 2016) y debido a que es una técnica de depósito químico la morfología y otras características como la eléctricas y ópticas

dependerán de la condiciones de crecimiento (Ahmad et al., 2013; O'Brien & Saeed, 1996; Ramprasad et al., 2012).

De acuerdo con las cantidades y métodos ya establecidos por el doctorando Rafael Olvera y colaboradores (Olvera-Rivas et al., 2020), los cuales han mostrado buenos resultados en cuanto a eficiencia del dispositivo, por lo que la Tabla 6.5 indica los reactivos y sus cantidades. Las cantidades de cloruro de cadmio, tiourea y cloruro de amonio están expresadas en molaridad.

Tabla 6.5. Reactivos para las películas de CdS.

Reactivo	Cantidad de Material
Cloruro de cadmio	0.031 M
Tiourea	0.050 M
Cloruro de amonio	0.075 M
Hidróxido de amonio	10 ml
Agua desionizada (reactor)	150 ml
Agua desionizada (disolver cada reactivo sólido)	20 ml

Para el crecimiento se colocaron en el reactor 4 sustratos en una base circular de teflón o vidrio, así como también un agitador en la zona central en la base, se agregan 150 ml de agua desionizada en el reactor y se calienta hasta 40 °C. Una vez llegada a la temperatura deseada se agrega el cloruro de cadmio, tiourea y el cloruro de amonio y se incrementa la temperatura hasta 90 °C.

Al llegar a 90 °C, se agrega el hidróxido de amonio (10 ml) con una pipeta. Hay que tener en cuenta que la temperatura puede disminuir un par de grados, por lo que es necesario incrementar la temperatura hasta 90 °C. A partir de que se alcance la temperatura se cuenta una hora con una agitación en el número 3 de la parrilla de agitación magnética, se debe de tener cuidado que la temperatura no debe de variar más de ± 1 °C. Transcurrido el tiempo, se retiran inmediatamente los sustratos en un vaso de precipitado con agua desionizada (300 ml) y llevan al ultrasonido durante

15 minutos, posteriormente se retiran uno por uno los sustratos y se enjuagan con agua desionizada para finalmente sopletear con gas nitrógeno para retirar la humedad y almacenar para el depósito de la capa de GeS.

6.2.7 Depósito de película de GeS por PVD

El depósito se realizó en el evaporador a una corriente de 120 A, una distancia de fuente a sustrato de 6 cm y dos depósitos de 100 mg; sobre el sustrato del óxido conductor con la capa de CdS.

6.2.8 Tratamiento térmico con la estructura FTO / CdS / GeS

Se realizó en el horno horizontal Thermo Scientific a una temperatura de 350 °C. Estos tratamientos se realizan en atmósfera de nitrógeno-azufre (en un crisol con 100 mg de azufre) a la distancia ya verificada en el horno para la sublimación del azufre además de realizar el procedimiento para el desplazamiento del aire del tubo de tratamiento ya anteriormente descrito. Las condiciones del tratamiento se describen en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Condiciones de tratamiento térmico de la estructura FTO/CdS/GeS.

Condición	Valor
Atmósfera	Nitrógeno + Azufre
Temperatura de tratamiento térmico	350 °C
Tiempo de incremento de la temperatura	10 minutos
Tiempo de tratamiento térmico	20 minutos

6.2.9 Depósito de contactos de plata

Se debe realizar una limpieza de la plata a evaporar como contacto metálico, esto se hace sumergiendo la plata en una solución de ácido clorhídrico y agua destilada en relación 1:3 durante 2 minutos, posteriormente se enjuaga y seca con flujo de nitrógeno y se coloca en una chalupa de molibdeno en la cámara del evaporador.

La estructura de FTO/CdS/GeS se prepara colocándola en acetona, precalentada hasta cerca de su punto de ebullición, para su limpieza sumergiéndose durante 1 minuto para colocarse en el porta sustratos. Sobre la estructura de FTO/CdS/GeS se coloca una máscara con orificios de 2 mm de diámetro. El depósito se realiza en el equipo de PVD con las siguientes condiciones de depósito de la Tabla 6.7.

Tabla 6.7. Condiciones de depósito de contactos de plata.

Condición	Valor
Presión	8×10^{-5} mbar
Cantidad de material	200 mg
Altura de los sustratos	12 cm
Incremento de Amperaje	10 A / 30 s
Amperaje máximo	120 A
Tiempo a máximo amperaje	7 min
Tiempo de enfriamiento dentro del evaporador	15 min

6.2.10 Tratamiento térmico de la heteroestructura FTO/CdS/GeS/Ag

El tratamiento de todo el dispositivo se realizó en el horno horizontal Thermo Scientific en las condiciones descritas en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Condiciones del tratamiento térmico a todo el dispositivo.

Condición	Valor
Atmósfera	Nitrógeno
Temperatura de tratamiento térmico	150 °C
Tiempo de tratamiento térmico	10, 15 y 20 minutos

7. Resultados y discusión

7.1 Depósitos de películas de sulfuro de germanio

Se realizó un primer depósito sobre los sustratos de vidrio Corning utilizando las condiciones resumidas en la Tabla 6.1 de la sección de la metodología incluyendo las diferentes cantidades en peso de GeS a evaporar. En la Tabla 7.1 se expresa la nomenclatura utilizada para cada depósito indicando su variable en este caso la cantidad de material. La posición del porta sustratos indicada de 1 – 4 se observa en la Figura 1 b), en el caso de que solamente se tiene un solo sustrato se utiliza la parte central el porta sustratos.

Tabla 7.1 Nomenclatura para la identificación de muestras.

Depósito	Identificación cantidad de Material	Posición del porta sustratos	Altura del porta sustratos (cm)	Cantidad de material evaporado (mg)
D1	1	1	12	100
	2	1	12	45
	3	1,2,3,4	12	180

Se puede ver la diferencia de espesor en el vidrio Corning utilizado como sustrato en la Figura 7.1. En la Figura 7.1 a) se aprecia la imagen del vidrio Corning y los depósitos D1-11-12 y D1-21-12 observándose la diferencia del depósito. En la Figura 7.1 b) se aprecia una diferencia en cuanto a la posición que ocupa en el porta sustratos en el depósito D1-21-12 hasta el D1-24-12.

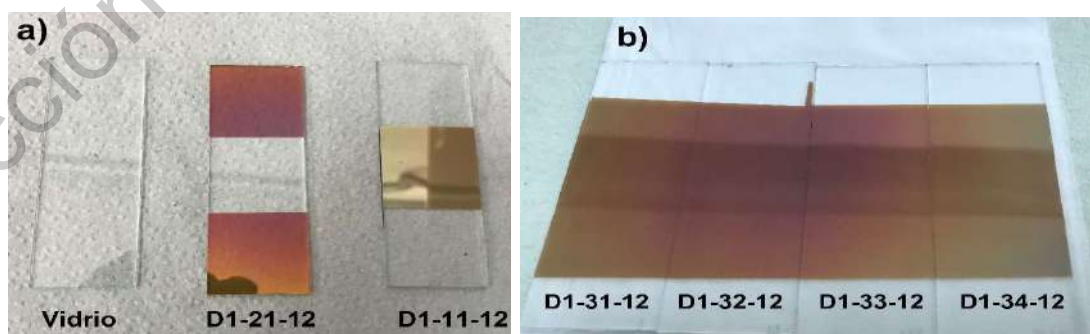


Figura 7.1. Depósitos de GeS sobre sustrato a) vidrio y depósitos en zonas centrales, b) depósito en varios sustratos.

En la Figura 7.2 se muestra una gráfica donde puede observarse la corriente a la cual el material comienza a evaporarse. En los tres depósitos se puede ver el mismo comportamiento con una variación de presión de 1×10^{-5} mbar al inicio de aplicar la corriente a partir de 40 amperes. El incremento de corriente en 70 amperes genera un incremento de presión ya que el material al evaporarse genera una expansión dentro de la cámara, debida al cambio de fase del material sólido-vapor-sólido. Adicionalmente se debe tener en cuenta que dependiendo de la cantidad de material (45 mg) es la variación en el incremento de la presión dentro de la cámara, con mayor cantidad de material (180 mg) se observa un mayor incremento de la presión. Una vez alcanzado el máximo amperaje para la chalupa utiliza que son 120 amperes, la corriente fue mantenida durante 6 minutos en todos los depósitos.

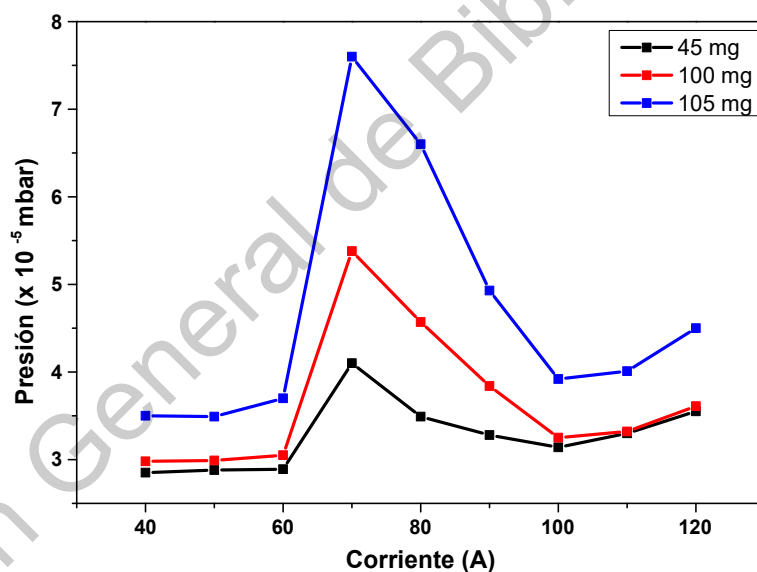


Figura 7.2. Gráfica de presión vs corriente aplicada en cada cantidad de material.

7.1.1 Caracterización por perfilometría

Como se observa en la Figura 7.3 el espesor de las películas se incrementa al variar la cantidad de material, el material no depositado se pesó y se restó al material pesado originalmente, por lo que el depósito fue de 105 mg.

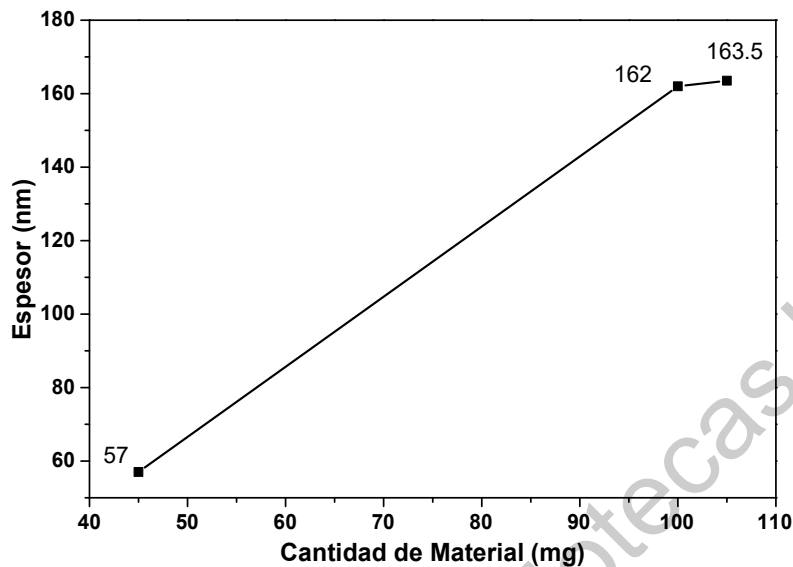


Figura 7.3 Gráfica de espesores promedio vs cantidad de material con corriente constante máxima a 120 amperes durante 6 minutos.

7.1.2 Caracterización estructural

7.1.2.1 Caracterización por espectroscopia Raman

El polvo de sulfuro de germanio que se utilizó en los depósitos se caracterizó por Raman para observar los modos vibracionales del polvo y compararlo con los modos vibracionales de las películas delgadas obtenidas. Los espectros Raman mostrados en la Figura 7.4 se midieron con un láser azul de una longitud de onda de 455 nm. El espectro Raman del polvo no evaporado (línea con color rosa) corresponde al material derramado de la chalupa durante el depósito de 180 mg y el espectro del polvo original (línea con color azul) es el polvo del cual se parte para los depósitos. Se aprecia que no existe una diferencia significativa entre ambos espectros a excepción de los modos vibracionales en 186 y 381 cm^{-1} esto puede deberse a que el azufre, por tener un punto de fusión menor al germanio, puede haberse sublimado del polvo que fue derramado al momento del depósito.

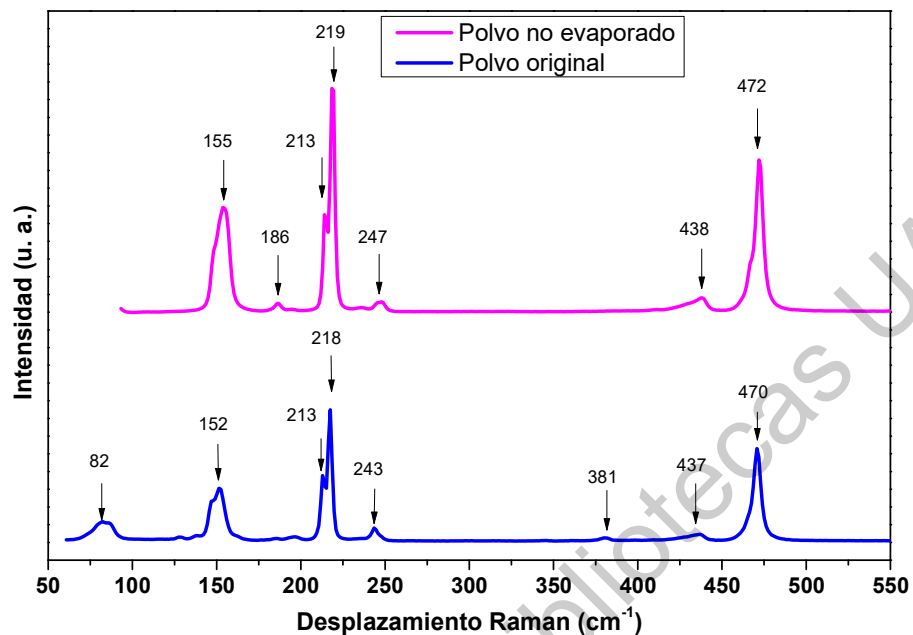


Figura 7.4. Espectros Raman de los polvos de GeS.

Posteriormente se analizaron los espectros de los sustratos de vidrio Corning y las películas depositadas. Los modos vibracionales correspondientes al sustrato de vidrio Corning y a las películas de acuerdo con los parámetros de la Tabla 6.1, descrita en la metodología, correspondiente a la variación de cantidad de material se observan a continuación en la Figura 7.5. En el caso de la gráfica a) pertenece al vidrio Corning, el material es amorfo y el modo vibracional que se observa en 552 cm^{-1} corresponde al vidrio. En el espectro de la gráfica 7.5 b) de la película con 57 nm de espesor se logra observar el modo vibracional del sustrato (552 cm^{-1}) por lo que indicaría que el espesor de la película es demasiado delgado, así como también modos vibracionales de los compuestos de GeS y GeS₂, esta formación de compuestos comúnmente observada como producto de la reacción (Ross & Bourgon, 1968).

También podemos identificar que la película D1-21-12 correspondiente a la imagen 7.5 b) es amorfa ya que no se observan intensidades definidas como lo indican

algunos artículos de la literatura en las posiciones de 213, 240 y 270 cm^{-1} (líneas verticales en verde) correspondientes al GeS (Zhu et al., 2019).

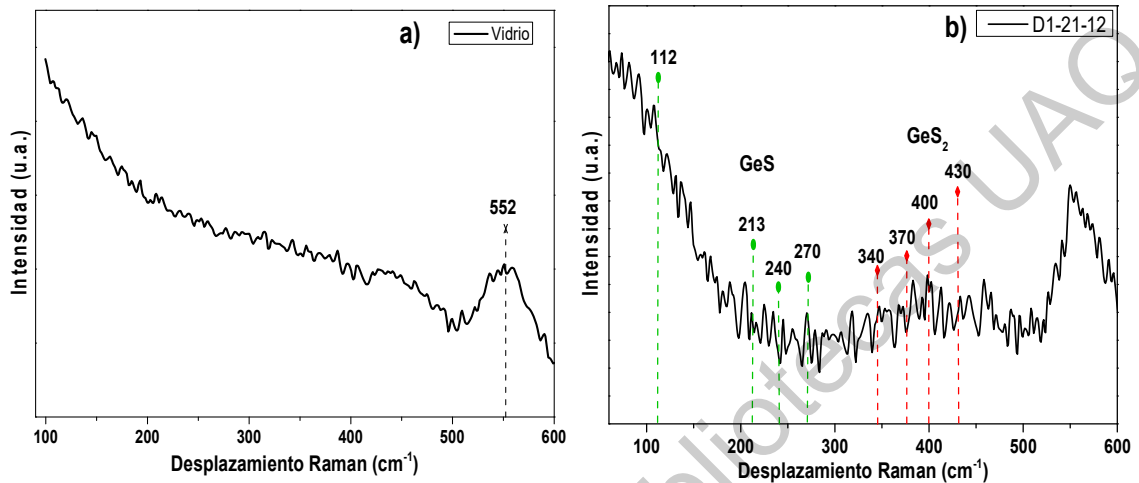


Figura 7.5. Espectros Raman de a) vidrio Corning y b) película con espesor 57 nm.

Estos modos vibracionales del GeS también son identificados por diversos autores (Ribeiro et al., 2019; D. Tan et al., 2016; Vaughn et al., 2010) donde señalan que el modo vibracional 112 cm^{-1} se atribuye el modo vibracional A_g identificado como agitación entre las capas que conforman la estructura cristalina del GeS, el modo vibracional 213 cm^{-1} corresponde al modo vibracional B_{3g} atribuido al modo de corte de la capa en la dirección Y (zigzag), el modo vibracional en 240 cm^{-1} es atribuido al fonón A_g a la “respiración de las capas” que conforman la estructura cristalina del GeS y la posición 270 cm^{-1} es asignado a la vibración del modo A_{1g} atribuida del plano de corte de las capas en la dirección X (silla). La descripción de estos modos vibracionales también han sido reportados en otros calcogenuros como el SnS donde el material también cristaliza en una estructura ortorrómbica en capas y presentan una forma similar de anisotropía en silla y zigzag (M. Li et al., 2017).

Los modos vibracionales en GeS cercanos a 250 cm^{-1} podría llegar a interpretarse como una micro fase de GeS tipo etano con enlace Ge-Ge (indicando un contenido de Germano ≥ 40) (Chandrasekhar et al., 1977; Hui et al., 2017; Mitsa et al., 2014). Se ha observado también que muestras de GeS con una proporción mayor de

azufre en relación de $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ presentan un modo vibracional muy ancho de hasta 100 cm^{-1} en lugar de los tres modos que se llegan a identificar esto es como resultado de una estructura en capas interrumpida (S. M. Tan et al., 2015a). Algunos de los modos vibracionales del GeS_2 (líneas verticales en rojo) se encuentran alrededor de $340, 370, 400$ y 430 cm^{-1} . De acuerdo a Pan'kin y otros autores los modos vibracionales cercano que se observan en 340 y 373 cm^{-1} corresponderían estructuras tetraédricas referenciadas a $\text{GeS}_2[\text{GeS}_{4/2}]$, Los modos con intensidades cerca de 340 cm^{-1} indican el intercambio de bordes con tetraedros $\text{GeS}_{4/2}$, las esquinas que comparten tetraedros $\text{GeS}_{4/2}$ (370 cm^{-1}) (Hui et al., 2017; Mitsa et al., 2014; Pan'kin et al., 2016; Pan et al., 2013).

En contraste la Figura 7.6 ya no se observa el modo vibracional del sustrato (552 cm^{-1}), debido a que el depósito fue de mayor espesor (162 nm), aunque los modos vibracionales se logran apreciar más claramente en comparación con la película con 57 nm . A pesar de que la película es mayoritariamente amorfa, algunos de los modos vibracionales corresponden a GeS (líneas en color verde) en las posiciones $112, 213, 240, 270\text{ cm}^{-1}$ y GeS_2 (líneas en color rojo) correspondiente a las posiciones de $340, 370, 400$ y 430 cm^{-1} como se observa en la Figura 7.6

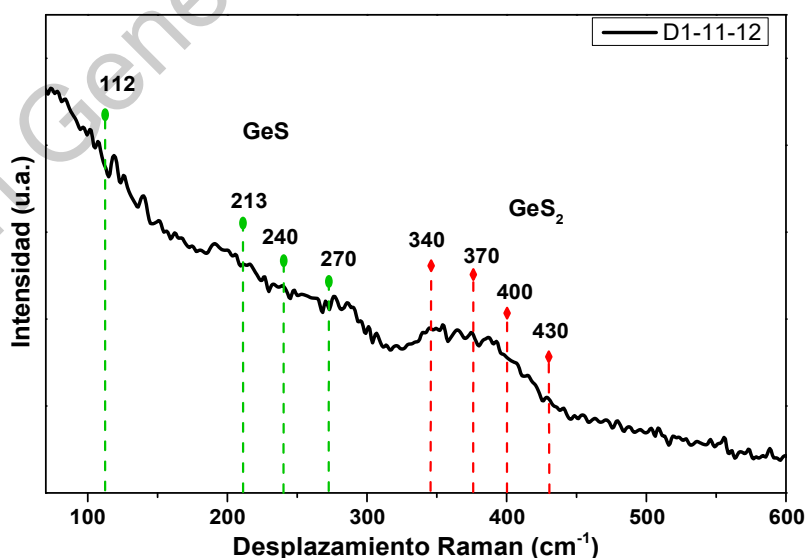


Figura 7.6. Espectro de la película de GeS obtenida con espesor de 162 nm .

En la Figura 7.7 se muestra el espectro Raman de las películas mostradas en la Figura 7.1 b), el espectro de la Figura 7.7 a) es muy similar, ya que el espesor es de 163.5 nm. Se observa en la Figura 7.7 a) uno de los espectros correspondiente a la película D1-34-12 que muestra de manera amplia los modos vibracionales correspondientes a GeS (líneas en color verde) y GeS₂ (líneas en color rojo), también esta película resulta amorfa. El espectro de todas las películas de este depósito se muestra en la Figura 7.7 b), no se identifica un cambio significativo en las películas por lo que se podría utilizar todo el porta sustratos para obtener películas

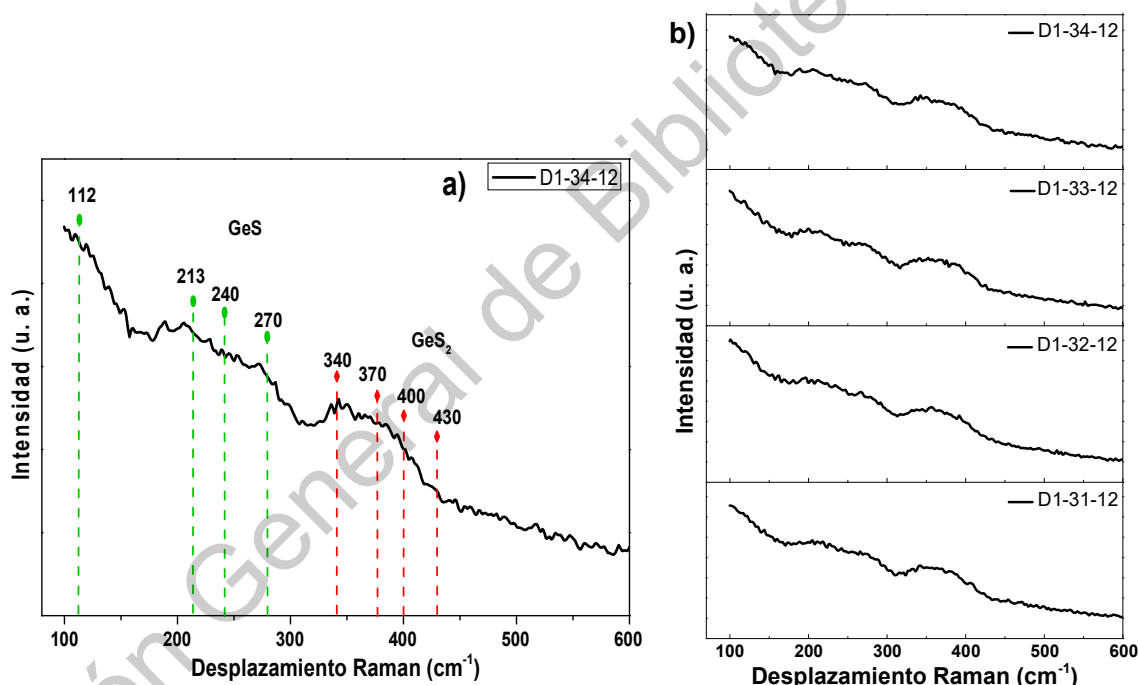


Figura 7.7. Espectros con espesor promedio de 163.5 nm de GeS, a) a detalle y b) general, de acuerdo a la posición en el porta sustratos durante el depósito.

7.1.2.2 Caracterización por difracción de rayos X

Los rayos X que se utilizaron para caracterizar las películas se midieron con una longitud de onda de 1.54 Å correspondiente al cobre. Se observa que todas las muestras presentan una estructura preferentemente amorfa ya que no se observa algún plano cristalino de acuerdo a la literatura que indica planos (200), (400) y (800)

en valores 2θ en 17° , 34° y 69° respectivamente, con un crecimiento preferencial en el plano (400) (Vaughn et al., 2010). De acuerdo a los difractogramas de Sulfuro de Germanio amorfo que presenta la literatura (películas depositadas por el método de sol gel) (Almeida & Xu, 2018; Kalebaila et al., 2006) se asemejan a las películas obtenidas de los depósitos realizados por PVD en todos los espesores, como es observado en la Figura 7.8, corroborando la información ya examinada por espectroscopia Raman.

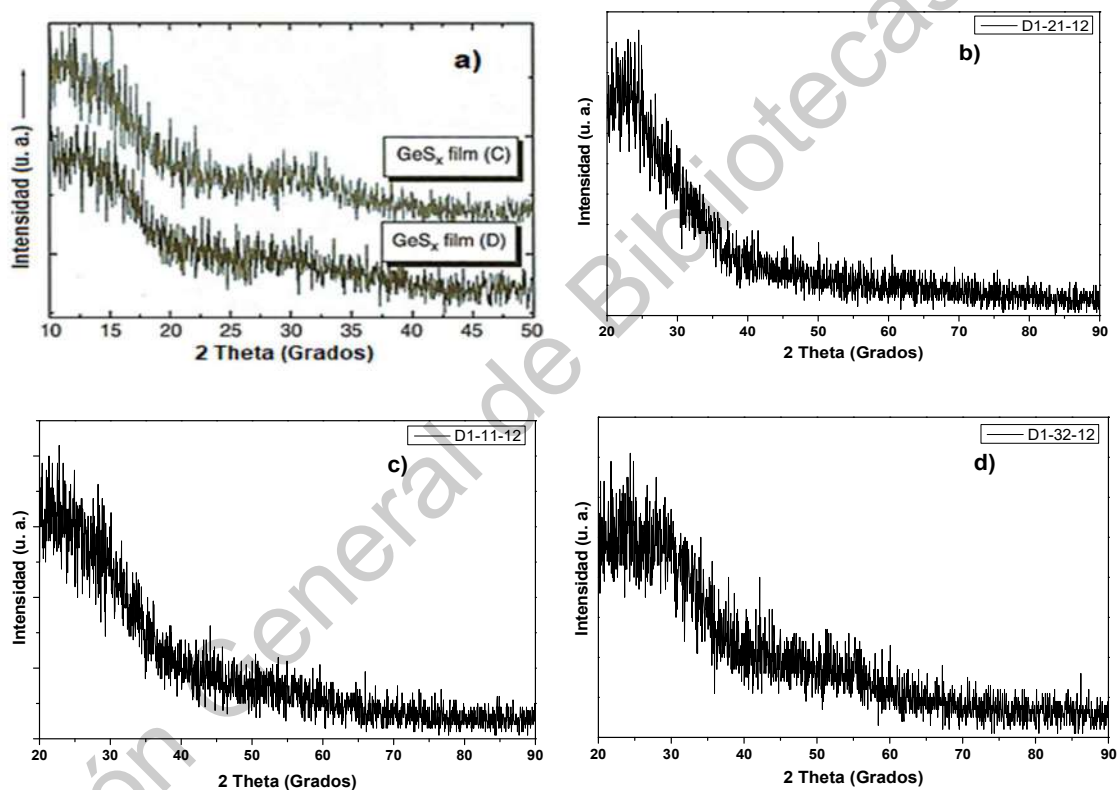


Figura 7.8. Difractogramas del GeS amorfo a) la literatura (Almeida & Xu, 2018), y películas b) 57 nm, c) 162 nm y d) 160 nm, esta última similar al reportado por Cho (Jae Cho et al., 2013).

7.1.3 Espectroscopia UV-Vis

La transmitancia de las películas se caracterizó por espectroscopía UV-Vis, se midieron en el intervalo de longitud de onda de 190 a 1100 nm, en la Figura 7.9 se puede observar que al incrementar el espesor incrementa la transmitancia de la

películas esto puede deberse a las proporciones de germanio y azufre que puedan existir en la película, ya que una característica del germanio es la absorción hacia el infrarrojo (H. H. Li, 2009; Sorianello et al., 2013) que es lo que se observa en la película D1-21-12. Se visualiza un corrimiento en el borde de absorción en la longitud de onda alrededor de 630 nm esto puede ser debido a la existencia de algún otro compuesto como es el caso, indicado por la espectroscopia Raman, de la existencia de GeS₂. También puede observarse que el borde de absorción varía ligeramente con el espesor. La película con menor espesor absorbe en 390 nm y las demás muestras tienen un borde de absorción casi constante en un intervalo de 480 a 520 nm aproximadamente.

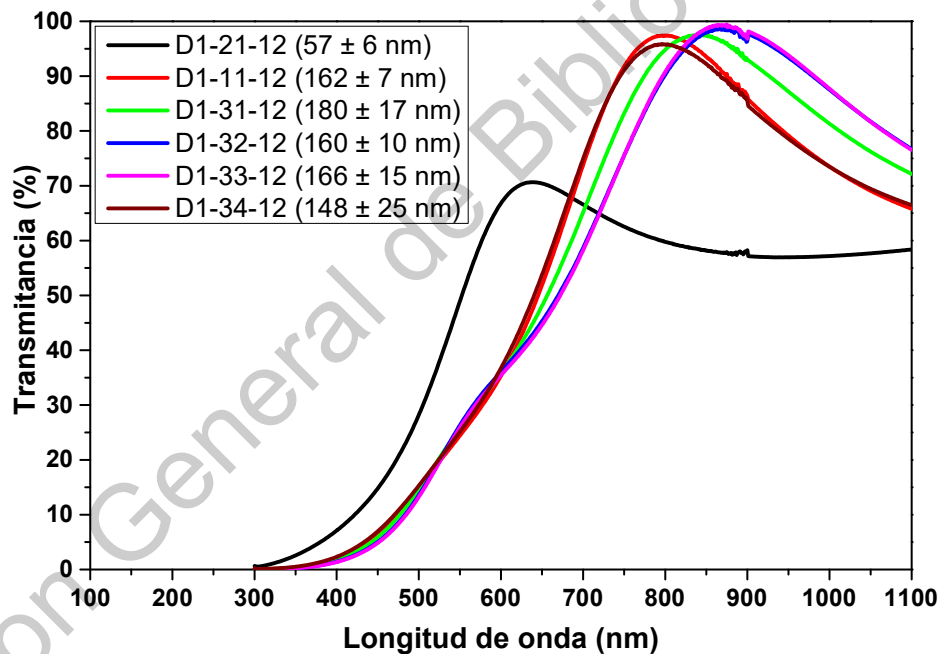


Figura 7.9. Gráfica de transmitancia de las películas depositadas obtenidas con diferente espesor.

En cuanto al ancho de banda prohibida se utilizó el modelo de bandas parabólicas de Tauc y en las gráficas se pueden observar en la Figura 7.10, para la película D1-11-12 para un ancho de banda prohibido directo e indirecto respectivamente ya que de acuerdo a la literatura se reportan diversos anchos de banda que pueden ser

desde 0.7 eV hasta 2 eV siendo indirectos y directos respectivamente (Makinistian & Albanesi, 2006; Seki et al., 2003; UI Haq et al., 2019).

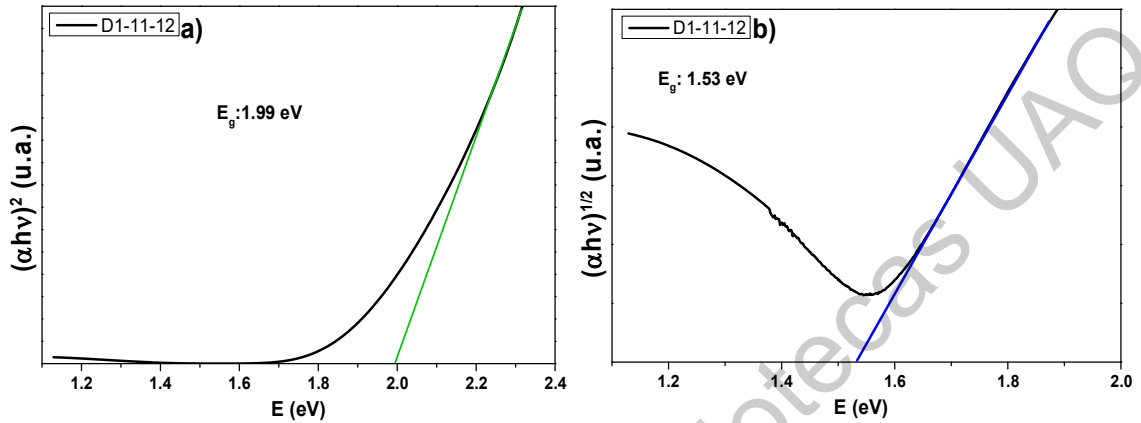


Figura 7.10. Gráficas correspondientes al ancho de banda prohibido a) directo y b) indirecto de la película de GeS obtenido con espesor de 160 nm.

En la Tabla 7.2 se colocan los resultados del modelo de bandas parabólicas de Tauc y se presenta el ancho de banda directo e indirecto para cada una de las películas depositadas.

Tabla 7.2. Anchos de banda prohibida en las películas de GeS.

Identificación	Espesor (nm)	Ancho de banda (eV)	
		Directo	Indirecto
D1-21-12	57 ± 6	2.19	1.67
D1-34-12	148 ± 25	2	1.51
D1-32-12	160 ± 10	2.07	1.41
D1-11-12	162 ± 7	1.99	1.53
D1-33-12	166 ± 15	2.05	1.42
D1-31-12	180 ± 17	2.03	1.45

De acuerdo a lo reportado en la literatura por T. Sun los anchos de banda prohibidos observados con una composición de azufre en cantidades mayores a 61.5 % y 85.7 %, el ancho de banda prohibida se incrementa desde 2.25 hasta 2.81 eV respectivamente (T. Sun et al., 2019). Debido a esto se puede inferir que el porcentaje de azufre es menor al 61.5 % en las películas a que el ancho de banda

directo e indirecto es menor a los 2.25 eV. De acuerdo a los estudios de Seki y colaboradores indica que el borde de transmitancia óptica varía según la composición de la muestra a mayor cantidad de germanio la energía del ancho de banda descende y a una mayor cantidad de azufre el ancho de banda se incrementa (Seki et al., 2003). El ancho de banda directo e indirecto muestra una tendencia general a disminuir conforme se incrementa el espesor de la muestra.

7.2 Tratamiento térmico de los primeros depósitos de GeS

7.2.1 Tratamiento térmico a 400 °C

Todos los tratamientos térmicos se realizaron en el horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M Figura 7.11. Este horno utiliza un tubo de cuarzo debido a su alta pureza se evita la contaminación de diferentes sustancias ya que permite la limpieza y eliminación de impurezas que afecten en el proceso, soporta altas temperaturas de hasta los 1300 °C, también posee un bajo coeficiente de expansión térmica por lo que puede ser calentado y después enfriarse repentinamente sin riesgo de fractura del tubo por choque térmico y permite la introducción de un gas inerte para realizar el tratamiento en atmósferas con ciertas condiciones específicas.



Figura 7.11. Horno tubular Thermo Scientific utilizado para los tratamientos térmicos a diferentes atmósferas.

El tratamiento térmico de las películas se realizó en atmósfera de nitrógeno con una temperatura inicial de 400 °C (Figura 7.12), la nomenclatura asignada para los tratamientos térmicos es el nombre de la película continuando con las letras HT y

seguido de la temperatura de tratamiento térmico. De acuerdo a la literatura consultada es cercano el punto de sublimación del sulfuro de germanio que lo sitúan entre los 400 y los 430 °C (Hui et al., 2017; Shimazaki & Wada, 1955). Debido a que el material de la película es muy delgado no fue posible medir el espesor por perfilometría.

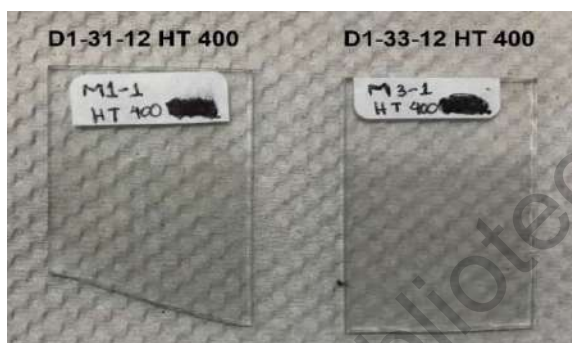


Figura 7.12. Tratamiento térmico de película 105-1 y 105-3 mg a 400 °C.

Como se aprecia en la imagen la película se sublimó casi en su totalidad, únicamente se logra apreciar un poco de depósito de ambas películas. En la Figura 7.13 a) se identifica la entrada y salida de nitrógeno y en 7.13 b) se puede apreciar parte del material sublimado de la película y depositado hacia la salida del tubo de cuarzo (indicado con un círculo en rojo) utilizado en el tratamiento térmico.



Figura 7.13. a) Entrada y salida de nitrógeno en el horno tubular y b) condensación de GeS al final del tubo de cuarzo.

7.2.1.1 Caracterización Raman de las películas de GeS con tratamiento térmico

Después del tratamiento térmico de 400 °C se les realizó espectroscopia Raman para observar la existencia aún de material que no se sublimó, esto se puede apreciar en las imágenes de la Figura 7.14. La magnificación de 200x aumentos por el microscopio óptico que contiene el equipo Raman. Se identifica que en la película 7.14 a) la existencia de material es significativamente escasa visualmente, esto también puede ser verificado por el espectro Raman realizado a esta película, debido al posicionamiento en el tubo de cuarzo (salida del tubo de cuarzo) la temperatura de tratamiento térmico fue un par de grados mayor en contraste a la película 7.14 b), que se encontraba en una posición a la entrada del flujo de nitrógeno, lo que permitió que no se sublimara por completo. Es por esto que se pueden identificar estructuras similares a granos lo cual corrobora lo reportado en los artículos con respecto a la temperatura de tratamiento térmico, considerando el espesor de las películas (180 y 166 nm respectivamente), es posible que la película no logre soportar la reducción del espesor debido a la sublimación.

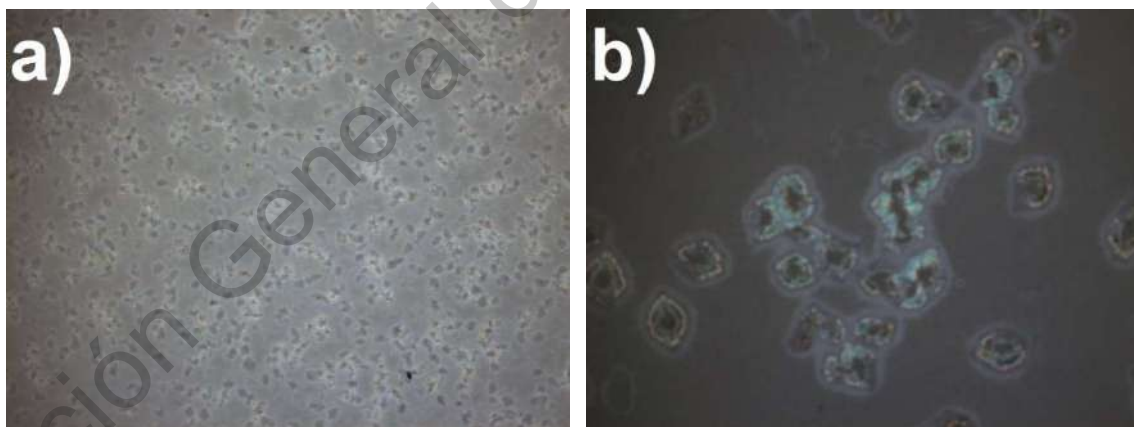


Figura 7.14. Imágenes del microscopio óptico del equipo Raman con 200x aumentos de las películas a) D1-31-12 (salida del flujo de nitrógeno) y b) D1-33-12 (entrada del flujo de nitrógeno).

Los espectros Raman de estas películas que se observan en la Figura 7.15 se identifica la comparativa entre el espectro medido antes (a y c) y después (b y d) de

tratamiento térmico a 400 °C de cada una de las películas. Se observa que la película D1-31-12 HT 400 se identifica el espectro del sustrato (552 cm^{-1}) lo que nos corrobora que la película se ha sublimado casi en su totalidad.

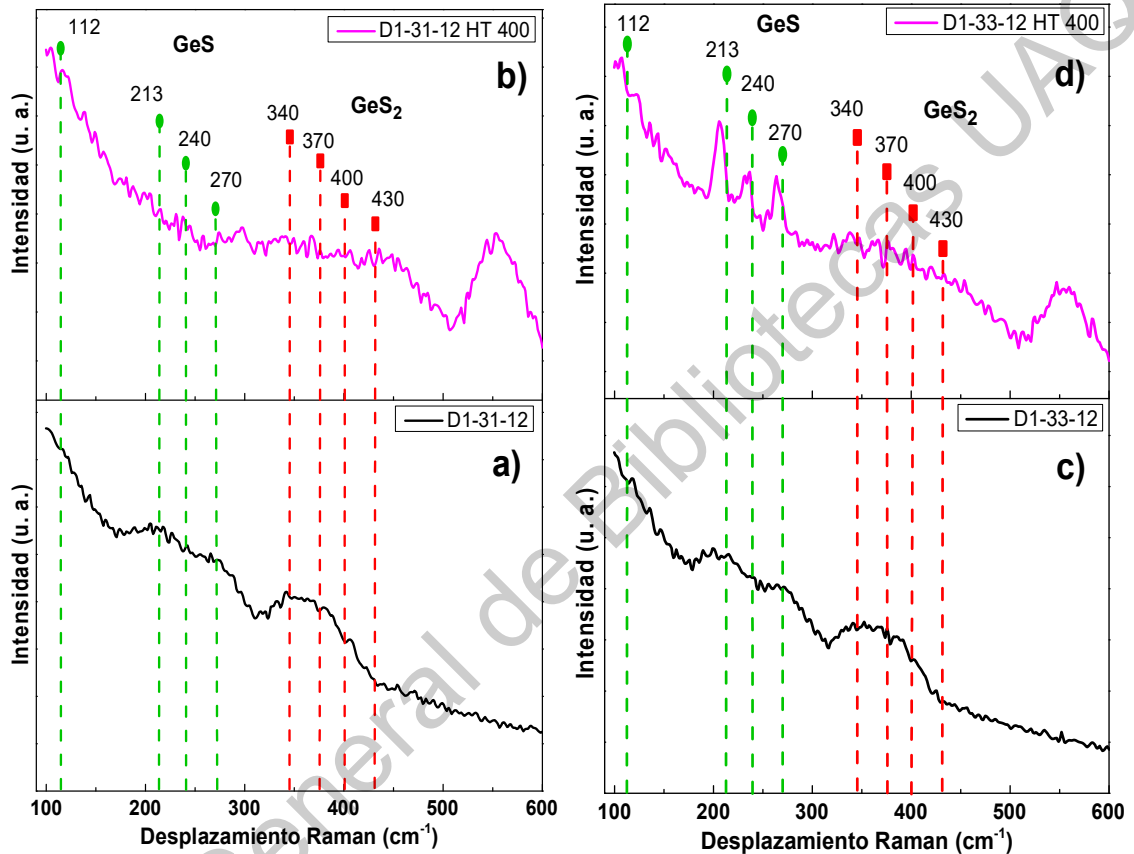


Figura 7.15. Espectros Raman de las películas con tratamiento térmico a 400 °C, película D1-31-12 a) antes y b) después de tratamiento térmico y la película D1-33-12 c) antes y d) después de tratamiento térmico.

En contraste, la película D1-33-12 HT 400 se observa la existencia de tres modos vibracionales entre los 200 y 300 cm^{-1} que son los característicos para el GeS de acuerdo a la literatura (D. Tan et al., 2016), también es identificable el modo vibracional del sustrato (552 cm^{-1}) aunque en menor intensidad comparado con la película D1-31-12 HT 400. De la película D1-33-12 HT 400 los modos vibracionales identificados en la literatura son 213, 240 y 270 cm^{-1} que son asignados a los modos

vibracionales simétricos B_{3g} , A_g^1 y A_g^2 del GeS siendo B_{3g} , A_g correspondientes a la vibración transversal en el plano de capas adyacentes paralelas entre sí en las direcciones Y (zigzag) y X (silla) respectivamente, el modo vibracional de 190 prácticamente desaparece (Hui et al., 2017; D. Tan et al., 2016). Nos indica también que alrededor de esta temperatura de 400 °C se está pasando de un estado amorfo a estructura policristalina. El incremento en el modo vibracional indica la concentración de la sustancia, el ancho del modo vibracional nos da indicios de la cristalinidad del material (Dias et al., 2016).

En contraste con los reportado por Kalebaila y otros autores, no se está obteniendo una fase hexagonal del GeS y del GeO_2 ya que los modos característicos para esa fase se encuentran entre 344 a 440 cm^{-1} y se tiene una ausencia de modos vibracionales entre 200 y 300 cm^{-1} correspondiente a una estructura ortorrómbica (Kalebaila et al., 2006).

7.2.1.2 Caracterización UV-Vis de las películas de GeS con tratamiento térmico 400 °C

En la Figura 7.16, se muestran los espectros de UV-Vis de las películas de GeS antes (D1-31-12 y D1-33-12) y después (D1-31-12 HT 400 y D1-33-12 HT 400) de tratamiento térmico. Para las películas sin tratamiento térmico, se comienza con una transmitancia de 0% en los 400 nm e incrementándose hasta llegar a una alta transmitancia mayor a 90 % de los 800 a los 900 nm para disminuir hacia valores del 80% en el infrarrojo. Para las películas tratadas térmicamente (D1-31-12 HT 400 y D1-33-12 HT 400) se observa una alta transmitancia mayor a 65 % desde los 350 nm incrementándose hasta valores superiores al 87 % a partir de los 700 nm sin tener una disminución de la transmitancia hacia valores del infrarrojo en comparación a las películas sin tratamiento térmico. Este contraste que no se tenga una reducción de la transmitancia de las películas tratadas térmicamente puede deberse a la reducción visualmente significativo del espesor debido a la sublimación de la película a esta temperatura.

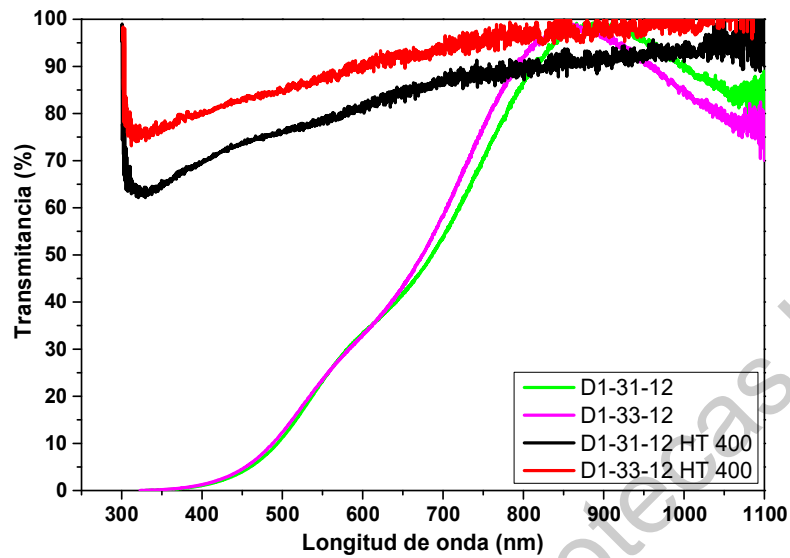


Figura 7.16. Comparación de los espectros de transmittancia para las películas antes y después del tratamiento a 400 °C.

7.2.2 Tratamiento térmico a 200 y 300 °C

De acuerdo con los resultados anteriores se cortó la película 105-2 para hacer pruebas en atmósfera inerte con temperaturas a 200 y 300 °C (Figura 7.17) analizándose también mediante espectroscopia Raman y UV-Vis.



Figura 7.17. Fragmento de la película D1-11-12 sometido a tratamiento térmico a 200 y 300 °C.

7.2.2.1 Caracterización mediante espectroscopia Raman

Los resultados obtenidos al realizar espectroscopia Raman a las muestras con estos tratamientos térmicos se observan a continuación en la Figura 7.18. Se identifica que en el fragmento con 200 °C la película aún presenta una estructura amorfa, aunque se visualiza una reducción en la intensidad de los modos vibracionales para GeS (líneas en color verde) y GeS₂ (líneas en color rojo), esto puede deberse a la sublimación del azufre.

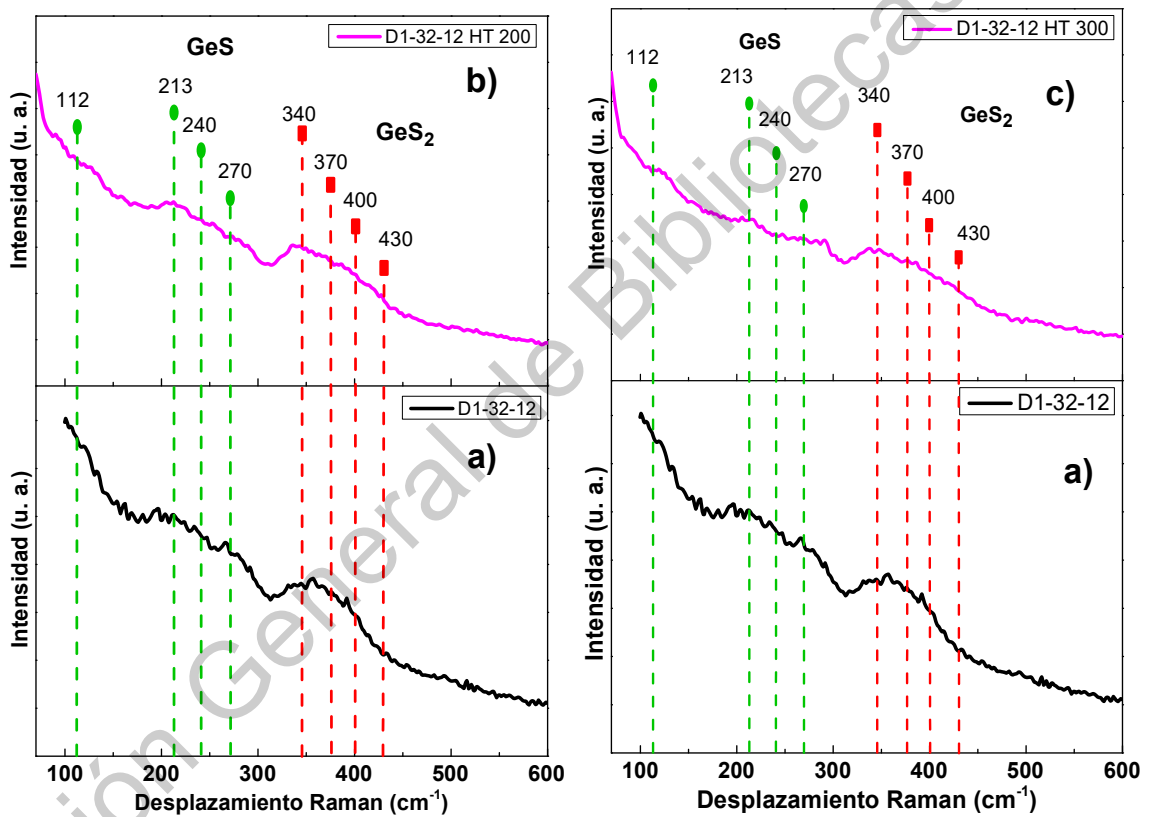


Figura 7.18. Tratamiento térmico de fragmentos de a) película sin tratamiento térmico D1-32-12, tratamiento térmico de la película a b) 200 °C y c) 300 °C en atmósfera inerte.

Para el tratamiento térmico a 300 °C se observa una mayor disminución de las intensidades en los modos vibracionales de GeS (líneas en verde) y GeS₂ (líneas en rojo) en comparación con el espectro de la película antes de que sea tratada

térmicamente muestra un comportamiento amorfo. En ambos tratamientos térmicos indicarían de forma indirecta un empobrecimiento de azufre teniendo una modificación en las proporciones indicadas por Tan y colaboradores ($\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$) que identifican esta relación con un modo vibracional con un ancho de hasta 100 cm^{-1} resultado de una estructura en capas interrumpida, que no sería el caso para esta películas (S. M. Tan et al., 2015).

7.2.2.2 Caracterización difracción de rayos X

Los rayos X medidos para la película de D1-32-12 tratados térmicamente a 200 y 300 °C se muestran en los difractograma de la Figura 7.19. En el resultado a 200 °C no se observa un cambio en comparación con el difractograma anteriormente mostrado de la Figura 7.8 corroborando el resultado de Raman sobre la estructura aún amorfa de la película. En cambio, la película sometida a 300 °C comienzan a reducirse en mínima cantidad la intensidad de la variación de los picos aunque aún se encuentran en una estructura amorfa, ya que presenta el mismo comportamiento que los demás difractogramas (Almeida & Xu, 2018).

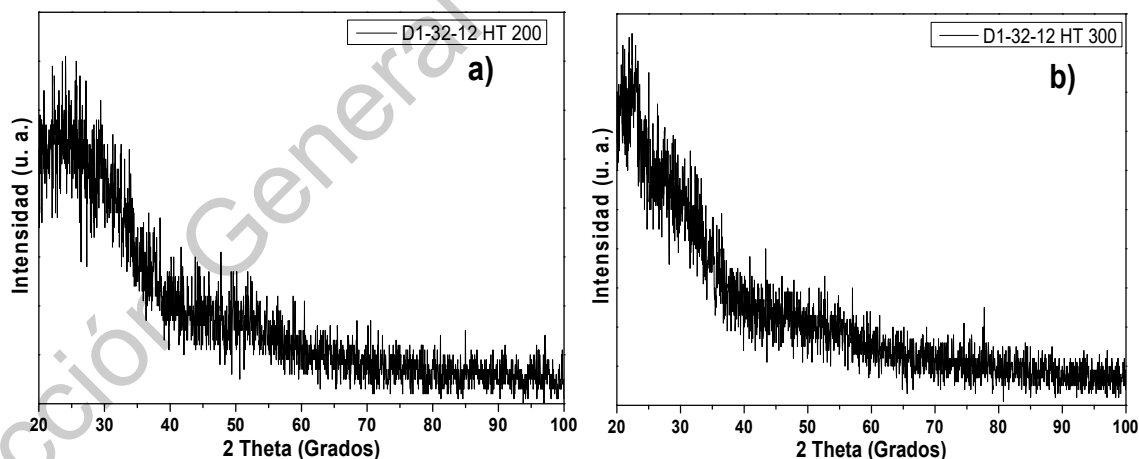


Figura 7.19. Difractogramas para las películas D1-32-12 a a) 200 °C y b) 300 °C.

7.2.2.3 Caracterización espectroscopía UV-Vis

Como resultado de la transmitancia proporcionada por los espectros de UV-Vis para estas películas sometidas a tratamiento térmico de 200 y 300 °C, se compara el

espectro antes y después del tratamiento en ambos casos siendo identificados después de tratamiento con la nomenclatura HT seguida de la temperatura de tratamiento térmico. En ambas películas (antes y después de tratamiento térmico) se pueden observar dos bordes de absorción, el primero entre los 800 a 900 nm y el segundo entre 550 a 600 nm de longitud de onda, sugiriendo la presencia de sulfuro de germanio con diferentes estequiometrías.

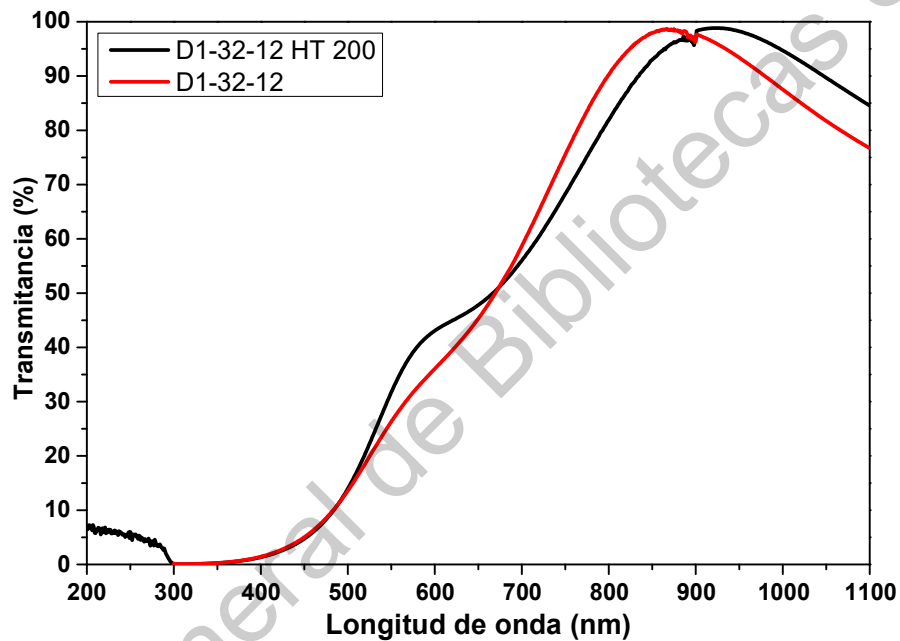


Figura 7.20. Espectros de transmittancia antes (rojo) y después (negro) de tratamiento térmico de la película D1-32-12 a 200 °C.

Para la película D1-32-12 a 200 °C (Figura 7.20) se identifica un borde de absorción mucho más definido después de 500 nm en comparación con la película antes del tratamiento térmico, esto indica que la película se va reduciendo en cuanto a su espesor debió a que permite una transmittancia mayor así como un cambio en la reducción de defectos, es decir, un borde de absorción más abrupto aunque el segundo borde atribuido al GeS_2 cambia la pendiente a valores menores aunque lo que nos indicaría una mayor cantidad de defectos en la película que está vinculada entre los 550 y 650 nm.

En cuanto al resultado obtenido para la película D1-32-12 a 300 °C (Figura 7.21), se identifican dos bordes de absorción, el primero se encuentra entre los valores longitud de onda de 555 nm a los 612 nm con un máximo en 588 nm y una transmitancia del 54.8 %. El segundo borde se encuentra entre los valores de 855 a los 942 nm con la máxima transmitancia de 99 % a los 900 nm. El comportamiento vertical de la transmitancia en el primer borde de absorción puede atribuirse a la reducción del espesor de la película y hacia valores de longitud de onda de 650 nm en adelante el comportamiento no es tan abrupto, estos valores son reportados para el germanio elemental (H. H. Li, 2009).

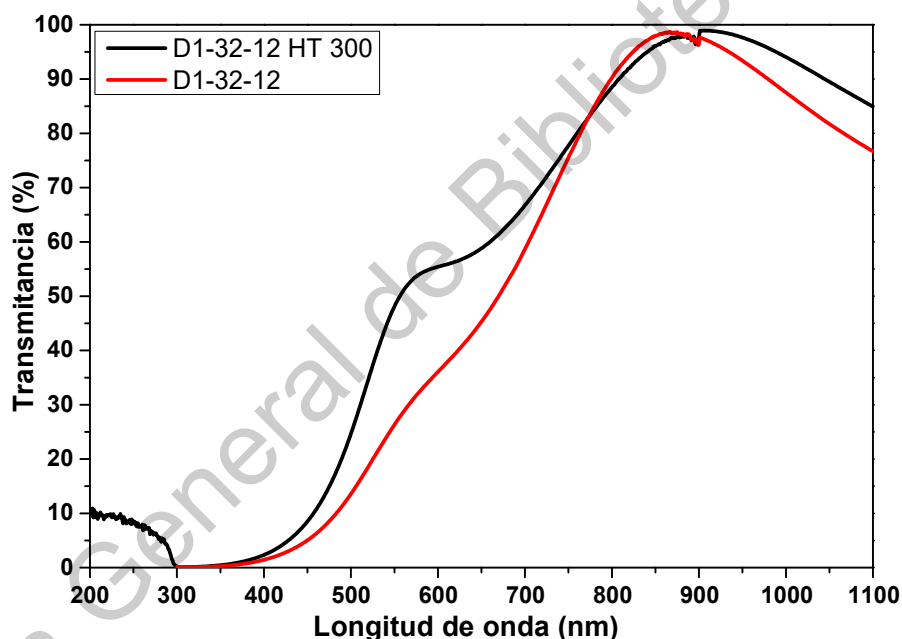


Figura 7.21. Espectros de transmitancia sin (rojo) y con (negro) de tratamiento térmico respectivamente de la película D1-32-12 a 300 °C.

El ancho de banda fue calculado por el método de bandas parabólicas de Tauc se observa a continuación en la Figura 7.22 y los resultados del antes y el después del tratamiento térmico se aprecian en la Tabla 7.3. Se identifica que el ancho de banda directo de 1.64 eV se aproxima en gran medida al identificado por la literatura

(Makinistian & Albanesi, 2006), donde realizan los primeros cálculos para el ancho de banda prohibida para este material.

Tabla 7.3. Anchos de banda prohibida estimados para los tratamientos térmicos de 200 y 300 °C.

Identificación	Ancho de banda (eV)	
	Directo	Indirecto
D1-32-12	2.07	1.41
D1-32-12 HT 200	1.6	1.31
D1-32-12 HT 300	1.64	1.33

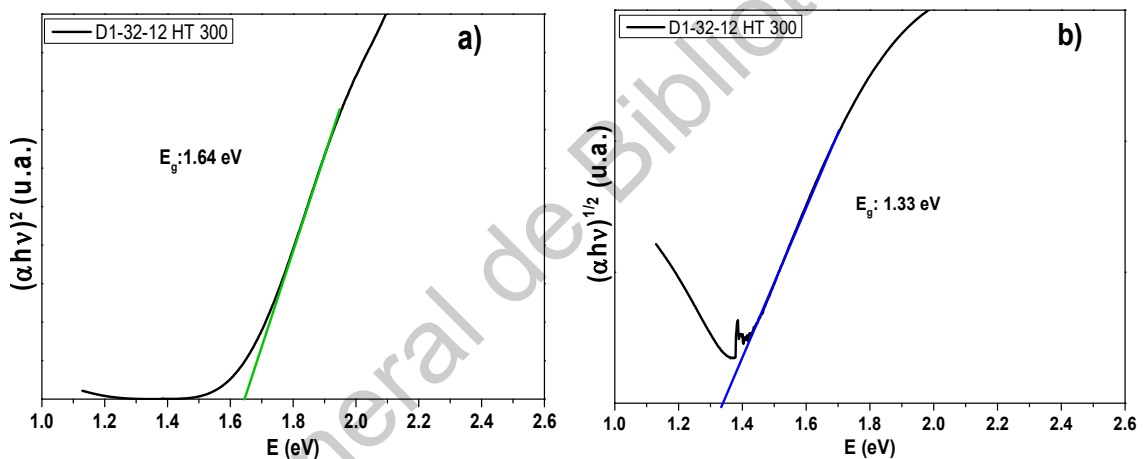


Figura 7.22. Resultado de la estimación de los anchos de banda a) directo y b) indirecto para el tratamiento térmico de 300 °C.

7.3 Depósitos de películas de GeS con reducción de altura y corriente aplicada

Al realizar el análisis de estos resultados anteriores, se determina la necesidad de incrementar el espesor de la película para el proceso de los tratamientos térmicos puedan realizarse a la temperatura antes mencionada sin que se adelgace mucho la película o tener variación en los tiempos del tratamiento que ayuden a identificar una fase cristalina del material. Para obtener un incremento en el espesor se recurre a los parámetros de la Tabla 6.2 descrita en la metodología, que incluye el cambio de altura a 6 cm y la reducción de incremento de corriente a 5 A cada 30 segundos

al momento de realizar el depósito, la razón para reducir la cantidad de corriente aplicada de 10 A a 5 A se basa en la información de que se realizaban depósitos donde el crecimiento se realiza con una lenta sublimación (Wiley et al., 1976).

En Figura 7.23 a) en el primer depósito, se aprecian diferentes tonalidades en anillos concéntricos y b) el segundo depósito se reducen estos anillos y se observa una película más homogénea. De acuerdo al autor Albella en su libro de láminas delgadas menciona que el coeficiente de captura (relación entre el no. de átomos incorporado / no. átomos que llegan) y que los átomos que tengan un tiempo de residencia alto ($S \geq 1$), ya que estos dependen mucho de los parámetros de adsorción/desorción y dispersión (Martín, 2003).

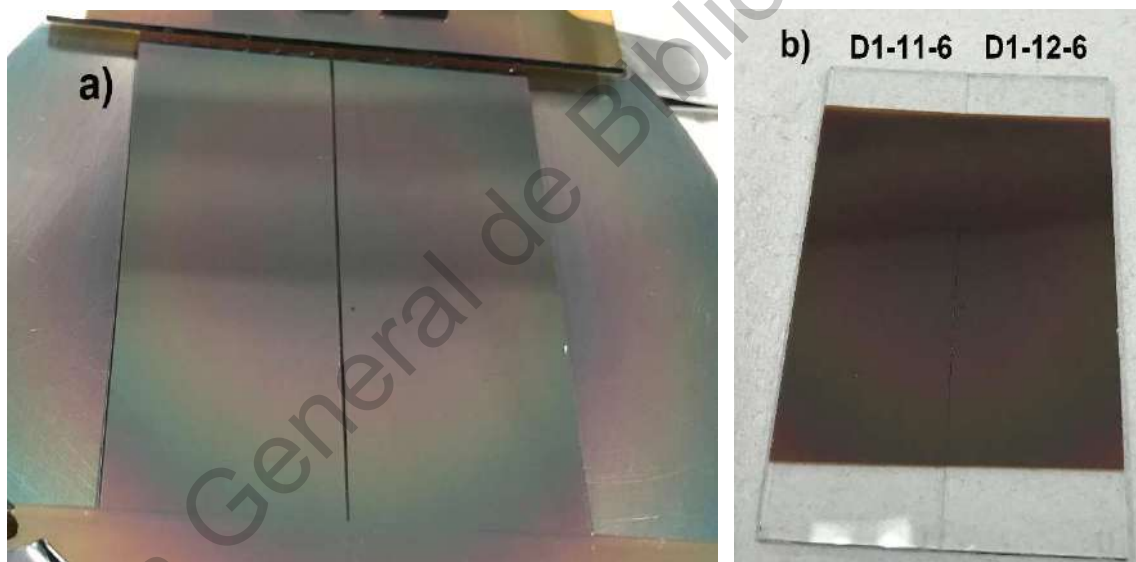


Figura 7.23. a) primera evaporación y b) segunda evaporación.

La nomenclatura utilizada se indica en la Tabla 7.4, de acuerdo a lo observado de los depósitos anteriores se generaliza en la columna de identificación de material 1 indicando que corresponde a 100 mg cada depósito, la corriente aplicada se mantiene en 120 A y recordando que la posición en el porta sustratos puede ser de 1 a 4 sustratos, en este caso la parte a utilizarse en la central únicamente con 2 sustratos.

Tabla 7.4. Nomenclatura para la identificación de muestras.

Depósito	Identificación cantidad de Material (100 mg)	Posición del porta sustratos	Altura del porta sustratos (cm)
D2	1	1, 2	6

Uno de los casos que se presenta es el fenómeno de adsorción que predomina sobre el de re- evaporación por realizarse en un proceso a baja temperatura, los átomos se fijan en posiciones cercanas en el sustrato teniendo un resultado en que las películas son poco densas y se tendrán efectos de sombreado ocasionado por la rugosidad de la superficie, como se observa en la Figura 7.24. Por otra parte en el segundo deposito implica que muchos de los átomos que alcanzan la superficie son reemitidos a fase vapor, en esta fase, puede regresar a la superficie fijándose en otras posiciones permitiendo películas más densas y homogéneas en espesor incluso cuando la superficie tiene un relieve abrupto (Martín, 2003).

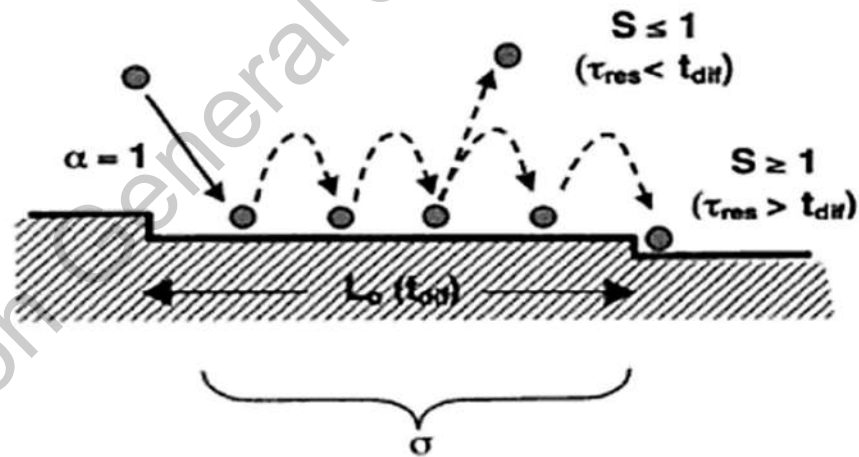


Figura 7.24. Esquema de los proceso de acomodación, difusión, desorción y captura de átomos en las primeras etapas del crecimiento de capas (Martín, 2003).

7.3.1 Caracterización por perfilometría

En ambas películas se midió el espesor mediante perfilometría al finalizar cada evaporación, los resultados se observan en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Espesores promedio de películas con parámetros de la Tabla 6.2 especificada en la metodología.

Identificación	Evaporación	Corriente (A)	Altura fuente a sustrato (cm)	Cantidad de material evaporado (mg)	Espesor (nm)
D2-11-6	Primer	120	6	100	284 ± 22
D2-12-6			6	100	287 ± 5
D2-11-6	Segundo	120	6	100	518 ± 18
D2-12-6			6	100	512 ± 11

Se puede ver que con el cambio en la reducción de altura (distancia entre sustrato y chalupa) y amperaje se logró un incremento en el espesor para el primer depósito ya que inicialmente se tenía el espesor para esa misma cantidad de material de 162 nm por lo que pueden emplearse estos parámetros para un incremento de espesor en las películas. En cuanto al menor incremento de espesor del segundo depósito puede deberse al calor suministrado que evapora el material de la película inicialmente depositada.

7.3.2 Caracterización mediante espectroscopia Raman

Se realizó espectroscopia Raman de las muestras D2-11-6 y D2-12-6, la caracterización se muestra en la Figura 7.25, en esta figura no se aprecia una diferencia significativa en comparación con las películas utilizando los parámetros iniciales por lo que no se tiene un cambio significativo en la estructura del material con la reducción de altura y el amperaje utilizado. La diferencia que se puede observar es una mayor intensidad de los modos vibracionales en las posiciones de 190 y 213 cm^{-1} , pero la estructura que presenta sigue siendo amorfa además de seguirse presentando los modos vibracionales de GeS_2 .

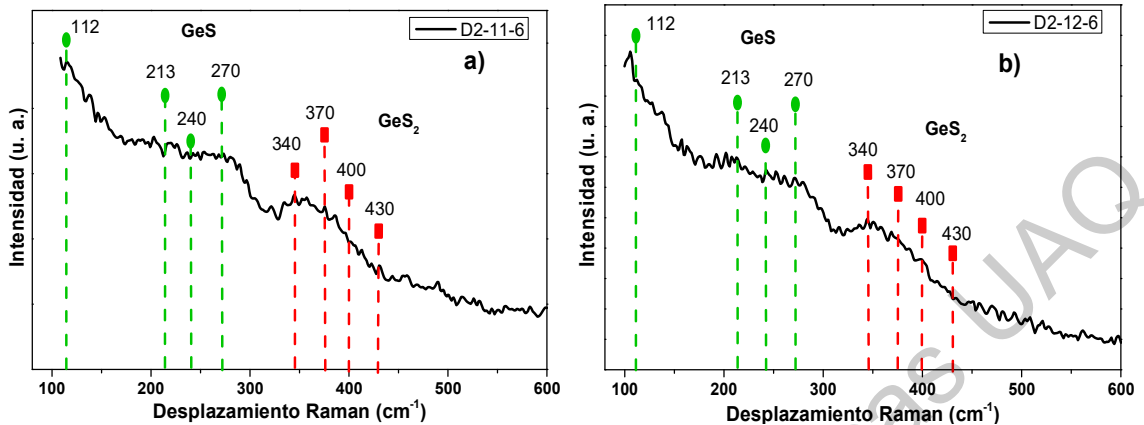


Figura 7.25. Espectros Raman con parámetros altura de depósito y corriente aplicada a las películas a) D2-11-6 y b) D2-12-6.

7.3.3 Caracterización de espectroscopia UV-Vis

Para estas películas se midió la absorbancia y el porcentaje de transmitancia, los resultados se muestran en la Figura 7.26.

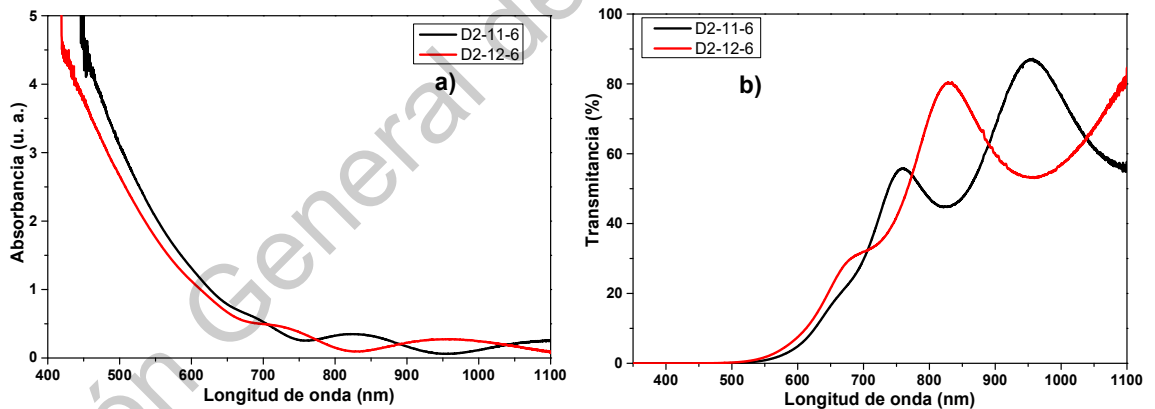


Figura 7.26. Espectros de a) absorbancia y b) transmitancia de las películas reduciendo parámetros de altura y corriente aplicada para el depósito.

En el espectro de absorbancia de la Figura 7.26 a) se observa que a longitudes de onda a partir de 690 nm y hasta los 1100 nm hay una mayor absorción comparada contra longitudes de onda menores de los valores ya mencionados. En el espectro de transmitancia (Figura 7.26 b)) se observan los dos bordes de absorción en ambas películas, el primero entre las longitudes de onda de 660 nm a los 694 nm

visualizándose más definido para la película D2-12-6, esto podría deberse al acomodo y diferencia en la relación de estequiometría de las películas en las evaporaciones lo que también podría explicar el desfase del segundo borde de absorción. En la película D2-11-6 se encuentra entre los valores de longitudes de onda de 741 a los 776 nm con un pico de transmitancia de 56 % a los 758 nm; para la película D2-12-6 este borde de absorción se identifica entre los valores de 804 a los 858 nm con un pico de transmitancia de 80 % a los 829 nm. Las ondulaciones son observadas en ambos espectros (de transmitancia y absorbancia) de estas películas después de los 700 nm indicarían que existe un mayor espesor de la película en comparación a los espectros de los depósitos con los parámetros de la Tabla 6.1 descrita en la metodología.

Se calculó el ancho de banda prohibido por el método de banda parabólicas de Tauc (ver la Figura 7.27) para las muestras discutidas con anterioridad, valores de 1.44 y 1.66 eV para el ancho de banda directo e indirecto respectivamente.

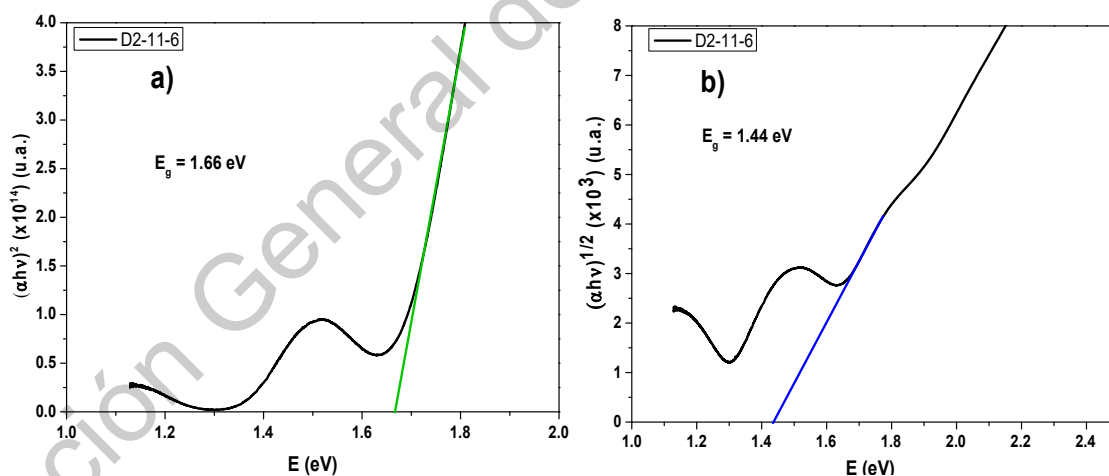


Figura 7.27. Anchos de banda prohibido calculado por el método de bandas parabólicas de Tauc a) directo y b) indirecto.

Para ambas películas estos resultados se resumen en la Tabla 7.6. Los valores obtenidos son muy cercanos a lo reportado por la literatura en 1.6 eV (D. Tan et al., 2016) y de acuerdo con la información recopilada por Makinistian y otros autores

corresponderían a anchos de banda indirectos (Elkorashy, 1988; Makinistian & Albanesi, 2006).

Tabla 7.6. Ancho de banda prohibido para las películas D2.

Identificación	Ancho de banda	
	Directo (eV)	Indirecto (eV)
D2-11-6	1.66	1.44
D2-12-6	1.54	1.4

7.4 Depósitos de GeS con variación de máxima corriente

Determinados los valores de altura de 6 cm de distancia de fuente al sustrato, el incremento de corriente de 5 A y dos depósitos por película cada uno de 100 mg de GeS. La siguiente variación en los depósitos para la realización de películas es variando la cantidad de corriente máxima manteniendo esta corriente durante 6 minutos. La nomenclatura a utilizar para las películas con variación de corriente se muestra en la Tabla 7.7 se realizaron películas por duplicado, aleatorizando primero los depósitos siendo la primer ronda de D3 a D5 y luego los depósitos de D6 a D8, la letra D identifica que es un depósito y el número siguiente (3 – 8) es la numeración de la subsecuencia de variación a cada uno de acuerdo a los parámetros de la Tabla 6.3 descrita en la metodología.

Tabla 7.7. Descripción de nomenclatura con variación de corriente máxima aplicada.

Depósito	Identificación cantidad de Material (100 mg)	Posición del porta sustratos	Altura del porta sustratos (cm)	Corriente máxima aplicada (Amperes)
D3 y D6	1	1,2,3,4	6	80
D4 y D8	1	1,2,3,4	6	100
D5 y D7	1	1,2,3,4	6	120

Revisando inicialmente la presión, Figura 7.28, a la que se evaporaban cada uno de los depósitos con la finalidad de observar alguna posible variación que afecte las películas durante la evaporación. En comparación con la Figura 7.2, donde el incremento de la corriente se hacía en pasos de 10 A, la corriente a la que el material comenzaba a evaporarse era en 70 A. Al cambiar y utilizarse el incremento de corriente de 5 A cambia el pico de presión en la cámara del evaporador a una corriente de 65 A indicando que el material comienza a evaporarse. Lo anterior se realiza de acuerdo a la literatura (Hui et al., 2017) donde indica que a una menor cantidad de calor se reducirá la formación de GeS₂.

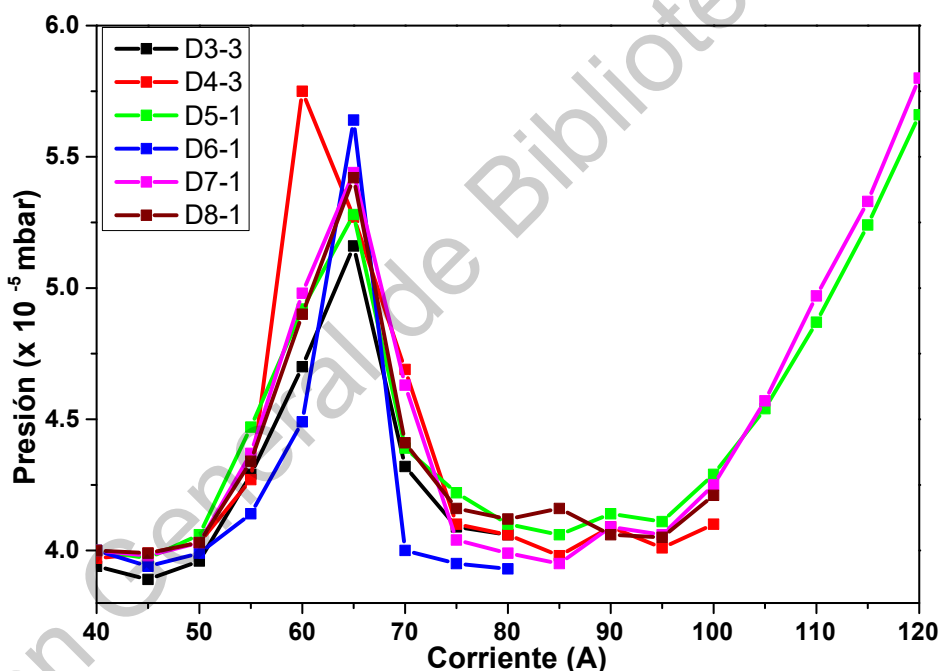


Figura 7.28. Gráfica de presión vs corriente con variación de corriente máxima aplicada para cada depósito.

Una nota importante que se observa al realizar el segundo depósito para las muestras D3 y D4 fue que se realizaron inmediatamente por lo que el tiempo entre depósitos fue de 75 minutos (considerando los 20 minutos que se deja enfriar dentro del evaporador, 10 minutos de colocación del material en la chalupa para evaporar y los 45 minutos en lo que llegaba al vacío deseado e iniciar la evaporación).

7.4.1 Caracterización por perfilometría

El espesor del crecimiento de estas películas se muestra en la Tabla 7.8. Se presenta que inclusive con dos depósitos de 100 mg de cantidad en cada uno no se logra incrementar el espesor de estos dos depósitos, esto es más notorio que en la película D4 donde los espesores son similares a lo obtenido en el depósito D2 por una sola evaporación.

Tabla 7.8. Espesores promedio de los depósitos en las películas D3 y D4.

Identificación	Corriente	Espesor (nm)	Identificación	Corriente	Espesor (nm)
D3-11-6	80	333 ±29	D4-11-6	100	205 ± 5
D3-12-6		375 ± 8	D4-12-6		220 ± 8
D3-13-6		337 ± 16	D4-13-6		199 ± 11
D3-14-6		228 ± 26	D4-14-6		150 ± 15

Esto puede ser explicado con lo anterior citado de Albella (Martín, 2003) como aún la temperatura de las películas ya depositadas es alta en el sustrato al momento del segundo depósito, esto quiere decir que aún tienen una alta energía sus redes, los átomos del material evaporado no se difundirán en la película porque está aún se encuentra con alta energía como resultado no se adhieren a la película.

Por lo que se optó por realizar un tercer depósito para alcanzar un espesor cercano a los 500 nm para las películas de los depósitos D3 y D4. La decisión para depósitos posteriores (D5, D6, D7 y D8) fue de esperar un total de 2 horas y 35 minutos entre depósitos con esto las películas lograron enfriar a temperatura ambiente y en consecuencia el incremento de espesor.

Los espesores que se tienen por perfilometría se presentan en la Tabla 7.9. Se identifica que los mayores espesores corresponden con un máximo de corriente de 120 Amperes, en ambos casos las películas de los depósitos son D5 y D7. También se observa que las películas con mayores espesores se encuentran en la parte central del porta sustratos (posiciones 2 y 3).

Tabla 7.9. Resultados de espesores promedio de las películas con variación de corriente.

Identificación	Corriente	Espesor (nm)	Identificación	Corriente	Espesor (nm)
D3-11-6	80	515 ± 51	D6-11-6	80	471 ± 26
D3-12-6		692 ± 30	D6-12-6		598 ± 36
D3-13-6		638 ± 25	D6-13-6		565 ± 33
D3-14-6		489 ± 56	D6-14-6		427 ± 17
D4-11-6	100	460 ± 39	D7-11-6	120	501 ± 29
D4-13-6		636 ± 45	D7-12-6		611 ± 26
D4-14-6		546 ± 18	D7-13-6		614 ± 23
D5-11-6	120	614 ± 51	D7-14-6	100	468 ± 44
D5-12-6		715 ± 26	D8-11-6		407 ± 34
D5-13-6		699 ± 17	D8-12-6		537 ± 44
D5-14-6		549 ± 29	D8-13-6		557 ± 7
			D8-14-6		418 ± 37

7.4.2 Caracterización por espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman realizada a estas películas no difiere en gran medida a lo que ya se había obtenido en un inicio. Los modos vibracionales presentan tanto para el material de GeS y del GeS₂, son similares a los que ya se habían observado en los primeros depósitos como se muestra en la Figura 7.7.

En la Figura 7.29 se observan los espectros a 80 Amperes, de la Figura 7.29 a) las dos películas centrales de los depósitos identificados como D3 (espectro en azul de la película con 3 evaporaciones de 100 mg) y D6 (espectro en negro de la película con 2 evaporaciones de 100 mg) sin que se observe un cambio significativo de 2 a 3 evaporaciones. En las películas únicamente se visualiza un incremento en la intensidad de la película identificada como D3-12-6, aunque ambas películas presentan un comportamiento amorfo y b) las posiciones en el porta sustratos para el depósito D6, identificando que no existe una variación significativa entre las posiciones del depósito. Se visualizan los modos vibracionales de 112, 213, 240 y 270 para el GeS (líneas en verde) y para el caso de los modos de GeS₂ (líneas en

rojo) no se obtiene una variación significativa de disminución de estos modos a una baja corriente de evaporación. También se visualiza el modo vibracional con un ancho de 100 cm^{-1} que se había reportado ya anteriormente localizado entre los 200 y 300 cm^{-1} existiendo una relación cercana a $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (S. M. Tan et al., 2015).

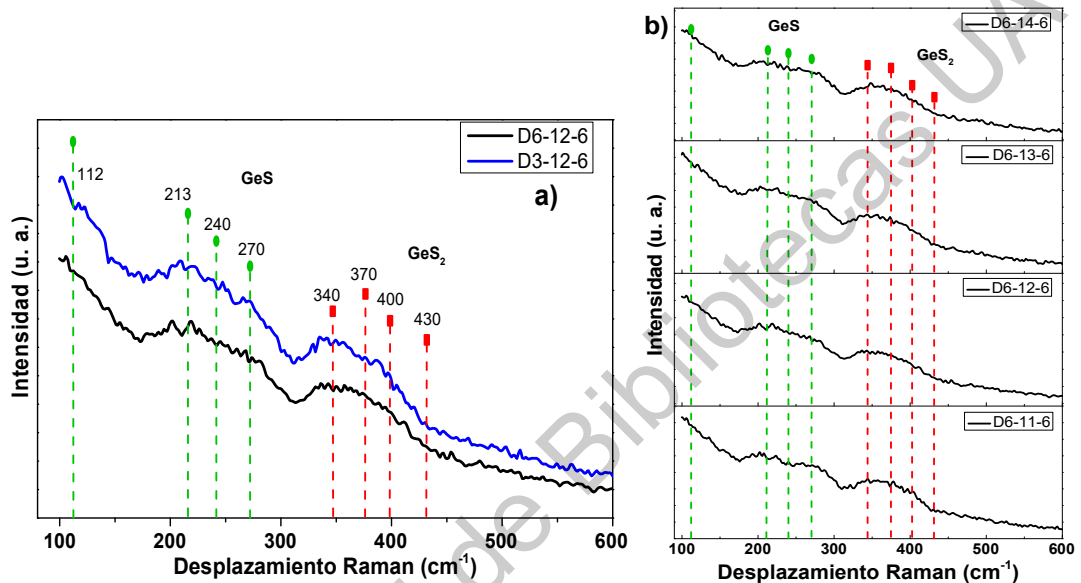


Figura 7.29. Espectros de las películas a) D3 y D6 con corriente a 80 Amperes y b) las posiciones en el porta sustratos del depósito D6.

La Figura 7.30 corresponde a las películas con 120 amperes de los depósitos identificados como D5 (espectro en azul con doble evaporación) y D7 (espectro en negro con doble evaporación). En comparación con lo mostrado a 80 amperes, se visualiza en el espectro a) 1 película de cada depósito (D5 y D7) de la zona central del porta sustratos (posición 2) muestra una estructura amorfa y también una menor intensidad de los modos vibracionales de GeS (líneas en color verde) entre los 200 y 300 cm^{-1} de ambas películas; lo que nos estaría informando sobre un tratamiento térmico preliminar al identificarse intensidades similares a los espectros con un tratamiento térmico de 200 °C en atmósfera inerte cuando ya se ha depositado la película al seguir incrementando la corriente 5 amperes cada 30 segundos hasta lograr los 120 amperes manteniendo esta corriente por 6 minutos lo que proporciona

más temperatura ayudando a reducir la cantidad de azufre en proporción con lo reportado en $\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$ (S. M. Tan et al., 2015) y b) la posición en el porta sustratos no presenta un cambio significativo, esto también se visualiza en las películas a 80 A, todas las películas son amorfas y en cuanto a los modos vibracionales de GeS_2 (líneas en color rojo) se observa que se siguen manteniendo presentes en todas las películas.

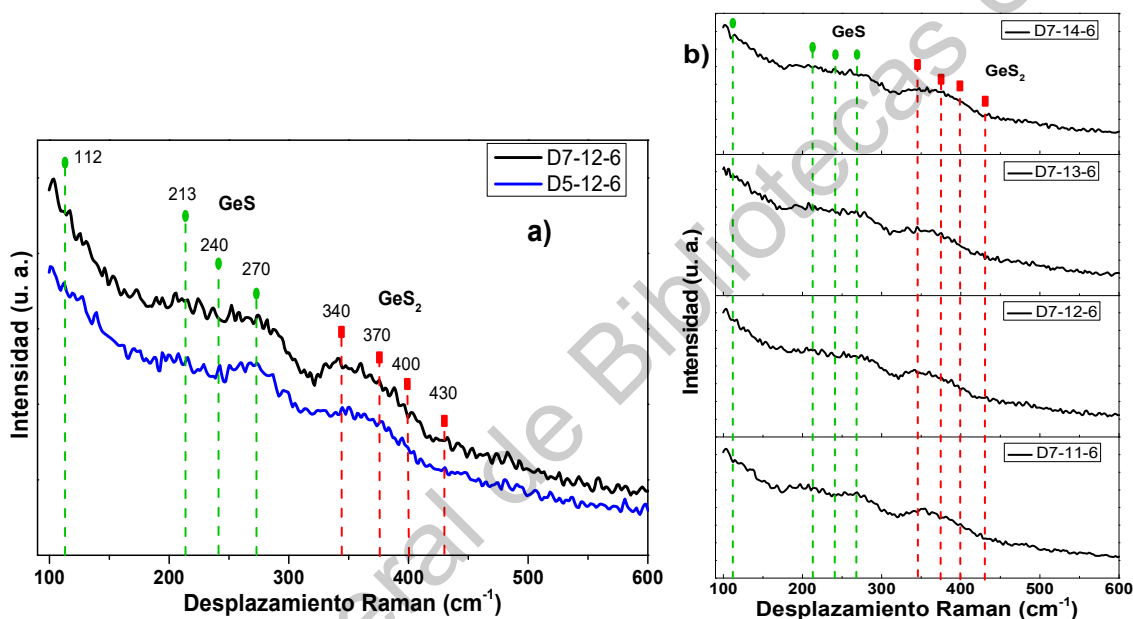


Figura 7.30. Espectros de las películas a) D5 y D7 con corriente a 120 amperes y b) las posiciones en el porta sustratos del depósito D7.

Se muestra en la Figura 7.31 que los depósitos en duplicado con 100 A a) de las películas identificadas como D4 (espectro azul con tres evaporaciones) y D8 (espectro en negro con dos evaporaciones) las películas presentan espectros con intensidades intermedias entre los espectros de las películas evaporadas a 80 A y 100 A, esto en las intensidades entre 200 y 300 cm^{-1} para GeS identificando un patrón referente a lo ya comentado anteriormente sobre la cantidad de calor que reciben las películas al mantener los 100 A durante 6 minutos por lo que la evaporación de azufre será menor que en las películas a 120 A; también se observa que las películas son amorfas y b) se visualiza que en la posición que ocupan las

películas en el porta sustratos no existe una diferencia significativa ya que todas presentan indicios de modos vibracionales tanto de GeS como de GeS₂ y en general todas las películas son amorfas.

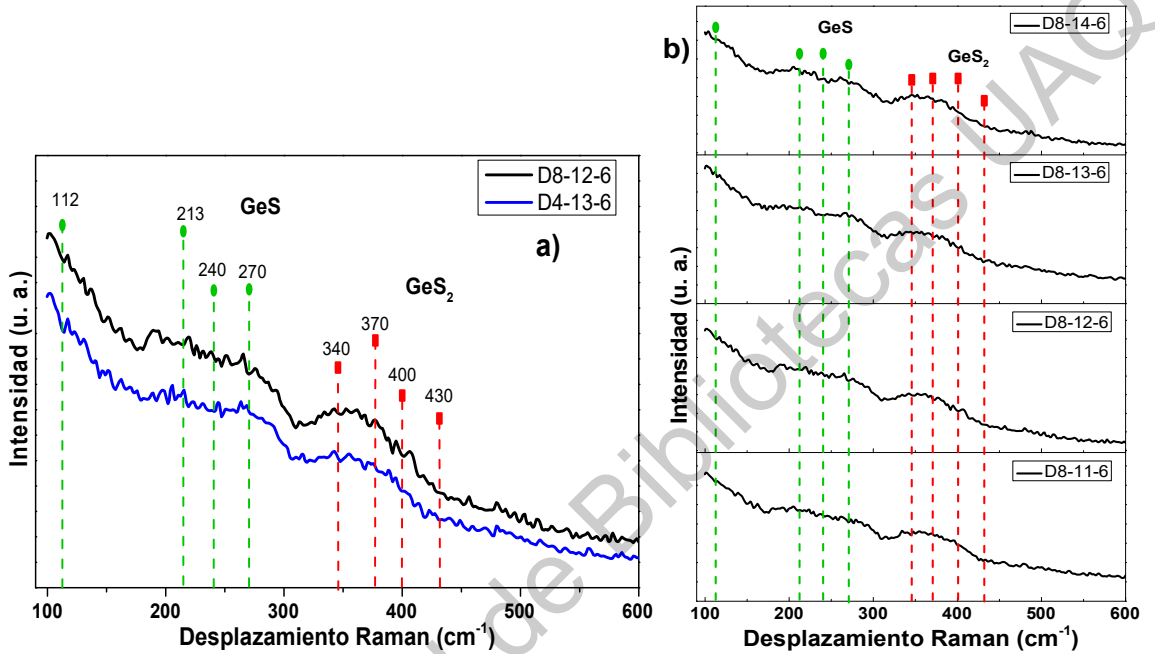


Figura 7.31. Espectros de las películas a) D4 y D8 con corriente a 100 amperes y b) las posiciones en el porta sustratos del depósito D8.

En general, el espectro para GeS₂ obtenido en los espectros de todas las películas no se aprecia una diferencia significativa entre los depósitos con diferentes tipos de corriente aplicada para la evaporación como se aprecia en las diferentes Figuras (Figura 7.29, Figura 7.30 y Figura 7.31), también en todos los casos las películas tienen estructuras amorfas para ambos modos vibracionales de GeS y GeS₂. En cuanto a la posición con respecto al acomodo entre el centro (identificación 2 y 3) y los extremos (identificación 1 y 4) del porta sustratos tampoco se aprecia una diferencia significativa que muestre una mayor cristalinidad de las películas para cada uno de los depósitos.

De acuerdo con el estudio realizado por Tan y colaboradores, se identifican modos vibracionales para el GeS en 194 cm⁻¹ identificado como B_{3g} otro modo vibracional

en 223 cm^{-1} fuera del plano B_{2g} (superpuesto con el modo A_{1g} en el plano) adicional a estos modos indica en 253 cm^{-1} otro plano A_{1g} (denotado incluso como D_{2h}). Siendo la causa más probable a la composición estequiométrica de GeS dentro de la estructura cristalina (S. M. Tan et al., 2015), por lo tanto el modo de 194 cm^{-1} desaparece donde se obtiene una estructura cristalina (D. Tan et al., 2016).

7.4.3 Caracterización mediante espectroscopia UV-Vis

Para la espectroscopia UV-Vis se presenta la absorbancia que tienen las películas para los depósitos D6, D7 y D8, recordando que estos depósitos se hicieron con una corriente de 80, 120 y 100 A respectivamente. La altura de la fuente al sustrato fue de 6 cm y en tiempo a máximo amperaje fue de 6 minutos.

La Figura 7.32 se pueden ver los espectros de absorbancia (a y c) para las películas D3 y D6 respectivamente recordando que estos depósitos son a 80 Amperes se identifica que en las películas colocadas en el centro del porta sustratos (espectros en rojo y verde) el comportamiento es similar en ambos espectros absorbiendo hasta cerca de los 700 nm y hacia el infrarrojo. En el espectro de transmitancia (b y d) se presenta el primer borde de absorción a los 700 nm y un porcentaje de transmitancia de 38 % en valores promedio para las películas centrales (Línea en rojo y verde posiciones 2 y 3 respectivamente). Para los espectros de los extremos (espectros en negro y azul, posiciones 1 y 4 respectivamente) estos valores varían incrementándose la transmitancia entre 34 y 64 % lo que indicaría un indicio sobre el espesor de la película a mayor en las posiciones centrales y un menor espesor en los extremos del porta sustratos (para el segundo borde de absorción), aunque varía en cuanto a la longitud de onda para cada una de las películas y valores de transmitancia entre 70 y 90 %.

Para la película D6-14-6 como tiene un espesor menor de todas las películas con estas características de depósito el borde de absorción se desplaza hasta los 750 nm con transmitancia de 55%. Las ondulaciones que se observan indican un mayor o menor espesor, entre más cantidad de oscilaciones mayor el espesor de la película tanto en los espectros de transmitancia como de absorbancia.

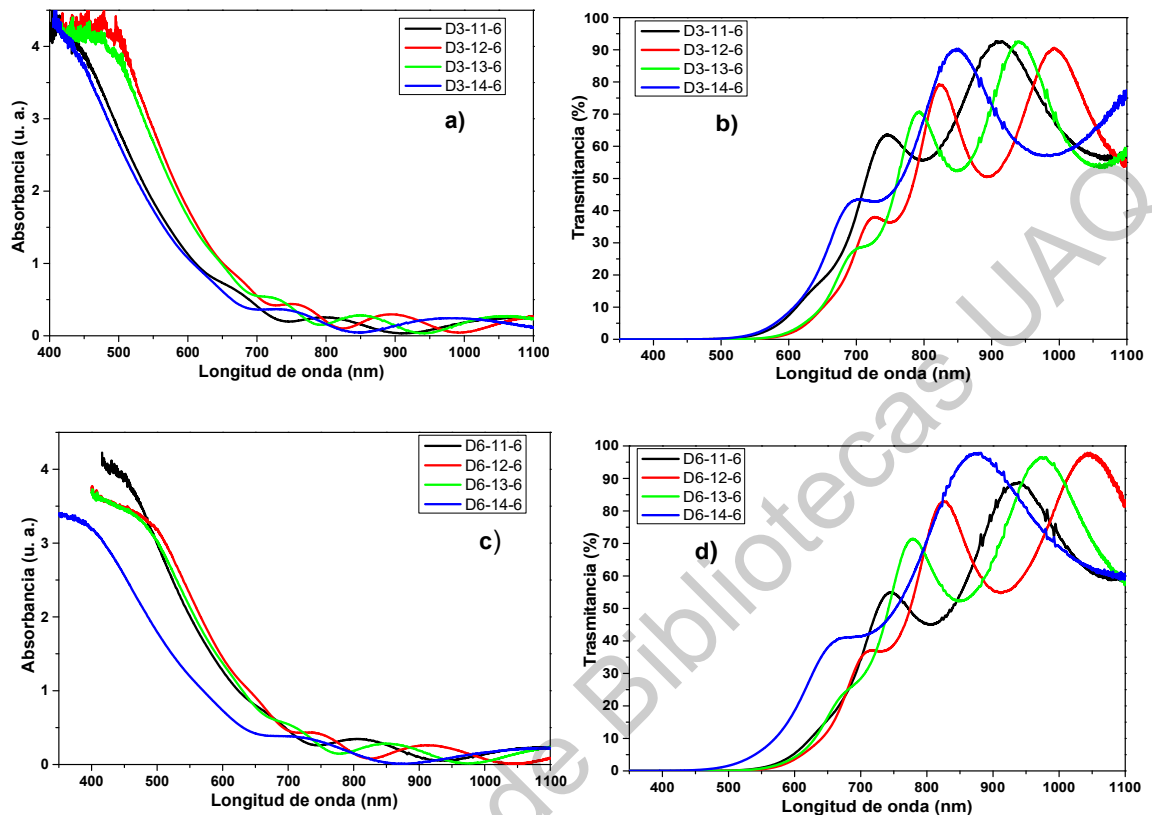


Figura 7.32. Espectros del depósito D3: a) absorbancia y b) transmitancia y depósitos D6 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 80 A.

En la Figura 7.33 se observan los espectros de absorbancia (a y c) y transmitancia (b y d) del depósito a 120 A. En comparación con el depósito a 80 A, se tiene una mayor uniformidad en el comportamiento de los patrones de la absorbancia y transmitancia en el depósito D5, esto se observa en las películas con colores en rojo y negro donde se superponen los valores teniendo una absorción alrededor de los 703 nm hacia el infrarrojo como en los depósitos anteriores. Existe una diferencia más marcada en el depósito D7, cuyos sustratos se encontraban en la parte central del porta sustratos (espectros en rojo y verde en las posiciones 2 y 3 respectivamente) tiene un mayor espesor y en consecuencia mayor absorbancia en comparación con los que se encontraban en los extremos (negro y azul) del porta sustratos. Los espectros de transmitancia del depósito D5 se visualiza una variación entre los espectros de cada una de las películas debido al espesor. El primer borde

de absorción se observa en los valores de longitud de onda cercanos a los 700 nm con una transmitancia que va entre 24 y 55 % y ya para el segundo borde de absorción entre longitudes de onda de 800 y 938 nm con porcentajes de transmitancias de 63 y 88 %.

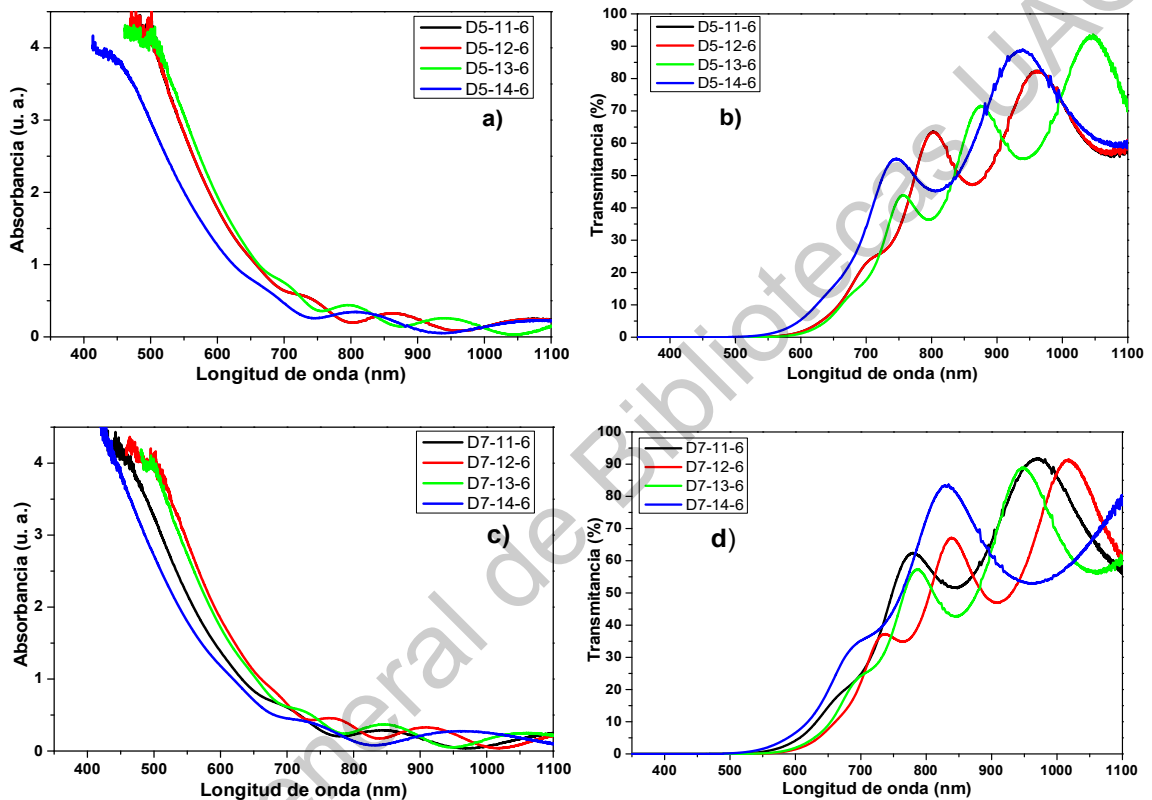


Figura 7.33. Espectros del depósito D5: a) absorbancia y b) transmitancia y depósitos D7 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 120 A.

La transmitancia del depósito D7, si bien es con las mismas condiciones que el depósito D5, el primer borde de absorción va desde los 683 a los 728 nm con hasta 36 % de transmitancia el segundo borde de absorción tiene variabilidad en cuanto a la longitud de onda de inicio y de porcentaje de transmitancia. Lo anterior es debido a la variación en el espesor de las películas, esto se puede saber por la cantidad de ondulaciones, teniendo una mayor cantidad de espesor a mayor cantidad de ondulaciones. Cabe aclarar que la película D5-11-6 y D5-12-6 sigue el mismo comportamiento hasta cerca de los 1050 nm es donde la película D5-11-6

se desplaza hacia menores valores de transmitancia cercanos al 60 % en comparación a la película D5-12-6, lo anterior también se observa en los espectros de absorbancia para el depósito D5.

El depósito con corriente de 100 Amperes se muestra en la Figura 7.34 donde en los espectros de absorbancia (a y c) se observa que en el depósito D4 que el espectro central (línea verde de la posición 3) absorbe más en comparación a las otras películas que son las de los extremos, aunque todas ellas convergen hacia un borde de absorción localizado entre los 723 y 772 nm. Para el depósito D8 se visualiza que no existe el comportamiento de una convergencia hacia una longitud de onda específica además de que las películas con mayor absorbancia serían los espectros marcados en rojo y verde (posiciones 2 y 3 respectivamente).

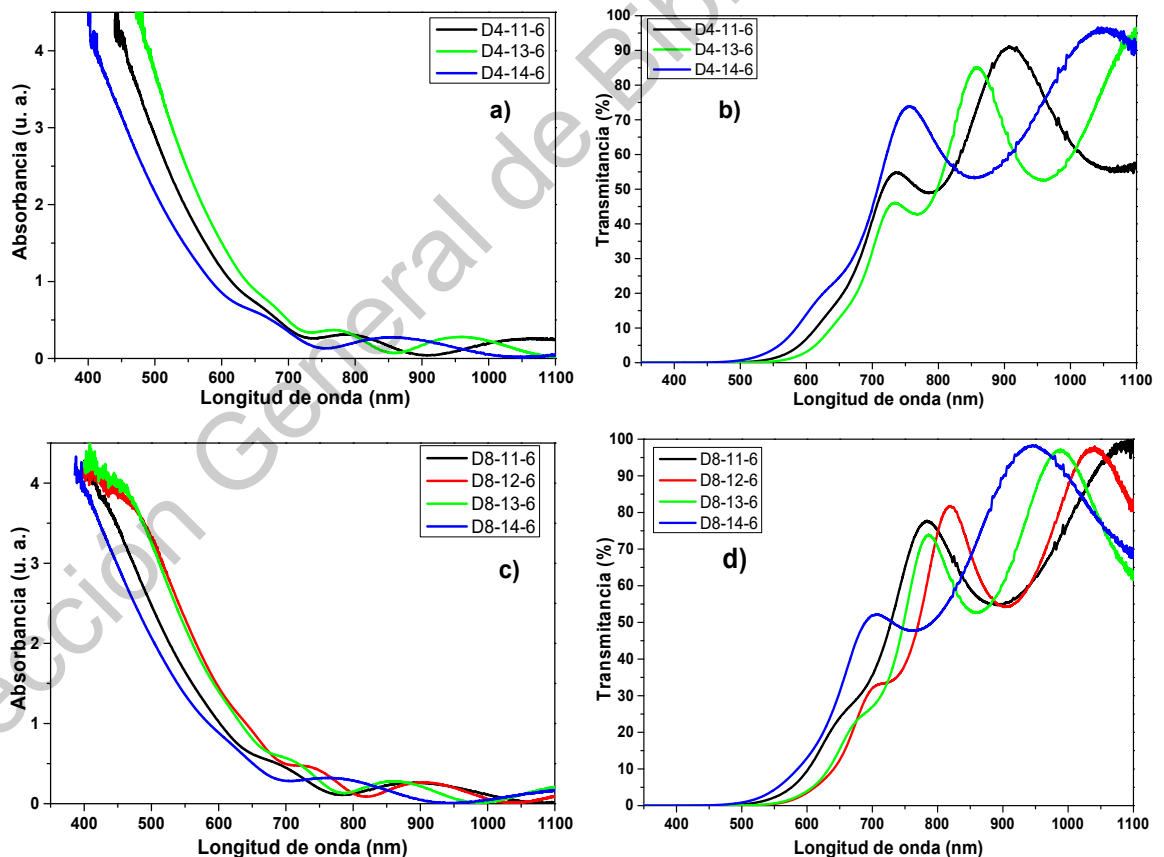


Figura 7.34. Espectros del depósito D4: a) absorbancia y b) transmitancia y depósito D8 c) absorbancia y d) transmitancia con corriente de 100 A.

Para los espectros de transmitancia de la Figura 7.34 (b y d) las películas centrales (posiciones 2 y 3) por tener un mayor espesor hasta los 550 nm comienzan a transmitir en una menor longitud de onda en comparación con los extremos (1 y 4). También se observa el segundo borde de absorción desfasado para las películas D8 (rojo). En los espectros de transmitancia de las películas de D4 se observa un primer borde poco definido entre los 622 a los 658 nm con una transmitancia promedio de 23 %, el segundo borde de absorción entre la longitud de onda de 730 a los 756 nm con porcentajes de transmitancia entre los 46 a los 73%. Las ondulaciones se observan en todos los espectros dando indicios de un mayor espesor a mayor número de ondulaciones, cabe mencionar que para el depósito D4 únicamente se midieron 3 películas.

En la Figura 7.35 se presentan la absorbancia y la transmitancia de las películas centrales, estas películas tienen un mayor espesor para cada uno de los depósitos D2, D3, D4, D5, D6, D7 y D8 observándose un comportamiento muy similar para los depósitos a 80 y 100 amperes. En contraste, el depósito a 120 amperes obtuvo una mayor absorción al correrse el borde de absorción por encima de los 630 nm.

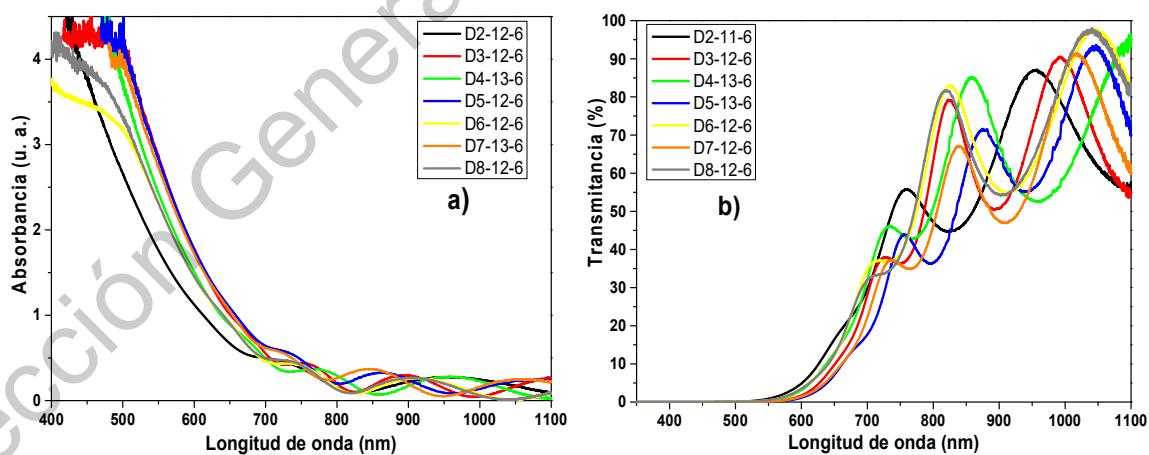


Figura 7.35. Espectros de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con mayor espesor de cada depósito.

Con esta información se realizó la estimación del ancho de banda prohibido para cada una de las películas por el método de banda parabólicas de Tauc, la información se presenta resumida en la Tabla 7.10.

Tabla 7.10. Anchos de banda prohibido de los depósitos con variación de corriente.

Depósito	Corriente de depósito (A)	Ancho de banda (eV)
D3	80	1.49 ± 0.02
D4	100	1.49 ± 0.01
D5	120	1.45 ± 0.02
D6	80	1.5 ± 0.01
D7	120	1.45 ± 0.01
D8	100	1.49 ± 0.01

Como se observa en la tabla para el caso de las películas del D6 al D8, que fueron las películas que se realizaron dos depósitos únicamente, se estimaron anchos de banda entre 1.49 y 1.5 eV que es lo que reportan en la literatura varios autores (Elkorashy, 1988; Makinistian & Albanesi, 2006; D. Tan et al., 2016).

Aunque en los depósitos de 120 amperes se identifica que los anchos de banda muy similares a 1.45 eV. De acuerdo con Tan indica que el borde de absorción óptica menor de alrededor de 1.5 eV corresponderá a una acomodación en forma de silla es decir en dirección del eje x siendo esta la forma de acomodación de menor energía que en una dirección de zigzag y por lo tanto, el coeficiente de absorción en la dirección de silla (eje X) será mayor que en una acomodación de zigzag (dirección Y) (D. Tan et al., 2016).

7.5 Tratamientos térmicos de las películas con variación de corriente

Los tratamientos térmicos se realizaron en el horno tubular Thermo scientific en atmósfera de nitrógeno y un contenido de 100 mg de azufre colocado en un crisol para generar la atmósfera sulfurante siendo la posiciónado el crisol en la entrada

del horno debido a que se encuentra la temperatura de sublimación del azufre de 112.8 °C como se observa en la Figura 7.36.

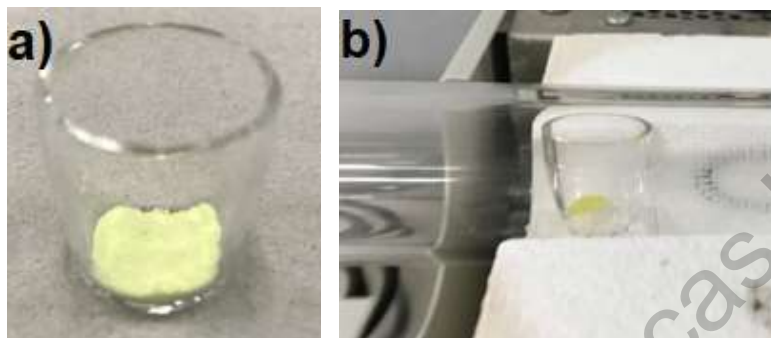


Figura 7.36. a) crisol con 100 mg de azufre y b) posición de cambio de fase y sublimación del azufre.

La nomenclatura se observa en la Tabla 7.11, donde indica que la nomenclatura para los tratamientos térmicos en atmósfera de azufre donde se denota después de la película la letra S que significa adición de azufre, HT que indica tratamiento térmico y a continuación la temperatura a la que se efectúa éste.

Tabla 7.11. Identificación de tratamiento térmico en atmósfera de azufre a diferente temperatura.

Ejemplo de Descripción de la película	Atmósfera de azufre	Indicación de tratamiento térmico	Temperatura de tratamiento térmico (°C)
D2-11-6	S	HT	400
D3-11-6			200
D3-12-6			350
D3-13-6			300
D3-14-6			250

Inicialmente se colocó la película D2-11-6 a 400 °C durante 20 minutos recordando que a esta temperatura la película de un estudio preliminar de menor espesor se sublimó casi en su totalidad. Como se observa en la Figura 7.37 la película se

sublimó casi en su totalidad a la temperatura de 400 °C sin importar el espesor de 518 nm, por lo que esta temperatura es descartada para el análisis en las películas.

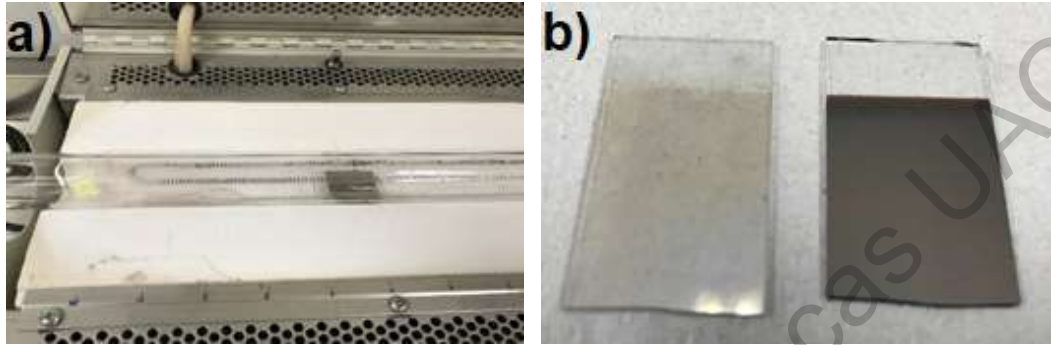


Figura 7.37 a) película D2-11-6 para tratamiento térmico a 400 °C y b) la comparación después y antes de tratamiento térmico.

Se colocaron las películas de GeS a cierta distancia, a partir de un centro marcado en el horno para obtener la temperatura de tratamiento deseada de acuerdo a los parámetros de la Tabla 6.4 especificada en la metodología. El resultado visual del tratamiento de las películas se observa en la Figura 7.38.

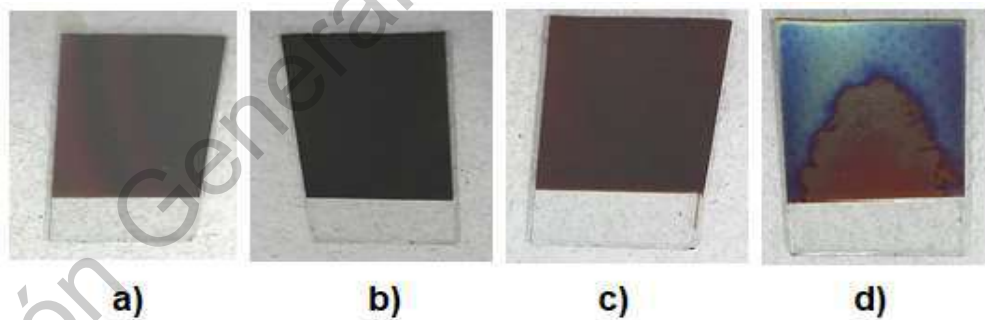


Figura 7.38. Películas después de tratamiento térmico siendo a) 200 °C, b) 250 °C, c) 300 °C y d) 350 °C.

Visualmente se identifica la imagen de la película a 350 °C con un cambio importante en la coloración de la película al final, lo que indicaría un cambio en su estructura y quizás en su composición química esta información podría ser corroborada mediante Raman.

7.5.1 Caracterización por perfilometría de los tratamientos térmicos

A estas películas se les midió el espesor por perfilometría, los resultados se resumen en la Tabla 7.12. El espesor de estas películas no obtiene una reducción drástica debido a que se está adicionando azufre durante este proceso de tratamiento térmico por lo que el azufre que es sublimado de la película puede volver a incorporarse reduciendo la pérdida en proporción de este elemento. Se utilizaron en este tratamiento películas del depósito D3 las cuales se generaron con 3 evaporaciones de 100 mg de GeS cada uno a 80 A, identificando la posición en la que se encuentra del porta sustrato del centro (2 y 3) y los extremos (1 y 4) a una distancia de 6 cm de la fuente al sustrato.

Tabla 7.12. Espesores de las películas después del tratamiento.

Identificación	Temperatura (°C)	Espesor (nm)
D3-12-6 S HT 350	350	582 ± 11
D3-13-6 S HT 300	300	622 ± 22
D3-14-6 S HT 250	250	411 ± 49
D3-11-6 S HT 200	200	468 ± 43

7.5.2 Caracterización por espectroscopia Raman

Los espectros Raman que se presentan en la Figura 7.39. corresponden a las películas D3-11-6 a) antes de ser tratada térmicamente, se muestra el espectro únicamente con el nombre de la película y b) después de ser tratada térmicamente a 200 °C. Recordando que la nomenclatura para los tratamiento térmicos se identifica con la leyenda de S correspondiente a la atmósfera con azufre, HT que indica tratamiento térmico, seguido de la temperatura de tratamiento térmico y la película D3-14-6 c) antes y d) después del tratamiento térmico con la nomenclatura ya descrita. A 200 °C se observa para GeS (líneas en color verde) una disminución del modo vibracional 213 cm^{-1} , también para los 250 °C se muestra una reducción similar del modo vibracional. En ambas temperaturas (espectros b y d) la estructura sigue siendo amorfa sin mostrar alguna característica adicional a lo ya antes

mencionado. Para los modos vibracionales correspondientes al GeS_2 (líneas en color rojo) se visualiza una reducción en la intensidad para este compuesto por lo que es posible que exista sublimación del azufre presente en la película.

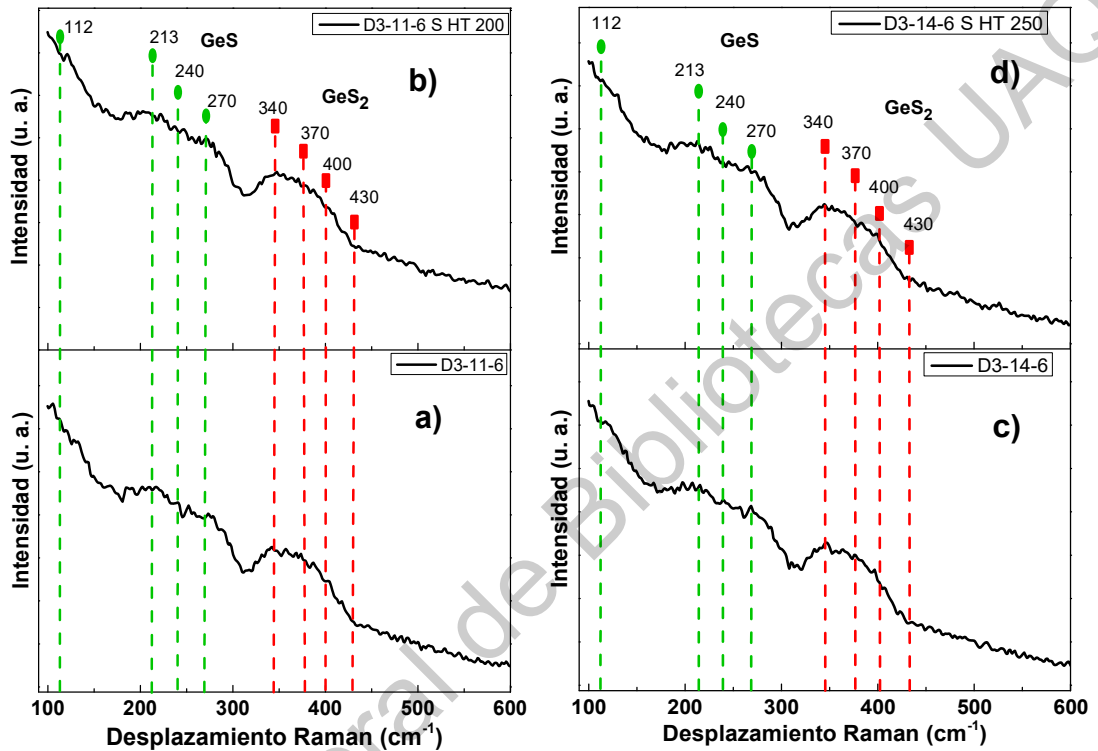


Figura 7.39. Espectros Raman de tratamientos térmicos de a) antes y b) después de 200 °C y c) antes y d) después de 250 °C.

Para los 300 °C, Figura 7.40, se observa una reducción en la intensidad del modo vibracional en GeS en la posición 213 cm^{-1} , aunque para el GeS_2 se mantienen sin cambio alguno lo que es posible que exista la absorción de azufre en la película de la atmósfera generada esto es corroborado por el análisis de EDS que se presentan más adelante. Al no identificarse rastros de cambio en la estructura del material sigue siendo amorfo lo cual concuerda y corrobora la información que ya se había realizado en atmosfera inerte en pruebas preliminares, también podemos descartar la influencia de que sea a una atmosfera distinta no induce algún cambio en la estructura del material depositado en la película a esta temperatura.

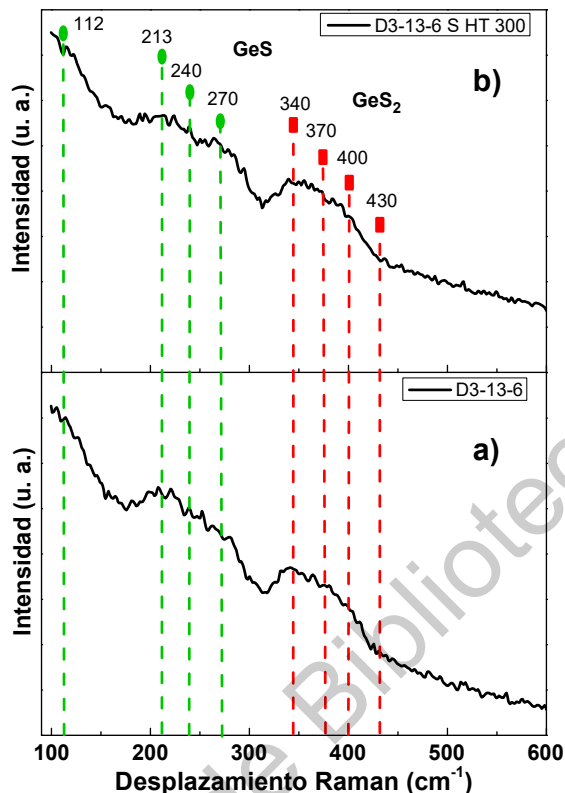


Figura 7.40. Espectro Raman de la película D3-12-6 a) antes y b) después de tratamiento térmico a 300 °C en atmósfera de azufre.

Un contraste interesante de la Figura 7.38 d) se visualiza un cambio de color y tonalidad al final de la película, motivo por el cual en Raman se midieron 3 puntos distintos de esta película.

Los resultados de espectroscopia Raman del análisis del tratamiento térmico para la película D3-12-6 tratada térmicamente se observa en la Figura 7.41. El espectro a) se identifica el espectro de la película antes de ser tratada térmicamente. Se reconoce que en la sección donde está identificado por b) con la nomenclatura después de S HT 350 que el material GeS presenta un cambio de tonalidad en la película, visualmente en el espectro Raman se identifican los modos vibracionales que documentados en la literatura (Sutter et al., 2019; D. Tan et al., 2016) con modos vibracionales en 213, 240, 270 cm^{-1} y un modo vibracional muy pequeño en

112 cm^{-1} característicos de películas de GeS, aunque los modos vibracionales para GeS₂ aún se observan a esta temperatura.

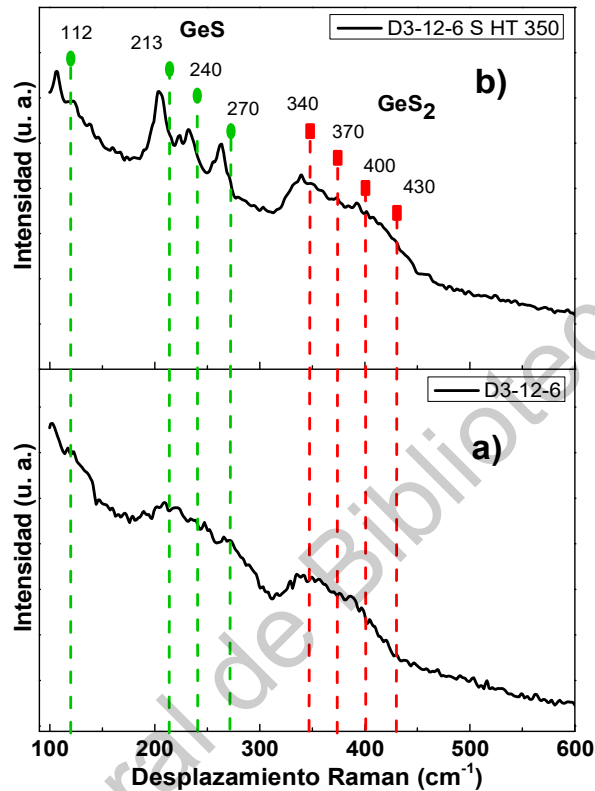


Figura 7.41. Espectros Raman a) de la película antes de tratamiento térmico y b) después de tratamiento térmico a 350 °C.

De acuerdo con Zhu en el modo vibracional cercano a 255 cm^{-1} incrementa su intensidad con un contenido de Ge entre el 33 y 40 %. Cuando la muestra tiene un contenido de Ge mayor al 40 % se observan modos en 198 y 255 cm^{-1} . También identifican cuatro modos Raman en 111, 211, 238 y 268 cm^{-1} en los vértices de GeS originados por las vibraciones de la ondulaciones entre las capas, el tipo de grano (B_{3g}) y al espacio entre las capas y el tipo de grano (A_g) respectivamente (Zhu et al., 2019). Una vez identificada la temperatura de 350 °C se realizó una prueba de verificar la cantidad de tiempo a la que el tratamiento térmico es mejor. Es por ello que se incrementó el tiempo en 30 y 40 minutos con una rampa de incremento de la temperatura de 10 min para alcanzar los 350 °C.

7.5.3 Caracterización por difracción de rayos X

Para la caracterización de rayos X se enviaron las películas con el tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno- azufre con variación de temperatura desde los 200 hasta los 350 °C para complementar la información ya obtenida mediante espectroscopia Raman. Los resultados se observan en la Figura 7.42, donde de manera similar que en Raman únicamente la película D3-12-6 HT S 350 se observa que presenta una estructura cristalina y las demás películas son amorfas.

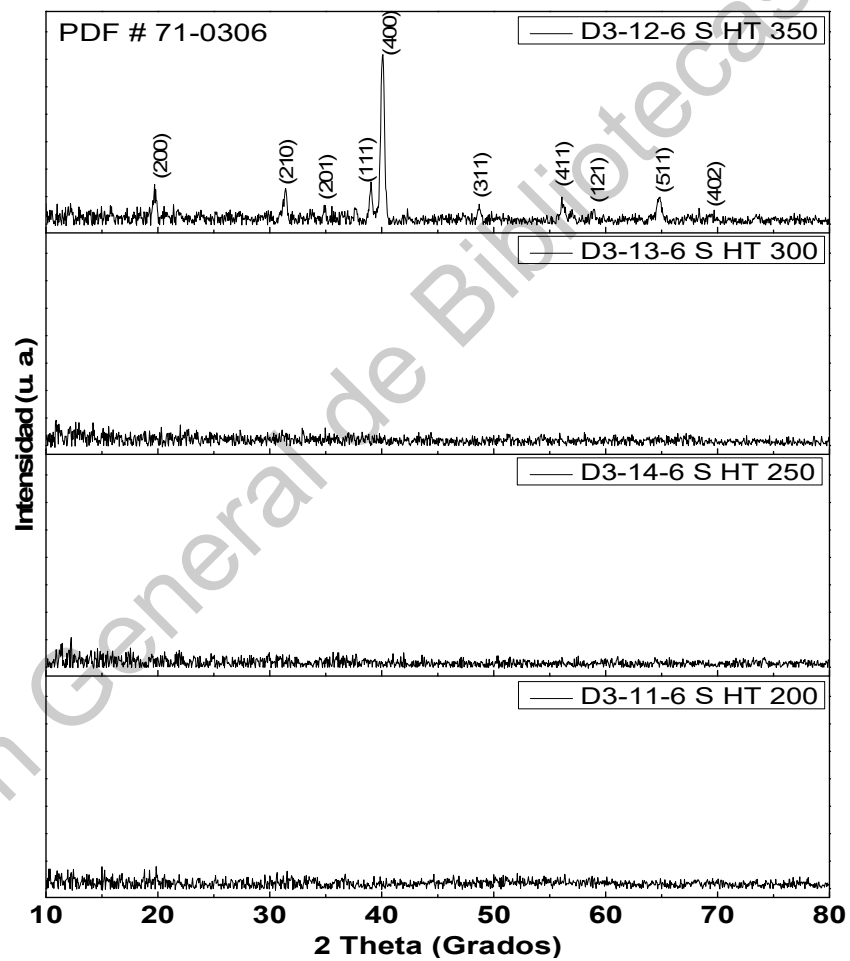


Figura 7.42. Difractogramas de películas tratadas con varias temperaturas.

Analizando el difractograma de la película D3-12-6 S HT 350 se visualiza en la Figura 7.42, donde se puede apreciar principalmente los picos en (200), (210), (111), (400) y en un mínimo de intensidad los picos (311), (411), (121), (511) y (402)

(Jae Cho et al., 2013). Los picos de (200) y (400) concuerdan con la literatura para la fase del compuesto GeS (Ulaganathan et al., 2016; Vaughn et al., 2010). De acuerdo con el PDF #71-0306 y diversas literaturas (Jae Cho et al., 2013; Rehman et al., 2019) corresponde al compuesto GeS con una estructura ortorrómbica del grupo espacial Pnam(62) identifica además una celda de $10.47 \times 4.297 \times 3.641 \text{ \AA}$ y un ángulo de 90° entre ellos.

Con esta información se calculó el tamaño de cristal mediante de Williamson Hall teniendo un resultado de 36 nm, el estrés calculado fue de 9.1×10^{-4} . La densidad de dislocaciones de la película se calculó a partir de los datos obtenidos del tamaño de cristal, esto se puede observar en la Figura 7.43 donde podemos observar que mientras más grande sea el tamaño del cristal la densidad de dislocaciones se reduce, por lo tanto, hay una mejora al reducirse la densidad de dislocaciones con el aumento de tamaño del cristal indicaría una mejora en la cristalinidad de la película.

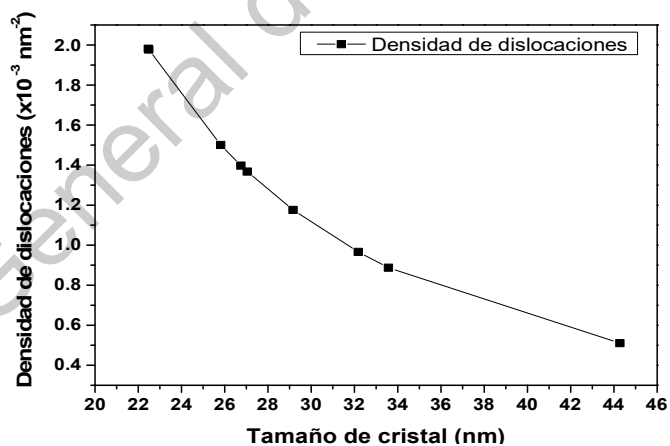


Figura 7.43. Dislocaciones vs tamaño de cristal de tratamiento térmico a 350°C .

7.5.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se caracterizaron por esta técnica las películas con tratamiento térmico de 250, 300 y 350°C . En la Figura 7.44 se observa la morfología de la película a) D3-14-6 S HT 250, b) D3-13-6 S HT 300 y c) D3-12-6 S HT 350. Para la película a) D3-14-6 S HT 250 se observa que es homogénea sin porosidad observable, con aglomeraciones

de material lo anterior es debido a la técnica de crecimiento PVD. Estas aglomeraciones presentan un tamaño promedio de 123 nm, películas de calidad similar se identifican por de Salvi (De Salvi et al., 2015). También se visualiza que la película es amorfa al tener un patrón definido únicamente se logra apreciar estructuras esféricas que podrían dar lugar a granos.

En la Figura 7.44 b), se observa una mayor homogeneidad de la película D3-13-6 HT 300 tratada térmicamente a 300 °C, aunque también se aprecian imperfecciones de la película, este tipo de imperfecciones pueden deberse desde el momento del depósito de la película en el PVD. Se visualizan formaciones de granos uniformes de mayor tamaño en comparación a la película con tratamiento a 250 °C, el tamaño estimado de acuerdo a la imagen SEM fue de un valor promedio de 98 nm.

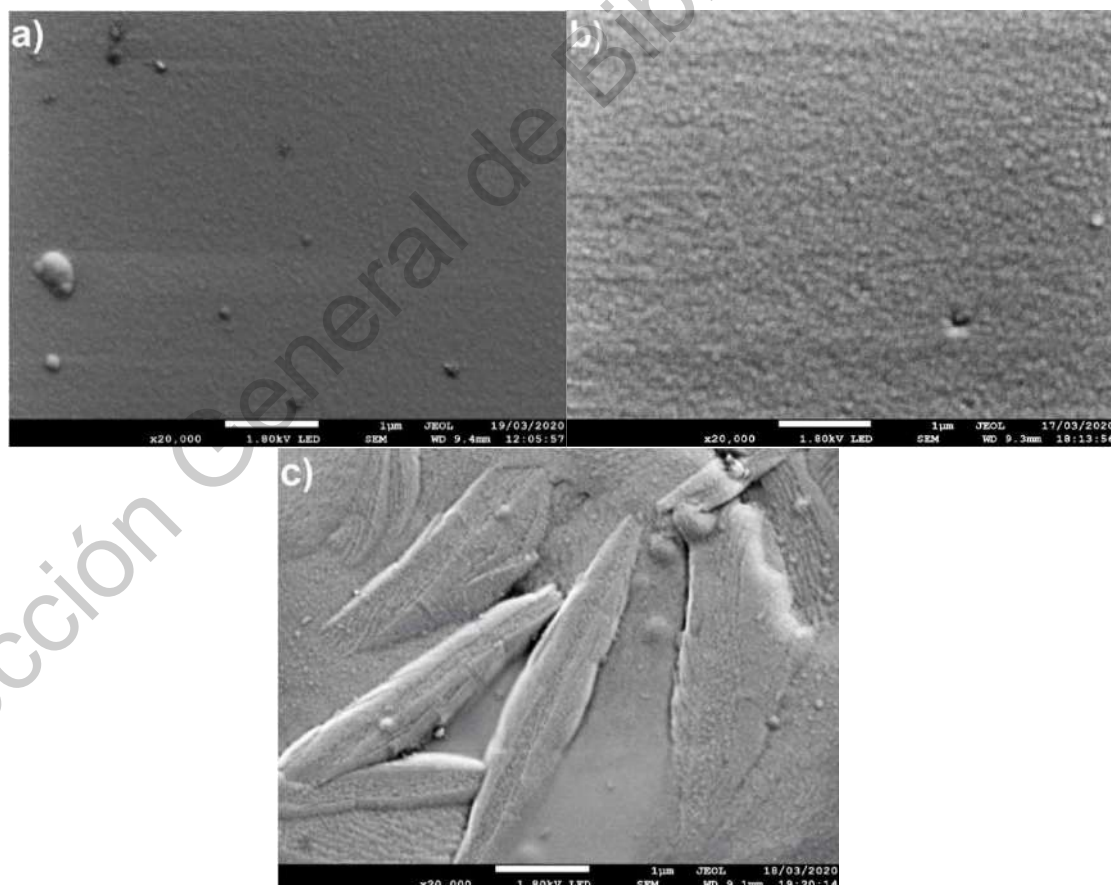


Figura 7.44. Micrografía SEM 20,000x aumentos de las películas tratadas térmicamente a) 250 °C, b) 300 °C y c) 350 °C.

La película c) D3-12-6 S HT 350 tratada térmicamente a 350 °C se identifica claramente el cambio de morfología visualizándose zonas homogéneas, algunas formaciones de terrazas y variaciones en la rugosidad. Se identifica crecimiento tipo dendrítico con forma de hoja entrelazadas teniendo un tamaño promedio de 0.395 y 2.92 μm de longitud. Estas hojas se ven constituidas por estructuras en capas de espesores 56 nm en promedio, estas estructuras parecieran estar apiladas (S. M. Tan et al., 2015a) lo que implica un conjunto masivo de capas con varias grietas entre capas individuales.

7.5.5 Caracterización por espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

El análisis elemental EDS de las superficies de las muestras se obtuvo de los espectros de rayos X producidos por el barrido de electrones en lugares puntuales de algunas micrografías, así como en toda la superficie SEM. En la Figura 7.45 se muestra el espectro de EDS correspondiente a la película óptima identificada como D3-12-6 S HT 350. Como se puede observar, en el espectro aparecieron los picos de emisión correspondiente a los elementos de Ge y S que conforman la película

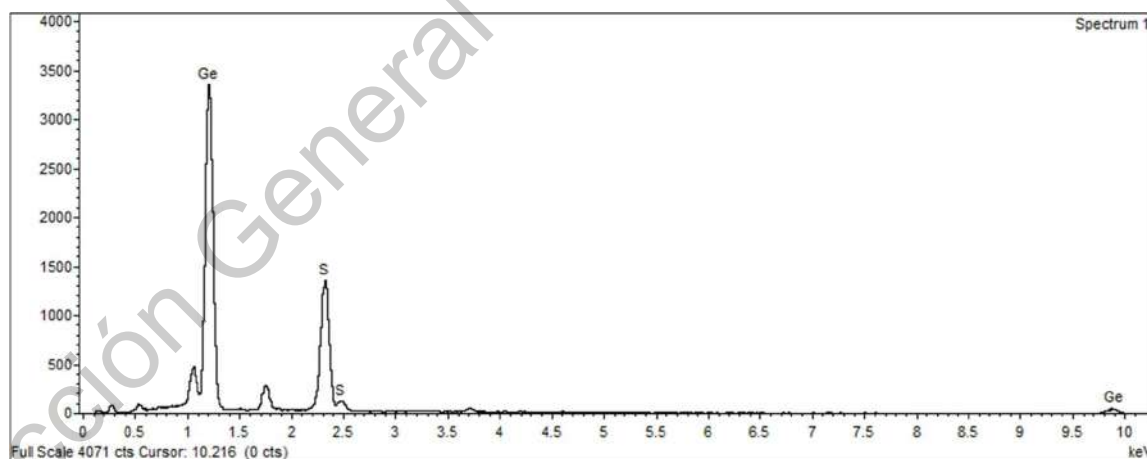


Figura 7.45. Espectro EDS de la película D3-12-6 S HT 350 tratada térmicamente a 350 °C.

Los resultados de composición se muestran en la Tabla 7.13 donde se observa que se tiene la presencia de germanio y el azufre en relaciones casi 1:1 cómo debe de ser la estequiometría del compuesto.

Tabla 7.13. Composición elemental de las películas tratadas a diferente temperatura.

Temperatura	250 °C		300 °C		350 °C	
	% Peso	% Atóm.	% Peso	% Atóm.	% Peso	% Atóm.
S	30.02	49.27	30.51	49.85	31.17	50.62
Ge	69.98	50.73	69.49	50.15	68.83	49.38
Total	100	100	100	100	100	100

En la Tabla 7.14 se identifica en todas las películas que al incrementarse la temperatura también se incrementa el contenido de azufre, lo cual nos verifica que la atmosfera se está realizando de manera correcta y el azufre se está incorporando a la película. Se han reportado datos similares de relaciones estequiométricas en valores de porcentaje en peso por varios métodos de depósitos físicos y químicos (Solanki et al., 2010).

Hui Chen comenta que al sulfurizar películas de germanio y exponerse a diferentes temperaturas se observa que a bajas temperaturas se tienen presentes mayores cantidades de germanio permitiendo que las muestras estén libres de óxido, también informan que en la superficie se obtendrá un contenido de azufre mayor y una fase intermedia con menor cantidad de azufre (Hui et al., 2017).

También Sakaguchi indica que las películas depositadas por evaporación con una proporción de $\text{Ge}_{46}\text{S}_{54}$ se encuentran libre de oxígeno (Yoshifumi Sakaguchi et al., 2009). De acuerdo con el autor Rajesh y colaboradores, identifica también mediante caracterización de EDS una relación estequiométrica de Ge:S aproximada a 1:1, esto depositado por transporte químico de vapor (CVT, por sus siglas en inglés) (Ulaganathan et al., 2016).

7.5.6 Caracterización por espectroscopía UV-Vis

Se comparan los espectros de absorbancia y transmitancia de las películas antes (espectros en color negro) y después de tratamiento térmico (espectros en color rojo). Recordando que los tratamientos térmicos se efectuaron en atmosfera de

nitrógeno y azufre durante 20 minutos a temperaturas de 200, 250, 300 y 350 °C. La nomenclatura para los tratamientos térmicos indica el nombre de la película utilizada a continuación seguido de la letra S indicando que fue en atmósfera de azufre seguido de las letras HT que indican tratamiento térmico y a continuación la temperatura a la que es efectuado el tratamiento térmico.

En la Figura 7.46 se aprecian los espectros de a) absorbancia para las películas para la temperatura de tratamiento térmico a 200 °C. Se observa que la absorbancia cambia de una longitud de onda de 734 nm antes de tratamiento a 697 nm después del tratamiento indicando que existe una disminución en el espesor de la película. En la Figura 7.46 b) la transmitancia comienza alrededor de los 500 nm de ambos espectros, la película tratada térmicamente (espectro en rojo) se aprecia un borde de absorción entre los valores de 615 nm a los 648 nm con transmitancia de 35 %, el siguiente borde de absorción de ambos espectros se encuentra en valores de 743 nm con un 64 % de transmitancia y después de tratamiento térmico cambia el pico a los 732 nm con un 79 % de transmitancia; por otro lado el segundo borde a los 915 nm tiene el máximo de transmitancia con un 93 %. La diferencia en las ondulaciones indica una diferencia de espesor en la película.

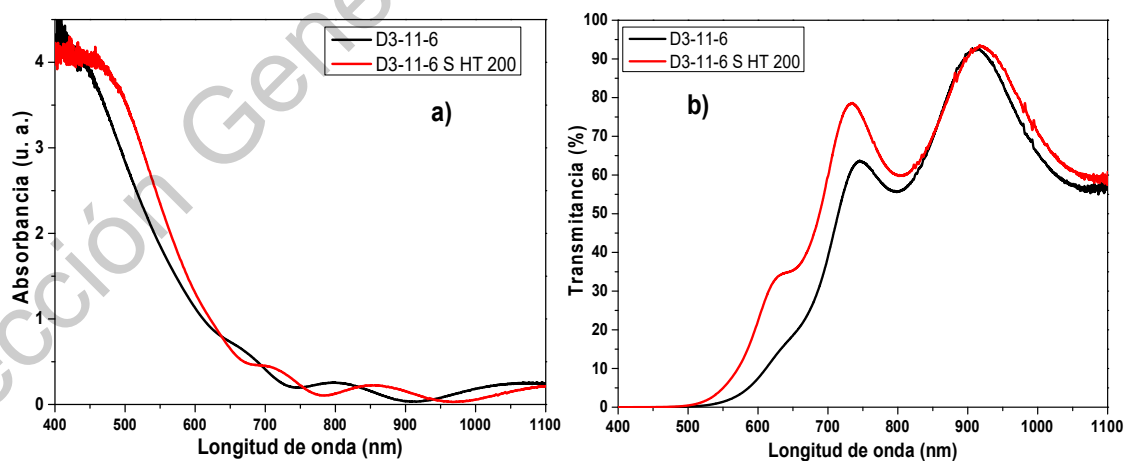


Figura 7.46. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 200 °C.

En los espectros de la Figura 7.47 se observa el cambio con el tratamiento térmico a 250 °C. Se visualiza que el borde de absorción (Figura 7.47 a)) se desplazó de 728 nm a 702 nm después de tratamiento térmico. Al observar la transmitancia (Figura 7.47 b)) se aprecia un desfaseamiento en los diferentes bordes de absorción comenzando a transmitir alrededor de los 500 nm continuando con el primer borde de absorción de 694 nm con un 43 % de transmitancia a después del tratamiento térmico en 623 nm y 30 % de transmitancia, el segundo borde de absorción se encuentra (antes del tratamiento) a los 850 nm con 89 % de transmitancia y después de tratamiento en 752 nm con 83 % de transmitancia. Las ondulaciones y también la reducción el porcentaje de transmitancia que se visualiza entre ondulaciones nos da una apreciación del cambio de espesor en la película, también se mantiene en el rango visible el segundo borde de absorción a esta temperatura.

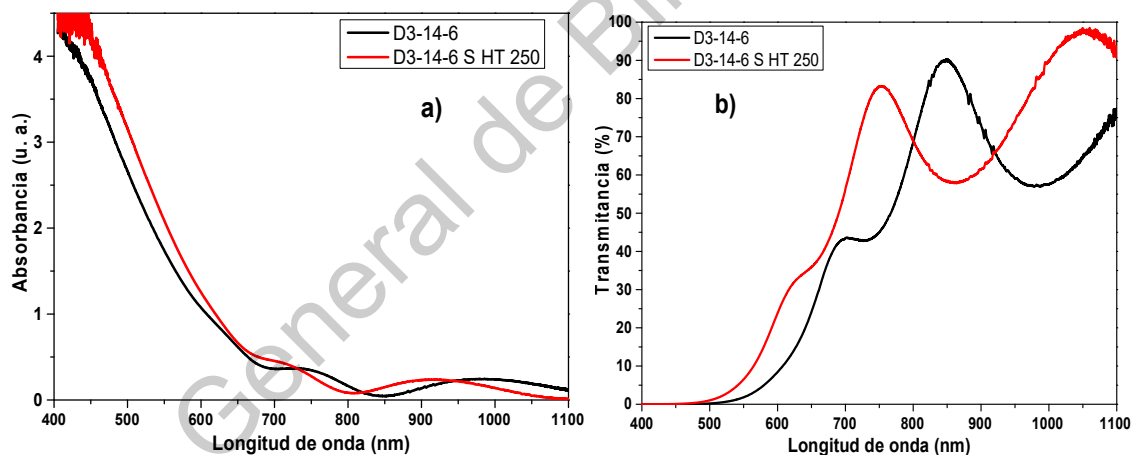


Figura 7.47. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 250 °C.

La película con tratamiento térmico a 300 °C se muestra en la Figura 7.48, donde el espectro de absorbancia sigue el mismo patrón que se tenía antes del tratamiento térmico esto puede deberse a una mayor incorporación de azufre en las películas a esta temperatura. En el gráfico de transmitancia (Figura 7.48 b)) se aprecia más marcado el desplazamiento promedio de 79 nm entre los espectros antes (espectro

en negro) y después del tratamiento térmico (espectro en rojo), estos nos estaría indicando el cambio de longitud de onda que absorbe y transmite la película.

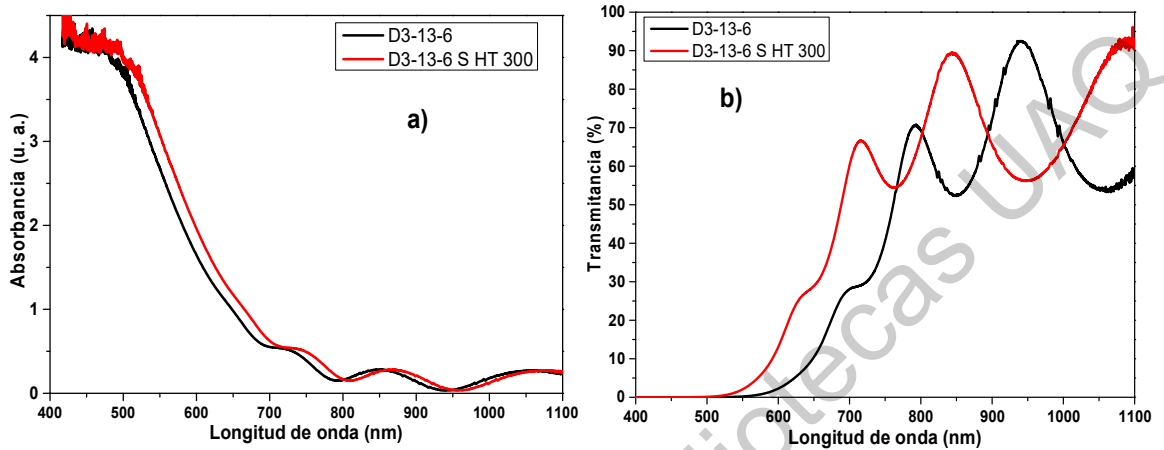


Figura 7.48. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 300 °C.

Finalmente, para la temperatura de tratamiento térmico de 350 °C (Figura 7.49) la absorbancia se asemeja claramente en el intervalo de los 550 nm y los 650 nm; prácticamente se mantiene igual antes del tratamiento térmico, aunque después de los 650 nm el cambio es evidente al no mostrar ondulaciones que se presentaban con anterioridad lo que nos da un indicio de la reducción del espesor de la película.

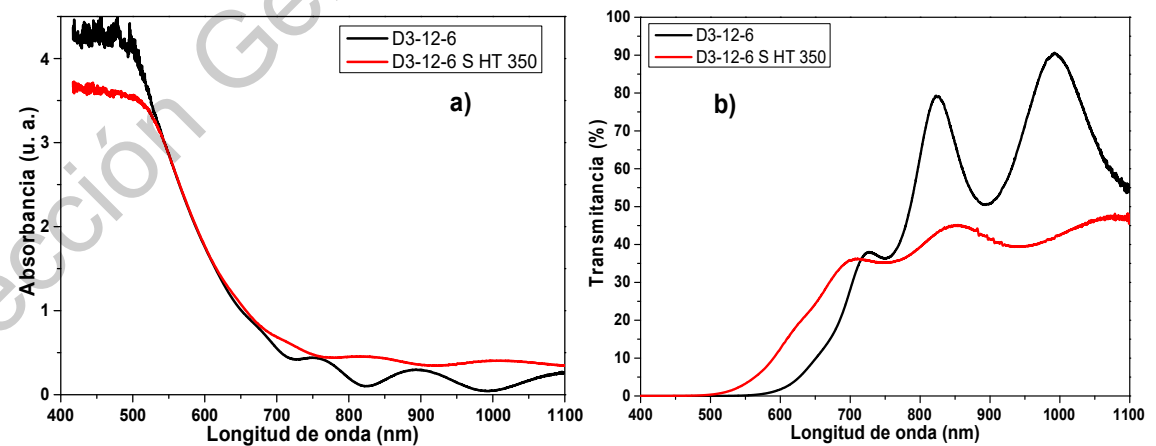


Figura 7.49. Espectro de a) absorbancia y b) transmitancia para las películas con tratamiento térmico a 350 °C.

En cuanto a la transmitancia (Figura 7.49 b)) se observan valores de por encima del 40% alrededor de los 700 nm por lo que absorbe en valores que van hacia el infrarrojo (Vaughn et al., 2010). También se visualiza un desplazamiento hacia una menor longitud de onda, lo que se relaciona con un menor espesor. Se observa también que, el segundo borde de absorción prácticamente desaparece de la película.

El ancho de banda estimado para estas películas con tratamiento térmico se visualiza a la Tabla 7.14, donde se puede observar que al incrementarse la temperatura de tratamiento térmico el ancho de banda se reduce esto puede ser atribuido a la policristalinidad alcanzada en la temperatura de 350 °C. Estos anchos de banda son muy cercanos a los reportados que se encuentran principalmente entre 1.5 y 1.65 eV (Makinistian & Albanesi, 2006).

Tabla 7.14. Ancho de banda estimado para las películas con tratamiento térmico.

Identificación	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Ancho de banda (eV)	
		Directo	Indirecto
D3-11-6 S HT 200	200	1.75	1.50
D3-12-6 S HT 350	350	1.73	1.51
D3-13-6 S HT 300	300	1.60	1.48
D3-14-6 S HT 250	250	1.73	1.55

7.5.7 Caracterización efecto Hall

Las películas que recibieron tratamiento térmico en atmósfera sulfurante fueron caracterizados mediante el efecto Hall para evaluar sus propiedades eléctricas, estos datos se observan en forma resumida en la Tabla 7.15. Cabe aclarar que los valores de la Tabla 7.16 son el promedio de diez mediciones que se realizaron para cada una de las películas.

Se observa que la densidad de portadores y la conductividad en las películas desde la temperatura de 200 hasta 350 °C se mantiene en valores del orden de 10^{12} cm^{-3} y $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente cuando se someten a un tiempo de tratamiento

térmico de 20 minutos y se encuentra dentro de los valores reportados entre 10^{10} y 10^{16} cm^{-3} , pero cambia la densidad de portadores y la conductividad hasta 10^{13} 1/cm^3 y $10^{-8} \text{ a } 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivamente al incrementar el tiempo de tratamiento de 20 a 30 minutos. Estos resultados están de acuerdo con el estudio reportado por Hasan y colaboradores donde al variar la cantidad de germanio con respecto al azufre y por lo tanto, la concentración de portadores se ve favorecida debido a la formación de enlaces Ge – Ge para mayores concentraciones de germanio resultando en un incremento en la concentración de huecos en la banda de valencia (Hasan, 2010).

Tabla 7.15. Datos promedio de la caracterización del efecto Hall.

Identificación	Espesor (nm)	Concentración de Portadores (tipo – p) [cm^{-3}]	Movilidad [cm^2/Vs]	Resistividad [ohm cm]	Conductividad [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
D5-11-6 S HT 200 20 min	546	1.04×10^{12}	149	6.68×10^4	1.50×10^{-5}
D3-11-6 S HT 200 20 min	468	1.22×10^{12}	126	5.77×10^4	1.73×10^{-5}
D3-14-6 S HT 250 20 min	411	1.79×10^{12}	115	5.31×10^4	1.88×10^{-5}
D5-14-6 S HT 250 20 min	446	3.32×10^{12}	144	4.90×10^4	2.04×10^{-5}
D3-13-6 S HT 300 20 min	622	3.30×10^{12}	95.7	7.78×10^4	1.29×10^{-5}
D3-12-6 S HT 350 20 min	582	1.88×10^{12}	107	7.12×10^4	1.40×10^{-5}
D2-11-6 S HT 300 30 min	422	1.50×10^{13}	113	6.27×10^7	1.59×10^{-8}
D2-12-6 S HT 350 30 min	389	5.08×10^{13}	16.8	5.74×10^9	1.74×10^{-10}
D2-12-6 S HT 350 40 min	259	2.50×10^{12}	132	5.01×10^7	1.95×10^{-8}
Referencia		2.53×10^{10} - 1.58×10^{16}	90 - 3600	10^3 - 10^5	1×10^{-6}

Las películas que se encuentran de acuerdo con el análisis de EDS en relación muy cercana a 1:1 indica que al introducir germanio al azufre incrementa la conductividad eléctrica al introducirse nuevos estados al ancho de banda prohibida compensando

vacancias y otros estados que incrementan la resistividad o llegan a inhibir la alta conductividad de las muestras. Una característica del azufre son huecos tetraédricos por lo que al añadir germanio hace que se distribuyan de manera ordenada sobre estos huecos creando nuevos estados en el ancho de banda prohibida lo cual va de la mano con la investigación de Feng en el que mediante simulación documentan que la banda de valencia se derivan de una hibridación de los orbitales S – 3p, Ge – 4s y Ge 4p y para la banda de conducción predominan los orbitales 4p de los átomos de germanio (Feng et al., 2016; Hasan, 2010).

Se sabe que la resistividad es el inverso de la conductividad, es decir, que al incrementarse la resistividad la conductividad decaerá y es lo que se observa al comparar las últimas dos columnas con tratamientos térmicos a 350 °C por 30 y 40 minutos, aunque los valores se encuentran en el límite de lo que se es reportado (Wiley et al., 1979).

De una manera similar en cuestión de la movilidad es reportado por la literatura (Rehman et al., 2019) un intervalo amplio que va desde 10^1 a 10^3 cm^2/Vs , el valor encontrado promedio es de 10^2 cm^2/Vs . Solanki y colaboradores atribuye las diferencias en los valores de portadores de carga y de la movilidad a la existencia de defectos resonantes en los estados de la banda de conducción siendo algunos de estos inducidos por existencias de defectos o fallas en el apilamiento de las capas (Solanki et al., 2010).

7.6 Desarrollo de la heteroestructura FTO / CdS / GeS / Ag

7.6.1 Depósito de películas de CdS en sustratos de FTO

Las películas de sulfuro de Cadmio sobre FTO se elaboraron de acuerdo a las cantidades de la Tabla 6.5 descrita en la metodología, las concentraciones y el método utilizado es de acuerdo al equipo de trabajo y está documentado por Rafael Olvera y colaboradores (Olvera-Rivas et al., 2020). La Figura 7.50 muestra el reactor con la mezcla de los compuestos (en sus cantidades de la Tabla 6.5) junto con los sustratos de vidrio FTO a una temperatura de 90 °C durante 1 hora.

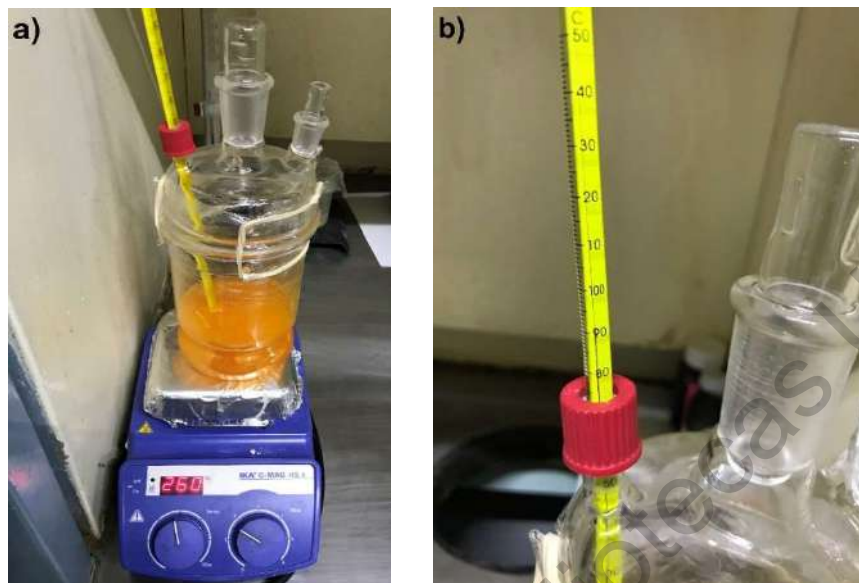


Figura 7.50. A) Reactor para el depósito de sulfuro de cadmio (CdS) sobre los sustratos de vidrio FTO y b) temperatura de depósito.

En la Figura 7.51 se muestran los sustratos de FTO con ya el depósito de las películas de CdS, inicialmente el material de CdS se deposita en ambas partes del sustrato es necesario limpiar la cara donde no se encuentra depositado el FTO, esto es necesario tanto para la caracterización de estas películas y la posterior heteroestructura.



Figura 7.51. Películas depositadas de CdS sobre sustratos de vidrio con FTO.

La limpieza de la película de CdS se realiza con una solución diluida de ácido clorhídrico en agua desionizada con una relación de 1:2. Esto permite retirar la película de la sección no requerida reduciendo la cantidad de vapores y exposición

de la película que si se va a utilizar de cualquier posible afectación del ácido. Esto se observa en la Figura 7.52, en comparación con la Figura 7.51, se aprecia la diferencia de tonalidad.

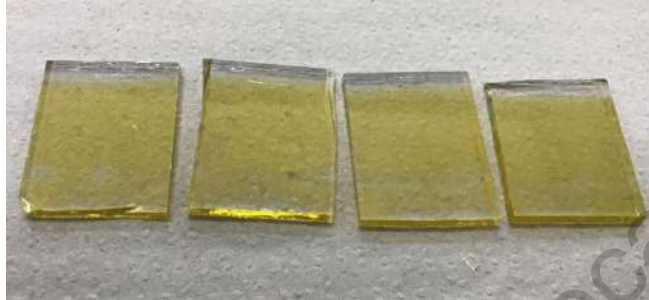


Figura 7.52. Películas de CdS después de la limpieza con la solución de ácido clorhídrico y agua desionizada.

Mediante perfilometría de superficie se obtuvo el espesor de estas películas los cuales se presentan en la Tabla 7.16, estos son valores promedio se obtuvieron realizando la medición en tres áreas distintas (izquierda, centro y derecha) de la película.

Tabla 7.16. Espesores promedio de las películas de CdS sobre FTO.

Identificación	Espesor (nm)
CdS5	54 ± 1
CdS6	55 ± 3
CdS7	54 ± 3
CdS8	57 ± 3

Se utilizó espectroscopia Raman para identificar si el material de acuerdo a estas condiciones es CdS mediante sus modos vibracionales, Figura 7.53, el resultando de acuerdo a la literatura indican que el modo en 301 cm^{-1} corresponde al modo óptico longitudinal fundamental (LO) que es característico de una fase hexagonal y un sobretono del modo LO (2LO) en la posición de 601 cm^{-1} (Saleem et al., 2017; Zhao et al., 2017).

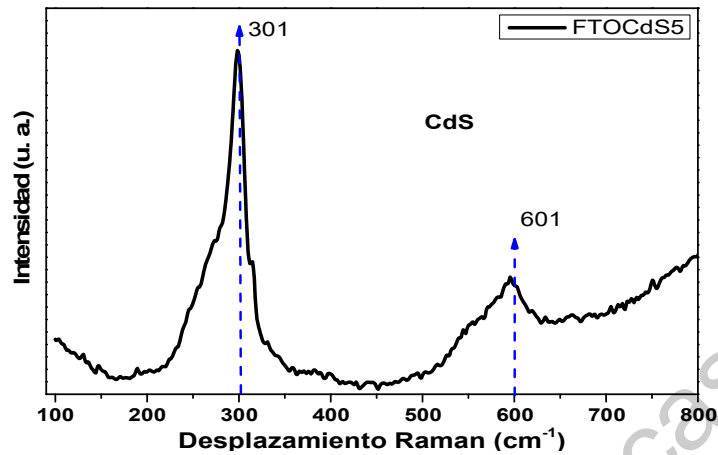


Figura 7.53. Espectro Raman para la película de CdS de acuerdo a los parámetros de la Tabla 6.5 descrita en la metodología.

La espectroscopia UV-Vis para los depósitos realizados se observan en la Figura 7.54, donde se aprecia la transmitancia de las películas. Se identifica que transmiten desde la región ultra violeta y alrededor de los 400 nm se observa un primer borde de absorción cercano a un 40 % de la transmitancia y de ahí hasta los 545 nm llega hasta un 83 % de la transmitancia. Este cambio en la pendiente de acuerdo a lo reportado es debido a la variación en la absorción de la energía en la que se mueve un electrón hacia la banda de valencia (Ricardo Gonzalez Valenzuela, 2017).

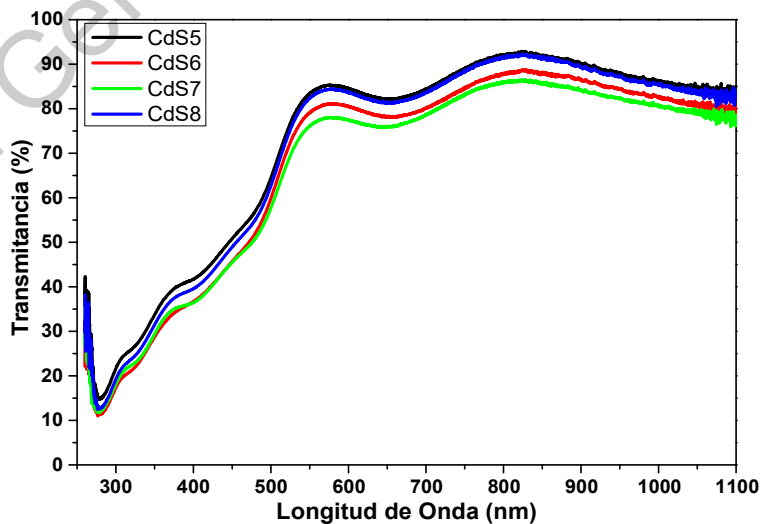


Figura 7.54. Espectros de transmitancia de películas de CdS sobre FTO.

Los anchos de banda prohibidos se estimaron de acuerdo al método de bandas parabólicas de Tauc obteniéndose valores muy cercanos a los reportados por la literatura de alrededor de 2.4 eV, los valores se muestran en la Tabla 7.17.

Tabla 7.17. Anchos de banda prohibido de las películas de CdS sobre FTO.

Identificación	Ancho de banda directo (eV)
CdS 5	2.33
CdS 6	2.33
CdS 7	2.33
CdS 8	2.34

Se realizó una caracterización eléctrica mediante efecto Hall, esto se hizo antes y después de un tratamiento de 350 °C (Ahmad et al., 2013) durante 20 minutos en atmósfera inerte. De acuerdo a lo documentado por Nair y colaboradores indica que las películas con tratamiento térmico a esta temperatura se incrementan y mejoran las características eléctricas (Nair et al., 1998). Los resultados se encuentran en la Tabla 7.18.

Tabla 7.18. Efecto Hall de las películas de CdS antes y después de tratamiento térmico.

Identificación	Concentración de Portadores (tipo - n) [cm ⁻³]	Movilidad [cm ² /Vs]	Resistividad [ohm cm]
FTO CdS 5	1.50 x10 ¹⁶	1.64 x10 ³	9.04
FTO CdS 5 HT 350 20 min	3.19 x10 ¹⁶	2.16 x10 ³	2.52

No se aprecia una diferencia significativa con el antes y el después del tratamiento térmico, ya que únicamente el cambio es en unidades, pero no en el orden de la magnitud. Se tiene un incremento en la concentración de los portadores, en la

movilidad y en la conductividad, cabe recalcar que la resistividad se reduce 6.5 unidades.

7.6.2 Desarrollo de la heteroestructura FTO / CdS / GeS / Ag

Con los resultados ya obtenidos se materializó la heteroestructura descrita FTO / CdS / GeS / Ag.

Se depositaron las películas de CdS sobre los sustratos de vidrio y FTO con las condiciones de la Tabla 6.5 y se retiró la película de la cara del sustrato donde no se encontraba el FTO. En la Figura 7.55 se observan las películas con el depósito de CdS antes del depósito de las películas de GeS.



Figura 7.55. Películas de CdS sobre sustratos de vidrio y FTO.

Posteriormente se depositó la capa de GeS sobre el CdS mediante evaporación térmica utilizando las condiciones de 6 cm de altura del sustrato a la chالupa de molibdeno con el polvo de GeS, una cantidad de material de 100 mg, una corriente de 120 A con un incremento de 5 A / 30 segundos comenzando en 40 A con una presión de 4×10^{-5} mbar. Con estas condiciones se desarrollan 2 evaporaciones; en la Figura 7.56 se aprecia a) el acomodo sobre el porta sustratos y b) se observa el depósito de las películas.

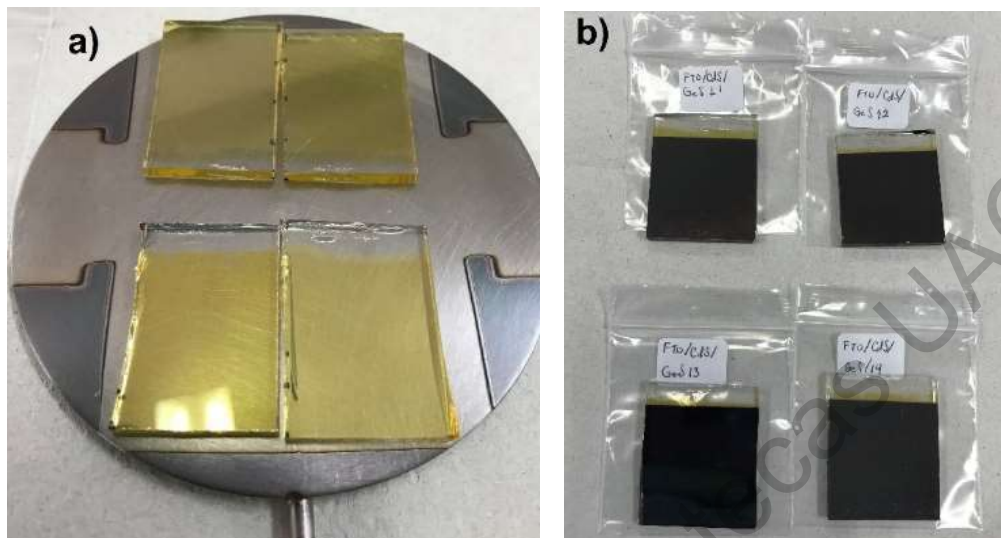


Figura 7.56.a) películas de CdS preparadas para el depósito de GeS y b) películas ya depositadas de GeS.

Posteriormente se colocaron las películas a tratamiento térmico en el horno tubular con los parámetros de la Tabla 6.6. Se colocaron de dos estructuras de FTO / CdS / GeS al mismo tiempo a una distancia ya especificada para obtener el tratamiento térmico deseado, se aprecia en Figura 7.57 las películas después del tratamiento en la posición determinada.

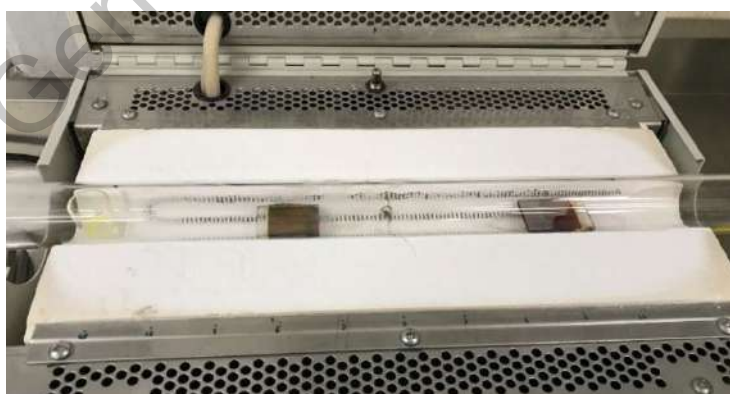


Figura 7.57. Estructuras de FTO / CdS / GeS en el horno tubular.

Concluido el tratamiento térmico se colocaron los contactos de plata, esto por el método de depósito físico de vapor con las condiciones de la Tabla 6.7 descrita en

la metodología. En la Figura 7.58 se aprecia a) la limpieza de las heteroestructuras en acetona después del tratamiento térmico y b) los contactos de plata y la mascarilla utilizada de 2 mm de diámetro.

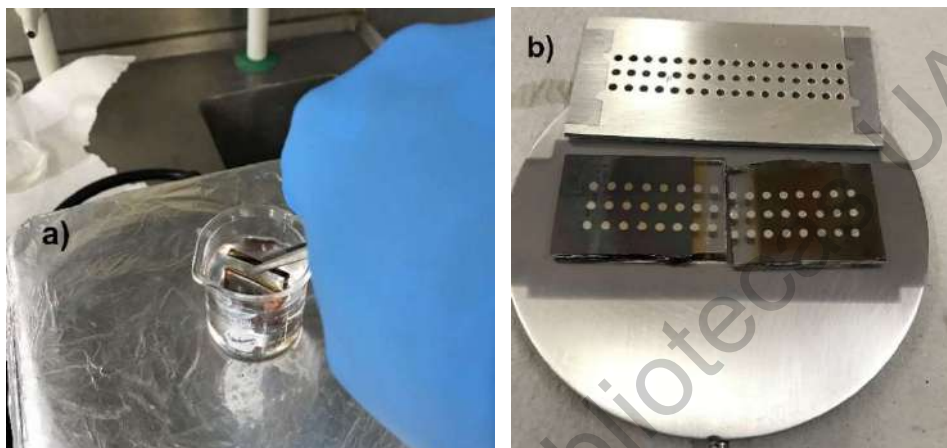


Figura 7.58. A) Limpieza de las heteroestructuras en acetona y b) depósito de los contactos de plata y la mascarilla utilizada de 2 mm de diámetro.

Para observar algún cambio entre la difusión de los contactos de plata se realizó un tratamiento térmico al finalizar en una atmósfera de nitrógeno con una variación de tiempo para observar algún cambio significativo, el orden se aprecia en la Tabla 7.19.

Tabla 7.19. Tratamiento térmico de la heteroestructura.

Identificación	Tratamiento Térmico
FTO/CdS/GeS/ Ag 11	Sin Tratamiento
FTO/CdS/GeS/ Ag 12	Sin Tratamiento
FTO/CdS/GeS/ Ag 13	150 °C / 20 minutos
FTO/CdS/GeS/ Ag 14	150 °C / 20 minutos
FTO/CdS/GeS/ Ag 21	150 °C / 15 minutos
FTO/CdS/GeS/ Ag 22	150 °C / 15 minutos
FTO/CdS/GeS/ Ag 23	150 °C / 10 minutos
FTO/CdS/GeS/ Ag 34	150 °C / 10 minutos

7.6.3. Caracterización del dispositivo en simulador solar

Para la caracterización del dispositivo desarrollado se utilizó el LCS-100 Solar Simulator Manual Shutter de la marca Oriel instruments, se observa una película de la heteroestructura generada en la Figura 7.59.

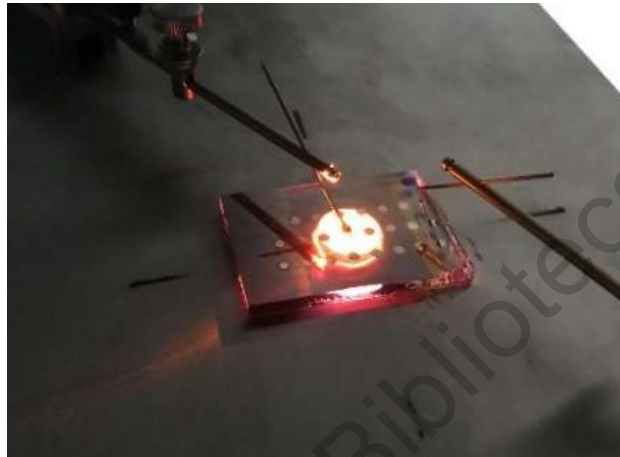


Figura 7.59. Caracterización mediante simulador solar de los dispositivos desarrollados.

La identificación utilizada para las mediciones de la heteroestructura desarrollada se utilizan los últimos dos dígitos asignados junto con la celda medida en el siguiente orden especificado en la Tabla 7.20. En general se obtuvieron 3 columnas y de 6 a 7 filas de contactos.

Tabla 7.20. Identificación de las celdas medidas en el simulador solar.

Heteroestructura	Últimos dos dígitos	Columna de contacto	Fila del contacto
FTO/CdS/GeS/Ag	11	1,2,3	1,2,3,4,5,6,7

Los resultados del simulador solar ya graficados se observan en la Figura 7.60 (sin tratamiento térmico), Figura 7.61 (con tratamiento térmico a 150 °C por a) 20 y b) 10 minutos) y Figura 7.62 (con tratamiento térmico a 150 °C por 15 minutos). En la

mayoría de la celdas de los dispositivos se visualiza que el voltaje (Figura 7.60) como la densidad de corriente pasan por el cero, es decir que cuando la densidad de corriente tiende al infinito el voltaje se acerca a cero, es decir, se genera un corto circuito de la celda.

Los parámetros con los que se verifica la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos son la corriente que fluye bajo iluminación (corriente en corto circuito), el voltaje en las puntas cuando son iluminadas (voltaje en circuito abierto) y el factor de llenado que indica la relación de la potencia en el punto de máxima potencia al producto de voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito. Esto se puede observar en las curvas de corriente voltaje que se obtuvieron de la caracterización en donde la densidad de corriente está afectada por las denominadas resistencias parasitarias que son la resistencia en serie y la resistencia en paralelo (Reinders et al., 2017). De acuerdo con Kirk y colaboradores la resistencia en serie es producida en las capas de los semiconductores (incluyendo la capa del óxido conductor transparente), la interfaz del semiconductor-metal y en los electrodos de los contactos (Kirk, 2015).

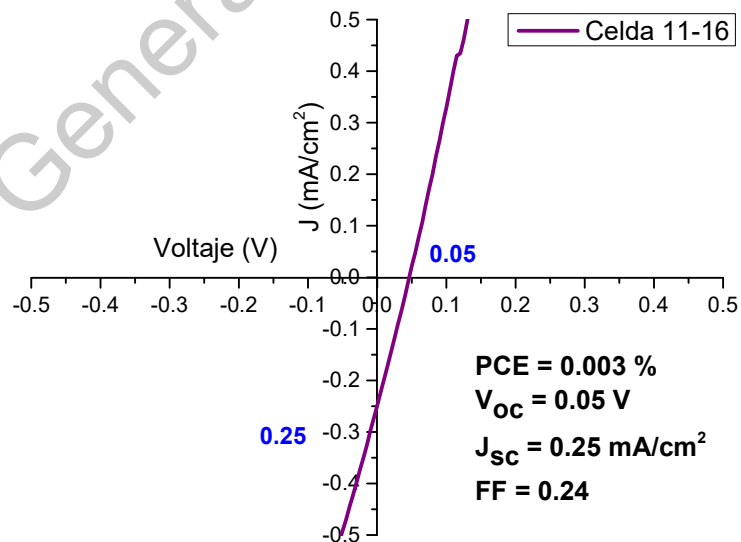


Figura 7.60. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje para la celda 11-16, sin tratamiento térmico.

La densidad de corriente J se ve afectada en el dispositivo fabricado debido la resistencia en serie, y es producida en las superficies en este caso del FTO y la película de CdS y entre el contacto de Ag y la película de GeS por lo que esta resistencia está presente en todos los dispositivos multicapa, así como también se tienen detalles en la unión de p-n de las películas. Esto puede deberse a diferencia en las estructuras de cada uno de las capas, así como la difusión de la Ag en la capa de GeS.

La difusión de plata (Ag) en películas de calcogenuros como As_2S_3 , GeS y $GeSe_2$ por mencionar algunos ha sido documentado con anterioridad (Goldschmidt et al., 1977; Kawaguchi & Maruno, 1992; Rennie & Elliott, 1985). En el material GeS depende de la relación estequiométrica de Ge o S, observando que en películas ricas de S la difusión es mayor (Y. Sakaguchi et al., 2017). Debido a que en las películas ricas en azufre ($Ge_{20}S_{80}$) se presentan estructuras tetraédricas está relacionado a la formación de diferentes compuestos a partir de GeS_2 como Ag_8GeS_6 y Ag_2S (Yoshifumi Sakaguchi et al., 2019).

También se documenta que los depósitos de plata incrementan su resistividad en espesores pequeños (menores de 20 nm) esto es debido a que al difundirse la plata en la película del calcogenuro genera islas de plata (Fernández-Peña et al., 1996), lo que reducirá aún más la eficiencia de los dispositivos desarrollados. Muestra de lo anterior puede ser el resultado de la baja densidad de corriente generada por el dispositivo en la Figura 7.60. El factor de llenado depende también de la pendiente de la curva J-V por lo que los valores de la potencia máxima dividido entre la corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto da como resultado un valor de 24%.

En la Figura 7.61 se muestran dispositivos que no generaron respuesta en el simulador para ninguna de las celdas medidas, muestran un comportamiento de corto circuito.

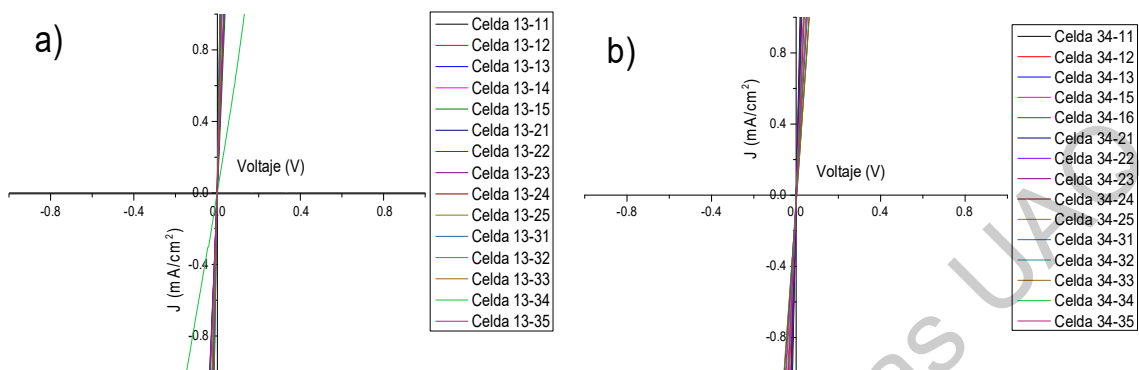


Figura 7.61. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje del dispositivo FTO / CdS / GeS/Ag 13 y 34, tratamiento térmico de 150 °C por a) 20 minutos y b) 10 minutos.

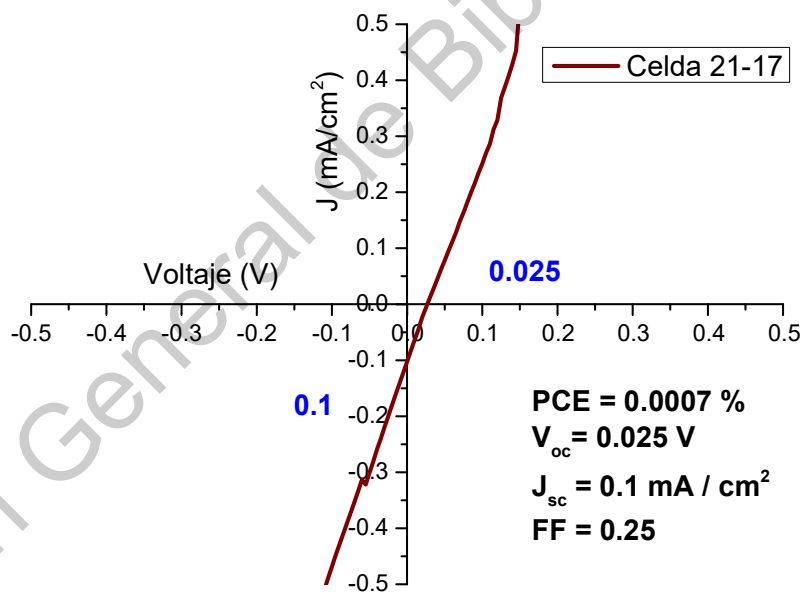


Figura 7.62. Gráfica de densidad de corriente vs voltaje del dispositivo FTO / CdS / GeS/Ag 21, tratamiento térmico de 150 °C por 15 minutos.

La curva mostrada en la Figura 7.62, corresponde al dispositivo que se le realizó tratamiento térmico por 15 minutos en atmosfera inerte, esto no incremento la eficiencia de la celda ya que los valores de corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto disminuyeron. En este caso el factor de llenado se mantuvo casi sin

variación debido que también disminuyo la potencia máxima de la celda medida. Los bajos valores pueden ser resultado debido a una mayor difusión de la plata en la película por el tratamiento térmico.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

8. Conclusiones

Se establecieron condiciones de crecimiento para las películas delgadas de GeS por el método de depósito físico de vapor (PVD) con corriente de depósito de 120 Amperes para la obtención de un mayor espesor: 298 nm en promedio por cada evaporación. Para lograr un incremento en el espesor es necesario realizar un segundo depósito con las condiciones descritas anteriormente obteniendo un espesor promedio de 596 nm, identificando un tiempo de enfriamiento de 155 minutos entre depósitos para evitar la evaporación de la película ya depositada inicialmente.

De acuerdo con las caracterizaciones estructurales, morfológicas y ópticas; antes y después del tratamiento térmico hasta los 300°C se identifica que todas las películas son amorfas. El tratamiento térmico donde se visualiza un cambio en la estructura cristalina y la absorción del material es a los 350 °C en una atmosfera de nitrógeno y azufre, resultando en una estequiometría cercana a 1:1 de Ge:S y observando una incorporación de azufre con cada incremento de temperatura desde los 250 hasta los 350°C.

La caracterización eléctrica mediante efecto Hall, mostró que el tratamiento térmico a 350 °C reduce hasta en cinco ordenes de magnitud la resistividad de las películas de GeS; al durar 20 minutos se obtiene la resistividad más baja de 7.12×10^4 ohm•cm

Al incorporar las películas de GeS en una heteroestructura de FTO/CdS/GeS/Ag, depositando por baño químico el CdS y por evaporación los contactos de Ag, presentó una eficiencia baja de 0.003%. Lo que indica que tiene efecto fotovoltaico con las condiciones que se identificaron para cada uno de los compuestos, esto puede ser tomado en cuenta como pruebas preliminares quedando comprobado que este material GeS puede ser utilizado como capa tipo *p* en aplicaciones fotovoltaicas siendo depositado por la técnica de PVD.

9. Referencias

- Adill Jameel, D. (2015). Thin Film Deposition Processes. *American Institute of Science*, 1(4), 193-199.
- Ahmad, F. R., Yakimov, A., Davis, R. J., Her, J.-H., Cournoyer, J. R., & Ayensu, N. M. (2013). Effect of thermal annealing on the properties of cadmium sulfide deposited via chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 535, 166-170.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.085>
- Almeida, R. M., & Xu, J. (2018). Sol-Gel Processing of Sulfide Materials. En L. Klein, M. Aparicio, & A. Jitianu (Eds.), *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (pp. 403-428). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_11
- Atkins, P., & de Paula, J. (2017). *Química Física* (8.^a ed.). Editorial Medica Panamericana.
- Balducci, G., Sacconi, L. V., & Gigli, G. (1991). *The dimerization energies of the Ge₂S₂, Ge₂Se₂, and Ge₂Te₂ molecules*. 95, 1651.
- Chandrasekhar, H. R., Humphreys, R. G., & Cardona, M. (1977). Pressure dependence of the Raman spectra of the IV-VI layer compounds GeS and GeSe. *Physical Review B*, 16(6), 2981-2983. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.2981>
- Cook, A. M., M. Fregoso, B., de Juan, F., Coh, S., & Moore, J. E. (2017). Design principles for shift current photovoltaics. *Nature Communications*, 8, 14176.
<https://doi.org/10.1038/ncomms14176>
- Courel, M., Sanchez, T. G., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2018). Cu₂ZnGeS₄ thin films deposited by thermal evaporation: The impact of Ge concentration on physical properties. *Journal of Physics D Applied Physics*, 13. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaa7db>

- De Salvi, D. T. B., Job, A. E., Ribeiro, S. J. L., De Salvi, D. T. B., Job, A. E., & Ribeiro, S. J. L. (2015). New Flexible and Transparent Solution-Based Germanium-Sulfide Polymeric Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(5), 992-1003. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150065>
- Dias, R. P., Kim, M., & Yoo, C.-S. (2016). Structural transitions and metallization in dense GeS. *Physical Review B*, 93(10), 104107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.104107>
- Elkorashy, A. M. (1988). The indirect forbidden fundamental absorption edge in single-crystal germanium sulphide. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21(13), 2595-2607. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/13/021>
- Feng, L., Xiuhong, L., Wang, Y., & Yafei, L. (2016). Germanium monosulfide monolayer: A novel two-dimensional semiconductor with a high carrier mobility. *Journal of Materials Chemistry*, 4(2155), 5. <https://doi.org/10.1039/c6tc00454g>
- Fernández-Peña, J., Ramírez-Malo, J. B., Ruiz-Pérez, J. J., Corrales, C., Márquez, E., Villares, P., & Jiménez-Garay, R. (1996). On the Ag-photodissolution phenomenon in As_{0.35}S_{0.65} chalcogenide glass films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196, 173-177. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00581-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00581-1)
- Ferrerira da Silva, A., da Cunha Lima, I. C., & Fabbri, M. (1980). Electric conduction in n-type germanium and cadmium sulfide. *Physics Letters A*, 83A(9), 463-468. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(81\)90482-5](https://doi.org/10.1016/0375-9601(81)90482-5)
- Finkelman, R. B., Larson, R. R., & Dwornik, E. J. (1974). Naturally occurring vapor-liquid-solid (VLS) whisker growth of germanium sulfide. *Journal of Crystal Growth*, 22, 159-160. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90132-8](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90132-8)

- Fitzgerald, A. G., & McHardy, C. P. (1985). Electron spectroscopy and diffraction studies of metal contact reactions in amorphous chalcogenides. *Surface Science*, 162(1-3), 568-578. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90950-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90950-1)
- G. Gómez, P. (2017). *Blanco de las Energías Renovables* (18.1). Salvador Escoda S.A. https://www.salvadorescoda.com/tecnico/solar/Libro_Blanco_E_Renovables_Salvador_Escoda_18.1.pdf
- García-Llamas, E., Merino, J. M., Serna, R., Fontané, X., Victorov, I., Pérez-Rodríguez, A., León, M., Bodnar, I., Izquierdo-Roca, V., & Caballero, R. (2016). Wide band-gap tuning Cu₂ZnSn_{1-x}GexS₄ single crystals: Optical and vibrational properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 158, 147-153. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.021>
- Geballe, T. H., & Hull, G. (1954). Seebeck Effect in Germanium. *American Physical Society*, 94(5), 1134-1140. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1134>
- Global Solar Atlas. (2017). *Direct Normal Irradiation*. <https://globalsolaratlas.info/downloads/world>
- Gobierno Vasco, ente P. (2000). *La energía solar fotovoltaica en el País Vasco* (1.ª ed.). Ente Vasco de la Energía.
- Goldschmidt, D., Bernstein, T., & Rudman, P. S. (1977). The kinetics of photodissolution of silver in amorphous As₂S₃ Films. *Physica Status Solidi (a)*, 41(1), 283-287. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210410134>
- Goldsky, K., & Raymond, C. (2017). *Química* (12.ª ed.). Mc Graw Hill.
- Green, M. A. (2005). *Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years—Green—2005—Progress in Photovoltaics: Research and Applications—Wiley Online Library*. <https://doi.org/10.1002/pip.612>

Hamakawa, Y. (2004). *Thin-Film Solar Cells Next Generation Photovoltaics and Its Applications* (1.^a ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-10549-8>

Hasan, B. A. (2010). The Effect of Germanium Content(x) on the Electrical Properties of (Gex S1-x) Thin Films. *Iraqi Journal of Physics*, 8(12), 18-22.

Hu, Z., Zhang, S., Zhang, C., & Cui, G. (2016). High performance germanium-based anode materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 326, 34-85.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.08.002>

Hui, C., Keiser, C., Du, S., Gao, H.-J., Sutter, P., & Sutter, E. (2017). Termination of Ge surfaces with ultrathin GeS and GeS₂ layers via solid state sulfurization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23. <https://doi.org/10.1039/C7CP05990F>

International Energy Agency. (2017). *World Energy Outlook*. <https://www.iea.org/weo/>

Jae Cho, Y., Soon Im, H., Myung, Y., Hyun Kim, C., Sung Kim, H., Hyuk Back, S., Rok Lim, Y., Su Chung, C., Myung Jang, D., Park, J., Hee Cha, E., Ho Choo, S., Seob Song, M., & Il Cho. (2013). Germanium Sulfide (II and IV) Nanoparticles for Enhanced Performance of Lithium Ion Batteries. *Chemical Communications*, 41, 4661-4663. <https://doi.org/10.1039/C3CC41853G>

Kalebaila, K. K., Georgiev, D. G., & Brock, S. L. (2006). Synthesis and characterization of germanium sulfide aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(3), 232-240.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.035>

Kawaguchi, T., & Maruno, S. (1992). Composition dependence of Ag photodoping into amorphous Ge-S films. *Journal of Applied Physics*, 71(5), 2195-2201.
<https://doi.org/10.1063/1.351116>

Khrisanfovich Abrisov, N., Bankina, V. K., Poretskaya, L. V., Shelimova, L. E., & Skudnova, E. V. (1969). *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*. Springer.

- Kirk, A. P. (2015). *Solar Photovoltaic Cells Photons to Electricity* (1.^a ed.). Elsevier.
- Li, H. H. (2009). Refractive Index of Silicon and Germanium and Its Wavelength and Temperature Derivatives. *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, 39(3).
<https://doi.org/10.1063/1.555624>
- Li, M., Wu, Y., Li, T., Chen, Y., Ding, H., Lin, Y., Pan, N., & Wang, X. (2017). Revealing anisotropy and thickness dependence of Raman spectra for SnS flakes. *RSC Adv.*, 7(77), 48759-48765. <https://doi.org/10.1039/C7RA09430B>
- Liu, S.-C., Mi, Y., Xue, D.-J., Chen, Y.-X., He, C., Liu, X., Hu, J.-S., & Wan, L.-J. (2017). Investigation of Physical and Electronic Properties of GeSe for Photovoltaic Applications. *Advanced Electronic Materials*, 3(11), 7.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201700141>
- M. Poggi-Varaldo, H., Martínez Reyes, A., A. Pineda-Cruz, J., & Caffarel-Méndez, S. (2009). *Libro de Ciencia y Tecnología No.2 Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía* (1.^a ed.). Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec.
- Makinistian, L., & Albanesi, E. A. (2006). First-principles calculations of the band gap and optical properties of germanium sulfide. *Physical Review B*, 74(4), 16.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.045206>
- Martín, J. M. A. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones*. Editorial CSIC - CSIC Press.
- Mederos, M., Mestanza, S. N. M., Lang, R., Doi, I., & Diniz, J. A. (2016). Germanium nanoparticles grown at different deposition times for memory device applications. *Thin Solid Films*, 61(1), 39-45. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.026>
- Mitsa, V., Holomb, R., Lovas, G., Veres, M., Ivanda, M., & Kovach, T. (2014). Spectroscopic evidence of coexistence of clusters based on low (α) and high

temperature (beta) GeS₂ crystalline phases in glassy germanium disulfide matrix.

2014 37th International Convention on Information and Communication

Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO), 7-10.

<https://doi.org/10.1109/MIPRO.2014.6859522>

Montes, J. I. A., Fernández Durán, A., Jiménez Suárez, C., Lecuona Ribot, A., Mellado Gacé, F., Plaza Fernández, J. F., Ramos González, V., & Sala Pano, G. (2002).

Energía Solar Fotovoltaica. Colegio Oficial de Ingenieros de Telecomunicación.

Moss, T. S. (1954). The photo-electro-magnetic effect in Germanium and Lead sulphide.

Amsterdam Conference Semiconductor, 20(11), 989-993.

[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(54\)80213-8](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(54)80213-8)

Musa, I., Qamhieh, Z., Mahmoud, S., Ayesh, A., & Qamhieh, N. (2019). Investigation of

optical and electrical properties of Cobalt-doped Ge-Sb-S thin film. *Results in*

Physics, 13, 5. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102218>

Nair, P. K., Nair, M. T. S., García, V. M., Arenas, O. L., Peña, Y., Castillo, A., Ayala, I. T.,

Gomezdaza, O., Sánchez, A., Campos, J., Hu, H., Suárez, R., & Rincón, M. E.

(1998). Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 52(3-4), 32.

[https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00237-7](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00237-7)

Newman, R. C. (1964). A review of the growth and structure of the films of germanium and

silicon. *Microelectronics Reliability*, 3(2), 121-138. [https://doi.org/10.1016/0026-](https://doi.org/10.1016/0026-2714(64)90246-X)

[2714\(64\)90246-X](https://doi.org/10.1016/0026-2714(64)90246-X)

Noguchi, H., Setiyadi, A., Tanamura, H., Nagatomo, T., & Omoto, O. (1994).

Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 325-331. [https://doi.org/10.1016/0927-](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90158-9)

[0248\(94\)90158-9](https://doi.org/10.1016/0927-0248(94)90158-9)

- Oberender, N., & Fröba, M. (2000). First synthesis of mesostructures hexagonal germanium sulfides using germini surfactants. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 129, 367-374. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80235-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80235-9)
- O'Brien, P., & Saeed, T. (1996). Deposition and characterization of cadmium sulfide thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, 158(4), 497-504. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(95\)00467-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(95)00467-X)
- O'Hare, P., & Curtiss, L. A. (1995). Thermochemistry of (germanium + sulfur) IV. Critical evaluation of the thermodynamic properties of solid and gaseous germanium(II) sulfide GeS and germanium(IV) disulfide GeS₂, and digermanium disulfide Ge₂S₂(g). Enthalpies of dissociation of bonds in GeS(g), GeS₂(g), and Ge₂S₂(g). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 27(6), 643-662. <https://doi.org/10.1006/jcht.1995.0066>
- Olvera-Rivas, R., Moure-Flores, F. D., Mayén-Hernández, S. A., Quiñones-Galvan, J., Centeno, A., Sosa-Domínguez, A., & Santos-Cruz, J. (2020). EFFECT OF INDIUM DOPING ON STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CADMIUM SULFIDE THIN FILMS. *Chalcogenide Letters*, 17(7), 329-336.
- Pan'kin, D. V., Sukhanov, M. V., Tver'yanovich, Yu. S., & Churbanov, M. F. (2016). Investigation of structure of GeS_{1.35} glasses with the use of isotopically enriched germanium and Raman scattering spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457(1), 164-168. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.038>
- Pan, R. K., Tao, H. Z., Dong, X. M., Lin, C. G., & Zhao, X. J. (2013). Structural Changes of S-rich Ge-S Amorphous Film Compared with Bulk Glass. *Physics Procedia*, 48, 160-164. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.026>

- Parans Paranthaman, M., Wong-Ng, W., & Bhattacharya, R. N. (2016). *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells* (Vol. 218). Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7>
- Pearson, W. B. (1958). *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*. PERGAMON PRESS.
- Peplow, M. (2018). Kesterite solar cells get ready to shine. *Chemical & Engineering News*, 96, 15-18.
- Persson, K. (2014). *Materials Data on GeS (SG:62) by Materials Project* [Data set]. LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States). <https://doi.org/10.17188/1197633>
- Pohl, S. (1976). *Ge4S6Br4- The first Sulfide Halide of Germanium*. 15(3), 162.
<https://doi.org/10.1002/anie.197601621>
- PROMÉXICO, GIZ, & IER. (2017). *La Industria Solar Fotovoltaica y Fototérmica en México* (1.^a ed.).
- Ramprasad, S., Su, Y.-W., Chang, C., Paul, B. K., & Palo, D. R. (2012). Cadmium sulfide thin film deposition A parametric study using microreactor-assisted chemical solution deposition | Elsevier Enhanced Reader. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 96, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.015>
- Rehman, S. U., Butt, F., Tariq, Z., Haq, B. U., Lin, G., & Li, C. (2019). Cubic Germanium monochalcogenides (π -GeS and π -GeSe): Emerging materials for optoelectronic and energy harvesting devices. *Solar Energy*.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.090>
- Reinders, A., Verlinden, P., van Sark, W., & Freundlich, A. (Eds.). (2017). *Photovoltaic Solar Energy From Fundamentals to Applications* (1.^a ed.). WILEY.
- REN 21. (2018). *Renewables 2018 Global Status Report* (1.^a ed.). REN21.

- Rennie, J., & Elliott, S. (1985). Kinetics of photo-dissolution of silver in a-GeSe₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 77-78, 1161-1164. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90865-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90865-8)
- Repinsky, S. M., & Semyonova, O. I. (1981). Molecular processes on the semiconductor surface in the Ge-S system. *Thin Solid Films*, 75(4), 391-403.
- Ribeiro, H. B., Ramos, S. L. L. M., Seixas, L., de Matos, C. J. S., & Pimenta, M. A. (2019). Edge phonons in layered orthorhombic GeS and GeSe monochalcogenides. *Physical Review B*, 100(9), 094301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.094301>
- Ricardo Gonzalez Valenzuela, H. E. (2017). Effect of Heat Treatment on Cds Thin Films by Chemical Bath Deposition. *International Journal of Electronics and Device Physics*, 1(1).
<https://www.vibgyorpublishers.org/content/ijedp/fulltext.php?aid=ijedp-1-001>
- Richard, W. (1962). Surface photovoltage measurements on Cadmium Sulfide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23, 1057-1066. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(62\)90123-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(62)90123-3)
- Ross, L., & Bourgon, M. (1968). Thermal analysis of germanium(II) sulfide. *Canadian Journal of Chemistry*, 46(14), 2464-2468. <https://doi.org/10.1139/v68-402>
- Royal Society of Chemistry (Ed.). (2009). Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV). *Advancing the Chemical Sciences*, 7.
- Saha, H., & Das, S. (1985). Electronic properties of polycrystalline ceramic cadmium sulphide. *Solid-State Electronics*, 28(11), 1077-1087. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(85\)90187-X](https://doi.org/10.1016/0038-1101(85)90187-X)
- Sakaguchi, Y., Asaoka, H., & Mitkova, M. (2017). Silver photodiffusion into Ge-rich amorphous germanium sulfide—Neutron reflectivity study. *Journal of Applied Physics*, 122(23), 235105-1-235105-235112. <https://doi.org/10.1063/1.5000858>

- Sakaguchi, Yoshifumi, Asaoka, H., & Mitkova, M. (2019). Kinetics of silver photodiffusion into amorphous S-rich germanium sulphide – neutron and optical reflectivity. *Pure and Applied Chemistry*, 91(11), 1821-1835. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0217>
- Sakaguchi, Yoshifumi, Tenne, D. A., & Mitkova, M. (2009). Oxygen-assisted photoinduced structural transformation in amorphous Ge–S films. *Physica Status Solidi (b)*, 246(8), 1813-1819. <https://doi.org/10.1002/pssb.200982009>
- Saleem, M. F., Zhang, H., Deng, Y., & Wang, D. (2017). Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film: Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(2), 224-229. <https://doi.org/10.1002/jrs.5002>
- Salvi, D. T. B. D., Job, A. E., & Ribeiro, S. J. L. (2015). New Flexible and Transparent Solution-Based Germanium-Sulfide Polymeric Materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150065>
- Sattarian, H., Tohidi, T., & Rahmatallahpur, S. (2016). Effect of TEA on characteristics of CdS/PbS thin film solar cells prepared by CBD. *Materials Science-Poland*, 34(3), 540-547. <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0072>
- Seki, M., Hachiya, K., & Yoshida, K. (2003). Photoluminescence and states in the bandgap of germanium sulfide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 315(1-2), 107-113. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01422-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01422-9)
- Shimazaki, E., & Wada, T. (1955). Vapor pressure of Germanium Monosulfide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 29(3), 294-296. <https://doi.org/10.1246/bcsj.29.294>
- Singleton, J. (2008). *Band Theory and Electronic Properties of Solids* (1.^a ed.). Oxford University Press.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis* (7.^a ed.). Cengage Learning.

- Smets, A., Jäger, K., Isabella, O., Van Swaaij, R., & Zeman, M. (2016). *Solar Energy the Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion Technologies and Systems* (1.^a ed.). IUT Cambridge.
- Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman Spectroscopy A practical Approach* (2^{nda}). WILEY.
- Solanki, G. K., Patel, D. B., Unadkat, S., & Agarwal, M. K. (2010). Synthesis and characterization of germanium monosulphide (GeS) single crystals grown using different transporting agents. *Pramana Journal of Physics*, 74(5), 813-825. <https://doi.org/10.1007/s12043-010-0101-0>
- Sorianello, V., Colace, L., Maragliano, C., Fulgoni, D., Nash, L., & Assanto, G. (2013). Germanium-on-Glass solar cells: Fabrication and characterization. *Optical Materials Express*, 3(2), 216-228. <https://doi.org/10.1364/OME.3.000216>
- Sun, L., Shen, H., Huang, H., Raza, A., Zhao, Q., & Yang, J. (2019). Influence of Ge layer location on performance of flexible CZTSSe thin film solar cell. *Vacuum*, 165, 186-192. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.04.026>
- Sun, T., Xue, X., Yang, Y., Lin, C., Dai, S., Zhang, X., Ji, W., & Chen, F. (2019). Correlating structure with third-order optical nonlinearity of chalcogenide glasses within a germanium–sulfur binary system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 522, 119562. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119562>
- Sutter, E., Zhang, B., Sun, M., & Sutter, P. (2019). Few-Layer to Multilayer Germanium(II) Sulfide: Synthesis, Structure, Stability, and Optoelectronics. *ACS NANO*, 11. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03986>
- Tan, D., Lim, H. E., Wang, F., Mohamed, N. B., Mouri, S., Zhang, W., Miyauchi, Y., Ohfuchi, M., & Matsuda, K. (2016). Anisotropic optical and electronic properties of

two dimensional layered germanium sulfide. *Nano Research*, 10.

<https://doi.org/10.1007/s12274-016-1312-6>

Tan, S. M., Chua, C. K., Sedmidubský, D., Sofer, Z., & Pumera, M. (2015a).

Electrochemistry of layered GaSe and GeS: Applications to ORR, OER and HER.

Physical Chemistry Chemical Physics, 18(3), 1699-1711.

<https://doi.org/10.1039/C5CP06682D>

Tan, S. M., Chua, C. K., Sedmidubský, D., Sofer, Z., & Pumera, M. (2015b).

Electrochemistry of layered GaSe and GeS support: Applications to ORR, OER and HER. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3), 1699-1711.

<https://doi.org/10.1039/C5CP06682D>

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2018, octubre). *Germanium | Properties, Uses, & Facts*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/germanium>

UI Haq, B., AlFaify, S., Laref, A., Ahmed, A., Butt, F. K., Rasool Chaudhry, A., Ur Rehman, S., & Mahmood, Q. (2019). Optoelectronic properties of new direct bandgap polymorphs of single-layered Germanium sulfide | Elsevier Enhanced Reader.

Ceramics International, 45(14), 18073-18078.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.028>

Ulaganathan, R. K., Lu, Y.-Y., Kuo, C.-J., Tamalampudi, S. R., Sankar, R., Boopathi, K.

M., Anand, A., Yadav, K., Mathew, R. J., Liu, C.-R., Chou, F. C., & Chen, Y.-T.

(2016). High photosensitivity and broad spectral response of multi-layered germanium sulfide transistors. *Nanoscale*, 8(4), 2284-2292.

<https://doi.org/10.1039/C5NR05988G>

Vaughn, D. D., Patel, R. J., Hickner, M. A., & Schaak, R. E. (2010). Single-Crystal

Colloidal Nanosheets of GeS and GeSe. *American Chemical Society*, 132, 15170-15172. <https://doi.org/10.1021/ja107520b>

- Vega de Kuyper, J. C., & Ramírez Morales, S. (2014). *Fuentes de Energía, Renovables y No Renovables. Aplicaciones* (1.^a ed.). Alfaomega.
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>
- Wiley, J. D., Buckel, W. J., & Schmidt, R. L. (1976). Infrared reflectivity and Raman scattering in GeS. *Physical Review B*, 13(6), 2489-2496.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.2489>
- Wiley, J. D., Pennington, S., & Schönherr, E. (1979). Electrical conductivity of GeS. *Physica Status Solidi (b)*, 96(1), K37-K42.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2220960162>
- Zhao, R., Yang, T., Luo, Y., Chuai, M., Wu, X., Zhang, Y., Ma, Y., & Zhang, M. (2017). Structural phase transition and photoluminescence properties of wurtzite CdS:Eu³⁺ nanoparticles under high pressure. *RSC Advances*, 7(50), 31433-31440.
<https://doi.org/10.1039/C7RA03878J>
- Zhu, E., Liu, Y., Sun, X., Yin, G., Jiao, Q., Dai, S., & Lin, C. (2019). Correlation between thermo-mechanical properties and network structure in GexS100-x chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1, 7.
<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100015>