



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS DE CdS y CdTe POR LAS  
TÉCNICAS DE BAÑO QUÍMICO Y ABLACIÓN LÁSER PARA  
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA  
HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe ”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**SALOMÓN MORENO ALCOCER**

DIRIGIDO POR

**M. en C. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES**  
SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2022.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

“ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE PELÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS DE CdS y CdTe POR LAS  
TÉCNICAS DE BAÑO QUÍMICO Y ABLACIÓN LÁSER PARA  
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA  
HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe”

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**SALOMÓN MORENO ALCOCER**

DIRIGIDO POR

**M. en C. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES**

**SINODALES**

M. en C. KAREN RODRÍGUEZ ROSALES  
DIRECTOR

Dra. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA  
SINODAL

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ  
SINODAL

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES  
SINODAL

INDICE GENERAL .....	i
INDICE DE FIGURAS.....	iii
INDICE DE CUADROS.....	vii
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES .....	1
1.1 Efecto fotoeléctrico .....	4
1.2 Celdas Solares .....	5
1.3 Semiconductores.....	7
1.3.1 Semiconductores intrínsecos .....	7
1.3.2 Semiconductores extrínsecos .....	9
1.4 Unión <i>n-p</i> .....	13
1.5 Celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe .....	15
1.5.1 Telururo de Cadmio (CdTe).....	16
1.5.2 Sulfuro de cadmio (CdS) .....	16
1.6 Crecimiento de películas delgadas.....	17
1.7 Depósito por baño químico ( <i>CBD</i> ).....	18
1.7.1 Producto de Solubilidad ( $K_{sp}$ ) .....	20
1.7.2 Mecanismos del depósito por baño químico ( <i>CBD</i> ) .....	21
1.8 Depósito por láser pulsado ( <i>PLD</i> ).....	25
1.8.1 Efecto del material del target.....	29
2. HIPÓTESIS .....	31
3. OBJETIVOS .....	32
3.1 Objetivo General.....	32
3.2 Objetivos específicos.....	32
4. METODOLOGÍA.....	33

4.1 Materiales y reactivos .....	33
4.2 Métodos.....	34
4.2.1 Crecimiento de las películas de CdS por <i>CBD</i> .....	34
4.2.2 Crecimiento de películas de CdTe por la técnica de <i>PLD</i> .....	36
4.2.3 Depósito de contactos metálicos .....	40
4.3 Caracterización de las películas .....	41
4.3.1 Caracterización estructural.....	41
4.3.2 Caracterización óptica.....	46
4.3.3 Caracterización eléctrica .....	46
4.3.4 Respuesta Fotovoltaica .....	47
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
5.1 Caracterizaciones de las películas de CdS sobre sustrato de FTO ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ )	50
5.1.1 Caracterización estructural.....	50
5.1.2 Caracterización Óptica .....	55
5.1.3 Caracterización eléctrica .....	57
5.2 Caracterizaciones de las películas de CdTe depositada sobre el sustrato CdS/FTO. ....	58
5.2.1 Caracterización estructural.....	58
5.2.2 Caracterización óptica.....	64
5.3 Mediciones J-V. ....	67
6. CONCLUSIONES.....	72
7. REFERENCIAS.....	74

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Fuentes de producción de electricidad en el mundo (Ritchie, 2020)	2
2	Efecto fotoeléctrico (Goldsby y Chang, 2017)	4
3	Eficiencias record de conversión solar eléctrica para las diferentes celdas solares existentes (Best Research–Cell Efficiencies NREL, 2021)	6
4	Esquema de semiconductores intrínsecos (Callister, 2007)	8
5	Estados electrónicos para un aislante o un semiconductor(a) antes y (b) después de una excitación electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, en las cuales se genera un electrón libre y un hueco (Callister, 2007)	9
6	Esquema de un semiconductor tipo-n (Callister, 2007)	10
7	(a) Esquema de bandas de energía de electrones para un nivel de impureza donante ubicada dentro de la banda prohibido y justo debajo de la parte inferior de la banda de conducción. (b) Excitación desde un estado donante en el cual un electrón libre es generado en la banda de conducción (Callister, 2007)	11
8	Semiconductor tipo-p (Callister, 2007)	12
9	(a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza aceptora ubicada dentro de la banda prohibida y justo arriba de la banda de valencia. (b) Excitación de un electrón dentro de un nivel aceptor, dejando atrás un hueco en la banda de valencia (Callister, 2007)	12
10	Unión n-p (Carta y col.,2009).	13
11	Efecto fotovoltaico en una celda con unión n-p (Carta y col., 2009)	15
12	Esquema de una celda CdS/CdTe (Elaboración propia).	17

- 13 Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por ion-ion. A: Difusión de los iones Cd y S en el sustrato. B: Nucleación de los iones Cd y S facilitada por el sustrato para formar núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de iones de Cd y S en solución, y nucleación de nuevos cristales de CdS. D: Crecimiento continuo de los cristales de CdS que se adhieren los unos a los otros por las fuerzas de Van der Waals (también por posibles interacciones químicas). (Elaboración propia) 22
- 14 Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por hidróxidos. A: Difusión de las partículas coloidales del hidróxido metálico sobre el sustrato. B: Reacción de intercambio de los iones S por los iones OH en la superficie de las partículas coloidales adheridas al sustrato. C: Reacción de intercambio también en partículas coloidales en solución D: Primeras partículas de CdS se adhieren a sí mismas para crear una película de agregados. E: Las partículas no adsorbidas agregan entre sí y precipitan en la solución. (Elaboración propia) 23
- 15 Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por descomposición de complejos. A y B: El complejo Cd-S-L (donde L es un ligando) se descompone en CdS sobre el sustrato (catalizado por el mismo) al igual de la descomposición homogénea en la solución a mayor o menor grado. C: Los núcleos formados de CdS crecen por adsorción y descomposición de más complejos hasta que se forme una película de agregados. D: Formación de la película de la misma manera que los dos anteriores mecanismos. (Elaboración propia) 24
- 16 Pasos que ocurren en un depósito de ablación láser y sus variables. 27

17	Diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante la técnica de ablación láser (Oliva y col., 2012).	29
18	Reactor en donde se está realizando el baño químico para obtener una película delgada de CdS.	36
19	Película de CdS obtenida por baño químico ( <i>CBD</i> ).	36
20	A: Cámara en donde se realiza el depósito de CdTe; B: Sustrato con CdTe depositado por PLD y C: Láser Nd:YAG.	37
21	Esquema de Tratamiento de Activación con CdCl <sub>2</sub> .	38
22	A) Esquema de la heteroestructura CdS/CdTe antes del tratamiento de activación. B) Esquema de la heteroestructura CdS/CdTe después del tratamiento de activación.	39
23	Heteroestructura CdS/CdTe con los contactos Cu-Au depositados por depósito físico de vapor ( <i>PVD</i> ).	40
24	Resumen de la metodología.	40
25	Diagrama General de un espectrómetro Raman. 1 óptica para enfocar el haz del láser en la muestra. 2 óptica de captación de la radiación dispersa (Rodríguez, 2015).	41
26	Diagrama de un microscopio electrónico de barrido con sus partes elementales.	43
27	Difracción de Rayos X producida por un cristal. (Skoog y col, 1992)	44
28	Esquema de un equipo de difracción de Rayos X. (Skoog y col, 1992)	45
29	Ilustración esquemática del efecto Hall en una muestra tipo p (Rodríguez, 2015).	47
30	Esquema de una medición ideal de I-V.	49
31	Difractograma de rayos X para las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.	51
32	Espectro Raman de las películas de CdS en FTO a diferentes concentraciones de tiourea.	55

33	Porcentaje de transmitancia de las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.	56
34	Estimación del ancho de banda de las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.	57
35	Espectro Raman de las películas de CdTe depositadas a distintas temperaturas en un sustrato de CdS a 0.075 M de tiourea.	59
36	Imágenes <i>SEM</i> de CdTe a 100 °C, 200 °C y 300 °C (de arriba hacia abajo) antes y después de haber sido sometidas a un tratamiento de activación (izquierda y derecha, respectivamente).	61
37	Histogramas de distribución del tamaño de grano de las imágenes <i>SEM</i> , sin tratamiento de activación (izquierda) y con tratamiento de activación (derecha).	63
38	Imágenes <i>SEM</i> de CdTe a 100 °C con “splashing” (izquierda) y sin “splashing” (derecha).	64
39	Espectro de absorbancia de las películas de CdTe a distintas temperaturas de depósito.	65
40	Determinación del ancho de banda de las películas de CdTe a distintas temperaturas de depósito.	66
41	Gráfica J-V de heteroestructuras de CdS a 0.1 M de tiourea y CdTe a diferentes temperaturas de depósito.	68
42	Gráfica J-V de heteroestructuras de CdS a 0.075 M de tiourea y CdTe a diferentes temperaturas de depósito.	70



## INDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Fuentes de electricidad y sus porcentajes (Ritchie, 2020).	2
2	Concentración y volumen de las soluciones precursoras para el depósito de películas delgadas de CdS con tiourea a 0.075 M y 0.1 M.	34
3	Tamaño de grano, Densidad de dislocaciones y micro deformación de las películas de CdS	52
4	Parámetros de Red de las películas de CdS	54
5	Características eléctricas de las películas delgadas de CdS depositadas en sustratos de FTO mediante la técnica de baño químico.	58
6	Tamaño de grano promedio del CdTe antes y después de haber sido sometido al tratamiento de activación.	62
7	Espesores de las películas de CdTe depositadas por <i>PLD</i> a diferentes temperaturas de sustrato.	67
8	Resultados de las mediciones J-V de las heteroestructuras CdS/CdTe con concentración de 0.1 M de tiourea.	69
9	Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras CdS/CdTe con concentración de 0.075 M de tiourea.	71

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la heteroestructura CdS/CdTe para aplicaciones fotovoltaicas. Primero se obtuvieron películas semiconductoras de CdS mediante la técnica de baño químico sobre sustratos de vidrio/SnO<sub>2</sub>:F con concentraciones de tiourea de 0.075 M y 0.1 M. Seguida de una película de CdTe por ablación láser a diferentes temperaturas. La caracterización de las películas de CdS por DRX (Difracción de rayos X) y espectroscopia Raman indican un crecimiento preferencial de la fase hexagonal con un tamaño de cristal ~19-20 nm. En los espectros UV-Vis se observaron los bordes de absorción entre 530-590 nm, los anchos de banda estimados son de 2.41-2.42 eV. Las mediciones de Efecto Hall indican una concentración y movilidad de portadores de  $1.10 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$  y  $400.54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , respectivamente. Posteriormente, se depositaron películas de CdTe a distintas temperaturas sobre los sustratos de vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS utilizando la técnica de ablación láser. En las imágenes SEM (Microscopia electrónica de barrido) se observó que al someter las películas de CdTe a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> se incrementa el tamaño de grano. La caracterización Raman indicó mayor intensidad del modo atribuido al CdTe al incrementar la temperatura de sustrato durante el depósito. El análisis de los espectros UV-Vis indicó un borde de absorción entre los 800 nm, los anchos de banda estimados están entre 1.48-1.50 eV. Finalmente, las mediciones de corriente contra voltaje (J-V) de las heteroestructuras CdS/CdTe, indicaron que las mejores condiciones de depósito fueron a 0.1 M de tiourea para las películas de CdS y una temperatura de sustrato de 300 °C para el CdTe, obteniendo una eficiencia de 2.38 %.

## **1. ANTECEDENTES**

Gracias al continuo desarrollo de la sociedad, el aumento en la demanda de energía ha provocado mayores problemas de contaminación y efecto invernadero. Estos problemas han hecho que cada vez más científicos se preocupen por utilizar energías renovables y trabajen en desarrollar dispositivos que permitan su aprovechamiento.

Las energías renovables, también llamadas energías limpias, son fuentes de energía que, administradas de forma adecuada, pueden explotarse ilimitadamente; es decir, la cantidad disponible no disminuye a medida que se aprovecha el recurso. Por ejemplo, el sol y el aire nunca dejarán de brillar y soplar respectivamente. Mientras que la energía renovable está considerada como tecnología limpia e innovadora, los combustibles fósiles son muy dañinos para el medio ambiente, causando al menos 8.7 millones de muertes en 2018 por contaminantes en el aire según un estudio realizado por la universidad de Harvard en colaboración con tres universidades británicas. Además de ello han afectado directamente al cambio climático, a alcanzar temperaturas extremas, lo que se traduce a destrucción de ecosistemas, etc. (Martins, 2021).

Según la ONU el uso global del carbón para generar electricidad debe de bajar un 80 % de lo que se usaba en 2010 para el año 2030, no solamente por lo ambiental, sino que gracias a los avances tecnológicos en energías renovables más de la mitad de la energía renovable generada en 2019 logró menores costos de producción que en la generación de energía en las plantas nuevas de carbón (ONU, 2021).

En la Figura 1 se muestra la producción de energía eléctrica utilizando diferentes fuentes energéticas. A nivel mundial, se observa que el carbón, seguido del gas, es la mayor fuente de producción de electricidad. De las fuentes de bajas emisiones de carbono, la energía hidroeléctrica y la nuclear hacen la mayor contribución; aunque la energía eólica y solar está creciendo rápidamente. En el Cuadro 1 se observa la contribución porcentual que tiene cada una de las diferentes fuentes en la generación de electricidad (Ritchie, 2020).

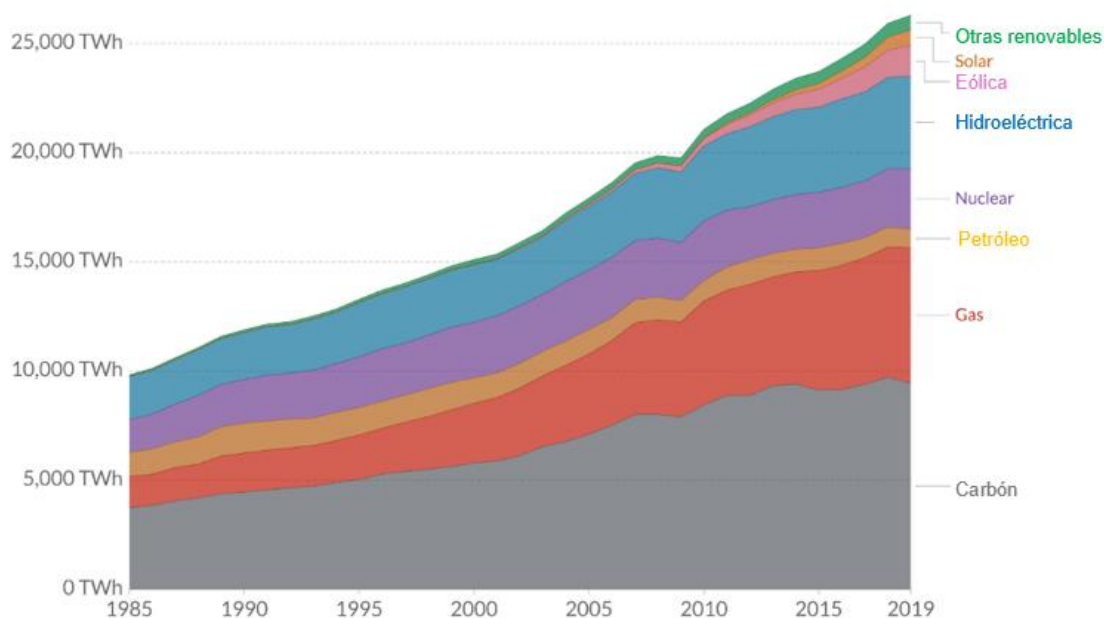


Figura 1. Fuentes de producción de electricidad en el mundo (Ritchie, 2020)

Cuadro 1. Fuentes de electricidad y sus porcentajes (Ritchie, 2020).

Fuente de energía	Porcentaje	Tipo de fuente
Carbón	36.7 %	Combustibles fósiles 63.3 %
Petróleo	3.1 %	
Gas natural	23.5 %	
Nuclear	10.4 %	Energías renovables 36.7 %
Hidroeléctrica	15.8 %	
Eólica	5.3 %	
Solar	2.7 %	
Otras fuentes renovables	2.5 %	

El desarrollo y empleo de la energía solar se ha convertido en un enfoque de investigación en el campo de las energías renovables. Existen muchas maneras de aprovechar la energía solar, la más importante hasta ahora es la conversión

fotoeléctrica utilizando una celda solar. Las celdas solares son un tipo de dispositivo fotovoltaico que convierte directamente la energía solar en energía eléctrica (Yang y col., 2021). La captura de energía solar a través de paneles fotovoltaicos para producir energía eléctrica es considerada uno de los campos de investigación más prometedores debido a su alto nivel de inversión ya que las grandes potencias mundiales como China, Estados Unidos y la Unión Europea se están enfocando en crecer este mercado (Vasconcelos y Orestes , 2017).

Actualmente el propósito de la investigación de celdas fotovoltaicas es la reducción de costos de producción y el aumento de eficiencia energética, es por lo que se han enfocado en los compuestos semiconductores ya que las técnicas de fabricación suelen ser menos costosas. Sin embargo, aún existen problemas a resolver en estas técnicas, por ejemplo, a pesar de que el depósito por baño químico (*CBD*, Chemical Bath Deposition, por sus siglas inglés) sea eficiente y se obtengan películas delgadas de buena calidad, el desecho de los residuos es un problema costoso y ambiental, lo que resulta en un área de oportunidad para aquellos que tienen conocimientos en química. Es por lo que se tienen que escoger cuidadosamente estas técnicas considerando la calidad de la estructura de la película delgada, el control adecuado de los residuos o contaminantes y el prospecto de producción comercial (Fang y col., 2011).

Uno de los materiales más prometedores para la fabricación de celdas solares de bajo costo-eficiencia son las películas delgadas de telurio de cadmio (CdTe) ya que tienen un ancho de banda prohibida de  $\sim 1.49$  eV (Ahmed y col., 2020), muy cercano al valor ideal de la eficiencia de conversión fotovoltaica. Además, tienen un alto coeficiente de absorción y buena estabilidad química, esto hace que la eficiencia teórica de las celdas con película delgada de CdTe sea de 29 % (Valadez y col., 2017).

Una de las mejores opciones para celdas fotovoltaicas de CdTe, son las heterouniones con el sulfuro de cadmio (CdS) el cual es un semiconductor tipo n que cumple la función de ser una ventana óptica. A pesar de las diferentes estructuras

cristalinas, el CdTe y el CdS forman una heterounión con excelentes propiedades eléctricas y eficiencia teórica de hasta 29 %.

### 1.1 Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico es un fenómeno en el que los electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que han sido expuestos a la luz de una determinada frecuencia mínima, conocida como frecuencia umbral. El número de electrones liberados, no su energía, era proporcional a la intensidad (o brillantez) de la luz. No importaba que tan intensa fuera la luz, los electrones no se liberaban cuando la frecuencia no llegaba a ser la del umbral.

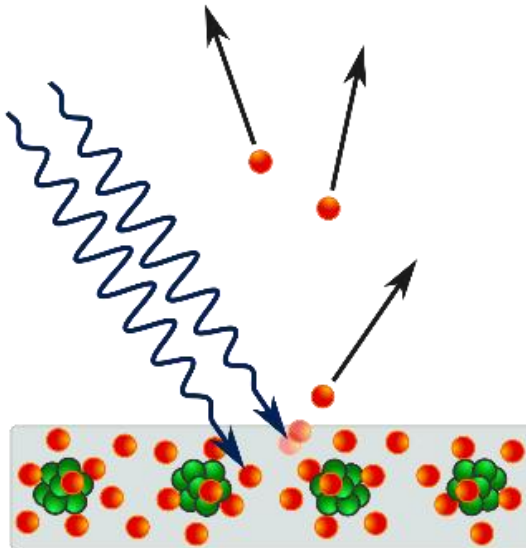


Figura 2. Efecto fotoeléctrico (Goldsby y Chang, 2017)

Albert Einstein consideró que un rayo de luz es un torrente de partículas llamadas fotones, las cuales poseen una energía  $E$ , de acuerdo con:

$$E = h\nu$$

Para que los electrones sean emitidos, se necesita de una luz que tenga una frecuencia lo suficientemente alta (energía suficiente) para romper las fuerzas de atracción que los mantienen unidos al metal. Si la frecuencia de los fotones incididos sobre la superficie es de una magnitud tal que  $h\nu$  es exactamente igual a la energía

de enlace de los electrones en el metal, entonces la luz tendrá la energía suficiente para hacer que abandonen la superficie del metal (Goldsby y Chang, 2017).

## **1.2 Celdas Solares**

Una celda fotovoltaica es un dispositivo tecnológico que se encarga de recolectar la energía solar y convertirla en energía eléctrica basándose en el efecto fotoeléctrico. Existen muchos tipos de celdas solares las cuales utilizan semiconductores que interaccionan con los fotones del sol para así generar una corriente eléctrica, ver Figura 3.

Las celdas fotovoltaicas se pueden producir de distintas maneras y de distintos materiales. El material más común para la comercialización es la celda solar de silicio (Si), sin embargo, otras incluyen arseniuro de galio (GaAs), telurio de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre indio galio (CIGS). Se pueden constituir por estructuras cristalina frágiles (Si, GaAs) o de películas delgadas flexibles (Si, CdTe, CIGS). Se clasifican en dos categorías: las celdas monocristalinas (compuestas por una sola red cristalina) y las policristalinas (compuestas por diferentes o varias estructuras cristalinas). También se pueden clasificar por el número de capas o por las uniones n-p. Las celdas más comerciales solo tienen una unión ya que las de multicapa suelen ser más costosas, pero más eficientes (Donev y col., 2018).

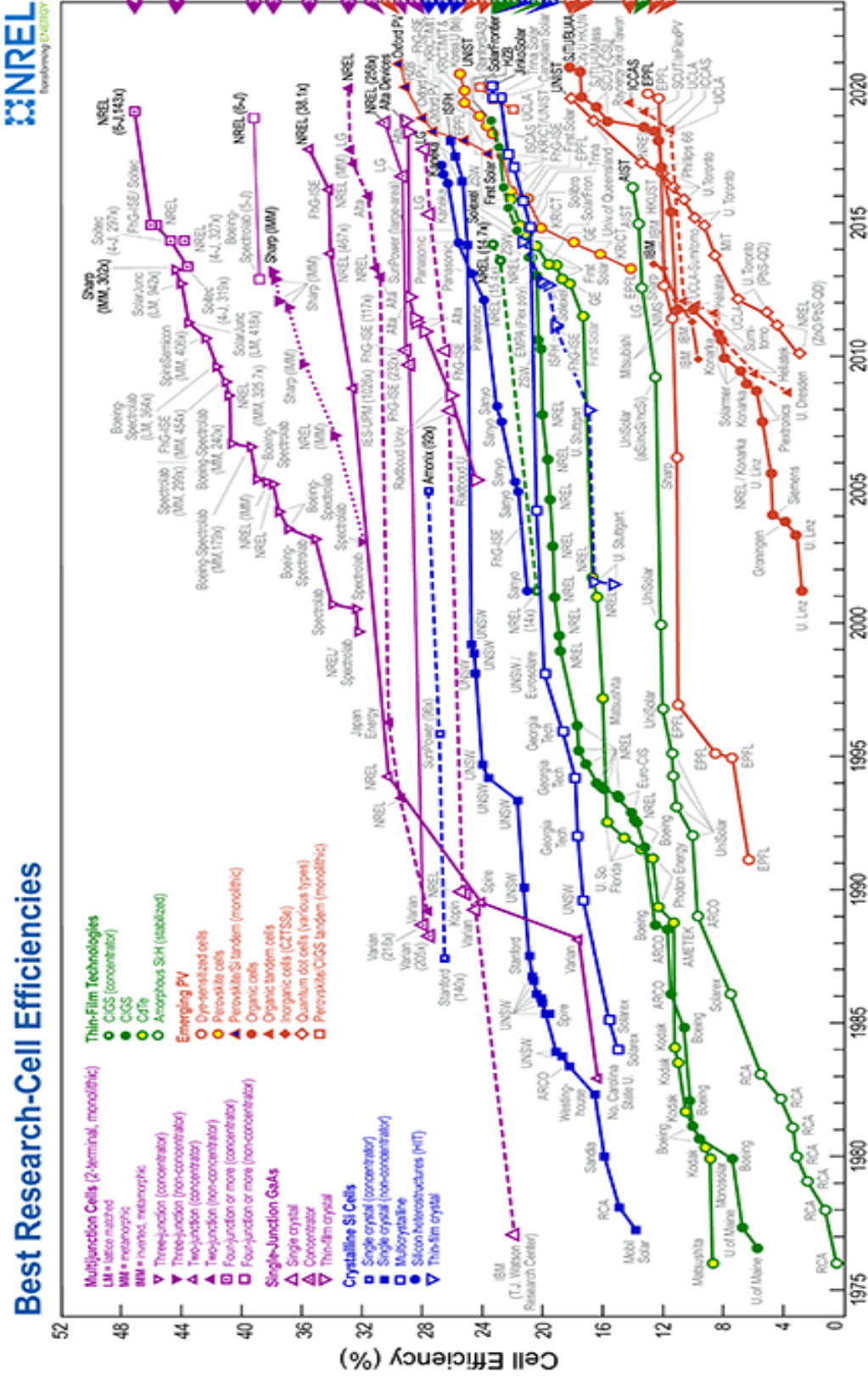


Figura 3. Eficiencias record de conversión solar eléctrica para las diferentes celdas solares existentes (Best Research-Cell Efficiencies NREL, 2021)



### 1.3 Semiconductores

Los semiconductores son un grupo de materiales que poseen valores de conductividad intermedios a los conductores y los materiales aislantes. La diferencia de conductividad de un conductor y un aislante está dada por la banda prohibida que para excitaciones electrónicas va de entre 0 y 4 electrón volts (eV), cuando la banda prohibida tiene un valor de 0 eV se trata de un conductor y cuando se trata de un aislante se tiene una mayor a 3 eV; esto es porque los cuerpos conductores ofrecen escasa resistencia al paso de los electrones, mientras que los aislantes presentan una resistividad elevada (Carta y col.,2009).

Existen dos clasificaciones generales: Los semiconductores elementales (elementos del grupo IV de la tabla periódica) y los semiconductores compuestos (combinaciones de los elementos del grupo III y V mayormente). Por lo general, un material semiconductor es monocristalino, se sabe que las propiedades eléctricas de este tipo de materiales se determinan no sólo por su composición química, sino también por el ordenamiento de sus átomos en estado sólido, es por lo que la formación o crecimiento de este cristal toma mucha importancia en la tecnología de los semiconductores.

#### 1.3.1 Semiconductores intrínsecos

Son aquellos en los que su comportamiento eléctrico está basado en la estructura electrónica esencial de un material puro (Figura 4). Se caracterizan por tener una estructura de banda electrónica como la que se observa en la Figura 5, su banda de valencia completamente llena separada de una banda de conducción vacía por una banda prohibida de aproximadamente 2 eV.

En los semiconductores intrínsecos, por cada electrón excitado en la banda de conducción, se pierde un electrón de uno de los enlaces covalentes o bien se crea una vacancia en la banda de valencia y bajo la influencia de un campo eléctrico, se dice que la posición de este electrón perdido se mueve conforme se mueven los electrones de valencia que van ocupando su lugar en la red cristalina. Este proceso es acelerado al tratar este “vacancia” como una partícula de la misma magnitud que

el electrón, pero con carga opuesta (cargada positivamente), así que cuando se aplica el campo eléctrico, la vacancia y los electrones excitados se mueven en direcciones opuestas. En los semiconductores, tanto los electrones como las vacancias están dispersadas en las imperfecciones de la red cristalina (Callister, 2007).

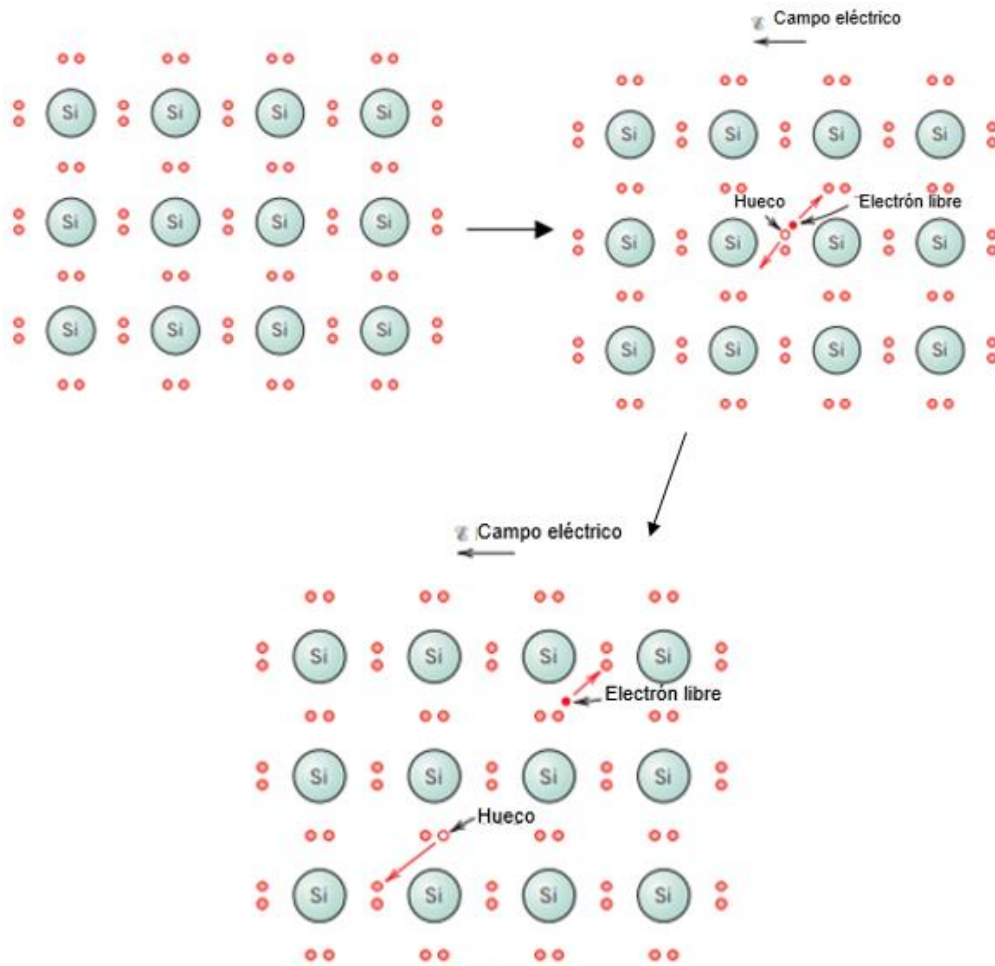


Figura 4. Esquema de semiconductores intrínsecos (Callister, 2007)

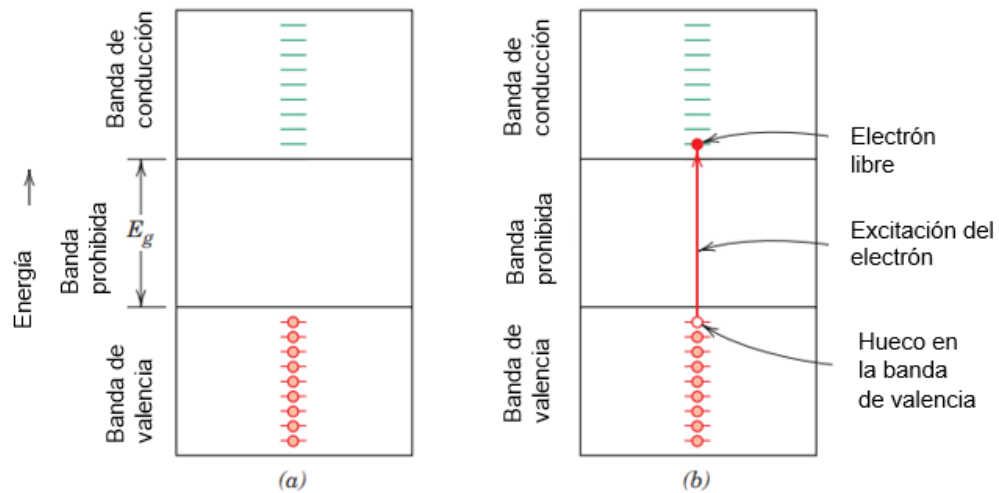


Figura 5. Estados electrónicos para un aislante o un semiconductor (a) antes y (b) después de una excitación electrónica desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, en las cuales se genera un electrón libre y un hueco (Callister, 2007)

### 1.3.2 Semiconductores extrínsecos

En los semiconductores extrínsecos sus características eléctricas se definen por los átomos impurificados en el semiconductor. Prácticamente todos los semiconductores comerciales son extrínsecos. Existen dos tipos de semiconductores extrínsecos, los tipo-n y tipo-p:

#### -Semiconductores tipo-n

Es un semiconductor extrínseco que ha sido dopado con átomos donadores de electrones, por ejemplo, si se tiene un átomo de Si el cual está enlazado covalentemente a otros átomos de Si y posteriormente se dopa o impurifica con un átomo sustitucional que tiene 5 electrones de valencia (como es el P), solo 4 de los 5 electrones de valencia de este podrían formar un enlace, puesto que solo existen 4 posibles enlaces en los átomos vecinos de Si. El electrón sin enlazar queda débilmente unido alrededor del átomo dopante (energía de enlace en el orden de 0.01 eV) por lo que puede ser fácilmente removido de dicho dopante y así convertirse

en un electrón libre o conductor (Figura 6). Para cada electrón libre existe un solo nivel o estado de energía localizado entre la banda prohibida y la banda conductora.

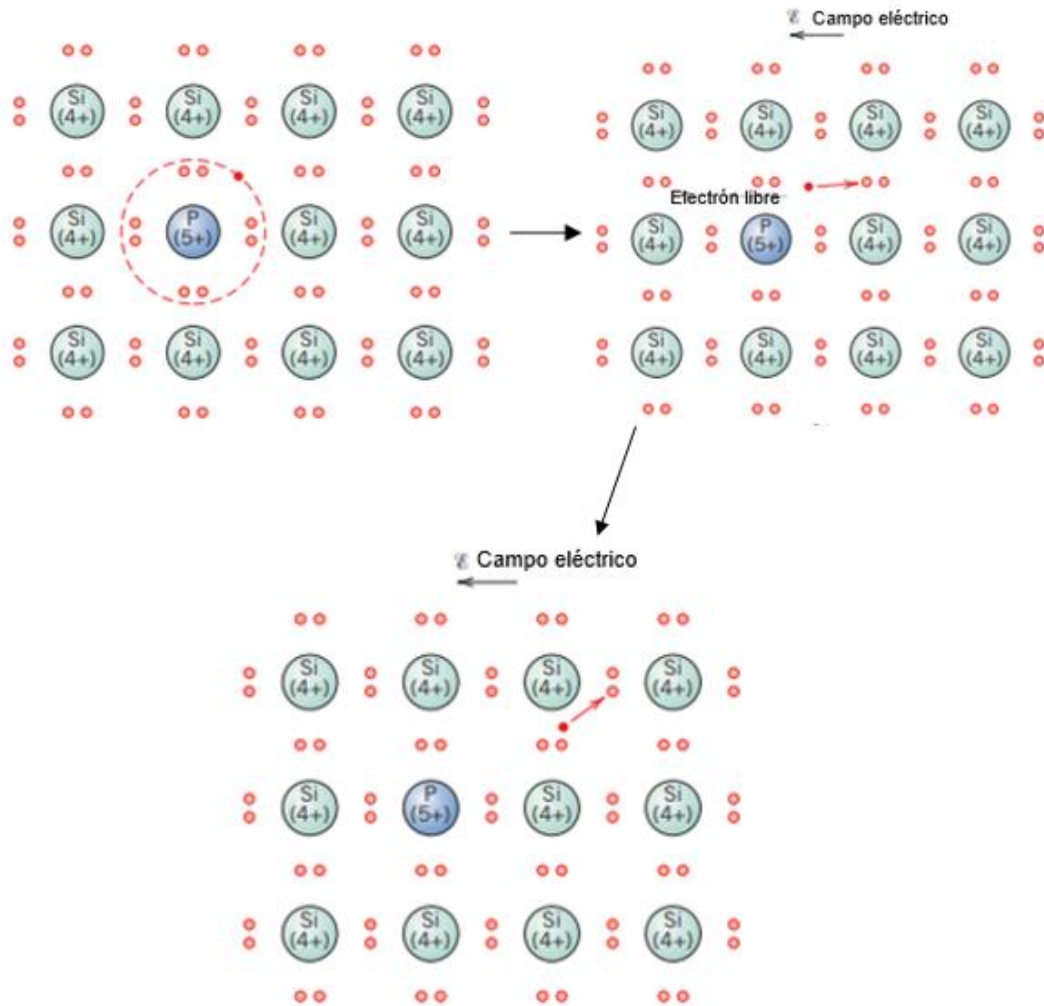


Figura 6. Esquema de un semiconductor tipo-n (Callister, 2007)

La energía de enlace del electrón corresponde a la energía requerida para excitar al mismo de una de las bandas de valencia de los átomos dopantes a la banda de conductividad. En cada excitación se dona o provee un electrón libre a la banda de conducción y como cada electrón donado proviene de un átomo con exceso de electrones de valencia, no se crea un hueco en su banda de valencia (Figura 7). A temperatura ambiente, la energía térmica disponible es suficiente para excitar una gran cantidad de electrones desde banda de valencia (estado donador), además de

esto ocurren transiciones intrínsecas de la banda valencia a la conductora, pero no a un nivel significativo (Callister, 2007).

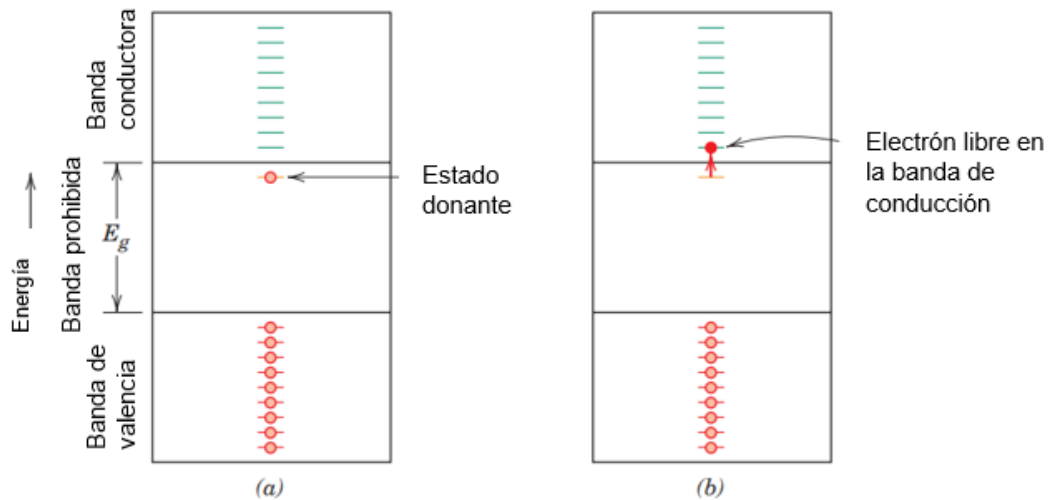


Figura 7. (a) Esquema de bandas de energía de electrones para un nivel de impureza donante ubicada dentro de la banda prohibida y justo debajo de la parte inferior de la banda de conducción. (b) Excitación desde un estado donante en el cual un electrón libre es generado en la banda de conducción (Callister, 2007)

#### -Semiconductores tipo-p

Los semiconductores extrínsecos tipo-p existen cuando, al igual que el ejemplo de los tipo-n (Figura 6), al impurificar una red de átomos de Si, pero ahora con un átomo sustitucional trivalente como lo serían el Al, B y Ga; uno de los enlaces covalentes alrededor de cada uno de estos átomos impurificados carece de un electrón, esta deficiencia es un hueco débilmente unido al dopante. Este hueco puede liberarse del dopante al transferir un electrón de un enlace adyacente (Figura 8), un hueco en movimiento se considera que está en un estado excitado y que participa en el proceso de conducción de manera análoga al electrón donante excitado, como se describió en el apartado del semiconductor tipo-n.

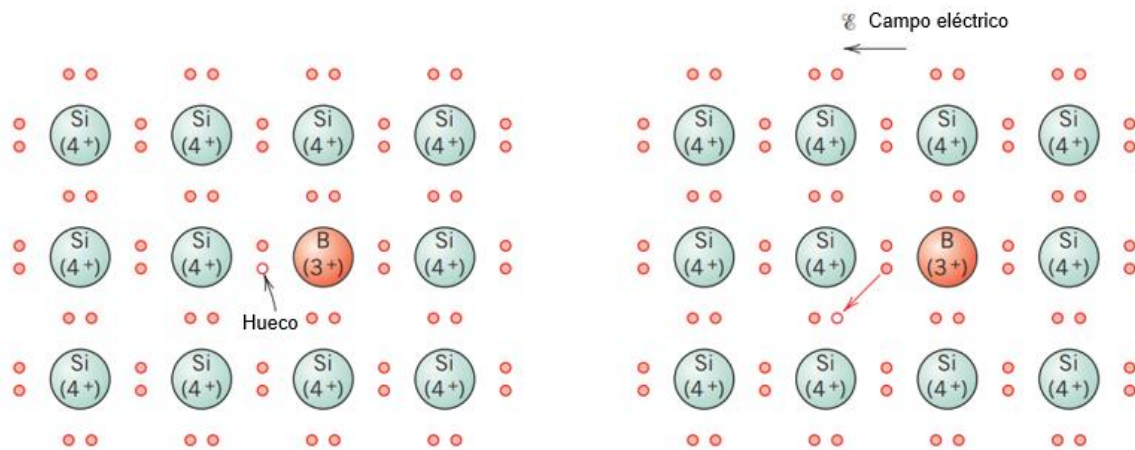


Figura 8. Semiconductor tipo-p (Callister, 2007)

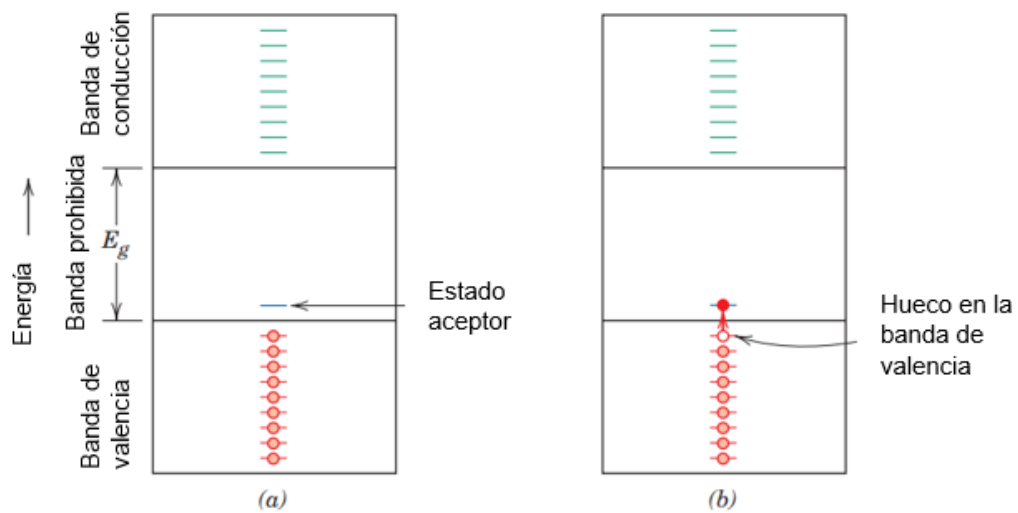


Figura 9. (a) Esquema de bandas de energía para un nivel de impureza aceptora ubicada dentro de la banda prohibida y justo arriba de la banda de valencia. (b) Excitación de un electrón dentro de un nivel aceptor, dejando atrás un hueco en la banda de valencia (Callister, 2007)

En las excitaciones extrínsecas donde se generan huecos, cada dopante introduce un nivel de energía dentro de la banda prohibida, por encima pero muy cerca de la banda de valencia, por lo que se imagina que se crea un hueco en la banda de valencia por la excitación térmica de un electrón de la misma banda hacia un estado aceptor (Callister, 2007). Una impureza de este tipo se le llama aceptor porque es capaz de recibir un electrón de la banda de valencia dejando un hueco. De ello se

deduce que el nivel de energía dentro de la banda prohibida introducida por este tipo de impureza se denomina estado aceptor (Figura 9).

#### 1.4 Unión *n-p*

Un semiconductor tipo-*p* dispone de más huecos libres o portadores mayoritarios que de electrones libres o portadores minoritarios y semiconductor tipo-*n* justamente lo contrario, posee más portadores minoritarios que mayoritarios, sin embargo, ambos poseen una carga neutra. Al colocar parte de un semiconductor tipo-*p* junto con otra parte del tipo-*n*, debido a la ley de la difusión de electrones de la zona del semiconductor *n* (alta concentración de electrones) tienden a dirigirse a la zona *p*, que apenas los tiene, sucediendo lo contrario con los huecos de la zona *p* propiciando su encuentro y neutralización en su zona de unión (Figura 10) ( Carta y col.,2009).

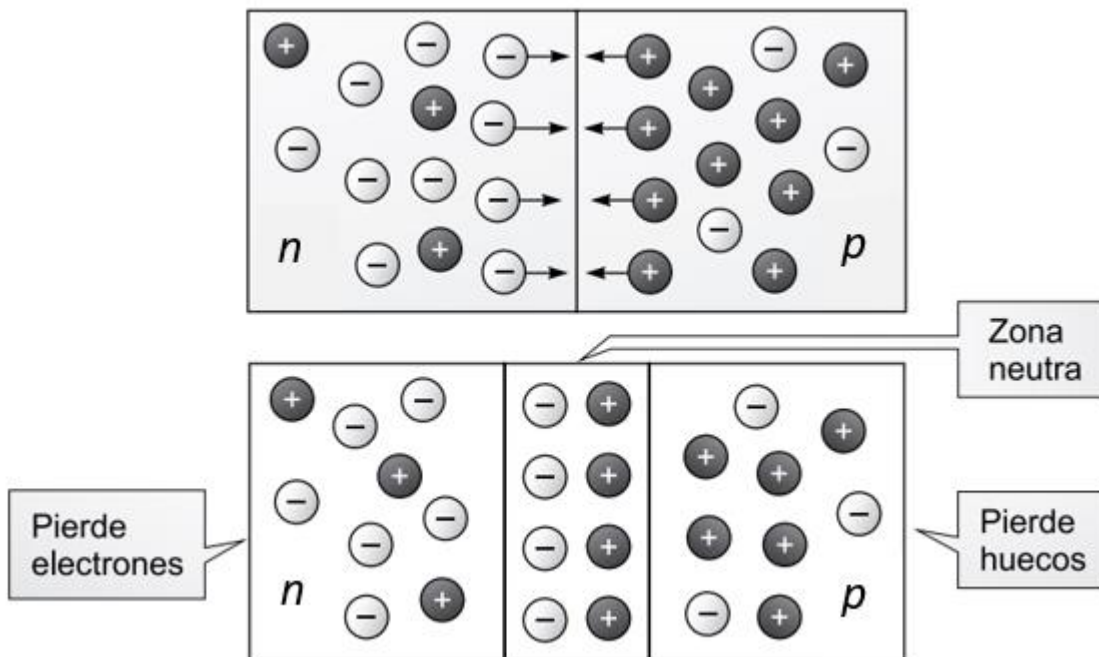


Figura 10. Unión *n-p* (Carta y col.,2009).

Al encontrarse un electrón con un hueco desaparece el electrón libre, que pasa a ocupar el lugar del hueco, y por lo tanto también desaparece este último, formándose en dicha zona de unión una estructura estable y neutra (Figura 10).

La zona n era en principio neutra y al colocarla junto a la zona p pierde electrones libres, cada vez va siendo más positiva, mientras que la zona p, al perder huecos, se hace cada vez más negativa. Así aparece una diferencia de potencial entre las zonas n y p, separadas por la zona de unión que es neutra (Carta y col.,2009). La tensión que aparece entre las zonas n y p, llamada barrera de potencial se opone a la ley de la difusión, puesto que el potencial positivo que se va creando en la zona n repele a los huecos que se acercan de p, y el potencial negativo de la zona p repele a los electrones de la zona n. Cuando ambas zonas han perdido cierta cantidad de portadores mayoritarios o huecos libres, que se han recombinado, la barrera de potencial creada impide la continuación de la difusión y, por tanto, la igualación de las concentraciones de ambas zonas.

En estas condiciones, si incide luz y los fotones comunican energía a los electrones del semiconductor (Figura 11), algunos de estos electrones pueden atravesar la barrera de potencial, siendo expulsados fuera del semiconductor a través de un circuito exterior: se produce una corriente eléctrica. Los electrones, tras recorrer el circuito externo vuelven a entrar en el semiconductor por la cara opuesta (Carta González y col.,2009).

La existencia de una unión p-n hace posible la presencia de un campo eléctrico en la celda, con la dirección del lado n al lado p, que separa los pares electrón-hueco: los huecos, cargas positivas, los dirige hacia el contacto del lado p, lo que provoca la extracción de un electrón desde el metal que constituye el contacto; los electrones, cargas negativas, los dirige hacia el contacto del lado n, inyectándolos en el metal. Esto hace posible el mantenimiento de una corriente eléctrica por el circuito exterior y, en definitiva, el funcionamiento de la celda como generador fotovoltaico.

El material semiconductor en ningún momento almacena energía eléctrica como lo haría, por ejemplo, un acumulador electroquímico, sino que lo único que hace es generarla, o mejor, transformar la energía radiante únicamente cuando ésta incide sobre él. No todos los fotones se comportan del mismo modo en la producción de electricidad por el efecto fotovoltaico. Unas frecuencias son más apropiadas que



otras para producir el efecto, según los tipos de materiales semiconductores utilizados (Carta y col.,2009).

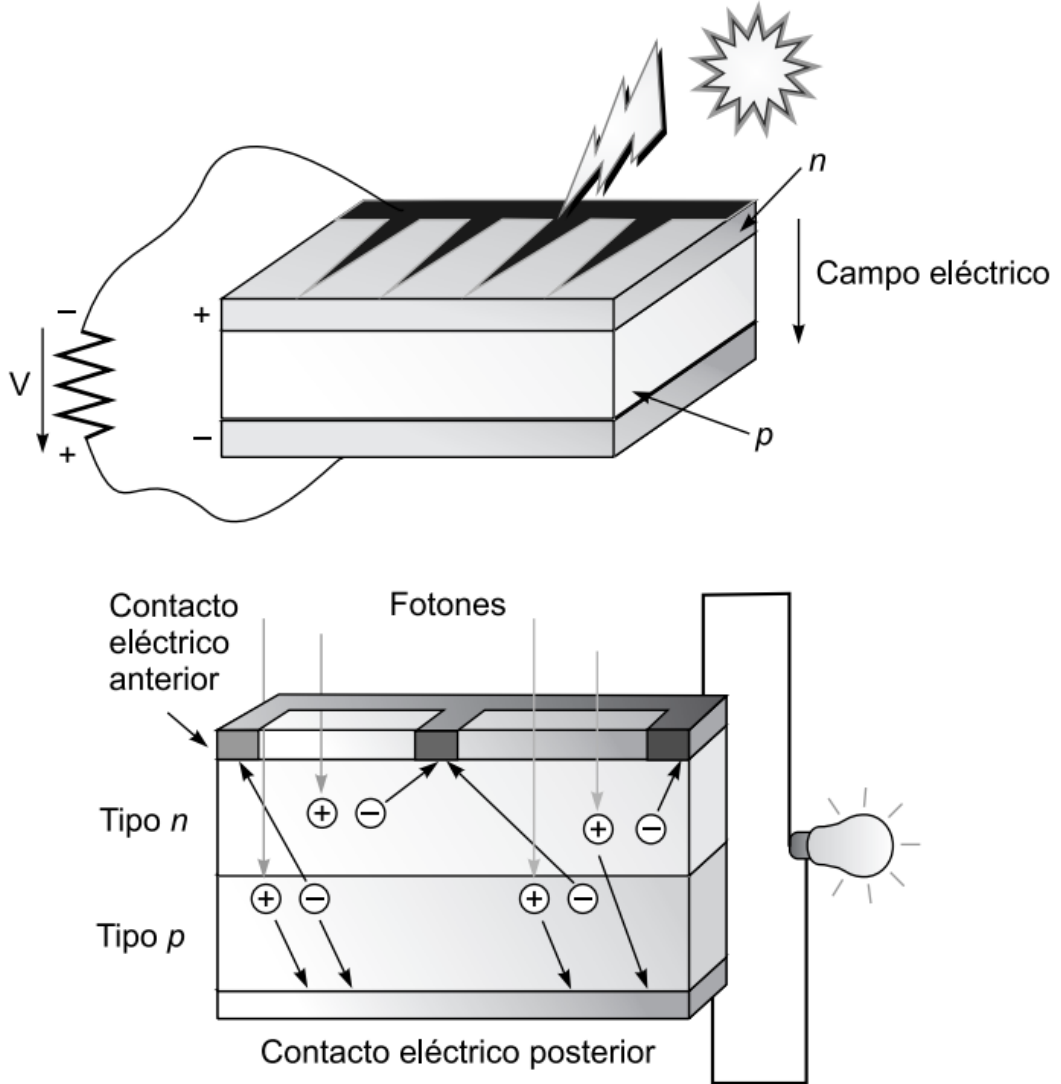


Figura 11. Efecto fotovoltaico en una celda con unión n-p (Carta y col., 2009).

### 1.5 Celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe

Las celdas solares basadas en CdTe/CdS están entre los dispositivos fotovoltaicos más prometedores por su alto valor teórico de conversión de energía de 29 %. Problemas comunes asociados con películas delgadas policristalinas de CdTe/CdS

son la porosidad y superficies no uniformes. Estos defectos facilitan el proceso de recombinación de portadores de carga y reducen la eficiencia de conversión (Valadez y col., 2017).

#### 1.5.1 Telururo de Cadmio (CdTe)

El telururo de cadmio (CdTe) es un semiconductor tipo p y uno de los materiales fotovoltaicos más prometedores por tener una brecha energética directa de 1.45 eV a temperatura ambiente, esta característica es muy cercana al valor ideal de fotoconversión de energía. Este material suele ser hexagonal cuando se deposita a temperatura ambiente, pero por encima de los 300 °C cambia a fase cúbica lo que lo hace adecuado para realizar una estructura CdS/CdTe, gracias a su alto coeficiente de absorción ( $>5 \times 10^5/\text{cm}$ ), las películas delgadas de aproximadamente de 2  $\mu\text{m}$  pueden absorber ~99 % de los fotones con energía mayor a su ancho de banda (Pengchen y col., 2012)

Las películas delgadas más eficientes para uso de celdas solares son las de telururo de cadmio (CdTe), las de seleniuro de cobre indio galio (CIGS) y las de silicio amorfo (a-Si) con eficiencias de 18.3 %, 20 % y 12.3 % respectivamente. Se reportó que la tecnología de la celda de CdTe es aproximadamente 30 % más barata que las de CIGS y aproximadamente 40 % que la tecnología de a-Si. Por lo tanto, el uso de las películas delgadas de CdTe tienen la tasa “costo/eficiencia” más alta hasta el momento (Nykyruy y col., 2019).

#### 1.5.2 Sulfuro de cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio es un semiconductor tipo n con una brecha energética de 2.45 eV, posee una relativa alta transmitancia óptica en el rango del visible (400-700 nm) y puede tener una baja resistividad eléctrica dependiendo de las condiciones de síntesis. Este compuesto puede cristalizar tanto en fase cúbica o hexagonal, el CdTe también cristaliza en estas dos fases, por lo tanto, el CdS se puede ajustar de la fase cúbica a la hexagonal con el fin de tener la misma estructura que el CdTe

minimizando las pérdidas eléctricas causadas por el desacople de las redes cristalinas (Nieto y col., 2020).

Entre los semiconductores II-VI, el CdS es un material con aplicaciones en muchas áreas como en dispositivos electrónicos y celdas solares. Funge muy bien como material ventana para las celdas con el CdTe y para las basadas en calcopirita. De hecho, la mejor eficiencia alcanzada experimentalmente para una celda con CdTe (16.5 %) se produjo con una película “ventana” de sulfuro de cadmio producida mediante la técnica de baño químico, a pesar de que esta técnica da una pobre calidad cristalina para las películas delgadas de CdS en comparación con otras técnicas (Mendoza y col., 2004).

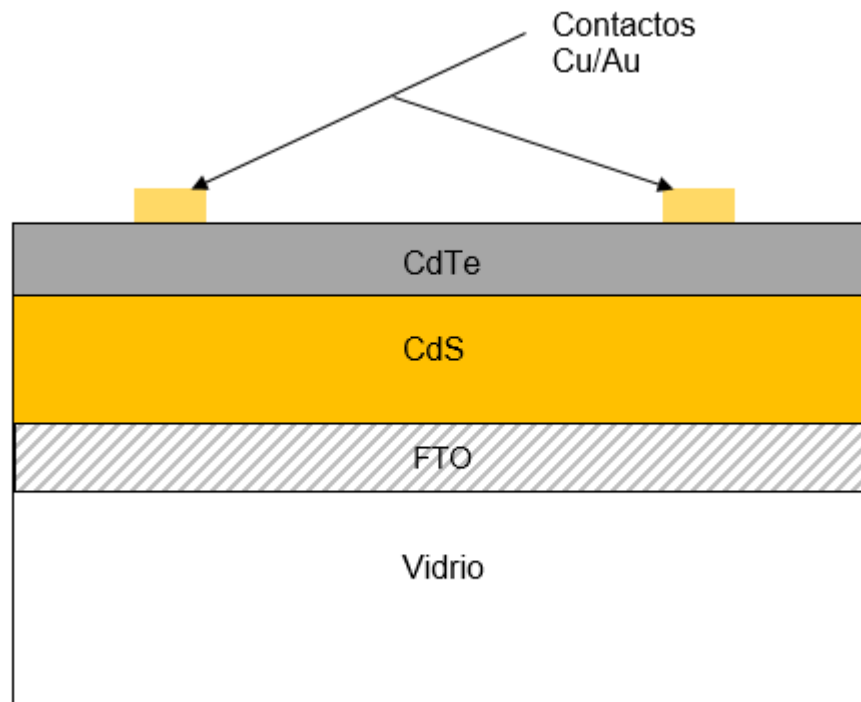


Figura 12. Esquema de una celda CdS/CdTe (Elaboración propia).

### 1.6 Crecimiento de películas delgadas

El desarrollo de diferentes técnicas de depósito para mejorar propiedades optoelectrónicas y reducir costos de fabricación han sido estudiadas. La preparación de películas delgadas de CdS se puede realizar por varias técnicas como el depósito

por baño químico (*CBD*) pirólisis por spray, electrodeposición, evaporación térmica, sputtering entre otras. (Moreno y col., 2019)

### **1.7 Depósito por baño químico (*CBD*)**

El método de depósito por baño químico fue descrito por primera vez en 1869 y ha sido usado para depositar películas de diferentes semiconductores. Probablemente, es el método más simple para este propósito, solo se necesita un recipiente que contenga la solución (solución acuosa con los químicos a depositar) y un sustrato en el cual ocurrirá el depósito (Hodes, 2003).

En la técnica de baño químico existe una reacción química en fase acuosa, de manera general en la formación de sulfuros se emplean sales metálicas del elemento de interés (principalmente se utilizan acetatos, sulfatos, cloruros y nitratos), adicionalmente se emplea un reactivo químico acomplejante, como hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), trietanolamina [ $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ], Ácido tetraacético etilendiaminadisódico EDTA ( $\text{C}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{H}_{16}\text{Na}_2$ ) y acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ), el cual tiene la función de regular la velocidad de reacción entre los iones reactantes, en nuestro caso los iones cadmio y los iones de azufre. Si la reacción es muy rápida simplemente se precipitará el CdS y no habrá depósito. Las condiciones óptimas de crecimiento de las películas semiconductoras obtenidas por el método de *CBD* dependen de la temperatura del baño, del pH y de las concentraciones de las soluciones empleadas. Para controlar el pH del baño debe agregarse una solución buffer. Posteriormente la fuente de azufre, las más comunes son; tiourea [ $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ], tioacetamida ( $\text{SCH}_3\text{NH}_2$ ) y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

La calidad de las películas de CdS obtenidas por baño químico dependen de los parámetros como la concentración de las soluciones precursoras, el pH y la temperatura. Mendoza et al. Reportó que la concentración nominal de azufre tiene una influencia en la eficiencia de las celdas solares de CdTe (Nieto y col., 2017).

Existen varios parámetros experimentales para obtener un depósito efectivo, estos son:

- **Temperatura:** Tiene que ver con la cinética de reacción para la formación del CdS, a mayor temperatura mayor velocidad de reacción ya que la tasa de disociación de la tiourea será mayor y, por ende, la concentración de iones  $\text{HS}^-$  será mayor en menor tiempo. Adicionalmente, se sabe que la constante de estabilidad del complejo metálico es menor a temperaturas altas, por lo tanto, habrá mayor disponibilidad de iones  $\text{Cd}^{2+}$  libres, sin embargo, como la disponibilidad de iones sulfuro es determinante para la reacción, no influye tanto.

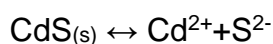
La temperatura que se usó fue mayor a la temperatura de ionización del agua (60 °C) ya que al elevar la temperatura la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  será mayor y la formación del intermediario  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se verá favorecida.

- **Concentración de reactivos:** Sobre todo la concentración de la fuente del azufre (S) que en este caso es la tiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) ya que influirá en la cinética de la reacción, las propiedades eléctricas, el espesor de las películas e incluso en las propiedades estructurales.
- **Agitación:** La agitación es muy importante ya que como no se tiene un rotor que constantemente este girando al sustrato, el precipitado podría depositarse encima de más precipitado, formando una capa de mayor espesor y difícil de limpiar. Es por eso por lo que si la solución está en constante agitación el precipitado permanecerá suspendido y no se depositará en exceso en el sustrato, de igual manera sirve para mantener uniforme la temperatura del baño.
- **Tiempo:** Este es dependiente de la temperatura, concentración de reactivos y del pH, debido a la cinética de reacción, a mayor temperatura menor tiempo de depósito. El espesor de la película dependerá del tiempo de depósito, entre otros factores.
- **pH:** Este depósito se dará un pH básico de 11, por lo que el  $\text{NH}_4\text{OH}$  se añade concentrado y no en solución para evitar hacer diluciones innecesarias. Se sabe que a mayores pH la disponibilidad de los iones  $\text{OH}^-$  será mayor lo que, inicialmente, causará la formación de un precipitado intermediario  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  que posteriormente será redissuelto por la adición de una sal de amonio que

aumentará la disponibilidad de iones  $\text{NH}_4^+$  para formar un complejo  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  para que así el Cd pueda reaccionar con el azufre. Además, la adición de la sal de amonio sirve para crear un buffer y evitar que el pH cambie durante la reacción. La disociación de la tiourea es más rápida a pH elevados.

### 1.7.1 Producto de Solubilidad ( $K_{sp}$ )

Este concepto es muy importante para poder explicar algunos de los mecanismos de formación de una película delgada depositada por baño químico, ya que el coeficiente  $K_{sp}$  describe la solubilidad de una solución escasa de sales iónicas (incluyendo a las sales descritas como “insolubles”). Para poder explicar mejor el concepto, se describirá un ejemplo a continuación:

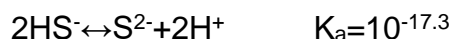


En la reacción expuesta, el CdS se disuelve en agua para dar concentraciones bajas de sus iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ , esta concentración está dada por el producto de solubilidad:

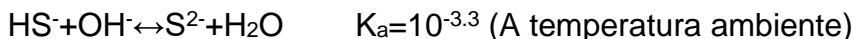
$$K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}] [\text{S}^{2-}]$$

Por lo tanto, entre más soluble es una sal, el producto de la concentración de sus iones y, por ende, el producto de solubilidad, serán mayores. La finalidad de conocer este coeficiente es para poder formular concentraciones adecuadas de los precursores para evitar la precipitación temprana del producto.

El ion  $\text{S}^{2-}$  cobra mucha importancia en este método de depósito ya que es la fuente de azufre que al reaccionarse con el ion  $\text{Cd}^{2+}$  formará el CdS, por lo tanto, es de sumo interés describir lo que sucede con él. Normalmente, en todas las soluciones excepto en las de pH muy elevado (las soluciones utilizadas en *CBD* son alcalinas, la mayoría de azufre del medio formará  $\text{HS}^-$  y no el ion  $\text{S}^{2-}$ . Esto se da por el equilibrio entre las dos especies:



Alternativamente, en términos de concentración de hidróxido o pH alcalino con relación a la concentración del ion  $\text{HS}^-$  a través de la molécula del agua.



Entonces a un pH de 11 (más adelante se explicará porqué se usa este pH), la  $[\text{OH}^-]$  a temperatura ambiente es de  $10^{-3}$  M, y la  $[\text{S}^{2-}]$  será:

$$[\text{S}^{2-}] = 10^{-3.3} [\text{HS}^-] [\text{OH}^-] = 10^{-6.3} [\text{HS}^-]$$

Al haber un pH alcalino en la solución, es decir, una concentración mayor de iones hidroxilo, la tendencia de la reacción será formar iones  $\text{HS}^-$  y no iones  $\text{S}^{2-}$ .

#### 1.7.2 Mecanismos del depósito por baño químico (*CBD*)

Los mecanismos que se llevan a cabo al momento de realizar un depósito por baño químico se pueden dividir en dos procesos distintos: En la formación del compuesto que se requiere a partir de reacciones iónicas involucrando aniones libres y la descomposición de complejos metálicos. Estas dos categorías se subdividen en dos: en la formación de moléculas aisladas que se agrupan y eventualmente forman un cristal o partícula, y la mediación de una fase sólida, usualmente el hidróxido metálico. Se considera que ocurre primero el proceso de los aniones libres y el proceso de descomposición de complejos metálicos se piensa que ocurre después.

- Mecanismo Ion-Ion

Es el mecanismo más simple, sin embargo, es el que se considera que toma lugar con mayor frecuencia. Este mecanismo ocurre gracias a reacciones iónicas secuenciales, es decir, que si el producto de las concentraciones precursoras  $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  es mayor que el producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) del  $\text{CdS} = 10^{-28}$ , entonces, sin considerar los problemas cinéticos de la nucleación, el  $\text{CdS}$  se formará como una fase sólida. Como la reacción se lleva a cabo en pH alcalino, se necesita de un agente complejante para evitar que se precipite el hidróxido metálico como anteriormente se expuso.

Para que la nucleación ocurra homogéneamente mediante este mecanismo, se requiere un alto grado de supersaturación. La presencia de una superficie (Sustrato o paredes del reactor) aumenta la heterogeneidad y facilita la nucleación, es por esta razón que el depósito se da correctamente sobre una superficie y no se precipita como en el mecanismo de hidróxidos, estas superficies se suelen considerar como catalizadores de la nucleación. (Hodes, 2002)

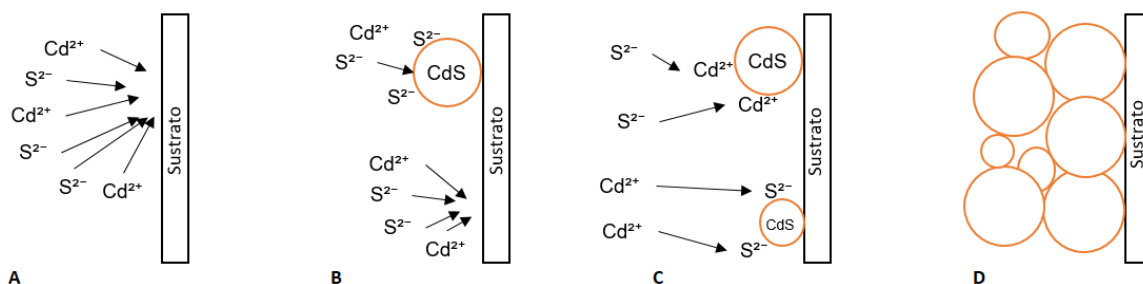


Figura 13. Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por ion-ion. **A:** Difusión de los iones Cd y S en el sustrato. **B:** Nucleación de los iones Cd y S facilitada por el sustrato para formar núcleos de CdS. **C:** Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de iones de Cd y S en solución, y nucleación de nuevos cristales de CdS. **D:** Crecimiento continuo de los cristales de CdS que se adhieren los unos a los otros por las fuerzas de Van der Waals (también por posibles interacciones químicas). (Elaboración propia)

- Mecanismo de hidróxidos

Se ha mencionado anteriormente que es necesario complejar los iones de cadmio para evitar la formación de  $Cd(OH)_2$ , pero si no se agrega una cantidad suficiente de iones  $NH_4^+$ , se formará una cantidad relativamente pequeña del hidróxido metálico en forma coloidal, por lo que el CdS se formará lentamente por la reacción de los iones  $S^{2-}$  con el  $Cd(OH)_2$ , esta reacción se da porque el  $K_{sp}$  del CdS ( $10^{-28}$ ) es mucho menor al del  $Cd(OH)_2$  ( $2 \times 10^{-4}$ ). También se ha sugerido que este mecanismo sirve como catalizador de la disociación de la tiourea, en este caso, la formación del ion sulfuro tenderá a ocurrir en la superficie del hidróxido en vez de nuclear en otra parte



de la solución. Se debe de tener en cuenta que conforme avance la reacción, el mecanismo irá cambiando ya que conforme el Cd se vaya liberando, se irá acomplejando con el amonio hasta que ya no quede ningún intermediario hidróxido-metálico favoreciendo al mecanismo ion-ion.

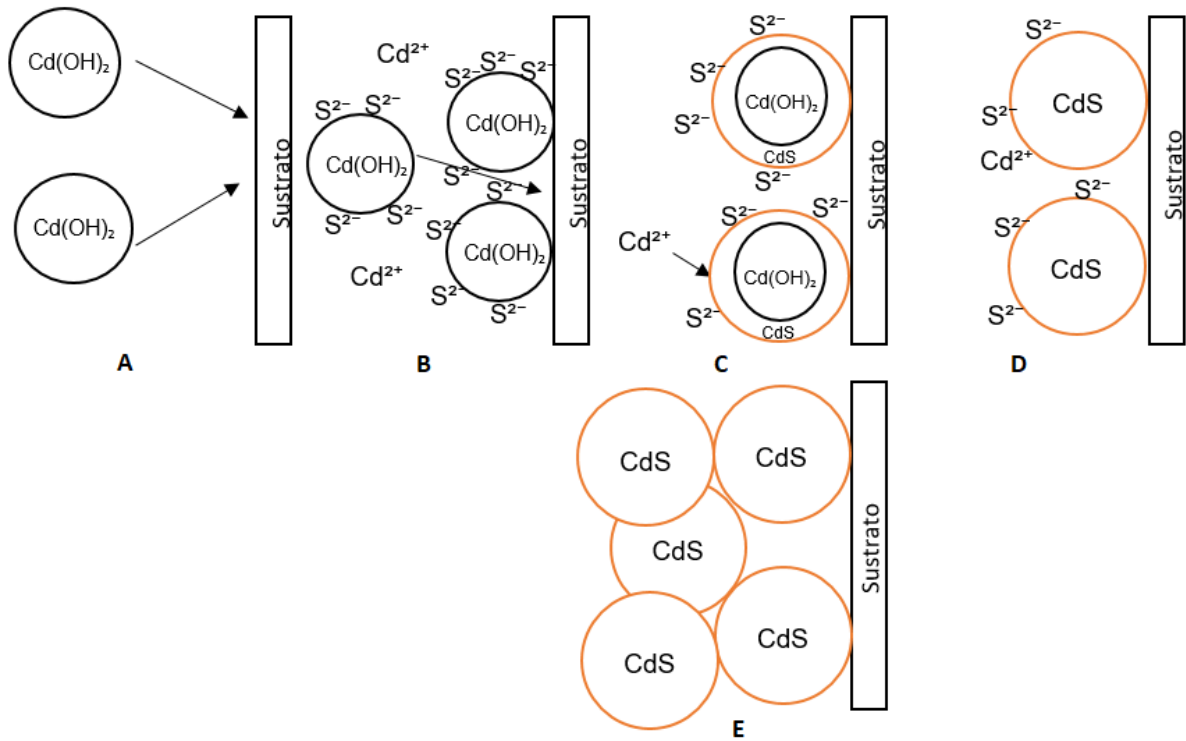


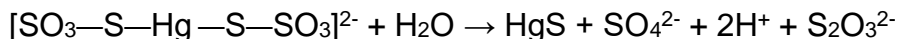
Figura 14. Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por hidróxidos. **A:** Difusión de las partículas coloidales del hidróxido metálico sobre el sustrato. **B:** Reacción de intercambio de los iones S por los iones OH en la superficie de las partículas coloidales adheridas al sustrato. **C:** Reacción de intercambio también en partículas coloidales en solución **D:** Primeras partículas de CdS se adhieren a sí mismas para crear una película de agregados. **E:** Las partículas no adsorbidas agregan entre sí y precipitan en la solución. (Elaboración propia)

- Mecanismo de descomposición de complejos

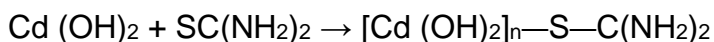
Además de que los precursores de los calcogenuros forman iones, tienen la capacidad de acomplejarse con iones metálicos. Este mecanismo se lleva a cabo

mediante la descomposición de un complejo metálico que contiene un calcogenuro sin que se formen iones sulfuro libres. Sin embargo, es muy difícil diferenciarlo de los otros mecanismos y se asume que el ion-ion es más probable que ocurra.

Los calcogenuros libres pueden interactuar mediante el mecanismo ion-ion (como lo hace la molécula de HgS):



Las moléculas de HgS pueden interactuar entre sí para formar aglomerados y eventualmente cristales y se pueden redisolver. También pueden interactuar mediante un intermediario en fase sólida:



Eventualmente el hidróxido en la molécula  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se intercambiará por CdS.

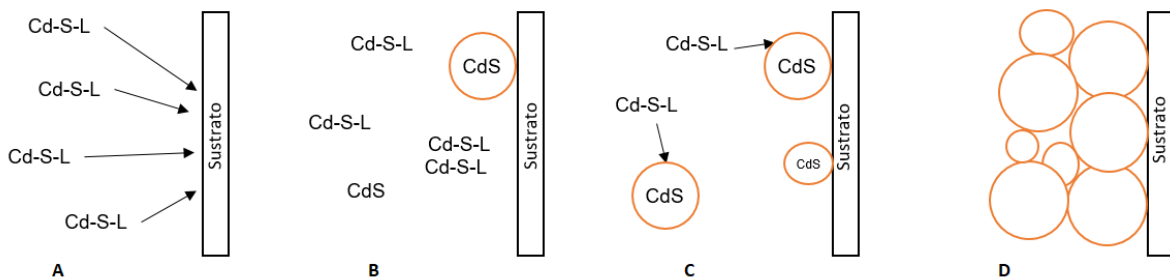


Figura 15. Diagrama del posible mecanismo de formación del CdS por descomposición de complejos. **A y B:** El complejo Cd-S-L (donde L es un ligando) se descompone en CdS sobre el sustrato (catalizado por el mismo) al igual de la descomposición homogénea en la solución a mayor o menor grado. **C:** Los núcleos formados de CdS crecen por adsorción y descomposición de más complejos hasta que se forme una película de agregados. **D:** Formación de la película de la misma manera que los dos anteriores mecanismos. (Elaboración propia)

## 1.8 Depósito por láser pulsado (*PLD*)

La técnica de depósito por láser pulsado, también conocida como ablación láser, consiste en la interacción de un haz láser con un blanco del material que se desea depositar, a este se le extraen un conjunto de átomos, iones y moléculas o hasta pequeñas gotas por el proceso de ablación láser siendo eyectados en forma de una columna de plasma que se expande tanto en el sustrato como en la cámara de vacío. En principio estas partículas alcanzan a llegar a velocidades de decenas de kilómetros por segundo, sin embargo, decrece gradualmente por la interacción con la atmósfera del ambiente. Por último, estas partículas se condensan en el sustrato formando una película delgada después de cientos o miles de pulsos del láser (Stafe y col,2014).

La mayor ventaja de la técnica de *PLD* es el mecanismo de ablación del material del blanco con el láser, el cual se basa en una interacción de fotones para crear una columna del material a depositar expulsado desde un blanco gracias a una rápida explosión debido a un sobrecalentamiento. A diferencia de la evaporación térmica que produce una composición dependiente de las presiones de vapor de los elementos del blanco, la ablación láser produce una pluma de material con una estequiometría similar a la del blanco inicial, por lo que es más fácil obtener la película deseada a partir de blancos multielementales utilizando *PLD* que con otras técnicas de depósito (Liu, 2010).

Por otro lado, la energía cinética de las partículas ablacionadas son lo suficientemente altas para promover la difusión superficial, pero no tanto como para inducir un daño perjudicial. Por lo tanto, el depósito por láser pulsado puede crecer películas delgadas de una amplia gama de materiales, incluidos metales, semiconductores y aislantes con excelente adhesión, además de controlar el grosor de la película, morfología y composición variando los parámetros de depósito.

Existen tres pasos principales correspondientes a la técnica por *PLD* (Anil y col., 2017):

1. Ablación del blanco.

Esta depende de la interacción láser-blanco, se requiere de una cantidad específica de energía para poder expulsar átomos, partículas y aglomerados fundidos de un material. También debe tomarse en cuenta si el blanco está formado por varios compuestos pues la energía necesaria para ablacionarlo sería diferente para cada componente, pero ese no es el caso en este trabajo.

El área en que el láser afecta al blanco es ligeramente mayor que el “spot” del láser, después de varios pulsos se empiezan a formar cráteres, consecuentemente penetran de manera más irregular y profunda hasta que después de miles de pulsos, el láser logra penetrar al blanco por completo. Lo ideal es rotar el blanco para que cada pulso incida en un lugar nuevo del mismo. En el proceso de ablación, las partículas pequeñas suelen moverse a gran velocidad, mientras que las partículas grandes se mueven después y con mayor lentitud, todas estas partículas constituyen a la pluma de ablación, también llamada plasma de ablación, a pesar del bajo nivel de ionización que hay en el plasma (alrededor del 5 %). Se concluye que a partir de este proceso se puede controlar la densidad de partículas que hay en el plasma de ablación, la cantidad de partículas, la distribución de tamaño de partícula e incluso la composición química del depósito al tener blancos multicompuestos (Stafe y col, 2014).

## 2. Formación y propagación de una pluma de ablación altamente energética del material a depositar.

Cuando las partículas se expulsan a altas velocidades del blanco, durante la propagación comienzan a colisionar entre ellas y con partículas del gas del medio, sin embargo, no todas estas colisiones son elásticas por lo que se forman aglomerados de partículas de mayor tamaño y, si la atmósfera o el blanco son reactivos, se dan reacciones químicas (proceso de ablación láser reactivo) por lo que se selecciona un gas inerte o bien se hace vacío. Cuando la pluma se propaga y expande, la densidad de partículas disminuye y, debido a la presión del gas, las interacciones entre la pluma y el gas se vuelven más significativas para después ser las dominantes. Estas interacciones desaceleran a las partículas e incluso las desvían de su trayectoria inicial. Durante la propagación se puede controlar la

densidad de partículas, la velocidad de partículas, la distribución de tamaño de partícula (a través de la presión del medio) y a veces la composición química (ablación láser reactiva) (Stafe y col, 2014).

### 3. Crecimiento de la película delgada en el sustrato.

La interacción entre una partícula y un obstáculo, en este caso, el sustrato, no es del todo efectiva ya que algunas de estas partículas se reflejan mientras otras se adhieren a la superficie hasta que forman una película. En una configuración estándar, el porcentaje de partículas que se adhieren a la superficie es de alrededor de 25 % y dependen de las partículas eyectadas y de la superficie del material. Una manera de aumentar la probabilidad de adherencia a la superficie es controlando la morfología de la superficie, la velocidad de las partículas incididas, catalizadores, entre otras cosas. Cambiar la temperatura de sustrato ayuda a controlar las propiedades estructurales de la película depositada y consecuentemente la cristalinidad, propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas. En resumen, al controlar el depósito se puede controlar la morfología de la película y las propiedades estructurales (Stafe y col, 2014).

En la Fig. 16 se resumen los tres pasos principales que ocurren en la técnica de Depósito por Láser Pulsado y las variables más importantes que los involucran en cada uno de ellos.

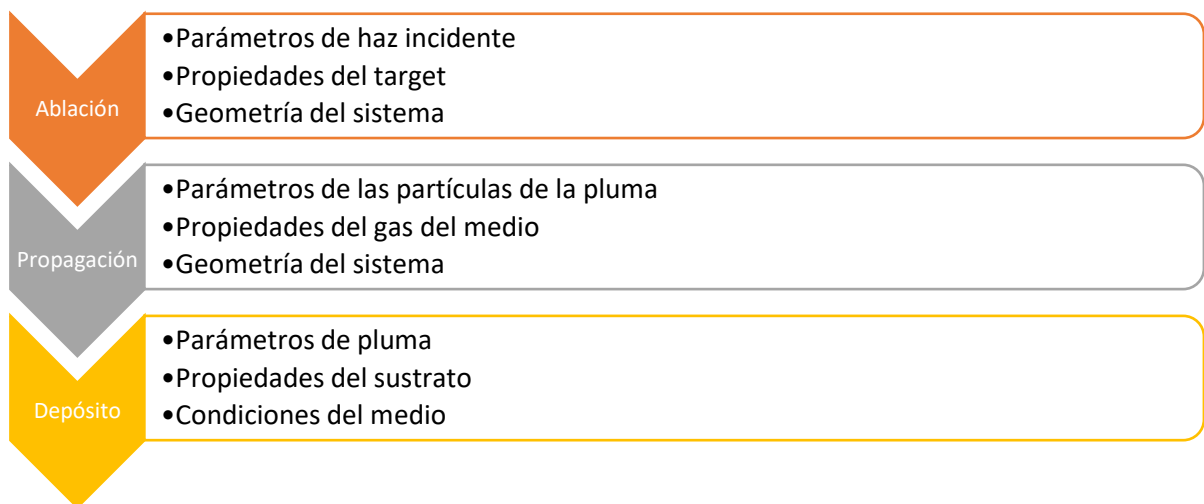


Figura 16. Pasos que ocurren en un depósito de ablación láser y sus variables.

Para poder tener una configuración del *PLD* similar a la de la Figura 17 se tendrán que evaluar y variar los siguientes parámetros: potencia de láser, número de pulsos, densidad de energía, distancia entre blanco y sustrato, temperatura de sustrato. Además de que la calidad de la película delgada depende de estos parámetros (Hu y col., 2012).

La potencia del láser debe ser suficiente para superar el umbral de ablación (fluencia láser crítica de un material) del blanco y poder desprender partículas de su superficie. La fluencia láser se describe en la siguiente fórmula (Stafe y col, 2014):

$$\text{Fluencia láser} \left( \frac{J}{\text{cm}^2} \right) = \frac{\text{Energía del laser pulsado (J)}}{\text{Área focal efectiva del spot (cm}^2\text{)}}$$

Se ha observado que los primeros pulsos del láser no afectan a la estructura ablacionada, pero al aumentarlos se forman dos geometrías de profundidad, una en forma de U y la otra en forma de V a altas ( $>2\text{J/cm}^2$ ) y bajas ( $\sim 1\text{J/cm}^2$ ) fluencias láser, respectivamente. A bajas fluencias láser, la ablación fototérmica es más dominante y la energía térmica se transfiere gradualmente a través de los pulsos, como resultado, la temperatura de la región central del blanco será mayor que la de las regiones adyacentes por lo que se favorece la formación de un perfil en forma de V. A mayores fluencias láser, se hacen presentes efectos fotoquímicos y la energía se distribuye de mejor manera en todo el blanco formando un perfil de ablación en forma de U.

La tasa de ablación depende del número de pulsos, en los primeros 10-20 pulsos (dependiendo de las propiedades del material y longitud de onda) la tasa es constante, pero conforme el número de pulsos y la profundidad aumentan, el plasma de ablación queda atrapado adentro del cráter, aumentando rápidamente la densidad del plasma y el coeficiente de absorción por lo que no se incide al blanco directamente, sino al plasma. Esto causa una reducción en la tasa de ablación efectiva.

La distancia entre el blanco y el sustrato influye en el área y espesor del depósito, conforme la distancia blanco-sustrato aumenta, el área de depósito también lo hace, pero el espesor se reduce. El espesor se puede contrarrestar con el tiempo de depósito.

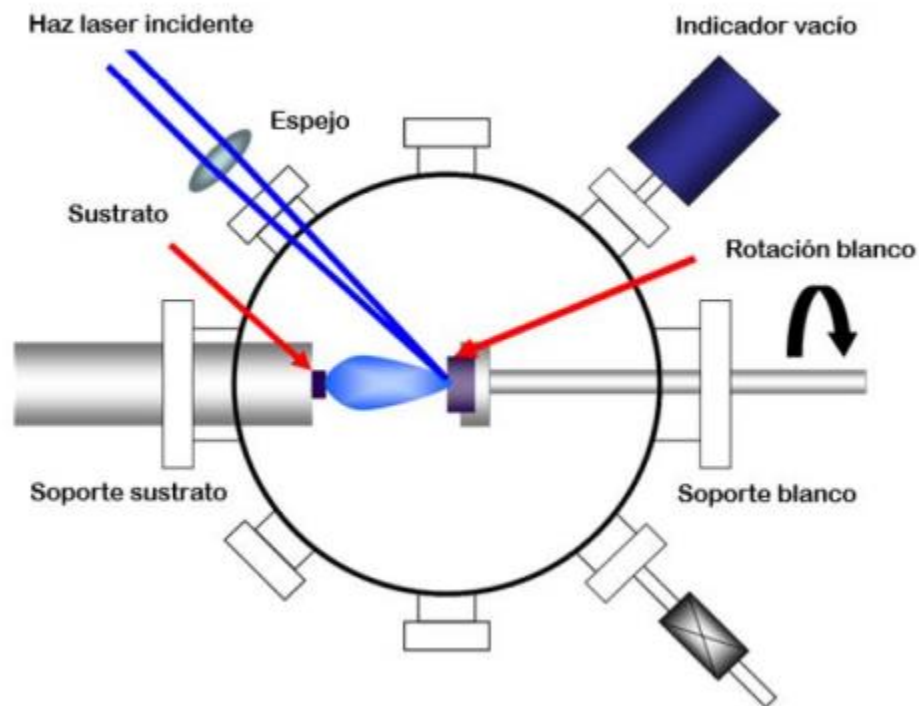


Figura 17. Diagrama esquemático de un sistema de depósito mediante la técnica de ablación láser (Oliva y col., 2012).

### 1.8.1 Efecto del material del target.

Las propiedades ópticas y térmicas del material a ablacionar son muy importantes ya que estas determinan la profundidad de penetración del láser en el target. Por ejemplo, si comparamos materiales comunes como el aluminio y el silicio que tienen un punto de fusión de 650 °C y de 1,400 °C, respectivamente, el calor convertido por la energía del láser se acumulará difícilmente en el target de Al por su alta conductividad térmica (238 W/m K) y será más difícil fusionarlo. Por lo tanto, la profundidad de ablación será menor, sin embargo, el Si tampoco es sencillo de fusionar porque, aunque tiene una conductividad térmica menor (157 W/m K) su

punto de fusión tan alto hace que sea un material difícil de ablacionar. En el caso del CdTe, el material en cuestión en este trabajo, su temperatura de fusión es relativamente alta (1,092 °C) pero lo que lo hace un buen material para su ablación y lo que lo hace tener mayor profundidad de ablación es la conductividad térmica de 6.2 W/m K que es significativamente menor a la del Si.



## **2. HIPÓTESIS**

La eficiencia de una celda solar se incrementa al mejorar el campo eléctrico interfacial de su heterounión CdS/CdTe; dicho campo eléctrico se mejora mediante el control de los parámetros críticos de crecimiento de las películas de CdS y CdTe.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo General**

Evaluar el efecto de las condiciones de crecimiento de las películas de CdS y CdTe sobre las propiedades fotovoltaicas de los dispositivos basados en la heteroestructura CdS/CdTe.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Obtener películas de CdS sobre sustratos de FTO con concentración de tiourea 0.075 M y 0.1 M mediante la técnica de baño químico.
- Obtener películas de CdTe sobre sustratos de CdS mediante la técnica de depósito por láser pulsado a temperaturas de 25 °C (temperatura ambiente), 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C.
- Evaluar el tratamiento de activación realizado a las heteroestructuras CdS/CdTe con el fin de aumentar el tamaño de grano de la película de CdTe.
- Caracterizar las películas de CdS y CdTe mediante espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, Difracción de rayos X y mediciones de efecto Hall.
- Evaluar la respuesta fotovoltaica de la heteroestructura CdS/CdTe mediante mediciones de corriente en función del voltaje.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Materiales y reactivos

- Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ )
- Agua desionizada
- Teluro de Cadmio ( $\text{CdTe}$ )
- Jabón neutro
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
- Cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
- Etanol
- Tiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ )
- Vasos de precipitados de 100 mL
- Vasos de precipitado de 50 mL
- Vasos de precipitados de 250 mL
- Agitador magnético
- Microespátula
- Sustratos de FTO
- Termómetro
- Pipetas Pasteur
- Probeta graduada de 100 mL
- Portasustratos de teflón
- Ultrasonido/sonicador
- Tiras reactivas de pH
- Campana de extracción
- Plato caliente con agitación magnética
- Spin Coater
- Instrumento de ablación láser
- Instrumento de sublimación en espacio cercano

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Crecimiento de las películas de CdS por CBD

Para el depósito de películas delgadas de CdS por CBD se prepararon soluciones que fueran una fuente de Cd y S, como lo son el cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) y tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) respectivamente. De igual manera se necesitó de un reactivo que ayude a estabilizar y elevar el pH  $>11$ , para ello se utilizó el hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). El uso de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  fue para regular la velocidad del baño y para redissolver el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (precipitado color blanco) formado por la elevación del pH y la falta de iones  $\text{NH}_4^+$ , al añadir el cloruro de amonio la solución volvió a tornarse incolora y transparente (Hodes, 2003).

En este trabajo, se evaluaron dos diferentes concentraciones de tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ), 0.075 M y 0.1 M. Se prepararon soluciones precursoras de  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) en las concentraciones y volúmenes indicados en el Cuadro 2 usando como disolvente agua desionizada. El uso del  $\text{NH}_4\text{OH}$  fue sin dilución.

Cuadro 2. Concentración y volumen de las soluciones precursoras para el depósito de películas delgadas de CdS con tiourea a 0.075 M y 0.1 M.

Reactivo	Concentración (M)	Volumen (mL)	Masa (g)
$\text{CdCl}_2$	0.025	20	0.1142
$\text{NH}_4\text{OH}$	-	10	-
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.125	20	0.1337
$((\text{NH}_2))_2\text{CS}$	0.075	20	0.1142
$((\text{NH}_2))_2\text{CS}$	0.1	20	0.1522

Los sustratos fueron previamente lavados con mezcla crómica, enjuagados con agua desionizada y almacenados individualmente.

Los depósitos de CdS se realizaron a presión atmosférica y empleando concentraciones y volúmenes constantes (Cuadro 2) de las soluciones precursoras. Se empleó un plato caliente con agitación magnética (colocado en una campana de extracción) para controlar la temperatura de crecimiento en 90 °C.

El procedimiento seguido se describe a continuación:

1. En un vaso de precipitado de 250 mL se añadieron y calentaron 100 mL de agua desionizada, al llegar a una temperatura de 80° C se agregaron las soluciones de CdCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>OH y NH<sub>4</sub>Cl (en este orden). El sistema se mantuvo en agitación constante durante todo el tiempo que duro el depósito.
2. Los sustratos fueron introducidos al vaso de precipitado y se esperó a que la temperatura llegara a la temperatura de crecimiento (90°C). Se tuvo especial cuidado de que la solución no llegue a ebullición puesto que las cavidades de aire se adhieren a los sustratos creando porosidades en el depósito.
3. Se añadió la solución de ((NH<sub>2</sub>))<sub>2</sub>CS) que de igual manera estuvo siendo calentada en el mismo plato caliente para que la temperatura no bajará tanto al adicionarla, una vez añadida, el vaso de precipitado se cubrió con plástico adherente.
4. La temperatura permaneció constante durante el tiempo del depósito (una hora).
5. Una vez finalizado el depósito, se desechó la solución en la garrafa de las bases y los sustratos se enjuagaron con agua desionizada durante 15 minutos en el ultrasonido.
6. Se repitió el paso 5 hasta que no quede precipitado en los sustratos.
7. Por último, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con N<sub>2</sub>.



Figura 18. Reactor en donde se está realizando el baño químico para obtener una película delgada de CdS.



Figura 19. Película de CdS obtenida por baño químico (*CBD*).

#### 4.2.2 Crecimiento de películas de CdTe por la técnica de *PLD*

La técnica que se utilizó para fabricar la película delgada de CdTe fue la de depósito por láser pulsado cuyo procedimiento se describe a continuación:

Se fabricó una pastilla de CdTe de grosor de 3 mm utilizando una prensa hidráulica y un dado con un diámetro de ½ in, esta pastilla sirvió como blanco.

Los depósitos se realizaron al vacío, sin atmósfera y las variables experimentales fueron las siguientes:

- Distancia blanco-sustrato: 3 cm.
- Longitud de onda de 1064 nm del láser Nd:YAG.
- Temperaturas de sustrato de: 25 °C (temperatura ambiente), 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C.

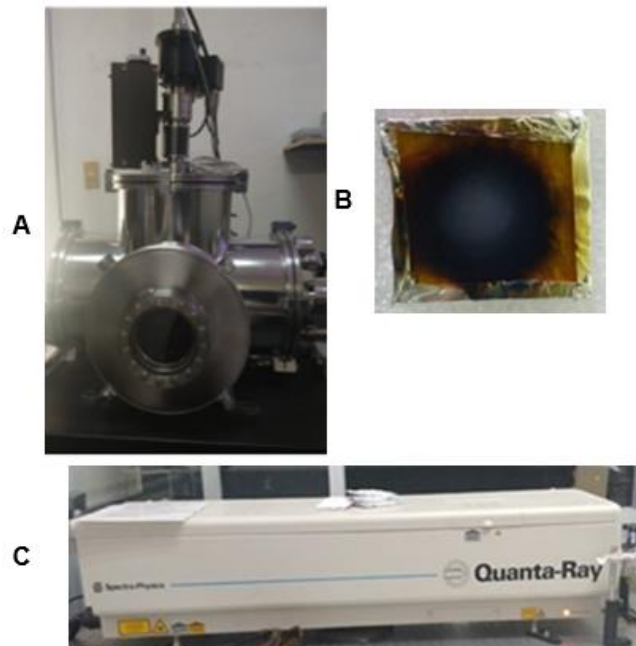


Figura 20. **A:** Cámara en donde se realiza el depósito de CdTe; **B:** Sustrato con CdTe depositado por *PLD* y **C:** Láser Nd:YAG.

Posterior a este depósito se realizó un tratamiento de activación utilizando una solución sobresaturada de CdCl<sub>2</sub> en metanol.

En diversas técnicas de depósito como la de sublimación en espacio cercano (CSS), las películas de CdTe poseen, una gran cantidad de defectos como maclas y fronteras de grano; que no son deseables para la obtención de celdas solares eficientes. Para contrarrestar estas deficiencias, se recurre a la aplicación de

tratamientos térmicos que permitan la recristalización de CdTe, disminuyendo considerablemente los defectos intrínsecos, lo que se traduce en una mejora significativa de los parámetros eléctricos de los dispositivos. Sin embargo, en este caso el fin principal de este tratamiento térmico es aumentar el tamaño de grano (Pandey y col., 2005).

El método utilizado para el tratamiento de activación fue un depósito de CdCl<sub>2</sub> por la técnica de spin coating en un sustrato de FTO, el volumen de la solución de CdCl<sub>2</sub> saturado en metanol fue de 250 µl a una velocidad de 3000 rpm. Posteriormente se colocó el sustrato con CdCl<sub>2</sub> en contacto con la heteroestructura de CdS/CdTe, como se muestra en la Figura 21 y se le dio un tratamiento térmico en la cámara del equipo de sublimación en espacio cercano, este consistió en el calentamiento de la placa superior e inferior por un minuto a 390 °C y 360 °C, respectivamente, a una presión aproximada de 5.0 x 10<sup>-1</sup> torr. Una vez concluido el tratamiento térmico, se retiró el exceso de CdCl<sub>2</sub> de las muestras con vapores de metanol durante 15 minutos.



Figura 21. Esquema de Tratamiento de Activación con CdCl<sub>2</sub>.



El propósito de este tratamiento de activación es evitar pérdidas electrónicas por los llamados pozos electrónicos que no son más que huecos que hay en la película en los límites de grano. Así que para evitar esto, se hace este tratamiento para ~~erocer~~ aumentar el tamaño de grano y así disminuir los límites de grano y, por ende, menos pozos electrónicos. En la Figura 22 se muestra esquemáticamente lo que se pretende al realizar el tratamiento de activación, obtener un tamaño de grano mayor.

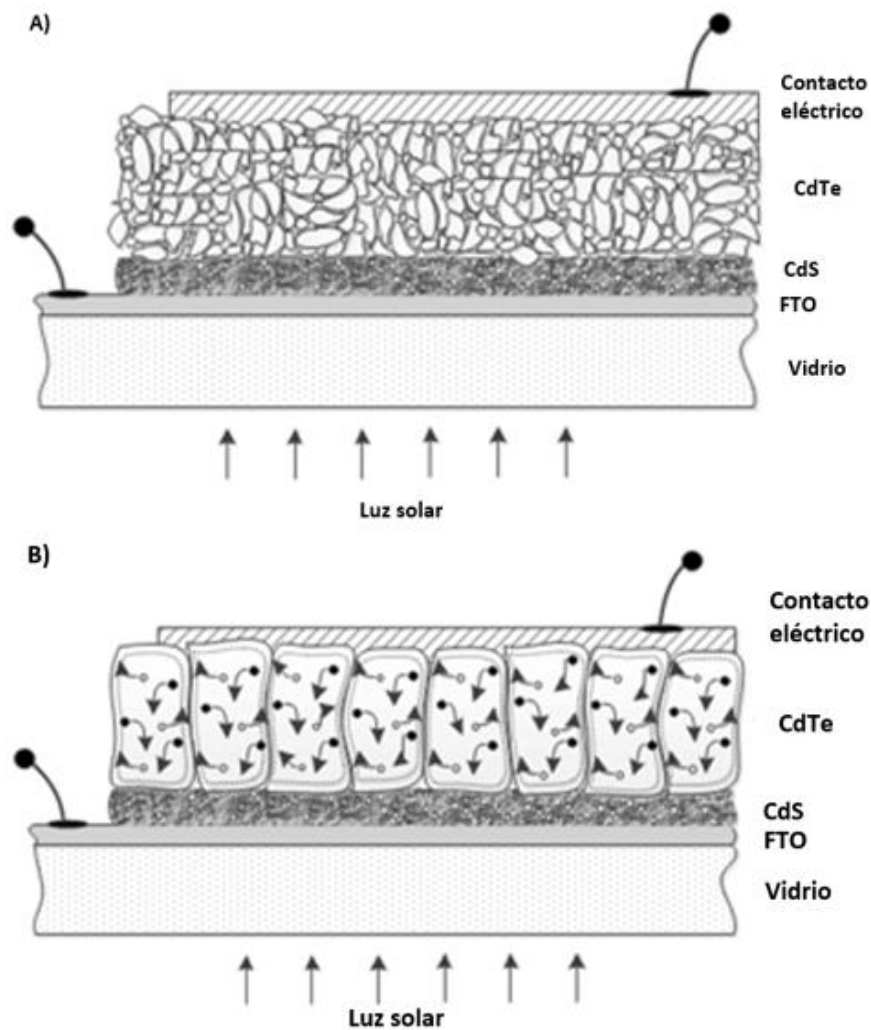


Figura 22. A) Esquema de la heteroestructura CdS/CdTe antes del tratamiento de activación. B) Esquema de la heteroestructura CdS/CdTe después del tratamiento de activación.

### 4.2.3 Depósito de contactos metálicos

Después del tratamiento de activación a la capa de CdTe se realizó el depósito de contactos metálicos para la obtención de una celda solar. En esta caso se depositaron contactos de Cu-Au por la técnica de Evaporación Física, primero se depositó una película de Cu de menor espesor con relación a la de Au que se depositó después. Una vez teniendo los contactos en la celda, se le realizó un tratamiento térmico a 150 °C por 20 minutos en una mufla convencional para la difusión de los contactos Cu-Au.

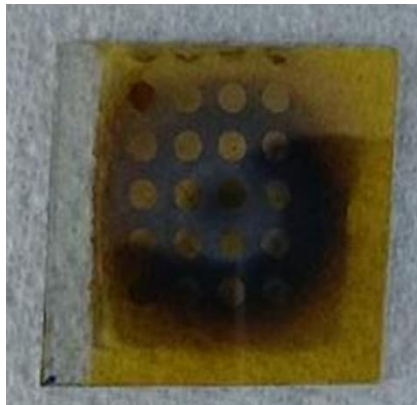


Figura 23. Heteroestructura CdS/CdTe con los contactos Cu-Au depositados por depósito físico de vapor (*PVD*).

A continuación se muestra un resumen de la metodología seguida para fabricar la heteroestructura CdS/CdTe (Figura 24).

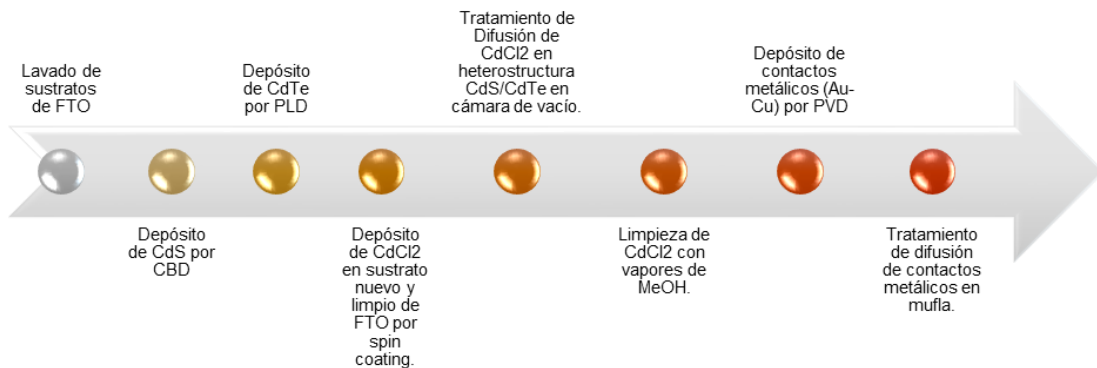


Figura 24. Resumen de la metodología.

### 4.3 Caracterización de las películas

Las películas de CdS, CdTe y CdS/CdTe fueron analizadas por diferentes técnicas instrumentales, estas técnicas permiten conocer la estructura, las propiedades ópticas y eléctricas de las películas.

#### 4.3.1 Caracterización estructural

Las propiedades estructurales de las películas delgadas fueron evaluadas mediante la espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X.

##### - Espectroscopia Raman

Hoy en día la espectroscopia Raman es considerada una técnica relativamente rápida y apropiada en la investigación de sólidos, líquidos, soluciones e incluso gases, dependiendo del método experimental utilizado. Para el análisis de sólidos, la preparación de la muestra requiere solamente colocarla bajo el microscopio y enfocar el haz del láser. La espectroscopia micro-Raman es un método que permite conocer información molecular a escala micrométrica (Rodríguez, 2015).

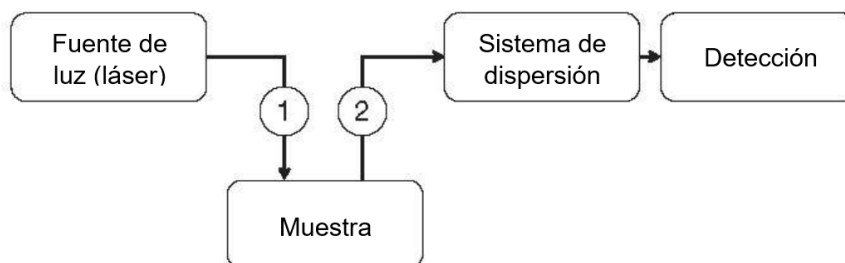


Figura 25. Diagrama General de un espectrómetro Raman. 1 óptica para enfocar el haz del láser en la muestra. 2 óptica de captación de la radiación dispersa (Rodríguez, 2015).

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico Chandrasekhara Raman en 1928. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Cuando se

dirige un haz de luz monocromática a una cubeta que contiene especies moleculares (en cualquier estado físico), la luz emergente dispersada contiene otras frecuencias distintas de la original. El espectro de la radiación dispersada contiene una serie de líneas cuya frecuencia está desplazada (en  $\pm \Delta\nu$ ) de la frecuencia original de excitación. Estas líneas son características de la sustancia dispersante y constituyen su espectro Raman (Pickering , 1980). En la figura 14 se muestra un diagrama de forma general de un espectrómetro Raman.

- Microscopia Electrónica de barrido (*SEM*)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de caracterización estructural en la que se usan electrones para determinar la morfología de la superficie de una muestra. Este instrumento, a pesar de ser microscopio, no significa que funcione mediante una óptica (utilizando el ojo humano) sino hace un barrido de electrones y al interactuar con la muestra a diferentes alturas estos se dispersarán en diferentes ángulos y serán captados por un detector. Existen varios tipos de señales que se pueden dar y cada una de ellas con respecto a la profundidad de la muestra, por ejemplo, de electrones secundarios (SE), electrones retro dispersados (BSE), electrones Auger, catodoluminiscencia y rayos X característicos (McMullan, 1995).

Este instrumento requiere de alto vacío en la parte del cañón de electrones el cual tiene un filamento de tungsteno para reducir el camino libre medio y reducir lo más que se puedan las dispersiones indeseadas. Posteriormente el haz de electrones pasa por varias bobinas electromagnéticas y lentes deflectores que lo dirigen hacia la muestra, en cuanto llegan a interactuar con la muestra se dispersan los electrones dando la señal que se desea. Las resoluciones que normalmente manejan estos equipos van de alrededor de 1 nm a 20 nm aproximadamente.

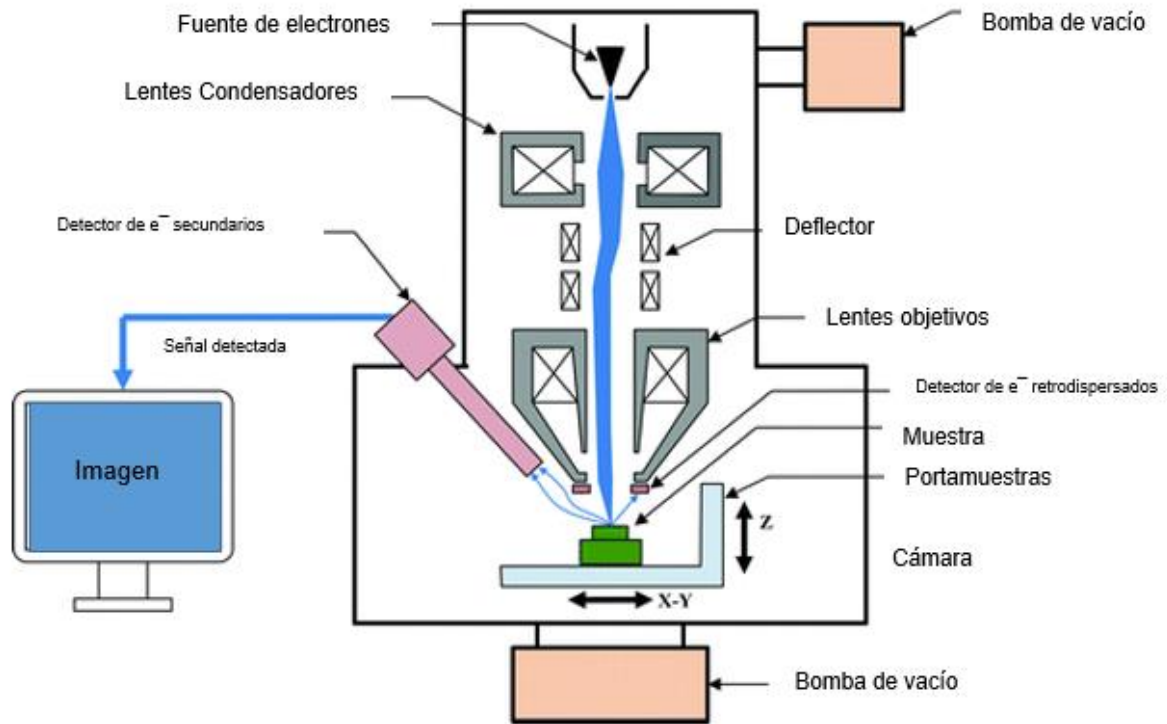


Figura 26. Diagrama de un microscopio electrónico de barrido con sus partes elementales.

- Difracción de Rayos X (DRX)

Con la finalidad de determinar los planos de difracción de ambas películas, los parámetros de red, entre otras cosas.

Este tipo de caracterización se basa en la dispersión de la radiación incidida gracias a los electrones de la materia que atraviesa esa radiación. Sin embargo, cuando los rayos X son dispersados por un cristal, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, a esto se le llama difracción. Cuando un haz colisiona contra la superficie de un cristal, se forma un ángulo de dispersión  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por los átomos de la superficie y otra porción, no dispersada, penetra en la segunda capa de átomos

donde, nuevamente, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. (Skoog y col, 1992)

El efecto acumulativo de estas dispersiones es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Existen algunos requisitos para la difracción de rayos X:

1. Que el espaciado entre las capas de los átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

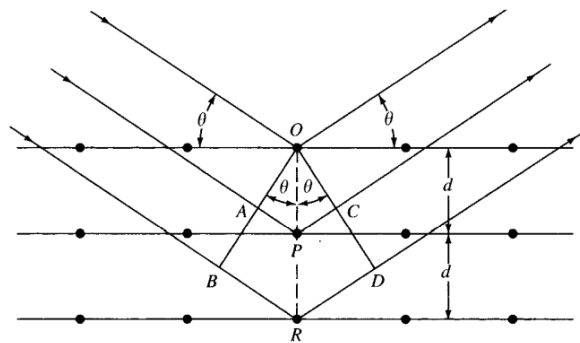


Figura 27. Difracción de Rayos X producida por un cristal. (Skoog y col, 1992)

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se indica en la Figura 27, aquí un haz choca con la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$  y la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero:

$$AP = PC = d \sin\theta$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Entonces así se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal son (la llamada ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$$

Es importante señalar que los rayos X son reflejados por un cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\text{sen}\theta = n\lambda/2d$$

Para todos los demás ángulos tienen lugar interferencias destructivas.

Normalmente, un equipo de rayos X consta de una fuente de Rayos X (tubo de Coolidge), filtros de Rayos X, monocromadores de Rayos X, goniómetro o placa rotatoria para modificar el ángulo de incidencia, detectores y procesadores de señal.

Por convencionalidad y bajo precio se utiliza como fuente un bloque de cobre que genera radiación  $K_{\alpha}$  al ser bombardeado por electrones.

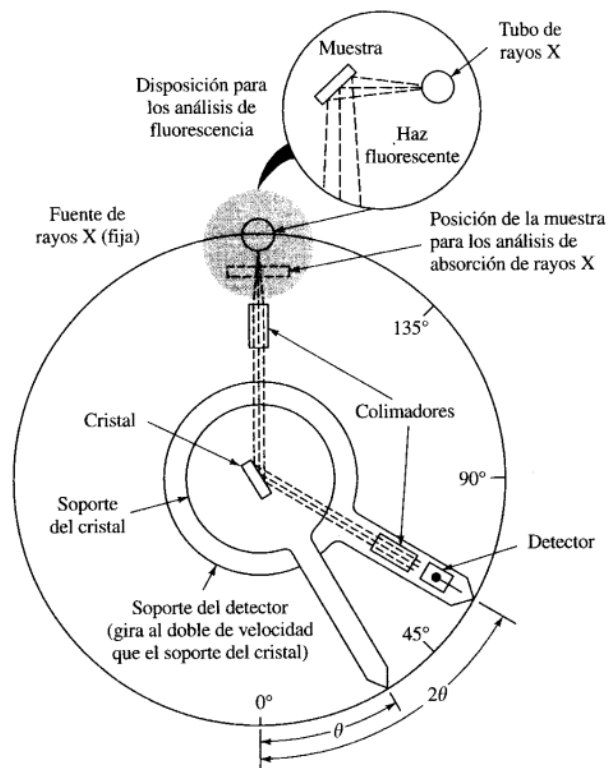


Figura 28. Esquema de un equipo de difracción de Rayos X. (Skoog y col, 1992)

#### 4.3.2 Caracterización óptica

Para conocer la cantidad de luz que dejan pasar y la cantidad que es absorbida por las películas obtenidas se realizará un análisis por medio de espectroscopia UV-Vis, este análisis también permite calcular indirectamente el ancho de banda prohibida (Rodríguez, 2015).

- Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia ultravioleta-visible es una espectroscopia de emisión de fotones. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380 nm y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas (Rodríguez, 2015).

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales.

#### 4.3.3 Caracterización eléctrica

Para determinar el tipo de conductividad y densidad de portadores, así como su movilidad se realizarán mediciones de efecto Hall.

- Efecto Hall

Esta técnica cuenta con una amplia aplicación en la caracterización de materiales semiconductores, porque permite conocer la resistividad, la densidad de portadores de carga y la movilidad. Al campo magnético de un conductor se aplica un flujo de corriente en dirección perpendicular, produciendo un campo eléctrico transversal al



campo magnético y a la corriente como se observa en la Figura 29. La intensidad de corriente fluye en la dirección-x indicada por los huecos y un campo magnético se aplica en la dirección-z (Schroder, 2006). La corriente está dada por:

$$I=qA\mu vx$$

Mediciones de I vs V: La caracterización de las celdas solares procesadas en este proyecto se llevó a cabo mediante mediciones de I vs V, para así determinar su respuesta fotovoltaica (FV).

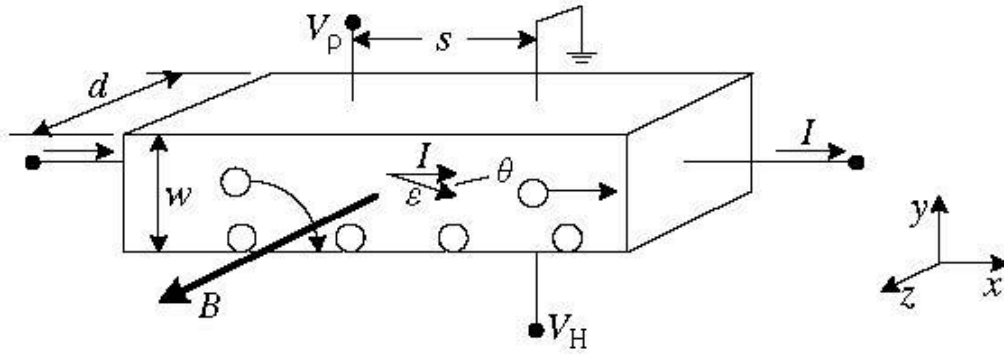


Figura 29. Ilustración esquemática del efecto Hall en una muestra tipo p (Rodríguez, 2015).

#### 4.3.4 Respuesta Fotovoltaica

Con la finalidad de evaluar el potencial del CdTe como capa tipo *p*, se evaluará la respuesta fotovoltaica a la heteroestructura CdS/CdTe realizándose mediciones *J-V* en un simulador solar.

- Simulador solar

Los simuladores solares son instrumentos que reproducen mediante fuentes artificiales (generalmente lámparas de arco de xenón) el espectro de la radiación solar estándar AM1.5G. El espectro de radiación AM1.5G o Air Mass 1.5G es el estándar de iluminación solar ampliamente utilizado en el mundo para poder comparar eficiencias, esta normalizado a una densidad energética de 1 kW/m<sup>2</sup> y

replica condiciones a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente  $48.2^\circ$ , permitiendo trabajar en condiciones de laboratorio controladas, eliminando la dependencia respecto a la fuente natural, que está sometida a numerosas variaciones de tipo astronómico (hora y día del año) y atmosférico (nubosidad, turbiedad, etc.)

La corriente contra el voltaje ( $I$ - $V$ ) cuando el dispositivo es iluminado es característica de un dispositivo fotovoltaico (PV) típicamente medido con respecto a condiciones de referencia estándar, se definen por un espectro, intensidad, temperatura y área. Los factores que influyen en las mediciones  $I$ - $V$  incluyen la tasa de barrido de voltaje y dirección, contacto con la metalización, fuente de luz, temperatura de unión, instrumentación e intensidad (Emery, 1986).

#### - Mediciones $I$ - $V$

Una vez que la intensidad del simulador solar se ha establecido para que coincida con la intensidad estándar y el espectro utilizando una celda de referencia para el dispositivo en particular se pueden iniciar las mediciones de  $I$ - $V$ . Si la tasa de barrido de tensión para el dispositivo PV que se evalúa es demasiado grande, entonces el factor de llenado y la eficiencia pueden ser artificialmente altos. La celda debe ser montada en una placa de temperatura controlada con la temperatura de unión a la temperatura de prueba estándar (25 o 28 °C). (Emery, 1986).

Existen varios parámetros que influyen en las mediciones  $I$ - $V$  como la corriente de circuito corto ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y factor de llenado (FF). La  $J_{sc}$  es la densidad de corriente desarrollada por la celda iluminada y el  $V_{oc}$  se refiere al voltaje desarrollado cuando el circuito externo que conecta a los electrodos se encuentra abierto. El factor de llenado es una medida de la calidad de la celda y siempre es menor a 1, es la tasa de las de  $P_{max}$  por el producto  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . También es muy importante tener en cuenta la resistencia en serie ( $R_s$ ) ya que esta es la suma de todas las resistencias interconectadas de la celda, la  $R_s$  incrementa cuando las celdas no son capaces de emitir fotones y el mayor defecto es que reduce el FF. La resistencia en paralelo ( $R_p$ ) es otro parámetro que influye en la eficiencia de una

celda, es la medida de la corriente que pasa en el área activa de la celda por lo que valores bajos de este parámetro indican pérdidas energéticas ya que significa que buscan un camino alternativo al fabricado para la corriente generada gracias a la fabricación de la celda, no del diseño.

En la Figura 30 se muestra un esquema ideal de una curva corriente vs voltaje en iluminación, se puede observar un recuadro azul que representa el factor de llenado de la celda, así como el punto máximo de corriente por lo que ese punto tiene que ser lo más esquinado y rectangular posible para obtener la mejor eficiencia.

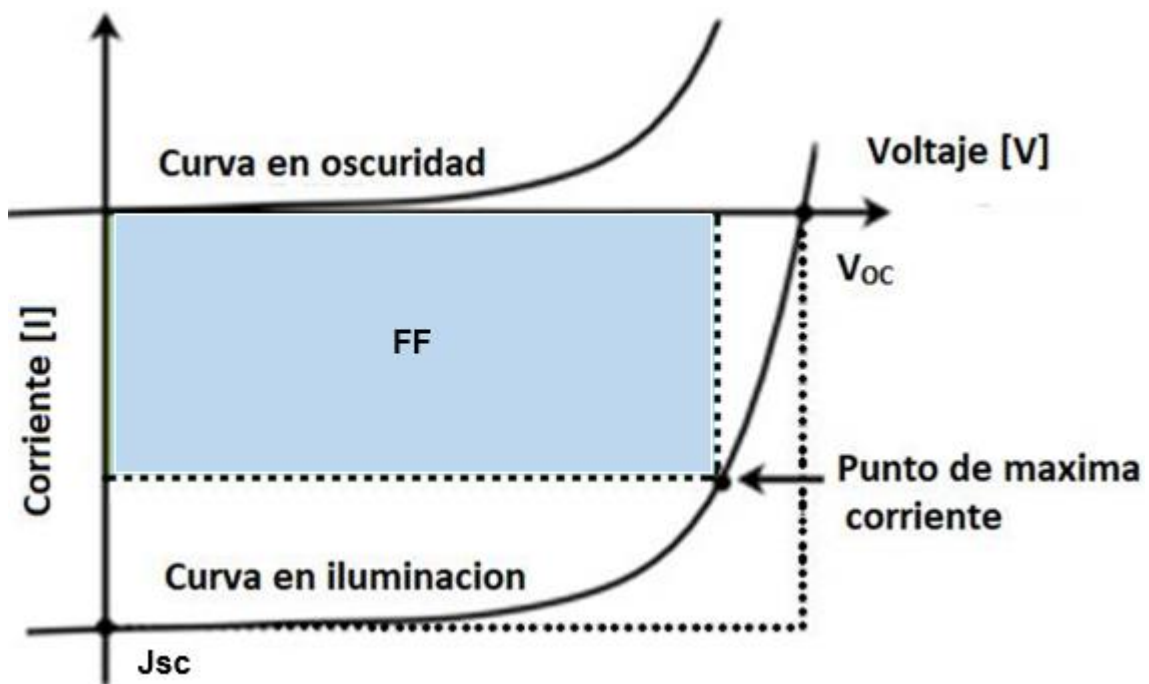


Figura 30. Esquema de una medición ideal de I-V.

La eficiencia de conversión ( $\eta$ ) se calcula a partir del valor máximo medido de PV ( $P_{max}$ ), área del dispositivo ( $A$ ) y total de irradiancia ( $E_{tot}$ ):

$$\eta = \frac{P_{max}}{E_{tot}A} 100$$

Cuando sea posible la resistencia entre los contactos de voltaje y corriente debe medirse al hacer contacto con el dispositivo para que el contacto con el dispositivo

pueda ser obtenido con una mínima cantidad de fuerza. La resistencia entre los contactos de voltaje y corriente deben ser menores que  $5 \Omega$  (Emery, 1986).

## **5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo se presentan los resultados correspondientes a la caracterización de las películas realizadas en este trabajo. Primeramente, se exhiben los resultados de las películas delgadas de CdS por *CBD*, la caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman, después la caracterización óptica mediante mediciones de espectroscopia UV-Vis y, por último, la caracterización eléctrica mediante Efecto Hall. En cuanto a las películas de CdTe depositadas por ablación láser (*PLD*), se aprecian primero los resultados de espectroscopia Raman, seguidos de las imágenes *SEM* y las mediciones por espectroscopia UV-Vis. Por último, se exponen las mediciones I-V de las heteroestructuras realizadas en esta tesis.

### **5.1 Caracterizaciones de las películas de CdS sobre sustrato de FTO ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )**

Se realizaron las películas delgadas de CdS por el método de baño químico a una temperatura y tiempo constante de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  y 1 hora, respectivamente. Con el fin de evaluar la influencia de la fuente de azufre, en este caso la tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ), se depositó utilizando dos concentraciones, una a 0.1 M y la otra a 0.075 M. Las concentraciones nominales de los demás reactivos con los que se trabajaron fueron de 0.025 M para el  $\text{CdCl}_2$ , 0.125 M para el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado (28 %-30 %).

#### **5.1.1 Caracterización estructural**

A continuación, se presentan las caracterizaciones estructurales correspondientes a las películas delgadas de CdS realizadas a las concentraciones 0.075 M y 0.1 M de tiourea sobre sustratos de FTO.

Los picos de la Figura 31 fueron indexados del documento de difracción de polvos (Powder Diffraction File) número 65-3414 y el PDF#65-2887 para la fase hexagonal y para la fase cúbica, respectivamente.

Se realizó un análisis por Difracción de Rayos X (DRX) en el rango de ángulo de difracción de 20-80°. En la Figura 30, se presenta el difractograma de rayos X de las películas de CdS sobre FTO. Se pueden apreciar seis picos de difracción en 26.42°, 33.53°, 37.69°, 51.42°, 54.38°, 61.61° y 65.46°, por lo que el material es policristalino. Los picos de difracción localizados en 33.53°, 61.61° y 65.46° corresponden al sustrato de FTO (Rodríguez y col, 2020). Mientras que los picos de difracción en 26.33° y 51.42° corresponden a los planos (0 0 2)H y (1 1 2)H, respectivamente. La fase hexagonal del CdS es más predominante que la cúbica en la capa ventana debido a su gran estabilidad y a que tiene un valor mayor de ancho de banda prohibido (Doroody y col, 2021). Sin embargo, hay una mezcla de fases entre los planos (1 1 1)C-(0 0 2)H y (3 1 1)C-(1 1 2)H, teniendo en cuenta que la fase hexagonal predomina. El pico localizado en 26.42° es el más intenso, corresponde a la fase hexagonal del CdS (Estructura wurtzita) y tiene una orientación preferencial a lo largo del plano (0 0 2), lo que concuerda con los resultados reportados en la literatura (Doroody y col., 2021). La difracción en 51.42° pertenece al plano (1 1 2) de la estructura hexagonal.

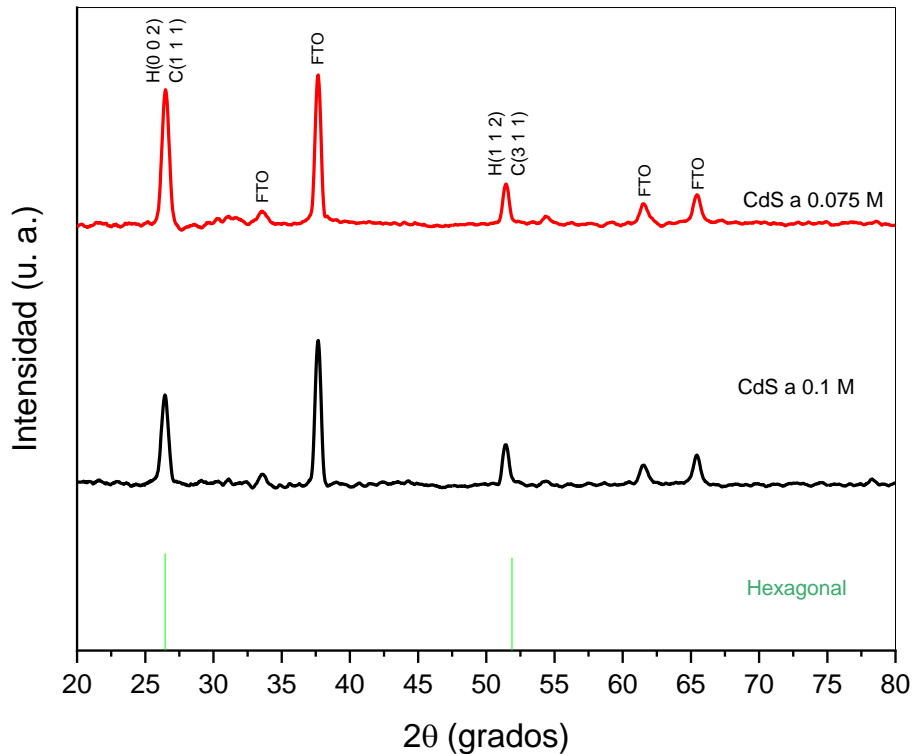


Figura 31. Difractograma de rayos X para las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.

El tamaño de cristalito se calculó a partir de los difractogramas de Rayos X utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

Donde D es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda que se usó en el difractómetro de Rayos X (1.5406 Å), B es la función FWHM (Full Width at Half Maximum) el ancho máximo a la altura media de cada difracción y  $\theta_B$  es el ángulo de difracción de Bragg. El tamaño de cristal de ambas películas de CdS se puede resumir en el Cuadro 3.

La densidad de dislocaciones es el número de dislocaciones en una unidad de volumen de un material cristalino y fue calculada a partir de la relación de Williamson-Smallman:

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (2)$$

Donde D es el tamaño de cristalito obtenido de la ecuación de Debye-Scherrer y n es una constante (1).

Cuadro 3. Tamaño de grano, Densidad de dislocaciones y micro deformación de las películas de CdS

	<b>D (nm)</b>	<b><math>\delta</math> (<math>\times 10^{11}</math>)</b>	<b><math>\epsilon</math> (<math>\times 10^{-3}</math>)</b>
<b>0.1 M</b>	19.796	2.345	6.008
<b>0.075 M</b>	19.294	2.400	6.033

El tamaño de grano promedio de ambas muestras fue de alrededor de los 19.5 nm, este concuerda con el D~20 nm reportado a velocidades altas de incorporación de la tiourea. Se ha reportado que al agregar la tiourea a bajas y altas velocidades (20ml en 10 min y 20 ml en 60 min, respectivamente) el tamaño de grano es menor a 20

nm ya que al incorporarla rápida o lentamente se evita la coalescencia de los agregados de CdS gracias a que no se lleva a cabo el crecimiento de los cristalitos, al agregar la tiourea a velocidades medias (20ml en 30 min.) ocurre el comportamiento opuesto y se obtienen películas de tamaño de grano de alrededor a los 35 nm (Moreno y col, 2019).

Para calcular las constantes de red según los índices de Miller, se aplicó la ley de Bragg a los resultados arrojados por el difractograma de la Figura 29. Las ecuaciones utilizadas para calcular los parámetros de red fueron las siguientes:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

La distancia interplanar se calculó a partir de la ecuación 1, donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada en la difracción de rayos X ( $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el plano (h k l). (Doroody y col, 2021)

Para calcular las constantes de red se aplicó la ley de Vegard en una estructura cúbica, aquí se utilizaron los planos de la estructura cúbica en principio para calcular los parámetros de red de la misma celda unitaria, la cual se representa en la ecuación 4: (Doroody y col, 2021).

$$a_{cubic} = \sqrt{d_{hkl}(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (4)$$

Donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar a determinado plano (h k l), las letras (h k l) son los índices de Miller, según el ángulo de Bragg del difractograma de la Figura 29, proporcionados por la carta cristalográfica PDF#65-2887. Subsecuentemente, las constantes de red interior y exterior,  $a_{hex}$  y  $c_{hex}$  de la celda unitaria hexagonal se estimaron con las relaciones siguientes: (Doroody y col, 2021).

$$a_{hex} = \sqrt{0.5}(a_{cubic}) \quad (5)$$

$$c_{hex} = \sqrt{\left(\frac{4}{3}\right)}(a_{cubic}) \quad (6)$$

En el Cuadro 4 se pueden observar los valores de la distancia interplanar tanto teóricos (de la carta cristalográfica PDF#65-3414 y PDF#65-2887) como los

obtenidos experimentalmente para los planos (0 0 2)H-(1 1 1)C y (1 1 2)H-(3 1 1)C para ambas concentraciones de tiourea y en ambos se da una compatibilidad arriba de 95 %. En este cuadro también se observan las constantes de red  $a$  y  $c$ , de ambos picos de difracción, tanto para la fase cúbica como la hexagonal; estos valores son muy cercanos a los reportados en las cartas cristalográficas y concuerdan con lo reportado en la literatura (Doroody y col., 2021)

Cuadro 4. Parámetros de Red de las películas de CdS

<b>Muestra</b>	<b><math>\Theta</math> (grados)</b>	<b><math>a</math> cúbica (Å)</b>	<b><math>a</math> hex (Å)</b>	<b><math>c</math> hex (Å)</b>
<b>0.075 M</b>	13.165	5.858	4.142	6.764
<b>0.1 M</b>	13.185	5.849	4.136	6.754
<b>0.075 M</b>	25.711	5.890	4.165	6.802
<b>0.1 M</b>	25.711	5.890	4.165	6.802
<b>PDF Cúbico</b>	-	5.832	-	-
<b>PDF Hexagonal</b>	-	-	4.132	6.734

Ahora se presentará el análisis de las propiedades estructurales de las películas de CdS utilizando la técnica de espectroscopia Raman. En la Figura 32 se pueden observar dos modos en ambas concentraciones de tiourea, uno en  $296.08\text{ cm}^{-1}$  y el otro en  $593.43\text{ cm}^{-1}$ , el primero modo que se observa es el más intenso y se relaciona al modo longitudinal (1LO), mientras que el segundo modo se asocia a la primera réplica armónica del modo longitudinal (2LO), la cual tiene una intensidad disminuida. (Isik y col, 2019). Estos resultados son muy parecidos a los reportados en la literatura en donde el 1LO que reportan está a  $302\text{ cm}^{-1}$  mientras que su réplica armónica se encuentra en  $603\text{ cm}^{-1}$  (Isik y col, 2019). Lo anterior nos permite corroborar junto con la caracterización por DRX que se obtuvieron películas policristalinas de CdS mediante la técnica de baño químico.



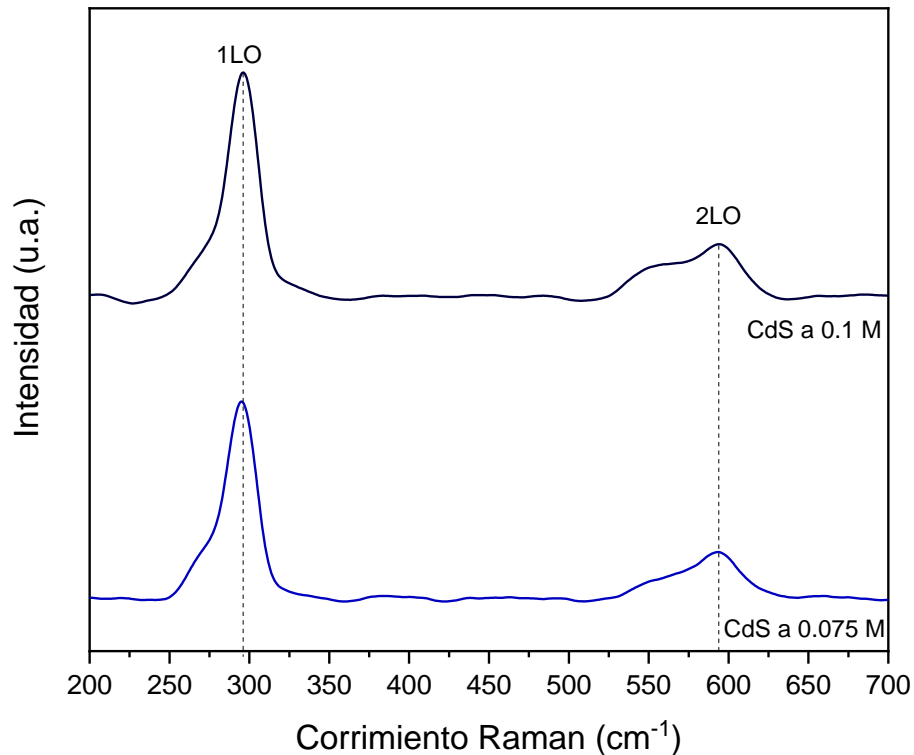


Figura 32. Espectro Raman de las películas de CdS en FTO a diferentes concentraciones de tiourea.

### 5.1.2 Caracterización Óptica

Con esta caracterización se determinó el porcentaje de transmitancia de las películas delgadas de CdS en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm), esta caracterización es de interés ya que el CdS cumple la función de capa ventana por lo que se requieren porcentajes de transmitancia superiores a 80 %. En la Figura 33, se visualiza que los bordes de absorción de este par de muestras se encuentran entre los 529 nm y 584 nm, muy parecido a lo reportado en la literatura (Isik y col, 2019). También se puede apreciar que conforme se incrementa la concentración de tiourea, el porcentaje de transmitancia es mayor. De igual manera, no hay mucha variación en el porcentaje de transmitancia dado a que los espesores de las películas son muy similares.

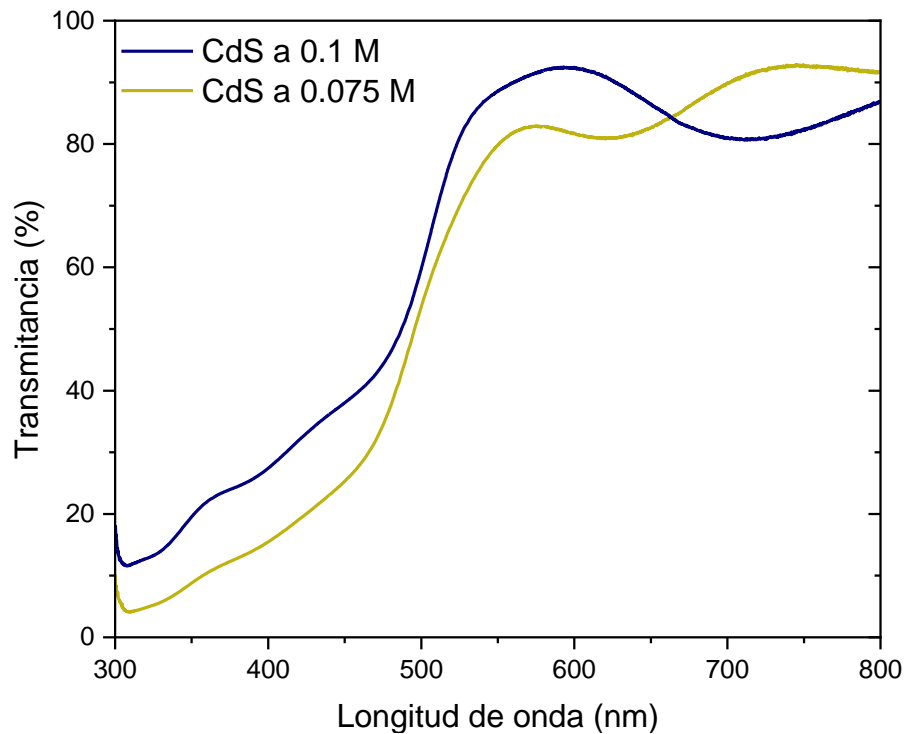


Figura 33. Porcentaje de transmitancia de las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.

El coeficiente de absorción se calculó a partir de la relación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

Donde T es transmitancia y d es el espesor de las películas (77.6 nm y 73.4 nm para las muestras a 0.1 M y 0.075 M, respectivamente). El coeficiente de absorción se utilizó para determinar el ancho de banda directo ( $E_g$ ) de la capa de CdS usando la relación:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

Donde  $h\nu$  es la energía fotónica. El  $E_g$  se determinó extrapolando la pendiente de la Figura 34 (Isik y col., 2019).

Con base a los espectros anteriores, se estimó el valor de ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) para las dos muestras graficando la relación de Tauc:  $(\alpha h\nu)^2$  contra  $h\nu$ , se puede

observar que ambos valores de  $E_g$  que están muy cercanos al 2.45 eV, el cual coincide con lo reportado en otros trabajos para películas de CdS (Nieto y col., 2020).

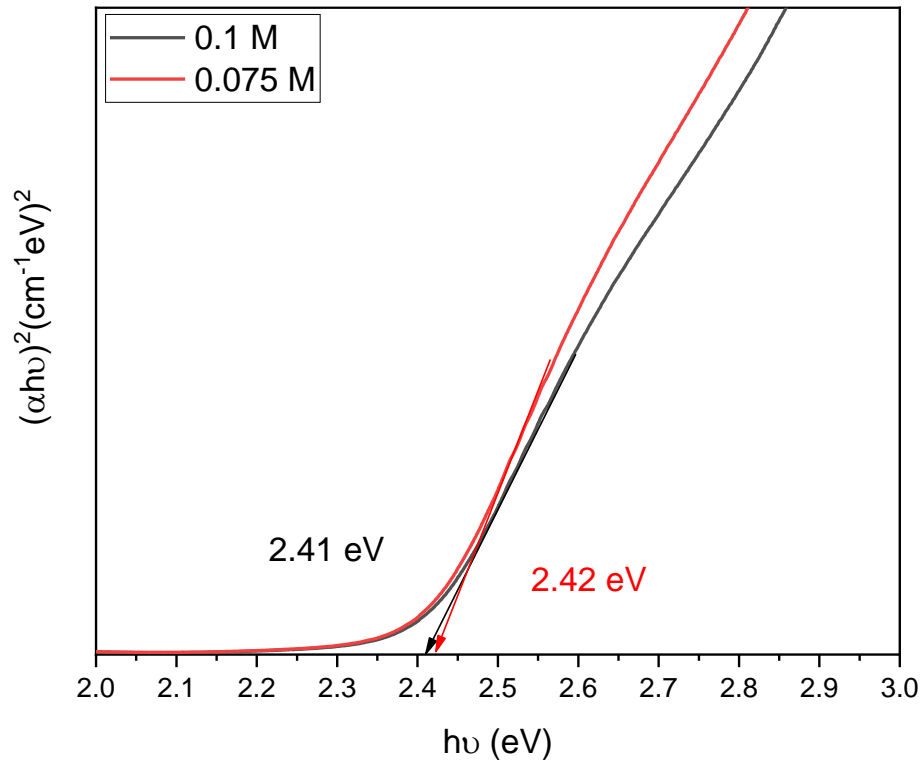


Figura 34. Estimación del ancho de banda de las películas de CdS en FTO a distintas concentraciones de Tiourea.

### 5.1.3 Caracterización eléctrica

En el Cuadro 5 se encuentran las caracterizaciones eléctricas de las películas de CdS a distintas concentraciones de tiourea, la concentración de portadores es el número de portadores libres que se encuentran en un semiconductor y para semiconductores tipo n, estos portadores libres son el número de electrones en equilibrio térmico (Doroody y col, 2021). La movilidad se refiere a la velocidad de los electrones dentro de un material semiconductor cuando se les aplica un campo eléctrico. La cantidad de defectos, impurezas y la concentración de portadores afectó a la movilidad de la película de 0.075 M, ya que disminuyó en comparación con la de 0.1 M. Los fenómenos de dispersión son un aspecto importante cuando se habla de la resistividad. Entre mejor sea la cristalinidad, y menor la densidad de dislocaciones

de una película, se obtendrá una estructura de grano más uniforme, así como una superficie y distribución iónica uniforme; y así, se reducirían los fenómenos de dispersión que afectan al CdS.

Esta caracterización ayuda a determinar si la película delgada fabricada es un semiconductor tipo n o tipo p, en este caso el signo negativo en los resultados de la concentración de portadores indica que se trata de un semiconductor tipo n.

Se obtuvo mayor movilidad en las películas de CdS a 0.1 M que en las de 0.075 M debido a que tienen menor resistividad; ya que, según lo reportado en la literatura, a mayor resistividad eléctrica menor movilidad y concentración de portadores, además la densidad de dislocaciones es menor en la película de 0.1 M. Los valores de movilidad de portadores son similares ( $1.636 \times 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) o incluso, en el caso de la muestra a 0.1 M, mucho mayores a los reportados, por lo tanto, tienen menos defectos. No hay mucha diferencia con los valores de concentración de portadores de las dos muestras, sin embargo, son de un orden menor a lo reportado (Kariper y col., 2011).

Cuadro 5. Características eléctricas de las películas delgadas de CdS depositadas en sustratos de FTO mediante la técnica de baño químico.

<b>CdS</b>	<b>Concentración de portadores (cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Movilidad (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	<b>Resistencia de cuadro (Ω/sq)</b>	<b>Resistividad (kΩcm)</b>	<b>Conductividad (1/Ωcm)</b>
<b>0.1 M</b>	-1.10262E+12	400.54	2.33E+09	18.18	5.68E-05
<b>0.075 M</b>	-1.24E+12	169.38	2.64E+09	128.28	3.68E-05

## 5.2 Caracterizaciones de las películas de CdTe depositada sobre el sustrato CdS/FTO.

### 5.2.1 Caracterización estructural

A continuación, se muestra el análisis estructural utilizando mediciones de espectroscopia Raman. La Figura 35 presenta el espectro Raman correspondiente a

las muestras de CdTe depositado a diferentes temperaturas (100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C) sobre una película de CdS a 0.075 M.

En el espectro Raman de la Figura 35 se puede observar el modo óptico longitudinal (LO) característico del CdTe en todos los espectros a una frecuencia 164.58  $\text{cm}^{-1}$  y el modo de segundo orden (2LO) en 331.18  $\text{cm}^{-1}$  (de Moure y col., 2014). El modo de segundo orden aparece a 300 °C y 400 °C lo que indica que a esas temperaturas la película tiene mayor cristalinidad. También en ambas temperaturas los modos vibracionales de fonones de la estructura hexagonal del Telurio  $A_1$  y  $E_1$ , en 121.94  $\text{cm}^{-1}$  y 141.22  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (de Moure y col., 2014), disminuyen en intensidad y el modo óptico longitudinal (LO) del CdTe aumenta significativamente en los espectros a 300 °C y 400 °C, en comparación con las muestras realizadas a 100 °C y 200 °C, lo que indica que a 100 °C y 200 °C la películas crecieron con Te en exceso y conforme aumenta la temperatura el CdTe predomina e incluso aumenta la cristalinidad, debido al aumento en la intensidad del modo vibracional 1LO y la aparición del 2LO.

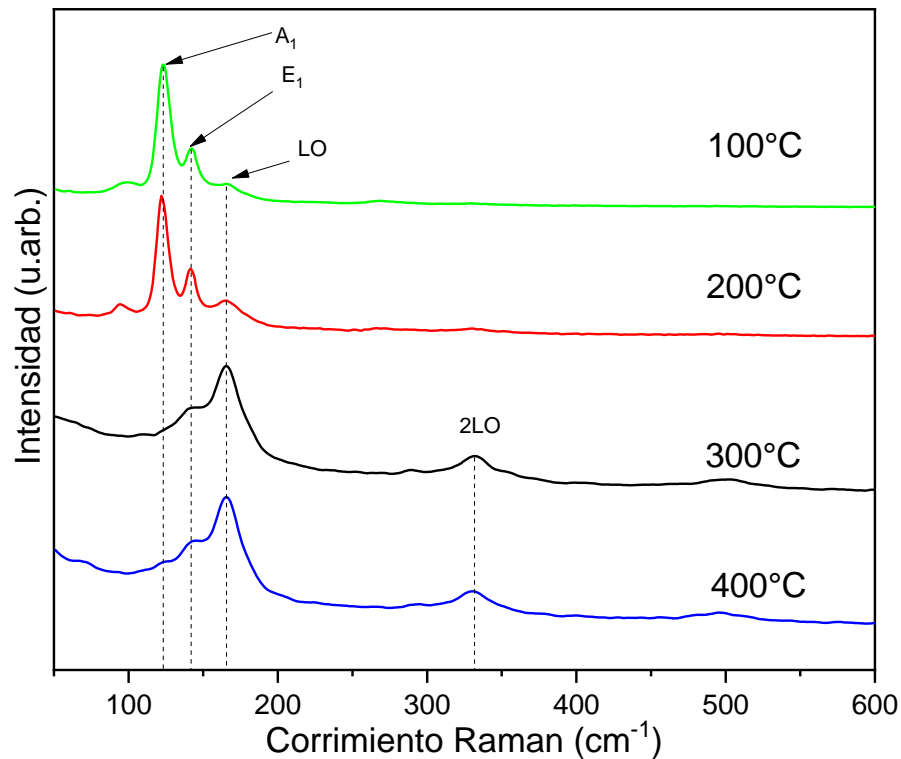
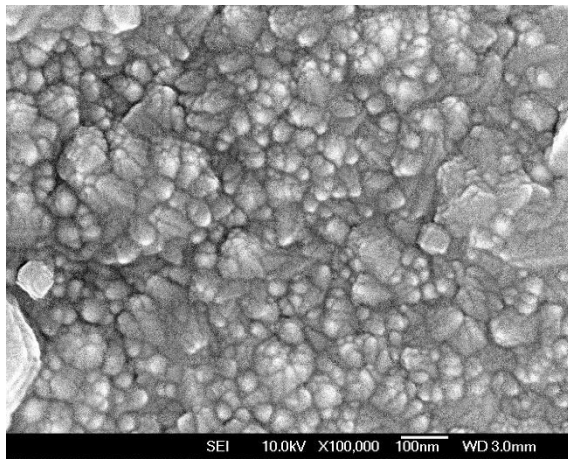


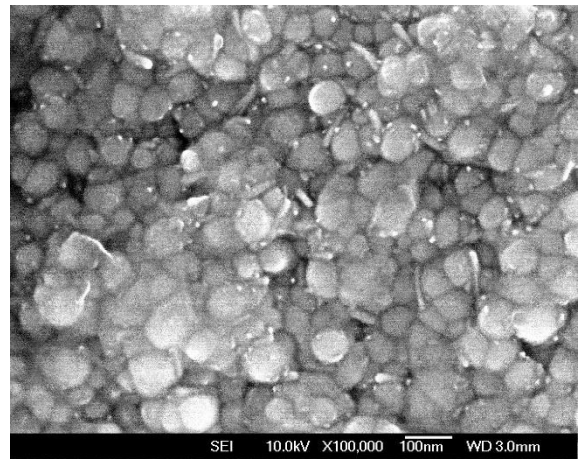
Figura 35. Espectro Raman de las películas de CdTe depositadas a distintas temperaturas en un sustrato de CdS a 0.075 M de tiourea.

En el siguiente apartado se presentarán las imágenes de microscopía electrónica de barrido (*SEM*) de las películas de CdTe antes y después del tratamiento de activación propuesto en este trabajo.

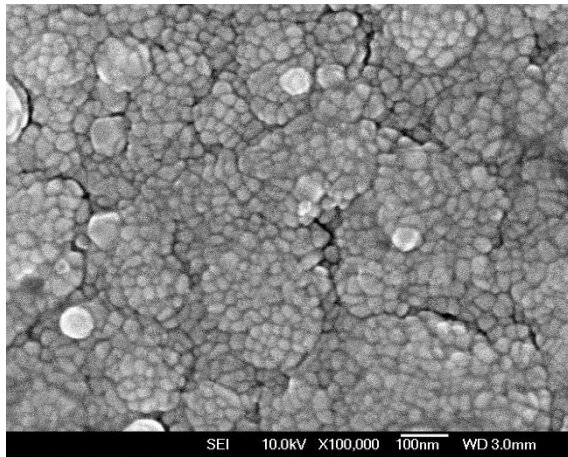
En cuanto a la Figura 36, se observan las imágenes *SEM* de las películas delgadas de CdTe depositadas a diferentes temperaturas (100 °C, 200 °C y 300 °C) en donde las de lado izquierdo no han sido sometidas al tratamiento de activación (A/TA) y las del lado derecho ya fueron sometidas a este (D/TA). En la imagen donde el depósito de CdTe se hizo a 300 °C, se observa un tamaño de grano mayor al de las muestras depositadas a 100 °C y 200 °C y el procesamiento de la imagen así lo confirma, teniendo un tamaño de grano promedio de 127.21 nm, por lo que el tratamiento de activación fue más efectivo en la de 300 °C. Visualmente la diferencia entre el tamaño de grano de las muestras sin y con tratamiento, es clara, sin embargo, desde que el CdTe es depositado a 300 °C ya muestra un tamaño de grano mayor a las de 100 °C y 200 °C, por lo que esto también ayudó a que fuera la muestra con mejores eficiencias.



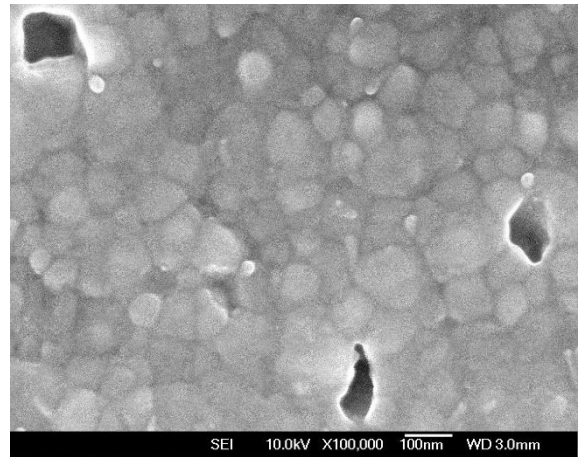
**CdTe-100 A/TA**



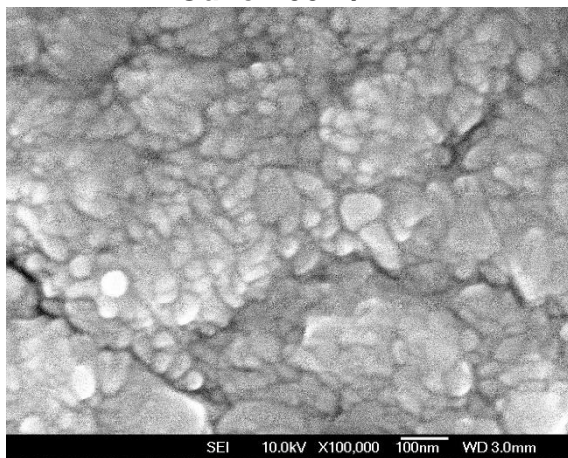
**CdTe-100 D/TA**



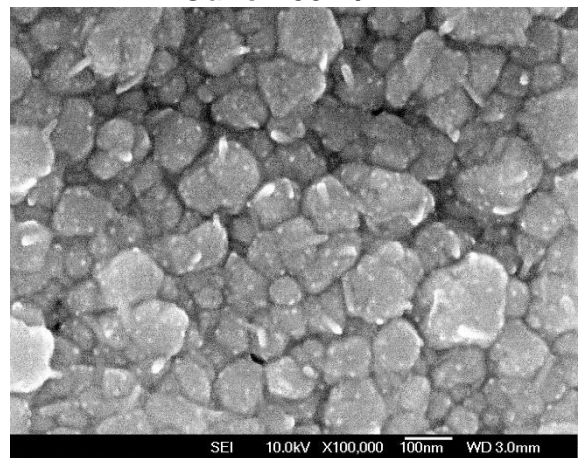
**CdTe-200 A/TA**



**CdTe-200 D/TA**



**CdTe-300 A/TA**



**CdTe-300 D/TA**

Figura 36. Imágenes SEM de CdTe a 100 °C, 200 °C y 300 °C (de arriba hacia abajo) antes y después de haber sido sometidas a un tratamiento de activación (izquierda y derecha, respectivamente).

El Cuadro 6 es un resumen de las imágenes *SEM* procesadas con el software ImageJ para hacer una estimación del tamaño de grano, así como la distribución de este presentada en los histogramas de la Figura 37 se observa que claramente hay un incremento en el tamaño de grano conforme se aumenta la temperatura en las muestras activadas, sin embargo, en las que no han sido tratadas no existe esta tendencia. La muestra depositada a 300 °C (Figuras 36) es la que presenta un tamaño de grano mayor a las demás, antes y después de haber sido sometida a un tratamiento de activación.

Cuadro 6. Tamaño de grano promedio del CdTe antes y después de haber sido sometido al tratamiento de activación.

<b>Sin tratamiento de activación</b>		<b>Con tratamiento de activación</b>	
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tamaño de grano promedio (nm)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tamaño de grano promedio (nm)</b>
100	55.72	100	86.69
200	37.96	200	116.01
300	63.02	300	127.21

En la Figura 37, se presentan los histogramas de distribución del tamaño de grano en las que en las muestras sin tratamiento de activación a 100 °C, 200 °C y 300 °C existe una mayor cantidad de granos en el intervalo de los 40-60 nm, 35-40 nm y 60-80 nm, respectivamente, lo que concuerda con el tamaño de grano promedio de estas muestras. En las películas a las que si se les realizó el tratamiento de activación los histogramas de distribución de las muestras a 100 °C, 200 °C y 300 °C presentaron una mayor cantidad de granos en los intervalos de 90-100 nm, 100-110 nm y 120-140 nm, respectivamente.



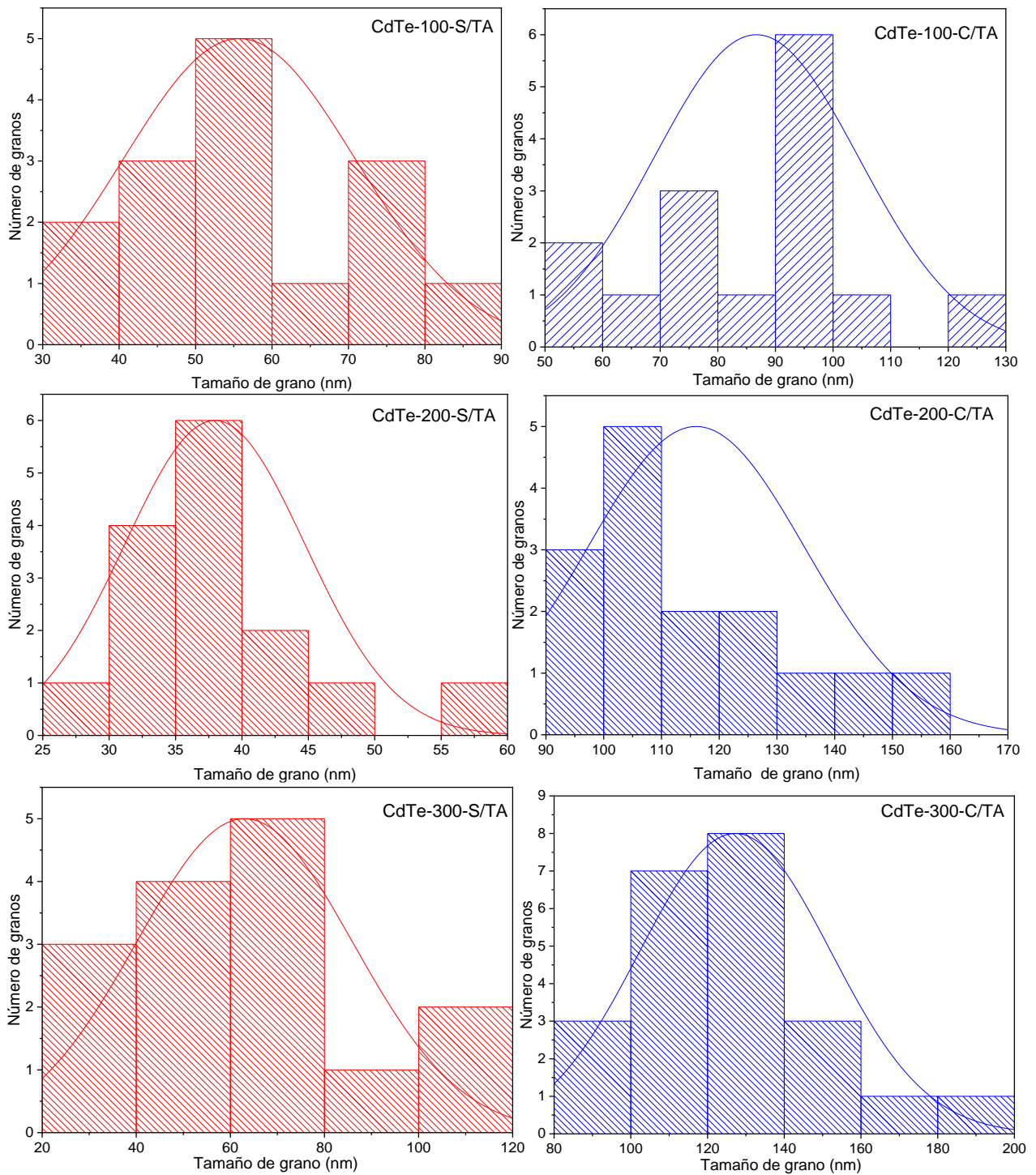


Figura 37. Histogramas de distribución del tamaño de grano de las imágenes SEM, sin tratamiento de activación (izquierda) y con tratamiento de activación (derecha).

En este caso al observar estas imágenes con 100k aumentos no se puede demostrar tan bien el efecto splashing, descrito en la literatura (de Moure y col., 2014). Este efecto es común que se dé por la técnica de depósito de ablación láser y es muy difícil, sino es que imposible, erradicarlo. A pesar de que exista este efecto, se reporta que alrededor de los 200 °C y 300 °C de temperatura de depósito desaparece, sin embargo, afecta a las temperaturas menores (de Moure y col., 2014).

En la Figura 38 se observan agregados de CdTe/Te en la superficie de los granos normales, esta coalescencia es el indeseable efecto splashing. Una posible manera de eliminar este efecto es mediante el tratamiento de activación, que ayudaría a formar una superficie más uniforme. Esto debido a que el exceso de Cd del CdCl<sub>2</sub> reaccionaría con el exceso de Te de la película; e incluso con el Te de los agregados para formar CdTe, seguida de una recristalización que disolvería los agregados para formar nuevos, y más uniformes (Dharmadasa y col., 2017)

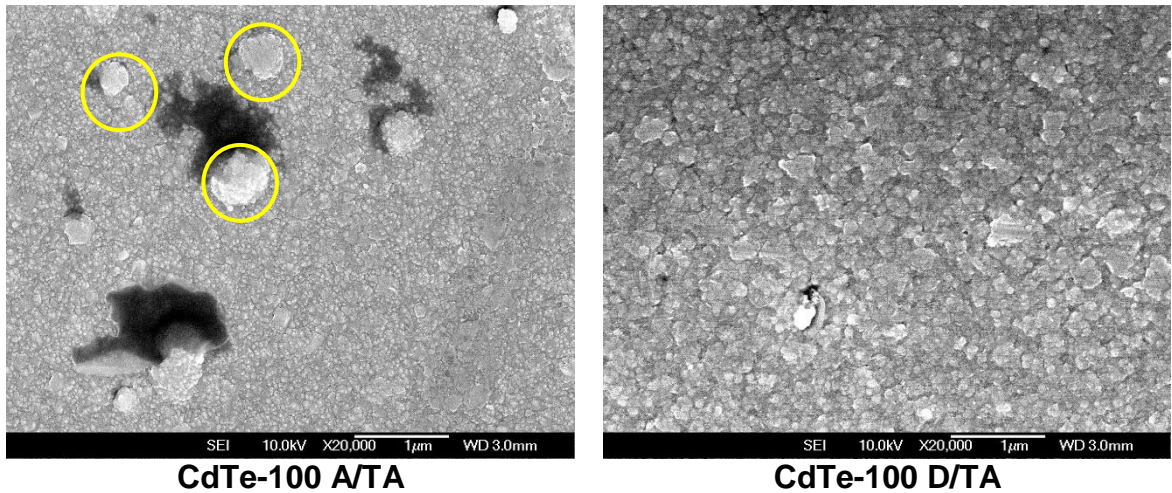


Figura 38. Imágenes SEM de CdTe a 100 °C con “splashing” (izquierda) y sin “splashing” (derecha).

### 5.2.2 Caracterización óptica.

A continuación, se presenta el espectro de absorción de las películas de CdTe depositadas por ablación láser a distintas temperaturas de depósito, en la gráfica se observa que el borde de absorción se encuentra entre los 800 y 900 nm lo que corresponde a un ancho de banda bien definido (Pengchen y col., 2012).

En la Figura 39 se observa que la absorbancia predomina en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm), es decir, que prácticamente la transmitancia en esa región es cero, como se ha reportado en la literatura (de Moure y col., 2014)

La muestra a 200 °C presenta mucho menor absorbancia que las de 100 °C, 300 °C y 400 °C, esto podría deberse al espesor de dicha película el cual está muy por debajo del resto.

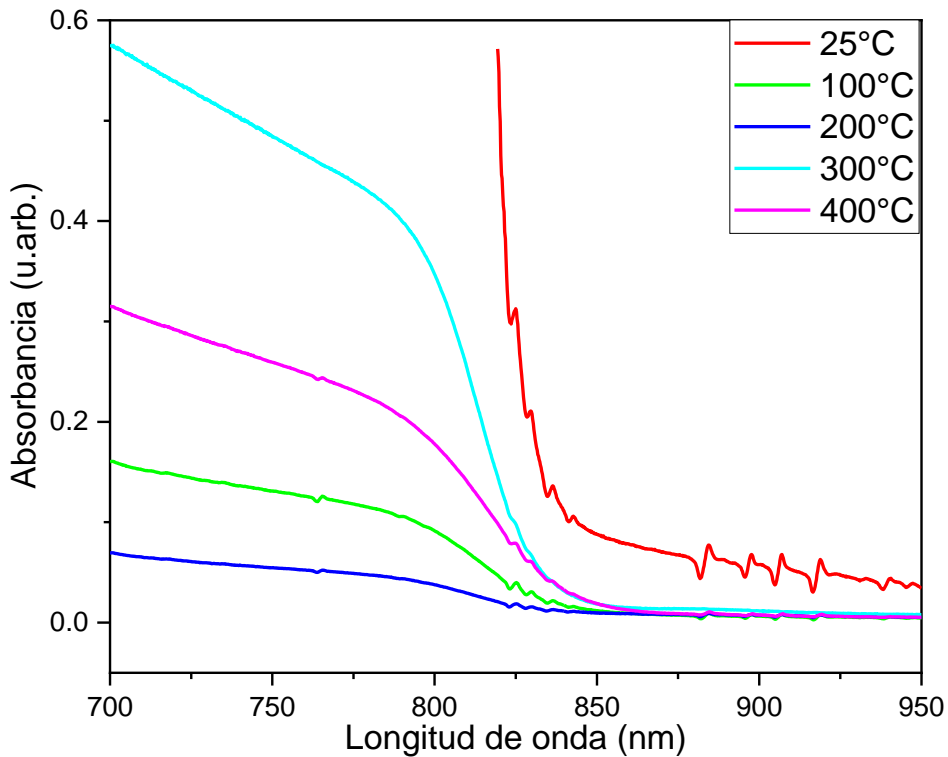


Figura 39. Espectro de absorción de las películas de CdTe a distintas temperaturas de depósito.

Para calcular el ancho de banda del CdTe se utilizó la fórmula de ancho de banda directo de Tauc, ya descrita en el apartado de las propiedades ópticas del CdS (ecuación 8), así como el cálculo del coeficiente de absorción descrito en la ecuación 7, también descrito en la misma sección.

Existe cierta correlación entre el ancho de banda y la estructura cristalina de la película, por lo tanto, debido a que la temperatura de depósito cambia, así lo hace

también la estructura cristalina y por ende el ancho de banda. En la Figura 40 se pueden observar los distintos valores de  $E_g$ , los cuales no siguen tendencia alguna, sin embargo, son muy parecidos y los 5 valores se encuentran en el intervalo de los 1.48-1.50 eV, muy similares a los reportados (Ghosh y col., 2012). Según la literatura los  $E_g$  del CdTe que son mayores corresponden a una fase cúbica predominante, por lo que se sugiere que en las películas a 300 °C y a 400 °C la fase predominante es esa, y en las otras la hexagonal (de Moure y col., 2014).

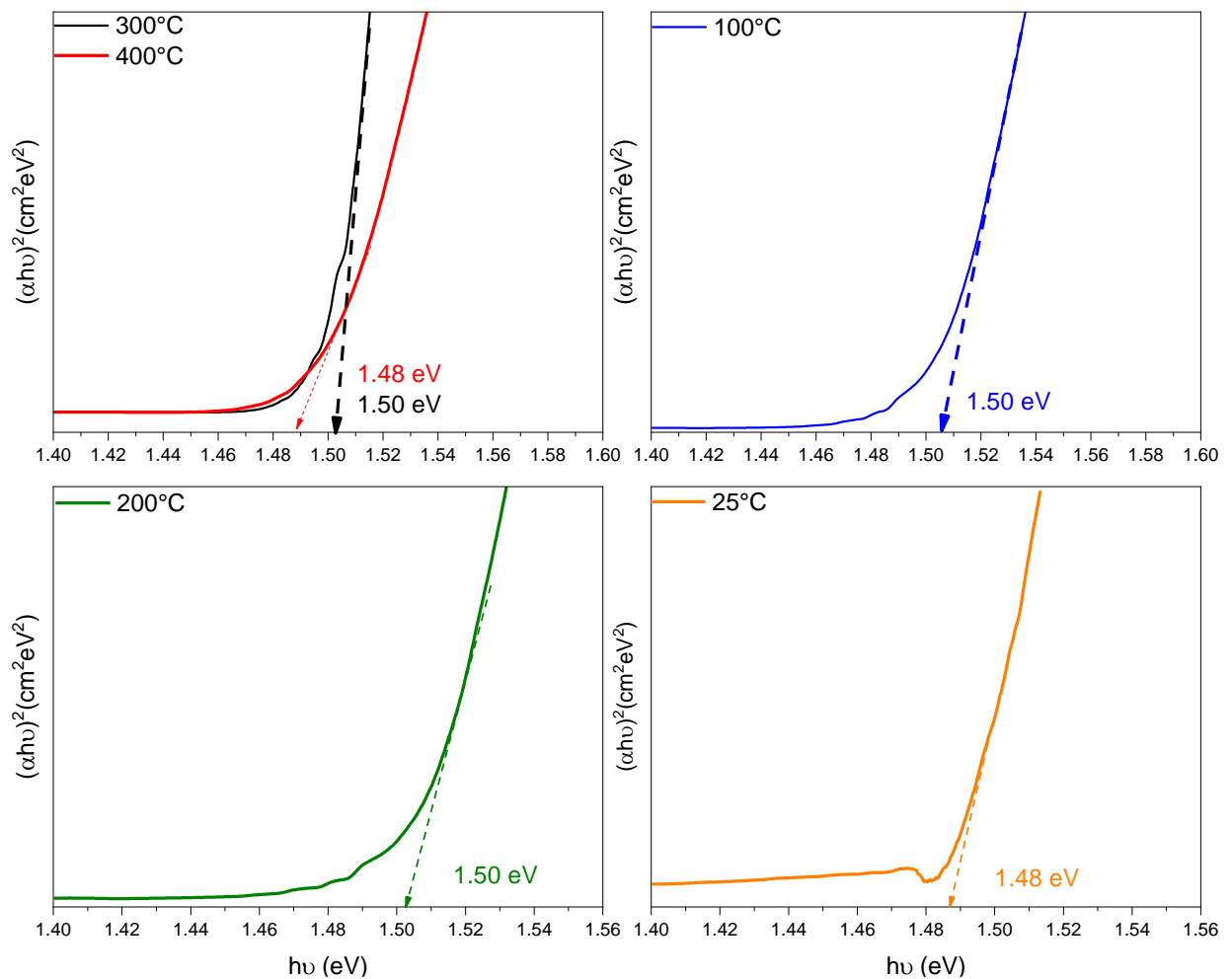


Figura 40. Determinación del ancho de banda de las películas de CdTe a distintas temperaturas de depósito.

En el Cuadro 7 se presentan los valores de los espesores de las películas delgadas de CdTe depositadas a distintas temperaturas por la técnica de ablación láser (*PLD*) medidas por perfilometría. Todos los valores son muy similares, sin embargo, el valor de la muestra a 200 °C está debajo de las demás por más de 0.5  $\mu\text{m}$ .

Cuadro 7. Espesores de las películas de CdTe depositadas por *PLD* a diferentes temperaturas de sustrato.

Muestras	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
25 °C	1.727
100 °C	1.853
200 °C	1.055
300 °C	1.669
400 °C	1.828

### 5.3 Mediciones J-V.

Las condiciones que se usaron para esta medición fueron las siguientes:

- Distancia Lámpara-sustrato de 15 cm.
- Intensidad de 100  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .
- Temperatura ambiente (25 °C).

En la Figura 41 y en el Cuadro 8 se muestran las características medidas de J-V de las muestras de CdS a 0.1 M de tiourea, en ellas se observa que la relación entre densidad de corriente y voltaje donde las muestras a 100 °C y 300 °C son las que presenten valores más altos, sin embargo, a pesar de que la muestra a 300 °C presente mayor resistividad que la muestra depositada a 100 °C como esta presenta un mayor factor de llenado (34.33 %) que la de 100 °C (17.84 %) se le puede atribuir la mejor eficiencia por ello. Las muestras crecidas a 25 °C, 200 °C y 400 °C presentan mayores valores de resistividad a pesar de que su factor de llenado sea mayor que la de 100 °C en el caso de 25 °C y 400 °C.

La muestra a 200 °C presenta valores atípicos en sus parámetros fotovoltaicos posiblemente porque el espesor de la película de CdTe es mucho más bajo que el de las demás películas, el espesor es un factor muy importante para determinar la eficiencia de una celda (Potlog y col., 2003)

El voltaje en la muestra de 300 °C es significativamente mayor que las demás, este también es un parámetro de gran importancia para mejorar la eficiencia de una celda fotovoltaica.

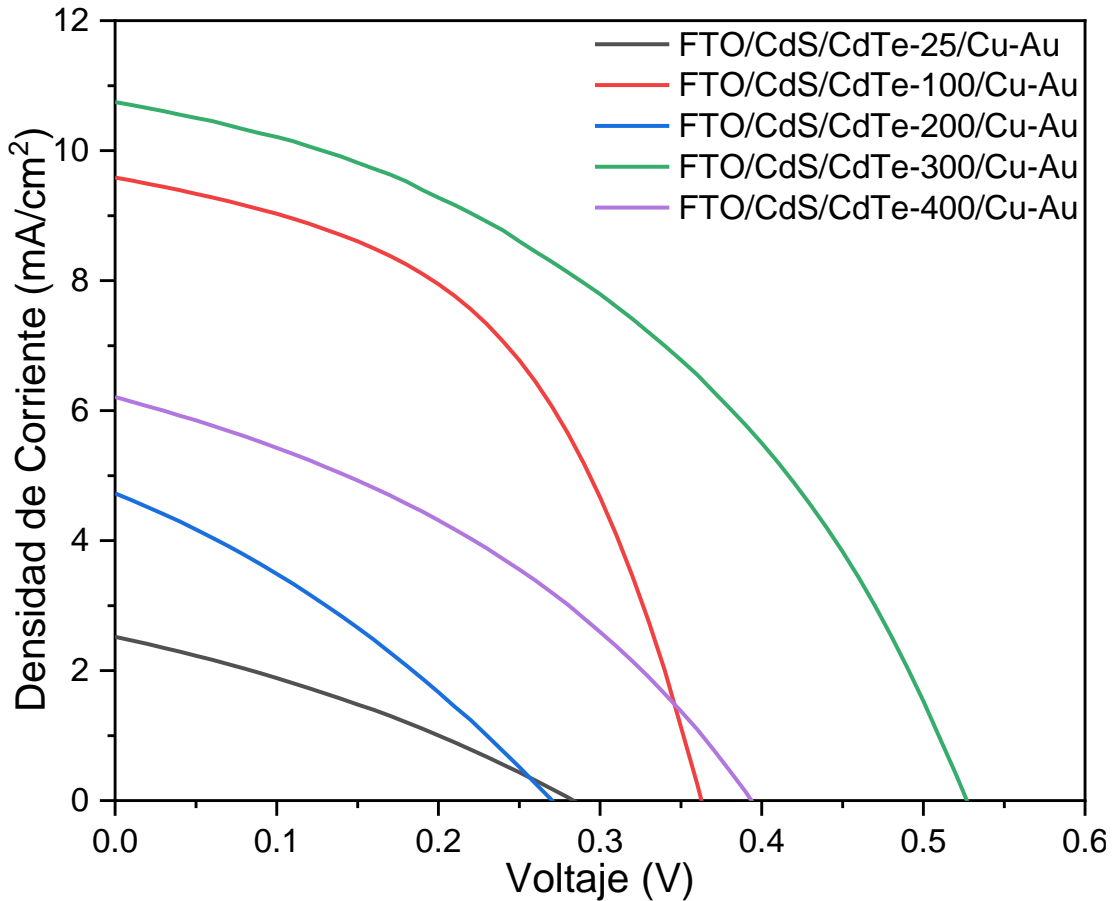


Figura 41. Gráfica J-V de heteroestructuras de CdS a 0.1 M de tiourea y CdTe a diferentes temperaturas de depósito.

En el Cuadro 8 se presentan las propiedades fotovoltaicas de las muestras crecidas con una concentración de tiourea de 0.1 M. La mejor temperatura de crecimiento de CdTe encontrada, en cuanto a respuesta fotovoltaica fue la de 300 °C con un

porcentaje de eficiencia de 2.38 %, un factor de llenado de 34.33 %, resistencias tanto en serie como en paralelo de 425.26  $\Omega \text{ cm}^2$  y 678.57  $\Omega \text{ cm}^2$ , respectivamente. Esta celda fue la que presentó mejores propiedades fotovoltaicas en toda la experimentación realizada.

La mejor eficiencia se obtuvo en la muestra a 300 °C porque tuvo los valores de voltaje en circuito abierto, densidad de corriente y de factor de llenado más altos, en cuanto a resistividad presentó valores aceptables (los 2dos. Mejores). Normalmente existen muchos factores para determinar la influencia de los parámetros fotovoltaicos como la densidad de portadores, resistividad, espesor de las películas, tamaño de grano y de cristal, fase de mayor predominancia, movilidad de portadores, etc.

Cuadro 8. Resultados de las mediciones J-V de las heteroestructuras CdS/CdTe con concentración de 0.1 M de tiourea.

### Tiourea a 0.1 M

Temperatura	$\eta$ (%)	Voc (V)	Jsc ( $\text{mA/cm}^2$ )	Factor de llenado (%)	RS ( $\Omega\text{cm}^2$ )	RP ( $\Omega\text{cm}^2$ )
25 °C	0.2235	0.28	2.66	30.13	1709.2	1144.6
100 °C	1.6963	0.36	9.62	17.84	263.7	169.9
200 °C	0.3391	0.32	4.74	11.63	1031.3	460.5
300 °C	2.3798	0.52	10.76	34.33	425.2	678.5
400 °C	0.8928	0.39	6.24	25.03	684.7	554.3

En la Figura 42 se observa la gráfica J-V de las heteroestructuras con CdS a 0.075 M, en ellas la muestra crecida con una temperatura de sustrato de 400 °C muestra mucha variación visual, sin embargo, en el Cuadro 9, donde se exponen los parámetros fotovoltaicos, esa muestra es la que tiene la segunda mejor eficiencia, la menor resistividad en serie y el factor de llenado más alto. En estas muestras se observa cierta tendencia creciente en la eficiencia conforme aumenta la temperatura

de sustrato, lo que concuerda con las propiedades estructurales del CdTe que mejoran con la temperatura según este trabajo y la literatura (de Moure y col., 2014). Las muestras en las que se usó una concentración de tiourea de 0.1 M son más conductoras, y son un orden menor en cuanto a resistividad, también presentan una mayor movilidad electrónica, una resistencia de cuadro y concentración de portadores menor. Esto se ve reflejado también en la diferencia de las eficiencias de las películas de CdS a 0.1 M de tiourea fueron mayores que las de 0.075 M.

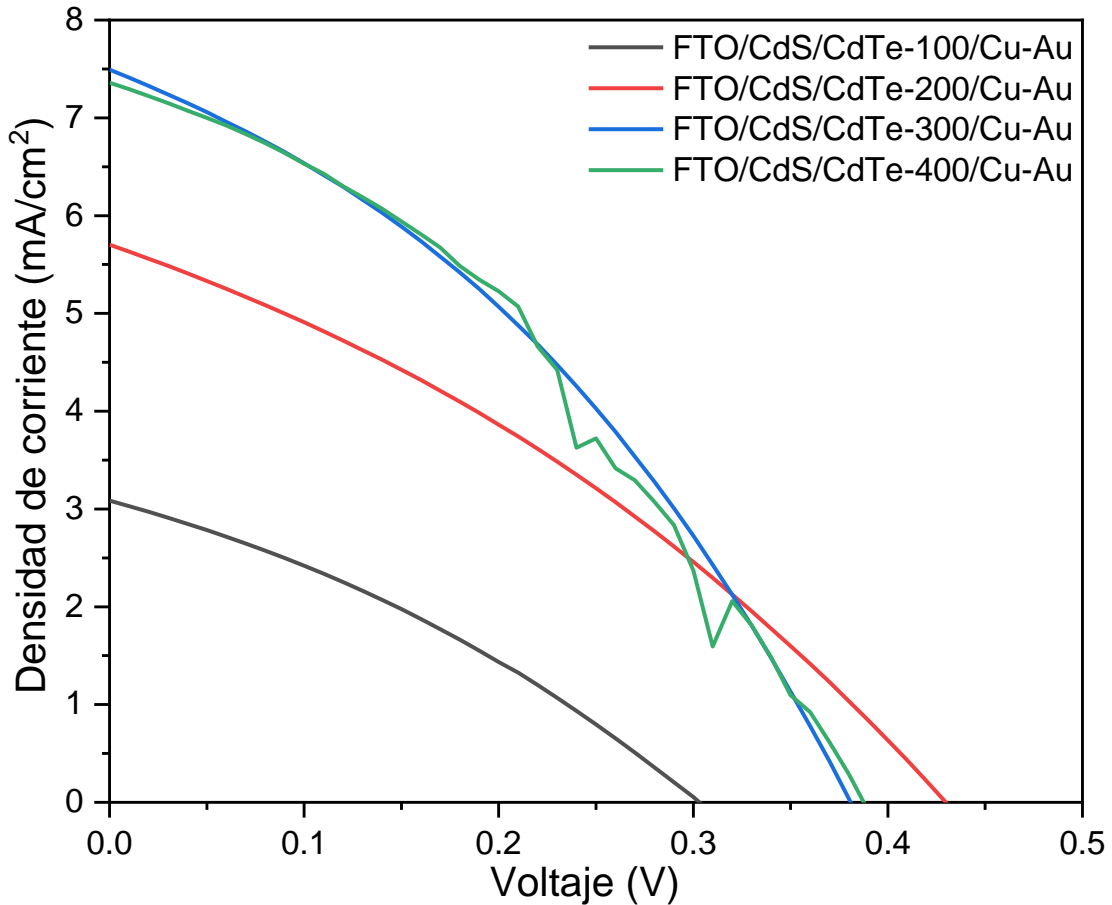


Figura 42. Gráfica I-V de heteroestructuras de CdS a 0.075 M de tiourea y CdTe a diferentes temperaturas de depósito.

En el Cuadro 9 se presentan las propiedades fotovoltaicas de las muestras crecidas con una concentración de tiourea de 0.075 M. La mejor temperatura de crecimiento de CdTe encontrada, en cuanto a respuesta fotovoltaica fue la de 300 °C con una



eficiencia de 1.29 %, un factor de llenado de 35.09 %, resistencias tanto en serie como en paralelo de  $743.147 \Omega \text{ cm}^2$  y  $743.147 \Omega \text{ cm}^2$  respectivamente, voltaje de 0.441 V y densidad de corriente de  $8.39 \text{ mA/cm}^2$ . La gran diferencia entre las muestras a 0.1 M y 0.075 M es que las curvas I-V de 0.075 M no llegan a valores de densidad de corriente tan altos como las de 0.1 M, eso se podría atribuir a sus menores eficiencias. A pesar de ello, los valores de voltaje y de factor de llenado son un poco más altos que las muestras a 0.1 M, pero los valores de densidad de corriente son mucho menores.

Cuadro 9. Resultados de las mediciones I-V de las heteroestructuras CdS/CdTe con concentración de 0.075 M de tiourea.

### Tiourea a 0.075 M

Temperatura	$\eta$ (%)	Voc (V)	Jsc ( $\text{mA/cm}^2$ )	Factor de llenado (%)	RS ( $\Omega\text{cm}^2$ )	RP ( $\Omega\text{cm}^2$ )
100 °C	0.5004	0.30	7.36	22.58	790.3	465.1
200 °C	0.8041	0.43	5.09	36.71	1151.0	1149.0
300 °C	1.2983	0.44	8.39	35.09	743.1	743.1
400 °C	1.0648	0.38	7.03	39.27	667.3	670.1

## 6. CONCLUSIONES

A través del método de baño químico se obtuvieron películas semiconductoras de CdS sobre sustratos de FTO; y películas de CdTe por la técnica de ablación láser sobre sustratos de FTO/CdS, siendo ambos, métodos adecuados para la formación de la heteroestructura Cds/CdTe con aplicaciones fotovoltaicas.

Se determinó mediante las caracterizaciones estructurales, ópticas y eléctricas, que la concentración idónea de tiourea para el crecimiento de CdS por baño químico fue de 0.1 M. Utilizando el patrón de difracción de rayos X se determinó que existe una mezcla de fases, tanto la cúbica como la hexagonal. Sin embargo, la más estable y predominante es la segunda. También se obtuvieron los tamaños de grano entre ~19-20 nm, y constantes de red muy similares a las reportadas. La espectroscopia Raman indica los modos atribuidos al compuesto CdS, a partir de la espectroscopia UV-Vis se calculó el ancho de banda (2.42 eV) que concuerda con la literatura y finalmente se obtuvieron los parámetros del efecto hall, siendo que la película de 0.1 M de tiourea presenta mayor movilidad de portadores y menor resistividad que la de 0.075 M.

Al caracterizar las películas semiconductoras de CdTe, obtenidas por ablación láser, se determinó que la temperatura de sustrato más favorable fue de 300 °C, puesto que la espectroscopia Raman indica una tendencia a la formación de CdTe conforme se aumenta la temperatura. El ancho de banda, calculado a partir de la espectroscopia UV-Vis, fue de 1.50 eV; y al realizar las mediciones I-V los resultados arrojaron que las celdas con CdTe a 300 °C presentaban mayor eficiencia.

A través de las micrografías *SEM* se demostró que, antes del tratamiento de activación las películas de CdTe tenían un tamaño de grano menor; y después del tratamiento, el tamaño de grano aumentó. Esto tiene como resultado una disminución en las pérdidas electrónicas, y un aumento en las propiedades fotovoltaicas de la heteroestructura.

En cuanto a la respuesta fotovoltaica, la heteroestructura que arrojó un valor de eficiencia de 2.39 % fue la muestra con CdS a 0.1 M de tiourea, y 300 °C de temperatura, siendo la de mayor eficiencia.

## 7. REFERENCIAS

**Carta González, J., Calero , R., Colmenar, A., & Castro, M.** Centrales de energías renovables: Generación eléctrica con energías renovables. Madrid: Pearson Educación. **(2009)**

**Nykyruy, L., Yavorskyi, R., Zapukhlyak, Z., Wisz, G., & Potera, P.** Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Optical Materials*, **(2019)**. 319-329. doi:<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>

**Ahmed, S., Aktar, A., Rahman, F., Hossain, J., & Ismail, A. M.** A numerical simulation of high efficiency CdS/CdTe based solar cell using NiO HTL and ZnO TCO. *Optik*. **(2020)**. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165625>

**Anil, S., Venkatesan, J., Shim, M. S., Chalisserry, E. P., & Kim, S. K.** Bone Response to Dental Implant Materials. Woodhead Publishing. **(2017)**. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100287-2.00004-5>

**Arreguín, M.** OBTENCIÓN DE LA HETEROUNIÓN CdS/CdTe MEDIANTE TÉCNICAS QUÍMICAS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS. UAQ. **(2016)**

**Callister, W.** Materials Science and Engineering: An introduction. Nueva York: John Wiley & sons. **(2007)**

**De Moure, F., Quiñones, J. G., Guillén, A., Arias, J. S., Hernández, A., Santoyo , J., Contreras, G.** CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature. *Journal of Crystal Growth*, **(2014)**. 27-31. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.09.036>

**Dharmadasa, M., & Ojo, A.** Unravelling complex nature of CdS/CdTe based thin film solar cells. *Mater Electron*, **(2017)**. 16598-16617.

**Donev**, J., Hanania , J., Afework , B., & Stenhouse, K.. Energy Education: Photovoltaic Cell. **(25 de Junio de 2018)** Obtenido de [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic\\_cell](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic_cell)

**Doroody**, C., Rahman, K., Rosly, H., Harif, M., Isah, M., Kar, Y., Amin, N. A comparative study of CdS thin films grown on ultra-thin glass substrates by RF magnetron sputtering and chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **(2021)**. 133.

**Emery**, K. A. Solar simulators and i-v measurement methods. *Solar Energy Res. Inst.* 80401, **(1986)**. 251-260.

**Esquivel**, L. A., Albor, M. L., González , M. A., Ruiz, R. C., & Yee, H. Implementación de un tratamiento térmico eficiente de CdCl<sub>2</sub> para películas delgadas de CdTe en área grande. **(s.f.)**

**Fang**, Z., Wang, X., Wu, H., & Ce , Z. Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*. **(2011)** doi:<https://doi.org/10.1155/2011/297350>

**Ghosh**, B., Hussain , S., Ghosh, D., Bhar, R., & Pal, A. Studies on CdTe films deposited by pulsed laser deposition technique. *Physica B*. **(2012)**.

**Goldsby**, K., & Chang, R. *Química*. México D.F.: Spain: Mcgraw-Hill. **(2017)**

**Hodes**, G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. Nueva York, Basel: Marcel Dekker, Inc. **(2003)**.

**Hu**, P., Li, B., Feng, L., Wu, J., Jiang, H., Yang, H., & Xiao, X. Effects of the substrate temperature on the properties of CdTe thin films deposited by pulsed laser deposition. *Surface & Coatings Technology*, **(2012)**. 84-89. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.022>

**Isik**, M., Gullu, H., Delice, S., Parlak, M., & Gasanly, N. Structural and temperature-dependent optical properties of thermally evaporated CdS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **(2019)**. 93.

**Kariper**, A., Güneri, E., Göde, F., Gümüş, C., & Özpozan, T. The structural, electrical and optical properties of CdS thin films as function of pH. *Materials Chemistry and Physics*, **(2011)**. 183-188.

**Liu**, Z. *Shreir's Corrosion* (Vol. 4). Manchester: Elsevier. **(2010)**.  
doi:<https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00141-4>

**Martins**, A. La contaminación que causa 1 de cada 5 muertes en el mundo (y cuáles son los países de América Latina más afectados). *BBC News Mundo*. **(10 de Febrero de 2021)**

**McMullan**, D. Scanning Electron Microscopy 1928-1965. *Scanning*, **(1995)** 175-185.

**Mendoza**, R., Santana, G., Sastre, J., Morales, A., Arias, A., Vigil, O., Contreras, G. Effects of thiourea concentration on CdS thin films grown by chemical bath deposition for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, **(2004)**. 173-176.  
doi:[doi:10.1016/j.tsf.2004.11.060](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.060)

**Moreno**, V., Torres, C., Arias, J., Badillo, M., Márquez, J., Castanedo, R., Torres, G. Effect of the thiourea incorporation velocity and RTA post-deposit treatments, on the properties of CdS films deposited by *CBD*. *Journal of Alloys and Compounds*, **(2019)**. 803.

**Nieto**, K. E., Quiñones, J. G., Rodríguez, K., Guillén, A., Santos, J., Zelaya, O., & de Moure, F. Optoelectronic properties of Cl and F doped CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Optik*. **(2020)**.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166004>

**Nieto**, K., Guillén, A., Rodríguez, K., Santos, J., Santos, D., Olvera, M., de Moure, F. Effect of the sulfur and fluorine concentration on physical properties of CdS films grown by chemical bath deposition. *Results in physics*, **(2017)**. 1971-1975.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.008>

**Oliva**, M. I., Zandalazini, C. I., Ferrero, J. C., & Bertorello, H. R. Development of a Low Cost Pulsed Laser Deposition System for Thin Films. *Mod. Instrum.*, **(2012)**. 41-48.

**ONU**. Eliminar el carbón de la red eléctrica es el paso más importante para lograr reducir el cambio climático. *Noticias ONU*. **(2 de Marzo de 2021)**.

**Pandey**, S. K., Umesh Tiwari, Raman, R., Chandra Prakash, Vamsi Krishna, Viresh Dutta, & Zimik, K. Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, **(2005)**. 54-57. doi:doi:10.1016/j.tsf.2004.06.157

**Pengchen**, H., Bing , L., Lianghuan , F., Judy , W., Haibo, J., Huimin, Y., & Xinju, X. Effects of the substrate temperature on the properties of CdTe thin films deposited by pulsed laser deposition. *Surface & Coatings Technology*, **(2012)**. 84-89.

**Pickering** , W. *Química analítica moderna*. Nueva York: Reverté. **(1980)**.

**Potlog**, T., Ghimpu, L., Gashin, P., Pudov, A., Nagle, T., & Sites, J. Influence of annealing in different chlorides on the photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **(2003)**. 327-334.

**Ritchie**, H. Our World in Data. **(2020)**. Obtenido de <https://ourworldindata.org/electricity-mix>

**Rodríguez** , K., Marasamy, L., Quiñones, J., Santos, J., Mayén, S., Guillén, A., de Moure, F. One-step electrodeposition of CuAlGaSe<sub>2</sub> thin films using triethanolamine as a complexing agent. *Thin Solid Films*, **(2020)**. 713.

**Rodríguez**, K. OBTENCIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS NANOESTRUCTURADAS DE CdS Y CdSe POR BAÑO QUÍMICO. *UAQ*. **(2015)**.

**Rodríguez**, K., Nieto, K., Quiñones , J. G., Santos, J., Mayén, S. A., Guillen, A., & De Moure, F. CdS/CdSe HETEROSTRUCTURES GROWN BY CHEMICAL TECHNIQUES ON FLEXIBLE PET/ITO SUBSTRATES. *Chalcogenide Letters*, **(2020)**. 529-536.

**Rodríguez**, K., Quiñones, J. G., Guillén , A., Campos, E., Santos , J., Mayén , S. A., de Moure , F. Nanocrystalline-CdS thin films grown on flexible PET-substrates by chemical bath deposition. *Materials Research Express*. **(2017)**. doi:<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7858>

**Schroder**, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization* (Third ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. **(2006)**.

**Skoog**, D., Holler, J., & Nieman, T. *Principios de análisis instrumental*. Madrid: McGraw Hill. **(1992)**.

**Stafe**, M., Marcu, A., & Puscas, N. *Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications*. Londres: Springer. **(2014)**.

**Valadez**, E., De la Torre , J., Esparza, D., & Rivas, J. Mejoramiento de películas delgadas de CdTe/CdS mediante activación húmeda de. *Revista de Ingeniería Tecnológica*. **(2017)**.

**Vasconcelos**, P., & Orestes , M. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **(2017)**. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.02.081>

**Yang**, X., Li, Z., Wang, S., Li, J., & Chi, B. Recent progress of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> applied in solar cells. *Journal of Materiomics*. **(2021)**. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.01.004>