



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE
NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

**“Propiedades físicas de películas
nanoestructuradas de semiconductores
CdS, In₂S₃ y CdSe obtenidas por la técnica
de baño químico”**

T E S I S

Que presenta

M. en C. **KAREN ERENDIRA NIETO ZEPEDA**

Para obtener el grado de

DOCTORA EN CIENCIAS

Directores de la Tesis:

Dr. Jaime Santoyo Salazar

Dr. Francisco Javier De Moure Flores

Ciudad de México

Mayo, 2018

*Si aquí estás es fácil ver que aquí hoy quiero estar.
Y la luz encuentro al fin se aclaró aquella niebla...*

Este trabajo es para Jair,
mi compañero de vida
por siempre, mi apoyo,
mi alegría, mi motivo
para ser mejor cada día y
sobre todo la persona que
me enseñó lo que es el
amor verdadero: nuestra
hija AURORA SOFÍA.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Dr. Jaime Santoyo Salazar por aceptarme como su alumna, por su paciencia y comprensión, por los conocimientos compartidos y su ejemplo de vida, por motivarme a continuar con los estudios de doctorado y su valioso apoyo durante toda mi estancia en el mismo.

Al Dr. Francisco Javier De Moure Flores, gracias por tantos años de amistad. Gracias por alegrar los primeros años que compartimos con tu especial forma de ser, gracias por continuar en contacto ahora que ya no tengo la suerte de verte a diario. Gracias por dejarme trabajar a tu lado y aprender de ti.

Gracias a los doctores María de la Luz Olvera Amador, Yasuhiro Matsumoto Kuwabara Orlando Zelaya Ángel y José Guadalupe Quiñones Galván. Gracias por el tiempo dedicado a revisar este trabajo, por sus valiosas aportaciones al mismo, por los consejos y conocimientos que me han compartido.

Agradezco también a Ángel Guillén, Marcela Guerrero, Alejandra Gracia, Saúl Arias y Salvador Hernández porque ésta tesis como tantas otras sólo es posible gracias a su valioso trabajo en Cinvestav. A los doctores Enrique Campos y Michael Morales; y a mis compañeras Danae Melgoza y Paola Rodríguez, gracias por su ayuda y por compartir sus conocimientos.

Son tantas personas a quienes tengo que agradecer: a mis padres y todos mis familiares, compañeros y amigos de toda la vida, tantos profesores que han guiado mi camino... gracias a todos y perdón por no mencionar sus nombres, sin embargo, están presentes en mi memoria y les tengo una enorme gratitud pues por presencia de cada uno de ustedes en mi vida, es que he podido llegar hasta donde estoy ahora.

Por último, agradezco el apoyo brindado por CONACYT por la beca otorgada en el inicio del doctorado y al FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA a través de CeMIE-sol, dentro del proyecto estratégico 37 “Desarrollo de nuevos dispositivos fotovoltaicos y materiales semi-superconductores”.

RESUMEN

Las películas semiconductoras tienen un sinnúmero de aplicaciones, entre las cuales se encuentra su uso para la obtención de energía renovable, en particular energía fotovoltaica. En la actualidad se realizan diversas investigaciones para mejorar la eficiencia de las celdas solares al usar compuestos semiconductores especialmente de los grupos II y VI de la tabla periódica. Al mejorar las propiedades físicas y químicas de cada uno de los materiales del dispositivo se puede obtener una celda solar con mayor eficiencia de conversión de la energía solar.

Al respecto, en el trabajo que se presenta a continuación se obtuvieron películas nanoestructuradas de los compuestos semiconductores CdS, In_2S_3 y CdSe, utilizando el método de baño químico; el cual se eligió debido a que dada su simplicidad es posible obtener películas semiconductoras a bajo costo e incluso gran escala. Las películas de CdS se obtuvieron variando la concentración del precursor de azufre (tiourea). Una vez determinada a qué concentración de tiourea se obtuvo la mejor calidad cristalina en las películas de CdS se procedió a impurificar dichas películas con flúor a diferentes concentraciones de NH_4F , esto con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas de las películas de CdS. Las películas de In_2S_3 se obtuvieron variando la temperatura del baño: 60, 70, 80 y 90 °C, encontrando resultados óptimos para una temperatura de 60 °C. En cuanto a la obtención de las películas de CdSe se propuso una nueva ruta para su obtención: primero se obtuvieron películas precursoras de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, las cuales se obtuvieron variando el tiempo de depósito, para posteriormente someterlas a una inmersión en una solución iónica de selenio y de esta manera obtener películas de CdSe. Para analizar las propiedades físicas y químicas de estas películas se caracterizaron por: espectroscopia Raman, difracción de Rayos X, microscopia electrónica de transmisión, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia UV-vis y fotoluminiscencia.

Con la finalidad de evaluar primero, las películas tipo ventana obtenidas en este trabajo de CdS e In_2S_3 pueden ser utilizadas en el procesamiento de celdas solares, se obtuvieron las

heterouniones de CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe, obteniendo eficiencias de 6.59, 10.02 y 1.67%, respectivamente, lo que pone en evidencia la importancia de impurificar las películas semiconductoras. Posteriormente se emplearán películas de CdSe como capa absorbente en este tipo de heterouniones, pero aún se está trabajando en el tratamiento térmico que se debe dar a las películas.

ABSTRACT

Semiconductor films have a host of applications, among which is their use for obtaining renewable energy, in particular photovoltaic energy. At present, various investigations are carried out to improve the efficiency of solar cells by using semiconductor compounds, especially of groups II and VI of the periodic table. By improving the physical and chemical properties of the materials of the device can obtain a solar cell with greater efficiency of conversion of solar energy.

About, in the work presented below, nanostructured films were obtained from the semiconductor compounds CdS, In₂S₃ and CdSe, using the chemical bath method; which was chosen because, given its simplicity, it is possible to obtain semiconductor films at low cost and even large scale. The CdS films were obtained by varying the concentration of the sulfur precursor (thiourea). Once determined to which thiourea concentration the best crystalline quality was obtained in the CdS films, films with fluorine films were impurified at different concentrations of NH₄F, in order to improve the electrical properties of the CdS films. The In₂S₃ films were obtained by varying the bath temperature: 60, 70, 80 and 90 ° C, finding optimal results for a temperature of 60 ° C. With regard to obtaining the CdSe films, a new route was proposed for obtaining them: first, Cd(OH)₂ precursor films were obtained, which were obtained by varying the time of deposit, to subsequently submit them to an immersion in a solution selenium ion and in this way obtain CdSe films. To analyze the physical and chemical properties of these films, they were characterized by: Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, UV-vis spectroscopy and photoluminescence.

In order to evaluate first, the window films obtained in this work of CdS and In₂S₃ can be used in the processing of solar cells, the heterojunctions of CdS/CdTe, CdS: F/CdTe and In₂S₃/CdTe were obtained, obtaining efficiencies of 6.59, 10.02 and 1.67%, respectively, which highlights the importance of impurifying semiconductor films. Later CdSe films will be used as absorbent layer in this type of heterojunctions, but work is still being done on the thermal treatment that should be given to the films.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 Objetivo	3
1.1.1 Objetivo general	3
1.1.2 Objetivos particulares	3
1.2 Motivación	4
1.4 Celdas Solares	5
1.5 Antecedentes en México	8
CAPÍTULO 2	10
TEORÍA	10
2.1 Nanopartículas	10
2.2 Semiconductores	15
2.3 Teoría de Bandas	16
2.4 Películas delgadas	18
2.5 Heteroestructuras	20
CAPÍTULO 3	28
DESARROLLO EXPERIMENTAL	28

3.1 Limpieza de substratos.....	28
3.2 Depósito por Baño Químico	29
3.2.1 Síntesis de películas nanoestructuradas de CdS.....	31
3.2.2 Síntesis de películas nanoestructuradas de In ₂ S ₃	34
3.2.3 Síntesis de películas nanoestructuradas de CdSe	35
3.3 Técnicas de Caracterización	37
3.3.1 Espectroscopia Raman	38
3.3.2 Difracción de Rayos X.....	40
3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	42
3.3.4 Espectroscopia UV-vis.....	43
3.3.5 Fotoluminiscencia.	45
3.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	46
3.3.7 Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).....	47
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	49
4.1 Películas de CdS obtenidas por la técnica de baño químico.....	49
4.2 Películas de In ₂ S ₃ por la técnica de baño químico.....	59
4.4 Dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In ₂ S ₃ /CdTe	79
CONCLUSIONES.....	81
APÉNDICES	84
REFERENCIAS.	85

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la nanotecnología ha permitido procesar, modificar y diseñar estructuras de tamaños atómicos, mejorando sus propiedades y permitiendo aplicaciones innovadoras en diferentes áreas de investigación. Las propiedades físicas, químicas y biológicas de los materiales a escala nanométrica ($<100\text{nm}$) han permitido crear nanotecnología con aplicaciones potenciales para tratar problemas de contaminación, energía y salud [1]. Las nanoestructuras de semiconductores 2D han permitido el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos como fuentes de energía limpia aprovechando la energía solar. Estos dispositivos son una de las mejores alternativas para el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables.

Para abordar diversos temas de interés en la actualidad, los científicos de diferentes áreas empezaron a trabajar de forma multidisciplinaria obteniendo buenos resultados al complementar con conocimientos propios de su especialidad el trabajo en conjunto. Por lo mencionado anteriormente, para desarrollar la presente tesis se trabajó en un pequeño grupo de investigación interesado en la fabricación de celdas solares y otros con mayor experiencia en nanomateriales; esto con la finalidad de estudiar qué ocurre en las capas de los materiales que conforman una celda al existir en ellos materiales nanoestructurados.

En el caso particular de películas delgadas, al tener materiales nanoestructurados semiconductores se pueden obtener propiedades ópticas y eléctricas importantes para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y celdas solares. En la actualidad, se realizan diversos trabajos de investigación para depositar películas delgadas con tecnología innovadora y sobre todo con materiales fotovoltaicos de tamaños dentro del rango de 5 a 25 nm, pues como ya se ha mencionado en esta escala se obtienen propiedades importantes en los semiconductores [1].

Las celdas solares más comercializadas son fabricadas con silicio (Si), en forma monocristalina, policristalina o amorfa; sin embargo, una de las mayores desventajas de este material es que las técnicas usadas para su fabricación requieren condiciones restrictivas (como alto vacío o atmosferas específicas) por lo que son muy costosas. Lo anterior ha incrementado la investigación de nuevos materiales para la fabricación de celdas solares de segunda generación, que tienen espesores desde 3 μm hasta 1 μm , dentro de las que se encuentran las celdas CIG'S (Cobre, Indio, Galio Selenio/Azufre) con >14.4% de eficiencia a nivel laboratorio, CdTe >22.1 % y Silicio amorfo con >16%, por mencionar algunos. Las celdas de tercera generación son sistemas que incluyen capas múltiples "tándem" de diversos materiales como los grupos III-V o II-VI, por ejemplo, para una celda basada en GaAs, ha logrado una eficiencia experimental del 25.9%, mientras que la mayor eficiencia teórica correspondiente a este tipo de celdas es de 32.8% [2-4].

En este trabajo se presenta el desarrollo de películas nanoestructuradas de Sulfuro de Cadmio (CdS), Selenuro de Cadmio (CdSe) y Sulfuro de Indio (In_2S_3), así como las caracterizaciones de estos materiales. Empleando estas películas se pueden fabricar celdas solares, previamente se han reportado celdas con 16.5% de eficiencia al utilizar películas delgadas de CdS/CdTe [5-6]; 5.24% al usar películas de CdS/CdSe [7] y se ha reportado la máxima eficiencia para celdas solares basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ de 12.5% [8]; es bien sabido que la eficiencia teórica en celdas solares sobrepasa el 30%, por lo que se pueden mejorar las propiedades de las películas utilizadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo general

Obtener películas semiconductoras de Sulfuro de Cadmio (CdS), Sulfuro de Indio (In_2S_3) y Selenuro de Cadmio (CdSe) mediante la técnica de baño químico, las cuales puedan ser empleadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

1.1.2 Objetivos particulares

- Obtener películas delgadas de CdS mediante la técnica de baño químico e impurificarlas con flúor con la finalidad de mejorar sus propiedades eléctricas.
- Evaluar las propiedades eléctricas de las películas de CdS y CdS:F mediante la técnica de las cuatro puntas colineales.
- Mediante el método de baño químico, obtener películas semiconductoras nanoestructuradas de In_2S_3 , las cuales puedan ser usadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos libres de elementos tóxicos.
- Obtener películas semiconductoras de CdSe mediante síntesis química, las cuales puedan ser usadas como capa absorbente en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.
- Evaluar las propiedades estructurales y ópticas de las películas de CdS, In_2S_3 y CdSe mediante microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia, espectroscopía Raman, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) o espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).

1.2 Motivación

Las celdas solares a partir de CdS/CdTe o combinaciones similares, tienen una gran posibilidad para su producción a nivel industrial debido entre otras cosas a la simplicidad en la técnica usada para el depósito de la película CdS (baño químico). Para el caso de la capa “ventana” al usar CdS se emplea cadmio que es un material tóxico y dañino al medio ambiente; por lo que se propone como alternativa el uso de un material tipo n como lo es el In_2S_3 libre de cadmio. Para la capa absorbente donde comúnmente se emplea CdTe, se pretende sustituirlo por CdSe que, aunque contiene Cadmio, debido a la vía de depósito se reduce considerablemente el uso de este material.

La fabricación de sistemas fotovoltaicos eficientes depende del aprovechamiento óptimo de las propiedades en cada uno de sus componentes; la principal motivación de este trabajo es estudiar las propiedades de algunas películas semiconductoras nanoestructuradas de los grupos II-VI o bien III-VI; se busca obtener los parámetros óptimos en películas de CdS impurificadas y sin impurificar, In_2S_3 y CdSe; para utilizarlas primero en heteroestructuras de tipo CdS/CdTe o bien $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdTe}$ y en un futuro heteroestructuras de CdS/CdSe y $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdSe}$.

1.4 Celdas Solares

Una celda solar es un dispositivo semiconductor que convierte la luz solar en energía eléctrica, al generar mediante fotones de luz una corriente útil de electrones, basándose en el efecto fotoeléctrico, descubierto por el físico francés Edmund Becquerel en 1839. Él observó que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de corriente eléctrica cuando eran expuestos a la luz [9]. El efecto fue observado en el metal selenio en 1877, sin embargo, no fue sino hasta 1883 cuando se construyó la primera celda solar, por Charles Fritts quien produjo una celda solar formada por selenio recubierto con una fina capa de oro con solo 1% de eficiencia [10]. En 1921 Albert Einstein recibe el premio Nobel de Física por su trabajo sobre el efecto fotoeléctrico, sentando las bases para una investigación masiva en el desarrollo de celdas solares. En 1954 con toda la información, conocimientos y avances obtenidos hasta entonces, los Laboratorios Bell crearon la primera celda solar basada en silicio. D. Chapin, C. Fuller, y G. Pearson obtuvieron una celda solar basada en una unión n-p de silicio, con una eficiencia de alrededor de 5-6% [11]. La compañía Western Electric fue la primera en comercializar celdas solares en 1955.

También en el año de 1955 la U.S. Signal Corps fue asignada para la tarea de construir fuentes de poder para satélites espaciales y en el año de 1958 fue lanzado el primer satélite espacial que utilizaba celdas fotovoltaicas, el Vanguard I; el cual tenía una potencia de 0.1 W, en aproximadamente 100 cm² y operó durante 8 años. Con el impulso de los satélites espaciales, el lanzamiento del Explorer II, el Vanguard II y el 8 Sputnik-3; el aumento en la eficiencia de este tipo de dispositivos aumentaba cada vez más. En 1960 Hoffman Electronics pudo fabricar una celda con un 14 % de eficiencia [12].

En 1973 se produce el embargo de petróleo impuesto por la “Organization of the Petroleum Exporting Countries”, con lo cual inicia una política de investigación del uso de celdas solares en la tierra y se comienza a investigar nuevos materiales. En esta misma década la NASA comienza a instalar sistemas de generación fotovoltaica en Estados Unidos para refrigeración, iluminación de calles, iluminación en clínicas, aparatos de televisión, bombeo de agua, etc. A principios de los años 80', la compañía ARCO Solar fabricaba más de 1 MW

de celdas solares por año [13]. En los noventa ARCO Solar es comprada por Siemens, formando Siemens Solar Industries, una de las firmas de mayor producción de celdas solares a nivel mundial. Hoy en día las celdas fotovoltaicas son utilizadas en prácticamente todo el mundo, siendo China y Estados Unidos los principales países con esta tecnología, a fines de 2016, las instalaciones fotovoltaicas mundiales alcanzaron la producción de 303 GW generando de esta forma el 1.6% de la energía necesaria para mover al mundo [13].

Comenzó entonces una época de investigaciones científicas en este rubro en diversas partes del mundo, siendo el Si-monocristalino el semiconductor más utilizado; y aparecieron los módulos fotovoltaicos basados en las llamadas celdas solares de Película Delgada, como las de Silicio amorfo, diversas combinaciones de grupos de la tabla periódica como II-VI o bien I-III-VI, llamadas multiuniones. En la figura 1.1 se pueden observar los diversos materiales con los que se ha trabajado para la fabricación de celdas solares, se puede notar como se ha aumentado la eficiencia de las mismas a partir de la aparición de la tecnología de fotovoltaicos en los años 70's, teniendo por ejemplo: Silicio Amorfo con eficiencia reportada de 14.6% [14], Cobre Indio Galio Selenio (CuInGaSe_2) con eficiencia reportada de 19% [2-3] o Teluro de Cadmio/Sulfuro de Cadmio (CdS/CdTe) con eficiencia reportada de 16.9% [15].

Best Research-Cell Efficiencies

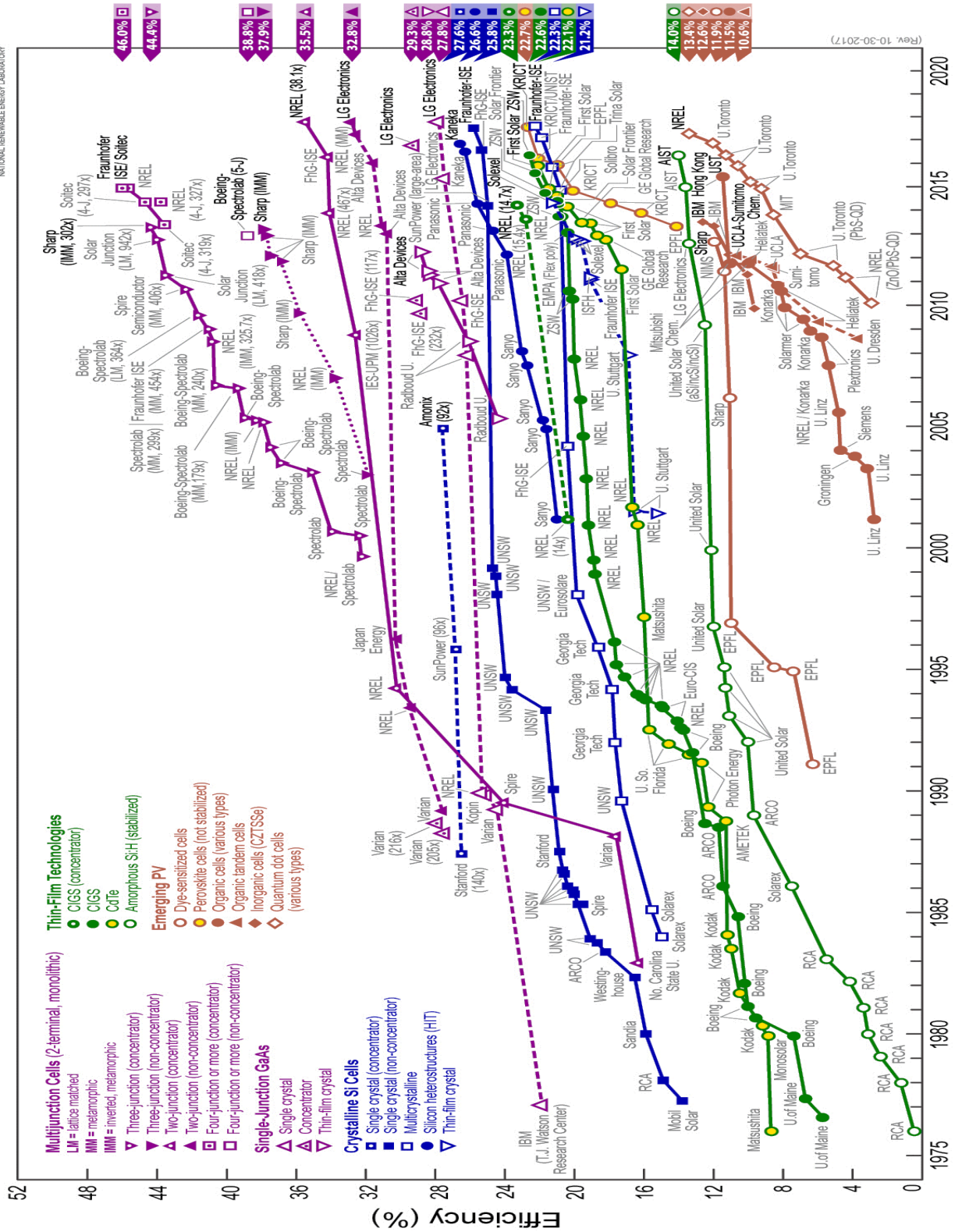


FIGURA 1.1 Esquema de eficiencias de las principales celdas solares de 1975 al 2018 [16].

1.5 Antecedentes en México

Debido a las características geográficas y condiciones climatológicas favorables en nuestro país, la energía fotovoltaica resulta de gran interés para la generación de energía, de acuerdo al Atlas de Recursos Renovables Eólicos y Solares del Instituto de Investigaciones Eléctricas-Secretaría de Energía de México, cerca del 90% del territorio nacional presenta una irradiación solar que al día fluctúa entre 5 y 6 KWh por metro cuadrado, que representa hasta un 70% más alto comparado con los grandes desarrollos de aprovechamiento solar a nivel global. Además, nuestro territorio conforma parte del llamado "cinturón solar" que lo coloca entre los principales países con un alto potencial solar, con lo que podría generar grandes cantidades de energía para auto abastecimiento y exportación [17].

Cubriendo de celdas solares fotovoltaicas de 10% de eficiencia un área de 750 km² en la zona noroeste del país, en el desierto de Sonora, durante un día se cubriría la demanda promedio diaria de energía eléctrica en todo el país (550GWh/día) [18].

En México, la Sección de Electrónica del Estado Sólido del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional fue el primer centro en Latinoamérica donde se fabricaron celdas solares y módulos fotovoltaicos. En la década de los 70's, en 1978 se puso en operación una planta piloto de celdas solares a base de Silicio monocristalino para fabricar 25 kWp por año, para probar dicha tecnología en proyectos de iluminación rural. Las características de dicho proyecto fueron celdas solares de Silicio monocristalino con 11% de eficiencia y módulos fotovoltaicos con 9% de eficiencia [19].

En la actualidad son diversas instituciones educativas las que colaboran con la investigación enfocada a la manufactura de celdas fotovoltaicas y su ensamble en módulos, por ejemplo, trabajando en conjunto la Universidad Autónoma de Querétaro, el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (UNAM), la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional y la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla han logrado sintetizar celdas de CdTe/CdS mediante la técnica de baño químico con 10.4% de eficiencia [20].

En la literatura se han reportado celdas solares del tipo CdS/CdTe con 16.5 % de eficiencia [5-6], sin embargo, al impurificar con algún material se pueden mejorar estos resultados. Se propone utilizar el CdSe como capa absorbente, en este caso se ha reportado una eficiencia de 5.24 % en una celda basada en películas de CdS/CdSe [7]; también se han reportado celdas usando In₂S₃ en cuyo caso la eficiencia es de 12.5% [8]. Por lo anterior, se realiza un estudio de celdas del tipo CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe, para comparar la eficiencia obtenida de estas películas con las más comerciales de CdS/CdTe. En los resultados derivados de este trabajo se han obtenido películas nanoestructuradas por lo que es importante estudiar cómo afecta el hecho de tener partículas de estas dimensiones en un dispositivo fotovoltaico.

CAPÍTULO 2

TEORÍA

2.1 Nanopartículas

El término nano es un vocablo griego cuyo significado es pequeño; es utilizado también como prefijo del sistema internacional de unidades el cual representa una dimensión física de 10^{-9} metros. Se define un Nanomaterial como un material que tiene al menos una dimensión menor que 100 nm, tamaño que como se puede observar en la figura 2.1 se compara con objetos de tamaños microscópicos.

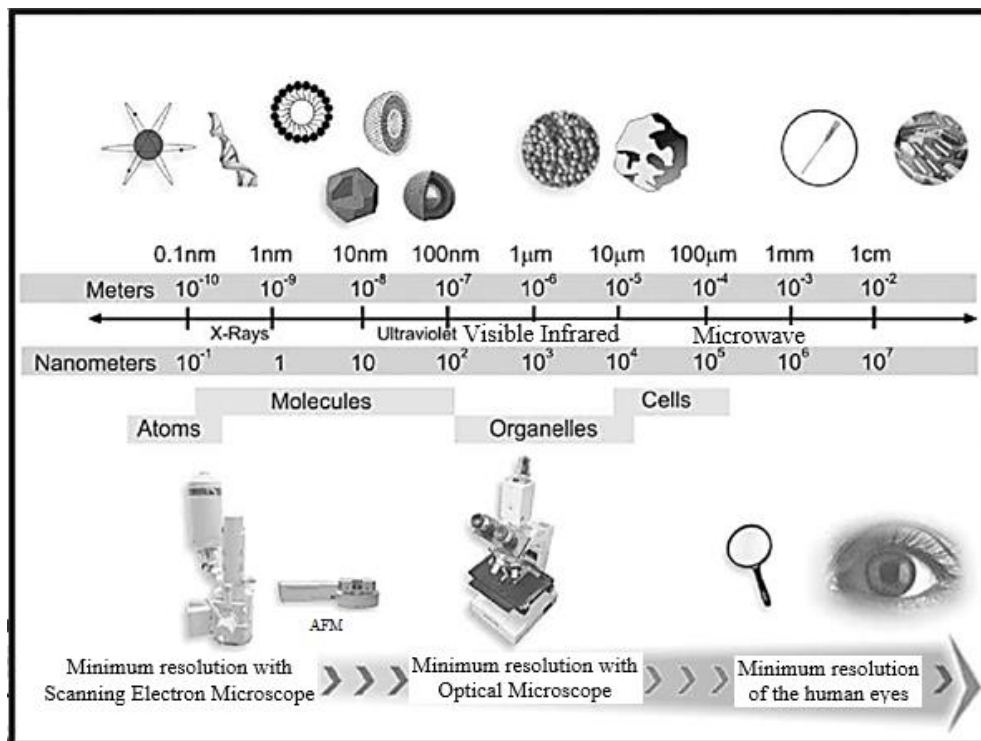


FIGURA 2.1. Comparación de las dimensiones de materiales nanométricos.

Se puede decir que la nanotecnología es la ciencia que estudia, diseña, crea y utiliza materiales con tamaños comprendidos entre las moléculas y las estructuras microscópicas, este tipo de estructuras tienen, debido a su tamaño, nuevas propiedades y un comportamiento diferente al que presentan en una escala mayor. De acuerdo con la National Nanotechnology Initiative (NNI), la Nanotecnología se define como la investigación y el desarrollo tecnológico en la escala atómica, molecular y macromolecular, dirigida a la creación controlada y el uso de estructuras, dispositivos y sistemas de tamaño entre 1 y 100 nanómetros, figura 2.2.

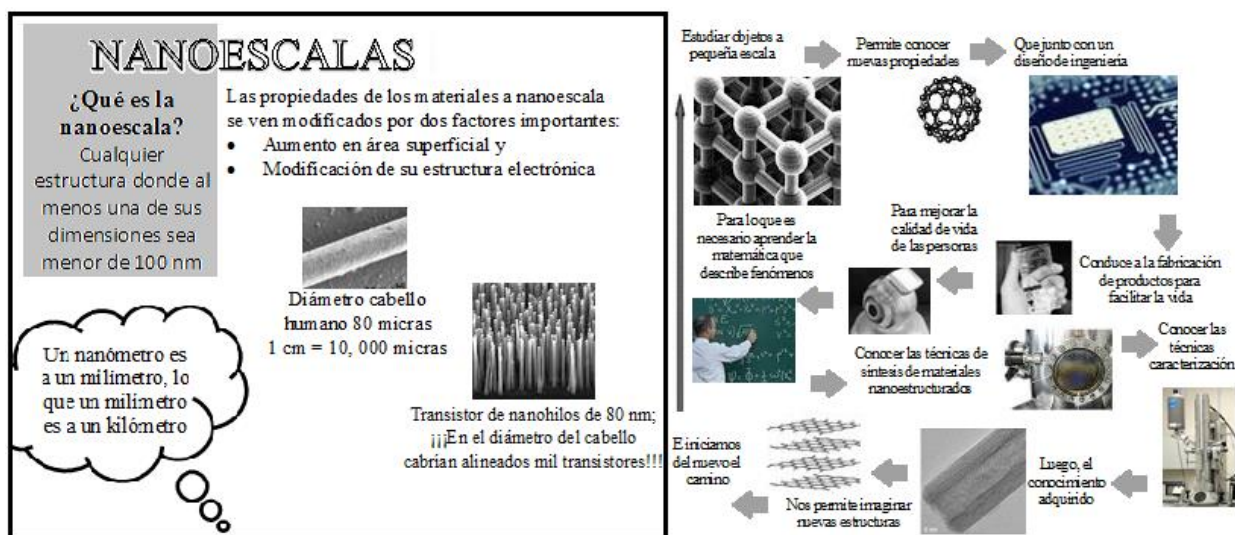


FIGURA 2.2. Investigación y el desarrollo tecnológico en la nanotecnología.

Los materiales nanométricos pueden ser clasificados por el número de dimensiones que presente en el intervalo nanométrico. Como puede apreciarse en la figura 2.3 se pueden tener sistemas tridimensionales como nanopartículas o nanoporos; sistemas en dos dimensiones donde se tienen discos o plaquetas, materiales multicapas y películas nanoestructuradas; finalmente los sistemas confinados en una dimensión donde se incluyen nanocables, nanovarillas, nanotubos o nanofilamentos [21].

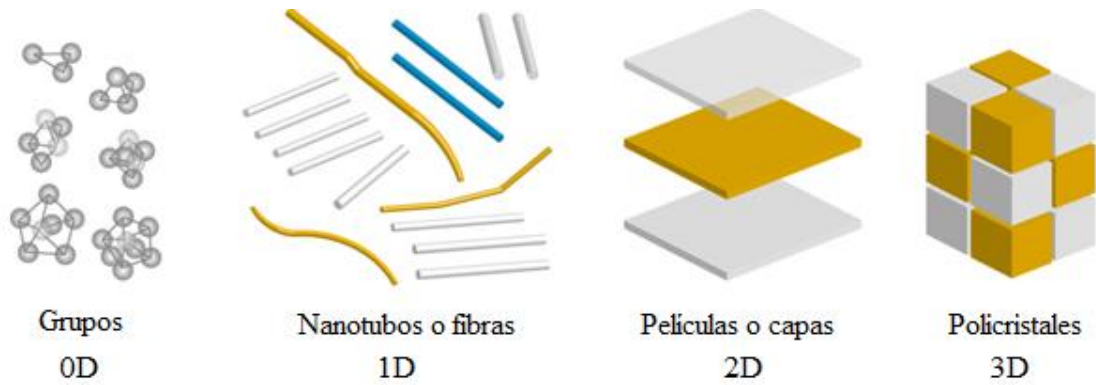


FIGURA 2.3. Clasificación de nanomateriales según sus dimensiones.

En el año de 1959, el físico Richard Feynman presentó una conferencia “There is plenty of room at the bottom” (Hay mucho espacio al fondo) en la que presentó una visión sobre los beneficios que se obtendrían si se pudieran manipular materiales del tamaño de unos pocos átomos, es decir dimensiones de 1 nm aproximadamente. Feynman dijo: “What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale... What I have demonstrated is that there is room—that you can decrease the size of things in a practical way... I will not discuss how we are going to do it, but only what is possible in principle... We are not doing it simply because we haven’t yet gotten around to it” (De lo que quiero hablar es del problema de manipular y controlar cosas a pequeña escala...Lo que he demostrado es que hay espacio que puedes reducir el tamaño de las cosas de una manera práctica...No voy a discutir cómo vamos a hacerlo, solo que es posible, en principio... No lo estamos haciendo simplemente porque aún no hemos llegado a hacerlo) [22]. Sin embargo, no fue sino hasta dos décadas después, en el año de 1974, cuando se utilizó por primera vez el término “nanotecnología” por el especialista japonés Nomo Taniguchi [23].

Desde su relativamente reciente aparición ha tenido numerosas aplicaciones debido principalmente a su carácter interdisciplinario entre la biología, la química y la física. Dichas aplicaciones se observan en diferentes campos científicos e industriales, en la actualidad forman parte de temas electrónicos, energía renovable, alimentos, textiles, medicina, biomedicina, fármacos, sistemas computacionales, cosméticos, limpieza, pinturas y catalizadores químicos, entre muchos otros. Por lo que otra clasificación importante para los materiales nanométricos consiste en separarlos dependiendo del área en la que son aplicados,

por lo que se podría tener nanobiotecnología, nanoelectrónica y nanofotónica; entre otras. La nanotecnología ha tenido un papel importante el desarrollo de nuevos materiales para crear dispositivos de energía sustentable como puede apreciarse en la figura 2.4 [24].

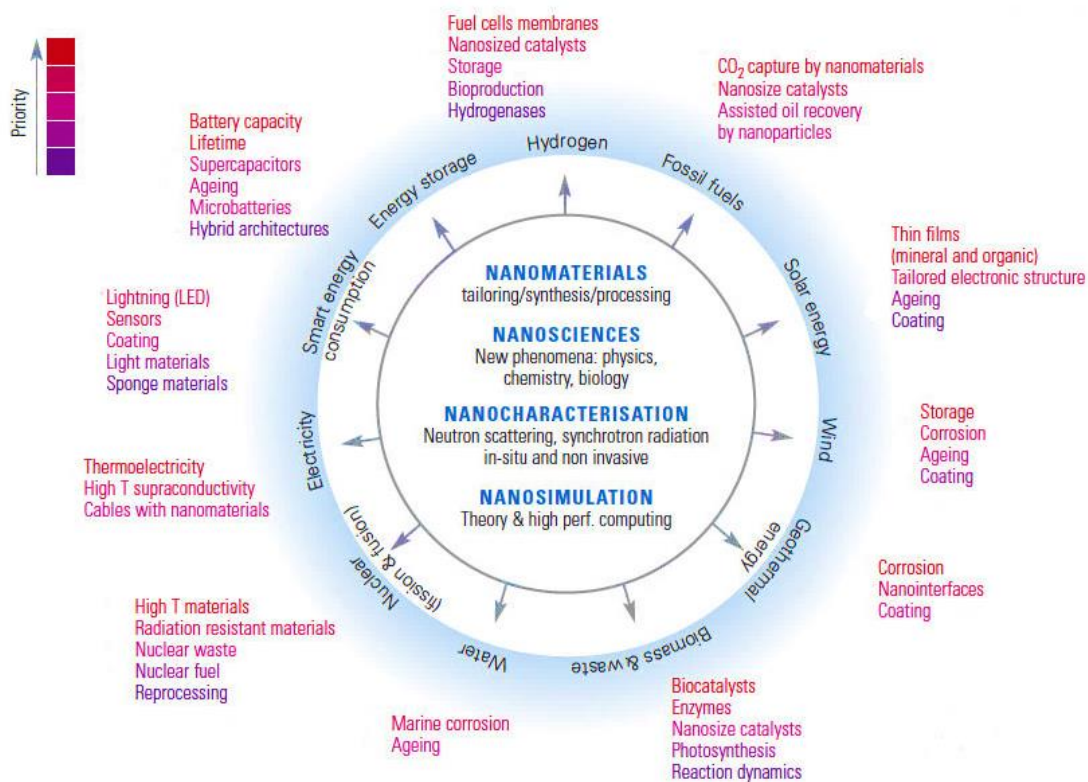


FIGURA 2.4. La Nanotecnología en el desarrollo de nuevas fuentes de energía.

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente interesantes como componentes básicos para la construcción de diversas superestructuras [25-28]. En la mayoría de los casos están formadas por metales como Au, Ag, Pt y Cu o bien de óxidos metálicos y materiales semiconductores, tales como Ag_2S , CdS , CdSe y TiO_2 [29-31].

Estas nanopartículas tienen propiedades muy interesantes que dependen fuertemente del tamaño de la partícula pues en una escala de longitud tan pequeña, los materiales se comportan de manera diferente a como lo hacen en escalas macroscópicas otorgándoles nuevas propiedades electrónicas y ópticas; por ejemplo, para semiconductores en el volumen, la banda prohibida del material es una barrera de energía entre las bandas de valencia y de conducción, mientras que a escalas nanométricas la banda prohibida está influenciada por su

tamaño, se emite luz a más alta energía entre menor es el tamaño, lo que hace que la longitud de onda de la luz emitida por nanopartículas sea sintonizable [32].

La baja eficiencia en las celdas solares convencionales de unión simple, es debida en gran parte a la poca capacidad que tienen las mismas para absorber toda la energía solar y por ende de convertir la totalidad de la energía de los fotones absorbidos en electrones libres y huecos [33]; sin embargo, al tener películas de tamaños nanométricos cambia el bandgap en comparación de materiales volumétricos por lo que se podrían obtener celdas solares de alta eficiencia, para materiales tales como el Si, CdSe, CdTe o bien PbSe, que son los candidatos ideales para emplearse en celdas solares [34,35]. En un semiconductor con banda prohibida directa, un fotón con energía mayor a la de la banda prohibida mueve un electrón a la banda de conducción, creando un par electrón-hueco. Sin embargo, si el semiconductor tiene un tamaño finito, acercándose a la escala de longitud natural de su par electrón-hueco, se observará la cuantización de los estados de energía, es decir, la transición de una serie continua de estados en un semiconductor “en el volumen”, a estados discretos debido al número finito de repetición de celdas unitarias en tres dimensiones, dando como resultado que las propiedades ópticas del material semiconductor finito difieran significativamente de un material semiconductor en el volumen [36].

En los últimos años se ha presentado un interés especial en semiconductores a escala nanométrica, en particular para el caso de los sulfuros de los metales de transición, semiconductores que adquieren aplicación como sensores, filtros ópticos, celdas solares, sistemas fotocatalíticos, entre otras [37-39]. Los nanocristales presentes en materiales semiconductores están siendo estudiados ampliamente debido a sus propiedades ópticas, las cuales dependen del tamaño y morfología del cristal, ya que las variaciones en las características fundamentales que se muestran en la fase de transición a la conductividad eléctrica pueden inducirse controlando el tamaño del cristal [40-42].

2.2 Semiconductores

Los materiales en estado sólido se pueden agrupar en tres clases dependiendo de sus propiedades eléctricas como: aislantes, semiconductores y conductores. De acuerdo con la conductividad eléctrica σ (y resistividad correspondiente $\rho = 1 / \sigma$), los aislantes como el cuarzo fundido y el vidrio tienen baja conductividad, del orden de 10^{-18} a 10^{-8} S/cm; y conductores como aluminio y plata tienen alta conductividad típicamente de 10^4 a 10^6 S/cm. Los semiconductores tienen conductividades intermedias entre los aislantes y los conductores. La conductividad de un semiconductor es generalmente sensible a la temperatura, iluminación, campo magnético y cantidades mínimas de átomos de impurezas agregadas. Esta sensibilidad en la conductividad hace que el semiconductor sea uno de los materiales más importantes para aplicaciones electrónicas [43].

También, los semiconductores pueden clasificarse en elementales o compuestos, los primeros son los elementos puros del grupo IV de la tabla periódica, como el Carbono, Silicio y Germanio; los semiconductores compuestos están formados a partir de la combinación de elementos de los grupos III y V de la tabla periódica, o bien por combinaciones de elementos de los grupos II y VI u otras posibles combinaciones de los elementos semiconductores que se indican en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Parte de la tabla Periódica correspondiente a los elementos semiconductores [43].

Periodo	Columna II	III	IV	V	VI
2		B	C	N	O
		Boro	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno
3	Mg	Al	Si	P	S
	Magnesio	Aluminio	Silicio	Fósforo	Azufre
4	Zn	Ga	Ge	As	Se
	Zinc	Galio	Germanio	Arsénico	Selenio
5	Cd	In	Sn	Sb	Te
	Cadmio	Indio	Estaño	Antimonio	Teluro
6	Hg		Pb		
	Mercurio		Plomo		

Para el caso de semiconductores elementales de la columna IV se habla de semiconductores tipo n cuando se adicionan elementos pentavalentes, como por ejemplo As, P, Sb; lo que hace que, en la estructura cristalina, un electrón quede fuera de algún enlace covalente, quedándose en un nivel superior al de los otros cuatro. Como ahora en el semiconductor existe un mayor número de electrones que de huecos, se dice que los electrones son los portadores mayoritarios. En el caso de que el semiconductor esté dopado con elementos trivalentes, por ejemplo: Al, B, Ga, In, se tiene una vacante con un nivel energético ligeramente superior al de la banda de valencia, pues no existe el cuarto electrón que lo completaría, ocasionando que los electrones salten a los lugares vacantes con facilidad, dejando huecos en la banda de valencia siendo los huecos portadores mayoritarios [44]. Los compuestos ternarios del grupo I-III-VI de la tabla periódica son una clase importante de materiales semiconductores de gran interés por su potencial en el campo de las celdas solares, dispositivos emisores de luz, pigmentos, entre otros; los compuestos semiconductores ternarios más estudiados se encuentran el CuInSe_2 , CuInS_2 y AgInS_2 , ya que son materiales prometedores para aplicaciones fotovoltaicas, debido a la idoneidad de sus propiedades ópticas y eléctricas [45-47].

2.3 Teoría de Bandas

Un semiconductor es un sólido cristalino que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas. A temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir suficiente energía para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones libres en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos con carga positiva. Para visualizar esto de una manera sencilla se acostumbra a usar diagramas de bandas, en donde se representa en forma esquemática el movimiento del par electrón-hueco (figura 2.5) [48].

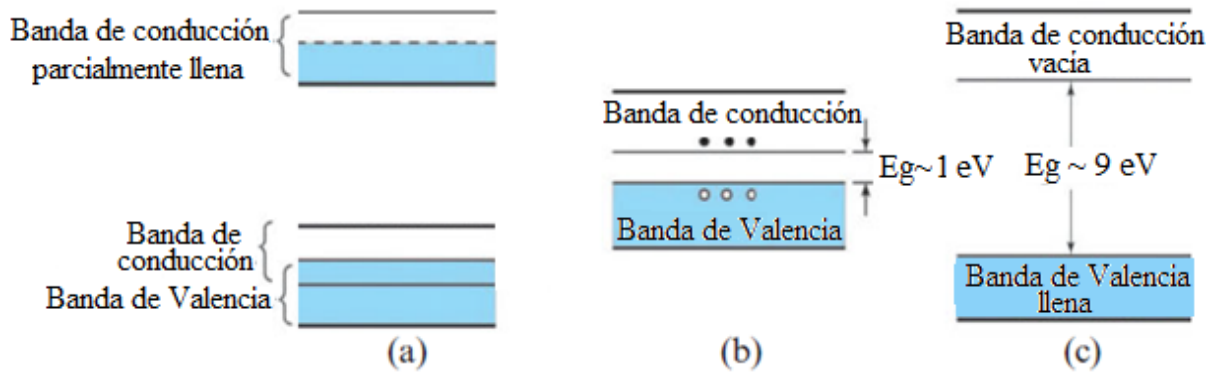


FIGURA 2.5 Representación del diagrama de bandas para:
 (a) Conductor; (b) Semiconductor; (c) Aislante [43].

Se dice que los electrones en un semiconductor poseen niveles de energía permitidas asociados ya sea con su estado ligado o libre dentro del semiconductor. Los electrones ligados tienen un nivel de energías dentro de lo que llamamos la banda de valencia como se observa en la figura 2.6. Para poder liberar un electrón será necesario proporcionarle una cierta energía y cuando un electrón absorbe esta cantidad mínima de energía pasa a ser un electrón libre, es decir, no ligado, y puede moverse con un rango de energías dentro de lo que llamamos banda de conducción. Lo anterior causa la aparición de huecos en la banda de valencia con carga positiva que también podrán moverse internamente. Así, en forma simplificada, podemos visualizar el diagrama de bandas de un semiconductor como constituido por una banda de valencia y una banda de conducción, separadas por una banda de energía prohibida (E_g) [48].

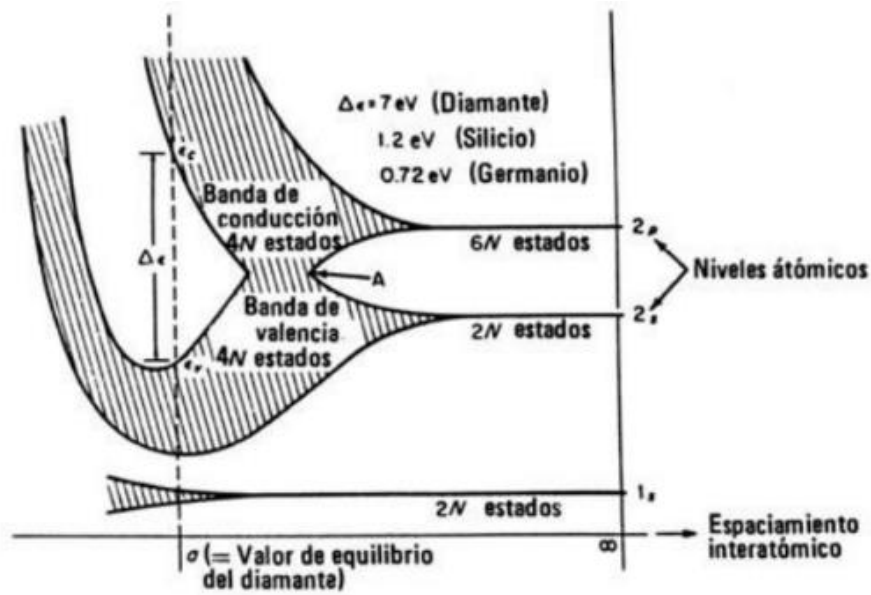


FIGURA 2.6 Esquema de bandas que se originan en los estados atómicos del Carbono [48].

2.4 Películas delgadas

Una película delgada es un material cuyo espesor va de 100 nm a 1 μ m. Las películas delgadas se pueden emplear como un recubrimiento, para mejorar las propiedades de los sustratos que recubren o incluso brindarles propiedades que no poseían; la otra aplicación común de las películas delgadas es en la fabricación de dispositivos con propiedades específicas, en este caso el sustrato pierde sus propiedades iniciales, por lo que prácticamente solo se usa como soporte. Este segundo tipo de aplicación de las películas delgadas es el que resulta de nuestro interés debido a que tiene múltiples aplicaciones de las cuales podemos destacar [49]:

- Componentes ópticos (lentes, espejos, filtros, etc.), para mejora de propiedades como la reflexión o trasmisión
- Dispositivos electrónicos de estado sólido (transistores, memorias, diodos, superconductores, etc.)
- Celdas fotovoltaicas para aprovechar la energía proveniente del sol y utilizarlo para consumo humano.

Las películas delgadas pueden ser depositadas por diferentes técnicas, dependiendo de ésta pueden cambiar sus propiedades; así la técnica de depósito de suma importancia pues de ella dependen características de las películas como son: estructura cristalina, orientación, espesor, morfología o composición, estas propiedades dependen en gran medida del control de algunos de los parámetros de síntesis como son: temperatura, tipo de sustrato o el tiempo de depósito. Las técnicas para depositar películas delgadas pueden estar divididas en métodos químicos o métodos físicos, de acuerdo con la naturaleza del depósito, los métodos más utilizados se muestran en la figura 2.7 [49].

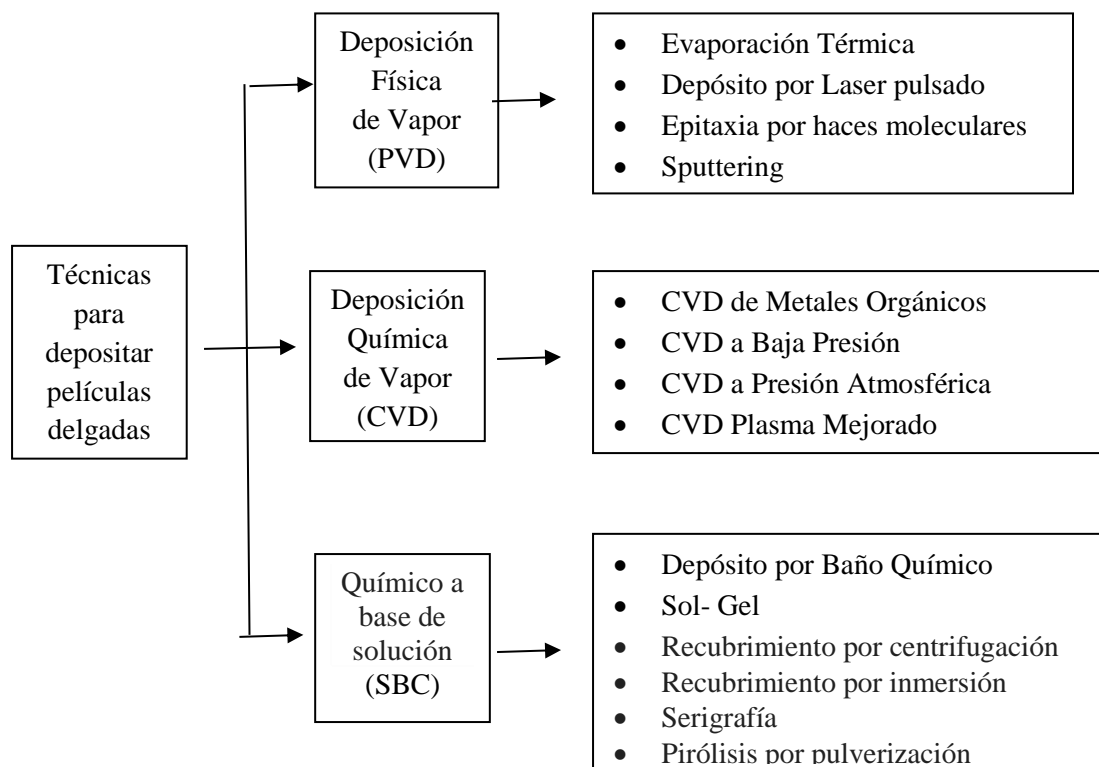


FIGURA 2.7. Clasificación de algunos métodos de depósito para películas delgadas.

En los métodos químicos se parte compuestos precursores comúnmente sales de algún elemento metálico y se desea que estos precursores reaccionen químicamente sobre el sustrato a cubrir. En los métodos físicos el material que se desea depositar se tiene inicialmente en forma de polvo y al aplicarle algún tipo de energía, ya sea mecánica, electroquímica o termodinámica se remueve el material del blanco y queda entonces depositado en el sustrato. Cabe mencionar que los métodos físicos necesitan el uso de bajas presiones mediante la generación de vacío para asegurar el correcto depósito por lo cual son

más costosos en comparación de los químicos. El baño químico y rocío pirolítico son las técnicas químicas más sencillas y baratas, debido a su simplicidad [49].

2.5 Heteroestructuras

Los cuatro tipos de celdas solares más comunes son: homouniones, es decir, uniones p-n con el mismo material semiconductor; uniones heterofase con una capa ventana de un semiconductor con energía de banda prohibida mayor que el de la capa absorbente; heterouniones: uniones p-n entre dos materiales semiconductores diferentes; y barreras Schottky: unión metal y semiconductor [50].

En este trabajo se estudiaron celdas de heterounion como se aprecia en la figura 2.8 [51], al poner en contacto dos materiales, uno tipo p y otro tipo n, tanto los electrones como los huecos (cada uno en sus respectivas bandas) se estarán moviendo y en la banda de conducción habrá un flujo neto de electrones desde el material n al p, lo mismo ocurrirá en la banda de valencia con los huecos, pero en sentido inverso. De esta forma, el flujo de portadores en la interfase trae consigo la aparición de regiones con carga neta diferente de cero; por lo tanto, habrá una diferencia de potencial entre las regiones tipo n y p, lo que se manifiesta con un campo eléctrico dirigido desde la región n hacia la p. La dirección del campo es tal que tiende a oponerse a los flujos de electrones y huecos que originan el campo mismo. Así a medida que aumente la transferencia de electrones y huecos, aumentará la intensidad del campo eléctrico, por lo que después de un tiempo muy corto se alcanza un nuevo estado de equilibrio en el que los portadores de carga “ven” una barrera de potencial que podrá romperse mediante un agente externo como la luz, lo cual causa el efecto fotovoltaico [52].

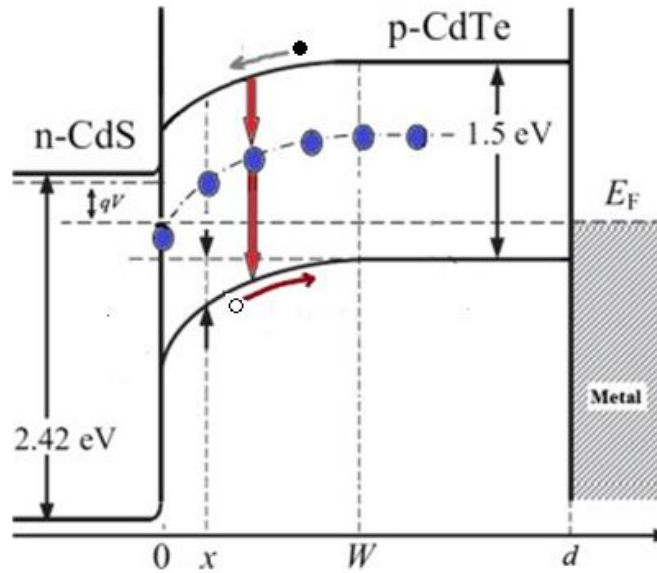


FIGURA 2.8 Diagrama de bandas de una heterounion CdS/CdTe.

En la figura 2.9 se muestra una heterounion CdS/CdTe, básicamente sus componentes son una base de vidrio por la cual ingresa luz a la celda y a la vez protege a los semiconductores del ambiente; una capa antirreflejante que está entre la placa de vidrio y el semiconductor, y tiene la función de minimizar la pérdida de luz por reflexión; una capa de CdS que es el material semiconductor tipo n que tiene una concentración de electrones excitados por la luz mayor a la de la capa tipo p, lo cual provoca que las cargas eléctricas de esta capa pasen a la capa p, generando una diferencia de potencial, es decir una corriente, y finalmente la mencionada capa de semiconductor tipo p que en este caso se trata del semiconductor CdTe pero se propone que se use CdSe [53].

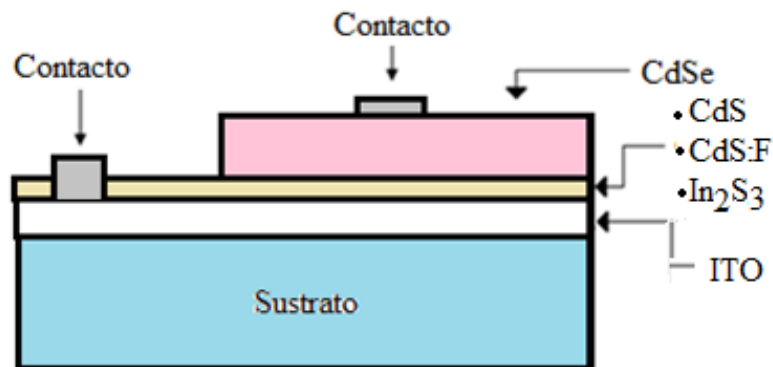


FIGURA 2.9. Esquema propuesto para una Heteroestructura CdS/CdSe ó In₂S₃/CdSe basada en una Heteroestructura típica para una celda CdS/CdTe.

Si se conecta una resistencia en los extremos de la celda bajo iluminación la corriente generada causará una caída de voltaje en la resistencia, en otras palabras, habrá una auto-polarización que traerá como consecuencia la reducción del campo eléctrico en la unión. La corriente total en una celda solar iluminada con una resistencia de carga que produzca un voltaje de auto-polarización será:

$$I = I_L - I_o \left[\exp\left(\frac{V}{V_T}\right) - 1 \right]$$

Donde I_L es la corriente fotogenerada en la celda causada por la luz incidente, que depende del material y de propiedades tales como movilidad y tiempo de vida de los portadores minoritarios. I_o es la corriente de saturación. Si la celda esta iluminada, pero con sus extremos abiertos, la corriente neta será cero pues no puede fluir corriente alguna; sin embargo, como la iluminación tiende a producir una corriente debida a los portadores generados por la luz, la única forma en que la corriente total sea cero es que ahora exista una corriente de igual magnitud pero en sentido opuesto a la corriente de iluminación. En otras palabras, habrá un fotovoltaje conocido como voltaje de circuito abierto (voltage open circuit V_{oc}) tal que la corriente sea cero.

$$V_{oc} = V_T \log (I_L/I_o + 1)$$

Entonces, si la potencia (energía por unidad de tiempo) generada o consumida por un dispositivo es el producto del voltaje por la corriente, existe un punto para el cual la potencia generada por una celda tiene un valor máximo (P_{max}), a este punto corresponderá un voltaje máximo (V_{max}) y una corriente máxima (I_{max}), respectivamente. Así la eficiencia η de una celda solar se define a partir de la potencia máxima y la potencia de radiación incidente P_{inc} como:

$$\eta = P_{max} / P_{inc} * FF$$

Se proponen diferentes alternativas al sistema mostrado anteriormente, como utilizar como material absorbente o tipo p al CdSe en lugar de CdTe y cambiar también el material ventana utilizando las películas nanoestructuradas de CdS:F y el In_2S_3 ; lo anterior debido a propiedades importantes en este tipo de materiales como su banda de energía prohibida, que como puede apreciarse en la figura 2.10 coinciden con el valor máximo de energía solar [52].

Idealmente, la eficiencia de conversión de una celda solar depende sólo del ancho de banda prohibida del material. Cuando el ancho de banda es grande, el número de fotones del espectro que pueden ser absorbidos es pequeño, y por tanto la fotocorriente también es pequeña. Pero, el voltaje de circuito abierto tiende a ser grande como consecuencia de que el campo eléctrico interno sea mayor. Es decir, que hay un valor ideal del ancho de banda, el cual se ha calculado alrededor de 1.4 a 1.5 eV como se aprecia en la figura 2.10. Sin embargo, habrá otros factores que limiten la eficiencia de las celdas solares, entre las más importantes están la recombinación de los portadores en el volumen y en las superficies, la reflexión de la luz en la cara sobre la cual incide radiación y las resistencias internas que disipan energía en forma de calor [52].

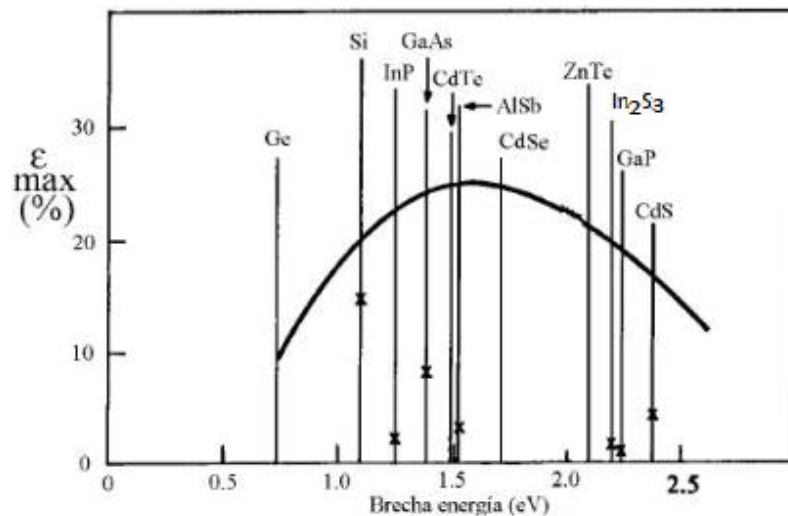


FIGURA 2.10 Valores de banda prohibida de algunos semiconductores comparado con el espectro solar [52].

2.5.1 Sulfuro de cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio (CdS) es usado como material emisor o también conocido como el semiconductor ventana; posee una energía de banda prohibida directa de aproximadamente 2.5 eV [54]; se forma a partir de la unión de semiconductores de los grupos II-VI. Los materiales semiconductores monocristalinos presentan una periodicidad perfecta (o casi perfecta) en su estructura atómica, la cual se denomina estructura cristalina; existen diferentes formas de ordenar los átomos en las redes cristalinas [55]. Dependiendo de las condiciones de crecimiento; las películas de CdS obtenidas por depósito por baño químico pueden presentar alguna de las dos fases del tipo zinc-blenda o cúbica y wurtzita o fase hexagonal (figura 2.11) o bien una mezcla de ellas dependiendo de las condiciones de depósito [56]. Los enlaces más próximos entre el cadmio y el azufre son covalentes con cierto carácter iónico, pues cada átomo de azufre contribuye con seis electrones de valencia y recibe un átomo vecino de cadmio dos electrones. Si se tiene un desequilibrio estequiométrico dado por un electrón extra debido al cadmio que generaría una vacancia en el azufre, entonces como no existen enlaces libres donde se pueda enlazar el electrón éste se mueve por la red cristalina y así se produce un semiconductor con conductividad tipo-n.

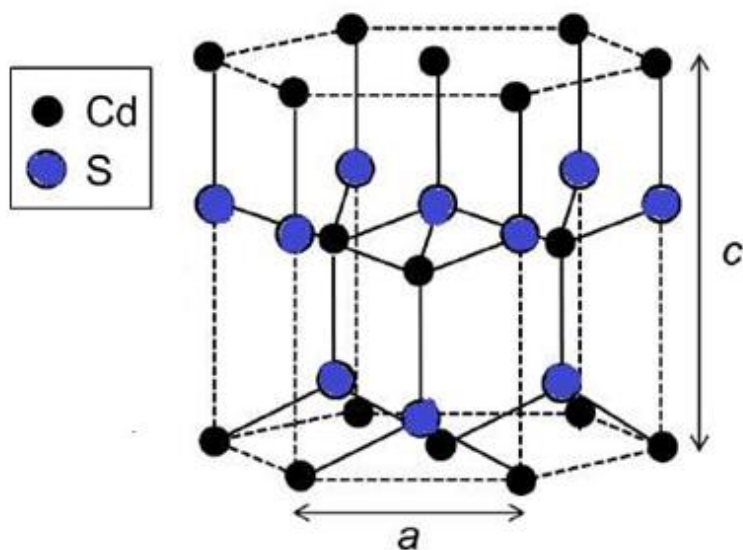


FIGURA 2.11 Estructura cristalina tipo hexagonal para películas de CdS.

Una alternativa efectiva de obtener los parámetros deseados en las películas de CdS ocurre con la introducción de dopantes, siendo varios los elementos que se pueden utilizar para impurificar estas películas, por ejemplo, Argón [57], Boro [58], Hierro [59], Manganeso [60], Aluminio e Indio [61] y por supuesto Flúor [62], que es el que nos interesa estudiar debido a sus características de dopaje para el uso de las películas en dispositivos fotovoltaicos. Al tener un material dopado, se obtendrán defectos en la estructura original, produciendo así el cambio deseado en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material. Puede ocurrir la implantación de iones en el material semiconductor y entonces es posible esperar tres tipos de cambios, en las propiedades eléctricas, desorden en su estructura de la red o bien en la brecha de energía óptica. Si se realiza un dopaje con iones de un elemento eléctricamente inactivo, entonces el resultado final será simplemente atribuido a desorden en la estructura.

2.5.2 Sulfuro de indio (In_2S_3)

Uno de los materiales de interés para ser utilizado como capa ventana en celdas solares es el sulfuro de indio (In_2S_3), se ha usado como sustituto efectivo del CdS en celdas solares, ya que no sólo elimina el uso del cadmio, cuya toxicidad es alta, sino que también mejora la transmisión de la luz en la región del azul, debido a que posee una energía de banda prohibida mayor a la del CdS; debido también a su alta estabilidad, su alto coeficiente de absorción y algunas otras propiedades importantes que se muestran en la tabla 2.2. [63-65].

El In_2S_3 es un semiconductor alotrópico de los grupos III-VI que cristaliza en tres formas cristalinas conocidas como $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ correspondientes a cúbica, tetragonal y hexagonal, respectivamente. La fase hexagonal $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ es una fase de alta temperatura y es estable por arriba de los 750 °C. La fase tetragonal tipo espinela $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ es la fase más estable a temperatura ambiente y se representa en la figura 2.12. La fase cúbica puede ser estable también a temperatura ambiente, dependiendo de su método de síntesis [63-65].

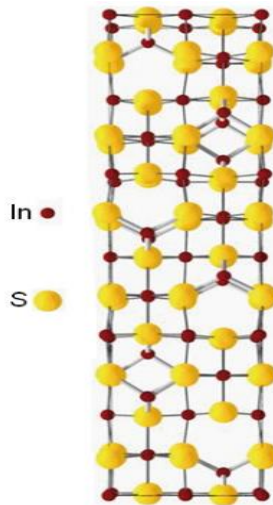


FIGURA 2.12 Estructura cristalina tipo tetragonal β - In_2S_3 .

2.5.3 Selenuro de Cadmio (CdSe)

El selenuro de cadmio (CdSe) es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, ampliamente estudiado en los últimos años, debido a sus propiedades ópticas, las cuales lo hacen un material ampliamente usado en celdas solares, transistores, diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, etc. Se puede encontrar en diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la técnica de depósito, puede ser estructura cúbica o bien estructura tipo hexagonal como se ilustra en la figura 2.13. En una heterounión el CdSe hace la función de material tipo p, es decir, funciona como capa absorbente. Su estructura cristalina corresponde a zinc-blenda y algunas otras propiedades importantes se mencionan en la tabla 2.2 [67-69].

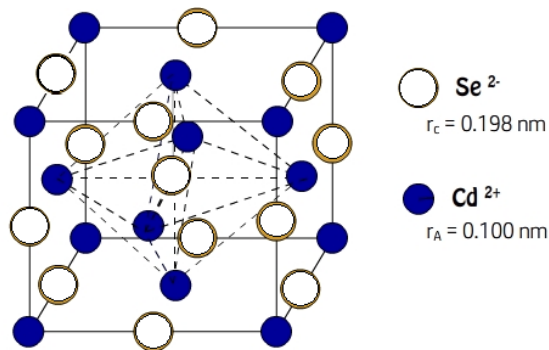


FIGURA 2.13 Estructura cristalina para películas de CdSe.

TABLA 2.2. Algunas propiedades de los semiconductores empleados en este trabajo [66].

Material		CdS	In ₂ S ₃	CdSe
E _g (eV)		2.59	2.28 a 2.80	1.70
Conductividad (W/cmK)		4010	2×10 ⁻⁸	0.04
Movilidad (cm ² /Vs)	μ _n	340		600
	μ _p	18		
Masa Efectiva	m _n /m _o	0.21		0.13
	m _p /m _o	0.80		0.45
Constante de red (Å)		5.83		6.05
Punto de Fusión (°F)		1750	1050	1350
Coeficiente de absorción (cm ⁻¹)			105	11
Densidad(g/cm ³)		4.84		5.74

Debido a las propiedades descritas anteriormente, los materiales de CdS y In₂S₃ pueden ser empleados como material tipo n o ventana, en una heterounión con algún otro semiconductor tipo p como lo es el CdTe o bien el CdSe. En el presente trabajo primero se estudian las propiedades de las películas de CdS, In₂S₃ y CdSe; además se presentan los resultados preliminares obtenidos al realizar las celdas CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe; quedando pendientes los trabajos de estas mismas películas empleadas como ventana, pero ahora cambiando la película absorbente por CdSe.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para depositar películas nanoestructuradas utilizando el método de Baño Químico, se realizaron básicamente tres pasos que se pueden resumir en:

1. Preparación de los sustratos: que se refiere a la preparación el material sobre el que se realiza el depósito.
2. Preparación de las soluciones: Los precursores químicos, que por lo general se tienen en forma de polvo deben ser diluidos o preparados con anticipación de acuerdo con las concentraciones deseadas.
3. Depósito: El sustrato es sumergido en la solución producto de la mezcla de las soluciones individuales, manteniendo una temperatura determinada, durante un tiempo específico y bajo una agitación constante.

3.1 Limpieza de sustratos

Para el depósito de películas nanoestructuradas se pueden emplear diversos materiales, como portaobjetos de microscopio de vidrio [52,74], obleas de silicio [81] o también en algunos trabajos se han usado materiales orgánicos como lo son teflón [82] o sustratos de PET [83]. En el presente trabajo se han utilizado sustratos de vidrio para el depósito de las películas de CdS y CdSe, mientras que para el depósito de las nanoestructuras de In_2S_3 se han empleado sustratos de PET.

Para realizar la limpieza de los sustratos, éstos son colocados en un porta-sustratos, que posteriormente se coloca dentro de un vaso de precipitados en el cual se vierten, una por

una, las soluciones que se enlistan a continuación, las cuales tienen que cubrir totalmente los sustratos, luego el vaso se coloca en ultrasonido durante 10 min y una vez pasado ese tiempo se vierte la solución contenida en el vaso y se introduce la siguiente solución [74].

1. Detergente Extran
2. Agua destilada
3. Xileno
4. Agua destilada
5. Acetona
6. Agua destilada
7. Acetona
8. Agua destilada
9. Etanol
10. Agua destilada
11. Etanol

Al finalizar el lavado con las diferentes sustancias, se envuelve el porta-sustratos en papel aluminio y se coloca en el horno desecador hasta que los sustratos estén completamente secos, también se pueden colocar en una solución de metanol e ir secando con nitrógeno conforme se van utilizando. Cabe mencionar que como las paredes del reactor (vaso de precipitados) son de vidrio, estas quedan recubiertas con la película, por lo que es necesario un proceso de limpieza para este recipiente con ácido clorhídrico (HCl) entre cada depósito a realizar.

3.2 Depósito por Baño Químico

El depósito de películas delgadas empleando la técnica de depósito por baño químico o CBD por sus siglas en inglés “Chemical Bath Deposition” es un método fácil de implementar, los materiales obtenidos son de buena calidad y el costo es bajo, por lo que resulta un método de depósito simple y muy factible para la síntesis de películas delgadas a gran escala. Los materiales más usados para el depósito de películas policristalinas por medio

de baño químico son vidrio, obleas de silicio, algunos cerámicos y también se han utilizado materiales orgánicos como Teflón, PET y PC, entre otros [70]. Los primeros trabajos reportados datan del siglo XIX con el depósito de películas de plata (1835) (elaboración de espejos) y de sulfuro de plomo (PbS) [53,71].

Los mecanismos de depósito que intervienen en la técnica son: el llamado ión por ión (o precipitación heterogénea), donde los iones participantes en la formación del material semiconductor se condensan sobre la superficie del sustrato para formar una película uniforme y delgada; el agregado por agregado (o precipitación homogénea), el cual resulta de la aglomeración de pequeñas partículas del material preformadas en la solución, las cuales se adsorben al sustrato hasta formar una película polvosa con algunos poros; y también puede ser que ambos procesos ocurran durante el depósito, el cual se conoce como mecanismo mixto [53,70,71].



FIGURA 3.1. Representación esquemática de diferentes mecanismos de depósito en CBD.

En comparación con algunos otros métodos para obtener películas delgadas, el método de depósito por baño químico presenta algunas ventajas como:

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos lo que evita oxidación y corrosión cuando se utiliza sustratos metálicos
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas
- Se pueden introducir fácilmente agentes para impurificar
- Por ser un proceso simple y reproducible a gran escala, resulta de bajo costo.

Se pueden obtener películas con propiedades diferentes de acuerdo con los parámetros de depósito utilizados, por ejemplo, si se cambia la naturaleza del sustrato se puede afectar la adhesión del material, su limpieza o rugosidad; mientras que si se modifica el parámetro del tiempo en el depósito se tendrá un cambio en el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento. Así los parámetros que pueden controlarse al realizar un depósito utilizando la técnica de baño químico son:

- La química del baño
- La naturaleza de la sal
- La naturaleza del sustrato
- Temperatura
- Tiempo

3.2.1 Síntesis de películas nanoestructuradas de CdS

Para obtener películas de CdS utilizando el método de síntesis química, básicamente deben prepararse diferentes reacciones químicas que se mezclan en una solución alcalina contenida en un vaso de precipitado controlando parámetros como temperatura y tiempo, como puede observarse en la figura 3.2, por medio de una parrilla con temporizador incluido.

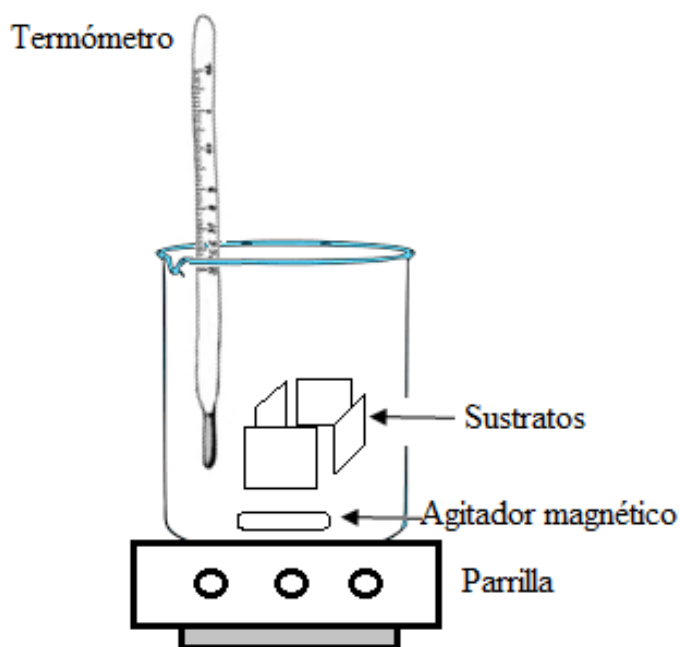
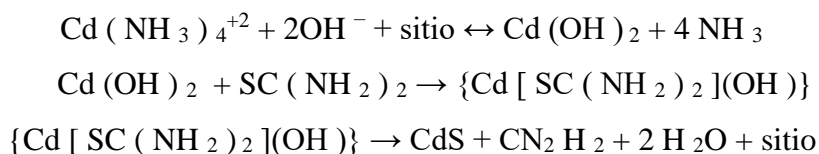


FIGURA 3.2. Diagrama del dispositivo empleado para el baño químico.

Dicha solución se forma de diferentes soluciones acuosas, empleando en todos los casos agua desionizada. Como una fuente de iones metálicos (comúnmente una sal) se utiliza particularmente una sal de cadmio; como una solución de iones no-metálicos o calcogenuros, que es una solución de un agente reductor que contenga por lo general azufre o selenio; un agente acomplejante (el más usado es NH_3); una solución para la formación de sulfuros que puede ser tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ y una fuente de iones hidroxilo (OH^-). De esta forma en una solución alcalina el agente reductor se descompone y suministra iones de S^- al baño químico, mientras que el catión Cd^+ se obtiene de su respectiva sal [53,70,71].

Aunque hay diferentes tipos de reacciones químicas en los depósitos por baño químico, los que comúnmente ocurren en este tipo de depósitos se hacen empleando amoníaco $(\text{NH}_3)_4$, teniendo un proceso como el que se indica a continuación [72,73].



Se puede observar que este tipo de reacciones químicas y la mayoría de los que han sido propuestos a lo largo de los años, uno de los reactivos que da como resultado la reacción es el amonio (NH_3) que es tóxico para el medio ambiente, por lo que se proponen en diversos trabajos la utilización de reacciones como la siguiente [74]:



Siguiendo el procedimiento anterior, se realizaron depósitos de sulfuro de cadmio (CdS) empleando la técnica de baño químico, variando la molaridad del agente reductor empleado que para este caso es tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). En la tabla 3.1 se indican las

concentraciones de las soluciones empleadas para el depósito, el volumen utilizado y la molaridad que se ha usado en las diferentes reacciones que se han preparado. En trabajos previos en el laboratorio, se han realizado estudios sobre la variación en la temperatura y el tiempo de depósito, resultando que los valores óptimos son de 75 °C y 60 min, respectivamente, motivo por el cual en el presente trabajo se mantienen constantes estos parámetros al realizar los depósitos [53,74]. En dichos trabajos se han realizado también tratamientos térmicos a las películas obtenidas, sin embargo, para este trabajo no se realiza ningún tipo de tratamiento, solamente se dejan secar las muestras en condiciones ambiente.

TABLA 3.1. Concentraciones de soluciones empleadas en el depósito de CdS

Sustancia	Peso Molecular (gr/mol)	Volumen (ml)	Molaridad (M)
H ₂ O	-	100	-
CdAc	226.52	20	0.025
NH ₄ OH	-	10	-
NH ₄ Ac	77.08	20	0.125
SC(NH ₂) ₂	76.12	20	0.025-0.25

Posteriormente para obtener películas impurificadas con flúor (CdS:F) se repitieron los depósitos anteriores pero esta vez realizando un dopaje con flúor que se efectuó mediante una solución disuelta en agua destilada de fluoruro de amonio (NH₄F). Las concentraciones empleadas en para el depósito del segundo grupo de muestras, correspondientes a las muestras de sulfuro de cadmio dopadas con flúor (CdS:F) queda como se indica en la tabla 3.2.

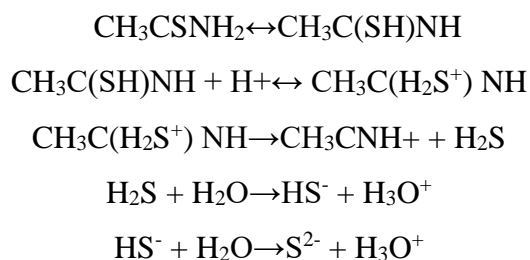
TABLA 3.2. Concentraciones de soluciones empleadas en el depósito de CdS:F

Sustancia	Peso Molecular (gr/mol)	Volumen (ml)	Molaridad (M)
H ₂ O	-	100	-
CdAc	226.52	20	0.025
NH ₄ OH	-	10	-
NH ₄ Ac	77.08	20	0.125
NH ₄ F	37.04	20	0.0025
SC(NH ₂) ₂	76.12	20	0.025-0.25

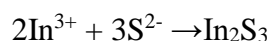
3.2.2 Síntesis de películas nanoestructuradas de In_2S_3

Se han estudiado celdas solares basadas en CdTe, CIGS y CZTS que emplean como ventana una película delgada de CdS teniendo resultados favorables, se propone en este trabajo, la sustitución de la capa ventana de CdS por otro sulfuro como el In_2S_3 que es un compuesto semiconductor de los grupos III-VI y resulta un candidato prometedor debido a su estabilidad, ya que tiene un ancho de banda en el rango 2.0-2.9 eV (rango mayor al CdS) [75]. Además, la ventaja al sustituir el CdS con películas de In_2S_3 es que se evita el uso de cadmio que es un material tóxico, con lo que se favorece al medio ambiente [76].

El cloruro de indio (InCl_3) y la tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) son las soluciones empleadas como fuente de indio y del azufre respectivamente, a partir de la descomposición de la tioacetamida y del ácido acético en un medio acuoso se obtiene la reacción [75,77]:



Finalmente, por mecanismo de depósito ion por ion entre indio y azufre se obtiene:



Se realizaron depósitos de Sulfuro de Indio (In_2S_3) empleando la técnica de baño químico, variando la temperatura del depósito de las películas en 60, 70, 80 y 90 °C. Las concentraciones y características de las diferentes soluciones empleadas para la síntesis de sulfuro de indio se indican en la tabla 3.3, se ha variado solamente la temperatura, pues previamente se han realizado trabajos en los que se modifican algunos otros parámetros como concentraciones o tiempos de depósito [78-79], el tiempo que se ha utilizado para realizar depósitos es de 120 min y las soluciones fueron preparadas disolviéndose en agua desionizada.

TABLA 3.3. Concentraciones de soluciones empleadas en el depósito de las películas de In_2S_3

Sustancia	Peso Molecular (gr/mol)	Volumen (ml)	Molaridad (M)
InCl_3	221.18	20	0.025
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$	75.13	15	0.075
CH_3COOH	60.05	18	0.50

3.2.3 Síntesis de películas nanoestructuradas de CdSe

Para la obtención de películas delgadas de CdSe, en primer lugar, se preparó una base de una película de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sobre sustratos de vidrio, para lo cual se realizaron depósitos químicos utilizando como fuente de cadmio 40 ml de cloruro de cadmio (CdCl_2), 20 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) y 1 ml de agua desionizada ($18\text{M } \Omega$); el ph del baño se mantiene entre 10 y 11; y a una temperatura de 45 a 50°C . Para encontrar las condiciones óptimas de depósito de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se han variado algunos parámetros como: la concentración de cloruro de cadmio, la cantidad de peróxido, el tiempo de depósito, tal como se indica en la tabla 3.4 [80].

Posteriormente, las películas obtenidas según el procedimiento indicado con anterioridad fueron sumergidas en una solución de selenio como puede observarse en la figura 3.3. Para la solución de selenio se utilizó un vaso de precipitados con 250 ml de agua desionizada en el que se agregaron 4 g de hidróxido de sodio (NaOH), 5 g de ácido hidroximetanosulfónico ($\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$) y una vez mezclados los reactivos anteriores y a la temperatura de 70°C ; para lo cual se deben colocar en un calentador con agitación magnética simultánea, se agregaron 5 g de selenio y se mantuvo en agitación durante 15 min más, después se filtra la solución obtenida y finalmente, para obtener el CdSe se sumerge la película de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en la solución de selenio durante 5 min dejando secar en condiciones normales, sin ningún tratamiento térmico, dando como resultado las nano-películas deseadas de CdSe bajo la reacción que se indica a continuación [80].

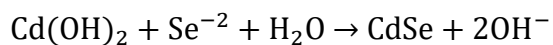
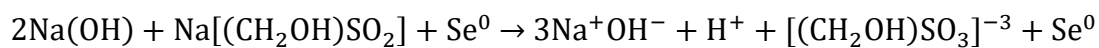
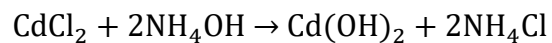


TABLA 3.4 Variación de parámetros para películas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Muestra	Concentración de CdCl_2 (M)	Peróxido (ml)	Tiempo (min)	Muestra	Concentración de CdCl_2 (M)	Peróxido (ml)	Tiempo (min)
G-08A	0.025	1	20	CG-11A	0.025	2	20
CG-08B			40	CG-11B			40
G-08C			60	CG-11C			60
CG-08D			90	CG-11D			90
CG-09A	0.03		20	CG-12A	0.03		40
CG-09B			40	CG-12B			60
CG-09C			60	CG-12C			90
CG-09D			90	CG-12D			
CG-10A	0.04		20	CG-13A	0.04		20
CG-10B			40	CG-13B			40
CG-10C			60	CG-13C			60
CG-10D			90	CG-13D			90

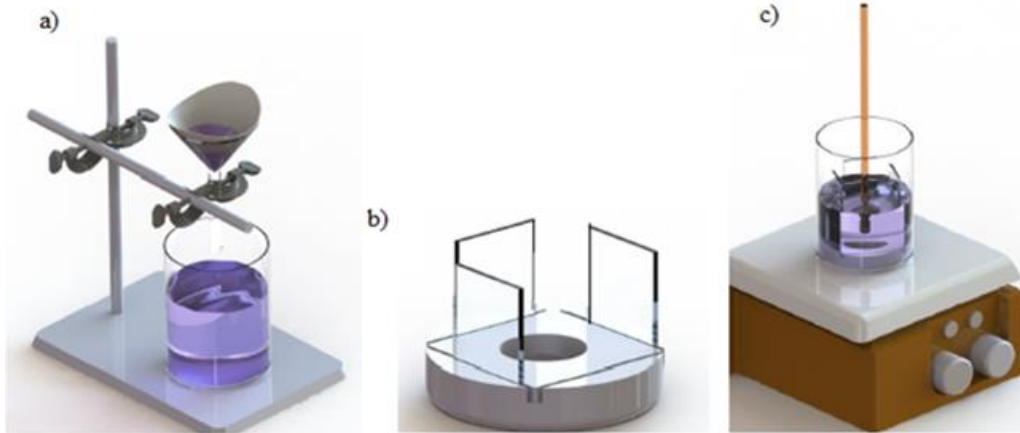


FIGURA 3.3. Esquema de depósito en baño químico para la obtención de películas de CdSe. a) Filtrado de solución de Se, b) Películas de Cd(OH)₂, y c) Preparación de solución de Se.

3.3 Técnicas de Caracterización

Para poder estudiar las propiedades de las películas nanoestructuradas como son estructura interna, composición o morfología, se pueden usar diferentes técnicas que se basan en el estudio superficial o volumétrico de un material cuando un haz primario (iones o electrones) incide sobre una superficie y se generan diferentes señales que pueden ser analizadas dependiendo de las características de la técnica como puede apreciarse en la figura 3.4 [84].

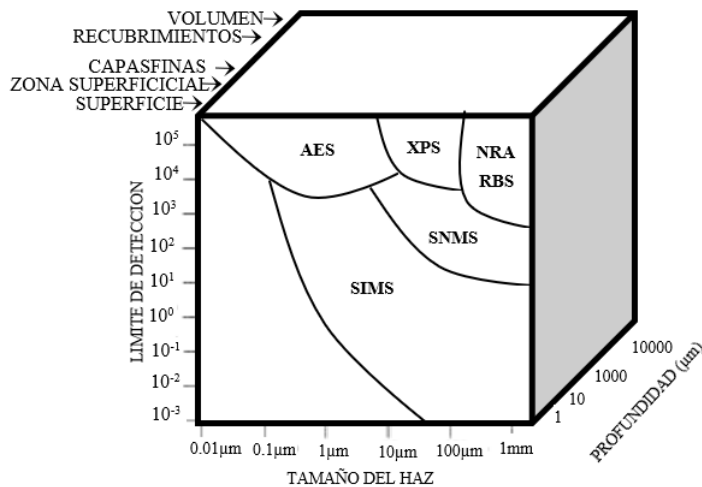


FIGURA 3.4. Profundidad de diferentes técnicas de caracterización [84].

3.3.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopía Raman está relacionada con las vibraciones moleculares de los materiales y produce transiciones entre niveles vibracionales cuantizados al dispersar la luz incidente. Las transiciones obedecen reglas de selección que puede obtenerse mediante un estudio mecano-cuántico de la interacción de la radiación electromagnética con el sistema de cuasipartículas (electrones, huecos, fonones, etc.) y la interacción entre ellas. Cuando un haz de luz colimado y monocromático incide sobre una muestra y se analizan las frecuencias de la luz dispersada, se encuentra que la mayor parte de la luz se dispersa sin cambios, es decir, su frecuencia es la misma que la de luz incidente. Este proceso es conocido como dispersión Rayleigh. Una pequeña fracción de la luz incidente se dispersa con cambio en su frecuencia ν_0 . Así encontramos frecuencias con valores más altos y más bajos con relación a ν_0 . Estas nuevas frecuencias corresponden a las frecuencias Raman. La diferencia entre la frecuencia mayor y la frecuencia incidente, así como, la frecuencia menor y la frecuencia incidente se llaman frecuencias Raman. Esos desplazamientos en la frecuencia son iguales e independientes de la frecuencia incidente. La frecuencia Raman menor que la frecuencia de la radiación incidente se denomina frecuencia Raman Stokes, mientras que la frecuencia a valores más altos que el de la línea de excitación se denomina frecuencia Raman Anti-Stokes. A bajas temperaturas la intensidad de la frecuencia Raman Stokes es mayor que la correspondiente a la Anti-Stokes (figura 3.5) [85,86].

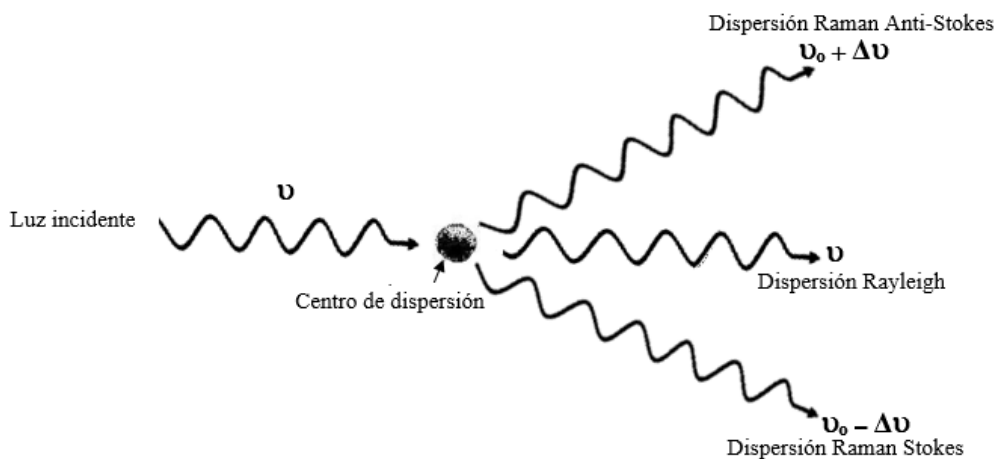


FIGURA 3.5. Representación esquemática de la dispersión de luz.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

La naturaleza de la dispersión Rayleigh y Raman puede ser comprendida usando un modelo de transferencia de energía. Supongamos que el haz de luz incidente consiste en un paquete de fotones de energía $h\nu_0$ el cual, interacciona con las moléculas del material en forma elástica o inelástica. Si el choque es elástico no existe ni pérdida ni ganancia de energía entre el fotón y la molécula. De este modo el fotón es dispersado con la misma energía $h\nu_0$ dando lugar a la dispersión Rayleigh. Si el choque fotón-molécula es inelástico y la molécula está en su estado vibracional base, el fotón perderá energía transfiriéndola a la molécula produciendo una transición a un estado excitado de mayor energía. Como resultado de este proceso el fotón dispersado tendrá una energía $h(\nu_0 - \Delta\nu)$, siendo $\Delta\nu$ la frecuencia asociada al nivel de excitación vibracional de la molécula. Por el contrario cuando la radiación dispersada tiene una energía $h(\nu_0 + \Delta\nu)$ la molécula pierde una cantidad de energía $h\Delta\nu$ correspondiendo al proceso Anti-Stokes. Las frecuencias $\nu_0 \pm \Delta\nu$ corresponden a las líneas Raman y son equivalentes a los cambios de energía involucrados en las transiciones de los modos normales de vibración de las moléculas (figura 3.6).

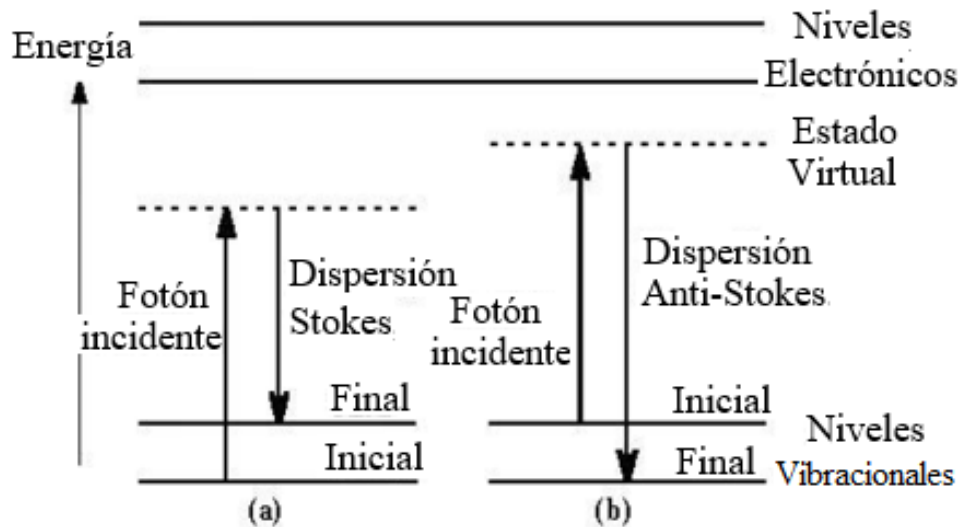


FIGURA 3.6. Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman. (a) Dispersión Stokes, (b) Dispersión Anti-Stokes.

3.3.2 Difracción de Rayos X

Los rayos X (RX) fueron descubiertos por W. Roentgen en 1895; son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero de longitud de onda más corta; tienen gran profundidad de penetración por lo que se pueden analizar desde muestras muy gruesas hasta películas muy delgadas [86].

Para observar la difracción en los sólidos se deben utilizar ondas cuya longitud de onda sea del mismo orden de magnitud que el espaciado entre los átomos del material (d). El intervalo de longitudes de onda utilizado en la difracción de RX es entre 0.5 y 2.5 angstrom (Å). Cuando los RX de la misma longitud de onda están en fase, se refuerzan mutuamente y producen una onda que es más fuerte que cualquiera de las ondas originales.

En la figura 3.7 se muestra un esquema de cómo pueden determinarse los espacios entre cristales mediante RX de una longitud de onda monocromática (λ). Los rayos inciden sobre los planos paralelos del cristal a un ángulo θ . Algunos de los rayos son reflejados desde el plano superior y otros del segundo plano o planos inferiores [83], el rayo inferior se desplaza una distancia determinada por la ecuación que se indica, entonces los rayos estarán en fase

solamente si la diferencia es igual a un número entero (n) de λ , por lo que se obtiene la ecuación derivada por W. H. Bragg en 1913 llamada “ley de Bragg” la cual es la base de la teoría de Rayos X; a partir de la cual se puede calcular la distancia interplanar y el parámetro de red conociendo la longitud de onda del haz incidente. Así mismo, la posición de los picos de difracción de un material depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción y como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, su patrón de DRX es único y característico; con lo cual es posible obtener entre otras los componentes del material bajo estudio, sus fases, orientación preferencial, su estructura cristalina y el tamaño de grano.

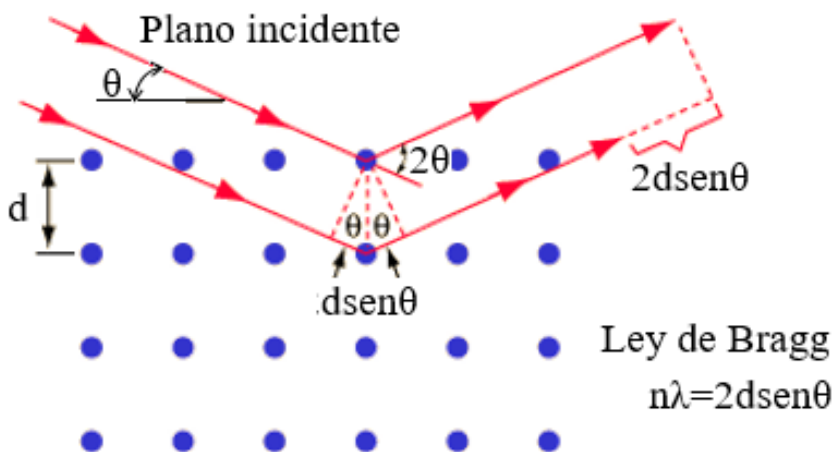


FIGURA 3.7. Diagrama de la geometría de difracción de RX.

El estudio en el difractómetro de Rayos X, consiste en hacer incidir un haz de Rayos X sobre una muestra sobre el eje perpendicular al haz incidente, el haz difractado es recibido por un detector y como se expuso anteriormente por la ley de Bragg a partir del ángulo de incidencia se encuentra la longitud de onda y con ello se determina el patrón de difracción de la muestra. El difractómetro de Rayos X empleado en este trabajo es un equipo Siemens D5000, con una línea de radiación de cobre CuK_α ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$), con un valor de corriente de 25mA y con una diferencia de potencial de 35 kV. [54,86].

3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM por las siglas Transmission Electron Microscopy) fue el primer tipo de microscopio electrónico desarrollado; en Alemania en el año de 1931 por Max Knoll y Ernest Ruska. Es un aparato que utiliza un haz de electrones de alta energía, en lugar de luz; dicho haz es producido por una fuente de electrones (tungsteno, hexaboruro de Lantano o emisión de campo) que son acelerados por una potencial del orden de 80, 120 ó 200keV, el cual debe atravesar la muestra que se desea analizar; como puede observarse en la figura 3.8, antes de incidir son seleccionados por lentes condensadoras y aperturas para controlar el diámetro del haz que incide sobre el material; cuando el haz atraviesa el material los electrones son recogidos y focalizados por lentes objetivas. El haz primario incide sobre el material para generar señales que se pueden recolectar y analizar mediante detectores, se puede obtener información sobre forma, textura o composición química de los componentes de la muestra.

Para obtener las imágenes de las muestras de CdSe, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, JEM1200EX con un haz de electrones acelerado a 200 kV y corriente de 103 mA, para producir imágenes de campo brillante [86].

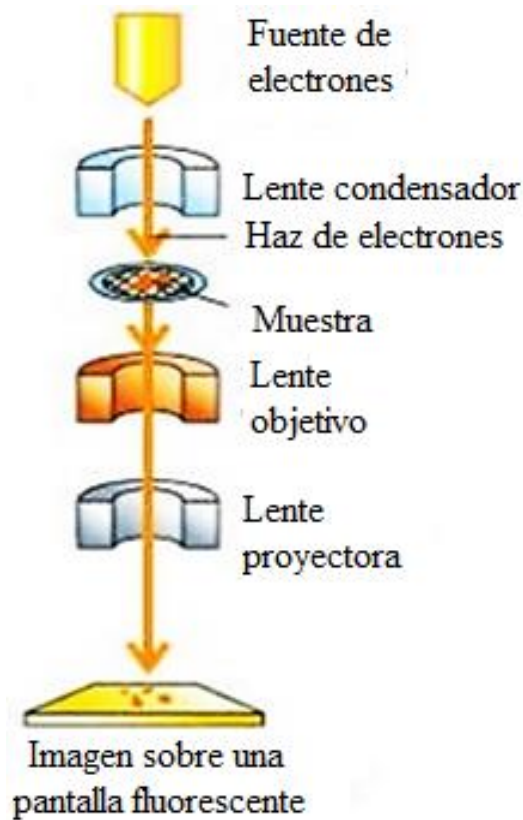


FIGURA 3.8. Diagrama de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

3.3.4 Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia óptica Ultravioleta-Visible se basa principalmente en la absorción o transmisión de la radiación electromagnética. La Transmisión se define como la relación de la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente, mientras que la absorción es aquella que mide la energía que absorbe la muestra. En la interacción entre un haz de fotones y un material semiconductor puede tener lugar una absorción total o parcial de la energía del haz por parte del material. En dicho fenómeno un fotón transfiere su energía a un electrón, provocando su excitación desde un determinado nivel de energía a uno de energía superior. La absorción óptica en un semiconductor puede ser debida a varios tipos de transiciones, como por ejemplo transiciones banda a banda, transiciones entre niveles localizados y bandas o la formación de excitones como puede apreciarse en la figura 3.9.

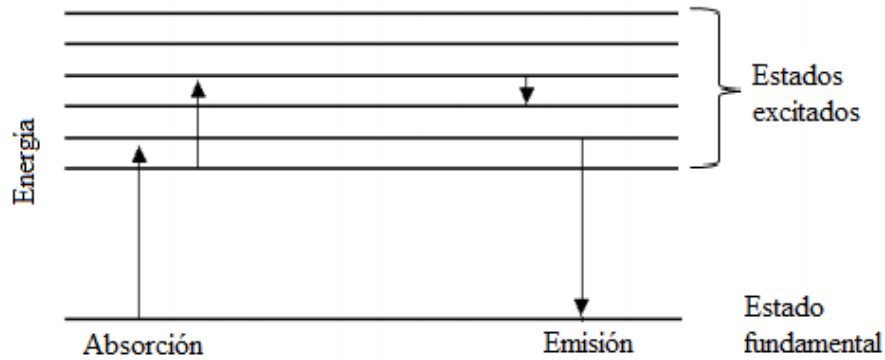


FIGURA 3.9. Representación esquemática de la emisión o absorción de un material.

Al incidir un haz de luz monocromática de cierta intensidad sobre una muestra semiconductor de espesor d , parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo que la intensidad del haz emergente (I), será distinta al incidente (I_0), Entonces, la transmitancia de la muestra es la relación entre la intensidad del haz transmitido y la del incidente $T=I/I_0$. El coeficiente de absorción (α), se relaciona con el coeficiente de absorción por medio de la Ley de -Bouger Lambert, la cual indica que $T= \exp (-\alpha d)$. El coeficiente de absorción se puede emplear para determinar el valor de la banda prohibida (E_g) de las películas, haciendo un ajuste conocido como el método de Tauc mediante el cual se emplea la ecuación:

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

Donde:

$h\nu$ es la energía del fotón con frecuencia ν y longitud de onda λ

$h = 4.1356 \text{ eV}$ la constante de Planck

$c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$ la velocidad de la luz ($c = \nu\lambda$)

A es una constante equivalente a la pendiente $A = \frac{q^2 x_v c^2 (2m_r)^{3/4}}{\lambda_0 \epsilon_0 \hbar^3 n}$, con:

q la carga elemental

$x_{v,c}$ un elemento matricial con unidades de distancia y valor típico de constante de red

m_r masa reducida

ϵ_0 permitividad en el vacío

\hbar constante de Planck reducida ($\hbar = h/2\pi$)

n el índice de refracción

El método consiste en realizar una curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y a partir de dicho ajuste se obtiene el valor de la energía prohibida que corresponde a la ordenada al origen, haciendo una extrapolación de la parte lineal de los gráficos hasta el eje horizontal correspondiente al eje de energía, pues cuando $\alpha=0$ se obtiene $h\nu = E_g$. [54,86].

3.3.5 Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia es una técnica espectroscópica no destructiva empleada en la caracterización óptica de materiales y en el caso de semiconductores nos permite, por ejemplo, identificar defectos y/o impurezas presentes para la evaluación de su calidad. Es un fenómeno físico que se basa en la interacción de la radiación con la materia y proporciona información de las transiciones electrónicas radiativas en la superficie y en el volumen del material.

En un semiconductor, los procesos de transición que se originan de la interacción electrón-fotón tienen lugar principalmente entre la banda de conducción y la banda de valencia. Existen tres tipos de procesos básicos de interacción entre los electrones del sólido y el campo de radiación: la absorción de fotones, la emisión espontánea y la emisión estimulada. La fotoluminiscencia corresponde al proceso de emisión espontánea que tiene lugar en un sólido que ha sido previamente excitado con fotones de modo que se tiene electrones en la Banda de conducción y huecos en la de valencia. En el semiconductor el proceso de recombinación depende fundamentalmente de la estructura de bandas. Cuando el mínimo de la Banda de Conducción tiene el mismo valor de k que el máximo de la Banda de Valencia se dice que se tiene un semiconductor de banda prohibida directa, mientras que en el caso contrario tendremos un semiconductor de banda prohibida indirecta como en la figura 3.10. En el caso de los semiconductores con banda directa dominan los procesos de recombinación radiativa y para el caso de los semiconductores de banda indirecto el proceso dominante es la emisión no radiativa [54,86].

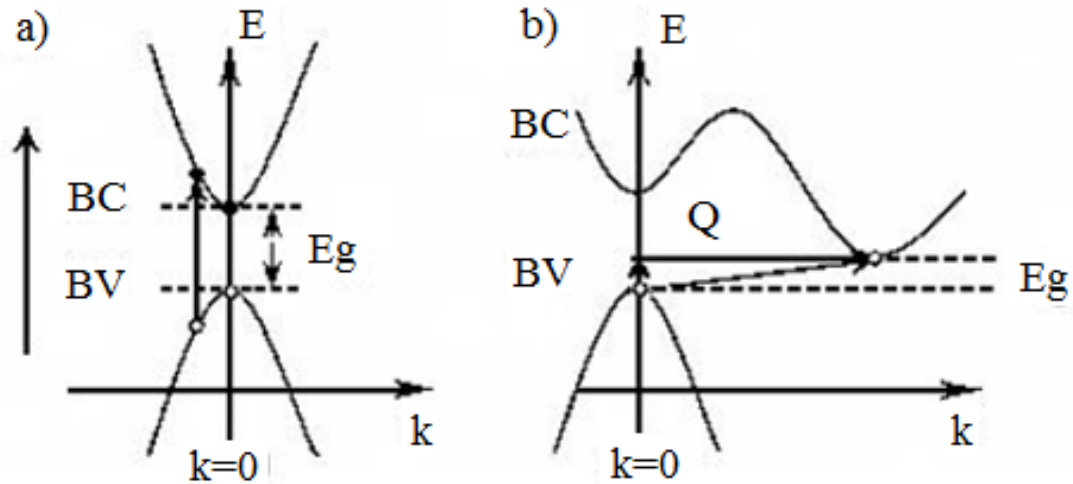


FIGURA 3.10. Estructura de bandas de un semiconductor de banda prohibida a) directa, b) indirecta.

3.3.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día. Se basa en el efecto fotoeléctrico y de fotoemisión, cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir alguno de los siguientes procesos: que pueda atravesarlo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía o bien que el fotón interaccione con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo como puede apreciarse en la figura 3.11. Es precisamente este último proceso de emisión de fotoelectrones lo que se utiliza en la técnica de XPS, pues se proporciona información sobre la energía de cada nivel y, por lo tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor.

Los espectros XPS se realizaron utilizando espectrómetro Thermo Fisher Scientific K-Alpha, el cual utiliza la excitación $AlK\alpha$ a 1487 eV. Todas las señales fueron calibradas usando un pico de carbono a 284.6 eV resultando que el hidrocarburo adventicio está presente en la superficie de la muestra.

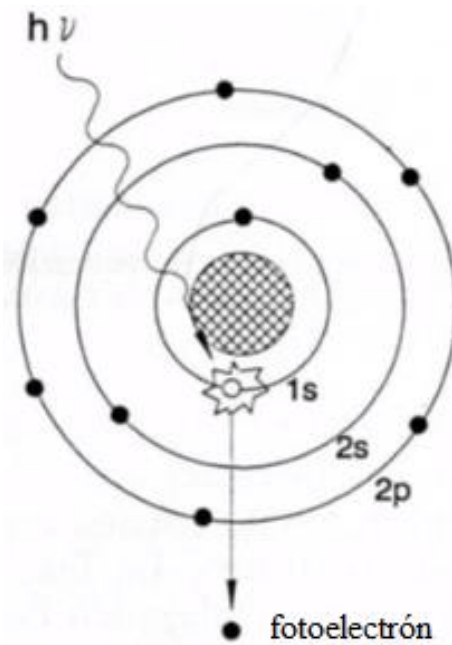


FIGURA 3.11. Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón en XPS.

3.3.7 Espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS).

La técnica de espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS), por sus siglas en inglés Secondary Ion Mass Spectroscopy se utiliza para el análisis de superficies. Consiste en la utilización de iones para bombardear la muestra, estos iones son llamados iones primarios y pueden ser de carga positiva o negativa, después el impacto de los iones produce una erosión que resulta en partículas como átomos, moléculas, iones entre otras. Los iones producto de este bombardeo son llamados iones secundarios, son recolectados y seleccionados de acuerdo con su carga, energía y masa; para ser finalmente son cuantificados (figura 3.12). En la Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES) del Departamento de Ingeniería Eléctrica en Cinvestav, se cuenta con un espectrómetro de masas de iones secundarios modelo IMS-6F de la marca CAMECA, en el cual se utiliza el elemento de cesio para producir los iones primarios

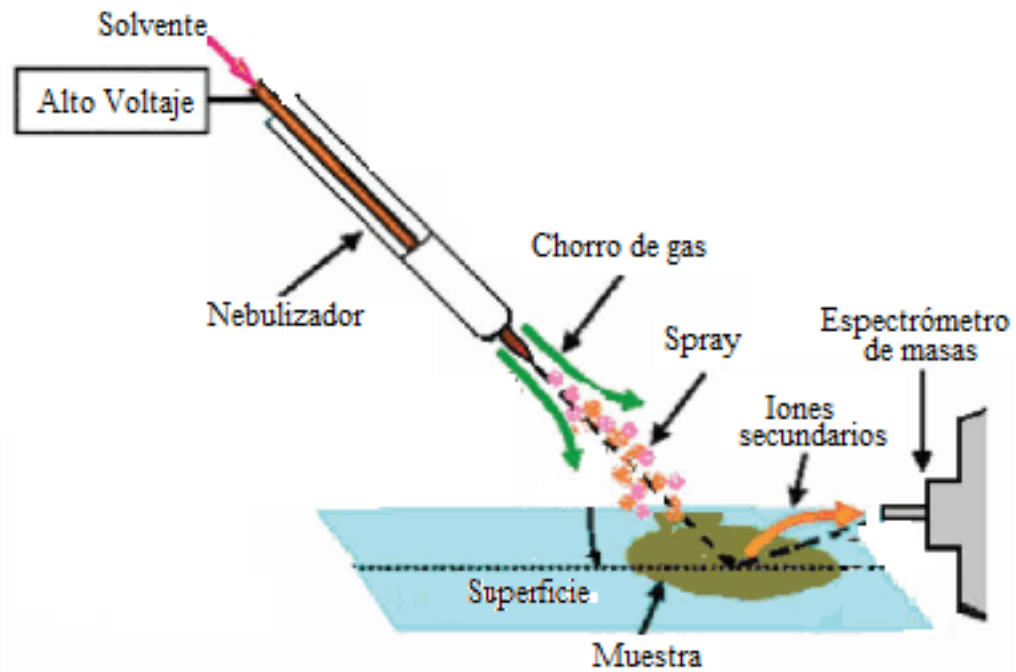


FIGURA 3.12. Esquema del proceso de recolección de iones secundarios para la técnica de caracterización SIMS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Películas de CdS obtenidas por la técnica de baño químico

En la figura 4.1 se muestran los patrones de difracción de las películas de CdS sin impurificar depositadas por CBD a diferentes concentraciones de tiourea, la cual se varió de 0.025 a 0.250 M. Todos los difractogramas tienen cuatro picos de difracción en 23.98° , 26.64° , 44.18° y 52.28° ; que corresponden a la fase hexagonal del CdS, de acuerdo con la indexación mediante el archivo de difracción de polvos número 65-3414, con los correspondientes planos de difracción de (100), (002), (110) y (112). Se puede observar que la concentración nominal de azufre tiene una fuerte influencia sobre la calidad cristalina de las películas semiconductoras de CdS; tanto la intensidad como el ancho del pico cambian. Para la muestra con una concentración de tiourea de 0.025 M, el patrón de difracción tiene una intensidad baja y el pico correspondiente al plano (002) es muy ancho en comparación a los demás. La calidad de los difractogramas gradualmente mejora para las muestras obtenidas con una concentración de tiourea de 0.05 a 0.1 M. Subsecuentemente la calidad cristalina se degrada considerablemente (muestra CdS-0.125), considerando la intensidad de la orientación preferencial y después de este punto, con la adición de tiourea, la cristalinidad de las muestras se recupera; una posible explicación de este comportamiento en las películas de CdS se puede deber al mecanismo de crecimiento de la técnica de CBD [87], pues es bien sabido que la correcta elección de los reactivos, así como sus concentraciones determinan el desarrollo del mecanismo de crecimiento [88-89]. Cuando se exceden los valores apropiados de los reactivos químicos se altera el mecanismo de crecimiento y se obtienen muestras con diferente espesor y morfología, que son factores que afectan fuertemente la calidad de las películas de CdS.

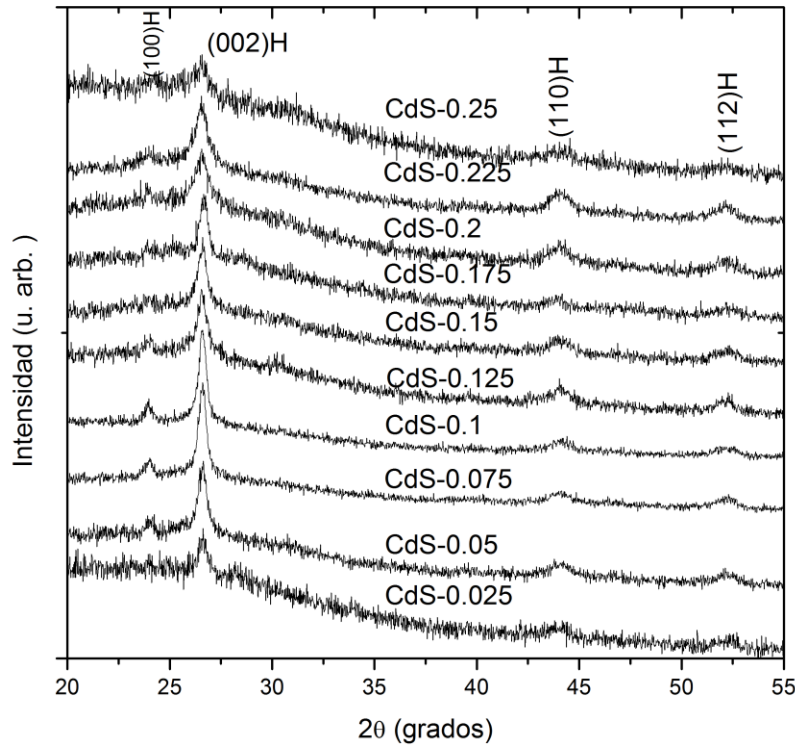


FIGURA 4.1. Patrones de difracción de películas de CdS sin impurificar depositadas por CBD a diferentes concentraciones de tiourea.

A partir de los patrones de difracción, se calculó el ancho a la altura media (Full width at half maximum FWHM por sus siglas en inglés) del plano de difracción (002) y se calculó el tamaño de cristalito usando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{W\cos\theta}$$

D es el tamaño de cristalito, K es una constante de valor 0.94, λ es la longitud de onda XRD (1.5406 Å), W es el ancho a la altura media de pico con mayor intensidad y θ es el ángulo de Bragg. En la figura 4.2 se muestra el FWHM obtenido para las películas de CdS como una función de la concentración de tiourea, se puede observar que para la muestra de 0.15 M se tiene el mayor valor máximo de FWHM lo que indica que para esa concentración de azufre se tiene la calidad cristalina más baja, entre mayor. El tamaño de cristalito se enlista en la tabla 4.1 donde se puede observar que los valores mínimos obtenidos para el FWHM fueron

7.72×10^{-3} radianes y 7.43×10^{-3} radianes, los cuales corresponden a una concentración de tiourea de 0.075 y 0.1 M, respectivamente; por lo que teniendo en cuenta el FWHM, la mejor calidad cristalina se obtiene cuando la concentración de tiourea tiene los valores de 0.075 y 0.1 M.

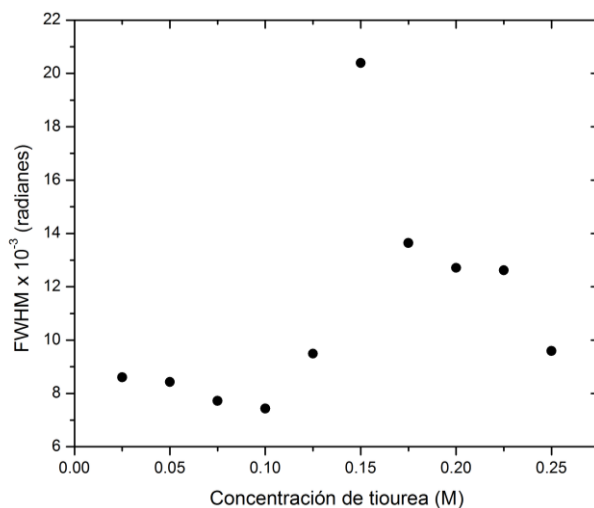


FIGURA 4.2 Ancho a la altura media (FWHM) obtenido para las películas de CdS como una función de la concentración de tiourea

TABLA 4.1 Propiedades estructurales en función de la concentración de tiourea

Muestra	[Thiourea] (M)	Xc (grados)	FWHM x 10 ⁻³ (rad)	Tamaño de cristalito (nm)
CdS-0.025	0.025	26.60	8.604	22.15
CdS-0.050	0.050	26.59	8.428	21.70
CdS-0.075	0.075	26.59	7.723	24.16
CdS-0.100	0.100	26.59	7.433	25.00
CdS-0.125	0.125	26.56	9.493	19.32
CdS-0.150	0.150	26.46	20.39	8.638
CdS-0.175	0.175	26.53	13.64	14.23
CdS-0.200	0.200	26.65	12.71	15.13
CdS-0.225	0.225	26.53	12.62	13.37
CdS-0.250	0.250	26.58	9.592	19.38

Con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la impurificación con flúor sobre las propiedades físicas y químicas de las películas de CdS, se obtuvieron películas de CdS impurificadas con flúor (CdS:F) usando las concentraciones de tiourea de 0.075 M y 0.1 M. En la figura 4.3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS impurificadas con flúor, obtenidas a diferentes concentraciones nominales de flúor y azufre. Los patrones de difracción conservan los picos de difracción de las películas de CdS sin impurificar, sin embargo, la incorporación de F modifica la intensidad y el FWHM de cada pico de difracción. Se observa que en general los difractogramas de las películas crecidas con una concentración de tiourea de 0.075 M muestran una mejor calidad cristalina.

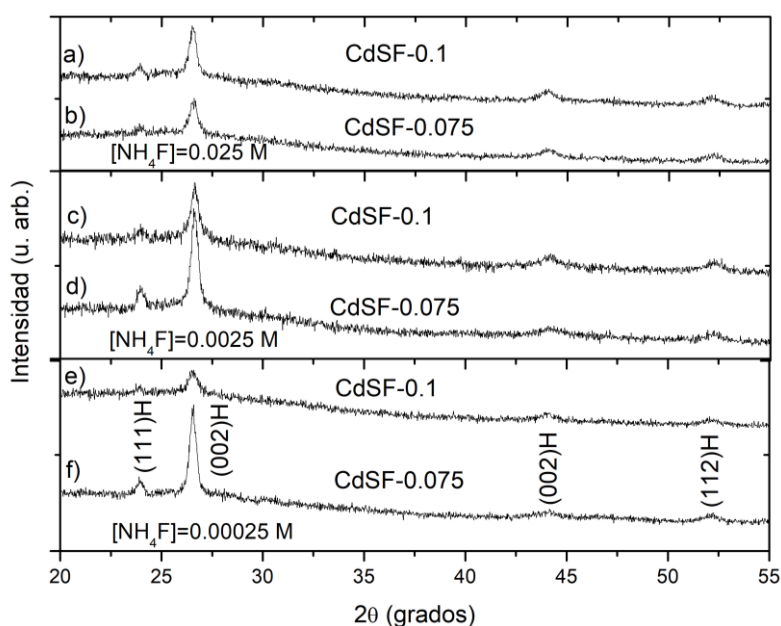


FIGURA 4.3. Patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS impurificadas con flúor (CdS:F).

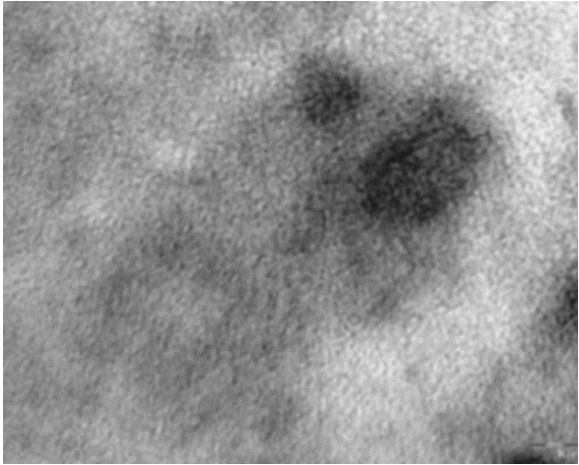
En la tabla 4.2 se reportan los diferentes valores del FWHM para las películas de CdS impurificadas con flúor, las cuales tienen un espesor de 110 nm; se puede observar de la tabla 4.1 que la película sin impurificar de CdS-0.025 tiene un valor de FWHM de 8.60×10^{-3} radianes, pero al tener la impurificación disminuye considerablemente hasta 7.94×10^{-3} radianes. Podemos observar además, que el FWHM disminuye hasta 6.39×10^{-3} radianes conforme disminuyen las concentraciones de flúor y para concentraciones mayores que 0.00025 M el FWHM aumenta. Esto indica que la muestra CdS:F-0.00025 tiene la mejor calidad cristalina.

Tabla 4.2. Propiedades de las películas de CdS:F en función de la concentración de NH₄F.

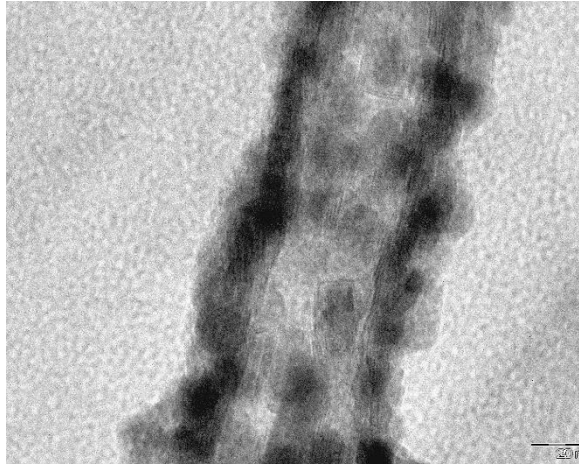
Muestra	[NH ₄ F] (M)	FWHM x 10 ⁻³ (rad)	Tamaño de cristalito (nm)	E _g (eV)	R _s x 10 ⁶ (Ω/□)
CdS-0.075	0	7.72	24.16	2.39	0.72x10 ³
CdS:F-0.025	0.025	7.94	23.07	2.30	1.18
CdS:F-0.0025	0.0025	6.79	27.72	2.35	0.73
CdS:F-0.00025	0.00025	6.39	28.58	2.33	0.56

La caracterización eléctrica se llevó a cabo mediante mediciones de resistencia laminar (R_s), usando el método de las cuatro puntas [90]. Los valores de R_s para las películas de CdS:F se muestran en la tabla 4.2, la película de CdS sin impurificar, obtenida con un concentración de tiourea de 0.075 M (CdS-0.075), tiene una R_s de $0.72 \times 10^9 \Omega/\square$. La R_s de las películas impurificadas con flúor disminuye conforme la concentración nominal de F disminuye, dicha reducción en la R_s se puede atribuir a un incremento en la concentración de portadores libres, la cual se debe a la incorporación sustitucional de iones de F^- en lugar de los iones de S^{2-} . Para concentraciones de NH₄F mayores que 0.00025 M, la concentración de portadores libres se satura y la movilidad disminuye probablemente debido a la formación de complejos de Cd-F causando un aumento en la resistencia laminar [77,91].

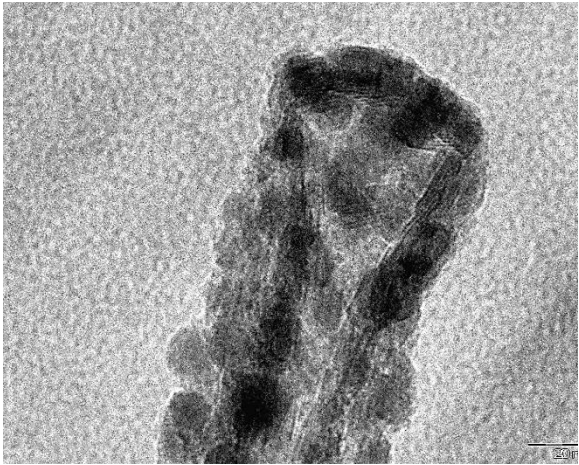
Con la finalidad de conocer cómo se realizó el crecimiento de la película de CdS, una vez iniciado el crecimiento se tomó una alícuota directamente del baño a diferentes tiempos: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 minutos, y dichas alícuotas fueron analizadas mediante TEM. En la figura 4.4 se muestran las imágenes obtenidas para las muestras de CdS tomadas en los tiempos indicados, se puede observar en la figura 4.4 a), que la muestra tomada a un tiempo de reacción de 10 minutos está compuesta por nanopartículas de entre 5 y 10 nm, mientras que conforme aumenta el tiempo de reacción las nanopartículas se comienzan a agrupar formando un tubo, como se ve en las figuras 4.4 b) y d); para un tiempo de 50 minutos se observa en la figura 4.4 e) un tubo con escasas nanopartículas en su interior, y para un tiempo de 60 minutos se observa un tubo con un diámetro aproximado de 30 nm (nanotubo) en el cual no se observan nanopartículas en su interior, lo cual se podría deber a una coalescencia de las nanopartículas para formar un nanotubo.



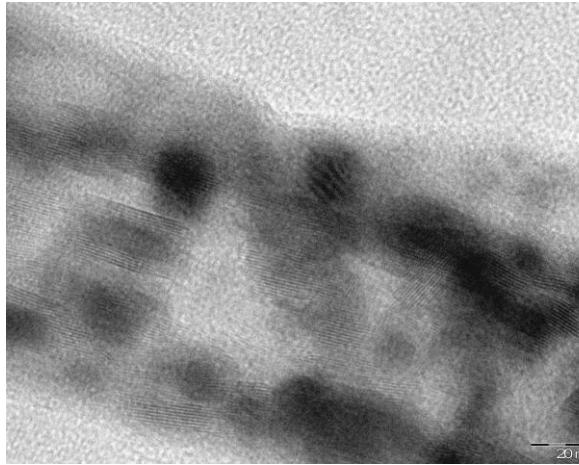
a) 10 minutos



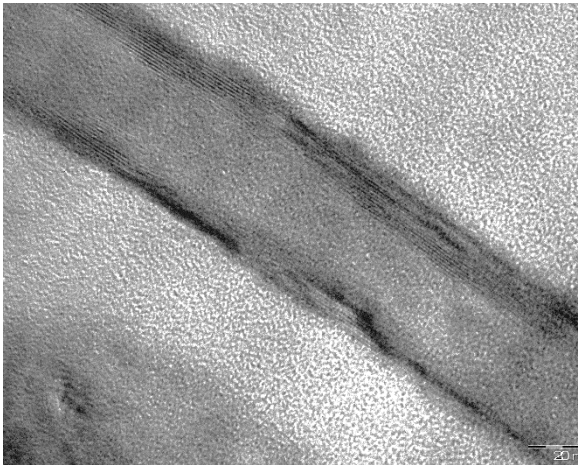
b) 20 minutos



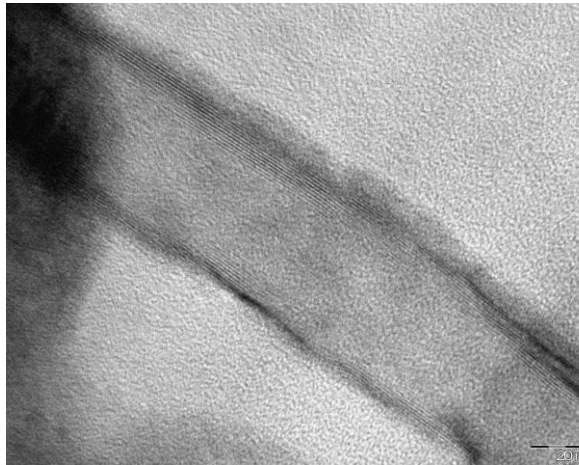
c) 30 minutos



d) 40 minutos



e) 50 minutos



f) 60 minutos

FIGURA 4.4. Imágenes obtenidas por TEM para las muestras de CdS tomadas a diferentes tiempos. a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50 y f) 60 minutos.

La transmitancia óptica de las películas sin impurificar de CdS, obtenidas con una concentración de tiourea de 0.075 M y 0.1 M se muestran en la figura 4.5. La transmitancia de la muestra CdS-0.705 fue del 75%, mientras que la transmitancia máxima de la muestra CdS-0.1 fue del 70%, el valor mayor para CdS-0.075 puede ser debido a que esta la muestra presentó una mejor calidad cristalina. Para determinar el valor de la banda prohibida (E_g) de las películas se utiliza el método Tauc, que consiste en realizar un gráfico de $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$ como se aprecia en el recuadro de la figura 4.5, el valor de E_g para las películas corresponde a la intersección con el eje de energía. Se observa que para las películas de CdS sin impurificar obtenidas con una concentración de tiourea de 0.075 M y 0.1 M,. La muestra CdS-0.075 tiene un E_g de 2.39 eV, mientras que la muestra CdS-0.1 tiene un E_g de 2.38 eV. Estos valores son cercanos al valor de 2.42 eV reportado en la literatura para el CdS a temperatura ambiente [92].

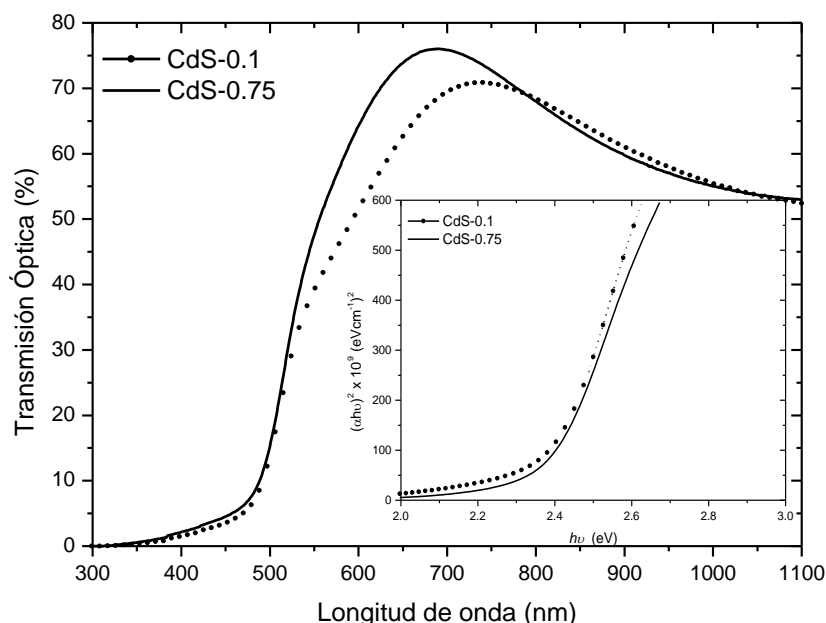
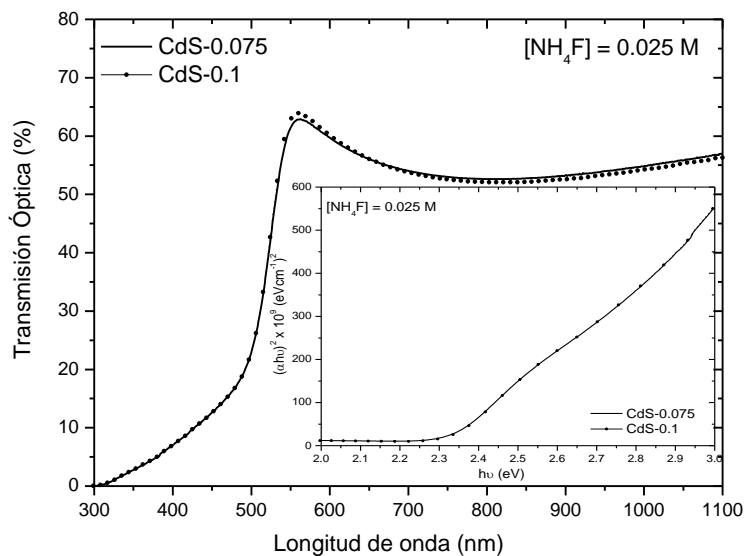


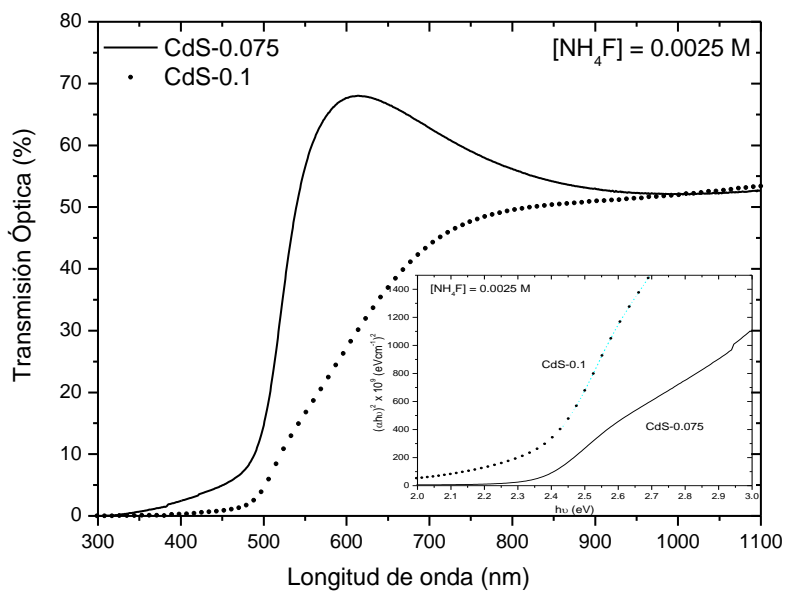
FIGURA 4.5. Transmitancia óptica de películas sin impurificar de CdS, obtenidas con una concentración de tiourea de 0.075 M y 0.1 M.

Los espectros de transmitancia y los cálculos del valor de la banda prohibida para las películas impurificadas con diferentes concentraciones de NH_4F se muestran en la figura 4.6 a), b) y c). Los valores de la banda prohibida de las películas impurificadas con flúor se

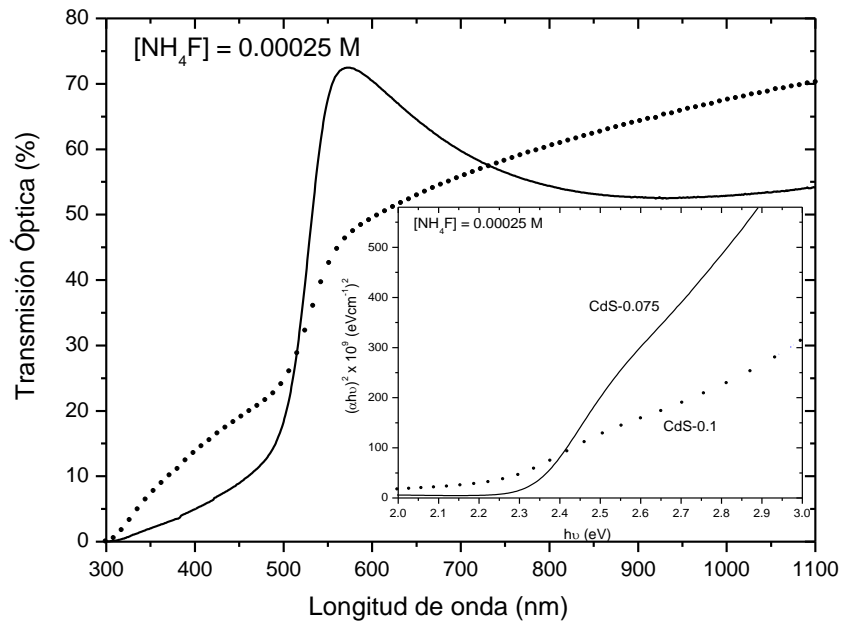
muestran en la Tabla 4.2 en la cual podemos notar que los valores de E_g de las películas de CdS impurificadas con flúor disminuye con respecto a las muestras de CdS sin impurificar; los donores causan niveles de energía dentro de la banda prohibida reduciendo la brecha de energía [79, 93].



a) Concentración de NH_4F de 0.025M



b) Concentración de NH_4F de 0.0025M



c) Concentración de NH_4F de 0.00025M

FIGURA 4.6. Espectros de transmitancia y cálculo de banda prohibida para películas impurificadas con diferentes concentraciones de NH_4F de: a) 0.025M, b) 0.0025M y c) 0.00025M.

En la figura 4.7 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de una película de CdS sin impurificar (muestra CdS-0.075) y las muestras impurificadas con diferentes concentraciones en el baño de NH_4F ; 0.025, 0.0025 y 0.00025 M. Todos los espectros tienen dos bandas centradas en 1.8 y 2.35 eV, la señal en 1.8 eV es conocida como la banda roja (red band, en inglés) y la señal en 2.35 eV relacionada a la banda verde (green band, en inglés). Ambas señales han sido observadas en muestras de CdS obtenidas por diferentes técnicas [94], en monocristales de CdS [95] y recientemente en películas nanocristalinas de CdS [96]. El origen de la banda roja puede ser debido a transiciones debidas a vacancias de azufre, estados superficiales relacionados con defectos y/o vacancias de cadmio [97]. Mediante la técnica de baño químico es complicado obtener películas con una estequiometría balanceada, por lo que la señal roja localizada en 1.8 eV de las películas de CdS obtenidas en este trabajo corresponden a vacancias de azufre. La segunda señal observada (señal verde) acorde a la

literatura puede encontrarse entre 2.27 eV y 2.40 eV en monocristales y películas policristalinas. La banda verde tiene su origen en transiciones radiativas debidas a vacancias de azufre cercanas al fondo de la banda de conducción al borde superior de la banda de valencia.

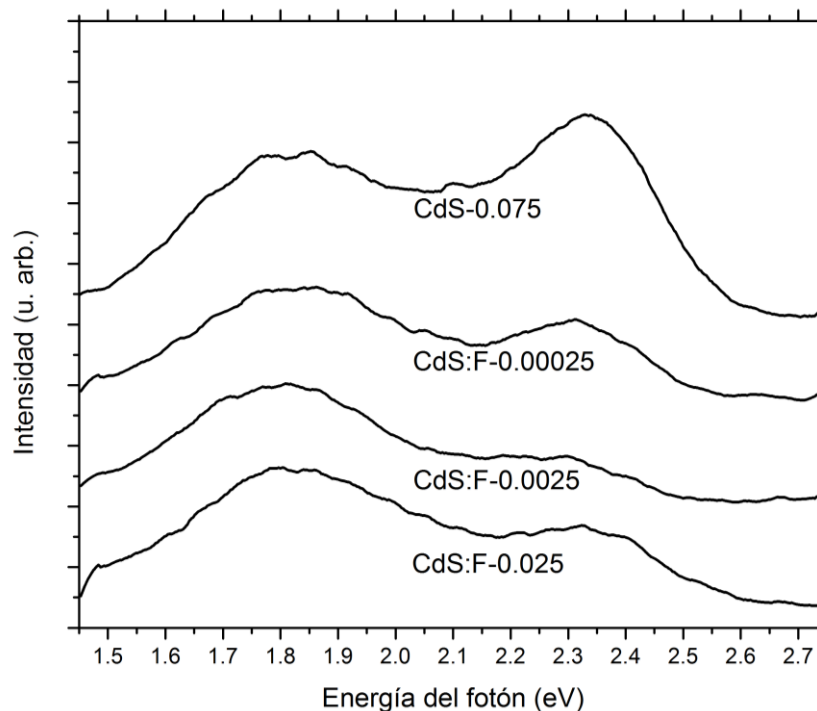


FIGURA 4.7. Espectros de fotoluminiscencia de una película de CdS sin impurificar (muestra CdS-0.075) y de las muestras impurificadas CdS:F con diferentes concentraciones NH_4F .

En la figura 4.7 se pueden apreciar dos aspectos importantes de la impurificación con flúor: primero, el aumento en la concentración nominal de flúor disminuye la intensidad de la banda verde en el espectro de fotoluminiscencia, este fenómeno ha sido observado previamente en películas de CdS impurificadas con B e In, y ha sido atribuido a una disminución de las vacancias de azufre debido a los átomos donores que reducen la tasa de recombinación debida a los pares donor aceptor. Otra característica importante es que existe un corrimiento hacia el rojo al impurificar con F las películas de CdS, lo cual se debe a la generación de niveles donores en la banda prohibida de las películas de CdS [98].

4.2 Películas de In_2S_3 por la técnica de baño químico

En la figura 4.8 se pueden observar los patrones de difracción de las películas de In_2S_3 depositadas mediante la técnica de baño químico para un tiempo de depósito de 120 min a diferentes temperaturas de 60, 70 y 80 °C, respectivamente, podemos observar que la muestra de menor temperatura es la que presenta mejor calidad cristalina mientras que al aumentar la temperatura se pierde la cristalinidad, siendo de hecho la película de 80 °C es prácticamente amorfa, por este motivo no se reporta el patrón de la muestra de 90 °C. Para la muestra depositada a 60 °C se pueden observar picos de difracción en los ángulos de 27,70, 33,45 y 48,00, que corresponde a la fase cúbica o tetragonal; de acuerdo con los planos (311) C / (109) T, (400) / C (0012) T y (440) C / (2212) T, respectivamente. Los picos de difracción fueron indexados usando los archivos de difracción (PDF) 32-0456 y 25-0390.

Por otro lado, a partir del difractograma anterior se obtiene el tamaño de cristal usando nuevamente la fórmula de Scherrer, donde se obtiene para la película de 60 °C un valor de 22.05 nm, para una temperatura de crecimiento de 70 °C el tamaño del cristal es 25.59 nm y finalmente para la muestra depositada a 80 °C tiene un tamaño de 17.65 nm.

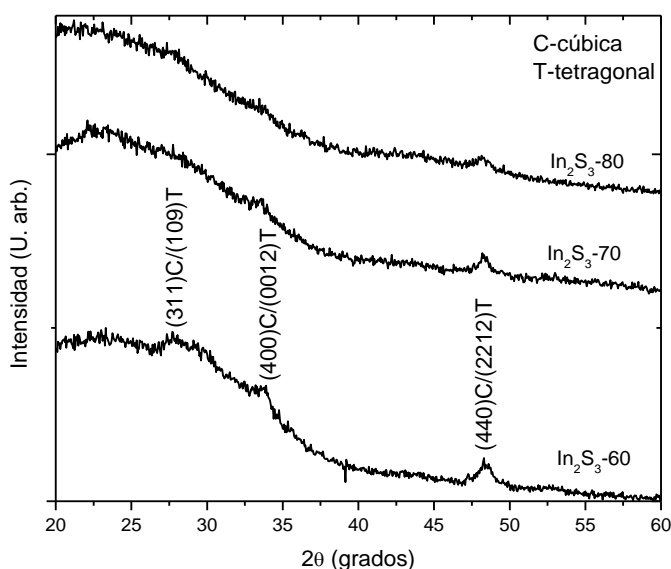


FIGURA 4.8. Patrones de difracción de películas de In_2S_3 depositadas a 120 min y diferentes temperaturas.

La caracterización estructural de las películas de In_2S_3 se llevó a cabo también mediante HR-TEM, esto con la finalidad de conocer la estructura cristalina de las películas obtenidas, así como para determinar si existe la presencia de nanopartículas. En la figura 4.9 se muestran las micrografías de HR-TEM obtenidas para las películas de In_2S_3 depositadas a diferentes temperaturas por la técnica de baño químico, en ellas se puede observar la presencia de planos cristalográficos, los cuales se encuentran concentrados en regiones de entre 10 y 20 nm, lo que indica la formación de una película de In_2S_3 nanoestructurada. Mediante las imágenes de HR-TEM se calcularon las distancias interplanares, las cuales corresponden a cuatro orientaciones cristalográficas del In_2S_3 en su fase tetragonal (fase estable) y las cuales son (2113), (204), (0012), (217) y (2212); lo anterior sugiere que las películas de In_2S_3 crecidas por baño químico tienen una estructura tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$).

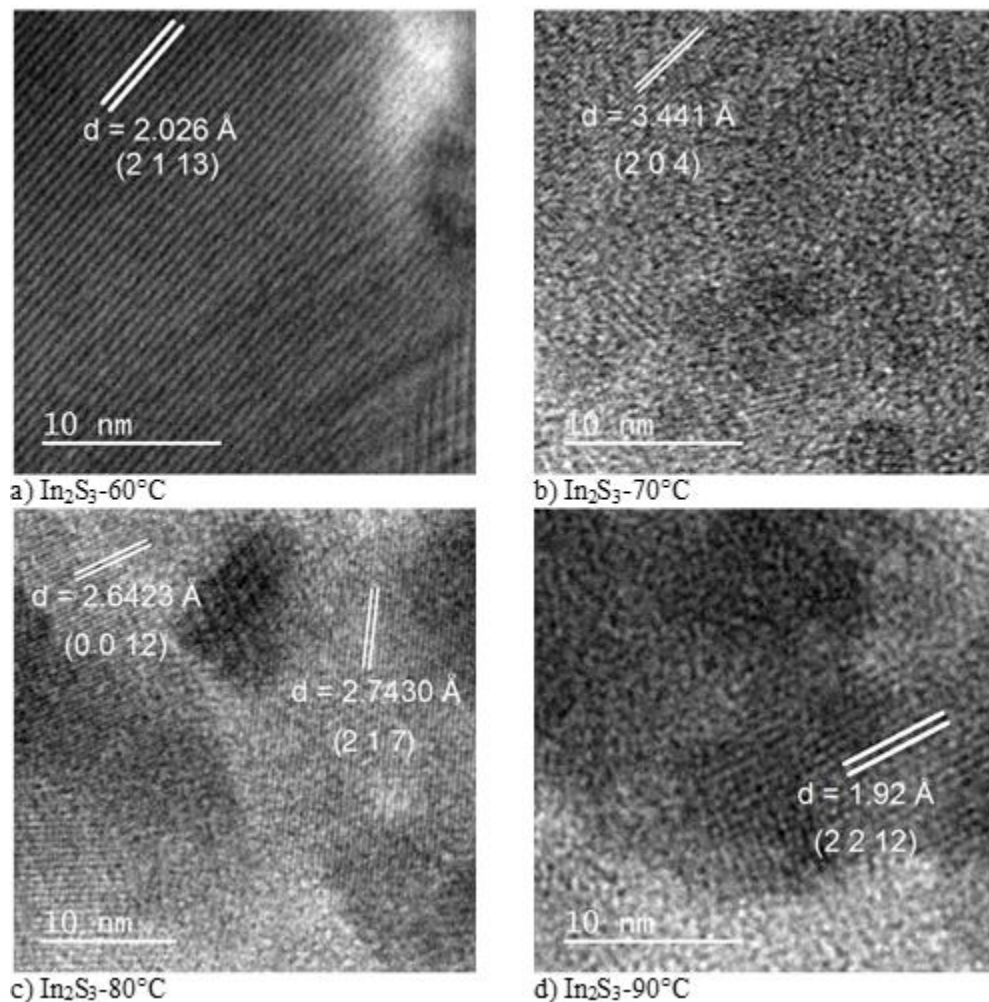


FIGURA 4.9. Imágenes de HR-TEM de las películas de In_2S_3 depositadas por baño químico por 120 minutos a diferentes temperaturas: a) 60 °C, b) 70 °C, c) 80 °C y d) 90 °C.

En la figura 4.10 se muestran los espectros Raman de las películas de In_2S_3 , se realiza esta espectroscopia con la finalidad de confirmar la estructura cristalina de las películas de In_2S_3 . Los espectros de las películas de In_2S_3 presentan señales en 113 cm^{-1} , 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} y 199 cm^{-1} , estas señales corresponden a modos vibracionales asociados a la fase tetragonal del In_2S_3 (fase $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) [99, 100], lo que está de acuerdo con el análisis realizado por HR-TEM; las películas de In_2S_3 obtenidas por baño químico tienen fase tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$). Las señales Raman localizadas a 137 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , 199 cm^{-1} están bien definidas y la señal localizada en 137 cm^{-1} es la de mayor intensidad.

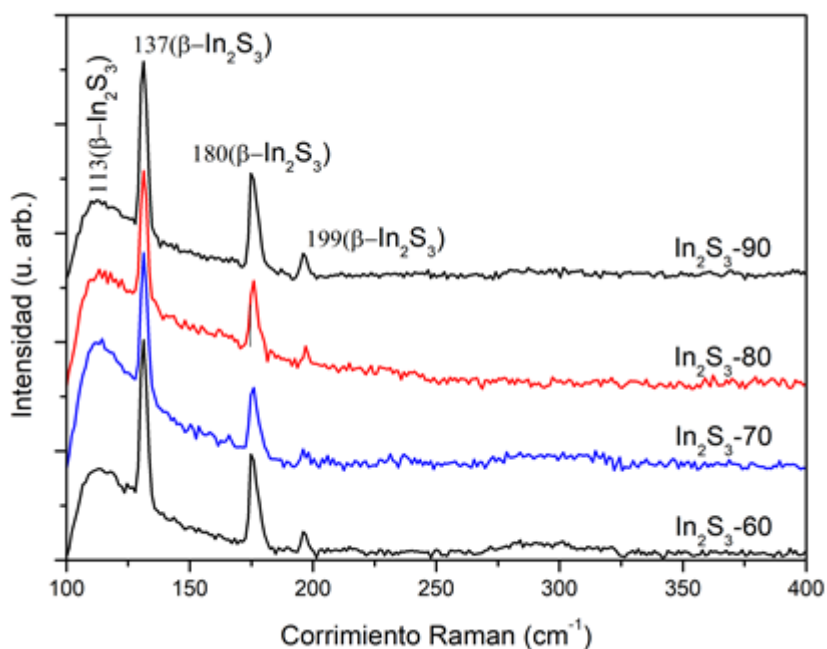


FIGURA 4.10. Espectros Raman de las películas de In_2S_3 obtenidas por baño químico a 60, 70, 80 °C y 90 °C.

Con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la temperatura del baño sobre calidad cristalina de las películas de In_2S_3 , se calculó y analizó el FWHM de la señal Raman localizada en 137 cm^{-1} que es la de mayor intensidad. El FWHM de las películas In_2S_3 obtenidas por baño químico a diferentes temperaturas se muestra en la Tabla 4.3, donde se puede observar que en general al aumentar la temperatura del baño el FWHM disminuye; lo que sugiere que al aumentar la temperatura del baño se mejora la calidad cristalina de las películas de In_2S_3 .

TABLA 4.3. Parámetros de crecimiento, FWHM de la señal Raman en 137 cm^{-1} , espesor y banda prohibida de las películas de In_2S_3 .

Muestra	Temperatura de crecimiento $^{\circ}\text{C}$	FWHM x 10^{-3} (cm^{-1})	Espesor(nm)	E_g (eV)
In_2S_3 - 60°C	60	3.23	139	2.32
In_2S_3 - 70°C	70	3.00	253	2.74
In_2S_3 - 80°C	80	3.00	228	2.53
In_2S_3 - 90°C	90	3.09	246	2.83

La transmitancia óptica de las películas de sulfuro de indio crecidas a diferentes temperaturas por baño químico se muestra en la figura 4.11, se puede observar que las películas de In_2S_3 tienen una alta transmitancia en la región visible del espectro electromagnético (400-700 nm), la forma de las curvas puede ser debido a defectos cristalinos o bien porosidades en la muestra. Las muestras In_2S_3 - 90°C y In_2S_3 - 70°C tienen una transmitancia entre el 60 y un 85%, lo cual es adecuado para su uso en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos. El espesor de las películas de In_2S_3 se enlista en la Tabla 4.3 y se observa que las películas depositadas a 70 y 90 $^{\circ}\text{C}$ tienen un espesor de 253 y 246 nm, respectivamente; esto sugiere que las películas de In_2S_3 crecidas a 90 $^{\circ}\text{C}$ una mejor calidad cristalina ya que tienen una mayor transmitancia, aun cuando tienen un espesor mayor [101].

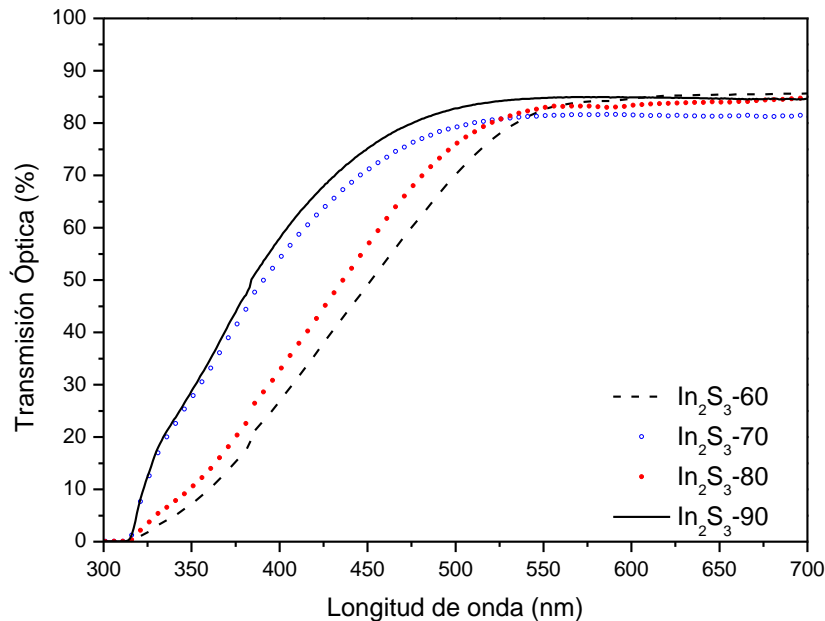


FIGURA 4.11. Espectros de transmisión óptica de las películas de In_2S_3 depositadas a diferentes temperaturas.

Al igual que para las películas de CdS, a partir de la transmitancia óptica se estimó el valor de la banda prohibida para las películas de In_2S_3 mediante la aproximación de Tauc. En la figura 4.12 se muestra la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, el valor de la banda prohibida (E_g) se calculó mediante un ajuste de la parte lineal de la curva. El valor de E_g varía de 2.32 a 2.83 eV, los valores de E_g se muestran en la Tabla 4.3. La banda prohibida para la muestra In_2S_3 -60°C tiene un valor de 2.32 eV, el E_g aumenta a 2.74 eV para una temperatura de crecimiento de 70 °C mientras que para una temperatura de 80 °C disminuye a 2.53 eV y finalmente la muestra In_2S_3 -90°C tiene un E_g de 2.83 eV. Es importante mencionar que el uso de una capa buffer con un E_g alto puede aumentar la eficiencia de conversión de las celdas solares pues permite el paso de mayor cantidad de luz hacia la capa absorbente.

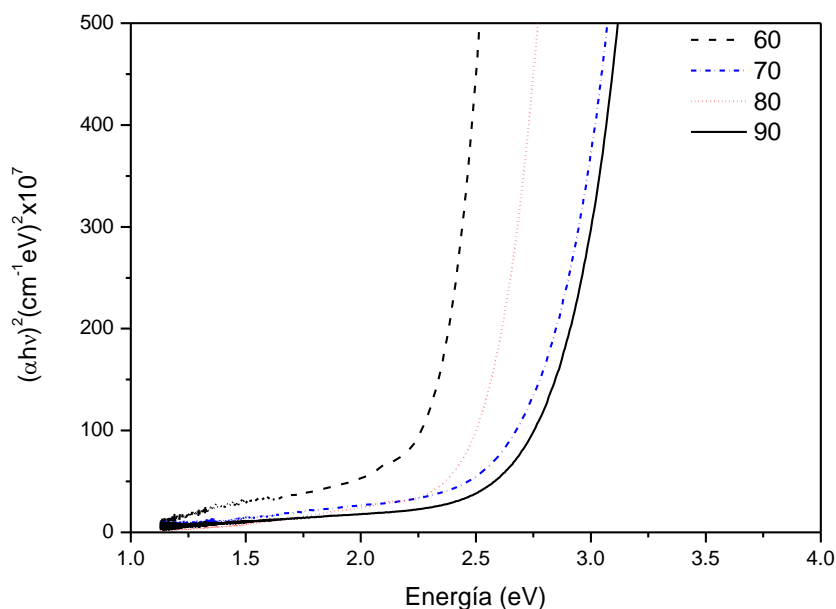


FIGURA 4.12. Cálculos de Tauc para determinar el valor de la banda prohibida de las películas de In_2S_3 .

Con la finalidad de complementar la caracterización óptica de las películas de In_2S_3 se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a temperatura ambiente. En la figura 4.13 se muestran los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente para las películas de In_2S_3 depositadas a diferentes temperaturas y para un sustrato de PET/ITO que se toma como referencia. Los espectros correspondientes a las películas de In_2S_3 tienen dos señales; una centrada entre 2.38-2.52 eV y otra en 3.0 eV. La emisión verde (2.38-2.52 eV) puede asociarse a una emisión debida a indio intersticial [102]. El sustrato de PET/ITO tiene una emisión en la región azul a 3.0 eV. La señal en ~ 3.0 eV de las películas de In_2S_3 presenta un corrimiento hacia el rojo con respecto a la emisión del sustrato de PET/ITO; la muestra In_2S_3 -60°C tiene la emisión en 2.99 eV, para la muestra In_2S_3 -70°C la señal está centrada en 2.97 eV, mientras que para las muestras In_2S_3 -80 y In_2S_3 -90 °C la señal se encuentra en 2.94 y 2.92 eV, respectivamente. La emisión azul en películas de In_2S_3 puede atribuirse a la presencia de estados de trampa profundos o defectos en la estructura.

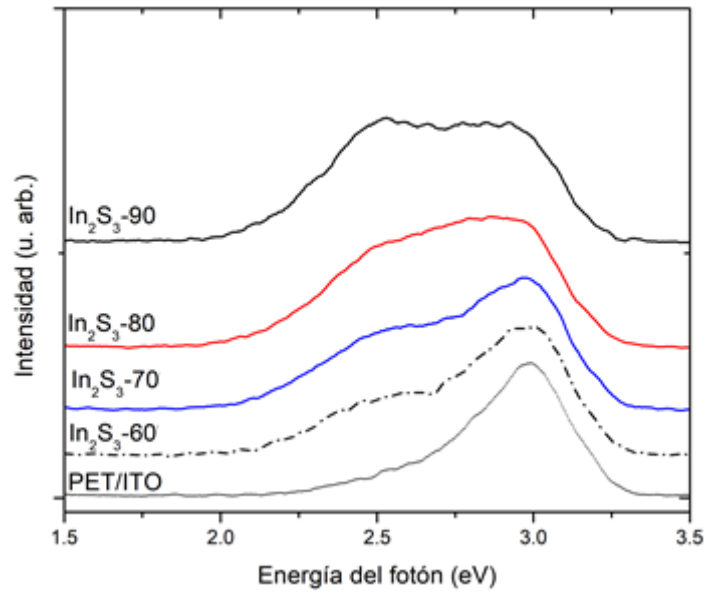


FIGURA 4.13. Espectros de fotoluminiscencia de las películas de In₂S₃ obtenidas por baño químico a diferentes temperaturas.

Es importante mencionar que no se pueden llevar a cabo caracterizaciones eléctricas a estas películas debido a que los materiales presentan una alta resistividad.

4.3 Películas de CdSe por síntesis química

Como se mencionó anteriormente (sección 3.1.3), para obtener las películas nanocristalinas de CdSe se propone una nueva ruta que consta de dos etapas: primero depositar películas precursoras de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sobre sustratos de vidrio y posteriormente se realizó una sustitución isovalente, donde las películas precursoras se transforman en CdSe por inmersión en una solución iónica Se.

En la figura 4.14 se muestra el patrón de difracción de rayos X de una película delgada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ crecida por baño químico sobre sustratos de vidrio conductor. Se presentan picos de difracción en los planos correspondientes a los índices de Miller siguientes dados por: (111) en 29.1° , (200) en 33.7° , (220) en 48.4° , (311) en 57.5° , (222) en 60.2° , (400) en 70.9° , (331) en 78.4° , (420) en 80.5° y (422) en 90.5° , asociados a la carta cristalográfica del CdO_2 en fase cúbica, de acuerdo a la carta PDF#39-1221, indicando que el depósito por baño químico del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ crece preferentemente en fase cúbica.

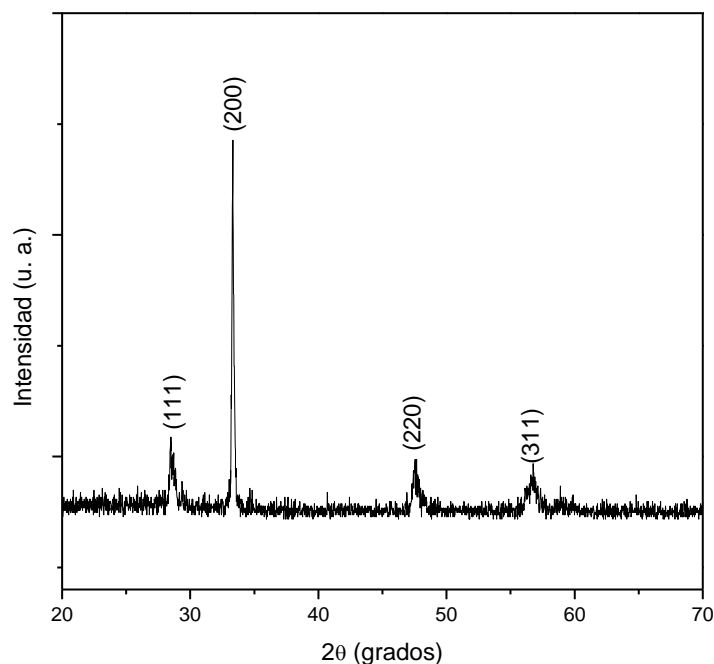


FIGURA 4.14. Patrón de difracción de rayos X de película delgada de hidróxido de cadmio por CBD.

En la figura 4.15 se muestra el espectro de transmisión óptica de una película delgada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ depositada por baño químico, se puede observar que el borde de absorción óptica se encuentra aproximadamente en 384 nm, lo que corresponde a un ancho de banda prohibido de 3.22 eV. Este valor estimado de ancho de banda prohibido del material corresponde a la coloración transparente de las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ cúbico.

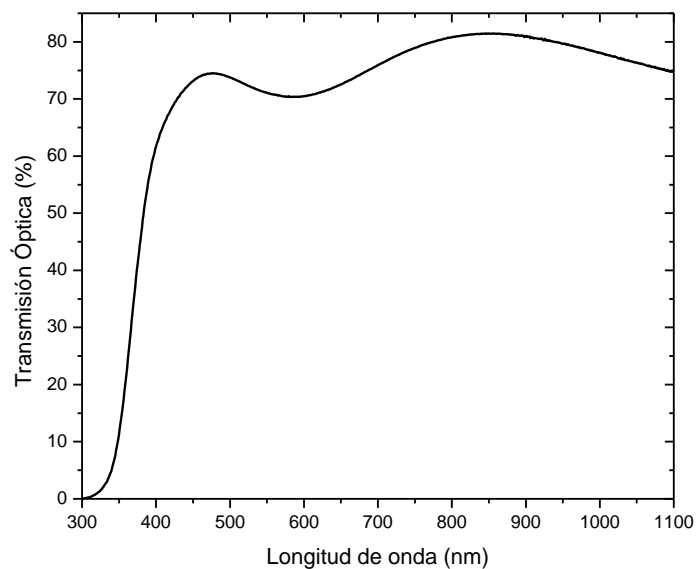


FIGURA 4.15. Espectro de transmisión óptica de película delgada de hidróxido de cadmio depositada por baño químico.

Para estimar el ancho de banda prohibida del hidróxido de cadmio se utilizó nuevamente el método de Tauc, que se ha explicado con anterioridad, el cual se muestra en la figura 4.16 encontrándose este valor en aproximadamente 3.98 eV. Este valor estimado de ancho de banda prohibida coincide con reportes previos de otros autores que depositaron hidróxido de cadmio por baño químico [103].

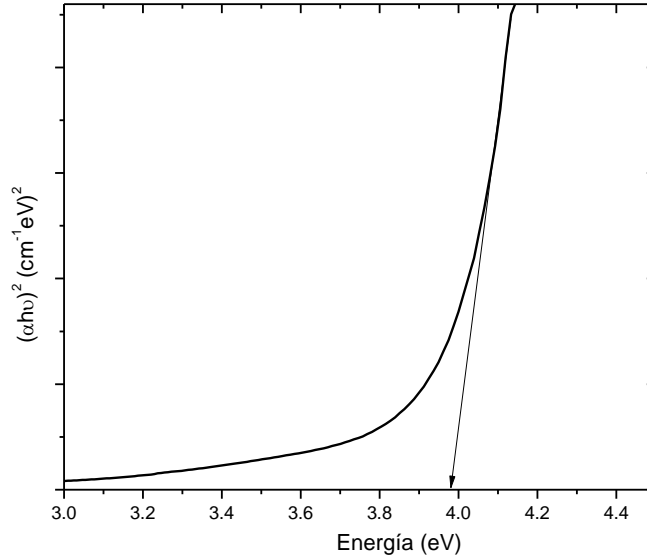


Figura 4.16. Estimación de ancho de banda prohibida de película delgada de hidróxido de cadmio depositado por baño químico.

En la figura 4.17 se observan los espectros de rayos X para las películas de CdSe de las muestras que se obtuvieron de la inmersión durante 5 min de las películas precursoras de hidróxido de cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en la solución de selenio, recordando que para las películas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se varió el tiempo de depósito, en 20, 40, 60 y 90 min que es como se han etiquetado las muestras, respectivamente. De los espectros podemos observar picos de difracción que se localizan alrededor de 25.35° , 42.01° y 49.69° que corresponden, respectivamente, a los planos (111), (220) y (311), los cuales son indexados con la carta PDF 77-2100 para el CdSe que corresponde a la fase zinc blenda; sin embargo, además de los picos mencionados, en el patrón de difracción podemos notar la presencia de picos en 27.08° y 35.12° que indexando con la carta PDF 190191 corresponden a los planos (101) y (102) del CdSe en su fase hexagonal wurzita. Además, se puede notar que los picos de difracción que correspondían a $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y que se han mostrado en la figura 4.14 son convertidos totalmente a picos correspondientes de CdSe en una mezcla de fases [104, 105].

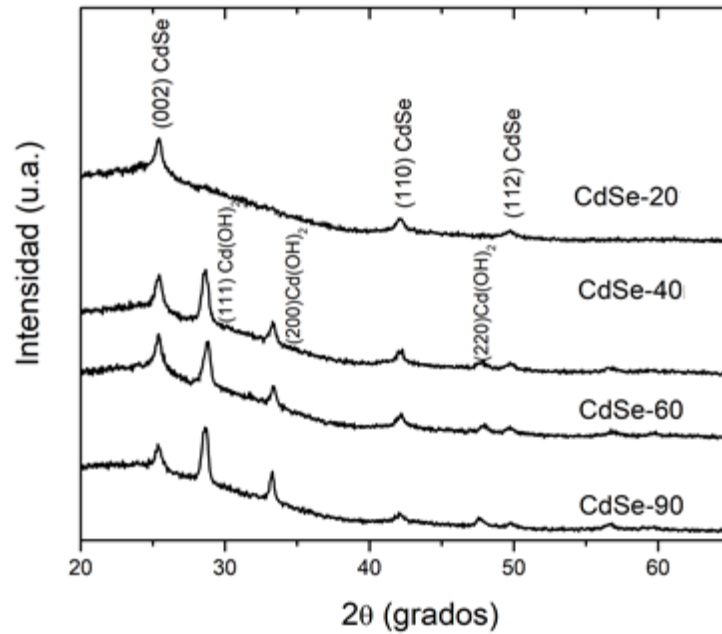


FIGURA 4.17. Espectros de rayos X de las películas de CdSe a partir de diferentes tiempos de depósito de las películas de hidróxido de Cadmio Cd(OH)₂.

Utilizando los difractogramas anteriores, se realizó un cálculo para el tamaño de los cristalitos dando los resultados que se muestran en la tabla 4.4; para lo cual se ha usado nuevamente la fórmula de Scherrer. Podemos notar que se trata de nanopartículas de CdSe con un tamaño de alrededor de 17 nm.

Tabla 4.4. Propiedades físicas para películas nanoestructuradas de CdSe

Muestra	Bandgap (eV)	FWHM x 10 ⁻³ (rad)	Tamaño de cristalito (nm)	Posición de picos Raman LO (cm ⁻¹)
Cd(OH) ₂ - 20min	1.83	10.71	17.34	212.05
Cd(OH) ₂ - 40min	1.87	20.61	9.01	211.48
Cd(OH) ₂ - 60min	1.89	10.57	17.56	211.29
Cd(OH) ₂ - 90min	1.93	16.21	11.46	211.56

En la figura 4.18 se muestran los espectros Raman para diferentes películas delgadas de CdSe en el rango de 100–700 cm^{-1} ; se observa que todas las muestras presentan una buena calidad cristalina y que el primer armónico que es el de mayor intensidad corresponde al fonón longitudinal óptico (1LO) que se encuentra alrededor de 211 cm^{-1} se aproxima al valor de CdSe cristalino en la fase cúbica reportado 210 cm^{-1} [106]. Se observan replicas de los modos longitudinales ópticos, la posición de los segundos, terceros y hasta cuartos armónicos del fonón LO se localizan a 415, 624 y 836 cm^{-1} , respectivamente; se puede suponer que la presencia de las réplicas de fonones es una indicación de una alta calidad cristalina y estructural en las muestras de Cd [107].

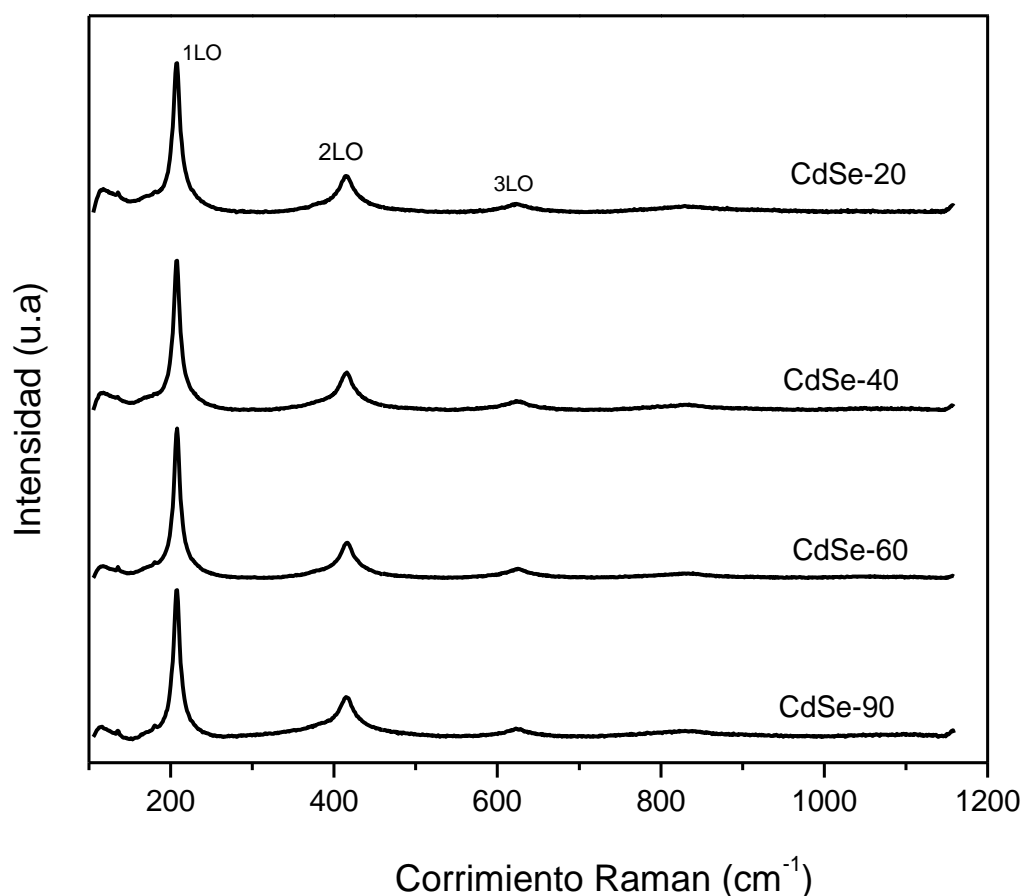


FIGURA 4.18. Espectros Raman de películas CdSe crecidas sobre películas de hidróxido de Cadmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a diferentes tiempos de depósito.

En la figura 4.19 se presenta una imagen de TEM para la muestra CdSe que ha sido depositada en una muestra Cd(OH)₂ con un tiempo de depósito en el baño químico de 20 min. Esta muestra se eligió para el análisis para evitar contribuciones de la película precursora y en ella se observan claramente en la imagen TEM de alta resolución la presencia de nanocristales de CdSe, así como una distancia interplanar atómica de 0.35 nm correspondiente a los planos (111) de CdSe en su fase cúbica, lo cual es consistente con los resultados de XRD donde se ha encontrado una coexistencia de las fases cúbica y hexagonal.

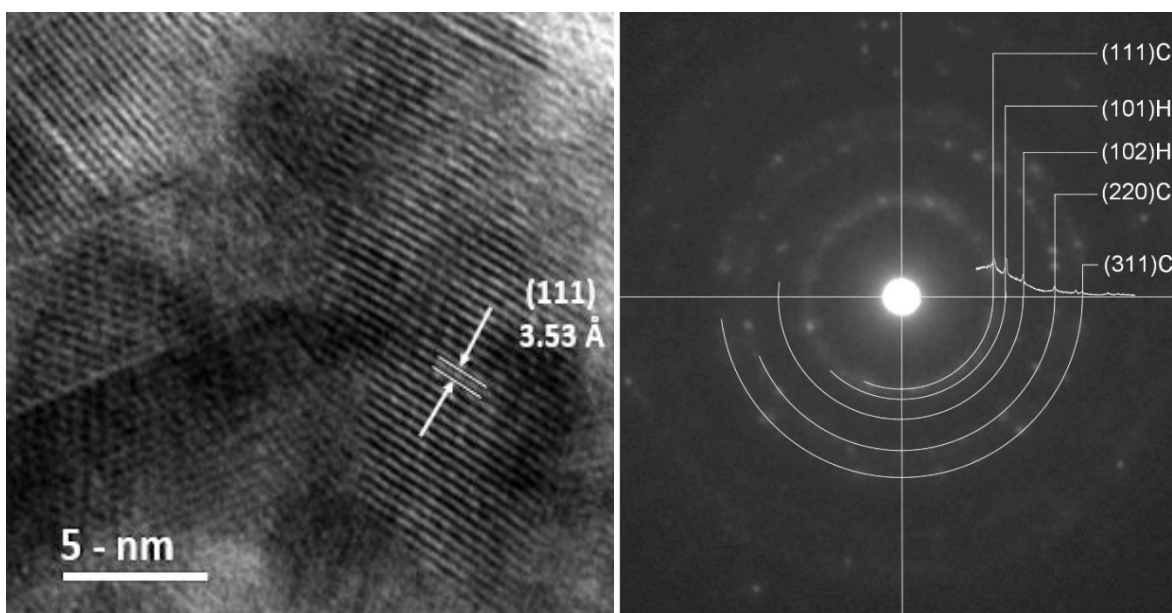


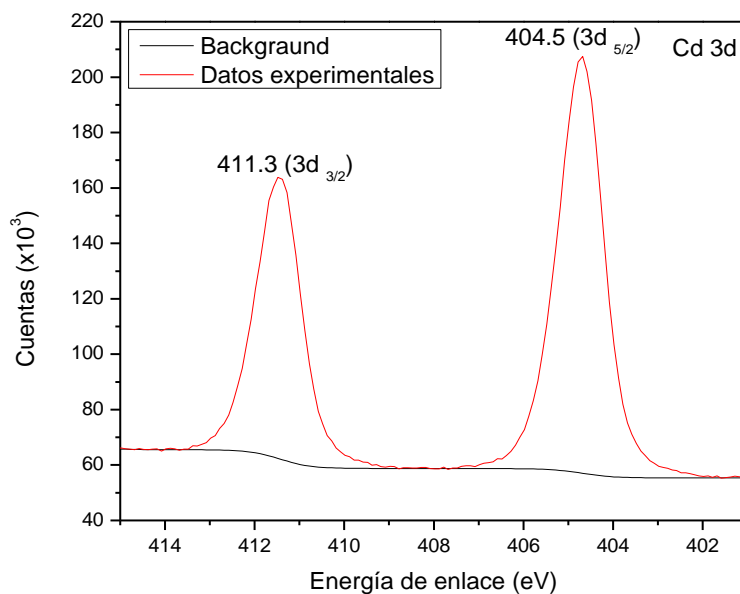
FIGURA 4.19. a) Imagen de TEM para la muestra CdSe depositada sobre Cd(OH)₂ a 20 min. b) Patrón de difracción de RX por medio de TEM para la misma muestra.

Para las películas de CdSe, además de las técnicas usadas con anterioridad se realizaron estudios con espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS), esto con la finalidad de estudiar si en la profundidad de las películas obtenidas realmente se tiene la película precursora de Cd(OH)₂. Los resultados de las mediciones de XPS para las diferentes muestras de CdSe se indican en la tabla 4.5, así como en los gráficos de la figura 4.20; utilizando esta técnica cada pico de fotoemisión corresponde a un estado electrónico de algún elemento componente de la muestra, podemos notar entonces el elemento Cd en su nivel 3d de acuerdo con la figura a), se encuentran valores

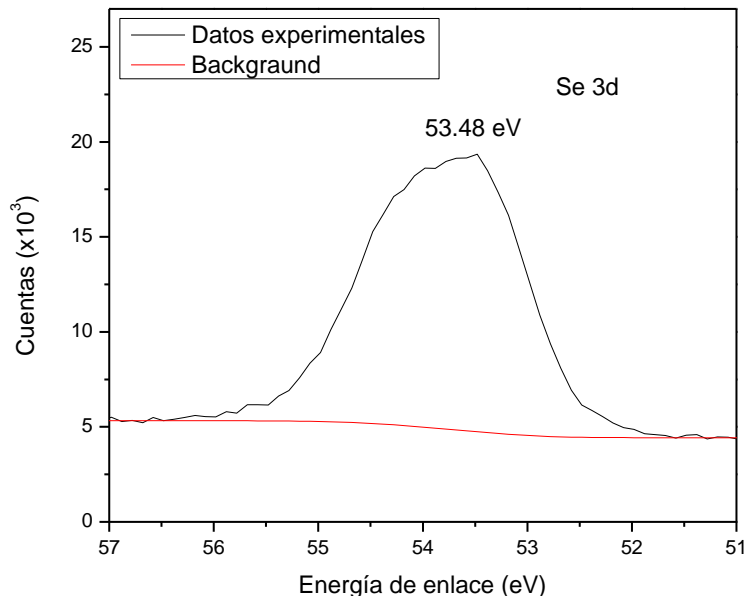
de energía de enlace centrados en 404.5 y 411.3 eV para las señales de $Cd_{5/2}$ y $Cd_{3/2}$, respectivamente, estas señales corresponden a un desdoblamiento en los niveles de energía 3d $5/2$ y $3/2$; la diferencia de energía entre estas señales de 6.8 eV corresponde a la reportada para películas de CdSe [108, 109]. En la figura b) se observa una sola señal alrededor de 53.48 eV, no se tiene una señal bien definida como en el caso anterior lo que puede ser atribuido a la experimentación en la técnica XPS o bien puede ser debido a estados de oxidación, puede ser por el estado de valencia, o bien debida a la presencia del cadmio [110]. La presencia de los elementos Cd_{3d} y Se_{3d} corroboran la transformación de la capa de precursor $Cd(OH)_2$ en una película de CdSe en nuestros experimentos.

TABLA 4.5. Posición de los niveles centrales de los picos XPS para Cd y Se

Muestra	$Cd_{3/2}$ Energía de enlace (eV)	$Cd_{5/2}$ Energía de enlace (eV)	$Se_{3/2}$ Energía de enlace (eV)	$Se_{5/2}$ Energía de enlace (eV)
$Cd(OH)_2$ -20min	411.26	404.50	53.88	53.14
$Cd(OH)_2$ -40min	411.53	404.76	54.15	53.35
$Cd(OH)_2$ -60min	411.42	404.65	54.02	53.29
$Cd(OH)_2$ -90min	411.41	404.64	53.32	54.04



a)



b)

FIGURA 4.20. Gráficos de XPS para una muestra de CdSe depositada sobre Cd(OH)₂ crecida durante un tiempo de 90 minutos. a) Señal de Cd 3d b) Señal de Se 3d.

En la figura 4.21 se muestra un perfil de profundidad SIMS, correspondiente a la película de CdSe obtenida a partir de una película precursora de Cd(OH)₂ con 90 minutos de depósito. En la imagen, los perfiles de los diversos elementos presentes en la muestra se graficaron en función del tiempo pulverizado. En la superficie de la película, las señales Cd y Se prevalecen con alta intensidad correspondiente a la película CdSe, de acuerdo con los resultados de XRD y XPS discutidos anteriormente, estas dos señales son relativamente constantes a lo largo de la estructura CdSe. A medida que el análisis continúa dentro de la película, la señal Se disminuye con una pendiente suave por debajo de los límites de detección; esta disminución en los recuentos de iones Se, que comienza entre 200 s y 250 s que coincide con la presencia de la película precursora de Cd (OH)₂ por lo que el comportamiento del recuento de iones Se confirma el intercambio iónico entre los iones Se y OH [111]. Por otro lado, la señal Cd tiene un ligero aumento entre los 0 s hasta los 400 s después permanece prácticamente constante hasta los 900 s que es la parte en la que se tiene la película precursora para finalmente disminuir en la parte del sustrato. El análisis SIMS es consistente con los resultados de XRD para esta ya que los picos CdSe y Cd(OH)₂ son contribuciones de las

películas transformadas y precursoras, respectivamente, así el compuesto CdSe se formó sobre el Cd(OH)₂ película precursora por intercambio iónico durante la inmersión del precursor en la solución química Se⁻².

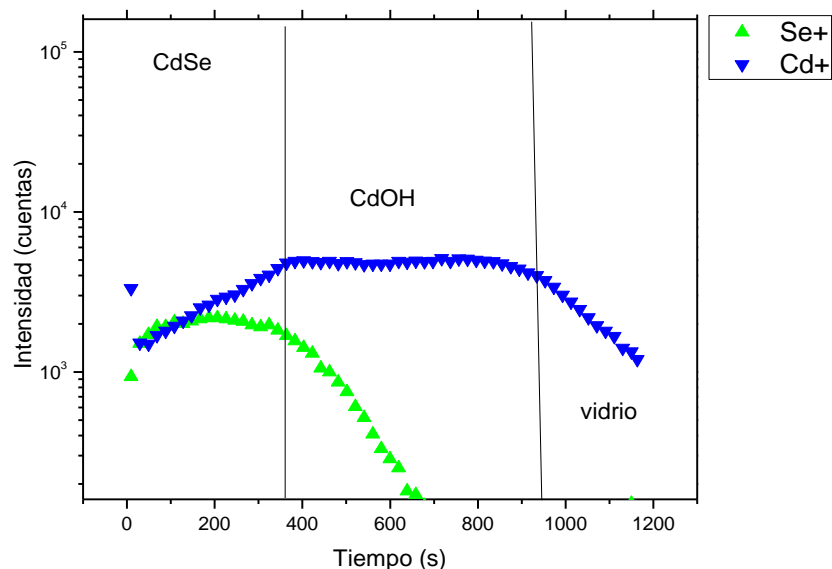


FIGURA 4.21. Perfil de profundidad SIMS para una película de CdSe obtenida a partir de una película precursora de Cd(OH)₂ con 90 minutos de depósito.

Para las mismas muestras estudiadas por RX, se realizaron los espectros de transmitancia óptica de las películas CdSe crecidas por CBD y se muestran en la figura 4.22. Se observa que todas las películas CdSe tienen borde de absorción que se localiza alrededor de 720 nm, después de esta longitud de onda y antes de 1100 nm se encuentra la transmitancia más alta, la cual aumenta conforme aumenta el tiempo de depósito de la película de Hidróxido de Cadmio, para películas de 20, 40 y 60 minutos se tiene transmitancia entre el 50 y 60%; mientras que la película que muestra más transmitancia en 70% es la que corresponde a un tiempo de depósito de 90 minutos. Los valores obtenidos para la transmitancia son adecuados para aplicaciones en celdas solares.

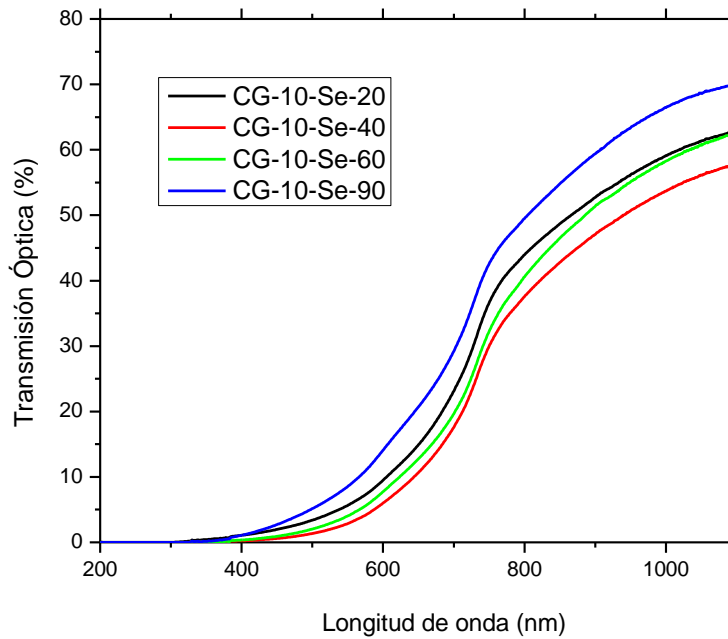


FIGURA 4.22. Espectros de transmitancia óptica de diferentes películas CdSe a partir de diferentes tiempos de depósito de las películas de hidróxido de Cadmio Cd(OH)₂.

Como se observa en la figura 4.23, se realizaron nuevamente los gráficos de $\alpha h\nu^2 = h\nu - E_g$ para estimar el ancho de banda (E_g) que de acuerdo con el método Tauc consiste en la extrapolación de la parte lineal de los gráficos y la intersección con los ejes de energía. Los valores de E_g se han mostrado ya en la Tabla 4.4; y notamos que se encuentra alrededor del valor reportado de 1.85 eV [112]; y que va aumentando conforme aumenta el tiempo de depósito de las películas de hidróxido de cadmio, el aumento en el ancho de banda puede ser debido al cambio en el tamaño de los cristales, es decir, debido a la presencia de nanocristales en las muestras [113].

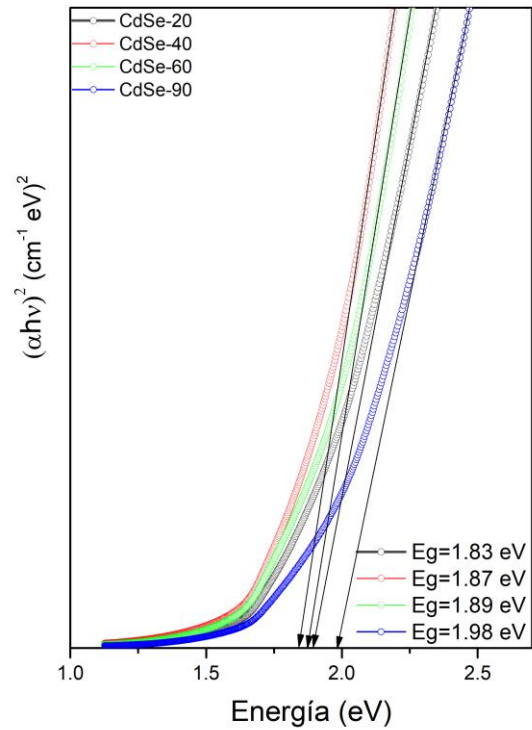


FIGURA 4.23. Cálculos de banda prohibida mediante método Tauc para películas de CdSe depositadas a partir de diferentes tiempos de depósito de las películas de hidróxido de Cadmio Cd(OH)_2 .

En resumen, se han sintetizado mediante el método de baño químico tres tipos de películas semiconductoras nanoestructuradas: CdS sin impurificar e impurificadas con flúor, In_2S_3 y CdSe. En la tabla 4.6 se enlistan las propiedades encontradas para estos materiales. El análisis realizado en este trabajo muestra que las películas semiconductoras obtenidas pueden ser usadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

TABLA 4.6. Resumen de propiedades para las películas CdS impurificadas y sin impurificar, In₂S₃ y CdSe desarrolladas en este trabajo.

Propiedades	Películas de CdS	Películas de CdS:F	Películas de In ₂ S ₃	Películas de CdSe
Reactivos usados en el Depósito Químico	H ₂ O CdAc NH ₄ OH NH ₄ Ac SC(NH ₂) ₂	H ₂ O CdAc NH ₄ OH NH ₄ Ac NH ₄ F SC(NH ₂) ₂	InCl ₃ C ₂ H ₅ NS CH ₃ COOH	CdCl ₂ NH ₄ OH + NaOH CH ₃ NaO ₃ S Selenio
Estructura de acuerdo con RX y Raman	Hexagonal- PDF #65-3414	Hexagonal PDF #65-3414	Tetragonal PDF 32-0456 Cúbica PDF 25-0390	Cúbica PDF 77-2100 Hexagonal Card190191
FWHM (radianes)	7.72×10^{-3} *	7.72×10^{-3} *	3.23 **	
Transmisión Óptica (%)	75	65	30 **	
Tamaño cristalito (nm)	24.16*	24.16 *	22.05 **	17.34 ****
Eg (eV)	2.39*	2.38*	2.32 **	1.83 ****
Resistencia laminar ($\times 10^6 \Omega/\square$)		720 *		
Red band (eV)	1.80	1.80 de menor intensidad	1.90	NO SE HIZO
Green band (eV)	2.35	2.40	2.97	NO SE HIZO

* Muestra con una concentración de tiourea de 0.075M

** Muestra crecida a una temperatura de 60°

*** Muestra obtenida con sustrato de Cd(OH)₂ de 20 min

La incorporación de flúor en las películas de CdS depositadas en este trabajo, mejora sus propiedades, conforme disminuye la concentración de este en el depósito las películas mejoran su calidad cristalina, así como el ancho medio en cada pico de difracción. Además, los valores de E_g de las películas de CdS impurificadas con flúor disminuyen ligeramente respecto a las muestras sin impurificar; debido a que los donores causan niveles de energía dentro de la banda prohibida reduciendo la brecha de energía prohibida. Por medio de los espectros de fotoluminiscencia para películas de CdS sin impurificar y las muestras impurificadas con diferentes concentraciones de NH_4F , se encontraron dos bandas, la banda roja en 1.8 eV y la señal de la banda verde en 2.35 eV, ambas han sido observadas previamente y concuerdan con los resultados esperados para películas nanocristalinas; la banda roja puede ser debido a transiciones debidas a vacancias de azufre, la señal verde tiene su origen en transiciones radiativas debidas igualmente a vacancias de azufre cercanas al fondo de la banda de conducción al borde superior de la banda de valencia; al impurificar con flúor se observa que el aumento en la concentración disminuye la intensidad de la banda verde, fenómeno que ha sido observado previamente con impurificaciones usando otros elementos como B e In; otra característica importante es que existe un corrimiento hacia el rojo al agregar flúor, lo cual se debe a la generación de niveles donores en la banda prohibida de las películas de CdS. En resumen, puede decirse que es recomendable realizar impurificaciones con flúor, en este trabajo los mejores resultados se obtienen en la muestra obtenida con una concentración de 0.075M de tiourea para CdS y con una concentración de impurificante (NH_4F) de 0.00025 M.

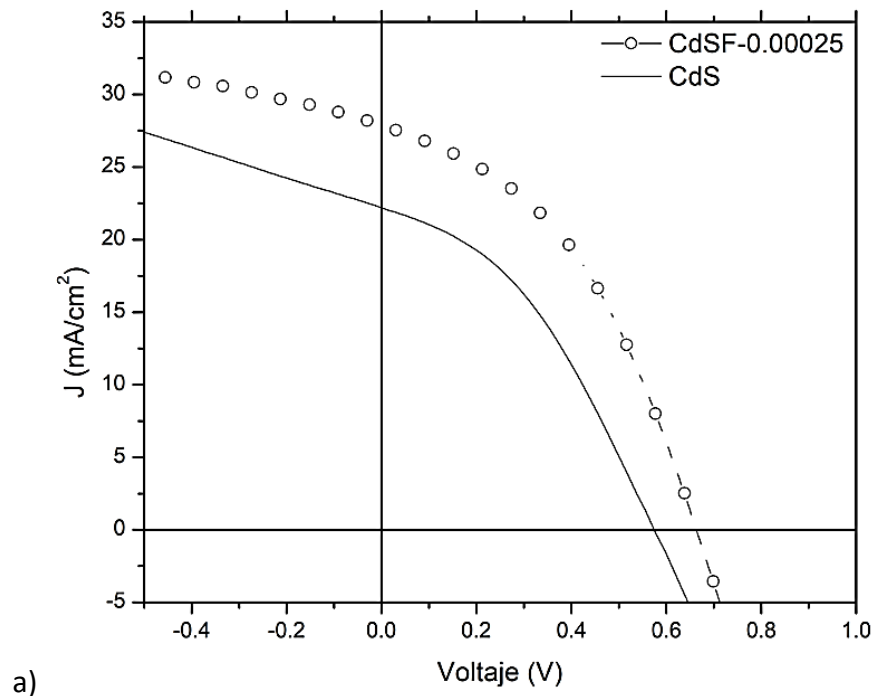
Se realizó un estudio de las propiedades de películas nanoestructuradas de In_2S_3 pues se propone la utilización de estas películas como para ventana en lugar de CdS. Se obtuvieron películas con una mezcla de fases cúbica y tetragonal mediante RX, sin embargo, del análisis HR-TEM se muestra que la estructura cristalina tetragonal ($\beta\text{-In}_2\text{S}_3$) es la fase estable; dichos resultados pueden corroborarse al realizar espectroscopia Raman. La muestra que se realiza a una temperatura de depósito en el baño químico de 60°C es la que presenta en conjunto mejores resultados: mayor calidad cristalina en RX y Raman; y aunque no es la de menor distancia interplanar en el estudio de TEM; una alta transmitancia en la región visible del espectro electromagnético alrededor de 80% valor de la banda prohibida E_g de 2.32 eV.

Una aportación de este trabajo es la nueva ruta para sintetizar películas nanocristalinas de CdSe; que se propone utilizar en lugar de CdTe en heteroestructuras con CdS, CdS:F o bien In₂S₃. El método propuesto y que ha dado buenos resultados consta de dos pasos: primero obtener películas de Cd(OH)₂ sobre sustratos de vidrio y la segunda es formar una solución iónica Se con la que finalmente se obtiene CdSe. Las películas de hidróxido de cadmio obtenidas están en fase cúbica de acuerdo con el análisis de Rayos X; por medio de transmisión óptica se observó el borde de transmisión a 384 nm y un Eg de 3.98 eV, resultados que concuerdan con lo ya reportado en la literatura. Para las películas de CdSe se obtiene una mezcla de fases cúbica y hexagonal; transmitancia entre el 50% alrededor de 700 a 1100 nm, para la película depositada con 20 min para obtener Cd(OH)₂ el valor Eg es de 1.83 eV, por los espectros Raman se observa una excelente calidad cristalina, de las muestras; a partir de mediciones XPS se concluye que los niveles centrales de Cadmio y Selenio están de acuerdo con los valores de CdSe en bulto, finalmente, mediante el perfil de profundidad del análisis SIMS se confirmó la presencia de películas de CdSe sobre películas precursoras de Cd(OH)₂. . Lo anterior confirma que el CdSe obtenido con este método es un material adecuado para aplicaciones en celdas solares siendo empleado como material tipo p que en combinación con cualesquiera de los tres materiales tipo n propuestos en este trabajo promete buenos resultados en la eficiencia de la celda solar.

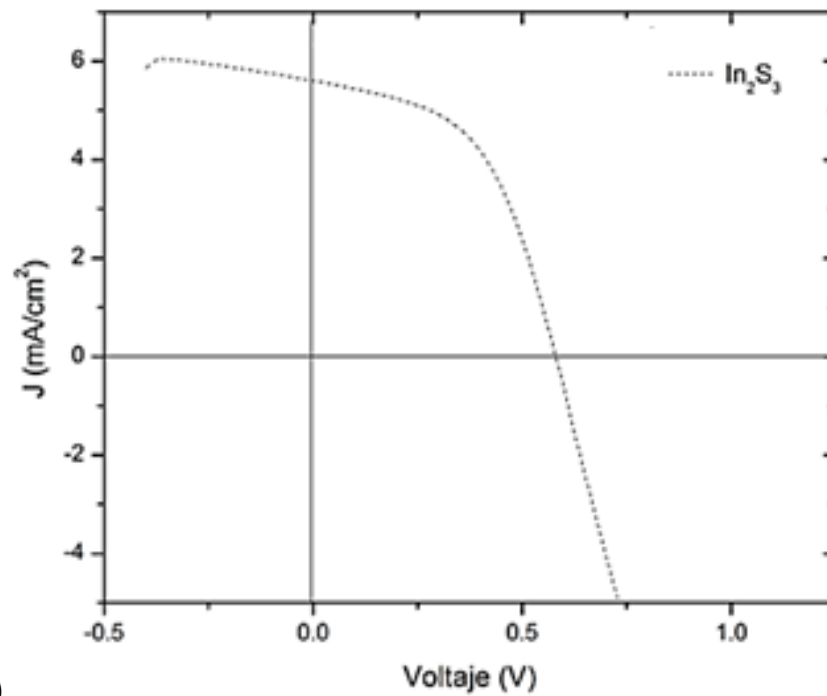
4.4 Dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe

Con la finalidad de evaluar si las películas semiconductoras de CdS y In₂S₃ obtenidas en este trabajo pueden ser empleadas en el procesamiento de dispositivos, se obtuvieron las heteroestructuras CdS/CdTe y In₂S₃/CdTe, esto debido a que en el grupo de trabajo se cuenta con amplia experiencia en el procesamiento de películas de CdTe y dispositivos basados en dicho compuesto. La película de CdTe, que es el semiconductor tipo p, fue depositada empleando la técnica de sublimación es espacio cercano (CSS, por sus siglas en inglés). El espesor promedio de las películas de CdTe fue de 8 μm. Los resultados de las mediciones de corriente - voltaje (J vs V) obtenidas para estos dispositivos se muestran en la figura 4.24 y los valores de voltaje máximo (V_{max}), corriente máxima (J_{max}), voltaje de

circuito abierto (V_{oc}), corriente de corto circuito (J_{sc}), factor de llenado (FF) y eficiencia (η) se enlistan en la tabla 4.7.



a)



b)

FIGURA 4.24. Curvas I-V obtenidas para dispositivos fotovoltaicos procesados en este trabajo: a) CdS/CdTe y CdS:F/CdTe, y b) In₂S₃/CdTe.

TABLA 4.7. Resultados de las curvas I-V para dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe

Capa ventana	V _{max} (mV)	J _{max} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
CdS	0.33	19.73	0.58	29.32	0.38	6.59
CdS:F	0.41	24.43	0.67	42.69	0.34	10.02
In ₂ S ₃	0.40	4.17	0.58	5.61	51	1.67

Se puede observar que la impurificación con flúor de las películas de CdS obtenidas por baño químico mejora las propiedades físicas y químicas de dichas películas, lo que se ve reflejado en la eficiencia de conversión del dispositivo. Al impurificar con flúor se incrementa en un 3% la eficiencia del dispositivo. En cuanto a las películas de In₂S₃; el dispositivo basado en la heteroestructura In₂S₃/CdTe presenta una eficiencia baja (1.7%), lo cual probablemente se debe a una gran cantidad de defectos cristalinos en la película de In₂S₃, lo que indica que falta explorar tratamientos térmicos pos-depósito, los cuales puedan disminuir la gran cantidad de defectos presentes en dicha película.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de CdS, In₂S₃ y CdSe mediante la técnica de baño químico variando los parámetros de crecimiento, tales como la concentración de las sales precursoras, temperatura y tiempo de crecimiento.

Para la obtención de las películas de CdS se realizaron depósitos modificando la concentración de tiourea, la cual se varió de 0.025 a 0.250 M. El análisis estructural mediante difracción de rayos X reveló que las películas tienen una estructura hexagonal, que es la fase estable del CdS. Con la adición de tiourea la cristalinidad de las muestras fue mejorando y hasta alcanzar una concentración óptima de tiourea, cuando se exceden los valores apropiados de los reactivos químicos se altera el mecanismo de crecimiento y comienza a degradarse la calidad cristalina de las películas de CdS. A partir de la transmitancia se obtuvo el valor de E_g para las películas de CdS, el cual fue cercano al valor de 2.42 eV, reportado para el CdS a temperatura ambiente. Las películas de CdS se impurificaron con flúor. La difracción de rayos X indicó que la incorporación de F en la estructura del CdS modifica la intensidad y el ancho medio en cada pico de difracción. En general, la calidad cristalina de las películas de CdS:F mejora al disminuir la concentración nominal de F. Los valores de E_g de las películas de CdS:F disminuyen con respecto a las muestras de CdS sin impurificar; los estados donores causan niveles de energía dentro de la banda prohibida reduciendo el valor de la banda prohibida de energía.

Se obtuvieron películas de In₂S₃ por la técnica de baño químico variando la temperatura de crecimiento. La caracterización estructural, realizada mediante HR-TEM y espectroscopia Raman indicó que las películas tienen la fase tetragonal del In₂S₃ (β -In₂S₃), que es la fase estable de dicho compuesto. La caracterización óptica de las películas de In₂S₃ indicó una alta transmitancia en la región visible del espectro electromagnético, lo cual es adecuado para su uso en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos. Además, el valor de obtenido para la banda prohibida (E_g) de estas películas varió de 2.32 a 2.83 eV. Es importante mencionar que el uso de una capa buffer con un valor de la banda prohibida E_g alto puede aumentar la eficiencia de conversión de las celdas solares de película delgada.

Se propuso una nueva ruta para sintetizar películas nanocristalinas de CdSe, el cual consiste en dos etapas; en la primera etapa, se depositan películas precursoras de Cd(OH)₂ sobre sustratos de vidrio, mientras que en la segunda etapa las películas precursoras se transforman en CdSe por inmersión de los sustratos de Cd(OH)₂ en una solución iónica Se, sin necesidad de realizar ningún tipo de tratamiento térmico adicional. Se obtuvieron películas delgadas de hidróxido de cadmio de en fase cúbica de acuerdo con el análisis de Rayos X. La caracterización óptica indicó que las películas de Cd(OH)₂ tienen un ancho de banda prohibido de 3.98 eV. La caracterización estructural de las películas de CdSe, realizada mediante un análisis de difracción de rayos X y TEM, indicó que dichas películas presentan una mezcla de las fases cúbica y hexagonal. Mediante espectroscopia Raman se observó que las películas presentan los modos vibracionales LO con las réplicas 2LO y 3LO, lo que indica una alta calidad cristalina. El análisis de composición realizado mediante XPS y SIMS a las películas de CdSe confirmó la formación de dicho compuesto, además indicó que el Se no alcanza a reaccionar por completo con sustratos muy gruesos de Cd(OH)₂.

Con las películas de CdS e In₂S₃ obtenidas en este trabajo se procesaron las heterouniones CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe. La película de CdTe fue depositada empleando la técnica de sublimación en espacio cercano. Obteniendo eficiencias de 6.59%, 10.02% y 1.67% para heterouniones de CdS/CdTe, CdS:F/CdTe y In₂S₃/CdTe, respectivamente. Lo que indica que las películas obtenidas en este trabajo son adecuadas para el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

Trabajos a Futuro

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que se han obtenido películas nanoestructuradas de CdS, In_2S_3 y CdSe con propiedades adecuadas para ser empleadas en la fabricación de heteroestructuras CdS/CdSe o bien In_2S_3 y CdSe. Por lo que el trabajo inmediato a continuación es la investigación en dichas estructuras

Artículos publicados

- “Effect of the sulfur and fluorine concentration on physical properties of CdS films grown by chemical bath deposition”
K.E. Nieto-Zepeda, A. Guillén-Cervantes, K. Rodríguez-Rosales, J. Santos-Cruz, D. Santos-Cruz, M. de la L. Olvera, O. Zelaya-Ángel, J. Santoyo-Salazar, L.A. Hernández-Hernández, G. Contreras-Puente, F. de Moure-Flores.
Results in Physics 7 (2017) 1971-1975
- “Structural and optical properties of In_2S_3 thin films grown by chemical bath deposition on pet flexible substrates”
P. E. Rodríguez-Hernández, K.E. Nieto-Zepeda, A. Guillén-Cervantes, J. Santoyo-Salazar, J. Santos-Cruza, J. S. Arias-Cerón, M. De La L. Olvera, O. Zelaya-Ángel, G. Contreras-Puente, F. De Moure-Flores
Chalcogenide Letters Vol. 14, No. 8, August 2017, p. 331 - 335

REFERENCIAS.

- [1] Tetsuo Soga, “Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion”, 2006
- [2] Abouelmaaty M. Aly, “Contribution of Nanostructures in High Performance Solar Cells”
Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 46, No. 11, 2017
- [3] X. Niua, H. Zhua “Air-annealing of Cu(In, Ga)Se₂/CdS and performances of CIGS solar Cells” Applied Surface Science Volume 426, 31 December 2017, Pages 1213-1220
- [4] Antonio Luque, “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”; Wiley & Sons. 2011
- [5] Frank Dimroth, “Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs/GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency” Copyright 2014, The Institution of Engineering and Technology
- [6] X. Wu High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells, NREL
- [7] Zhu Z, Qiu J, Yan K, Yang S. Building high-efficiency CdS/CdSe-sensitized solar cells with a hierarchically branched double-layer architecture.
- [8] Angel SusanCherian, “CuInS₂/In₂S₃ Cells using a Cost-effective Technique: Significance of Precursor Ratios on Cell Parameters”
- [9] Díaz Fernández Estefanía, Kent Ines Victoria, Torrejón de Ardoz. Energía Solar (2009).
- [10] Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, Fundamentals of solar cells, 1983.
- [11] D. Chapin, C. Fuller y G. Pearson. A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. Appl. Phys. 25, 676 (1954).
- [12] Pereda Soto. Celdas Fotovoltaicas en Generacion Distribuida. Pontificia Universidad Católica de Chile Escuela De Ingeniería 2005.
- [13] Arthouros Zervos. Renewables 2017 Global Status Report. Renewable energy Policy Network. ISBN 978-3-9818107-6-9
- [14] Ahmadreza & Aly E. Fathy “High efficiency thin-film amorphous silicon solar cells”
- [15] M.A. Matin, M. Mannir Aliyu Prospects of novel front and back contacts for high efficiency cadmium telluride thin film solar cells from numerical analysis
- [16] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart>
- [17] <http://www.promexico.gob.mx/desarrollo-sustentable/energias-alternativas-en-mexico>.

- [18] Nuevas energías renovables: una alternativa energética sustentable para México (Análisis y propuesta); Senado de la República, LIX Legislatura (Agosto 2004)
- [19] Y. Matsumoto, R. Asomoza, M. Ortega & A. Morales; Energy Environment and Technological Innovation, 2° International Congress Vol. 1 (October 12-16, 1992).
- [20] G.I. García-Alvarado, F. de Moure-Flores “CdTe/CdS solar cells with CdTe grown at low vacuum” Vacuum, Volume 142, August 2017, Pages 175-180
- [21] Kelsall Robert “Nanoscale Science and Technology” Ed. Wiley 2005
- [22] Sánchez, Velasco R. Martínez D. “Nanociencia y Nanotecnología: la Tecnología Fundamental del siglo XXI” Física para todos, 2011
- [23] Bhushan B. “Springer Handbook of Nanotechnology” Ed. Mexmat 2004
- [24] <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=40843.php>
- [25] Jesus M. de la Fuente “Nanobiotechnology-Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles” Frontiers of Nanoscience Volume 4, 1st Edition.
- [26] A.P. Alivisatos “Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots” Science, New Series, Vol. 271, No. 5251 (Feb. 16, 1996),
- [27] Daniel L. Feldheim “Self-assembly of single electron transistors and related devices” Chemical Society Reviews 1998
- [28] Andrew N. Shipway, Eugenio Katz, “Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical and Sensor Applications” ChemPhysChem 2000
- [29] Daniel L. Feldheim “Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and applications” Ed. Marcel Dekker, New York, 2002.
- [30] David Klein, Richard Roth “A Single Electron Transistor made from Cadmium Selenide Nanocrystal. Letters to Nature 1997
- [31] P. Rivera-Gil “Development of an assay based on cell counting with quantum dot labels for comparing cell adhesion within cocultures” Nano Today Vol 6, February 2011.
- [32] Dabbousi, B.O. “(CdSe) ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites” The Journal of Physical Chemistry, 1997
- [33] Prashant V. Kamat "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters." The Journal of Physical Chemistry, December 2008
- [34] I. Zarazúa “Photovoltaic Conversion Enhancement of CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Decorated with Au Nanoparticles and P₃OT” The Journal of Physical Chemistry C 2011

- [35] I. Zarazúa “Impedance Analysis of CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Solar Cells Decorated with Au Nanoparticles and P3OT”. Journal of The Electrochemical Society, 2013
- [36] Klaus D. Sattler “Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots” CRC Press 2010
- [37] Simmons, B.A “Morphology of CdS Nanocrystals Synthesized in a Mixed Surfactant System”. Nano Letters 2002
- [38] Angela Agostiano. “Synthesis and Characterization of CdS Nanoclusters in a Quaternary Microemulsion: the Role of the Cosurfactant”. The Journal of Physical Chemistry 2000
- [39] Tong Ni “CdS Nanoparticles Modified to Chalcogen Sites: New Supramolecular Complexes, Butterfly Bridging, and Related Optical Effects”. J. A.C.S. 2002
- [40] Ohde, H “Water-in-CO₂ Microemulsions as Nanoreactors for Synthesizing CdS and ZnS Nanoparticles in Supercritical CO₂”. Nano Letters 2002
- [41] A. Paul Alivisatos. “Band Gap Variation of Size- and Shape-Controlled Colloidal CdSe Quantum Rods” Nano Letter. 2001
- [42] N. Bel Haj Mohamed “Role of surface modification of CdS nanoparticles on the performance of hybrid photovoltaic devices based on p-phenylenevinylene derivate” Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 69, May 2015, Pages 145-152
- [43] S. M. Sze, “Semiconductor Devices Physics and Technology” Ed. John Wiley 3er Ed.
- [44] Donald A. Neamen “Semiconductor Physics and Devices”, McGraw Hill. 2002.
- [45] Alan M. Portis “Semiconductor Electronics” McGraw-Hill 1974.
- [46] Batabyal S.K “Phase-Selective Synthesis of CuInS₂ Nanocrystals, J. Phys. Chem 2009.
- [47] M. de la L.Olvera, A. Maldonado “Propiedades físicas de Películas delgadas de CuInS₂ obtenidas mediante la técnica de rocío químico” Superficies y Vacío 1999
- [48] John Philip McKelvey “Solid State and Semiconductor Physics” Ed. Krieger Publishing 1984
- [49] Albella. “Láminas delgadas y recubrimiento;Preparación, propiedades y recubrimientos” 2003
- [50] Patrick Roblin, Hans Rohdin “High Speed Heterostructure Devices”. Cambridge 2002
- [51] Martin A.Green “Solar Cells” Ed. Prentice Hall 1982
- [52] Arturo Morales. “La electricidad que viene del sol: una fuente de energía limpia”. 2003.

- [53] Demoure Flores Francisco Javier. Síntesis y caracterización de la heteroestructura fotovoltaica CdS:F/CdSTe. Cinvestav 2008
- [54] Mendoza Pérez Rogelio. “Desarrollo de Celdas Solares Prototipo de CdTe con CdS procesado por Baño Químico” ESFM 2007
- [55] William D. Callister “Materials Science and Engineering an Introduction” Wiley 2006
- [56] O. Vigil Galán, “Influencia del tratamiento térmico con CdCl₂ sobre las características finales de las celdas solares CdS/CdTe procesadas por transporte de vapor en espacio cercano” Revista mexicana de física. Agosto 2004
- [57] Jaehyeong Lee and Junsin Yi “Argon Implantation Effects on the Structural and the Optical Properties of Vacuum Evaporated CdS Thin Films” Journal of the Korean Physical Society, 2002,
- [58] K.L. Narayanan, M. Yamaguchi, J.A. Davila, R. Lozada, O. Portillo-Moreno, O. Zelaya. “Boron implantation effects in CdS thin films grown by chemical synthesis”, Vacuum 2007
- [59] Kewei Liua “Fe-doped and (Zn, Fe) co-doped CdS films: Could the Zn doping affect the concentration of Fe₂ and the optical properties” Physica 2007
- [60] C.Wanga ”Influence of Mn doping on the microstructure and optical properties of CdS” Journal of Alloys and Compounds 2009
- [61] Hani Khallaf “Investigation of aluminium and indium in situ doping of chemical bath deposited CdS thin films” J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 2008
- [62] A. Podesta “Influence of the fluorine doping on the optical properties of CdS thin films for photovoltaic applications” Thin Solid Films, Volumes 511–512. 2006, Pages 448-452
- [63] M.G. Sandoval “Structural and optical studies on thermal Annealed In₂S₃ films prepared by chemical bath deposition technique” Thin Solid Films, Volume 472, 24 January 2005
- [64] Matthew Zervos, “High yield–low Temperature growth of indium sulphide nanowires via chemical vapor Deposition” Journal of Crystal Growth 2009
- [65] Indra Puspitasari, “Simple Chemical method for nanoporous network of In₂S₃ platelets for buffer Layer in CIS solar cells” Journal of Materials Processing Technology 2011
- [66] Osvaldo Vigil, “Física de semiconductores” Ed.Trillas 2008
- [67] W. Shan “Determination of the fundamental and split-off band gaps in zinc-blende CdSe by photomodulation spectroscopy” Physical Review Journals 1994

- [68] Runge, Erich “Optical-absorption and exciton linewidths of $Zn_{(1-x)}Cd_{(x)}Se$ quantum-wells” American Physical Soc.
- [69] Manuel Andaraca “Crecimiento y caracterización de películas bicapa CdSe/Calix[n]areno” 2011
- [70] A. Cortes, H. Gómez, “Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films” Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 82. 2004. Pages 21-34
- [71] Chopra, K. L. and Das, S.R. “Thin films solar cells”, Ed. Plenum P.
- [72] Ochoa L. Estudio de películas de CdS depositadas por baño químico y su aplicación en celdas solares. 2008
- [73] Orduño L. “Optimización de un proceso de depósito en baño químico de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS)”. 2004
- [74] Nieto Z. “Influencia en la concentración de Tiourea en el dopaje con flúor de películas de CdS depositadas mediante la técnica de baño químico”. Cinvestav 2011.
- [75] Indra Puspitasari, T.P. Gujar, Kwang-Deog Jung, Oh-Shim Joo, J. Mater. Proc. Tech. 201, 775 (2008).
- [76] J.F. Trigo, B. Asenjo, J. Herrero, M.T. Gutiérrez, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 82, 1145 (2008).
- [77] F. de Moure-Flores, A. Guillén-Cervantes, E. Campos-González, J. Santoyo-Salazar, J.S. Arias-Cerón, J. Santos-Cruz, S.A. Mayén-Hernández, M. de la L. Olvera, J.G. Mendoza-Álvarez, O. Zelaya-Angel, G. Contreras-Puente, Mater. Sci. Semicond. Process. 39, 755 (2015).
- [78] P.E. Rodríguez. Physical properties of In_2S_3 thin films grown by chemical bath deposition at different temperatures. Chalcogenide letters vol. 13, no. 8, 2016, p. 389 – 396
- [79] Nieto-Zepeda, Structural and optical properties of In_2S_3 thin films grown by chemical bath deposition on pet flexible substrates. Chalcogenide Letters Vol. 14, No. 8, August 2017, p. 331 - 335
- [80] Chávez-Urbiola, I.R. “Cadmium selenide film through ammonia free thermal substitution reaction on cadmium oxide hydroxide films by chemical vapor deposition” Materials Letters, Volume 116, 1 February 2014, Pages 254-257
- [81] Sultana, J. “Chemical bath deposited (CBD) CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications: Impact of growth time”. Applied Surface Science, 2017.

- [82] Farhat, O.F. "Fabrication and characterization of ZnO nanowires by wet oxidation of Zn thin film deposited on Teflon substrate" *Superlattices and Microstructures*, Volume 86, October 2015, Pages 236-242
- [83] Rodriguez-Rosales, K. "Nanocrystalline-CdS thin films grown on flexible PET-substrates by chemical bath deposition" *Materials Research Express*; JUL 2017, 4 7, 8p.
- [84] Sarid, Dror. *Scanning force microscopy: with applications to electric, magnetic, and atomic forces*. 1991
- [85] CSSR Kumar Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer 2012
- [86] G. Gauglitz T. Vo-Dinh "Handbook of Spectroscopy" Ed. Wiley-Vech Fifth, Completely Revised and Enlarged Edition 2010
- [87] J. M. Doña and J. Herrero, Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: An Approach to the Chemical Mechanism through study of the film microstructure, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4081-4090.
- [88] Raúl Ortega-Borges and Daniel Lincot, Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464-3473.
- [89] M. Kostoglou, N. Andritsos, and A. J. Karabelas, Modeling Thin Film CdS Development in a Chemical Bath Deposition Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3272-3283.
- [90] M. S. Tyagi, *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*, New York, 1991, pp 614-618.
- [91] J. Santos, R. Castanedo, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel. CdS thin films doped with metal-organic salts using chemical bath deposition. *Thin Solid Films* 518 (2010) 1791-1795.
- [92] J.M. Flores-Marquez, M.L. Albor-Aguilera, Y. Matsumoto-Kuwabara "Improving CdS/CdTe thin film solar cell efficiency by optimizing the physical properties of CdS with the application of thermal and chemical treatments" *Thin Solid Films* 582 (2015) 124–127
- [93] Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park and Alfons Schulte, Investigation of aluminium and indium in situ doping of chemical bath deposited CdS thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 185304.

- [94] Anke E. Abken, D. P. Halliday, Ken Durose, Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 064515.
- [95] M. Agata, H. Kurase, S. Hayashi and K. Yamamoto, Photoluminescence Spectra of Gas-Evaporated CdS Microcrystals, *Solid State Comm.* 76 (1990) 1061-1065.
- [96] J. Hasanzadeh, S. Farjami Shayesteh, Luminescence of doped CdS nanocrystals: effect of doping and capping agent, *Optica Applicata* 4 (2011) 921-928.
- [97] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, Photoluminescence analysis of CdS thin films under phase transition, *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 386-389.
- [98] Shadia J. Ikhmayiesa, Riyad N. Ahmad-Bitar, Direct observation of infrared photoluminescence of spray-deposited CdS:In thin films, *J. of Luminescence.* 2008 615-619.
- [99] K. Kambas, J. Spyridelis, M. Balkanski, Far Infrared and Raman Optical Study of α - and β -In₂S₃ compounds, *Phys. Status Solidi b* 105 (1981) 291-296.
- [100] E. Kärber, K. Otto, A. Katerski, A. Mere, M. Krunk, Raman spectroscopic study of In₂S₃ films prepared by spray pyrolysis, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 25 (2014) 137-142.
- [101] F. de Moure-Flores, K.E. Nieto-Zepeda, A. Guillén-Cervantes, S. Gallardo, J.G. Quiñones-Galván, A. Hernández-Hernández, M. de la L. Olvera, M. Zapata-Torres, Y. Kundriavtsev, M. Meléndez-Lira, Effect of the immersion in CdCl₂ and annealing on physical properties of CdS:F films grown by CBD, *J. Phys. Chem. Solids* 74, 611(2013).
- [102] Yan Xing, Hongjie Zhang, Shuyan Song, Jing Feng, Yongqian Lei, Lijun Zhao, Meiye Li, Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of stacked indium sulfide superstructures, *Chem. Commun.* 12 (2008) 1476-1478.
- [103] T.P. Gujar "Formation of CdO films from chemically deposited Cd(OH)₂ films as a precursor" *Applied Surface Science* 2007
- [104] Zhen Li "A Facile, Green Route. Electron Beam Irradiation to nanocrystalline Cadmium Selenide at room temperature. *Advanced Materials Research Vols.* 284-286 (2011)
- [105] V. C. Lara. "Depósito por baño químico de películas de CdSe sobre substratos de vidrio" *Revista Colombiana de Física.* 2006
- [106] Daniel O. Sigle, James T. Hugall, Sandrine Ithurria, Benoit Dubertret, Jeremy J. Baumberg, Probing confined phonon modes in individual CdSe nanoplatelets using surface-enhanced Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 113, 087402 (2014)

- [107] E. Sheremet, A. G. Milekhin, R. D. Rodriguez, T. Weiss, M. Nesterov, E. E. Rodyakina, O. D. Gordan, L. L. Sveshnikova, T. A. Duda, V. A. Gridchin, V. M. Dzhagan, M. Hietschold, D. R. T. Zhan, Surface- and tip-enhanced resonant Raman scattering from CdSe nanocrystals, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 21198 (2015)
- [108] Youngwoo Choi, Minsu Seol, Wooseok Kim, Kijung Yong, Chemical Bath deposition of stoichiometric CdSe quantum dots for efficient quantum-dot-sensitized solar cell application, *J. Phys. Chem. C* 118, 5664 (2014)
- [109] D. P. Masson, D. J. Lockwood, M. J. Graham, Thermal oxide on CdSe, *J. Appl. Phys.* 82 (4), 1632 (1997)
- [110] J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface, *J. Phys. Chem.* 98, 4109 (1994)
- [111] Jeong Won Kim, Hee-Sang Shim, SungWook Ko, Unyoung Jeong, Chang-Lyoul Lee and Won Bae Kim, Thorny CdSe nanotubes via an aqueous anion exchange reaction process and their photoelectrochemical applications, *J. Mater. Chem.* 22, 20889 (2012)
- [112] Abbassi, Z. Zarhri, Ch. Azahaf, H. Ez-Zahraouy, and A. Benyoussef, Boltzmann equations and ab initio calculations: comparative study of cubic and wurtzite CdSe, *SpringerPlus* 4, 543 (2015)
- [113] Dubey, M. "Structural, Electrical and optical investigations of CdSe nanoparticles". *Chalcogenide Letters*; sep 2011.