



***UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO***

***PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA EN ENERGIA***

***DESARROLLO DE NANO-COLUMNAS DE CDS PARA APLICACIÓN EN  
LA ESTRUCTURA FOTOVOLTAICA CDTE/CDS***

**TESIS**

***QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERIA***

***PRESENTA:***

***OSCAR FLORES VENTURA***

***TUTOR PRINCIPAL.***

***DR. XAVIER MATHEW, IER-UNAM***

***COMITÉ TUTOR:***

***DRA. NINI ROSE MATHEWS, IER-UNAM***

***DR. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL, IER-UNAM***

***DRA. MOU PAL, BUAP***

***DR. JOSE SANTOS CRUZ, UAQ***

***TEMIXCO, MORELOS. DICIEMBRE 2017***



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# CONTENIDO

<b>1. Introducción.....</b>	<b>2.</b>
<b>1.1 CdS.....</b>	<b>3.</b>
<b>1.2 Oxido de aluminio anodizado (AAO).....</b>	<b>5.</b>
<b>2. Desarrollo experimental.....</b>	<b>7.</b>
<b>2.1 Depósito de películas de titanio.....</b>	<b>7.</b>
<b>2.2 Depósito de películas de aluminio.....</b>	<b>7.</b>
<b>2.3 Anodización de películas de aluminio.....</b>	<b>9.</b>
<b>2.4 Depósito de CdS.....</b>	<b>10.</b>
<b>2.5 Tratamiento térmico post-deposito.....</b>	<b>12.</b>
<b>3. Resultados y discusión. ....</b>	<b>13.</b>
<b>3.1 Densidad de corriente vs tiempo durante la anodización.....</b>	<b>13.</b>
<b>3.2 AAO.....</b>	<b>14.</b>
<b>3.2.1 SEM de AAO.....</b>	<b>14.</b>
<b>3.2.2 Brecha de energía de AAO.....</b>	<b>16.</b>
<b>3.3 Caracterización de CdS.....</b>	<b>17.</b>
<b>3.3.1 SEM de CdS.....</b>	<b>17.</b>
<b>3.3.2 XRD de CdS.....</b>	<b>20.</b>
<b>3.3.3 Brecha de energía de CdS.....</b>	<b>20.</b>
<b>3.3.4 Espectroscopia Raman de CdS.....</b>	<b>22.</b>
<b>3.4 conclusiones.....</b>	<b>27.</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>28.</b>

# 1. *Introducción*

La importancia del impulso a las energías renovables y la eficiencia energética no sólo estriba en reducir la dependencia en la utilización de los combustibles fósiles; también se han creado nuevas oportunidades económicas y se ha desarrollado un mercado energético totalmente diversificado y más amigable con el medio ambiente [1].

Dentro de estas fuentes de energías amigables con el medio ambiente, la energía solar fotovoltaica ha llamado la atención de toda la comunidad científica ya que los avances obtenidos hasta la fecha son significativos.

Las celdas solares son dispositivos que a través del efecto fotovoltaico produce energía eléctrica sin ningún componente móvil o pasos intermedios. Esto clasifica a una celda solar como un dispositivo de conversión directa de la energía solar en energía eléctrica, que la distingue de los demás dispositivos que utilizan la energía solar en procesos de conversión a otras formas de energías.

Dentro de las celdas solares basadas en películas delgadas, las más destacadas son aquellas de  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS),  $\text{CdTe}$ ,  $\text{a-Si}$  y  $\text{CuZnSn(S/Se)}_4$  (CZTS) [2]. Entre estas tecnologías, las películas delgadas de telurio de cadmio ( $\text{CdTe}$ ) son la base de las celdas solares con una tecnología significativa con mayor impacto en la producción de energía solar. Módulos de grandes dimensiones han demostrado estabilidad, desempeño competitivo y la habilidad de atraer inversión para una producción a nivel escala [2,3].

El desarrollo de celdas de películas delgadas de  $\text{CdS/CdTe}$  durante los años de 1980-1990 fueron mejoras en diseños de dispositivos, tratamiento post-depósito, formación de contactos de baja resistencia y mejoras a métodos de depósitos. La estructura más exitosa para este dispositivo es la heterounión con el Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdS}$ ) utilizado como capa "Ventana".

## 1.1 CdS

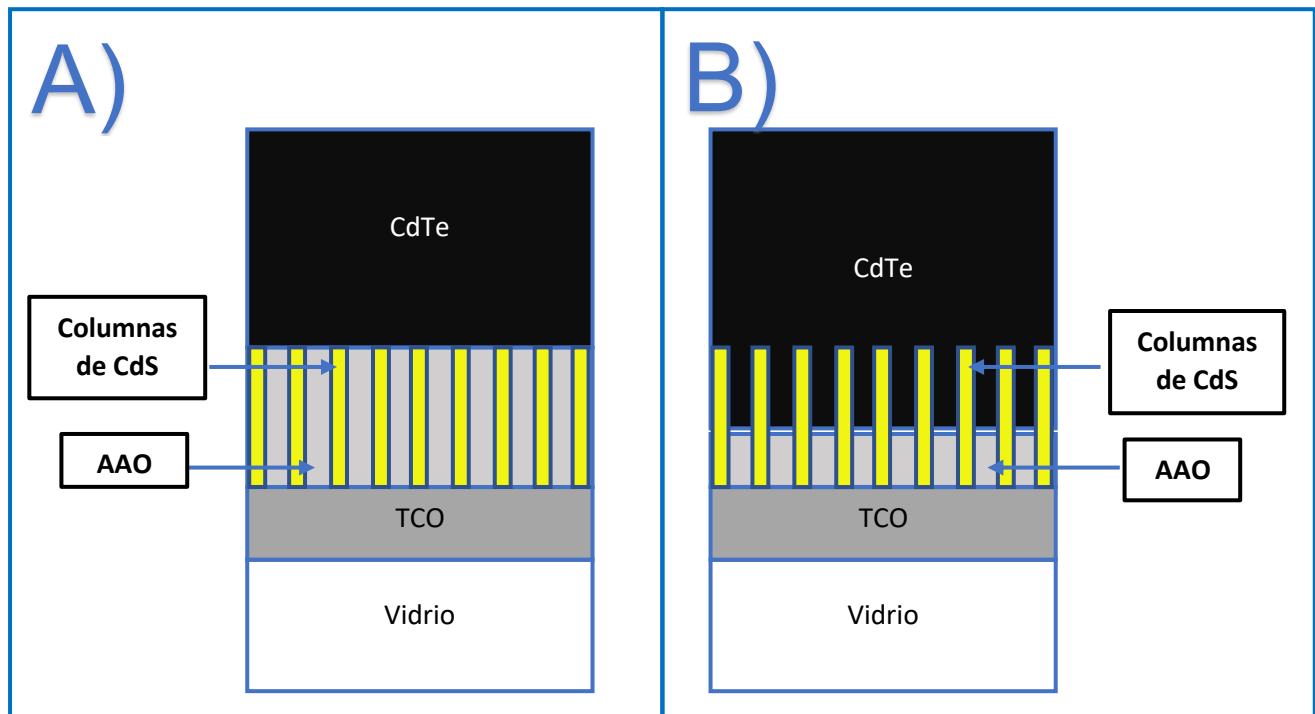
El CdS es un material semiconductor binario del grupo II-VI de la tabla periódica, con una brecha de energía directa de 2.42 eV a temperatura ambiente [6]. Puede existir en dos formas de cristalización fundamentales. La más estable de estas formas es la estructura cristalina hexagonal, denominada wurzita. La otra forma de crecimiento de este material es la estructura cristalina zinc blenda (cúbica). La obtención de cada estructura cristalina depende de las condiciones de depósito de la película. El CdS que normalmente se obtiene en forma de película delgada es un material semiconductor tipo-n, usado como material emisor o también conocido como capa ventana, debido a que los portadores de carga mayoritarios en este material son electrones, debido principalmente a la vacancia de Azufre (S) o al exceso de Cadmio (Cd) en el proceso de depósito del material, lo que se conoce como deficiencia estequiométrica [6,7].

La mayor aplicación de las películas de CdS tiene lugar como material o capa "ventana" en la estructura de las celdas solares de CdTe,  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}$  y  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$  [5], aunque también son utilizadas para fotosensores y dispositivos electrónicos.

Durante las dos últimas décadas, la investigación intensiva ha sido llevada a cabo por científicos en todo el mundo para mejorar la eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe. Dichos esfuerzos son dirigidos a mejorar la calidad de las capas de CdTe y CdS, reduciendo las pérdidas ópticas, la variación de la concentración de dopaje en los materiales entre otros problemas. En los últimos años, se han publicado gran cantidad de artículos sobre propiedades eléctricas y sensibilidad espectral de la heterounión CdS/CdTe. Entre los diversos estudios realizados, se concluyó que uno de los importantes de la limitación de la eficiencia en esta estructura de celda solar es la pérdida de fotocorriente debido a la absorción de luz y la pequeña área de heterounión en la unión plana de CdS/CdTe tradicional. La película de CdS plana es responsable del 22-24% de las pérdidas de absorción de luz y una pérdida de fotocorriente de aproximadamente  $7 \text{ mA/cm}^2$  [5,8,9].

En el presente trabajo, se propone la elaboración de la capa de CdS, lo que implica el crecimiento de nano-columnas de CdS, perpendiculares a la superficie del sustrato. Con este tipo de estructura, permitirá la obtención de una corriente en más de un dispositivo que utilizan como capa ventana al CdS en forma de película plana, por las siguientes razones: (i) incremento en área de contacto entre CdS y CdTe aumentado el área actual, (ii) mayor iluminación de interfaz por la luz pasando entre las columnas [10-14].

Otra de las ventajas de la estructura propuesta, es que se puede hacer una variación en la interfaz CdS/CdTe de dos formas distintas. La primera de ellas, el contacto únicamente entre las caras de la nanocolumnas y la película del CdTe (absorbedor) (*Figura 1*). A). La otra forma, es la introducción de las nano-columnas de CdS en la película de CdTe, dando como resultado, un aumento significativo en el área de contacto entre las dos capas, con lo cual se puede mejorar la recolección de portadores de carga, Figura B).



**Figura 1.** Estructura CdTe/CdS A) Estructura CdTe/CdS, donde la interfaz únicamente es en las caras de las nano-columnas de CdS y la película de CdTe. B) estructura CdTe/CdS, donde las nanocolumnas de CdS se introducen en el cuerpo del CdTe aumentando el área de contacto.

## **1.2 Óxido de aluminio anodizado (AAO).**

En ambiente natural, el aluminio es un material que se recubre rápidamente con una capa muy delgada de óxido de aluminio, esta capa hace al aluminio un material resistente a la corrosión ya que evita que el metal se oxide aún más. En 1897, Buff descubrió que el aluminio se puede oxidar electroquímicamente si se encuentra en una solución acuosa, formando así una capa de óxido aún más gruesa que la capa nativa [15,16]. Este proceso es llamado “Anodización”, debido a que la parte de aluminio a anodizar pasa a ser el ánodo de una celda electrolítica.

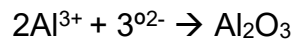
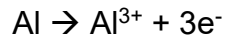
La anodización del aluminio en electrolitos acuosos forma películas de óxido anódico con dos morfologías diferentes, es decir, las películas de óxido de tipo barrera no porosas y las películas de óxido de tipo poroso. La obtención de estas dos diferentes morfologías, depende principalmente del electrolito acuoso que se utilice en la anodización [16]. Para la obtención de películas de tipo barrera no porosas, se utilizan electrolitos neutros (pH 5-7) [16, 18], como son borato, oxalato, citratos, adipatos, entre otros [18]. Por otro lado, para la obtención de películas de óxido de aluminio tipo poroso, se utilizan electrolitos ácidos, tales como el selénico, sulfúrico, oxálico, fosfórico, cítrico, entre otros [15-21].

La diferencia de los dos tipos de óxido de aluminio anódico está en la cinética de crecimiento de cada una. En el caso del óxido de tipo barrera, bajo condiciones potencioestáticas, es decir, a un voltaje constante, la densidad de corriente (J) decrece exponencialmente con el tiempo; aunado a esto, la velocidad de crecimiento disminuye casi exponencialmente en función del tiempo [16, 22]. En el caso del óxido de tipo poroso, la densidad de corriente, bajo condiciones potencioestáticas, permanece casi constante en cierto intervalo de valores, debido al espesor constante de la capa al fondo de los poros [16,17, 20]. El espesor de la película de óxido poroso resultante es proporcional a la cantidad de carga implicada en la reacción electroquímica, es decir, el tiempo de anodización.

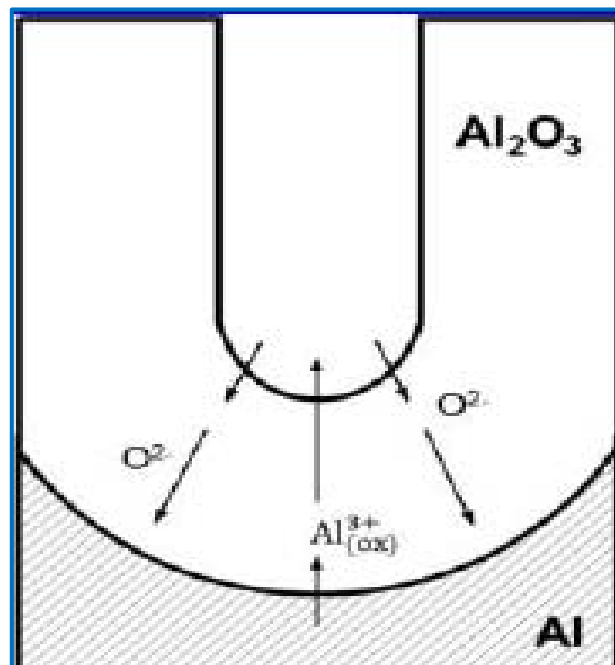
En el caso de la formación de alúmina de tipo porosa, el óxido crece en la interfaz metal/óxido a través de la migración hacia el interior de los iones de  $O^{2-}/OH^-$ . Se ha demostrado que los iones de  $Al^{3+}$  que migran hacia afuera no intervienen

en el crecimiento del óxido en la interfase oxido/electrolito, sino que son vertidos en el electrolito a través del mecanismo de expulsión directa [16. 17]. De no ser así, estos iones de  $Al^{3+}$  crearían oxido de alúmina que rellenaría los poros creados o que estaban en proceso de creación.

Para la anodización de aluminio se consideran las siguientes reacciones [16]:  
En la interface metal oxido:



A continuación, se presenta la una imagen (*Figura 2*) representativa de la creación de un poro del Oxido de aluminio anodizado d tipo poroso.



**Figura 2.** Creación de un poro del óxido de aluminio anodizado de tipo poroso [16].



## *2. Desarrollo experimental*

En el presente trabajo se realizaron diferentes procesos, mediante los cuales se obtuvieron los nano-poros y posteriormente la obtención de las nano-columnas de CdS. A continuación, se reporta el procedimiento antes mencionado

### **2.1 Depósito de películas de titanio**

Se hizo un depósito de Titanio sobre vidrio conductor, vidrio que tiene una película de TCO (transparent conductive oxide), con una limpieza previa. Se depositaron 5 nm de titanio sobre el vidrio conductor, esto, para mejorar la adherencia de la película de aluminio que se deposita posteriormente, sin que éste represente un cambio significativo en las propiedades ópticas y eléctricas del TCO. Dicho depósito fue realizado utilizando la técnica de pulverización catódica (Sputtering). Dicha técnica requiere de un ambiente de Argón; se utilizó un blanco de Titanio de 99.999% de pureza.

Las condiciones de depósito fueron las siguientes:

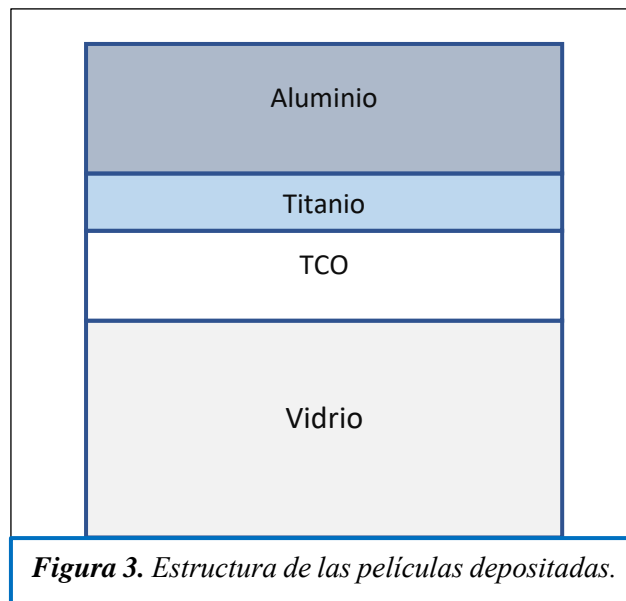
- Presión de pre-vacío:  $2.5 \times 10^{-5}$  Torr
- Presión de trabajo:  $5.8 \times 10^{-3}$  Torr
- Potencia aplicada: 25 W
- Tiempo: 10 minutos

### **2.2 Depósito de películas de aluminio**

Sobre la película de Titanio depositada previamente, se depositó una película de Aluminio, el cual, posteriormente se anodizaría para formar los nano-poros. Esta película de Aluminio fue depositada mediante DC Sputtering, en un ambiente de argón, con un blanco de Aluminio con un 99.999% de pureza. Las condiciones del depósito realizado fueron las siguientes:

- Presión de pre-vacío:  $8.0 \times 10^{-6}$  Torr
- Presión de trabajo:  $5.0 \times 10^{-3}$  Torr
- Potencia aplicada: 50 W
- Tiempo: 10 minutos

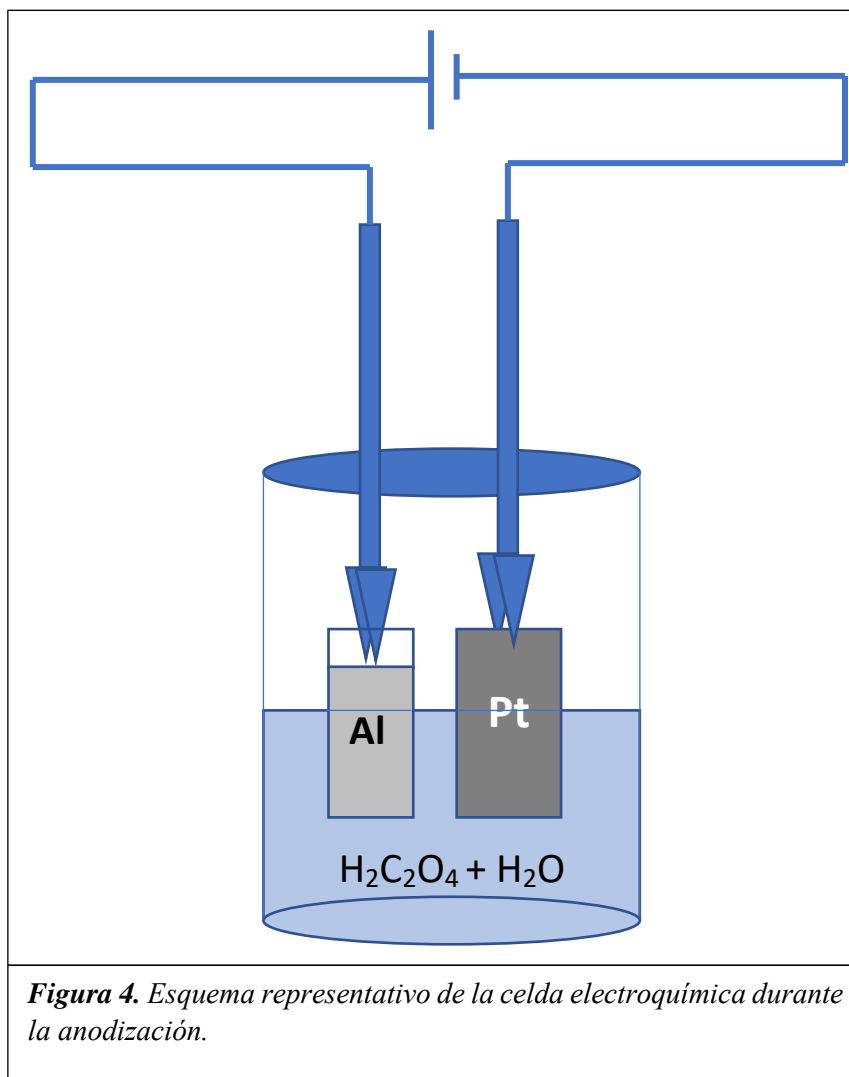
El espesor de la película obtenida con estas condiciones fue de aproximadamente de 100 nanómetros; el espesor de esta película es primordial, ya que de ella depende el tamaño de las nano-columnas que se obtendrán al finalizar el trabajo. Las películas resultantes son muy uniformes; la estructura resultante queda como el diagrama que se presenta a continuación: cómo se puede apreciar, el sustrato original es vidrio, la siguiente capa es el TCO, que en este caso es Oxido de estaño dopado con indio, la siguiente capa es la película de 5 nanómetros de Titanio. Por último, es depositada la película de aluminio, la cual se somete posteriormente a una anodización para la formación de los nano poros. A continuación, se muestra la estructura de las películas depositadas (*Figura 3*).



### 2.3 Anodización de película de Aluminio

El proceso de anodización consiste en la creación de una celda electrolítica, en la cual, el ánodo y el cátodo son la película de aluminio y una placa de platino respectivamente, sumergidas parcialmente en un electrolito, que es una solución de 0.3 Molar de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) disuelto en agua desionizada a una temperatura de 5 °C. Una vez hecho estos preparativos, se aplica un voltaje constante de 50 V, y con esto da inicio la reacción.

A continuación, se presenta el diagrama (*Figura 4*) representativo de la celda electrolítica formada durante el proceso de anodización.



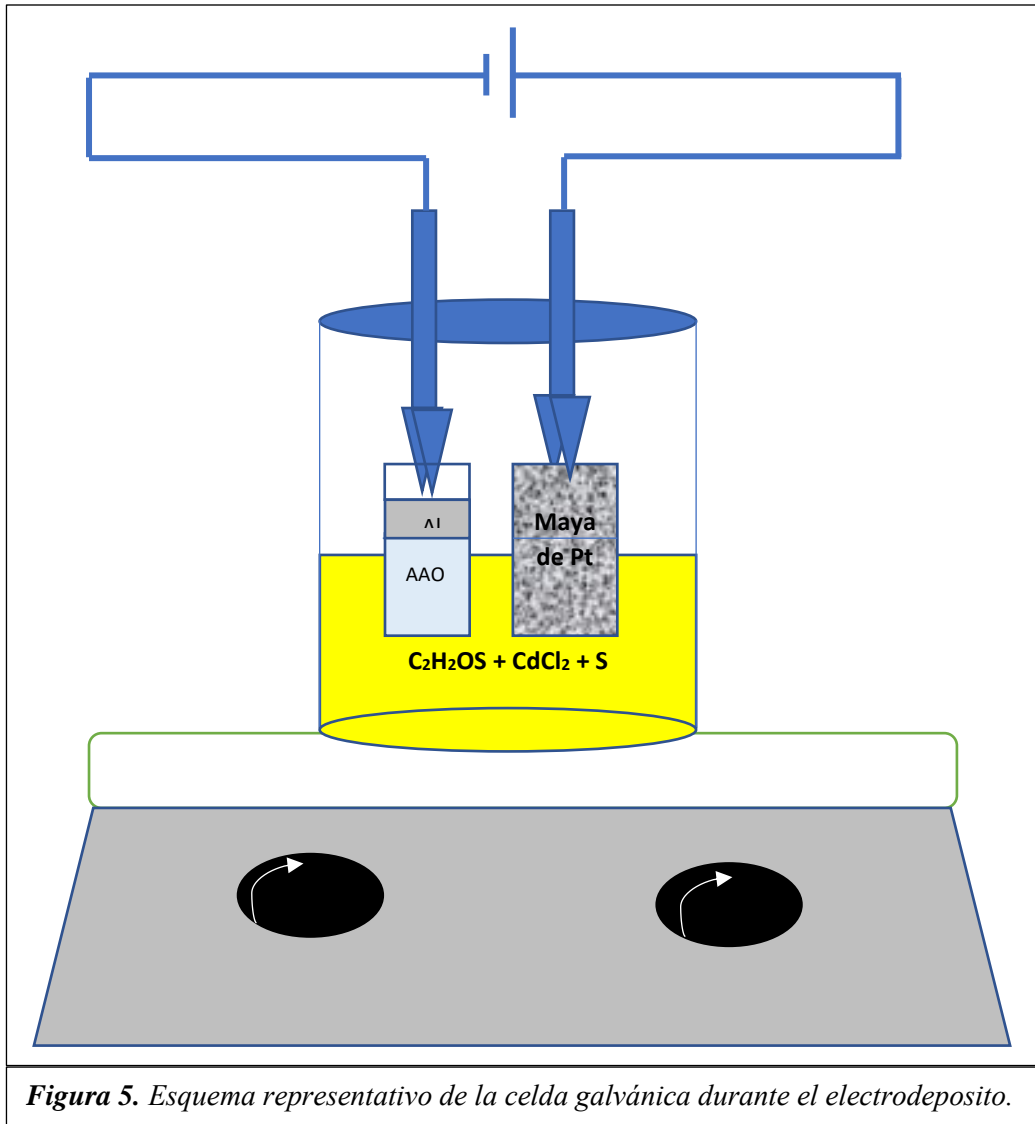
Durante este proceso, la película de Aluminio es oxidada, de tal forma, que se obtiene una matriz de Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) porosa, también denominada oxido de aluminio anodizado (AAO). Esta matriz porosa, sirve como molde para poder obtener las nanocolumnas de Sulfuro de Cadmio, lo que quiere decir que los poros formados en la anodización de la película de aluminio serán rellenos, dando la forma que se desea (columna)

## **2.4 Depósito de CdS**

Sobre la matriz de alúmina porosa se depositó Sulfuro de Cadmio (CdS), con la intención de introducir dicho material en los poros de la plantilla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , para que, de esta forma, la matriz sirviera como molde para las columnas de CdS. Dicho deposito fue realizado por el método de electro depósito. Este método, permite depositar un material semiconductor sobre un sustrato conductor, mediante la electrolisis, aplicando una densidad de corriente en el sustrato y un electrolito conductivo.

El electrolito para la deposición de CdS, es una solución de 0.5 g de  $\text{CdCl}_2$  y 0.5 g de azufre precipitado en 50 ml de Dimetil sulfoxido, a una temperatura de 160 °C, en la cual se sumerge la matriz de alúmina anodizada anteriormente, que será el cátodo, junto con una maya de platino, que servirá como ánodo, para la celda galvánica, este método depende de la aplicación de una densidad de corriente, con la que se llevara a cabo la reacción y el depósito del material deseado (CdS), durante el presente trabajo, la densidad de corriente aplicada fue de 7.5 mA/cm<sup>2</sup> durante 8 segundos, que es el tiempo en el que se lleva a cabo el depósito.

A continuación, se presenta un diagrama (*Figura 5*) representativo de la celda electroquímica utilizada para el depósito de CdS.



*Figura 5. Esquema representativo de la celda galvánica durante el electrodeposito.*

Como se puede observar en la *Figura 5*, solo la parte porosa de la matriz de AAO es sumergida dentro del electrolito, ya que es la parte en la que se desea depositar el CdS.

Una vez que termino el electro depósito, se enjuaga y seca la película, para después proceder con la remoción superficial del exceso de material depositado mediante una solución compuesta por 100 mL de H<sub>2</sub>O con 2 mL de HCl, de esta forma, solo quedara el CdS que se encuentra dentro de los nano-poros. A las películas obtenidas se le hicieron caracterizaciones ópticas, morfológicas y estructurales.

## **2.5 Tratamiento térmico post-deposito**

El tratamiento térmico post-deposito, se realiza con la intención de mejorar la cristalinidad del CdS depositado. Durante el presente trabajo, dicho tratamiento fue realizado en horno horizontal, en ambiente de nitrógeno, a una temperatura de 400 °C durante 15 minutos. Terminado este tratamiento se realizaron los mismos estudios realizados antes del tratamiento, y verificar si con dicho tratamiento hay una mejora aparente en el material.

### **3. Resultados y discusión.**

#### **3.1 Densidad de corriente vs tiempo durante la anodización.**

Bajo condiciones potencioestáticas, la densidad de corriente en la anodización de tipo porosa permanece casi constante dentro de un cierto intervalo de valores durante el proceso de anodización, debido al espesor constante de la capa barrera en el fondo del poro. En la *Figura 6*, que se presenta a continuación, se puede observar la variación en la densidad de corriente en función del tiempo obtenida durante la anodización de una película de Aluminio, en condiciones potencioestáticas (voltaje constante de 50V), en una solución a 0.3 M de ácido oxálico. Se puede observar el comportamiento característico de la anodización tipo porosa.



En la Figura 6, se puede apreciar que durante los primeros 10 segundos, el decremento en la corriente de una forma casi exponencial, similar a la anodización de tipo barrera, en el siguiente intervalo de tiempo, entre los 10 y 100 segundos, se forma una campana característica del proceso de anodización de Alúmina tipo porosa; el tercer intervalo de tiempo se encuentra entre los 100 y 360 segundos aproximadamente, en este intervalo de tiempo la corriente permanece casi constante (3 mA) debido a la capa de tipo barrera en el fondo de los poros.

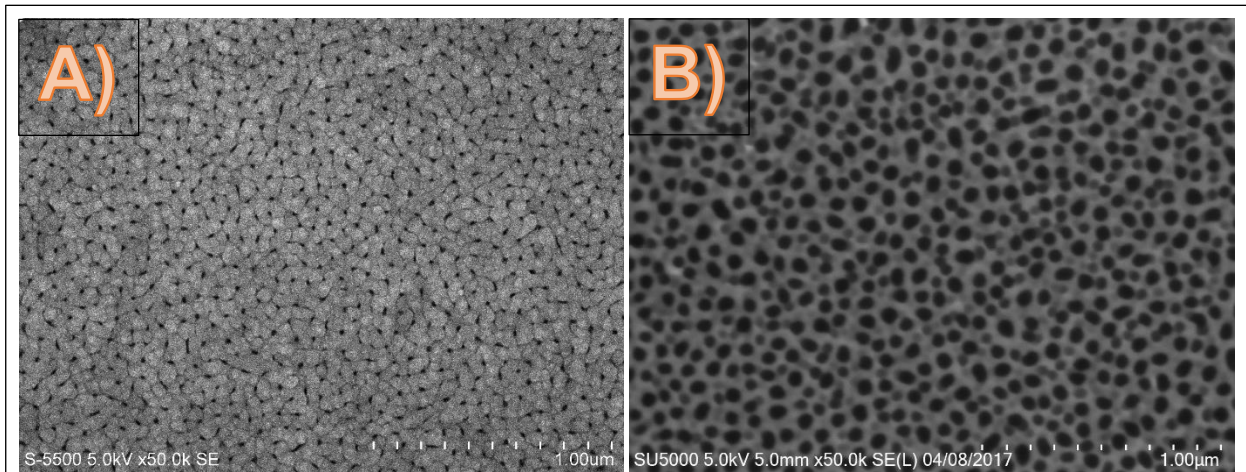
En el caso de la formación de alúmina de tipo porosa, el óxido crece en la interface metal/óxido, a través de la migración hacia el interior de los iones  $O^{2-}/OH^{-}$ . Por otra parte, los cationes  $Al^{3+}$  que migran hacia afuera, no contribuyen al crecimiento del óxido en la interface óxido/electrolito, sino que son expulsados hacia el propio electrolito, de otra forma, se formaría alúmina en dicha interfase, rellenando así los poros que están formados o en desarrollo.

## **3.2 AAO**

### **3.2.1 SEM de AAO**

Una vez terminada la anodización de la película de aluminio, se obtiene una plantilla de alúmina porosa, la cual se sometió a un análisis por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), método por el cual se puede apreciar de manera eficaz, si en el proceso de anodización se obtuvieron los poros deseados, además, se puede observar cómo están arreglados éstos y el diámetro de los poros obtenidos. En la *Figura 7* se muestran las imágenes obtenidas del análisis de SEM de la película de aluminio después del proceso de anodización con diferentes potenciales aplicados durante el proceso de anodización.

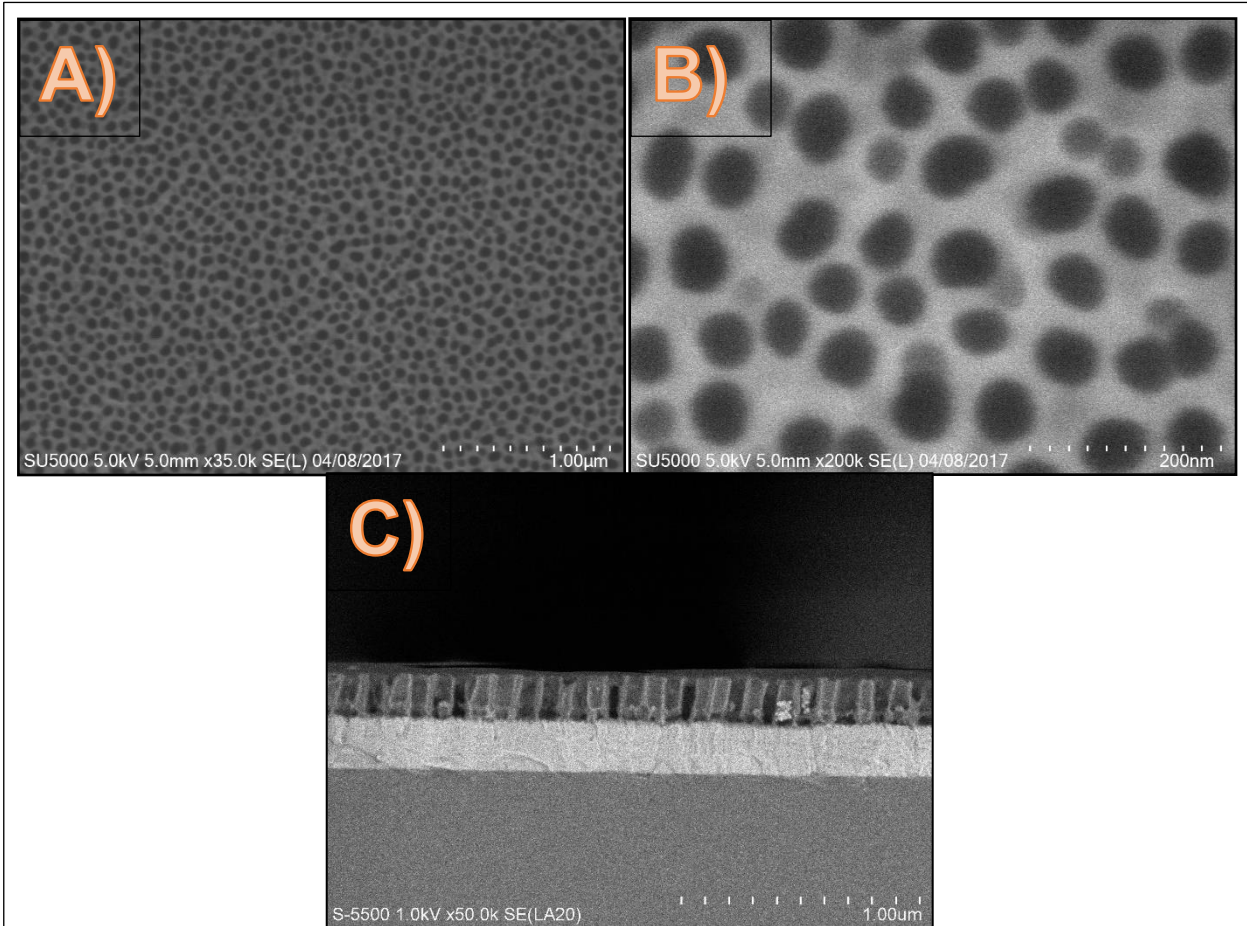




**Figura 7.** Imágenes obtenidas de SEM de las plantillas de AAO con diferentes potenciales durante el proceso de anodización, con una magnificación de 50 K. A) Plantilla de AAO anodizada a 40 V. B) Plantilla de AAO anodizado a 50 V.

Como se puede apreciar, el voltaje aplicado durante el proceso de anodización influye en gran medida en la creación de los poros, ya que, como se puede apreciar, el diámetro de los poros creados bajo 40 V es mucho menor que el diámetro de los poros hechos con un potencial de 50 V. Por la aplicación del AAO, es conveniente la implementación de la plantilla de óxido de aluminio anodizado a 50 V, ya que el deposito dentro de los poros con mayor diámetro tendrá una mayor probabilidad de éxito.

A continuación, se presentan imágenes más detalladas de una plantilla de óxido de aluminio anodizado a 50 V. Como se puede observar claramente la presencia de nano-poros en la superficie de la película del ahora formado Oxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), además de que los poros formados son muy uniformes en cuestiones tanto de tamaño como de distribución. Como se puede observar en las diferentes imágenes, los poros tienen un diámetro promedio de aproximadamente 60 nm, el cual es muy adecuado para el futuro depósito de CdS.

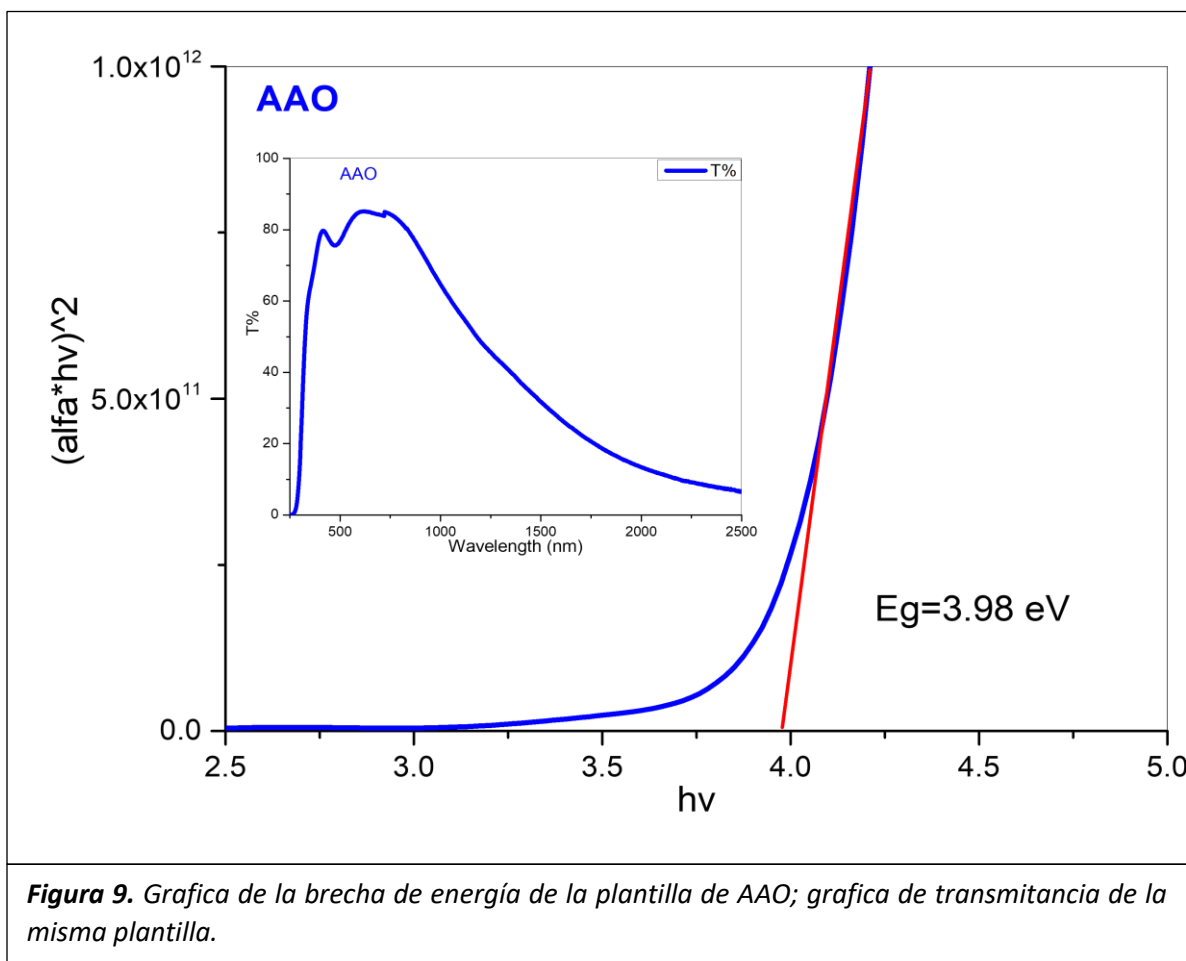


**Figura 8.** Imágenes obtenidas de SEM de la plantilla de AAO. en las figuras A), B), C) se muestran las imágenes superficiales con diferentes magnificaciones: 35K, 50K y 200K respectivamente. D) es la imagen de sección transversal de la película.

### 3.2.2 Brecha de energía de AAO

Se realizó un análisis óptico de la matriz de AAO, haciéndole una medición de la transmitancia, de esta forma se puede calcular la brecha de energía ( $E_g$ ) del material. En la siguiente grafica (*Figura 9*), se puede apreciar el cálculo del  $E_g$ , además, de otra gráfica, de transmitancia, con la cual se hizo el cálculo. El band

gap obtenido es de 3.98 eV, el cual es muy cercano a los valores reportados en la literatura para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalino, que es de  $\sim 4.3$  eV [23].



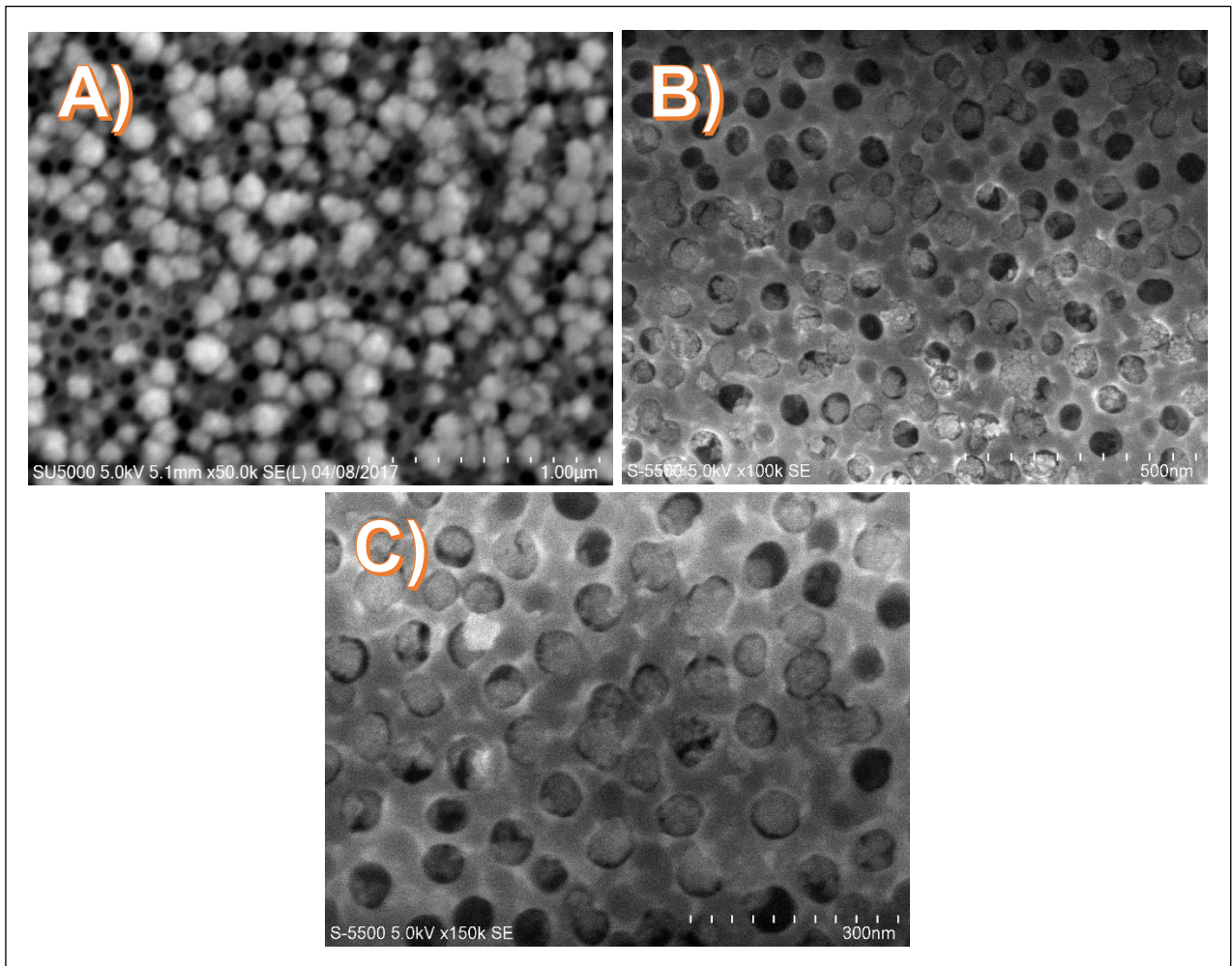
**Figura 9.** Grafica de la brecha de energía de la plantilla de AAO; grafica de transmitancia de la misma plantilla.

### 3.3 Caracterización de CdS

#### 3.3.1 SEM de CdS

El CdS depositado sobre la plantilla de AAO, fue analizado con el microscopio electrónico de barrido, para ver si este CdS está depositado dentro de los nanoporos de AAO. Las imágenes superficiales obtenidas de dicho estudio se muestran a continuación (Figura 10). En ellas se puede observar que solo una parte de los

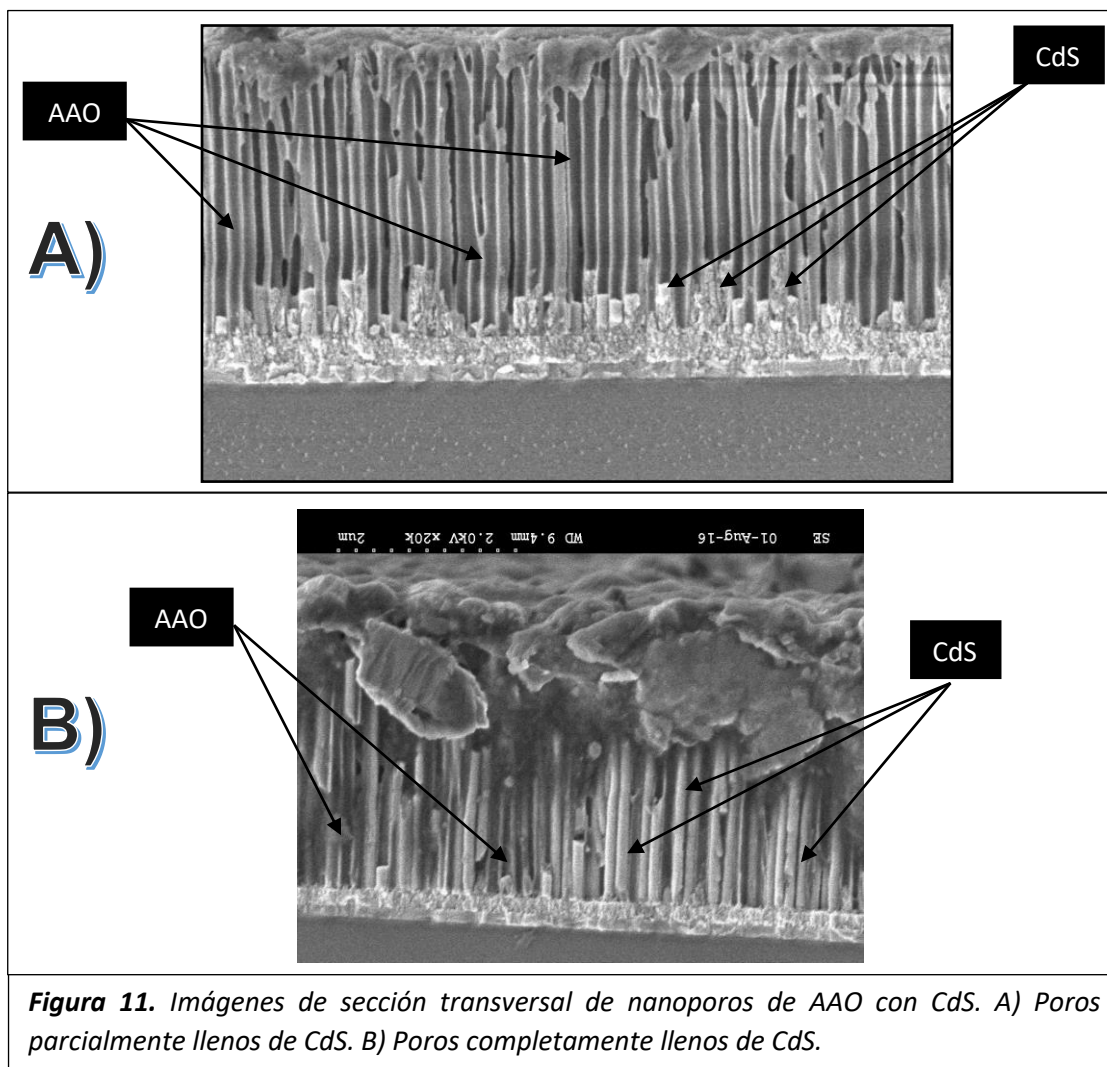
poros está llena, en algunas regiones de la muestra se observan lugares con una densidad mayor de poros rellenos de CdS. También se puede apreciar que hay material en exceso en ciertas zonas que aún no ha sido removido de la superficie de la película.



**Figura 10.** Imágenes obtenidas de SEM del depósito de CdS sobre la plantilla de AAO. A) Imagen superficial con magnificación de 50 K en una zona de la película. B) y C) se ven magnificaciones de 100 y 150 K respectivamente, de otra zona de la película donde se puede observar una mayor densidad de poros rellenos del material depositado. D) Imagen de sección transversal del CdS depositado sobre la plantilla de AAO.



En la siguiente imagen, se muestra la sección transversal de los poros llenas parcialmente de CdS [Figura 11]. Se puede apreciar claramente que hay una pequeña cantidad del material electrodepositado en el fondo de los poros.

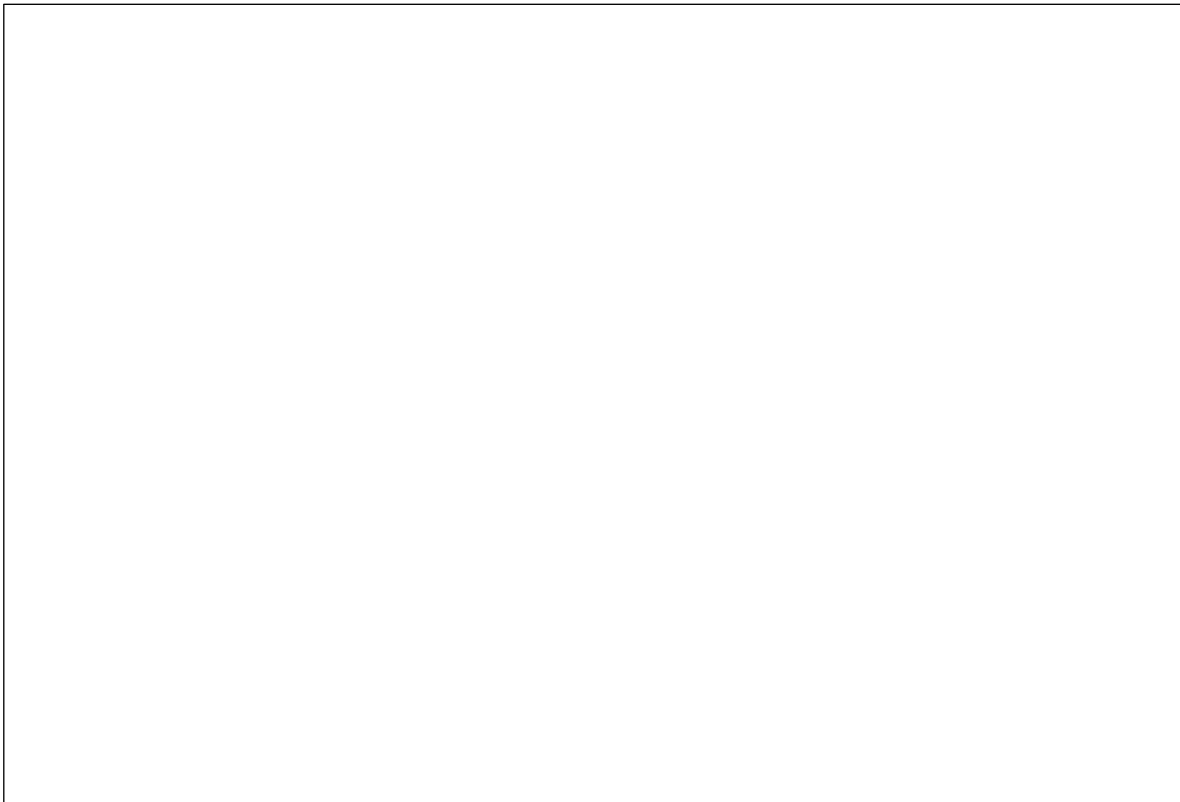


**Figura 11.** Imágenes de sección transversal de nanoporos de AAO con CdS. A) Poros parcialmente llenos de CdS. B) Poros completamente llenos de CdS.

Como se puede observar, a pesar de que no todos los poros están llenos completamente de CdS, hay una gran cantidad de poros llenos. Con esto se puede concluir que, el método de depósito es adecuado para el propósito del presente trabajo.

### 3.3.2 XRD de CdS

A la película de CdS depositada sobre la plantilla de óxido de aluminio anodizado se le hizo un análisis de XRD, para corroborar que, el material depositado era el CdS que se deseaba obtener. A continuación, se presenta el difractograma obtenido del análisis (Figura 12).



**Figura 12.** Difractograma de XRD de CdS antes del tratamiento térmico.

Como se puede observar, el material obtenido en el depósito es CdS, en su fase hexagonal (Greenockite), además de los picos de CdS, se encuentran los picos característicos de  $\text{In}_2\text{O}_3$  correspondientes al TCO del vidrio conductor.

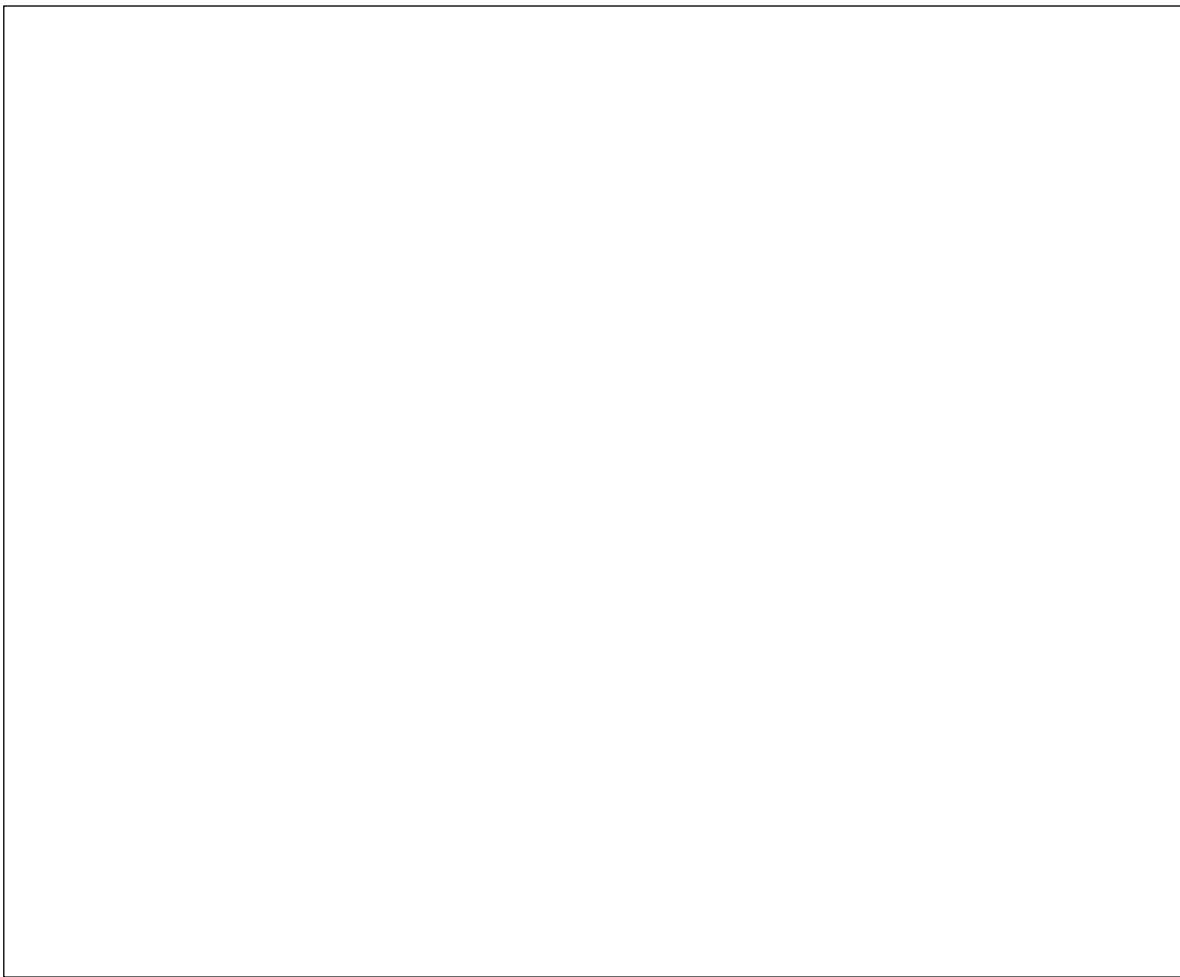
Después del tratamiento térmico realizado a la película de CdS para mejorar la cristalinidad del material, se hizo una nueva medición de XRD para verificar que el material no había cambiado, o se formara alguna otra fase. A continuación, se presenta el difractograma obtenido del análisis (*Figura 13*).



Como se puede apreciar, no hay un cambio aparente con respecto a la muestra antes del tratamiento, ya que los únicos materiales presentes siguen siendo la Greenockite y el  $\text{In}_2\text{O}_3$ , que estaban presentes antes del horneado. Aparentemente no hubo un cambio estructural en el material después del tratamiento térmico.

### 3.3.3 Brecha de energía de CdS

La medición de la transmitancia de la película de CdS se hizo a la película antes y después del tratamiento térmico. Con esta medición, se calculó la brecha de energía del material. A pesar de que en el XRD no hay un cambio aparente, en el valor de la brecha de energía si lo hubo. A continuación, se presentan las gráficas y con ellas el valor correspondiente (*Figuras 14 y 15*).



**Figura 14.** Grafica de brecha de energía de la película de CdS antes del tratamiento térmico.





**Figura 15.** Grafica de brecha de energía de la película de CdS después del tratamiento térmico.

Como se puede apreciar, antes del tratamiento la brecha de energía de la película era de 2.56 eV, y después del tratamiento la brecha de energía bajo a 2.39 eV. En el primer caso, la brecha de energía es mayor que la brecha reportada en la literatura, por la posible presencia de nanopartículas. Después del horneado la brecha bajo a 2.39 eV, el cual es acorde a la brecha de energía reportada, esto atribuido a la recristalización y crecimiento de granos.

### 3.3.4 Espectroscopia Raman de CdS

Se realizaron las mediciones de la espectroscopia Raman a las películas antes y después del tratamiento térmico. En la *Figura 16* podemos apreciar el espectro Raman obtenido de la medición a la película antes de ser horneada.



Como se puede observar, se puede observar el pico principal de CdS en  $303\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra dentro el rango reportado en la literatura ( $295\text{-}305\text{ cm}^{-1}$ ), aunque no se aprecia el primer armónico en  $598\text{ a }611\text{ cm}^{-1}$ , el cambio de fonones LO en el cristal de CdS se atribuye al efecto de superficie óptica en modo de fonones (SOP), además de que el pico es bastante ancho ( $\text{FWHM}=36.7644$ ), lo que indica una deficiencia en la cristalinidad.



En contraparte, en el espectro Raman obtenido de la medición realizada sobre la película con tratamiento térmico (*Figura 17*), se puede apreciar claramente el primer armónico del CdS. En la *Figura 17* se presenta la gráfica del espectro Raman, se puede observar la estructura dominante en estos espectros es el modo longitudinal (LO-1) en  $301\text{ cm}^{-1}$  y su primer armónico (LO-2) en  $601\text{ cm}^{-1}$ , que es coherente con el hecho de que una de las características sorprendentes del espectro Raman del CdS es una pronunciada serie de armónicos de los fonones ópticos longitudinales, resultado de la vibración Azufre (S) con Cadmio (Cd).

Las principales diferencias entre la película horneada y sin hornear son que el pico principal 1-LO de la horneada es más intensa y definida que la sin hornear (FWHM=19.1516). Tanto la intensidad del pico principal, como el ancho del mismo

tienen que ver con la cristalinidad, ya que el depósito del material se hizo bajo las mismas condiciones. Otro aspecto que indica el mejoramiento de la cristalinidad es la aparición del primer armónico en la película horneada.

En la *Figura 18* se muestran los espectros Raman de una película plana de CdS depositado por CSS, y las nanocolumnas de CdS horneadas y sin hornear.



La primera diferencia notable es la intensidad del pico principal, como ya se mencionó anteriormente, la cristalinidad entre de las películas con nanocolumnas con nanocolumnas con tratamiento térmico es mejor que la película con nanocolumnas sin tratamiento. La señal de película de CdS plano depositado por

CSS es mayor, en esto intervienen dos factores importantes, uno de ellos es que el espesor de la película es mayor, por ende, la señal es mayor, además de que la cristalinidad de esta película es aún mayor que la película con nanocolumnas, ya que el pico es más definido o menos ancho (FWHM=12.2592)

### **3.4 Conclusiones.**

La estructura propuesta y obtenida durante el presente proyecto es una opción muy viable para su futura optimización y aplicación en una estructura fotovoltaica. Además de que el método de depósito es favorable, ya que se puede aplicar a áreas pequeñas y grandes.

# **BIBLIOGRAFÍA**

- [1] *Prospectiva de energías renovables 2016-2030*. SENER, México 2016
- [2] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, Ewan D. Dunlop, Dean H. Levi and Anita W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 49)”, *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2016), DOI: 10.1002/pip.2855
- [3] Hideaki Ohyama, Tetsuya Aramoto, Seiji Kumazawa, Hiroshi Higuchi, Takashi Arita, Satoshi Shibutani, Tuyoshi Nishio, Junji Nakajima, Miwa Tsuji, Akira Hanafusa, Takeshi Hibino, Kuniyoshi Omura, and Mikio Murozono. “16.0% EFFICIENT THIN-FILM CdS/CdTe SOLAR CELL”. *Proceedings of 26th PVSC*; Sept. 30-Oct. 3, 1997; Anaheim, CA
- [4] *Core-shell ITO/ZnO/CdS/CdTe nanowire solar cells* *Applied Physics Letters* 104, 053907 (2014); doi: 10.1063/1.4863826
- [5] Guangchao Yin, Meiling Sun, Yunyan Liu, Yuping Sun, Tong Zhou, Bo Liu, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, “Performance improvement in three-dimensional heterojunction solar cells by embedding CdS nanorod arrays in CdTe absorbing layers”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 159 (2017) 418–426
- [6] cellN. Maticiuc, N. Spalatu, V. Mikli, J. Hiie, *Applied Surface Science*, “Impact of CdS annealing atmosphere on the performance of CdS–CdTe solar cell”, *Applied Surface Science* 350 (2015) 14–18.
- [7] Jorge Sastré Hernández, “Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológica de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en Celdas Solares”, México D.F., Junio 2009, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas.
- [8] Xuanzhi Wu, *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*, *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*, *Solar Energy* 77 (2004) 803–814, doi:10.1016/j.solener.2004.06.006
- [9] H. A. Mohamed, “Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on optical and recombination losses”, *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 093105 (2013)
- [10] Hongmei Dang, Vijay Singh, Suresh Rajaputra, Sai Guduru, Jianhao Chen, Bhavananda Nadimpally, “Cadmium sulfide nanowire arrays for window layer applications

*in solar cells”, Solar Energy Materials & Solar Cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 126(2014)184–191*

[11] Hongmei Dang, Vijay P. Singh, Sai Guduru, Suresh Rajaputra, and Zhi David Chen, “Nanotube photovoltaic configuration for enhancement of carrier generation and collection”, *Nano Research* 2015, 8(10): 3186–3196, DOI 10.1007/s12274-015-0818-7

[12] Hongmei Dang and Vijay Singh, “Effects of anodic aluminum oxide membrane on performance of nanostructured solar cells”, *Materials Research Express, Mater. Res. Express* 2 (2015) 055001

[13] S. Piri Pishekloo, R. S. Dariani, F. Salehi, “Fabrication of CdS nanowires on TiO<sub>2</sub> nanorods for solar cell application”, *Materials Science in Semiconductor Processing, Materials Science in Semiconductor Processing* 43(2016)182–186

[14] Hongmei Dang, Vijay P. Singh, “Nanowire CdS-CdTe Solar Cells with Molybdenum Oxide as Contact”, *Scientific Reports* 5, Article number: 14859 (2015), doi:10.1038/srep14859

[15] Buff, H. *Liebigs Ann, Chem*, 1857, 3, 265.

[16] Woo Lee and Sang-Joon Park, “Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures”, [dx.doi.org/10.1021/cr500002z](https://doi.org/10.1021/cr500002z) | *Chem. Rev.* 2014, 114, 7487–7556, *Chemical reviews*

[17] G.E. Thompson, “Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications”, *Thin Solid Films* 297 (1997) 192–201

[18] J. W. DIGGLE, T. C. DOWNIE, and C. W. GOULDING, “ANODIC OXIDE FILMS ON ALUMINUM”

[19] WOO LEE, KATHRIN SCHWIRN, MARTIN STEINHART, ECKHARD PIPPEL, ROLAND SCHOLZ AND ULRICH GO SELE, “Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium”, doi:10.1038/nnano.2008.54

[20] W Lee, K Nielsch and U Gösele, “Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization”, *Nanotechnology* 18 (2007) 475713 (8pp)

[21] Krissada Surawathanawises and Xuanhong Cheng, “Nanoporous anodic aluminum oxide with a long-range order and tunable cell sizes by phosphoric acid anodization on prepatterned substrates”, doi:10.1016/j.electacta.2013.11.144.

[22] Yi Li, z Shiyu Jin, Yuyan Qin, Xing Hu, Zhiyuan Ling, Qihong Liu, and Ling Jin, “A Facile Method for Controllable Fabrication of Porous Anodic Aluminum Oxide Templates with Multiple-Scale Structures”, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (9) E173-E178 (2015)

[23] I. Costina and R. Franchy, “Band gap of amorphous and well-ordered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ni<sub>3</sub>Al(100), *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4139 (2001); doi: 10.1063/1.1380403

[24] J. Trajić, M. Gilić, N. Romčević, M. Romčević, G. Stanišić, B. Hadžić, M. Petrović, Y.S. Yahia, “Raman Spectroscopy of Optical Properties In Cds Thin Films”, *Science of Sintering*, 47 (2015) 145-152, doi:10.2298/SOS1502145T