

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“Técnica de Rocío Pirolítico  
Ultrasónico para la obtención de  
películas delgadas de SnS  
impurificadas con Cu (SnS:Cu) para  
aplicaciones Fotovoltaicas”**

POR

**Ing. Sergio Rodríguez Castro**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTRICA**

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Álvarez Macías

CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Jorge Sergio Narro Ríos

ISSN: 0188-9060



RIITEC: (02)-TMCIE-2018

Torreón, Coahuila. México,  
Mayo 2018



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“Técnica de Rocío Pirolítico  
Ultrasónico para la obtención de  
películas delgadas de SnS  
impurificadas con Cu (SnS:Cu) para  
aplicaciones Fotovoltaicas”**

POR

**Ing. Sergio Rodríguez Castro**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO  
DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTRICA**

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Carlos Álvarez Macías

CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Jorge Sergio Narro Ríos

ISSN: 0188-9060



RIITEC: (02)-TMCIE-2018

Torreón, Coahuila. México,  
Mayo 2018



Torreón, Coah., 23/Mayo/2018  
Dependencia: DEPI/CPCIE  
Oficio: DEPIJ/CPCIE/057/2018  
Asunto: Autorización de impresión  
de tesis.

**C. Sergio Rodríguez Castro**  
**CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA ELÉCTRICA.**  
**PRESENTE**

Después de haber sometido a revisión su trabajo de tesis titulado:

**"Técnica de Rocío Pirólítico Ultrasónico para la obtención de películas delgadas de SnS  
impurificadas con Cu (SnS:Cu) para aplicaciones fotovoltaicas"**

Habiendo cumplido con todas las indicaciones que el jurado revisor de tesis hizo, se le comunica que se le concede la autorización con número de registro **RIITEC: (02)-TMCIE-2018**, para que proceda a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**  
EDUCACIÓN TECNOLÓGICA FUENTE DE INNOVACIÓN

P.A.

**DR. ARMANDO LONGORIA DE LA TORRE**  
**Jefe de la División de Estudios de Posgrado e Investigación**  
**del Instituto Tecnológico de la Laguna**



SECRETARÍA DE  
EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO TECNOLÓGICO  
de la Laguna  
División de Estudios de Posgrado  
e Investigación

ALT/JIHJ



Torreón, Coah., 25/ Mayo/2018

**DR. ARMANDO LONGORIA DE LA TORRE**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

Por medio de la presente, hacemos de su conocimiento que después de haber sometido a revisión el trabajo de tesis titulado:

**"Técnica de Rocío Pirólitico Ultrasónico para la obtención de películas delgadas de SnS impurificadas con Cu (SnS:Cu) para aplicaciones fotovoltaicas"**

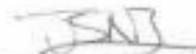
Desarrollado por el C. Sergio Rodríguez Castro, con número de control **M1613004** y habiendo cumplido con todas las correcciones que se le indicaron, estamos de acuerdo que se le conceda la autorización de la fecha de examen de grado para que proceda a la impresión de la misma.

**ATENTAMENTE**  
EDUCACIÓN TECNOLÓGICA FUENTE DE INNOVACIÓN



---

**Dr. Carlos Álvarez Macías**  
Asesor/Director de Tesis



---

**Dr. Jorge Sergio Narro Ríos**  
Comité Tutorial



---

**Dr. Francisco S. Sellochep Sánchez**  
Comité Tutorial



---

**Dr. Marco Antonio Arjona López**  
Comité Tutorial



**Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico para  
la obtención de películas delgadas de SnS  
impurificadas con Cu (SnS:Cu) para  
aplicaciones Fotovoltaicas**

por Sergio Rodríguez Castro

## AGRADECIMIENTOS

Le agradezco infinitamente a mi familia por el apoyo incondicional durante este tiempo de aprendizaje y superación personal.

Agradecimientos especiales:

- ✓ A mi asesor, el Dr. Carlos Álvarez Macías por su amable atención, enseñanza y consejos durante este periodo de formación.
- ✓ A mi Coasesor, el Dr. Jorge Sergio Narro Ríos por su gran paciencia y apoyo durante mi estancia de investigación en el Instituto de Energías Renovables.
- ✓ Al Dr. Aarón Sánchez Juárez por el uso de las instalaciones del Laboratorio de Rocío Pirolítico en el Instituto de Energías Renovables.
- ✓ Al Dr. Germán Escalante Notario de la Unidad Especializada en Energías Renovables por su ayuda en la interpretación de datos.
- ✓ A la Dra. Patricia Altuzar por los estudios XRD con nombre de proyecto LYFICS-CONACYT No. 132122.

Agradecimientos por apoyo financiero:

- ✓ A CONACYT por la Beca de Estudios con registro CVU 740722
- ✓ A TecNM por el apoyo financiero de los proyectos aprobados Convocatoria 2018-2
- ✓ A PRODEP por el apoyo financiero del proyecto ITLAG-PTC-008.

## Contenido

Introducción	1
Justificación	2
Hipótesis	3
Objetivo General	4
Objetivos Particulares	4
Capítulo 1      Marco Teórico	5
1.1 Depósito de Películas Delgadas.	5
1.2 Tipos de técnicas de depósito y su impurificación.	7
1.2.1 Depósito por vapores Físicos, PVD.	7
1.2.2 Depósitos por procesos químicos.	9
1.2.3 Técnicas de Impurificación de los materiales.	13
1.3 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, RPU.	17
1.3.1 Generación y transporte del aerosol.	19
1.3.2 Efecto de la gota en el sustrato.	21
1.3.3 Efectos de la temperatura del sustrato.	23
1.3.4 Pirólisis.	23
1.4 Sulfuro de Estaño Dopado con Cobre (SnS:Cu).	25
1.4.1 Propiedades Físicas Eléctricas y Ópticas del SnS.	25
1.4.2 Películas delgadas de SnS por depósito químico.	26
1.4.3 Papel del Cobre en la película.	27
1.4.4 Aplicaciones del SnS:Cu como capa absorbadora en una unión p-n.	28
1.5 Celda Solar.	29
1.5.1 Semiconductores.	31
1.5.2 Dispositivos de unión P-N.	37
1.5.3 Parámetros de una celda Solar.	39

1.5.4 Estructuras típicas en bulto y en películas delgadas.	42
1.5.5 Estructuras basadas en calcogenuros.	48
Capítulo 2 Desarrollo Experimental	50
2.1 Síntesis de SnS:Cu.	50
2.1.1 Limpieza de sustratos.	50
2.1.2 Preparación de materiales precursores.	52
2.1.3 Características y Condiciones de depósito de SnS.	55
2.1.4 Proceso de Impurificación; Obtención de SnS: Cu.	63
2.2 Caracterización de películas delgadas de SnS y SnS:Cu.	65
2.2.1 Medición de espesor.	65
2.2.2 Caracterización de Propiedades estructurales.	69
2.2.3 Caracterización de propiedades Eléctricas.	73
2.2.4 Caracterización de propiedades Ópticas.	80
Capítulo 3 Resultados y Discusión	84
3.1 Parámetros de Depósito.	84
3.2 Medición de Espesores y velocidades de depósito.	85
3.3 Propiedades Estructurales.	87
3.4 Propiedades Eléctricas.	97
3.4.1 Efecto Hall.	97
3.4.2 Método Van der Pauw.	100
3.5 Propiedades Ópticas.	101
Capítulo 4 Conclusiones	107
4.1 Revisión general de resultados.	107
4.2 Trabajo futuro.	109
Bibliografía	111

## INTRODUCCIÓN

La producción de energía es un factor clave para el desarrollo de una nación ya que contribuye al funcionamiento continuo del sector industrial, el transporte en general y el uso de electrodomésticos en el hogar. México es un país rico en recursos naturales, especialmente en yacimientos de hidrocarburos (carbón, petróleo, gases naturales) por lo que por mucho tiempo los hidrocarburos han sido la fuente principal de energía en el país. Sin embargo, es bien sabido que el uso constante de los combustibles fósiles perjudica directamente el medio ambiente, además de que su consumo se ha visto acelerado drásticamente durante los últimos años, por lo que su agotamiento se encuentra en un futuro no muy distante. Es por eso que el desarrollo tecnológico de las energías renovables ha contribuido como solución a estos problemas. De entre las diversas energías renovables, sobresale la solar fotovoltaica, debido al aprovechamiento de la intensa radiación solar que se vive en algunas regiones del país y a la aplicación de nuevas tecnologías que impulsan a su desarrollo. Es por ello que en este trabajo se abordan temas que aportan a la investigación en tecnología fotovoltaica.

Las células fotovoltaicas (o celdas solares), como la unidad de generación eléctrica de un sistema fotovoltaico, son dispositivos capaces de convertir la energía solar a energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. La luz solar está formada por partículas energéticas llamadas fotones que al incidir en la materia pueden ser reflejados, absorbidos o pasar a través del material. En un material semiconductor, los fotones absorbidos deben tener la suficiente energía (*gap*) para crear cargas eléctricas dentro de él (propiedades ópticas del material), de modo que el dispositivo fotovoltaico se construya para mantener un voltaje entre sus terminales y poder realizar un flujo eléctrico con el movimiento de las cargas generadas trasladándose a dichas terminales (propiedades eléctricas del material). Es por ello que la celda solar debe estar constituida por materiales semiconductores capaces de realizar de manera eficiente ambas acciones, por lo que seleccionar el material adecuado para la fabricación de celdas solares es de gran importancia. Últimamente, las películas

delgadas han demostrado tener impacto como materiales optoelectrónicos y su estudio en el campo de investigación fotovoltaico no es de sorprenderse. Un gran ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores de última generación, una industria proveniente de la formación de películas delgadas. Los materiales más utilizados por la tecnología actual son; el silicio en sus diferentes formas (cristalino, poli cristalino y amorfo), Arseniuro de Galio, Telurio de Cadmio, entre otros. Todos estos materiales presentan distintas ventajas y desventajas ya sean de tipo económicas, de eficiencia o por simplicidad en su uso. Recientemente, materiales basados en Estaño (Sn) han sobresalido debido a sus propiedades ópticas, las cuales pueden ser explotadas para la fabricación de celdas solares a películas delgadas. Sin embargo, su alta resistividad ha hecho que este material no haya sido aplicado para tal propósito. Existen diversas técnicas de obtención de materiales semiconductores a películas delgadas, de entre las más versátiles por su simplicidad, economía y depósito en grandes áreas, está la técnica de depósito químico en fase líquida por rocío pirolítico ultrasónico. Con el empleo de esta técnica, es posible poder elaborar estructuras que den origen a celdas solares novedosas hechas con materiales alternos a los ya usados.

En este trabajo se investiga la obtención de películas delgadas de Sulfuro de Estaño dopadas con cobre por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, y se estudia su implementación en la estructura de celda solar, mediante el análisis de las caracterizaciones optoelectrónicas y estructurales realizadas a las muestras obtenidas.

## **JUSTIFICACIÓN**

El seleccionar el tipo de materiales para la obtención de una celda solar puede tener sus ventajas y sus desventajas. Por ejemplo el silicio, siendo el semiconductor más utilizado por ser el más abundante en la tierra, en estructura mono cristalino es el material más común para la manufactura de celdas fotovoltaicas con una eficiencia muy alta, pero su costo de fabricación es muy elevado a diferencia del silicio amorfo, que presenta menor costo de fabricación pero su eficiencia es menor. Una opción

posible es utilizar materiales basados en estaño, este material al ser combinado con ciertos elementos de la tabla periódica presenta una serie de características que le permite funcionar como capa tipo ventana o absorbidora en una celda solar, entre estos compuestos destacan el dióxido y el seleniuro de estaño. Recientemente se ha encontrado que el sulfuro de estaño presenta características útiles para aplicaciones fotovoltaicas ya que su ancho de banda prohibida toma valores típicos de un semiconductor, lo que lo hace óptimo para su uso como capa absorbente en la estructura de una celda solar, no obstante, al no tener propiedades eléctricas óptimas hace que no se haya utilizado aún para tal propósito. Nosotros creemos que al dopar el material con cobre puede mejorar su conductividad y garantizar su utilización en una celda solar. Este proceso se planea llevar a cabo por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, el cual es una de las técnicas más económicas en la que podemos obtener el material a películas delgadas de una manera relativamente simple y que garantice un depósito homogéneo. De manera que con las caracterizaciones realizadas es posible proponer al material obtenido en elaboración de estructuras fotovoltaicas. Es importante señalar que hasta donde alcanza nuestra investigación documental, no se ha tenido registro de sulfuro de estaño dopado con cobre sintetizado a través de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, por lo que esta investigación aportará nuevo conocimiento a la comunidad científica.

## **HIPÓTESIS**

El dopar el Sulfuro de Estaño con Cobre aportará al material la conductividad necesaria, sin afectar sus ventajas de absorción óptica, para aumentar considerablemente su aprovechamiento en dispositivos fotovoltaicos, mediante las caracterizaciones realizadas en las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las muestras obtenidas.

## **OBJETIVO GENERAL**

Obtener películas delgadas de Sulfuro de Estaño dopado con Cobre por la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico y analizar su implementación como material fotovoltaico.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Obtener películas delgadas de Sulfuro de Estaño dopado con cobre por la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico.
2. Realizar las caracterizaciones; estructurales, óptica y eléctrica del material obtenido para su análisis y discusión en la implementación de celdas solares.

# CAPÍTULO 1

## MARCO TEÓRICO

Debido a que el objetivo principal de este trabajo es estudiar las propiedades del sulfuro de estaño dopado con cobre (SnS:Cu) en forma de película delgada para su implementación en celdas solares y depositado con la técnica de rocío pirolítico ultrasónico (RPU), este capítulo explica de forma general que son las películas delgadas y sus distintos métodos de obtención, haciendo hincapié en la técnica RPU. Posteriormente, se revisan las propiedades de sulfuro de estaño (SnS) abarcando sus características principales (físicas, químicas, eléctricas, etc.), así como las del cobre (Cu) como material foráneo dentro del SnS y el papel del SnS:Cu como capa absorbidora en la implementación de celdas solares. Al final del capítulo se repasa el funcionamiento de las celdas solares en bulto y en película delgada, revisando algunos prototipos realizados con materiales calcogenuros.

### 1.1 Depósito de Películas Delgadas.

Las películas delgadas son capas de material con grosor desde las decenas de nanómetros y pueden llegar a medir hasta pocas decenas de micras [1], estas se forman a partir de la acumulación y agrupamiento de átomos o moléculas de determinados elementos en la superficie de un sustrato. Su desarrollo ha tomado importancia a través de los años debido a su continuo crecimiento en diversas aplicaciones tecnológicas como lo es la fabricación de componentes microelectrónicos, fotovoltaicos, diversos sensores, etc. El cómo se forman estas acumulaciones de átomos o moléculas y que propiedades adquieren (características con alguna orientación cristalina, acumulación con distintos tamaño de grano, etc.) es muy importante para poder elegir la técnica de depósito que se utilizará para su formación y el tipo de aplicación que se desee con el material obtenido. Esto significa que es posible obtener el mismo material en sus diferentes

arreglos atómicos, estructura amorfa o cristalina, donde cada uno tiene procesos de depósito definidos que implican la obtención de materiales con propiedades distintas. Análogamente, el tipo de sustrato determina las diferentes reacciones involucradas, formando materiales completamente distintos debido al tipo de sustrato. Por ejemplo, cuando se exponen al ambiente dos manzanas; una con cascara y otra sin cascara, al pasar el tiempo una capa de óxido será visible en la manzana sin cascara debido a las reacciones con el oxígeno circundante, mientras que la otra manzana permanecerá sin crecimiento de capas aun sabiendo que ambas están a las mismas condiciones experimentales. Lo que prueba que las propiedades del material a depositar pueden cambiar incluso con la participación de un sustrato diferente.

Básicamente el proceso de depósito de una película delgada se resume en tres principales etapas:

1. La generación de especies atómicas. Producto de la reacción de sustancias precursoras promovidas por los parámetros del tipo del reactor.
2. El transporte de dichas especies a través de un medio. Formas de llevar las especies atómicas generadas hacia el sustrato donde se desea depositar la película.
3. La interacción de las especies sobre un sustrato. Adecuación de las especies atómicas con las moléculas del sustrato dependiendo el material que se desee.

Es posible observar que la manipulación de las tres distintas etapas involucra distintos métodos de depósito de películas delgadas lo que determina características diferentes de tipo de reactor que se utilice para su obtención.

Las películas delgadas pueden fabricarse bajo distintos métodos de depósito los cuales se pueden resumir en procesos físicos y químicos [2]. A continuación se describen las principales formas en la que se puede realizar un depósito y cómo se

realiza su impurificación para la obtención de las uniones que definen el funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico.

## **1.2 Tipos de técnicas de depósito y su impurificación.**

Existen dos principales técnicas de depósito; químicas y físicas, en las que su principal diferencia es la forma de promover la reacción que se utiliza para la generación de especies atómicas. Para el caso de las técnicas de depósito físicas, las cuales se realizan llevando al precursor a su fase de vapor, es posible subdividir las técnicas de evaporación y técnicas de pulverización o *sputtering*. Las variantes de evaporación física consisten en la separación del material fuente por medio de procesos térmicos, mientras que la de *sputtering* busca desalojar los átomos de la fuente a través de iones en forma gaseosa [1-6]. Para el caso de las técnicas de depósitos químicos, que utiliza procesos térmicos para promover dicha reacción, es posible subdividir las técnicas por el tipo de fase en las que reaccionan los precursores, es decir, en fase líquida (o baño químico) y en fase vapor. Es importante señalar que la técnica de rocío pirolítico, fundamental en nuestra investigación, tiene una variante en fase líquida y otra en fase vapor.

### **1.2.1 Depósito por vapores Físicos, PVD.**

La técnica de depósito por vapores físicos (PVD por sus siglas en inglés), al igual que el depósito por vapores químicos (Visto más adelante), consta de crear capas delgadas o películas en una superficie a través del transporte de elementos en forma de vapor, la principal diferencia es el estado sólido inicial del material precursor [6]. El proceso consta básicamente del transporte de materia a nivel atómico en forma gaseosa sin cambiar las propiedades químicas de la fuente precursora, es decir, se deposita el material deseado en el sustrato sin la necesidad de una reacción química, generalmente el proceso es llevado en cámaras de vacío a través de las siguientes etapas:

- I. Atomización.- Durante esta etapa el material precursor es sometido a un rayo o a una fuente de energía suficiente para el desprendimiento de sus átomos y hacer más fácil su transporte en forma de vapor.
- II. Transporte.- Los átomos desprendidos son llevados a la superficie del sustrato.
- III. Depósito.- A través de la acumulación del material este va formando capas en la superficie del sustrato.

Algunos de los ejemplos más conocidos de PVD es la evaporación térmica la cual consta de someter el material precursor (en estado sólido) a altas temperaturas (mayores a  $2700^{\circ}\text{C}$  para el caso del tungsteno) [1], en la etapa de evaporización es de suma importancia que el sustrato tenga contacto con el gas cuando este cambie a estado sólido y promueva la formación de la película delgada. La técnica de *sputtering* (Figura 1.1) también pertenece al grupo de PVD, a diferencia de la evaporación térmica, *sputtering* es asistida a través de un rayo que bombardea el material precursor con iones en forma de gas (normalmente argón), las múltiples colisiones con el material fuente crean un estado energético lo suficientemente grande para obligar al precursor a desalojar átomos y que se adhieran al sustrato o también llamado “blanco” en esta técnica.

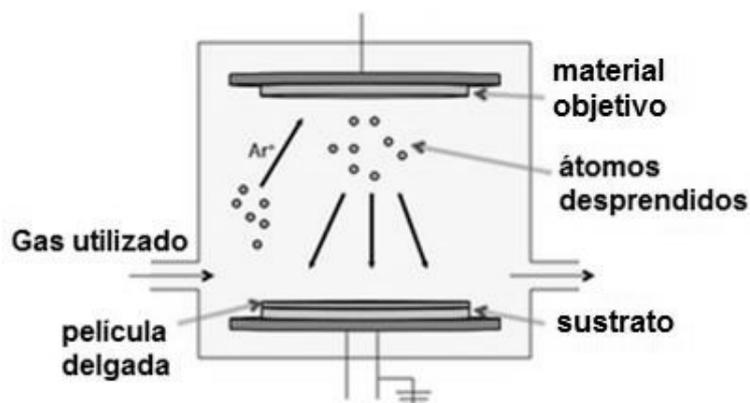


Figura 1.1.- Diagrama básico de la técnica *sputtering*.

La técnica tiene 4 principales ramificaciones que a su vez pueden formar depósitos híbridos como lo es “*Reactive RF Sputtering*” [1]:

- *Direct Current Sputtering*.- También conocida como pulverización catódica, es sumamente efectiva para el depósito de metales, es considerada la variante más simple y económica de pulverización, sin embargo no es conveniente utilizar dicha variante para depositar materiales no conductores.
- *Radio Frequency Sputtering*.- Como su nombre lo indica, el depósito a través de esta técnica se lleva a cabo por radio frecuencias en la cámara de vacío y es la respuesta al depósito de materiales dieléctricos como el óxido de aluminio y cuarzo.
- *Magnetron Sputtering*.- La técnica consta de aplicar un campo magnético para el depósito de materiales, esta variante tiene a su vez 2 subdivisiones que dependen de si el campo magnético es aplicado paralelo o perpendicularmente a la cámara de vacío. Su principal ventaja es su gran tasa de depósito siendo mayor a 1µm/min.
- *Reactive Sputtering*.- A diferencia de las variantes anteriores, esta técnica utiliza un gas reactivo mezclado con el gas de trabajo (Exclusivamente Argón) para la formación de un compuesto o un material dopado. Algunos ejemplos es el uso de oxígeno para el depósito de cuarzo y óxido de aluminio.

La principal ventaja de PVD es la variedad de compuestos que se pueden formar. Gracias a la interacción de un gas reactivo (*Reactive Sputtering*) con los materiales base, la gama de composiciones puede ampliarse aún más. Su principal desventaja es el costo relativamente alto de su operación a causa de realizar el depósito en vacío.

### **1.2.2 Depósitos por procesos químicos.**

Los depósitos de películas delgadas realizados por procesos químicos se dividen en depósito por baño químico y depósito por vapores químicos. La primera tiene como principal característica el uso de las sustancias precursoras en fase líquida,

mientras que la segunda como su nombre lo indica utiliza los materiales en fase vapor para llevar a cabo el depósito. Ambas técnicas tienen variantes que se mencionan más adelante.

### **1.2.2.1 Baño Químico.**

El depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) consta de realizar un crecimiento sobre un sustrato mediante la inmersión (puede realizarse de manera única o en repetidas ocasiones) de este en una solución precursora previamente preparada en estado líquido. Con el control de la temperatura, el pH (potencial de hidrógenos) y concentración de la solución precursora, la reacción induce un crecimiento de una película sólida en el sustrato, el calentamiento necesario para promover la reacción es relativamente bajo en comparación a otras técnicas químicas ya que normalmente se lleva a cabo con temperaturas no mayores a 100° C [4]. Para poder controlar factores como lo son el crecimiento, la estructura y propiedades de la película se toman en cuenta los siguientes aspectos:

- Composición de la solución.- Los precursores toman un factor importante en las propiedades de la película, de la misma manera el pH puede influir en el crecimiento. Ya que el contacto con el sustrato es directo, este influye en mayor medida en comparación con las técnicas en fase vapor.
- Efectos del sustrato.- El adaptar la energía, magnitud y densidad de carga de la superficie puede crear propiedades diferentes en distintos tipos de materiales para el sustrato.
- Proceso de control.- La temperatura a la cual se lleva a cabo el depósito, la cantidad de inmersiones al cual el sustrato fue sometido, son variables clave que se deben considerar para la formación de la película.

Con la idea general de CBD, existen técnicas similares para la formación de una película, algunas de estas son:

- Depósito en fase líquida (LPD por sus siglas en inglés).- Al igual que CBD, sus materiales precursores deben estar en fase líquida para realizar el depósito, se utiliza esta técnica por su bajo costo de operación y depósitos en superficies no necesariamente planas.
- Reacción y absorción de capa de iones sucesiva (SILAR por sus siglas en inglés).- La técnica se basa en el depósito continuo de capas específicas, es decir, el compuesto toma forma en el depósito de sus precursores por separado y no en la interacción simultánea de los mismos. Su principal ventaja es el escalamiento a grandes áreas de depósito.
- Depósito no electrolítico.- A diferencia de un proceso electrolítico, esta técnica lleva a cabo su reacción por la interacción química de sus elementos y no por el suministro de energía eléctrica, gracias a esto se pueden depositar tanto materiales aislantes como materiales conductores.

Estas técnicas son en sí métodos relativamente simples y económicos, además gracias a sus procesos a bajas temperaturas se pueden crecer películas en polímeros y otros materiales con bajo punto de fusión.

Como se mencionó, el rocío pirolítico es una técnica que puede subdividirse en una variante neumática y una variante ultrasónica. El Rocío pirolítico neumático consta del uso de un atomizador cuyo propósito es la conversión del material precursor a pequeñas gotas que puedan ser depositadas, esta técnica requiere que el depósito de los materiales precursores sea en fase líquida y a diferencia de la alternativa ultrasónica las gotas son directamente suministradas al sustrato. El RPU también requiere de un atomizador, sin embargo el tamaño de gota es significativamente menor, al igual que su variante neumática los materiales precursores se encuentran en estado líquido antes de ser depositados pero debido al transporte de los mismos por un gas portador la técnica puede clasificarse como depósito por vapores químicos explicado a continuación.

### 1.2.2.2 Depósito por vapores Químicos.

La técnica de depósito por vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) se caracteriza por sus precursores en estado sólido o líquido, que, al ser calentados o sometidos a un cambio de presión, puedan considerarse reactivos en fase gaseosa para la formación de películas en un sustrato [5]. El método consiste en pasar los precursores a su estado gaseoso y transportarlos mediante un gas portador hacia la superficie a depositar, en la figura 1.2 se muestra un esquema del método.

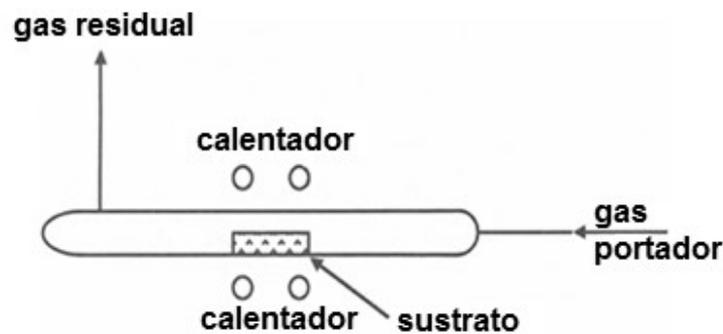


Figura 1.2.- Diagrama básico de CVD.

Es muy importante que los vapores precursores puedan inducir una reacción con el sustrato para la formación de la película, por lo que el proceso debe tener una temperatura adecuada. De no tener control de la temperatura en el equipo pueden ocurrir gradientes de calor que causen depósitos de material en zonas no deseadas.

Como principales ventajas de CVD esta su larga variedad para depositar películas y capas para metales, semiconductores y compuestos, es un método relativamente simple. El costo de operación y equipo en CVD tiende a ser menor que otras técnicas, convirtiéndola en una opción económica. Además, gracias a su modo de operación para procesos continuos y semicontinuos ofrece la posibilidad de agregar

impurificaciones durante el depósito [1]. Por sus ventajas y aplicaciones en el sector industrial, CVD tiene variantes que se han desarrollado a lo largo de los años para la obtención de distintos materiales, algunas de las variantes más conocidas son:

- Depósito de vapores químicos a baja presión (LPCVD por sus siglas en inglés).- Como su nombre lo indica, los depósitos realizados a través de esta técnica se caracterizan por el uso a bajas presiones (0.5 – 1 torr). Una de sus ventajas es una tasa de crecimiento mayor que las variantes con depósito a presión atmosférica.
- Depósito de vapor químico mejorado con plasma (PECVD por sus siglas en inglés).- Por el uso de plasma para promover la reacción, esta técnica trabaja a temperaturas menores que las demás técnicas de CVD. Además, al igual que LPCVD (pero en menor medida) se trabaja a presiones menores que las técnicas convencionales (5 - 50 torr), esta técnica se usa generalmente para el depósito de materiales dieléctricos.
- Depósito de vapor químico mejorado con láser (LECVD por sus siglas en inglés).- A diferencia de las técnicas anteriores, la reacción de los materiales precursores no se alcanza a través de procesos térmicos o cambios de presión, en su lugar, un haz monocromático (normalmente ubicado en el ultravioleta) provee la energía necesaria para llevar a cabo la reacción.

Entre otras variantes de CVD se encuentra la técnica de rocío pirolítico ultrasónico la cual es una de las bases de este trabajo y se discutirá en el apartado 1.3.

### **1.2.3 Técnicas de Impurificación de los materiales.**

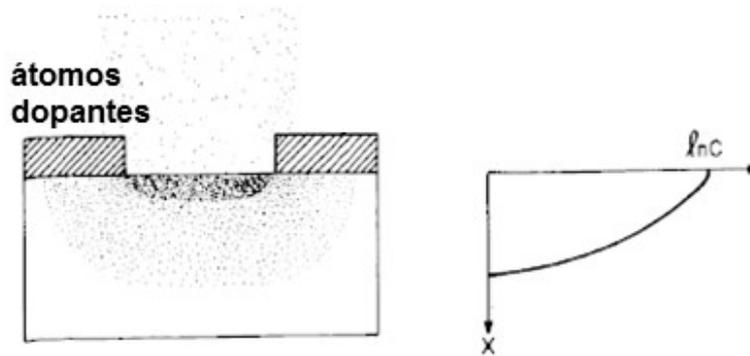
Se recuerda que una de las bases de este trabajo es la aplicación en el campo fotovoltaico, la fabricación de celdas solares requiere de dopado de materiales para la formación de uniones p-n (Esto se explica a detalle en la sección 1.6), dicho esto, es necesario revisar los procesos de impurificación. Poder someter los materiales a procesos de impurificación da la posibilidad de suministrar propiedades adicionales

que en estado natural no podrían apreciarse, el dopar un material consta de agregar un nuevo elemento en pequeñas cantidades.

El campo de estudio en impurificación de materiales es extenso gracias a sus diversas aplicaciones, por ello, para propósitos de esta investigación se abordan las siguientes tres técnicas de impurificación:

1.- Impurificación durante el crecimiento: Esta técnica tiene como principal ventaja su sencillez ya que simplemente el añadir el agente dopante a las sustancias precursoras en porciones debidamente sustentadas y controladas, crea un nuevo material con base al material anfitrión. Durante la formación de la película impurificada o dopada, el agente dopante debe sustituir algunos enlaces de los elementos precursores, por lo que la impurificación debe ser adecuada para la reacción ya que tendrá la formación de un nuevo compuesto en mucho menor escala. Un problema frecuente en este método es la segregación en el compuesto, la formación de la película puede tener una mala distribución de concentración dopante por la formación líquido-sólido del material.

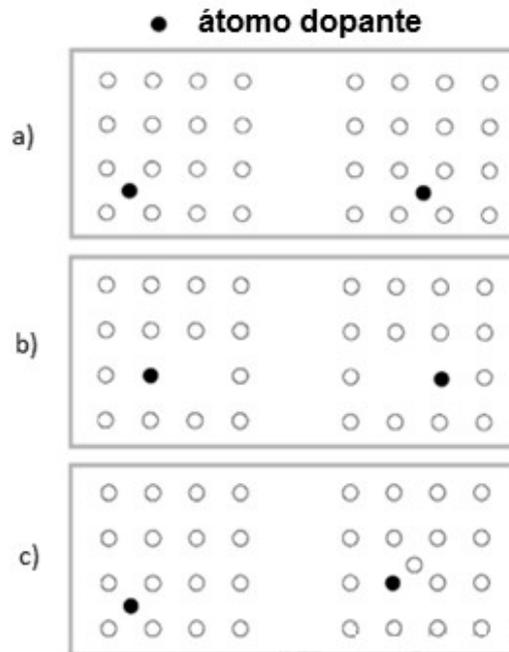
2.- Impurificación por difusión: Esta técnica consiste en la redistribución de átomos foráneos a través de la superficie del material anfitrión. El agente dopante penetra la superficie hacia la red de átomos del interior del material, el manejo de la temperatura es un factor clave para esta técnica de impurificación. La figura 1.3 muestra este tipo de impurificación y la concentración de impurezas en el material.



**Figura 1.3.-** Concentración de impurezas en la técnica de difusión.

La difusión de átomos a través de una red ya establecida puede tener diferentes mecanismos de agrupación, la figura 1.4 ilustra estos métodos:

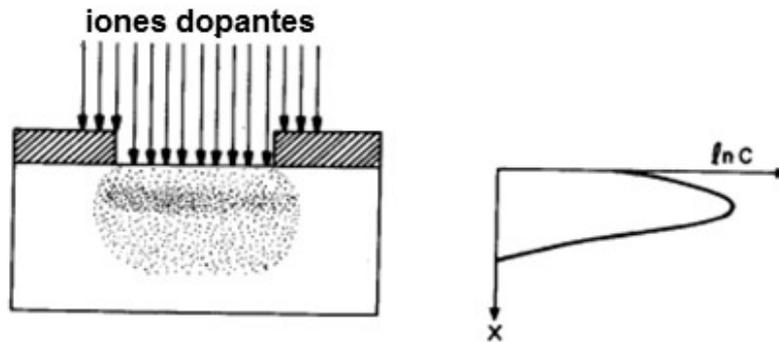
- Intersticial: La impureza penetra la superficie y salta a través de las posiciones intermedias de la red de átomos.
- Substitucional: Todo material presenta imperfecciones en el arreglo atómico, los defectos en la red de cualquier material suelen estar presentes a través de vacantes puntuales, defectos lineales o defectos en la superficie. Debido a estos, un átomo dopante puede ocupar el vacío en la red destinado originalmente a átomos del material base. La velocidad de este mecanismo es más lenta que la intersticial.
- *Kick Out* o Patada.- Un átomo de impureza puede tomar el lugar de un átomo de la red, desplazando este último a una posición intersticial.



**Figura 1.4.-** Mecanismo a) Intersticial, b) Substitucional y c) Patada o *Kick Out*.

3.- Impurificación por Implantación Iónica: Esta técnica es típicamente utilizada para dopar los semiconductores Silicio (Si) y Arseniuro de Galio (GaAs), puede ser considerado una alternativa (aunque más compleja y económicamente alta) a la difusión [8]. La técnica consiste en impurificar el material mediante el flujo de iones energizados. Gracias a esta energía, los iones penetran el sustrato a una mayor velocidad que su estado no energizado, la energía o velocidad de los iones va disminuyendo conforme se adentran al material debido al choque de los átomos, ocasionando colisiones en la estructura de la superficie a depositar. El introducir átomos de esa forma puede afectar al material creando vacancias o imperfecciones en la red, considerándose en sí una desventaja en la técnica. La profundidad a la que se encuentran los átomos dopantes en el sustrato depende de la naturaleza del átomo y de la energía con la que fueron disparados, por ejemplo, en la impurificación del Silicio, los iones con naturaleza pesada como el Antimonio (Sb) tienden a detenerse más fácilmente que los iones de naturaleza ligera como el Boro (B). La

figura 1.5 muestra este tipo de impurificación con su respectiva concentración en el material a dopar.



**Figura 1.5.-** Concentración de impurezas en la técnica Implantación Iónica.

Para el caso específico de nuestra investigación, el SnS presenta ventajas de absorción óptica (estas se verán más adelante), sin embargo, sus propiedades eléctricas presentan ciertas desventajas, por lo tanto, su uso en la fabricación de una celda solar no ha sido considerado aún. Es por eso que se planea impurificar el SnS con átomos de Cu por el método RPU aplicando la técnica de impurificación durante el crecimiento. Este material (SnS:Cu) puede ayudar a darle las características eléctricas requeridas para convertirlo en un compuesto más apto para la aplicación fotovoltaica.

### **1.3 Técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico, RPU.**

Si bien algunos investigadores consideran el rocío pirolítico como una técnica basada en el depósito del material precursor en forma de solución o fase líquida, la variante ultrasónica del método tiene un estado gaseoso como la principal forma de depósito y por lo tanto puede considerarse como una técnica similar al CVD [36,37]. La técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico consiste en la síntesis del material

precursor para su depósito en una superficie. Su principal diferencia con las otras variantes de CVD es la atomización del material precursor en estado líquido a través de un nebulizador ultrasónico. Convertir la sustancia precursora a gotas micrométricas hace más fácil su transporte y su depósito, por lo tanto, un gas portador es necesario [9]. El método RPU requiere la atomización de la solución precursora por medio del nebulizador ultrasónico, el gas de arrastre y el gas director conforman el gas portador antes mencionado. El primero se encarga de transportar la atomización ocasionada por del nebulizador ultrasónico a un lugar cercano al reactor, una vez ahí el gas director es el encargado de “empujar” el vapor para que se pueda propiciar la síntesis del material en el reactor. El sustrato debe ser colocado en un equipo que pueda garantizar el depósito de la película. El reactor es parte primordial de la técnica, ya que, como su nombre lo indica, es donde se lleva a cabo la reacción química de las sustancias componentes. El reactor debe propiciar una temperatura adecuada para llevar a cabo el depósito de los materiales precursores. En la figura 1.6 se muestra un diagrama de la técnica utilizada en este trabajo.



**Figura 1.6.-** Diagrama de la técnica RPU.

### 1.3.1 Generación y transporte del aerosol.

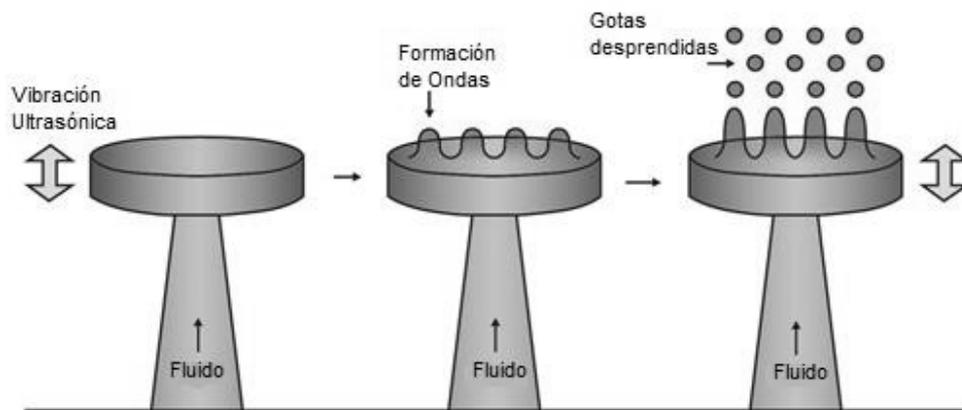
La producción de vapor depende de las características físicas de las sustancias precursoras como viscosidad, tensión superficial, molaridad etc., es importante mencionar que si las sustancias presentan una alta viscosidad o una tensión superficial inadecuada la atomización puede dificultarse o puede no llevarse a cabo [10]. El nebulizador ultrasónico es indispensable para la técnica, este equipo tiene como propósito llevar a cabo la atomización del material precursor. La figura 1.7 muestra el diagrama de estos equipos.



**Figura 1.7.-** Diagrama de un atomizador ultrasónico.

La atomización ultrasónica es llevada a cabo por un dispositivo electromecánico que oscila a muy alta frecuencia gracias a un transductor piezoeléctrico que convierte la energía eléctrica en mecánica o viceversa. El método consiste en colocar el líquido en una superficie suave la cual está sometida al movimiento oscilatorio del piezoeléctrico. El líquido absorberá la energía mecánica ocasionada por el movimiento constante provocando ondas en el medio, estas son llamadas ondas capilares. Las ondas capilares presentan una frecuencia determinada a la cual el dispositivo trabaja, el objetivo es aumentar la amplitud de la vibración de las ondas

llevándolas a un punto crítico en el cual las ondas capilares superan la estabilidad del líquido, ocasionando que las ondas colapsen y en consecuencia pequeñas gotas son desprendidas. La figura 1.8 explica visualmente la situación, en donde se ilustra (de izquierda a derecha) el aumento en la amplitud de vibración hasta lograr desprender el líquido precursor en forma de pequeñas gotas.



**Figura 1.8.-** Esquema de Atomización.

El transporte de las gotas desprendidas es llevado a cabo con un gas portador. Para facilitar el transporte, es necesario que el tamaño de gota sea lo menor posible y que el gas portador sea el adecuado para el depósito que se desea realizar. Esto último significa que en algunos depósitos se utiliza aire comprimido como gas portador debido a su bajo costo, El argón y el nitrógeno suelen utilizarse debido a su naturaleza inerte. La tasa de flujo del gas portador también es un parámetro importante, ya que su control ayuda a mejorar las condiciones de depósito asegurando un depósito homogéneo para la formación de la película. Si no se tiene control de este flujo se corre riesgo de provocar turbulencia en el transporte y deformación en el tamaño de la gota, lo que lleva a depósitos de materiales porosos e inhomogéneos.

### 1.3.2 Efecto de la gota en el sustrato.

Las gotas micrométricas resultantes de la atomización impactan en la superficie del sustrato dando la formación de pequeñas islas o discos. La forma y tamaño del disco depende de la temperatura del sustrato además del momento y el volumen de la gota. La figura 1.9 muestra la formación de la película en base a la acumulación de discos a lo largo del depósito.



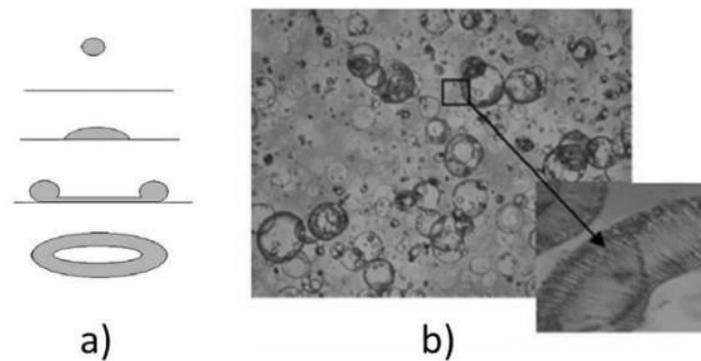
**Figura1.9.-** Formación de discos en el sustrato en función del tiempo de depósito.

La composición de la gota está determinada por el tipo de solución precursora a utilizar mientras que su tamaño es determinado por el equipo de atomización. Durante el depósito, el impacto de la gota sobre el sustrato tiene un diámetro de salpicadura inversamente proporcional a la tensión superficial. La literatura muestra estudios relacionados con el impacto de la gota en una superficie [11], dicha relación está dada por el número de Weber,  $We$ , en la siguiente ecuación:

$$We = \frac{\rho V^2 d}{\sigma} \quad (1.1)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del líquido,  $V$  es la velocidad de la gota,  $d$  el diámetro de la gota y  $\sigma$  la Tensión superficial del líquido. El número de Weber tiene unidades

adimensionales y establece que para cantidades iguales o mayores a 80 la ruptura de la gota está presente. La tensión superficial del líquido es lo que mantiene la forma de la gota por lo que el incremento del mismo garantiza una menor posibilidad de salpicadura. Analizando la ecuación 1.1 si una gota pequeña es sometida a velocidades enormes tiende a romperse en gotas más pequeñas, de igual forma si el diámetro de la gota es demasiado grande el número de Weber aumenta por lo que es más fácil su rompimiento. La figura 1.10 muestra el rompimiento de gota y su efecto en la superficie a depositar.



**Figura 1.10.-** a) Esquema de la ruptura de gota, b) impacto del quiebre de gota en películas delgadas.

El rompimiento de gota puede ocasionar inconvenientes en la formación de la película delgada. Como se nota en la figura anterior, uno de estos inconvenientes es un depósito que afecte la homogeneidad de la película. La técnica RPU a diferencia de el rocío pirolítico neumático tiene la ventaja de tener un diámetro de gota óptimo por lo que es inusual tener rompimiento de la misma.

### **1.3.3 Efectos de la temperatura del sustrato.**

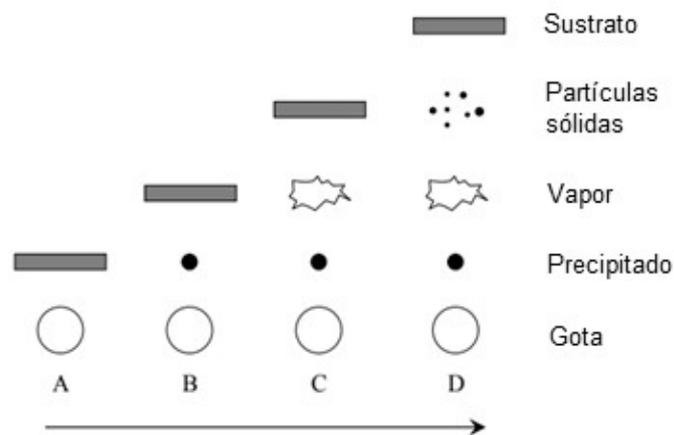
Otro de los parámetros importantes para la formación de la película delgada por la técnica RPU (además de los anteriores; tipo de precursores, forma de generación y su transporte y tamaño de gotas de orden micrométrico), es la temperatura a la que se encuentre el sustrato. Esta ayuda a promover la reacción de los precursores. El sustrato debe tener la suficiente energía para ocasionar la reacción deseada, además de poder separar y expulsar por evaporación a las sustancias disolutivas, como el agua y el metanol, que no son necesarias en el depósito. De la misma manera el sustrato debe ser químicamente inerte a los materiales que se quieran depositar, es decir, que la composición del sustrato debe ser adecuada para no generar elementos que puedan participar en la reacción, en muchos casos se utiliza vidrio, ya que es un material lo suficientemente neutro para usarse como superficie de depósito [12]. Tener un control de temperatura es esencial para la descomposición química de los materiales y la recomposición de los mismos, se ha demostrado que el crecimiento de las películas delgadas de los compuestos  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  pueden crearse a temperaturas situadas en el rango de 280-420° C, dicha temperatura además de la molaridad y otras condiciones de depósito determina el cómo las sustancias precursoras interactúan entre sí para un distinto depósito [11].

### **1.3.4 Pirólisis.**

La pirólisis (proveniente del griego *piro* (fuego) y *lisis* (rotura)) es uno de los tipos de reacción que se induce para obtener el depósito de cierto material deseado. La energía para llevar a cabo la reacción es aportada por el aumento de temperatura, por lo tanto, la palabra termólisis es un término igualmente aplicable. Como su etimología lo sugiere, aplicar calor al material precursor para romper sus enlaces químicos da lugar a la formación de un nuevo compuesto.

De acuerdo con Viegue y Spitz, la pirolisis depende de la temperatura a la que se encuentre el sustrato y acorde a esta, distintos procesos pueden ocurrir [38]. A bajas temperaturas (Proceso A, Figura 1.10), las pequeñas gotas llegan al sustrato y la

descomposición ocurre. Al aumentar la temperatura las gotas llegan al sustrato en forma de precipitado (Proceso B). A temperaturas mayores el precipitado se evapora justo antes de llegar al sustrato y se difunde en este (Proceso C). A las temperaturas más altas, el precursor se evapora mucho antes de llegar al sustrato, partículas sólidas son formadas por lo que la pirólisis es llevada a cabo en ese estado, al final las partículas sólidas son depositadas en el sustrato (Proceso D).



**Figura 1.11.-** Procesos de descomposición en función de la temperatura del sustrato.

En los procesos a altas temperaturas (Proceso D), el sustrato presenta poca adherencia a las partículas sólidas y la película resulta polvorosa. Si las gotas llegan al sustrato en forma de precipitado (Proceso B) la película crece no homogénea resultando en la adherencia reducida para ciertas áreas. Las condiciones ideales de depósito ocurren cuando el precursor se acerca al sustrato justo antes de que se seque por lo que es preferible que el depósito sea similar al proceso C.

## **1.4 Sulfuro de Estaño Dopado con Cobre (SnS:Cu).**

Distintos materiales se han utilizado para la preparación de películas delgadas (CdTe, CdS, ZnS, InSe) por sus características únicas y prometedor potencial en el campo fotovoltaico. Un ejemplo de esto es la fabricación de celdas solares con eficiencia mayor al 15% en hetero uniones de CdTe y CdS [39]. Recientemente los compuestos formados por Estaño y Azufre (SnS, SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) han tomado importancia por su alto coeficiente de absorción [12-16]. En el presente trabajo el compuesto SnS es de interés, por lo que sus propiedades (Físicas, eléctricas, ópticas etc.) se revisan a continuación.

### **1.4.1 Propiedades Físicas Eléctricas y Ópticas del SnS.**

El sulfuro de estaño, SnS, es un semiconductor binario que pertenece a los grupos IV-VI de la tabla periódica, tiene una estructura formada por capas, es decir, los átomos que conforman el SnS se acomodan en arreglos bi-dimensionados llamados capas, estas se estructuran una tras otra formando así el material. Este tipo de organización atómica da como resultado una débil fuerza de Van Der Waals entre las capas además de una vibración irregular en la estructura del compuesto llamada vibración anisotrópica. Compuestos como el Sulfuro de Germanio (GeS), Seleniuro de Germanio (GeSe) y Seleniuro de Estaño (SnGe) también tienen estructuras formadas por capas. En forma cristalina el compuesto SnS presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red de  $a=0.4329$  nm,  $b= 1.1192$  nm y  $c=0.3984$  nm, tiene una estabilidad química con soluciones ácidas, sus puntos de fusión y ebullición son 880 y 1230° C, respectivamente. Gracias a la estructura cristalina del material, generalmente, el exceso de átomos no metálicos induce en el Estaño sitios de vacantes para que cada anión produzca 2 huecos en la red, dicho esto el compuesto es considerado un material con conductividad positiva o tipo p, con una resistividad eléctrica de 32.9  $\Omega$ -cm [18].

En condiciones normales el SnS tiene dos anchos de banda prohibida, uno Directo y el otro Indirecto. Dependiendo de la estequiometría y la técnica que se haya

utilizado para el crecimiento del material, el ancho de banda indirecta varía entre 1.07 y 1.39 eV, mientras que para el ancho de banda directa varía entre 1.30 y 1.39 eV. El SnS presenta un alto índice de absorción, mayor a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , además de que es un material económico, nada tóxico y abundante en la naturaleza, tiene un ancho de banda prohibida entre el Silicio (1.12 eV) y el Arseniuro de Galio (1.43 eV) lo que lo convierte en un material ventajoso para la aplicación fotovoltaica [18]. Entre otras aplicaciones del SnS se utiliza para la fabricación de; sensores en el rango del infrarrojo, lubricantes sólidos y celdas electroquímicas.

#### **1.4.2 Películas delgadas de SnS por depósito químico.**

Las películas delgadas de SnS han sido preparadas por diferentes técnicas, principalmente por depósitos químicos, en las que factores como; la temperatura, el tipo de precursores y su preparación al igual que el método de depósito, deben ser tomados en cuenta [18-23]. La temperatura es uno de los factores más importantes implicados en todas las técnicas químicas de depósito de películas delgadas, por ejemplo, es común mantener una temperatura relativamente baja para depósitos de SnS por baño químico (menos de  $100^\circ \text{ C}$ ) mientras que para las técnicas de CVD incrementa significativamente (mayor a  $200^\circ \text{ C}$ ) [4, 5]. Otro factor que se debe tomar en cuenta en los depósitos químicos es el tipo de materiales precursores. De los precursores más utilizados en los depósitos químicos de SnS descritos en la literatura, el Cloruro de Estaño ( $\text{SnCl}_2$ ), ya sea que esté hidratado o en forma acuosa, es uno de los compuestos fundamentales para aportar el estaño al depósito [17, 20,21]. Mientras que para el caso de azufre el compuesto precursor ha sido variado dependiendo del tipo de técnica química, algunos ejemplos utilizados son el Sulfuro de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), Sulfuro de Amoníaco ( $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ ), Ti sulfato ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), Tiurea ( $\text{SC} [\text{NH}_2]_2$ ), entre otros. Para la fuente disolutiva, el agua desionizada es muy utilizada ya que actúa como un agente oxidante de ser necesario. La mezcla de alcoholes como el metanol también puede tomar el papel de fuente disolutiva ya que aporta propiedades útiles para la pirolisis. En algunos casos el uso de ácidos es conveniente para una disolución más óptima, es importante mencionar, que la

molaridad con la que son preparadas las sustancias precursoras puede influir en el depósito, la mayoría de la literatura revisada en este trabajo maneja una elaboración alrededor de 0.1 M en ambas soluciones.

### **1.4.3 Papel del Cobre en la película.**

Aunque el SnS tenga un ancho de banda y un coeficiente de absorción adecuados para su implementación en dispositivos fotovoltaicos, carece de la conductividad eléctrica necesaria para un óptimo aprovechamiento. Es por eso que los procesos de dopado pueden llevarse a cabo para modificar las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales. Para el caso del SnS, se ha comprobado que puede cambiar ambas propiedades con elementos dopantes como la Plata, el Antimonio y otro tipo de elementos [25-27].

Particularmente, el cobre es conocido por ser un elemento metálico muy común, y como tal, sus propiedades eléctricas pueden ser aprovechadas. Anteriormente se ha demostrado que se puede dopar el Sulfuro de Estaño con Cobre por la técnica de CBD [28]. Según Akkari y colaboradores, el dopar el SnS con cobre cambia notablemente las propiedades del material dependiendo la concentración del agente dopante. En la figura 1.12 puede verse la transmitancia y reflectancia de las películas delgadas a diferentes porcentajes de dopado obtenidas por Akkari y col.

---

**Figura 1.12.-** Transmitancia y Reflectancia para los distintos porcentajes de dopado en el trabajo: *“Effect of copper doping on physical properties of nanocrystallized SnS zinc blend thin films grown by chemical bath deposition”* [28].

En base a las propiedades ópticas mostradas en la figura anterior parámetros como el coeficiente de absorción y el ancho de banda prohibida pueden ser calculados. De acuerdo con Akkari y Col. se obtuvo un alto coeficiente de absorción para la película delgada dopada al 6% ( $>2 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) además de un ancho de banda prohibida igual a 1.51 electrón Volts (eV) [28]. En base al trabajo mencionado puede concluirse que el SnS dopado con Cu tiene mejores cualidades ópticas que su contraparte sin dopar.

La finalidad de este trabajo, lo que determina su originalidad, es analizar las propiedades del SnS en base a la concentración del Cobre como agente dopante a través de la técnica de Rocío Pirofítico Ultrasónico.

#### **1.4.4 Aplicaciones del SnS:Cu como capa absorbidora en una unión p-n.**

La mayor parte de la energía relacionada a la luz solar se concentra en el rango visible de la radiación electromagnética, por lo tanto, la capa absorbidora debe tener las propiedades necesarias para aprovechar esta energía. Se ha demostrado

que los semiconductores como el silicio, arseniuro de galio, sulfuro de cadmio entre otros, comparten estas características por lo que es común su uso en el desarrollo de células solares [40].

La capa absorbidora puede representarse como el núcleo de la célula solar, durante la incidencia de luz, los electrones en dicha capa son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, por si sola, la capa solo puede producir electrones libres que están en continuo movimiento aleatorio sin ninguna orientación o uso práctico. Es por medio de las demás capas que un campo eléctrico da lugar a un orden colectivo de electrones, creando un flujo eléctrico orientado hacia un circuito externo donde son aprovechados, aquí las capas exteriores metálicas de la célula solar se encargan de este último mecanismo [29]. Es importante que los materiales en la unión de capas sean de un material diferente al de la capa absorbidora con el propósito de generar el campo eléctrico necesario. La unión en los materiales puede variar, pueden utilizarse distintos tipos de semiconductores o un semiconductor y un metal o pueden realizarse uniones del mismo semiconductor con un tipo de conducción diferente. En general, los materiales usados en las uniones de las celdas solares son usados también en la elaboración de componentes electrónicos como el diodo o el transistor por su funcionamiento similar, aunque con un dimensionamiento cada vez más pequeño, el objetivo de las celdas solares es la construcción de áreas grandes para el máximo aprovechamiento luminoso.

El SnS dopado con cobre puede usarse como capa absorbidora ya que el índice de absorción no disminuye y pueden hacerse uniones para una estructura fotovoltaica como SnS:Cu/ZnS/SnO<sub>2</sub>:F y SnS:Cu/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>:F [28].

## **1.5 Celda Solar.**

Como lo marcan los objetivos de la presente investigación, la obtención de películas delgadas de SnS:Cu tiene como propósito el análisis de sus propiedades optoelectrónicas y estructurales para su evaluación como posible uso en celdas

solares. Sin embargo, para poder encontrar el papel más adecuado del SnS:Cu en la estructura, es necesario conocer los conceptos básicos del funcionamiento de una celda solar. A continuación, se presentan de manera general los conceptos básicos para entender el funcionamiento de una celda solar.

Una celda solar es un dispositivo fotovoltaico capaz de transformar la energía de los fotones que le inciden en potencia eléctrica cuando este es expuesto a la radiación solar, dicho de otra manera, las propiedades de un material fotovoltaico son tales que al someterse bajo iluminación, una corriente eléctrica es generada. En sí, todo material semiconductor que presente ciertas características (ancho de banda prohibida, coeficiente de absorción, conductividad eléctrica), dentro de determinados rangos puede utilizarse para aplicaciones fotovoltaicas. No obstante, se ha demostrado que solo algunos materiales son capaces de transformar la radiación solar a energía eléctrica con suficiente eficiencia para considerarlos de utilidad en la aplicación práctica. Además se tiene que considerar el costo de los propios materiales y si estos presentan estabilidad en su operación. Básicamente, para que un semiconductor pueda ser considerado en la implementación de una celda solar con alta eficiencia debe presentar las siguientes características:

1. El ancho de banda prohibida ( $E_g$  o *Gap*) debe tener cierto rango; debe ser lo suficientemente pequeño para permitir la máxima absorción de la radiación solar y lo suficientemente grande para disminuir la densidad de corriente inversa de saturación en el dispositivo.
2. Debe tener propiedades eléctricas favorables, principalmente la longitud de difusión de portadores minoritarios debe ser lo mayor posible para que los portadores excitados puedan ser aprovechados y no se recombinen con portadores de signo contrario.
3. Debe tener una estabilidad a periodos prolongados de radiación solar. El material tiene que garantizar que su uso constante no presente decrementos significativos en la eficiencia.

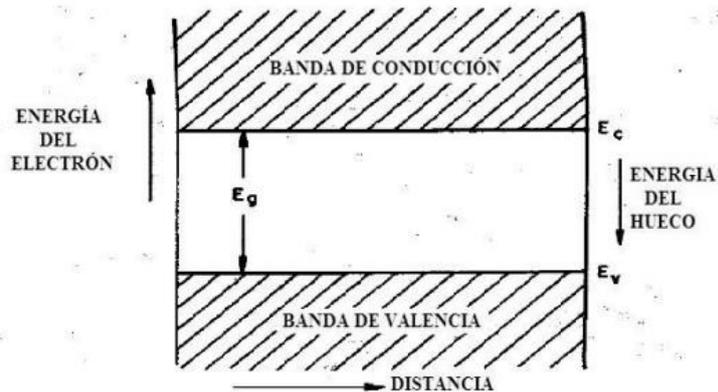
4. La calidad en las uniones debe ser excelente, las interacciones de las uniones determinan la calidad de procesos de transporte y alteran el factor de idealidad.
5. Contribución a las resistencias del dispositivo: Dado que un dispositivo ideal se modela con una resistencia en serie ( $R_s$ ) casi nula y otra en paralelo ( $R_p$ ) casi infinita, es necesario controlar y optimizar las contribuciones del material a estas resistencias. Ya que las resistencias intrínsecas del propio semiconductor en bulto, intrínseco y/o dopado, y las de contacto con él para formar el circuito, contribuyen al incremento de  $R_s$ . Mientras que los defectos estructurales y otros pueden reducir el valor de  $R_p$ .

### **1.5.1 Semiconductores.**

Los materiales semiconductores, como su nombre lo indica, presentan una conductividad eléctrica menor a los metales pero mayor a los materiales aislantes. Poseen características únicas que pueden ser aprovechadas en aplicaciones como la fotovoltaica y fabricación de elementos electrónicos. Los semiconductores más destacados por su uso son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), ambos son elementos pertenecientes al grupo IV de la tabla periódica. Como ejemplos adicionales de semiconductores son aquellos formados por moléculas de dos o más elementos como el Arseniuro de Galio (GaAs), Antimonio de Indio (InSb), entre otros.

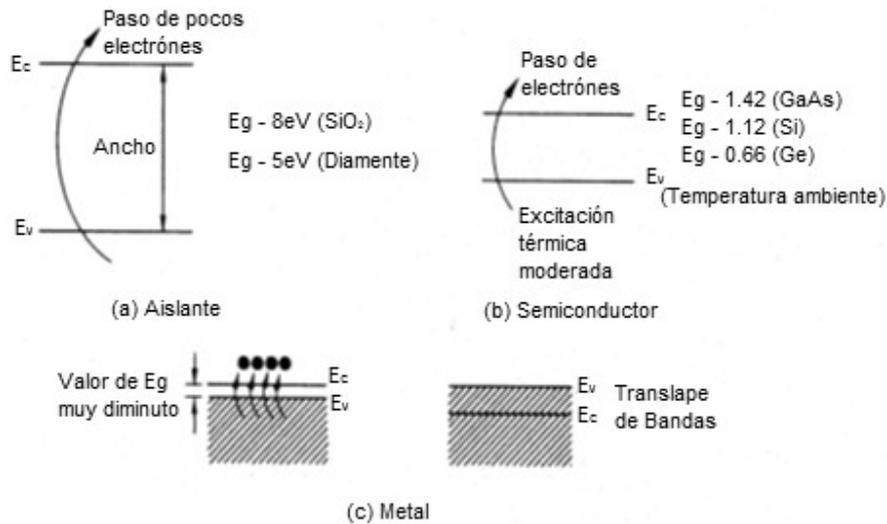
En semiconductores, como lo representa la figura 1.13, cuando un electrón se encuentra lo suficientemente excitado es expulsado de la banda de valencia para entrar a la banda de conducción y es considerado un electrón libre. Para que este proceso pueda llevarse a cabo, la energía debe ser suficiente para superar el *Gap* respectivo de cada material. Cuando el electrón es liberado este deja una ausencia en el enlace covalente de la red de átomos que será ocupado por un nuevo electrón, a su vez, el nuevo electrón tuvo que haber dejado una ausencia repitiendo así el ciclo. Durante este proceso el electrón faltante puede visualizarse como una

partícula denominada “hueco”, en estudios aplicados el hueco tiene la misma carga que el electrón pero con signo contrario ( $+1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) [30].



**Figura1.13.-** Representación gráfica del ancho de banda prohibida en un semiconductor.

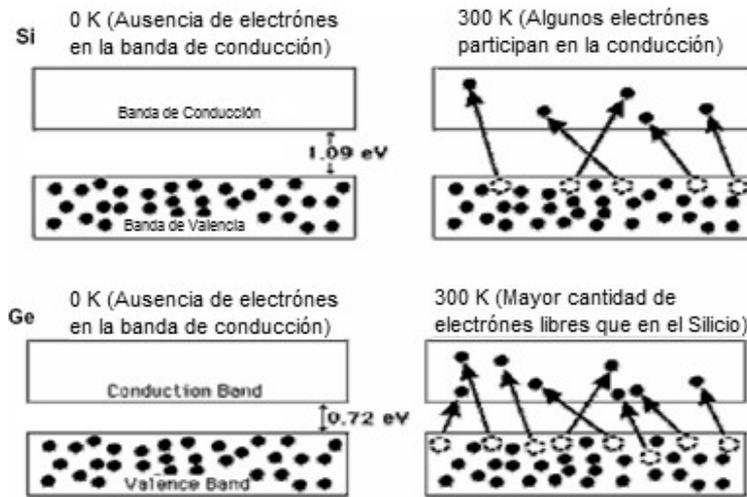
El ancho de banda prohibida, *Gap*, puede considerarse como la cantidad mínima de energía en electrón Volts (eV) que necesita el electrón para pasar a la banda de conducción y participar en la conducción del material. El *Gap* varía dependiendo del tipo de material, es sabido que para los semiconductores el *gap* ronda entre valores mayores a 0 hasta los 4 eV, para los aislantes su *gap* es mayor a los 4 eV y para los metales la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran traslapadas por lo que no se necesita energía para que los electrones participen en la conducción, de aquí los metales son excelentes conductores. En la figura 1.14 puede verse cómo se comporta el *Gap* y sus valores típicos para aislantes (a), semiconductores (b) y metales (c).



**Figura 1.14.-** Valores típicos de Gap para distintos materiales.

### 1.5.1.1 Semiconductores Intrínsecos.

Dado que los semiconductores tienen estructuras específicas que les permiten añadir impurezas de átomos foráneos para cambiar sus propiedades, los semiconductores intrínsecos son aquellos que no están sometidos a proceso de dopaje. Esto significa que su estructura es considerada inerte ya que prácticamente carecen de impurezas (1 átomo de impureza por cada  $10^{11}$  átomos). Entonces, idealmente, un semiconductor intrínseco se comporta como un aislante a la temperatura de 0 K teniendo su banda de valencia completa y ningún electrón libre en la banda de conducción, el aumentar la temperatura ocasiona el rompimiento de algunos enlaces que quedan incompletos, cada enlace roto crea un par de portadores electrón-hueco y el semiconductor se transforma en un conductor débil. Los semiconductores intrínsecos se usan como elementos sensibles a la temperatura. En la figura 1.15 puede apreciarse este comportamiento.



**Figura 1.15.-** Comportamiento de semiconductores intrínsecos de Si y Ge.

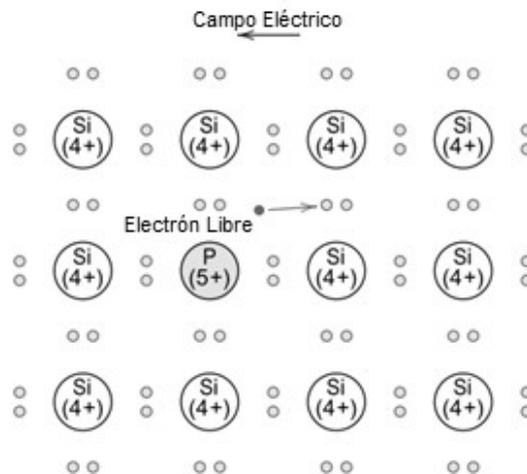
A diferencia de los semiconductores extrínsecos, los semiconductores intrínsecos tienen el mismo número de portadores de carga, es decir, cuando un electrón deja la banda de valencia (generación de los electrones libres) da lugar a una cantidad equitativa de electrones libres y huecos en el material, estos portadores influyen directamente en la conductividad.

### 1.5.1.2 Semiconductores extrínsecos.

Para mejorar las propiedades de los semiconductores, estos son sometidos a procesos de impurificación o dopaje, que consiste en introducir átomos de otros elementos foráneos (1 átomo de impureza por cada  $10^7$  átomos) a la red de átomos del semiconductor anfitrión, con el fin de aumentar su conductividad o promover más la aportación a la conductividad ya sea por la actividad de los huecos o los electrones.

El dopaje crea semiconductores tipo n al dopar semiconductores del grupo IV como el silicio o el germanio con átomos del grupo V, como dopar Silicio (Si) con Fósforo (P). Cada átomo de P tiene 5 electrones de valencia mientras que el Si tiene 4, al

introducir P en Si, solo 4 de los 5 electrones estarán presentes en el enlace covalente, y el electrón sobrante perteneciente al agente dopante tiene un índice de atracción electrostática muy débil, por lo que es fácilmente desprendido del átomo convirtiéndolo en un electrón libre. De este modo por cada átomo foráneo, del grupo V introducido a la red del semiconductor anfitrión del grupo IV, habrá un electrón libre listo para promover la conducción del material. La figura 1.16 siguiente ilustra la explicación.

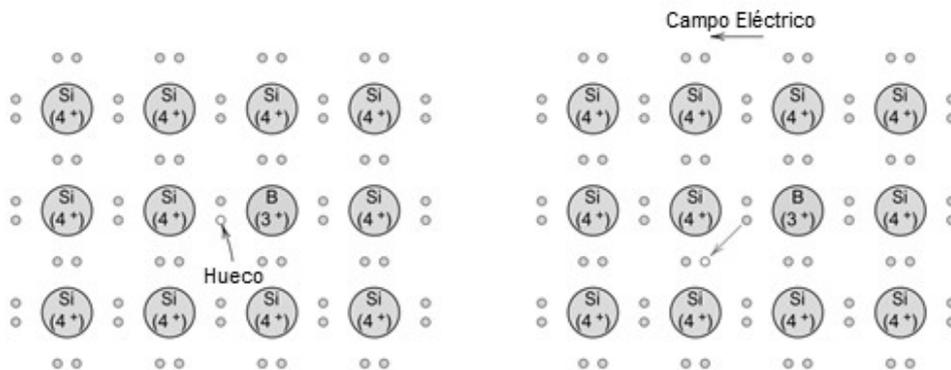


**Figura 1.16.-** Electrón Libre en Semiconductores extrínsecos tipo n.

Para cada uno de los electrones ligeramente unidos, existe un único nivel de energía que se encuentra dentro del ancho de banda prohibida justo debajo de la parte inferior de la banda de conducción. La energía de enlace de los electrones corresponde a la energía requerida para excitar el electrón de uno de estos estados de impureza a un estado dentro de la banda de conducción. Cada evento de excitación suministra un solo electrón a la banda de conducción, una impureza de este tipo se le denomina donante. Puesto que cada electrón donador se excita

desde un nivel de impurezas, no se crea ningún hueco correspondiente dentro de la banda de valencia.

Los materiales tipo p por el otro lado, son creados al dopar semiconductores intrínsecos con átomos del grupo III, por ejemplo, al dopar silicio con Boro. El Boro posee tres átomos de valencia por lo que la ausencia de un enlace estará presente con sus átomos vecinos, esto genera la presencia de un hueco débilmente unido al átomo dopante, por lo que tiende a ser liberado al cambiar posición con un átomo cercano. De este modo, por cada átomo foráneo del grupo III introducido a la red del semiconductor anfitrión del grupo IV, habrá un hueco libre listo para promover la conducción del material. La figura 1.17 esquematiza la explicación.



**Figura 1.17.-** Hueco Libre en Semiconductores extrínsecos tipo p.

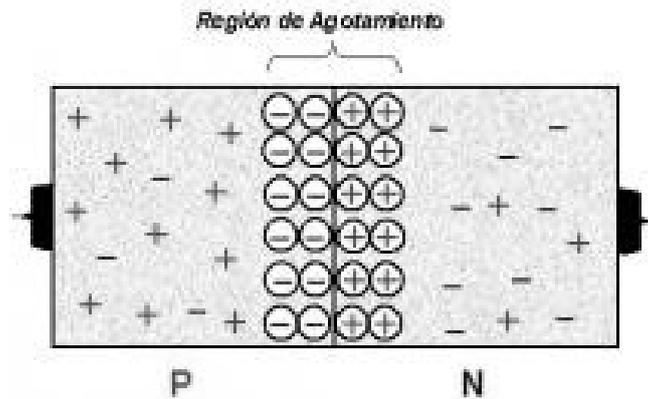
Las excitaciones extrínsecas, en las que se generan huecos pueden ser representadas de la siguiente forma; cada átomo de impureza introduce un nivel de energía dentro del intervalo de banda, por encima pero muy cerca de la parte superior de la banda de valencia. Con esta transición, sólo se produce un portador, un hueco en la banda de valencia, no se crea un electrón libre ni en el nivel de impureza ni en la banda de conducción. Una impureza de este tipo se llama

aceptador, porque es capaz de aceptar un electrón de la banda de valencia, dejando atrás un hueco.

Cuando un material se convierte en extrínseco se generan dos tipos de portadores de carga, los portadores mayoritarios y los minoritarios. Los mayoritarios son las cargas que resultan de las aportadas por los átomos foráneos más las generadas (una de las de generación de pares) por el semiconductor al estar a determinada temperatura y/o radiación. Por lo que los portadores minoritarios son sólo las cargas de la contribución de la generación de pares por la presencia de temperatura y/o radiación. De este modo, un material tipo P tiene como portadores mayoritarios a los huecos y como portadores minoritarios a los electrones, de manera similar el material tipo N tiene electrones como portador mayoritario y huecos como portador minoritario.

### **1.5.2 Dispositivos de unión P-N.**

Como el nombre lo indica, la unión P-N se forma al juntar el material semiconductor extrínseco tipo n con el de tipo p. El exceso de electrones en el material tipo n tendrá una difusión hacia el material tipo p; y de la misma manera, el exceso de huecos del material tipo p tendrá una difusión hacia el material tipo n, neutralizándose ambos portadores de carga en la frontera de la unión. El movimiento de cargas deja consigo una exposición de iones positivos y negativos en la región n y p respectivamente. Este efecto hace que se genere un campo eléctrico E intrínseco en el límite de ambos materiales, donde se neutralizaron las cargas. A la región resultante y delimitada por las regiones p y n, se le denomina región de agotamiento o zona de carga espacial (fig. 1.18).

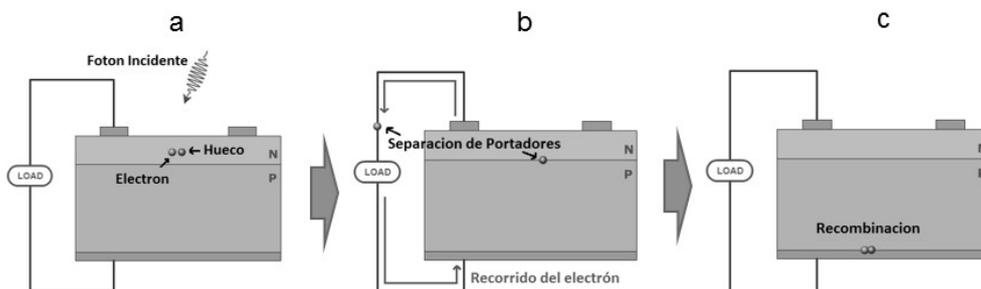


**Figura 1.18.-** Diagrama de unión P-N.

En condiciones normales la región de agotamiento llega a un punto donde impide la difusión de nuevos huecos y electrones debido al campo eléctrico, sin embargo, esto puede alterarse al inducir una corriente externa al dispositivo. Si se aplica un voltaje positivo a la región p y un voltaje negativo a la región n se crea un campo eléctrico contrario a la región de agotamiento, por lo que la región y el campo eléctrico en la unión p-n se verán reducidos conforme incrementa la magnitud del voltaje aplicado. Disminuir el campo eléctrico en la unión p-n permite la difusión de portadores nuevamente, por lo tanto, el aumento de la difusión desde un lado de la unión al otro provoca la inyección de los portadores minoritarios en el borde de la región de agotamiento, estos portadores se alejan de la unión debido a la difusión y finalmente se recombinan con un portador mayoritario. El portador mayoritario se suministra desde la corriente externa y una corriente neta fluye bajo polarización directa. Si se aplica el voltaje positivo en la región n y el negativo en la región p (polarización inversa), un campo eléctrico externo se sumaría al campo eléctrico de la región de agotamiento haciendo más difícil la difusión de portadores mayoritarios en el dispositivo.

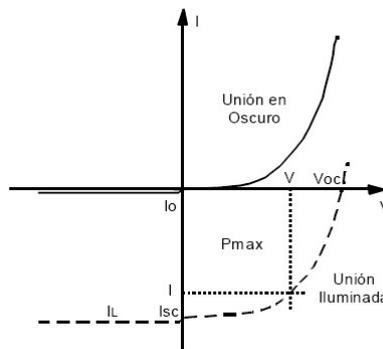
### 1.5.3 Parámetros de una celda Solar.

La celda solar es un dispositivo electrónico capaz de convertir la energía del sol a energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico. Si un material puede absorber fotones para generar pares electrón-hueco significa que el material tiene un ancho de banda menor a la energía incidente de los fotones que absorbió. En un semiconductor el electrón libre tiene cierto tiempo de vida antes de perder energía y recombinarse con el hueco para terminar nuevamente en la banda de valencia, si esto ocurre ninguna corriente es producida en la celda solar. Sin embargo, la recombinación rápida de estos portadores puede prevenirse en una unión p-n que separe el electrón del hueco debido al campo eléctrico ocasionado por la propia unión. Si el portador minoritario generado por la incidencia de fotones cruza la unión p-n, este tiende a habitar en la zona donde pueda considerarse un portador mayoritario, por ejemplo, si la generación par electrón-hueco ocurre en la zona n y el hueco consigue llegar a la unión, este se desplaza la zona p, donde es considerado un portador mayoritario (ver Figura 1.19 b). El proceso en sí, requiere de un material capaz de elevar el estado energético de sus electrones a través de la absorción de luz y que la energía de los electrones pueda aprovecharse a través de un circuito externo, la energía del electrón entonces es disipada y vuelve a la celda solar para recombinarse. La figura 1.19 esquematiza este proceso.



**Figura 1.19.-** Operación básica de una celda solar; generación de portadores de carga por absorción de luz (a), separación de portadores debido a la unión p-n (b), recombinación de portadores (c).

La generación de portadores por sí misma no contribuye a la generación de energía. En celdas solares, la curva de corriente-voltaje o curva IV representa las posibles combinaciones de corriente y voltaje a los que trabaja un dispositivo fotovoltaico a determinados parámetros (radiación solar, temperatura ambiente etc.). Básicamente la curva IV de la celda solar es la superposición de la curva IV del diodo por lo que representa la cantidad de corriente a la que trabaja en función del voltaje. La incidencia de luz sobre la celda solar hace que la curva IV se desplace al cuarto cuadrante de la gráfica en la figura 1.20, entre mayor sea la luz incidente mayor es el desplazamiento de la curva.



**Figura 1.20.-** Curva IV de la celda solar en base a la curva IV del diodo.

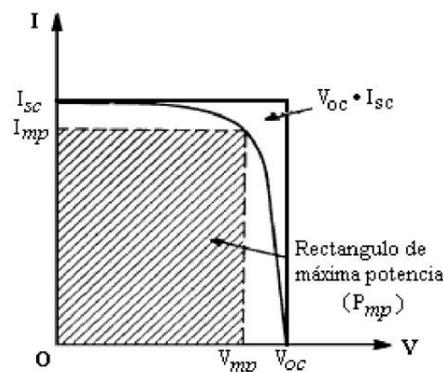
A diferencia del diodo, ya que la celda solar está generando energía en lugar de consumirla, la curva suele estar representada de manera invertida (Ver Fig. 1.21). Los principales parámetros que caracterizan la curva IV de una celda solar son:

- Corriente de corto circuito ( $I_{sc}$  por sus siglas en inglés): es la máxima corriente que puede producir el dispositivo y como el nombre lo sugiere, el voltaje correspondiente es 0.

- Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$  por sus siglas en inglés): es el máximo voltaje del dispositivo, y como su nombre lo indica, la corriente correspondiente es 0.
- Potencia máxima ( $P_{mp}$  por sus siglas en inglés): es la máxima potencia que produce el dispositivo correspondiente al par máximo corriente-voltaje (Área sombreada En la figura 1.21).
- Corriente en el punto de máxima potencia ( $I_{mp}$  por sus siglas en inglés): es la corriente específica correspondiente a la potencia máxima.
- Voltaje en el punto de máxima potencia ( $V_{mp}$  por sus siglas en inglés): es el voltaje específico correspondiente a la potencia máxima.
- Factor de llenado ( $FF$  por sus siglas en inglés):  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  son la corriente y voltaje máximos a los que puede trabajar una celda solar, sin embargo la potencia resultante en ambos puntos es 0. El factor de llenado es el cociente correspondiente a la Potencia máxima entre la potencia resultante  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$ , es decir:

$$FF = \frac{P_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (1.2)$$

Los valores que puede tomar  $FF$  son de 0 a 100 % siendo este último un valor hipotético teórico ya que no existe en la práctica la potencia  $V_{oc} \cdot I_{sc}$ .



**Figura 1.21.-** Principales elementos de la curva característica de una celda solar.

La eficiencia solar  $\eta$  , es el parámetro más utilizado para comparar las celdas solares, este corresponde a la relación entre la cantidad de potencia conseguida por la celda y la potencia incidente del sol. La eficiencia está determinada por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (1.3)$$

Donde  $P_{in}$  corresponde a la potencia de entrada y para el cálculo de eficiencia suele tomar valores de 1 kW/m<sup>2</sup> o 100 mW/cm<sup>2</sup>.

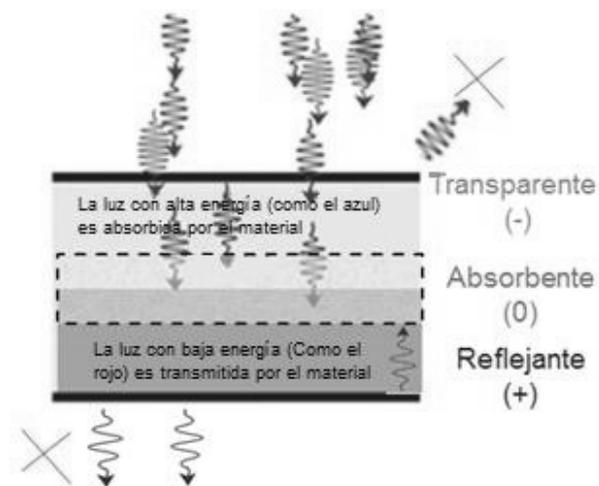
#### **1.5.4 Estructuras típicas en bulto y en películas delgadas.**

Las capas principales que componen una estructura básica de celda solar son las correspondientes a la unión p-n, esto sin considerar los contactos eléctricos ubicados en los extremos del dispositivo. Sin embargo, se le pueden agregar capas extras a esta estructura con el propósito de generar energía eléctrica de la manera más eficientemente posible. Las características optoelectrónicas de las capas en una celda solar son en mayoría las que definen la calidad en la generación de energía; las ópticas, que tienen que ver con el *gap* del material, y las electrónicas, que tienen que ver con la facilidad de traslado de las cargas generadas dentro del material (conocida como fotoconductividad).

##### **1.5.4.1 Propiedades Optoelectrónicas.**

Con respecto a las características ópticas del material, los materiales ventana pueden ser adaptados como la capa inicial del dispositivo y tienen que ser transparentes a la radiación solar para lograr la penetración de fotones que realicen la generación de pares en la región de agotamiento de la unión. Así mismo, la zona de carga espacial, entre el material n y el material p, debe estar compuesta por un material altamente absorbente de la radiación que le incide a la celda. Típicamente se incrementa esta zona con materiales con mayor espesor para aumentar la probabilidad de absorción incrementando el espacio de recombinación. Otra de las capas es la que se coloca en el fondo de la celda, este material debe ser altamente

reflectivo para permitir que la radiación solar transmitida por el resto de las capas superiores pueda reflejarse y regresar dentro del dispositivo para generar pares con una segunda oportunidad de absorción. En la figura 1.22 se muestra las capas que pueden agregarse en una celda solar.



**Figura 1.22.-** Características ópticas de las capas que conforman una Celda Solar básica.

Por su parte, las características electrónicas de las capas del dispositivo tienen que ver con la conformación de los arreglos atómicos que componen al material. Esto debido a que, una vez que el material absorbe la energía del fotón, la carga generada y liberada debe ser capaz de recorrer una gran distancia dentro del mismo antes de recombinarse con alguna otra carga de signo contrario o con algún defecto de la propia red del material. Es por ello que los semiconductores de estructura más cristalina tienden a ser más conductores que los de estructura más amorfa, debido a la menor probabilidad de recombinación por defectos en la red del material.

### 1.5.4.2 Estructuras monocristalinas, policristalinas y amorfas.

Todo material cristalino tiene una distribución específica, al fragmento más simple repetido a lo largo de la estructura se le denomina celda unitaria. Los parámetros que definen una celda unitaria son 3 distancias  $a$ ,  $b$  y  $c$  y 3 ángulos correspondientes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  (Ver figura 1.23), dependiendo del valor de cada uno los materiales pueden clasificarse en 7 sistemas cristalinos:

1. Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2. Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
3. Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
4. Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5. Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$
7. Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$

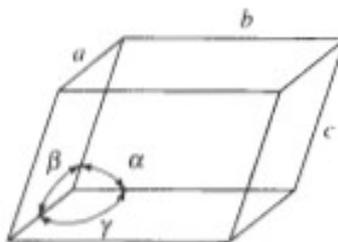


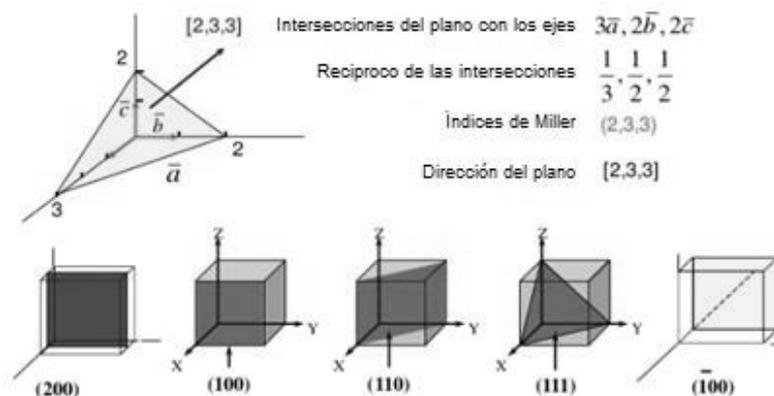
Figura 1.23.- Representación gráfica de una celda unitaria.

A su vez, dependiendo de los núcleos atómicos y su ubicación en la celda unitaria, la simetría traslacional de la estructura cristalina puede clasificarse en 14 formas diferentes llamadas redes de Bravais. Los puntos específicos de dichas redes pueden ser conectados a través de un conjunto de planos equidistantes entre sí

definidos como planos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller designados como h, k y l los cuales solo pueden tomar valores de enteros positivos, negativos y cero. Estos índices designan cada plano cristalográfico en base a sus intersecciones con los ejes. Expresado de otra forma, los pasos para definir dichos índices son:

1. Encontrar las intersecciones del plano con los ejes del sistema coordenado.
2. Obtener el recíproco de las intersecciones y expresarlos a razón de los 3 enteros más pequeños.
3. El valor de estos tres enteros se colocan entre paréntesis para indicar los índices (h k l) que denotan un plano o una familia de planos.

La dirección cristalográfica de un material es el vector que cruza de manera normal el plano cristalográfico y comparte el mismo valor de los índices de Miller que el plano que atraviesa, sin embargo, estos valores son expresados con corchetes y con índices [u v w]. En la figura 1.24 se puede visualizar un ejemplo de lo discutido además de otros planos cristalográficos.



**Figura 1.24.-** Planos cristalográficos y su representación a través de los índices de Miller.

El término  $d_{hkl}$  expresa la distancia entre los planos de red y dependiendo del sistema cristalino pueden determinarse los parámetros de la celda cristalina.

Dependiendo de la celda unitaria, la estructura de un material puede clasificarse como:

- Monocristalina: es la completa repetición de la celda unitaria a lo largo del material, esta estructura presenta el menor índice de imperfección atómica.
- Policristalina: como su nombre lo indica, un material policristalino está conformado por la unión de varios monocristales separados entre sí por barreras de grano.
- Amorfa: a diferencia de la monocristalina y la policristalina, esta estructura carece de un orden haciendo que no exista la repetición de una celda cristalina específica.

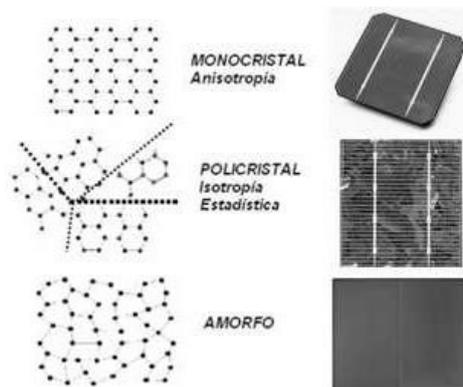
En la figura 1.25 pueden visualizarse las celdas solares basadas en las estructuras mencionadas.

#### **1.5.4.3 Generaciones de Estructuras de Celdas Solares.**

La continua investigación muestra que cada cierto periodo de tiempo la estructura de la celda solar cambia, ya sea por su eficiencia o la estructura de la misma, a su vez, a través de los años se ha planteado renovar las técnicas de fabricación y la búsqueda de nuevos materiales aptos para el campo de estudio.

La primera generación de celdas solares se caracteriza por el uso del silicio como material base, se sabe que el silicio monocristalino es usado para una mayor eficiencia que sus versiones policristalinas y amorfas, sin embargo, el costo de producción aumenta considerablemente. Estas celdas solares pueden llamarse en oblea por la forma que se les da, la unión de capas es sencilla y el área es considerablemente grande. La figura 1.25 muestra ejemplos de las celdas solares pertenecientes a esta generación. Al ser la primera generación su área de estudio es amplio, sin embargo, este tipo de celdas está alcanzando su límite de eficiencia

teórica (alrededor de 31%), es decir, no es conveniente la inversión de una celda con un poco porcentaje más del límite de eficiencia ya que conlleva una gran dificultad y costo [41].



**Figura 1.25.-** Celdas Solares basadas en las distintas estructuras del Silicio.

La segunda generación se destaca por sus elementos hechos de materiales en película delgada. Estos materiales han sido desarrollados para satisfacer las necesidades que cubrían las celdas de primera generación. Sus técnicas de fabricación son variadas pero se centran en crear una capa delgada sobre una superficie como el vidrio o la cerámica entre otros, por eso mismo la reducción de material y costos son significativos. A su vez el tipo de materiales para su creación es alternativo y no depende únicamente del silicio. La Figura 1.26 muestra un ejemplo de película delgada.



**Figura 1.26** Ejemplo de película delgada.

Las celdas solares de última generación (tercera) son estructuras basadas en películas delgadas pero con las ventajas de la aplicación de la nanotecnología. Últimamente se ha estado analizando y desarrollado el uso de películas delgadas nanoestructuradas, el estudio y combinación de depósitos modernos han permitido la fabricación de estructuras cada vez más pequeñas y definidas variando sus dimensionalidades desde 3 a 0 dimensiones, dependiendo de estas las propiedades físicas del material pueden variar significativamente [42]. El hecho que el material pueda ser confinado a nivel nanométrico le da la posibilidad al material de exhibir características que no serían notables si se ordenaran de otra manera, esto permite modificar las propiedades de un material según convenga. La grabación magnética es un ejemplo de aplicación de nanoestructuras.

### **1.5.5 Estructuras basadas en calcogenuros.**

En el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos ha tenido grandes crecimiento y se han analizado una diversidad de materiales buscando siempre características que aporten en la estructura del dispositivo. En las últimas décadas se ha estudiado la implementación de compuestos calcogenuros metálicos. Básicamente, el termino calcogenuros se aplica a elementos del grupo 16 (o VIA) de la tabla periódica, estos son el Oxígeno, Azufre, Selenio, Telurio y Polonio. Por lo tanto, los calcogenuros metálicos son todos aquellos compuestos basados en un calcógeno y uno o más metales, como son las variaciones de los óxidos, sulfuros, selenuros, telurios. Estos materiales han ganado importancia por su ancho de banda óptima ubicada en los valores de 1 - 1.5 eV y gran coeficiente de absorción, superior a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  algunos ejemplos son;  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$  y  $\text{CdTe}$ , entre otros [34,35]. Por sus distintas

propiedades, los calcogenuros metálicos tienen una variedad de aplicaciones prácticas como lo es la optoelectrónica, la catálisis, detección de iones, baterías y pilas combustibles, entre otras. En particular, el sulfuro de estaño, SnS, forma parte de la familia de calcogenuros metálicos, como se discutió anteriormente, este material comparte propiedades de interés para aplicaciones fotovoltaicas como su ancho de banda prohibida y su coeficiente de absorción óptica.

# CAPÍTULO 2

## Desarrollo Experimental

En este capítulo se explica la parte experimental de la investigación. Contiene todos los preparativos llevados a cabo para la elaboración y obtención del material, así como su dopaje. Se contempla una breve descripción de las caracterizaciones realizadas al material y se explica la metodología de estas caracterizaciones y el equipo utilizado.

### 2.1 Síntesis de SnS:Cu.

A continuación, se describe la técnica llevada a cabo para la elaboración del SnS y su dopaje con Cu. El subcapítulo incluye la preparación de los materiales precursores y los parámetros a los cuales se llevó a cabo el depósito del material intrínseco y del dopado (Temperatura, flujo, molaridad de la solución precursora y Porcentaje de sustitución).

#### 2.1.1 Limpieza de sustratos.

El sustrato es el material donde se deposita la película delgada, su superficie debe tener condiciones óptimas de limpieza para realizar un buen depósito, lo que significa que debe estar libre de contaminantes. Para evitar contaminación de partículas indeseables se emplean técnicas de limpieza estándar. Los sustratos utilizados son de vidrio marca Corning con dimensiones de 75 mm x 25 mm con un espesor de 1 mm aproximadamente. Se utilizan sustratos de vidrio por sus propiedades inertes con el SnS, dando como resultado uniones heterogéneas del sustrato con la película. El proceso de limpieza estándar llevado a cabo consta de las siguientes etapas:

1. Colocar los sustratos en un vaso de precipitado con agua jabonosa para eliminar grasa superficial, el agua debe ser desionizada y el jabón debe ser de laboratorio.
2. Colocar el vaso en la tina del baño ultrasónico por 10 minutos (ver figura 2.1), la tina debe tener agua (no necesariamente desionizada) en vibración a frecuencias ultrasónicas para eliminar grasa incrustada en los sustratos.
3. Enjuagar el vaso con agua destilada sin sacar los sustratos (hacerlo 3 veces).
4. Colocar los sustratos en otro vaso de precipitado lleno con agua des ionizada y someter a baño ultrasónico por 10 minutos. El cambio de vaso es para asegurar reducción en la cantidad de jabón.
5. Enjuagar el vaso con agua des ionizada 1 vez más sin retirar los sustratos.
6. Desechar el agua desionizada para llenar el vaso con metanol y se somete a baño ultrasónico por 1 minuto.
7. Cambiar el metanol por acetona y someter a baño ultrasónico por 1 minuto.
8. Volver a cambiar la acetona por metanol y tapar el vaso con película de plástico para evitar que contaminantes entren al vaso.

El baño ultrasónico se llevó a cabo en una tina de ultrasonido Marca Cole-Parmer modelo 8891, gracias a este equipo una gran cantidad de contaminantes se desprende de los sustratos ayudando a un mejor control de depósito de las películas.



**Figura 2.1.-** Imagen del vaso de precipitado con las muestras de sustratos en la tina de baño ultrasónico.

### **2.1.2 Preparación de materiales precursores.**

El método RPU necesita de sustancias precursoras las cuales son rociadas sobre los sustratos estando estos a elevadas temperaturas, por lo que estas sustancias son la base para la reacción y formación de la película. Para el depósito de nuestras películas delgadas de SnS se utilizó dicloruro de Estaño dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de Sigma Aldrich) a un índice de pureza de 98% y “N-N’ Dimethylthiourea” ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  de Sigma Aldrich) a un índice de 99%. Debido a que los precursores están en forma de polvo, es necesario utilizarlos en solución acuosa y para ello se utiliza agua desionizada y metanol como solventes en la disolución. Se planea tener una Molaridad de 0.1 en una solución de 20 ml para cada disolución de cada precursor, y para esto se debe calcular la cantidad de material necesario. Para lograrlo, se toma en cuenta la siguiente relación:

$$M = \frac{n}{v} \quad (2.1)$$

Donde  $M$  es la Molaridad,  $n$  es el número de moles y  $v$  es el volumen (medido en litros), por lo que despejando  $n$ , se tiene que  $n = (0.1 \text{ mol/lts})(0.02 \text{ lts}) = 0.002 \text{ mol}$ .

Por lo tanto, es necesario 0.002 mol para obtener 0.1 de Molaridad. La masa molar del precursor  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$  es de 225.65 g/mol por lo que al agregar 451.3 mg ( $225.65 \text{ g/mol} * 0.002 \text{ mol}$ ) de precursor a un volumen de 20 ml se obtiene 0.1 de Molaridad. Sin embargo, dado que el precursor cuenta con un grado de pureza de 98% y la ecuación supone precursores 100% puros, es necesario calcular la cantidad de masa para un material al 98%, en este caso se debe usar 460 mg (en vez de 451.3 mg) en la solución para obtener 0.1 de molaridad. De igual forma para el siguiente precursor, la masa molar del  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  es de 104.18 g/mol, es decir el agregar 208.3 mg de precursor a un volumen de 20 ml se obtiene 0.1 de Molaridad, tomando en cuenta la pureza del material (99%) se agregan 210 mg a la solución para obtener 0.1 de molaridad. Los cálculos anteriores corresponden para un solo depósito, de modo que para realizar n depósitos se prepara una solución de  $n*20$  ml. Para obtener la cantidad necesaria de material precursor se utilizó la báscula: Mettler Toledo marca NewClassic modelo MS304S como instrumento de medición.

Para la preparación del precursor  $\text{SnCl}_2+2\text{H}_2\text{O}$ , la cantidad de 2.76 gramos (Cantidad calculada para realizar 6 depósitos) es mezclada con agua desionizada en un vaso de precipitado. Para lograr una mezcla homogénea, se introduce a la mezcla un agitador magnético y el vaso es colocado en un equipo agitador de plato caliente (*stirring hot plate*) marca Corning modelo PC 420D a una temperatura  $65^\circ \text{C}$  y a una velocidad de 340 RPM durante 20 minutos, para evitar contaminación, el vaso debe estar tapado con película de plástico. Para ayudar a la disolución, una cantidad de 10 ml de ácido clorhídrico es añadido a la solución. En la Figura 2.2 se muestra la solución precursora de estaño antes y después de que se encuentre disuelta. Por último, se agrega suficiente agua des ionizada para que la solución contenga 120 ml (cantidad calculada para los 6 depósitos). Cabe mencionar que si la solución precursora no se encuentra disuelta puede presentar problemas al momento de la atomización, además de que la molaridad será otra.



a)

b)

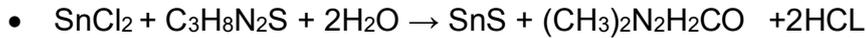
**Figura 2.2.-** Imagen de la solución precursora dicloruro de estaño a) antes de agregar el ácido y b) disuelta.

Para la preparación del precursor  $C_3H_8N_2S$ , la cantidad de 1.26 gramos (Cantidad calculada para 6 depósitos) fue mezclada con metanol. A diferencia de la anterior solución precursora, aquí no es necesario calentar el vaso ni agregar ácido para que se pueda disolver la mezcla, así que solo se agrega un agitador magnético y se coloca el vaso de precipitado en el plato agitador por 30 minutos a una velocidad de 300 RPM. Por último, se agrega el metanol faltante para completar 120 ml de solución. La Figura 2.3 muestra la solución precursora N N Dimethyl Tiurea.



**Figura 2.3.-** Imagen de la solución precursora N N Dimethyl Tiurea.

Los precursores antes mencionados son los típicamente utilizados en la literatura para la formación de SnS [17, 20, 21]. La solución resultante será la que se utilizará para rociar el sustrato y cuya reacción principal es:



### 2.1.3 Características y Condiciones de depósito de SnS.

Este subcapítulo explica una de las partes fundamentales del escrito que es la obtención de SnS a través de la técnica de Rocío pirolítico ultrasónico, se recomienda al lector relacionar la siguiente información con la figura 1.6 que describe de manera simple el proceso.

#### 2.1.3.1 Descripción del sistema RPU.

El sistema RPU que se utilizó para la formación de películas delgadas consiste en 4 etapas principales visualizadas en el mapa conceptual de la figura 2.4.

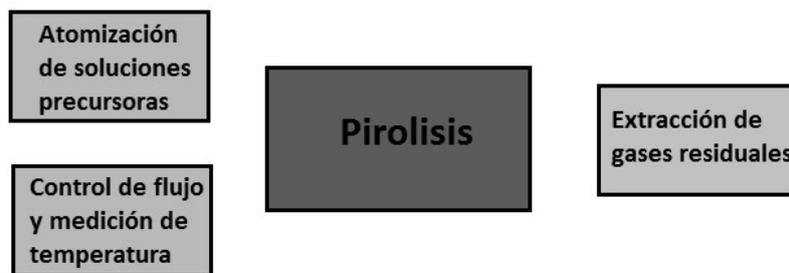


Figura 2.4.- Etapas principales del Sistema utilizado.

La atomización de las soluciones precursoras de la figura 2.4, es la característica más destacable del rocío pirolítico (tanto neumático como ultrasónico), la etapa

consta de colocar las sustancias en el nebulizador ultrasónico al momento de realizar el depósito. El equipo utilizado para la atomización es un nebulizador ultrasónico tipo hospitalario marca YUE HUA modelo WH-802 con las siguientes especificaciones de trabajo.

**Tabla 2.1.-** Especificaciones de trabajo del nebulizador ultrasónico YUE HUA WH-802.

Tensión	AC 110V±10% 50Hz
Consumo de energía	≤ 60W
Frecuencia ultrasónica	1.7 MHz
Diámetro de gota	1-5 μm
Volumen Nebulizado	>4ml/min
Ruido	<50dB
Volumen del recipiente para medicamento	50 ml (max.)
Volumen de bandeja de agua	250 ml
Dimensiones	30*18*27 cm
Peso Neto	4.2 Kg

La Figura 2.5 muestra una fotografía del nebulizador.



**Figura 2.5.-** Fotografía del nebulizador ultrasónico YUE HUA WH-802.