

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

*“Estudio de los semiconductores CdSe, PbS, CdS y Cd(OH)₂
depositados por baño químico para aplicaciones fotovoltaicas”*

Tesis que presenta

Jorge Hernández Borja

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de Tesis: Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2013

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF..	_____
ADQUIS..	AO-237-SSI
FECHA:	21-October-2014
PROCED..	Jan-2014
\$	_____

ID: 210305 001

2014
10
21

DEDICATORIA

A mi hijo Marco Antonio Hernández García

A mi esposa Brenda Liliana García Montoya

Y a mis padres y hermanos

Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo que me brindo a través de una beca con número de registro 182739, lo que me permitió solventar mis necesidades económicas y así continuar con mis estudios de doctorado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro.

Agradezco al Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch por su continúa ayuda y apoyo académico durante mis estudios de doctorado, y por la dedicación que me tuvo para la dirección de este trabajo de tesis.

Agradezco a los Dres. Rafael Ramírez Bon, Francisco Pérez Robles, FranciscoJavier Espinoza y Ramón Ochoa Landín por su apoyo en la revisión de mi trabajo de tesis, por sus sugerencias y comentarios al respecto.

RESUMEN

En este trabajo de tesis se diseñó y construyó un dispositivo fotovoltaico con materiales no convencionales como capa activa, ya que utilizamos el sulfuro de plomo (PbS) como capa absorbente. El material usado como capa ventana fue el sulfuro de cadmio (CdS), en donde todos los semiconductores fueron depositados por la técnica de deposición por baño químico. En particular se investigaron las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las diferentes películas para diseñar un dispositivo fotovoltaico con la siguiente estructura Vidrio/ITO/CdS/PbS/Grafito conductor. Las celdas solares son fotosensibles en un gran rango espectral (visible y cercano infrarrojo); las celdas con un área de 0.16 cm^2 sin ningún tratamiento especial demostraron valores máximos de circuito abierto V_{oc} de 290 mV y corrientes de corto circuito J_{sc} de 14 mA/cm^2 con una eficiencia η de 1.63 % (fill factor FF de 0.36). Se encontró que las películas delgadas de PbS depositadas por baño químico tienen un cierto grado de porosidad el cual favorece su aplicación en la construcción de celdas solares. Además logramos depositar el hidróxido de cadmio (Cd(OH)_2) en forma de película delgada con una alta pureza y buena adherencia sobre un substrato de vidrio por deposición química, lo que abre la posibilidad de sintetizar el CdTe por baño químico para aplicaciones fotovoltaicas de manera económica, fácilmente escalable, con un bajo impacto ecológico y con bajos costos de manufactura, ya que eliminamos la necesidad de utilizar equipos de alto vacío y las temperaturas de deposición son muy bajas (de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ comparadas con los $650 \text{ }^\circ\text{C}$ de CSS). Desarrollamos además las formulaciones para depositar de manera reproducible películas delgadas de CdSe adheribles al substrato y con buenas propiedades ópticas y estructurales. Estos estudios fueron la base para sintetizar las películas delgadas de Cd(OH)_2 .

ABSTRACT

In this thesis work we designed and built a photovoltaic device with unconventional materials as the active layer, where we use lead sulphide (PbS) as absorbent layers. The material was used as a window layer of cadmium sulfide (CdS), where both semiconductor were deposited by chemical bath deposition technique. Particularly investigated the structural, optical and electrical properties of the different films to design a photovoltaic device with the following structure Glass / ITO / CdS / PbS / graphite driver. Solar cells are sensitive in a large spectral range (visible and near infrared) cells with an area of 0.16 cm^2 without any special treatment gave values of open circuit Voc of 290 mV and short circuit current Jsc of 14 mA/cm^2 with n efficiency of 1.63% (0.36 fill factor FF). We found that thin films deposited by chemical bath PbS have a certain degree of porosity which favors their application in the construction of solar cells. Furthermore we deposit thin films of cadmium hydroxide ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) by chemical deposition with high purity and good adhesion to a glass substrate, which opens the possibility of synthesizing CdTe by chemical bath for photovoltaic applications economically, easily scalable with a low environmental impact and low manufacturing costs because we eliminate the need for high vacuum equipment and deposition temperatures are very low (70°C compared to 650°C in CSS). Further develop formulations for reproducibly depositing thin films of CdSe bondable to the substrate and good optical and structural properties. These studies were the basis for synthesizing the thin films of $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	iii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	xvi
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Motivación	1
1.2 Objetivo general	5
1.2.1 Objetivos específicos	5
CAPITULO 2 ANTECEDENTES	6
2.1 Estructuras de las celdas solares	6
2.2 Circuito equivalente, características y parámetros de corriente vs voltaje	10
2.3 Celdas solares de hetero-unión	15
2.4 Requerimientos de los materiales usados en celdas solares	17
2.4.1 Contactos	17
2.4.2 Capa Ventana de sulfuro de cadmio	18
2.4.3 Capa Absorbente	19
2.4.3.1 Capa Absorbente de PbS	20
2.4.3.2 Capa de CdSe	20
2.4.3.3 Capa de Cd(OH) ₂	21
2.5 Depósito por Baño Químico	21
2.5.1 Reacciones químicas para la síntesis de los semiconductores PbS, CdSe, CdS y Cd(OH) ₂	22
2.5.1.1 Síntesis del CdS	23
2.5.1.2 Síntesis del PbS	24
2.5.1.3 Síntesis del CdSe	25
2.5.1.4 Síntesis del Cd(OH) ₂	25
2.5.2 Parámetros que Influyen en la síntesis del semiconductores por baño químico	26
2.6 Revisión Bibliográfica	27

**CAPITULO 3 SINTESIS DE PELICULAS DELGADAS,
ESTRUCUTURA DE LAS CELDAS SOLARES IMPLEMENTADAS Y
TECNICAS DE CARACTERIZACION.....32**

3.1 Formulaciones para la síntesis de las películas delgadas	32
3.1.1 Limpieza de substratos	32
3.1.2 Películas delgadas de CdS	33
3.1.3 Películas delgadas de PbS	37
3.1.4 Películas delgadas de CdSe	38
3.1.5 Películas delgadas de Cd(OH) ₂	40
3.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas	42
3.2.1 Propiedades Estructurales	42
3.2.2 Propiedades Ópticas	44
3.2.2.1 Espectroscopia de Reflectancia y Transmitancia a incidencia normal	45
3.2.3 Propiedades Eléctricas	49
3.2.4 Microscopia electrónica de barrido	53
3.3 Estructura de las celdas solares implementadas	53
3.4 Técnicas de caracterización de las Celdas Solares	54

CAPITULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....55

4.1 Capa ventana de CdS	55
4.1.1 Propiedades Estructurales de Series X	55
4.1.2 Propiedades Estructurales de Series Y	66
4.1.3 Propiedades Estructurales de Series T	68
4.1.4 Propiedades Ópticas de Series X	70
4.1.5 Propiedades Ópticas de Series Y	77
4.1.6 Propiedades Ópticas de Series T	80
4.1.7 Propiedades Eléctricas de Series X	82

4.1.8	Propiedades Eléctricas de Series Y	85
4.1.9	Propiedades Eléctricas de Series T	89
4.2	Capa de CdSe	91
4.2.1	Propiedades Estructurales de películas delgadas de CdSe	92
4.2.2	Propiedades Ópticas de películas delgadas de CdSe	97
4.2.3	Propiedades Eléctricas de películas delgadas de CdSe	105
4.3	Capa Cd(OH) ₂ como precursor de la capa absorbente de CdTe	108
4.3.1	Propiedades Estructurales del las películas delgadas de Cd(OH) ₂	109
4.3.2	Propiedades Ópticas del las películas delgadas de Cd(OH) ₂	111
4.3.3	Morfología superficial de las películas delgadas de Cd(OH) ₂	114
4.4	Capa absorbente de PbS	121
4.4.1	Propiedades Estructurales de las películas de PbS	121
4.4.2	Propiedades Ópticas de Películas delgadas de PbS	122
4.4.3	Propiedades Eléctricas de películas delgadas de PbS	126
4.5	Estudios en hetero-estructura de CdSe/CdS	128
4.6	Estudios en hetero-estructura de PbS/CdS	131
CAPITULO 5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....		140
5.1	Conclusiones	140
5.2	Estudios Futuros	142
REFERENCIAS CITADAS.....		143

LISTA DE FIGURAS

1.1. Evolución de las Eficiencias de las Celdas Solares [6]	2
1.2. Eficiencia _ Costos de Manufactura de CS en año 2003 [7]	3
2.1. Diagrama de bandas de una celda solar de homo- unión bajo iluminación	18
2.2. Diagrama de bandas que muestra la generación, separación y recolección de cargas en una celda solar de homo-unión bajo iluminación	19
2.3. Circuito equivalente de: a) Una celda solar ideal bajo Iluminación y b) una celda solar real bajo iluminación.	22
2.4. Curva característica de corriente vs voltaje de una celda solar bajo iluminación	24
2.5. Efecto de la a) Resistencia en serie y b) Resistencia en paralelo en la curva característica de corriente vs voltaje de una celda solar	25
2.6. Diagrama de bandas de energía de una celda solar de hetero-unión bajo iluminación.	26
3.1. Componentes básicos para mediciones de transmitancia y reflectancia	45
3.2. a) Pulso rectangular de Luz, b) Relajación de la Fotoconductividad	51
3.3. Contactos depositados sobre las películas delgadas de CdS en una estructura coplanar	52
4.1. Patrones de difracción de las películas de CdS series X1 a X4, para concentraciones de hidróxido de amonio de a) 4 . b) 3.5, c) 3.25 y d) 2.5 M.	56
4.2. Patrones de difracción de las películas de CdS series X5 a X8, para concentraciones de amoniaco de a) 2.25 , b) 2, c) 1.5 y d) 1 M.	57
4.3. Difractograma del Sulfuro de Cadmio en su fase hexagonal y cúbica	58
4.4. Ajuste gaussiana del pico de difracción debido al plano (002) de la Serie X1	59
4.5. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X2 con una concentración de amoniaco de 3.5M.	60
4.6. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series	

X3 con una concentración de amoniaco de 3.25 M.	60
4.7. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X4 con una concentración de amoniaco de 2.5M.	61
4.8. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X1 con una concentración molar de amoniaco de 4 M.	61
4.9. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X2 con una concentración molar de amoniaco de 3.5 M.	62
4.10. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X3 con una concentración molar de amoniaco de 3.25 M.	62
4.11. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 200 nm aproximadamente	63
4.12. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 315 nm aproximadamente	64
4.13. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 400 nm aproximadamente	64
4.14. Patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS series Y3 a X6, para concentraciones de tiourea de a) 0.05, b) 0.125, c) 0.25 y d) 0.5 M. y tiempos de depósito de 90min	66
4.15. Patrón de difracción de rayos X típico de las series T, esta muestra en particular la serie TY4Z3 correspondiente a una concentración de Amoniaco y trietanolamina de 1.8 y 2 M respectivamente.	68
4.16. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X1 depositadas durante 30 min.	70
4.17. Espesores de las Series X en función de la concentración de NH ₄ OH	71
4.18. Espectros de Transmisión y Reflexión de las Series X con 120 min. de depósito	72
4.19. Ajuste lineal para determinar el valor de E _g , de una película de la Serie X1 con 120 min. de depósito para [NH ₄ OH] = 4M.	73
4.20. Valores de E _g para diferentes concentraciones de amoniaco en las películas de CdS	73
4.21. Valores de c y E _g para diferentes concentraciones de amoniaco	

en las películas de CdS	74
4.22. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdS de las series X con espesores de 200 nm aproximadamente	75
4.23. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdS de las series X con espesores de 315 nm aproximadamente	75
4.24. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 400 nm aproximadamente	76
4.25. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Y6 correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.5 M	77
4.26. Espesores de Series Y	77
4.27. Ancho de Banda de Energía Prohibida E_g , de Series Y	78
4.28. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series TY4X2, los cuales corresponden a una concentración de $[C_6H_{15}NO_3]$ de 2 M y $[NH_4OH]$ de 1.8 M	79
4.29. Espesores de Series T	80
4.30. Ancho de Banda de Energía Prohibida E_g de Series T con 120 min de depósito	80
4.31. Resistividad en oscuro en función de la concentración molar de amoníaco	82
4.32. Razón de composiciones porcentuales medidas en porcentaje atómico	82
4.33. Patrón de fotoconductividad de la serie X1	83
4.34. Fotosensibilidad de las Series X	84
4.35. Resistividad en Oscuro de Series Z	85
4.36. Fotosensibilidad de las Series X	86
4.37. Fotosensibilidad de Series Z	87
4.38. Resistividad en oscuro de Series TY4	88
4.39. Fotosensibilidad de Series TY4	89
4.40. Patrones de difracción de rayos X de las películas de CdSe series H1 a H3, para concentraciones de tiourea de a) 0.05, b) 0.125,	

c) 0.25 y d) 0.5 M. y tiempos de depósito de 90min.	92
4.41. Constante de red c media a partir del plano (002) de la serie H1	93
4.42. Constante de red c media a partir del plano (002) de la serie H con espesores semejantes	94
4.43. Tamaño de cristalito promedio de serie H1	94
4.44. Tamaño de cristalito promedio de serie H7	95
4.45. Reflectancia y Transmitancia de películas delgadas de CdSe diluidas y a bajas temperaturas	96
4.46. Reflectancia y Transmitancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a temperaturas de 70 °C	96
4.47. Espesores de películas de CdSe sintetizadas a 70 °C	97
4.48. Ajuste lineal para determinar el valor de E_g , de una película de la Serie H1 con 6 hrs de depósito	98
4.49. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdSe de las series H1 a H3 con espesores de 350 nm aproximadamente	99
4.50. Absorbancia de películas delgadas de CdSe diluidas y a bajas temperaturas	99
4.51. Absorbancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a bajas temperaturas	100
4.52. Absorbancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a temperaturas de 70 °C	100
4.53. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera oxidante a 400 °C por 2 hrs.	101
4.54. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos térmicos a 400°C en atmosfera oxidante	101
4.55. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera de Nitrógeno a 400 °C por 2 hrs.	102
4.56. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos Térmicos a 400 °C en atmosfera de Nitrógeno	102

4.57. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera de 90 % Nitrógeno + 10 % de Hidrogeno a 400 °C por 2 hrs.	103
4.58. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos térmicos a 400 °C en atmosfera de 90 % Nitrógeno + 10 % Hidrogeno	103
4.59. Resistividad en Oscuro de Series H con espesores cercano a los 350 nm	105
4.60. Fotosensibilidad de las Series X	105
4.61. Fotosensibilidad de Series Z	106
4.62. Patrón de rayos X de películas delgadas de Cd(OH) ₂	108
4.63. DSC de precipitados de Cd(OH) ₂ recolectados del fondo del reactor.	108
4.64. Patrón de rayos X de tratamientos térmicos a películas delgadas de Cd(OH) ₂	109
4.65. Transmitancia en el infrarrojo medio a películas delgadas de Cd(OH) ₂ y CdSe (en sus primeras etapas)	111
4.66. Transmitancia en el infrarrojo medio a películas delgadas de Cd(OH) ₂ y CdSe (en sus primeras etapas)	111
4.67. Patrones de rayos X de películas delgadas de CdSe de serie diluida y con tiempos de síntesis cortos.	112
4.68. Transmitancia a incidencia normal en el visible de las películas delgadas de Cd(OH) ₂	112
4.69. Reflectancia a incidencia normal en el visible de las películas delgadas de Cd(OH) ₂	112
4.70. Microscopia de películas delgadas de series Ha de Cd(OH) ₂ a 100 X de aumento	114
4.71. Microscopia de películas delgadas de series Ha de Cd(OH) ₂ a 1000 X de aumento	114
4.72. Microscopia de películas delgadas de series Ha de Cd(OH) ₂ a 5000 X de aumento	114

4.73. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH) ₂ a 100 X de aumento	115
4.74. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH) ₂ a 1000 X de aumento	115
4.75. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH) ₂ a 5000 X de aumento	115
4.76. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH) ₂ a 100 X de aumento	116
4.77. Microscopia de series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 100 X de aumento	116
4.78. Microscopia de series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 5000 X de aumento	117
4.79. Microscopia series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 50000 X de aumento	117
4.80. Microscopia series H7 de CdSe con 20 min de síntesis a 50000 X de aumento	117
4.81. Microscopia series H7 de CdSe con 60 min de síntesis a 50000 X de aumento	118
4.82. Microscopia series H7 de CdSe con 4 hrs de síntesis a 5000 X de aumento	118
4.83. Microscopia series H7 de CdSe con 6 hrs de síntesis a 5000 X de aumento	119
4.84. Microscopia series H7 de CdSe con 8 hrs de síntesis a 5000 X de aumento	119
4.85. Microscopia series H7 de CdSe con 8 hrs de síntesis a 25000 X de aumento	119
4.86. Patrón de difracción de rayos X de PbS depositada a 25°C por 24 hrs	121
4.87. Transmitancia normal de películas de PbS depositadas a 25°C	122
4.88. Transmitancia normal de películas de PbS depositadas a 30°C	122
4.89. Transmitancia normal de películas de PbS depositadas a 40°C	123

4.90. Transmitancia normal de películas de PbS depositadas a 50°C	123
4.91. Ajuste lineal para determinar el valor de E_g , de una película de PbS depositada a 25 °C por 48 hrs	124
4.92. Resistividad en oscuro de películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas	125
4.93. Resistividad en oscuro de películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas	126
4.94. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de N a 400 °C por 2 hrs .	128
4.95. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de 90%N – 10%H a 400 °C por 2 hrs .	128
4.96. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de oxidante a 400 °C por 2 hrs .	129
4.97. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 50 °C.	131
4.98. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 40 °C.	132
4.99. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 30 °C.	133
4.100. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 25 °C.	133
4.101. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS depositada a 25 °C.	134
4.102. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS-PbS depositada a 25 °C.	135
4.103. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS-PbS depositada a 25 °C.	136
4.104. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar	

de ITO/CdS_Y4/PbS-PbS depositada a 25 °C.	137
4.105. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS-PbS depositada a 25 °C.	137

LISTA DE TABLAS

3. 1. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Serie T	34
3. 2. Concentración Molar de Trietanolamina de Series T	34
3. 3. Concentración Molar de NH ₄ OH de Series TY4	34
3. 4. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Serie X	35
3. 5. Concentración Molar de NH ₄ OH de Series X	35
3. 6. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS series Y	36
3. 7. Concentración Molar de Tiourea de Series Z	37
3. 8. Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de las películas de PbS	38
3. 9. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdSe	39
3. 10. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdSe	40
3. 11. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de Cd(OH) ₂	41
4.1. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series X	81
4.2. Valores de Fotosensibilidad de las series X	83
4.3. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series Z	85
4.4. Valores de Fotosensibilidad de las series Z	87
4.5. Valores de Resistividad en oscuro y bajo iluminación constante las series TY4	88
4.6. Valores de Fotosensibilidad de las series TY4	89
4.7. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series Z	104
4.8. Valores de Fotosensibilidad de las series Z	106
4.9. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de películas de PbS	125
4.10. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las películas de PbS	126

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Motivación

A fin de lograr satisfacer, en las siguientes décadas, los crecientes requerimientos energéticos a nivel mundial [1], es necesario contar con fuentes perdurables de energía que sean amigables con el medio ambiente. Es por esto que la energía solar tiene un gran potencial, ya que la energía total recibida anualmente es 10 veces mayor que la energía que podría producirse empleando todas las reservas disponibles de energía fósil [2]. Además de que la mayor diferencia en la densidad de flujo de energía solar se encuentra entre el ecuador y los polos siendo solamente un factor de 2 esta diferencia, por lo que estas características permiten pensar en que cualquier país podría alcanzar su independencia energética empleando energía solar.

Una forma específica de energía solar y que posee un gran potencial es la energía fotovoltaica, que consiste en la transformación directa de energía solar a energía eléctrica a través de celdas solares (CS). Actualmente existen muchos tipos de celdas solares, las más utilizadas en orden descendente son las CS de Si cristalino (1era generación), Si amorfo (2da generación) y las CS de películas delgadas policristalinas (3era generación) de CdTe [3], Cu(Ga,In)(Se/S)₂(CIGS)[5] en heteroestructura con CdS. En la Figura 1.1 se muestran las eficiencias reportadas de las tres generaciones de Celdas Solares en las últimas tres décadas. En esta se puede ver como la tecnología de las CS de películas delgadas policristalinas está llegando a eficiencias alrededor del 16 %, las cuales son cercanas a los niveles económicamente viables, necesarios para la producción en masa y su incorporación a nuestra vida diaria [4].

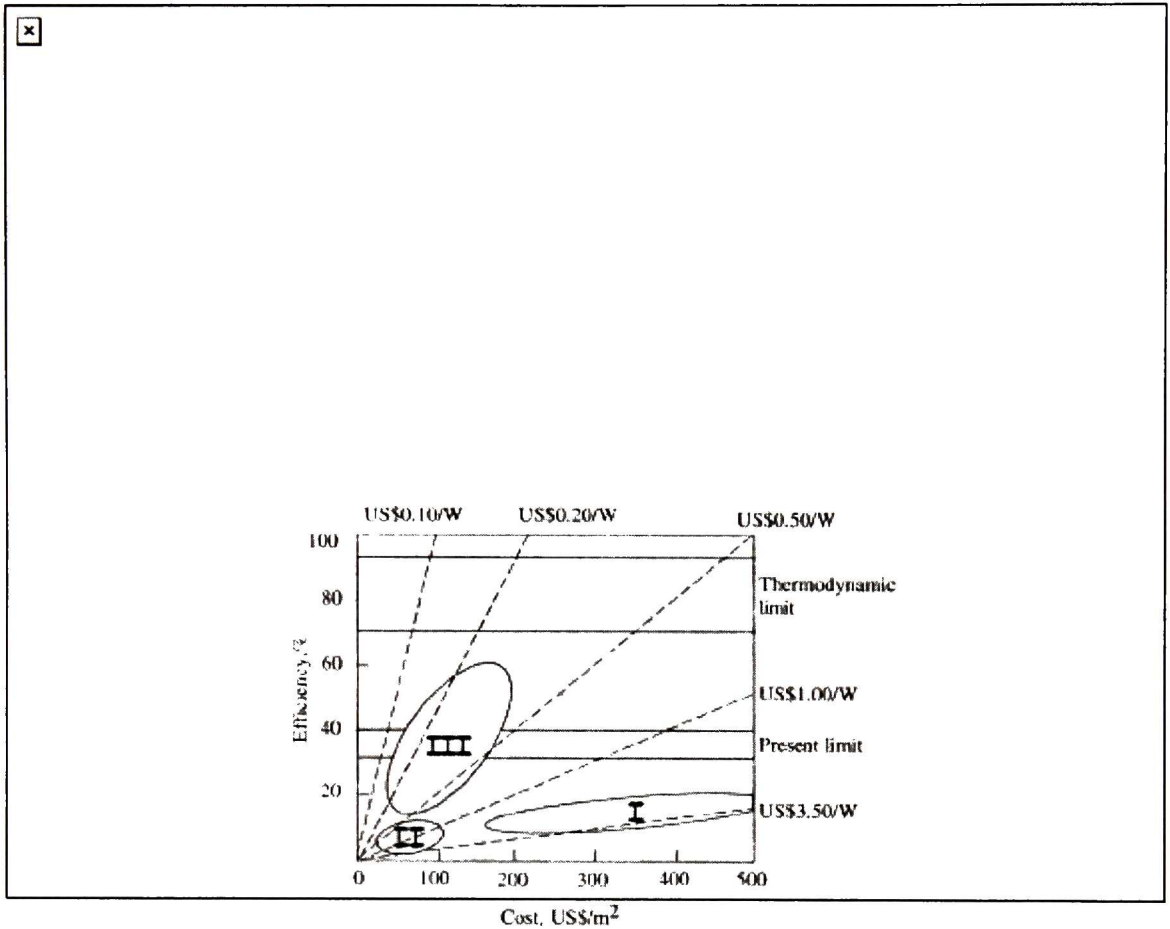


Figura 1.1. Evolución de las Eficiencias de las Celdas Solares [6]

En la etapa actual de desarrollo de la industria y la tecnología de los dispositivos fotovoltaicos de celdas solares, el problema más importante es el costo de producción que incluye el costo de los materiales y de las tecnologías involucradas, así como del consumo de energía en los procesos tecnológicos. Es por esto que aun cuando las CS de 1era generación producen los dispositivos más eficientes, el principal problema que enfrentan para su uso masivo es su elevado costo, ya que en su producción requieren técnicas de procesamiento muy sofisticadas, necesarias para producir materiales cristalinos puros (con una baja concentración de defectos). En la figura 1.2 se observa el costo de manufactura de US\$ 3.5/W en este tipo de CS. En cambio los dispositivos amorfos y policristalinos son menos eficientes, pero también mucho más baratos de producir (US\$ 0.5/W y

US\$ 0.15/W, respectivamente), haciendo de ellos una alternativa más viable. Sin embargo, los precios de ambas no pueden competir todavía con los precios del mercado de la electricidad producida por las fuentes convencionales (US \$ 0.02/W), pero se estima que serán competitivos para el año 2020 [5].

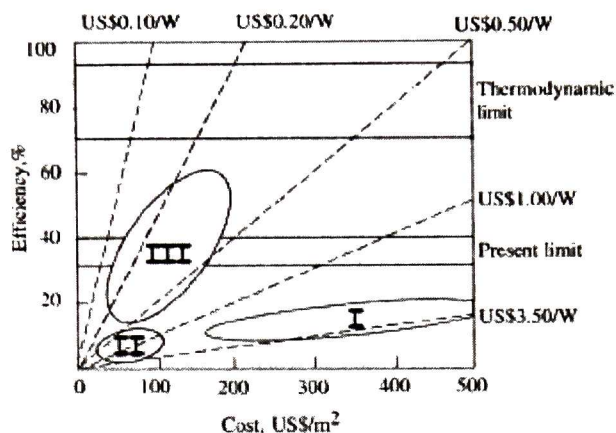


Figura 1.1. Eficiencia _ Costos de Manufactura de CS en año 2003 [7]

Los costos en la producción de las CS de 3^{era} generación disminuyeron a partir de estudios que demostraron que las celdas solares policristalinas de CdTe/CdS funcionaban igual o incluso mejor que las celdas monocristalinas de CdTe/CdS [6,7]. Esto permitió por ejemplo, sintetizar la capa ventana de CdS por técnicas más económicas como: la evaporación [8-10] y el depósito en baño químico (DBQ) [11-14]. Siendo esta última técnica la más ampliamente reportada en la literatura para la síntesis de la capa ventana de sulfuro de cadmio (CdS) de las celdas solares de 3era generación debido a su uniformidad, fácil deposición y la eliminación del uso de equipos de vacío, además de poder implementarla en substratos de grandes áreas a un bajo costo.

El CdTe y el Cu(Ga,In)(Se/S)₂(CIGS), que son los semiconductores más ampliamente usados como capa absorbente en CS de 3era generación pueden ser depositados por un número importante de técnicas, tales como: electrodeposición, evaporación (CVD), aspersión pirolítica (Spray Pyrolysis) y sublimación en espacio cercano (CSS). Obteniendo esta última los mejores resultados para aplicaciones

fotovoltaicas del CdTe en celdas solares policristalinas, sin embargo requiere de temperaturas relativamente altas ($\sim 600^{\circ}\text{C}$) y el uso de equipos de alto vacío, lo cual al implementarlo a escala industrial elevará los costos de producción de manera considerable.

A fin de contribuir en la eficiencia y viabilidad de las celdas solares de películas delgadas policristalinas buscamos en este trabajo de tesis doctoral estudiar semiconductores que no han sido usados como capas activas, como el sulfuro de plomo(PbS), el seleniuro de plomo(PbSe), el seleniuro de cadmio(CdSe) y explorar tecnologías alternativas para la síntesis del telururo de cadmio*(CdTe). Para esto proponemos sintetizar todas las capas activas por uno de los métodos más económicos y eficientes energéticamente (debido a sus bajas temperaturas $\sim 24^{\circ}\text{C}$), que participan en la deposición de películas delgadas semiconductoras, esto es la deposición por baño químico (DBQ), tradicionalmente utilizados para preparar películas delgadas de semiconductores calcogenuros [1-7ac], CdS, PbS en particular.

Otro aspecto importante de la industria fotovoltaica es el ecológico: los dispositivos para la producción de energía limpia necesitan de la correspondiente tecnología limpia. Es por esto que usamos procesos de DBQ libre de amoníaco y con formulaciones diluidas en cadmio, con el fin de eliminar y/o reducir los componentes tóxicos y cancerígenos en la producción de las capas activas de las CS. Hablando de nuevo sobre aspectos ecológicos de la tecnología aplicada, hay que mencionar que el uso en celdas solares de Cd que contienen compuestos son muy estables y tienen el punto de fusión muy por encima de 1000°C , razón por la cual no presentan ningún problema ambiental, que se demuestra por el crecimiento industrial en la producción de los módulos solares de CdS / CdTe. Lo mismo se refiere a materiales como el PbS (cuyo punto de fusión es 1067°C).

* el telururo de cadmio es uno de los semiconductores más usados en la literatura para aplicaciones fotovoltaicas, sin embargo se deposita tradicionalmente por técnicas que requieren del uso de equipos de alto vacío como en sublimación por espacio cercano. Lo novedoso de nuestra investigación radica en que buscamos depositar el CdTe por técnicas no convencionales como deposición por baño químico (en donde no existen reportes de su síntesis).

1.2 Objetivo General

Estudiar las películas delgadas de CdSe, Cd(OH)₂ y PbS para ser utilizadas como capas activas en hetero-unión con películas de CdS como capa ventana, depositadas todas por baño químico .

1.2.1 Objetivos Particulares

- Determinar las condiciones para obtener la mejor película delgada de CdS a ser empleada como capa ventana, en función de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, con formulas convencionales, libres de amoniaco y con formulaciones diluidas en cadmio.
- Estudiar las condiciones para la síntesis de películas delgadas de Cd(OH)₂ sintetizadas por baño químico
- Determinar las condiciones para obtener las mejores películas delgadas de CdSe y PbS a ser empleadas como capa absorbente, en función de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.
- Estudiar la viabilidad de implementar las hetero-uniones de CdSe/CdS y PbS/CdS depositadas todas por baño químico.

CAPITULO 2 ANTECEDENTES

2.1 Estructuras de las celdas solares

Una celda solar (CS) usualmente consiste de una unión semiconductor tipo p-n en la forma de homo-unión o hetero-unión. Para entender el proceso de conversión de radiación solar en energía eléctrica, presentamos un diagrama típico de una homo-unión en la fig. 2.1. Los conceptos desarrollados aquí pueden ser usados para entender la operación de las CS de hetero-unión, las cuales son el interés principal de este trabajo. La teoría de la unión p-n se encuentra bien desarrollada. Detalles de la teoría pueden encontrarse en varias referencias como [15-16]. Aquí, solo algunos de los conceptos más importantes serán presentados.

La figura 2.1 ilustra el diagrama de bandas de energía de un homo-unión fotovoltaica. Para este ejemplo, supongamos que la radiación solar incide sobre el semiconductor tipo n. En tal caso, el semiconductor tipo n será la capa ventana y semiconductor tipo p funcionara como capa absorbente. En esta figura, E_c representa la energía de borde de la banda de conducción, E_v representa la energía del borde de la banda de valencia, y E_g denota el ancho de banda de energía prohibida del semiconductor (E_g). Bajo iluminación solar, un material semiconductor absorbe la mayor parte de los fotones con energías mayores que ancho de banda de energía prohibido. Los fotones absorbidos excitan electrones de la banda de valencia a la de conducción. Esta excitación provoca huecos en la banda de valencia. Por lo tanto, este proceso crea pares electrón-hueco. Los pares electrón-hueco podría ser creados ya sea dentro o fuera de la región de agotamiento de la unión p-n tal como se muestra en la figura. 2.2.

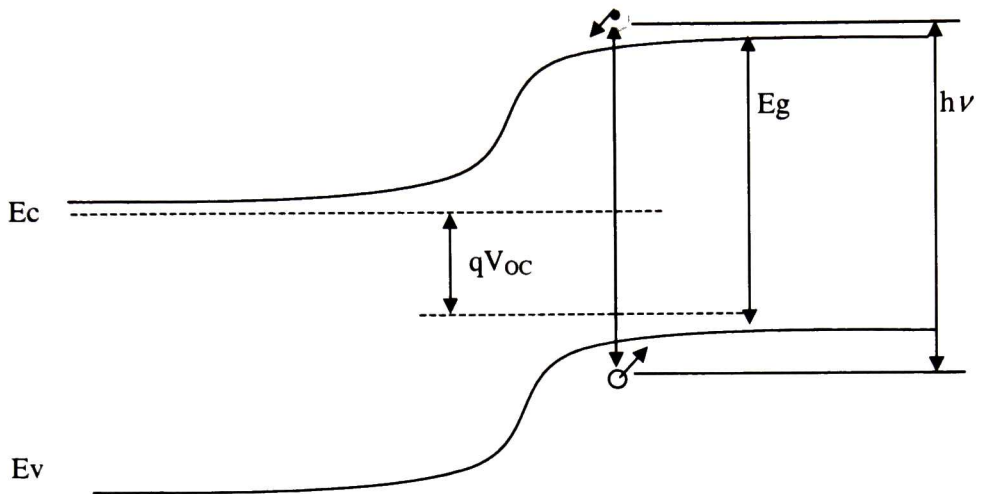


Figura 2.1. Diagrama de bandas de una celda solar de homo-unión bajo iluminación

Cuando los pares electrón-hueco son generados fuera de la región de agotamiento, algunos de estos portadores foto-generados se difundirá en la región de agotamiento. Los portadores generados dentro de la región de agotamiento más los portadores difundidos en la región de agotamiento serán entonces separados y arrastrados por el fuerte campo eléctrico de la región de agotamiento. Cuando esto sucede, los electrones son arrastrados hacia el lado izquierdo y los huecos hacia el lado derecho. Finalmente, para completar el proceso de producción de la energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico, los portadores de carga son recolectados mediante los contactos eléctricos hacia alguna batería o para su utilización directa como energía eléctrica.

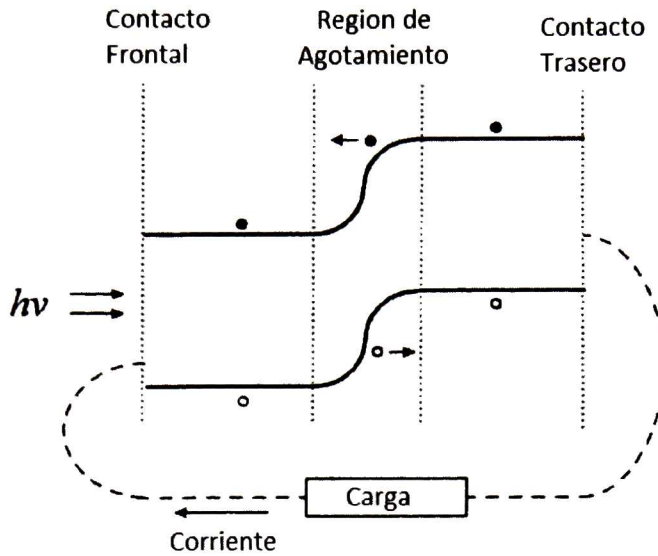


Figura 2.2. Diagrama de bandas que muestra la generación, separación y recolección de cargas en una celda solar de homo-unión bajo iluminación

Como es conocido, un semiconductor absorbe fotones con energías mayores que su ancho de banda prohibida. La capacidad de un material para absorber fotones a una determinada longitud de onda se describe por su coeficiente de absorción óptica, α . El recíproco de α es conocido como la longitud de absorción. Considerando que un flujo de fotones monocromáticos inciden sobre el semiconductor con una densidad de flujo $F(0)$, el flujo de fotones como una función de la profundidad (x) por debajo de la superficie del semiconductor es definido por medio de la Ley de Beer-Lambert como sigue,

$$F(x) = F(0)Exp(-\alpha x) \quad (2.1)$$

Donde $F(x)$ es el flujo de fotones a una profundidad x , con unidades de fotones sobre centímetro cuadrado por segundo. Fotones con energías pequeñas normalmente penetran profundo en el interior del material antes de que se produzca la absorción. Por lo tanto, longitudes de absorción grandes y coeficientes de absorción pequeños son observados para fotones con pequeñas energías. Por otra parte, los fotones con energías suficientemente mayores tienen más probabilidades

de ser absorbidos cerca de la superficie. Esto da lugar a pequeñas profundidades de absorción y por supuesto, grandes coeficientes de absorción. Si analizamos por ejemplo el CuInSe_2 que tiene un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} para fotones con energías superiores a la banda prohibida del CuInSe_2 ($\sim 1 \text{ eV}$), implicara una longitud de absorción de 1 micra o menos, lo cual demuestra que la absorción de fotones es extremadamente eficiente en el CuInSe_2 . Otra consideración importante es que la transición del coeficiente de absorción es abrupta en materiales de banda prohibida directa como el CuInSe_2 , GaAs, CdTe, CdS, CdSe, PbS, PbSe. Esto indica una alta eficiencia en la absorción de fotones con energías mayor que la banda prohibida. Lo contrario ocurre en materiales con banda prohibida indirecta, en donde la transición del coeficiente de absorción es gradual, como en el α -Si y α -SiH. Esto implica una absorción relativamente ineficiente incluso cuando las energías de fotones son mayores que el ancho de banda de energía prohibida. Sin embargo, *la magnitud del coeficiente de absorción es por lo general más grande para materiales con ancho de banda de energía prohibida directa*. Los otros semiconductores que proponemos utilizar como capa absorbente como el PbS y el CdSe también tienen altos valores de coeficientes de absorción, el sulfuro de plomo por ejemplo tiene valores de $\alpha = 4.29 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [44] y el CdSe $\alpha = 1.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [45].

Para entender el significado de un alto coeficiente de absorción, consideremos dos ejemplos contrarios, Si y CuInSe_2 . En el caso de CS de Si, debido al relativamente bajo coeficiente de absorción, la mayor parte de los fotones tendrán que penetrar profundamente dentro del semiconductor antes de que se podrían crear pares electrón-hueco. Por lo tanto, una gruesa capa de Si (decenas de micrómetros) que se necesita para absorber la mayor parte de los fotones en el espectro solar. En contraste, para un material con ancho de banda de energía directa Tal como el CuInSe_2 , la absorción de fotones es extremadamente eficiente, en donde únicamente aproximadamente 1 micra de material es necesaria para absorber muchos de los fotones del espectro solar. Por lo tanto, los semiconductores con alto

coeficientes de absorción, como el CuInSe_2 , son generalmente usados para la fabricación de celdas solares de bajo costo hechos de películas delgadas.

2.2 Circuito equivalente, características y parámetros de corriente vs voltaje.

El circuito equivalente de una CS de unión p-n ideal bajo iluminación es mostrado en la fig. 2.4(a). Esta consiste de un diodo de unión p-n ideal en paralelo con una corriente generada por una fuente de luz. La fotocorriente esta fluyendo en dirección opuesta a la corriente de saturación del diodo p-n. Como resultado, la corriente de salida (I) que podemos medir puede ser expresada como sigue:

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.2)$$

Donde I_L es la corriente fotogenerada, I_0 es la corriente de saturación inversa de la unión p-n, q es la magnitud de la carga del electrón, V es el voltaje a través de la carga, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Sin embargo, esto represente un caso ideal, donde se asume usa celda solar ideal.

En un modelo más práctico, varios cambios deben realizarse para incluir las características no ideales. El circuito equivalente modificado es mostrado en la fig. 2.4 (b). En tal circuito, varios elementos son diferentes del circuito ideal. En primer lugar, el diodo ideal es remplazado por un diodo no ideal. Esto conduce a la introducción de un factor de idealidad (n) en el término exponencial de la corriente del diodo bajo oscuridad. Normalmente hablando, este factor de idealidad se encuentra regido por el mecanismo de transporte de la corriente. En segundo lugar, una resistencia en paralelo (R_{SH}) es introducida a través de la CS para representar la pérdida de corriente a través de la unión debido a los defectos de la misma. Si la densidad de defectos en la unión es pequeña, R_{SH} suele ser grande. Por último, se

introduce una resistencia en serie (R_S) para representar la pérdida resistiva. Esta pérdida de resistencia es por lo general debido a la resistencia de la capa ventana, la resistencia interna de la capa absorbente y resistencias de los contactos frontales y trasero. Puesto que representa las pérdidas resistivas de "fuera" de la unión p-n, esta debería minimizarse al maximizar la potencia de la carga.

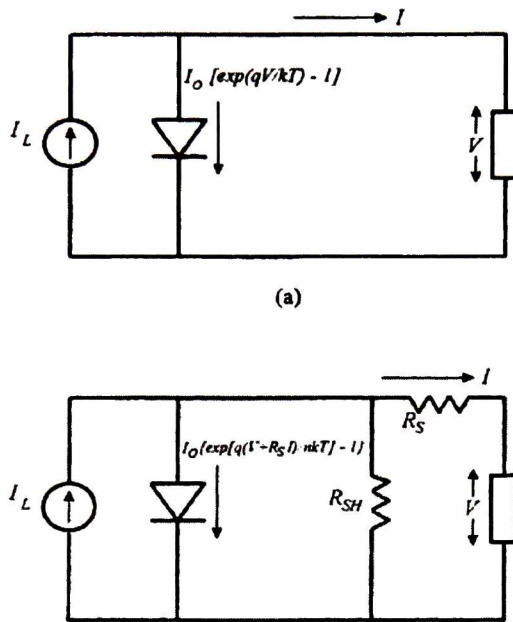


Figura 2.3. Circuito equivalente de: a) Una celda solar ideal bajo iluminación y b) una celda solar real bajo iluminación.

Como resultado de las modificaciones previamente mencionadas, la relación corriente-voltaje (I-V) se convierte en la siguiente expresión:

$$I = I_L - I_0 \left(e^{\frac{q(V + R_S I)}{nkT}} - 1 \right) - \frac{V + R_S I}{R_{SH}} \quad (2.3)$$

De la ec. 2.3 podemos derivar dos parámetros importantes. El primero es la corriente de corto circuito (I_{SC}), el cual representa la corriente a través de la celda en una condición de corto circuito ($V=0$). La expresión puede escribirse como

$$I_{SC} = I_L - I_0 \left(e^{\frac{qR_S I_{SC}}{nkT}} - 1 \right) - \frac{R_S I_{SC}}{R_{SH}} \quad (2.4)$$

En condiciones normales, donde R_S es pequeña, R_{SH} es grande, por lo tanto $I_L \gg I_0$, donde I_{SC} es muy cercana a I_L .

El segundo parámetro que podemos derivar es el voltaje de circuito abierto (V_{OC}). Este representa el voltaje a través de la celda cuando $I = 0$. Bajo estas condiciones la ecuación 2.3 puede escribirse como

$$V_{OC} \approx \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (2.5)$$

Cuando una resistencia de carga finita es conectada a la celda solar, la potencia suministrada a la carga es igual al producto de I por V . En la práctica, en una carga particular la resistencia se puede adaptar de tal manera que la salida de potencia es máxima. Si tal condición se cumple, la potencia máxima (P_M) se define como $P_M = I_M V_M$, donde I_M y V_M son los correspondientes corriente y la tensión de salida máxima. Este caso se ilustra en la figura. 2.5 como el rectángulo de potencia máxima. Además, el factor de llenado (FF) se puede definir como la siguiente,

$$FF = \frac{P_M}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{I_M V_M}{I_{SC} V_{OC}} \quad (2.6)$$

El factor de llenado se ve afectado por la resistencia en serie, la resistencia en paralelo y el mecanismo de transporte de corriente que determinan la forma de las características de sistema de iluminación I-V de una celda solar.

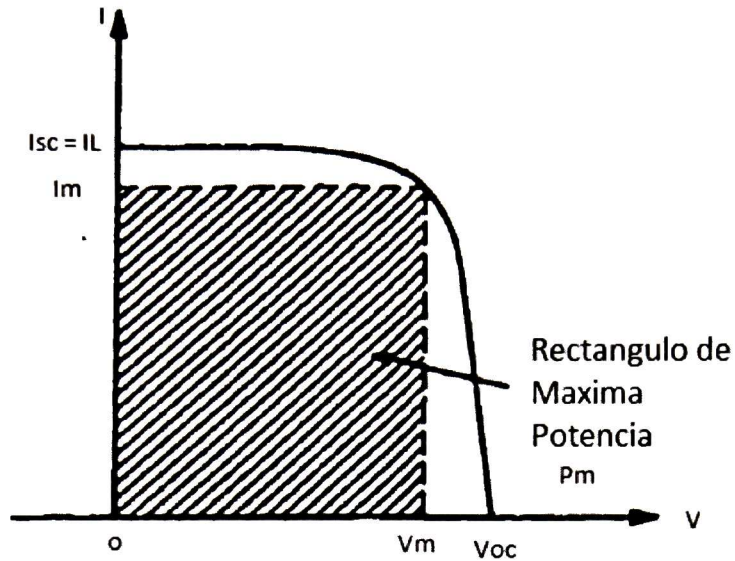


Figura 2.4. Curva característica de corriente vs voltaje de una celda solar bajo iluminación

Independientemente del mecanismo de transporte de la corriente, los efectos de la resistencia en serie y en paralelo se ilustran en las figuras. 2.6 (a) y (b), respectivamente [15,16]. Idealmente, la resistencia en serie debe estar cerca de cero. Valores grandes de resistencia en serie dará lugar a una disminución en I_{sc} , así como una disminución drástica en el FF. Por el contrario una resistencia en paralelo ideal debe ser tan grande como sea posible, una pequeña R_{SH} derivara en pequeños valores de V_{oc} y FF.

Por último, uno de los parámetros más importante para evaluar celdas solares es la eficiencia de conversión (η), la cual está definida como el ratio de la máxima potencia de salida entre la potencia de entrada. La expresión está dada por

$$\eta = \frac{P_M}{P_{IN}} = \frac{I_M V_M}{P_{IN}} = \frac{FF I_{SC} V_{OC}}{P_{IN}} \quad (2.7)$$

donde P_{in} es la potencia incidente de la radiación electromagnética que llega a la superficie de la celda solar. Por lo tanto, la eficiencia de conversión de una celda es proporcional a FF y el producto de I_{sc} y V_{oc} .

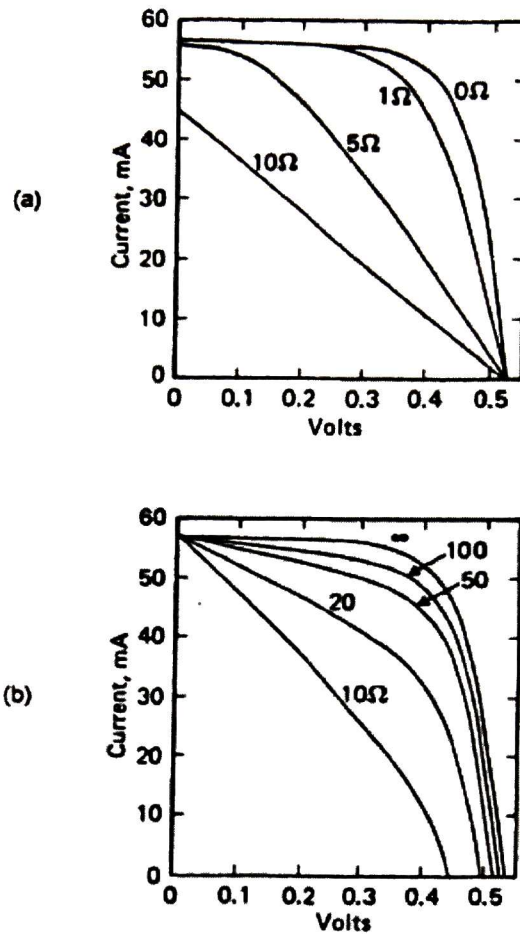


Figura 2.5. Efecto de la a) Resistencia en serie y b) Resistencia en paralelo en la curva característica de corriente vs voltaje de una celda solar

2.3 Celdas solares de hetero-unión

Una celda solar de hetero-unión consiste por lo general de dos semiconductores con diferentes anchos de banda de energía prohibida. El diagrama de bandas de energía de una celda solar de este tipo se muestra en la figura. 2,7 [15,19]. La capa ventana de tipo n tiene usualmente un E_g grande ($E_g > 2$ eV) y baja resistividad. Mientras que la capa tipo p, llamada absorbente tiene valores bajos de E_g con altos coeficientes de absorción.

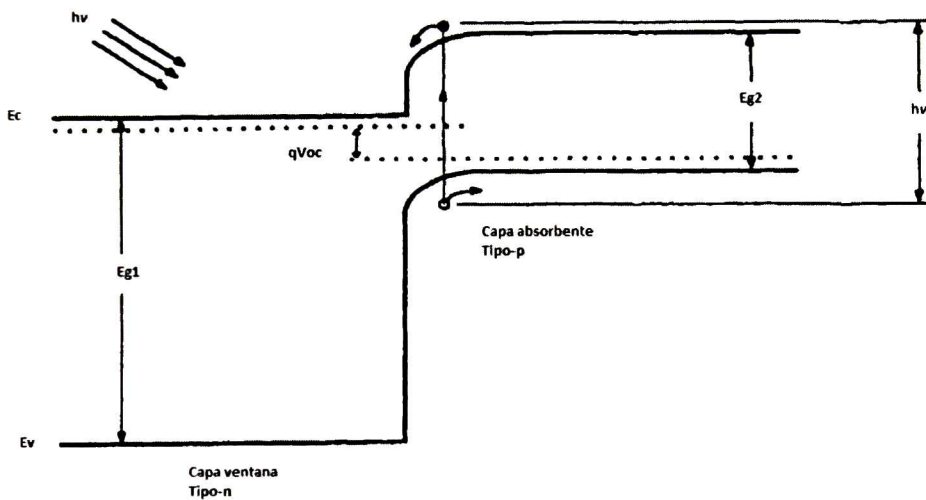


Figura 2.6. Diagrama de bandas de energía de una celda solar de hetero-unión bajo iluminación.

Los principios básicos de las celdas solares de hetero-unión son muy similares a las de homo-unión. Sin embargo, las celdas de hetero-unión tienen dos ventajas principales sobre las de homo-unión. En primer lugar, en una celda de homo-unión, los fotones con energías mayor que la banda prohibida del material serán absorbidos ya sea cerca de la superficie ó el interior de los semiconductores, dependiendo de la profundidad de penetración. Por lo tanto, una gran parte de los fotones podrían ser absorbidos muy cerca de la superficie de la Celda solar. Por lo tanto algunos de los pares electrón hueco creados cerca de la superficie de la celda podrían recombinarse antes de llegar a la región de agotamiento. Este fenómeno

conduce a una pérdida significativa en la respuesta espectral debido a la recombinación superficial. Por el contrario, debido a la gran banda prohibida de la capa de ventana en una celda de hetero-unión, los fotones con energías mas pequeñas que su E_g podrían penetrar efectivamente a través de la misma y absorberse en la capa tipo p creando la mayoría de los pares electrón hueco dentro de esta capa tipo p y solo una porción muy pequeña de pares electrón hueco son creados cerca de la superficie de la celda solar. Por lo tanto, la estructura de la hetero-unión podría reducir de manera efectiva el efecto de la recombinación superficial

En segundo lugar, para reducir la resistencia en serie a un mínimo, la resistencia interna de la capa ventana debe minimizarse. En una celda de homo-unión, esto se hace por lo general mediante la utilización de una capa altamente dopada por difusión. Si bien esto se consigue en el silicio, su dificultad para fabricar y controlar la calidad del proceso de difusión en semiconductores es sumamente costosa. Sin embargo al adoptar la estructura de hetero-unión, se puede depositar una capa ventana con una baja resistividad que podría ser depositada sobre la capa absorbente tipo p para formar celdas solares. Esto elimina la necesidad de los procesos de difusión de los semiconductores. Es una de las razones por la cual, la estructura de hetero-unión es usualmente preferida para el desarrollo de celdas solares de alta Eficiencia fotovoltaica hechas de película delgada.

2.4 Requerimientos de los materiales usados en celdas solares

Las características deseadas en los materiales a ser utilizados para fabricar dispositivos fotovoltaicos dependerán en gran medida de en qué etapa del dispositivo se utilizó dicho material, ya que por ejemplo, un contacto transparente debe tener propiedades muy diferentes a un material utilizado como capa absorbente. Por esta razón explicaremos las características principales de los diferentes componentes que estudiamos para posibles aplicaciones fotovoltaicas.

2.4.1 Contactos

Los contactos metálicos deben tener baja resistividad y ser capaces de formar buenos contactos óhmicos con las respectivas capas. Deben tener una alta estabilidad mecánica y una buena adhesión al sustrato. Se requieren de dos contactos metálicos, uno transparente (ubicado previo a la capa ventana) y uno trasero (colocado en seguida de la capa absorbente). El contacto superior transparente es generalmente un óxido metálico. Algunos ejemplos de estos son el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de zinc dopado con aluminio y el óxido de estaño dopado con Indio, mejor conocidos como AZO e ITO, respectivamente. Este contacto superior debe ser altamente transparente en un intervalo de longitudes de onda de luz visible, tener una alta conductividad y tener una buena adherencia al sustrato.

Debido a que los sistemas fotovoltaicos tienen un gran número de grados de libertad, en el presente trabajo de tesis se decidió delimitar una serie de parámetros con el fin de mejorar la calidad y reproducibilidad de las películas semiconductoras sintetizadas para así optimizar los recursos materiales y de equipo disponibles. Por esto se decidió utilizar el óxido de indio y estaño (ITO) comercial marca Sigma Aldrich con una resistencia de hoja de 25 ohm/cm . Esto debido a que en trabajos previos desarrollados en el Cinvestav Unidad Querétaro fue con este material que se lograron fabricar los dispositivos fotovoltaicos más eficientes de CdTe/CdS depositadas por técnicas convencionales [46]. Para depositar sobre el ITO la capa ventana de CdS el sustrato se lavo con jabón y se enjuago varias veces en agua destilada, luego fue limpiado en un baño ultrasónico por 15 minutos y secado con nitrógeno.

En el contacto inferior es donde más variaciones suelen haber en la literatura, ya que este puede realizarse a partir de una gran cantidad de conductores, aunque casi siempre consiste de contactos de oro y/o cobre depositados por sputtering, en nuestro caso fijamos el uso del grafito conductor como contacto

metálico trasero debido a que es económico, adherible y sobre todo proporciona un buen contacto óhmico [47]. Al fijar ambos contactos nos pudimos concentrar en el desarrollo y optimización de los parámetros para la síntesis de los semiconductores para fabricar las hetero-uniones.

2.4.2 Capa Ventana de sulfuro de cadmio

El material seleccionado como capa ventana debe tener un valor alto de ancho de banda de energía prohibida (E_g) con un mínimo de absorción y un máximo de transmitancia en el espectro solar. El E_g ideal de un material a ser usado como capa ventana debe ser mayor de 2.5 eV, tal que este puede transmitir una máxima cantidad de luz a la capa absorbente. Además debe ser un material con una conductividad tipo-n.

En nuestro trabajo de tesis implementamos el sulfuro de cadmio CdS como capa ventana, el cual es un semiconductor de color amarillo que existe en la naturaleza como dos minerales diferentes, Zinc-blenda (hexagonal) [2] y Wurtzita (cúbico) [3]. Tiene transiciones directas de la banda de valencia a la banda de conducción con un valor del ancho de banda de energía prohibida E_g de 2.44 eV [4]. Tiene punto de fusión de 1750 °C lo cual le da una gran estabilidad térmica. Cuando es depositado por baño químico tiene una conductividad tipo n, presenta valores variables de fotosensibilidad y resistividad que dependerán de las condiciones y formulaciones a las que fueron sintetizados. Además son películas homogéneas y con reflexiones especulares, por lo que han permitido situar al CdS como el material semiconductor más usado como capa ventana de las celdas solares policristalinas. De hecho es con el CdS con quien se han alcanzado las eficiencias record de 19.4 % para celdas solares policristalinas [20]. Para minimizar la absorción de luz del CdS y disminuir la resistencia eléctrica en serie, la capa debe hacerse tan delgada como sea posible. Y parte del trabajo de investigación es

analizar la viabilidad de usar el CdS como capa ventana con otras capas absorbentes como del PbS, PbSe y el CdSe depositadas por baño químico.

2.4.3 Capa Absorbente

Una gran variedad de materiales inorgánicos, orgánicos, cristalinos, policristalinos y amorfos han sido utilizados como capa absorbente [21]. Los cuales deben tener altos coeficientes de absorción y además anchos de banda de energía directa, esto con el fin de que la luz pueda ser absorbida eficientemente. El ancho de banda de energía prohibida E_g , de los materiales absorbentes determina el voltaje de salida de la celda. Altos valores de E_g resultan en altos voltajes de salida, pero con bajas corrientes de corto circuito y viceversa. Los materiales usados como capa absorbente deben tener altos tiempos de vida de cargas minoritarias para que estas pueden ser colectadas antes de que se recombinen. Además, deben tener buenas propiedades ópticas de modo que las pérdidas ópticas debido a la reflexión y dispersión se puedan reducir significativamente.

2.4.3.1 Capa Absorbente de PbS

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor de banda prohibida directa de 0.42 eV a 300 K y un coeficiente de absorción de $4.29 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [44], tiene un punto de fusión de 1067 ° C y se encuentra en la naturaleza con una estructura cristalina Galena (cubica) y tiene una gran cantidad de aplicaciones en detección infrarroja y térmica, siendo ampliamente utilizados en la detección de la llama, control de la combustión, la medición de temperatura sin contacto, control de gases y la humedad, espectrofotometría, formación de imágenes analítica y médica. Cuando es depositado por baño químico se ha reportado una conductividad tipo p y cuando es sintetizado a bajas temperaturas por baño químico las películas delgadas de PbS son homogéneas y con un acabado espejo, por lo que presentan propiedades ópticas de interés para aplicaciones fotovoltaicas.

2.4.3.2 Capa de CdSe

El seleniuro de cadmio (CdSe) es un semiconductor calcogenuro que pertenece al grupo II-VI. Tiene transiciones directas de la banda de valencia a la banda de conducción con un borde de absorción fundamental de 1.7 eV a 300 K. Tiene un punto de fusión de 1268 °C y un elevado coeficiente de absorción, mayor a 10^4cm^{-1} . Se encuentra presente en dos formas cristalinas: Wurtzita (cubica) y esfalerita (hexagonal) [5] en donde ambas fases pueden ser obtenidas a temperatura ambiente dependiendo de las condiciones de síntesis. El CdSe sintetizado por baño químico tiene una conductividad tipo n, sin embargo para nuestros fines buscamos cambiarla a tipo p mediante tratamientos térmicos especiales [55, 56], para lograr una heterounión con la capa ventana de CdS.

2.4.3.3 Capa de Cd(OH)₂

El hidróxido de cadmio (Cd(OH)₂) es un compuesto inorgánico blanquecino, el cual se descompone completamente 300 ° C en atmosfera oxidante formando el Oxido de cadmio. Tiene una estructura cristalina hexagonal y es capaz de reaccionar con ácidos minerales (HX) produciendo las sales de cadmio correspondientes (CdX₂), por ejemplo: cuando reacciona con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico, los productos son cloruro de cadmio, sulfato de cadmio y nitrato de cadmio, respectivamente. Esta propiedad queremos aprovechar para combinarlo con el H₂Te para producir el CdTe, sin embargo aun cuando obtener el precipitado es relativamente sencillo, no existen reportes de síntesis de películas delgadas de este material debido a que es difícil lograr la adherencia del mismo al substrato.

2.5 Depósito por Baño Químico

La deposición química estuvo mucho tiempo limitada a algunos cuantos semiconductores, sin embargo el rango de materiales sintetizados por deposición química fue gradualmente extendida, particularmente en la década de los 80s, cuando recibió un mayor ímpetu después de que las películas de CdS fueron químicamente depositadas en películas de CdTe (y después, en CuInSe₂), donde las celdas dieron un efecto fotovoltaico comparado con las películas de CdS evaporadas. La primera referencia de deposición química de CdS usado en celdas fotovoltaicas de películas delgadas aparece en [22]. Después Birkmire demostró que el CdS depositado químicamente era tan bueno como el evaporado para la heteroestructura en las celdas de películas delgadas basadas en CuInSe₂, dando una eficiencia de 10.6 % [23]. En 1992, Chu usó CdS químicamente depositado para hacer una celda solar CdTe/CdS con una eficiencia superior a 14.5 % [24].

La deposición química se refiere a la síntesis de películas delgadas en un substrato sólido por reacciones que ocurren en una solución (casi siempre acuosa). Esta técnica es la más ampliamente usada para el depósito de CdS, CdSe, PbS, PbSe entre otros, con aplicaciones en celdas solares debido a su uniformidad, fácil deposición y la eliminación del uso de equipos de vacío, además de poder implementarla en substratos de grandes áreas a un bajo costo. Sin embargo, presenta la desventaja de que el grado de pureza de las películas sintetizadas puede ser bajo en comparación con otras técnicas, además la técnica tiene una baja recuperación de material [24]. Aunadas estas desventajas a la gran cantidad de desperdicios tóxicos (amoníaco y precipitados de CdS) causan tanto que los costos aumenten como los problemas de contaminación con el medio ambiente cuando se desea llevar esta técnica a escala industrial.

Para el crecimiento de películas delgadas por la técnica de depósito por baño químico, se utiliza un reactor que contenga los componentes principales en solución acuosa para llevar a cabo la síntesis del semiconductor sobre el substrato, el cual es

inmerso en la solución. En general los elementos necesarios son: una sal inorgánica que aporte los iones de cadmio (ó Pb según sea el material a depositar), una fuente que proporcione los iones sulfuro, un agente acomplejante y una fuente de iones hidróxido. Dado que uno de los iones debe generarse de forma suficientemente lenta, para prevenir una precipitación inmediata del semiconductor en bulto en la solución es necesario el agente acomplejante [25], el cual atrapa al catión y lo libera lo suficientemente despacio para permitir que el semiconductor se vaya formando gradualmente en el sustrato o difundirse y adherirse a la película formada sobre el sustrato.

En el proceso de crecimiento por deposición química se involucran las siguientes 4 etapas: Incubación, Nucleación, Crecimiento y la etapa Final [26].

En la etapa de Incubación, se ponen en contacto los reactivos que conforman la solución de depósito y llegan a un equilibrio químico, esto implica que aquí la sal metálica se disocia liberando los cationes para que sean atrapados por el agente acomplejante. En esta misma etapa la fuente de iones azufre (ó Se según sea el caso) comienza a liberarlos.

En la etapa de nucleación, el sustrato (y generalmente las paredes del vaso de precipitado) es cubierto por núcleos de precipitado que son hidróxidos de metálicos que se incorporan en la superficie del sustrato de vidrio, después estos mismos hidróxidos sufren una reacción de sustitución, es decir el $(OH)^-$ es desplazado por el anión, por lo que se forma la primera capa del semiconductor que será la base del mismo sobre el sustrato.

En la etapa de Crecimiento, es cuando se da el mayor aumento del espesor de la película debido al depósito gradual de los iones metálicos y no metálicos sobre la capa primaria del semiconductor formada en la etapa previa.

En la etapa Final, el aumento en el espesor de la película será más lento hasta que se detenga por completo debido al agotamiento de los iones en el baño químico, formándose un polvo fino que se deposita sobre la película recién creada.

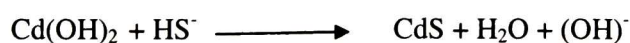
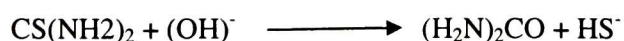
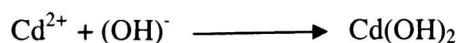
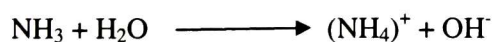
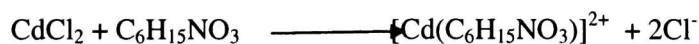
2.5.1 Reacciones químicas para la síntesis de los semiconductores PbS, CdSe, CdS y Cd(OH)₂

Como mencionamos en la sección anterior la deposición por baño químico es una reacción de precipitación controlada, por lo tanto las reacciones para producir las películas semiconductoras son las siguientes.

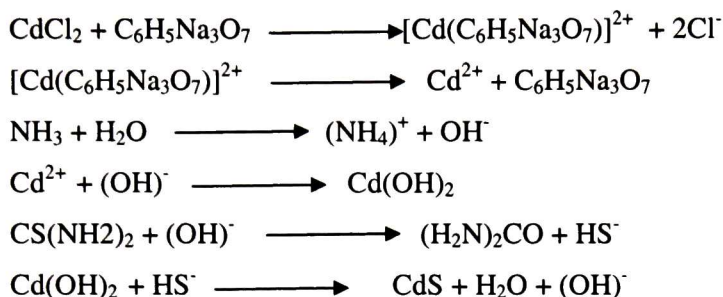
2.5.1.1 Síntesis del CdS

Para la producción de la capa ventana de CdS se implementaron tres formulaciones y estas son las reacciones químicas de síntesis propuestas para el depósito de cada una de ellas.

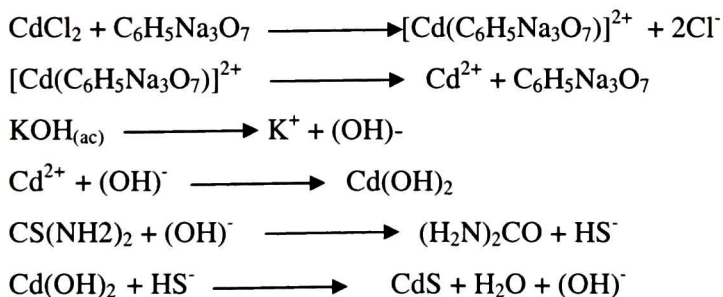
a) Series T: se utiliza como fuente de iones de cadmio el cloruro de cadmio (CdCl₂), el acomplejante del cadmio fue la Trietanolamina (C₆H₁₅NO₃), la fuente de iones OH fue el amoníaco (NH₃) y la fuente de iones sulfuro la tiourea (CS(NH₂)₂), por lo tanto las reacciones químicas para la síntesis de esta serie son las siguientes:



b) Series X: se utiliza como fuente de iones de cadmio el cloruro de cadmio (CdCl_2), el acomplexante del cadmio fue el citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), la fuente de iones OH^- fue el hidróxido de amonio (NH_4OH) y la fuente de iones sulfuro la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), la reacción de precipitación es la siguiente



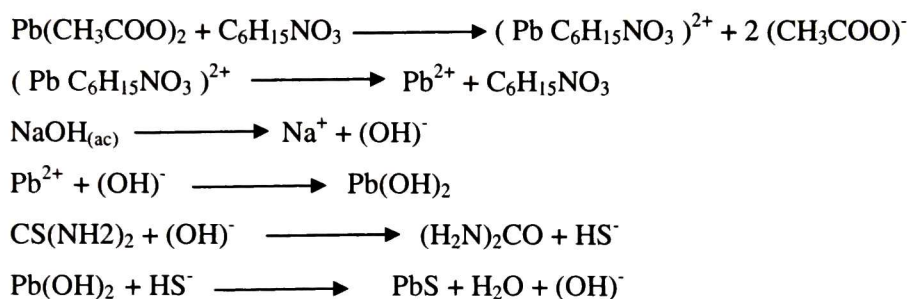
c) Series Y: se utiliza como fuente de iones de cadmio el cloruro de cadmio (CdCl_2), el acomplexante del cadmio fue el citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$), la fuente de iones OH^- fue el hidróxido de potasio (KOH) y la fuente de iones sulfuro la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), la reacción de precipitación es la siguiente



2.5.1.2 Síntesis del PbS

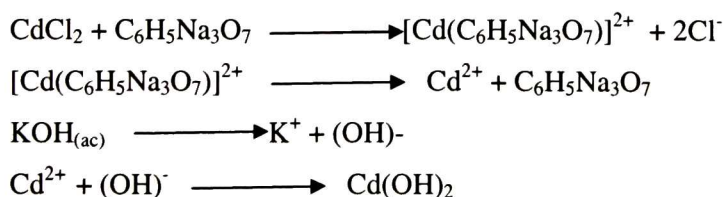
Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del sulfuro de plomo (PbS), fueron: el acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) como fuente de iones de plomo, la trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) como acomplexante

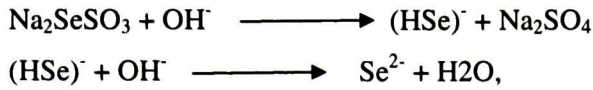
del plomo, el hidróxido de sodio (NaOH) se utilizó para la hidrólisis de la tiourea como fuente de iones sulfuro. En estas películas la secuencia de mezclado de los reactivos fueron los siguientes: en un vaso de precipitado agregamos la trietanolamina al acetato de plomo obteniendo una solución blanquecina y en otro mezclamos el NaOH a la tiourea (CS(NH₂)₂) y finalmente juntamos ambas soluciones para obtener una solución incolora, la cual al cabo de unos minutos se tornaba en una solución de color gris. Las reacciones de los diferentes compuestos son las siguientes para obtener el PbS



2.5.1.3 Síntesis del CdSe

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del seleniuro de cadmio (CdSe), fueron: el cloruro de cadmio (CdCl₂) como fuente de iones de cadmio, el citrato de sodio (C₆H₅Na₃O₇) como acomplexante del cadmio, el hidróxido de potasio (KOH) como fuente de iones OH y el selenosulfito de sodio (Na₂SeSO₃) como fuente de iones seleniuro. Las reacciones químicas para la síntesis de este semiconductor son las siguientes:

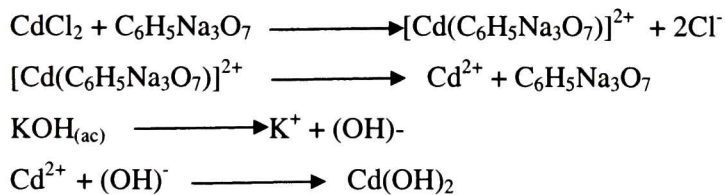




2.5.1.4 Síntesis del Cd(OH)₂

Una de las razones por las cuales nos interesa sintetizar el hidróxido de cadmio (Cd(OH)₂) como precursor de la capa de CdTe es porque en el grupo de trabajo se desarrolló una técnica química para sintetizar CdTe a partir de una capa de hidróxido de cadmio, sin embargo las películas de Cd(OH)₂ que sintetizaban usaban reactivos de difícil manejo como el peróxido de hidrogeno y tenían impurezas, lo cual limitaba seriamente el implementarlas como capas absorbentes.

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del hidróxido de cadmio, fueron: el cloruro de cadmio (CdCl₂) como fuente de iones de cadmio, el citrato de sodio como acomplejante del cadmio, el (KOH) como fuente de iones OH. En estas películas la solución inicialmente incolora se torna de color blanquecino. Las reacciones para la síntesis del hidróxido de cadmio son las siguientes



2.5.2 Parámetros que Influyen en la síntesis del semiconductores por baño químico.

Existen muchos parámetros en el proceso de crecimiento de las películas delgadas de semiconductores por deposición química, como el tipo de anión que

forma la sal con el elemento metálico, el pH de la solución, el agente acomplejante, la temperatura del baño y la concentración de los componentes de la reacción.

El efecto de la concentración de los reactivos puede dividirse en dos influencias. La primera es muy obvia: bajas concentraciones resultan en una velocidad de reacción lenta. Aunque esto no necesariamente implica que las películas sean delgadas (de hecho por lo regular son películas gruesas). Esto se debe a que si la velocidad de reacción es rápida, el CdS se precipitara en la solución muy rápido sin darle tiempo de adherirse al sustrato. Un segundo efecto de las concentraciones es la razón entre las concentraciones del ion metálico y del agente acomplejante. Lo cual determina la concentración de iones metálicos libres en la solución.

El pH de la solución influye en un número de factores, como en la formación del ion no-metálico, ya que junto con la temperatura realizan la hidrólisis del la tiourea para la liberación del no metal en solución. También la probabilidad de la presencia de una fase sólida del hidróxido de metálicos y su concentración en la solución se incrementan al aumentar el pH. Sin embargo se ha encontrado que para pH mayores a 10, la calidad de la película se ve disminuida como una consecuencia de la formación de los precipitados [27].

La temperatura, aumenta la disociación de los compuestos en la solución, ya que la descomposición de la tiourea es más rápida, y la constante de estabilidad los acomplejantes son comúnmente pequeñas a altas temperaturas, por lo que la concentración del ion metálicos aumenta significativamente, así mismo el incremento de la temperatura proporciona un aumento de energía cinética a los iones metálicos y no-metálicos, por lo que la velocidad de depósito sobre el sustrato aumenta. En trabajos anteriores se descubrió que la temperatura disminuye el tiempo de inducción [27].

2.6 Revisión Bibliográfica

Los semiconductores del grupo II-VI CdTe, HgI₂, CdS, CdSe etc son materiales que son importantes para posibles investigaciones en dispositivos fotovoltaicos, esto debido sus propiedades como ancho de banda de energía directo, altos coeficientes de absorción, etc. Mucha de la investigación que se ha hecho en los últimos años refleja los progresos realizados en este campo. En esta sección, haremos una breve revisión de la literatura sobre los diferentes materiales que investigamos para ser utilizados como materiales fotovoltaicos.

El CdS es uno de los semiconductores más estudiados en la literatura debido a que exhibe excelentes propiedades ópticas, eléctricas y químicas, lo que han permitido situar al CdS como el material semiconductor más usado como capa ventana de las celdas solares de películas delgadas. Se utiliza además en amplificadores de luz, detectores de radiación, transistor de película delgada y diodos [1], transductores piezoeléctricos, láser, debido a que tiene una banda de absorción directa, altos coeficientes de absorción, alta fotosensibilidad y estabilidad. Aun cuando puede ser depositado por un número importante de técnicas, tales como: electrodeposición, evaporación (CVD), aspersion pirolítica (Spray Pyrolysis) y sublimación en espacio cercano (CSS). La deposición por baño químico ha ido ganando terreno en años recientes debido a que utiliza temperaturas muy bajas de síntesis (comparadas con los 600 °C de CSS por ejemplo), además no requiere de equipos de alto vacío y se puede escalar a sustratos de grandes áreas sin mayores problemas. Esta técnica se ha utilizado en la deposición de películas delgadas semiconductoras de CdS desde los años 1960 [1,2] y en la actualidad se utiliza para la producción de la ventana para celdas solares fotovoltaicas y hay que enfatizar que es con el CdS que se han logrado las más altas eficiencias en celdas

solares de películas delgadas en heterounión tanto con el CdTe como con el Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) [3,4]. En este trabajo de tesis decidimos utilizar el CdS depositado por baño químico como capa ventana debido a que en trabajos previos desarrollados en el Cinvestav Unidad Querétaro fue con este material que se lograron fabricar los dispositivos fotovoltaicos más eficientes de CdTe/CdS depositadas por técnicas convencionales [46].

Respecto al seleniuro de cadmio (CdSe) cabe mencionar ha tenido mucho interés en desarrollarlo como una celdas foto-electroquímicas [28]. Pero la eficiencia obtenido fue sólo el 6% [29]. E.Benamar [30] empleo la electrodeposición catódica para sintetizar películas policristalinas de CdSe sobre sustratos de ITO / Vidrio. El proceso se logra mediante la reducción de iones Cd y Se en el cátodo para depositar la película sobre el sustrato mediante una reducción potencioestática del CdSe de una solución acuosa ácida. Ellos obtuvieron valores de Voc de 0.7 V y Isc de 1.7 mA. Con un FF de 0.49 % y una eficiencia de 1%. Ellos atribuyeron los resultados a las propiedades cinéticas de la interface.

Otro grupo encabezado por Chouhaid Nasr [31] y otros en el laboratorio de radiación de la Universidad de Notre Dame realizó estudios comparativos sobre el comportamiento fotoelectroquímico de películas nanocristalinas de CdSe sobre SnO₂/ y OTE/SnO₂. Ellos analizaron mediciones tanto eléctricas y ópticas para concluir que el acoplamiento del OTE/SnO₂/CdSe tuvo un mejor rendimiento en comparación con SnO₂/CdSe en términos de eficiencia de conversión y estabilidad. Las celdas fotoelectroquímicas mostraron valores de Voc y Jsc e 0.550 V y 27 μAcm^{-2} , respectivamente, con un FF de 0.47 y eficiencias de 2.25 % para una potencia incidente de 0.3 mWcm^{-2} .

Meera Ramarahiani [32] estudiaron las características del dopamiento con Zinc a películas policristalinas de CdSe, las cuales se depositaron primero sobre sustratos de titanio mediante electrodeposición. Enseguida estas películas fueron recocidas a 400 ° C durante 2,5 horas. Y los Iones Zn fueron incorporados al CdSe

mediante la inmersión de la película en una solución acuosa de $ZnSO_4$, seguido de un calentamiento en aire a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por media hora. Ellos llegaron a la conclusión de que la incorporación de los iones de Zn en la superficie produce estados favorables en la banda prohibida que mejora la transferencia de carga cinética en la interfaz reduciendo de este modo el proceso de recombinación. Al calentar estas películas, el Zn se difunde a través de las fronteras de grano y reduce los centros de recombinación de los portadores mayoritarios. Se obtuvieron valores máximos de I_{sc} y V_{oc} de $20.8\text{ }\mu\text{A}$ y 53.5 mV con un FF de 0.45, aumentando significativamente los valores que habían reportado para las películas de CdSe sin dopar.

C.Sene [33] estudiaron los efectos del ácido silicotúngstico en películas CdSe depositadas sobre sustratos de polímero. Emplearon CBD para depositar películas sobre diversos sustratos como el cristal, el oro, ITO y un material polímero orgánico (PMET (poli (3 -metiltiofeno))). Este polímero era tipo p o un conductor cuasi metálico. El CdSe depositado por baño químico sobre el PMeT formo una unión p-n. La electro-polimerización del CdSe formo una unión tipo Schottky. La unión p-n obtenida tiene una eficiencia de 0.03 % mientras que la unión tipo Schottky tuvo una eficiencia de 1.3 %. La presencia del ácido silicotúngstico en el baño químico aumenta la eficiencia de conversión de la unión tipo Schottky, aumentando la eficiencia hasta 2,7%.

Respecto al sulfuro de plomo, el primero que lo utilizo para aplicaciones fotovoltaicas fue Davis[37] quien reporto el crecimiento epitaxial de la hetero-unión del PbS sobre Ge tipo n, tipo p e intrínseco, mediante roció pirolítico y baño químico. En este estudio no encontraron evidencia de fotoconductividad de las películas de PbS.

Watanabe [38] deposito epitaxialmente películas de PbS tipo-p sobre un monocristal de alta pureza de CdS. Se obtuvieron valores máximos de V_{oc} y J_{sc} de 400 mV y 0.04 mA/cm^2 respectivamente para la hetero-unión de CdS-PbS. Las brechas de energía que reportan son de 2.4 eV para el CdS y 0.37 eV para el PbS.

Agnihotri[39] reportó la hetero-unión de CdS_{1-x}Zn_xS/PbS sintetizada por rocío pirolítico sobre sustratos de ITO[39]. Se depositaron películas delgadas de PbS de 500 nm de espesor y se evaporaron electrodos de Au como contactos. Se encontró que los valores de Voc y Jsc cambian de 400 mV y 0.03 mA/cm² en CdS/PbS a 500 mV y 0.5 mA/cm² en CdS_{1-x}Zn_xS/PbS, bajo iluminación de 1000 W/m².

Elabd [40] reportó una hetero-unión PbS sintetizado por deposición química sobre sustratos de Si(100) y Si(111). El espesor promedio de la película de PbS fue de 400 nm. Ellos proponen un modelo de la interface de la hetero-unión de Si/PbS donde sugieren para el Si una densidad de carga superficial de $9.6 \times 10^{-5} \text{ C cm}^{-2}$ para Si(100)/PbS y de $-4.54 \times 10^{-5} \text{ C cm}^{-2}$ para Si(111)/PbS y la presencia de oxígeno en la interface.

Steckl[41] sintetizó PbS de 500-1000 nm de espesor sobre monocristales de Si(111) por crecimiento epitaxial. En donde reportaron un valor de Voc para hetero-unión de Si/PbS de 8 mV y una corriente de corto circuito de Isc de 0.2 nA[42].

Ortuño Lopez realizó un estudio opto-eléctrico de películas de CdS y PbS [43]. En este estudio se realizaron mediciones de impedancia espectroscópica para obtener información de las características eléctricas de los materiales policristalinos. Se observaron dos diferentes mecanismos de transporte en ambos materiales, uno asociado al grano y otro a la frontera de grano. La constante dieléctrica para el grano de esta película fue 5.8; el valor de la constante dieléctrica de la frontera de grano fue mayor al del grano por dos órdenes de magnitud. Para la película de la constante dieléctrica de este material fue de 130.3.

Nuestros experimentos son esencialmente diferentes de los descritos anteriormente en el sentido de que la película policristalina PbS, así como la capa de CdS se obtuvieron por el método de CDB que permite la reducción del costo de

producción y el consumo de energía, y da una posibilidad para aumentar área de los sustratos sin necesidad de aumento esencial de costo.

Hablando de nuevo sobre aspectos ecológicos de la tecnología utilizada, hay que mencionar que el uso de células solares de Cd que contiene compuestos que son muy estables y tienen un punto de fusión muy por encima de 1000 ° C no presenta ningún problema ambiental, que se demuestra por el crecimiento industrial producción de módulos solares CdS / CdTe. Lo mismo se refiere a materiales como PbS (su punto de fusión es de 1067 ° C).

CAPITULO 3 SINTESIS DE PELICULAS DELGADAS, ESTRUCTURA DE LAS CELDAS SOLARES IMPLEMENTADAS Y TECNICAS DE CARACTERIZACION.

3.1 Formulaciones para la síntesis de las películas delgadas

Para producir las películas delgadas adicionábamos los reactivos que habíamos seleccionado a un reactor, esto con la finalidad de producir la solución de crecimiento del semiconductor correspondiente. Luego se colocaron hasta 8 sustratos sostenidos por las paredes internas del reactor y/o por el dispositivo que se creó en la Unidad para realizar hasta 10 películas en un solo baño. Por último se sumergió el vaso en un termo-baño de agua marca Lauda Brinkman, ecoline REZZO, que fue programado a diferentes temperaturas para las diferentes películas. Los sustratos fueron retirados del reactor al transcurrir los tiempos de depósito fijados en base a estudios previos. Finalmente se eliminó el material excedente de las películas delgadas enjuagando y frotando la muestra con ayuda de un algodón

húmedo con agua desionizada. En seguida, se describen las formulaciones más exitosas que se diseñaron para nuestros objetivos.

3.1.1 Limpieza de sustratos

Para optimizar la síntesis de cada uno de los semiconductores que depositamos, utilizamos sustratos de vidrio marca Corning de dimensiones $25 \times 75 \times 1$ mm, en donde identificamos una capa de óxido de estaño que se encuentra solo por una cara del sustrato. Para ello hicimos incidir una lámpara ultravioleta a un ángulo de incidencia aproximado de 45° y se observa una fluorescencia en el lado del sustrato que contiene el óxido. Se ha demostrado, en estudios previos, que las películas depositadas por baño químico tienen una mejor adherencia y homogeneidad al ser depositadas sobre la cara con el óxido. Usamos también vasos de precipitado de vidrio marca Pyrex de 100 ml como reactores. Tanto el reactor como los sustratos fueron lavados previamente con jabón y agua, y se enjuagaron con agua desionizada, con la finalidad de arrastrar los iones que pudieran quedar como residuo del agua durante los lavados.

3.1.2 Películas delgadas de CdS

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento de la capa ventana de CdS fueron preparados con agua desionizada y adicionados en el reactor en sus respectivas proporciones y en el siguiente orden: la fuente de iones de cadmio (CdCl_2), el complejante del cadmio (Citrato de sodio ó Trietanolamina), la fuente de iones OH (NH_4OH ó KOH), la fuente de iones sulfuro ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y H_2O desionizada hasta completar un volumen de 100 ml de solución de crecimiento en el reactor, el cual era inmerso en el termo-baño a una temperatura de 70°C . Conforme el tiempo de deposición transcurre la solución inicialmente incolora se torna de color amarillo. Las películas delgadas de CdS obtenidas fueron

homogéneas, de un color amarillo oscuro y con una buena adhesión al sustrato. Luego de que retiráramos las películas del reactor estas eran lavadas con agua desionizada y algodón para limpiar la superficie de las mismas de residuos del baño y finalmente eran secadas con nitrógeno.

En el desarrollo de la capa ventana, optimizamos tres formulaciones para producir sulfuro de cadmio, la primera de ella la llamaremos Serie T, la cual corresponde a una formulación clásica en donde se optimizo la concentración de trietanolamina hasta obtener películas homogéneas y de buena adherencia al sustrato. Utilizamos además amoniaco como una doble función de acomplejante y fuente de iones OH, necesarios para la hidrolisis de la tiourea. Estas películas presentaron fotosensibilidades muy bajas y muy parecidas por lo que optimizamos los parámetros ópticos y estructurales. Las cantidades y los reactivos utilizados en el crecimiento de la Serie T son los siguientes:

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	$CdCl_2$	15 ml al 0.1 M
Trietanolamina	$C_6H_{15}NO_3$	10 ml al Y M
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	5 ml al X M
Tiourea	$CS(NH_2)_2$	10 ml al 0.5 M

Tabla 3. 1. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Serie T

Como ya se mencionó la concentración molar de la trietanolamina fue la primera en ser optimizada para obtener películas homogéneas y reproducibles. La concentración de este reactivo en las series TY_1 a TY_6 se muestra en la tabla 3.2

Series T	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
Molaridad de $C_6H_{15}NO_3$	3.5	3	2.5	2	1.5	1

Tabla 3. 2. Concentración Molar de Trietanolamina de Series T

Enseguida seleccionamos la serie TY₄ y teniendo esta como base modificamos la concentración de hidróxido de cadmio, con el fin de aumentar el espesor de las películas y de mejorar sus propiedades eléctricas, la concentración de este reactivo en las series TY₄X₁ a TY₄X₄ se muestra en la tabla 3.3

Series TY ₄	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
Molaridad de NH₄OH	1	1.5	1.8	2

Tabla 3. 3. Concentración Molar de NH₄OH de Series TY₄

Para concentraciones de amoniaco mayores a 2 M, las películas delgadas se depositaban con una capa blanquecina inhomogénea por lo que no exploramos concentraciones mayores.

La segunda formulación que optimizamos fue en la cual sustituimos el uso de la trietanolamina la cual puede ser tóxica por un acomplejante más económico y de más fácil manejo citrato de sodio. En estudios previos desarrollados en la unidad se demostró que la implementación de este acomplejante no disminuye la calidad en las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas de CdS.

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	CdCl ₂	25 ml al 0.1 M
Citrato de Sodio	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	20 ml al 1M
Hidróxido de Amonio	NH ₄ OH	15 ml al <i>X M</i>
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	10 ml al 1 M

Tabla 3. 4. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Serie X

En esta formulación observamos que el efecto de modificar la razón de cloruro de cadmio / citrato de sodio modifica la velocidad de reacción y por ende la cinética de crecimiento de la película. Sin embargo los mayores efectos en las propiedades eléctricas de estas películas los observamos al modificar la

concentración de hidróxido de amonio. La variación en la concentración de este reactivo se muestra en la siguiente tabla. La concentración de este reactivo en las series X_1 a X_8 se muestra en la Tabla 3.2.

Series X	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Molaridad de NH_4OH	4	3.5	3.25	2.5	2.25	2	1.5	1

Tabla 3. 5. Concentración Molar de NH_4OH de Series X

La última serie de CdS que optimizamos fue la serie Y, estas series están basadas en formulaciones desarrolladas previamente en la Unidad. En estas se eliminó el amoniaco de la solución de crecimiento, sustituyéndolo con un agente acomplejante y el hidróxido de potasio como fuente de iones hidróxido. Sin embargo aun en estas formulaciones se precipitaban una gran cantidad de desperdicios sólidos en el reactor. Es por esto que se planteo el producir películas delgadas de buena calidad con soluciones de crecimiento diluidas con respecto a las que se habían implementado previamente, logrando reducir significativamente la concentración de los componentes sin disminuir la calidad de las películas depositadas. En estas series se obtuvieron películas delgadas de buena calidad de color naranja y a medida que se disminuye la concentración de tiourea tomaban una tonalidad amarillenta, además resultaron muy homogéneas y con reflexión especular. También se observó que las películas delgadas se depositaban en un solo lado del sustrato, lo cual podría asociarse a una capa de óxido de estaño depositada en un lado del sustrato durante su proceso de manufactura [51], la cual favorece la nucleación de la película de sulfuro de cadmio en ese lado del sustrato.

Algo que representa una ventaja para un posible implementación en grandes áreas, es que durante el crecimiento de las películas no hubo deposición de CdS en las paredes del vaso reactor, lo cual facilita la limpieza del mismo y permite una recuperación del Cd excedente para su posible reutilización en subsecuentes procesos de depósito y además estamos eliminando el uso de ácidos para limpiar el reactor. Lo cual en caso de llevarse a una escala mayor, disminuiría los costos y el

impacto ecológico significativamente. Las cantidades y los reactivos utilizados en el crecimiento de la Serie Y son los siguientes:

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	CdCl_2	20 ml al 0.05 M
Citrato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	20 ml al 0.5M
Hidróxido de Potasio	KOH	5 ml al 0.5 M
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10 ml al $X M$

Tabla 3. 6. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS series Y

Una vez que se optimizó la concentración de hidróxido de potasio variamos la concentración de tiourea para aumentar el espesor de las películas, de acuerdo a las siguientes tabla.

Series Y	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
Molaridad de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0.015	0.025	0.05	0.125	0.25	0.5

Tabla 3. 7. Concentración Molar de Tiourea de Series Z

3.1.3 Películas delgadas de PbS

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del sulfuro de plomo (PbS), fueron: el acetato de plomo como fuente de iones de plomo, la trietanolamina como complejante del plomo, el hidróxido de sodio (NaOH) utilizado para la hidrólisis de la tiourea como fuente de iones sulfuro. En estas películas la secuencia de mezclado de los reactivos fueron los siguientes: en un vaso de precipitado agregamos la trietanolamina al acetato de plomo obteniendo una solución blanquecina y en otro mezclamos el NaOH a la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y finalmente juntamos ambas soluciones para obtener una solución incolora, la cual al cabo de unos minutos se tornaba en una solución de color gris.

Las películas depositadas sobre los sustratos tenían buena adherencia, muy homogéneas, de un color gris y con un acabado espejo.

Dado que la aplicación de este semiconductor es para capa absorbente, buscamos que sea lo más gruesa posible y que sea altamente fotosensible, por esta razón implementamos varias formulaciones para aumentar su fotosensibilidad sin embargo no logramos modificarla de manera significativa. Lo que descubrimos es que el cambio en la fotosensibilidad de estas películas de PbS es sustancial cuando disminuimos la temperatura de depósito de los baños químicos. Por esta razón implementamos tiempos de depósito de varios días a 25 °C. Esta fue la mejor formulación para la síntesis de PbS que logramos implementar:

Nombre	Fórmula	Cantidad
Acetato de plomo	$Pb(CH_3COO)_2$	2.5 ml 0.5 M
Trietanolamina	$C_6H_{15}NO_3$	2.5 ml al 2 M
Hidróxido de Sodio	NaOH	2 ml al 1 M
Selenosulfito de Sodio	$NaSeSO_3$	3 ml al 1 M
Agua desionizada	H_2O	90 ml

Tabla 3. 8. Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de las películas de PbS

Para la implementación en las celdas solares realizamos varios al menos 2 crecimientos para aumentar el espesor de las películas.

3.1.5 Películas delgadas de CdSe

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del seleniuro de cadmio (CdSe), fueron: el cloruro de cadmio ($CdCl_2$) como fuente de iones de cadmio, el citrato de sodio como acomplejante del cadmio, el hidróxido de potasio como fuente de iones OH y el selenosulfito de sodio (Na_2SeSO_3) como fuente de iones seleniuro. En estas películas la solución

inicialmente incolora se torna de color rojizo y por lo tanto, las películas depositadas sobre el sustrato son del mismo color. Las películas delgadas de CdSe obtenidas fueron homogéneas, de un color rojizo oscuro y con muy buena adhesión al sustrato.

Para la deposición química de estas películas se enfrentaron muchos problemas para sintetizar películas reproducibles, homogéneas y adheribles al sustrato. Esto es porque a diferencia del CdS, en donde podemos variar la concentración de los reactivos de manera muy amplia y obtener películas de calidad, en el CdSe la adherencia de las películas es muy sensible a los cambios de concentración del acompanyante de cadmio y del hidróxido de sodio. Además para obtener películas reproducibles es muy importante que las soluciones de los reactivos sean frescas y la técnica empleada para producir la solución de selenosulfito de sodio.

Uno de los primeros problemas a los que nos enfrentamos era que el CdSe se precipitaba casi inmediatamente y que las reacciones a 70 °C ó 50 °C eran muy rápidas y por lo tanto no le dábamos el tiempo suficiente para que se formara el semiconductor en el sustrato. Así que decidimos crear las formulaciones a temperatura ambiente de 25 °C en el baño químico, con muy bajas concentraciones de cadmio y de tiourea. Esto para realizar las reacciones lo más lentas posibles y analizar el efecto de cada uno de las variaciones en las concentraciones con una mayor certeza. Ya que como habíamos establecido anteriormente las formulaciones de cadmio son muy sensibles a las variaciones de las concentraciones de los reactivos. Estas fueron las mejores formulaciones que logramos optimizar.

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	CdCl ₂	20 ml al 0.015 M
Citrato de Sodio	C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	20 ml al 0.5 M

Hidróxido de Potasio	KOH	5 ml al 0.1 M
Selenosulfito de Sodio	NaSeSO ₃	10 ml al 0.036

Tabla 3.9. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdSe

Estas formulaciones fueron la base para crear las series C, D y M. Las cuales tienen las siguientes concentraciones molares

Reactivo	Serie C	Serie D	Serie M
CdCl ₂	0.15	0.35	1.3
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	0.6	1	1.5
KOH	0.6	1	1
NaSeSO ₃	0.06	0.06	0.06

Tabla 3. 10. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdSe

Estas series ya fueron tan estables que incluso pudimos implementarlas a temperaturas de 70 °C y logramos depositar películas de 380 nm de espesor con solo 5 hrs de depósito. Y fueron la base para implementar los tratamientos térmicos en una atmosfera de nitrógeno. Incluso se implemento un segundo depósito sin observar una perdida cuantitativa en las propiedades ópticas, estructurales ó eléctricas de las películas. Logrando aumentar el espesor en 800 nm.

3.1.6 Películas delgadas de Cd(OH)₂

Una de las razones por las cuales nos intereso sintetizar el hidróxido de cadmio (Cd (OH)₂) como precursor de la capa de CdTe es porque en el grupo de trabajo se desarrollo una técnica química para sintetizar CdTe a partir de una capa de hidróxido de cadmio, sin embargo las películas de Cd(OH)₂ que sintetizaban usaban

reactivos de difícil manejo como el peróxido de hidrogeno y tenían impurezas, lo cual limitaba seriamente el implementarlas como capas absorbentes.

Es este punto utilizamos nuestra experiencia en la síntesis del CdS y del CdSe en la cual se forma unos centros de nucleación de hidróxido de cadmio que son la base para depositar estos semiconductores, en donde el ion sulfuro o seleniuro mediante una reacción de sustitución reemplaza al ion hidroxilo. Sin embargo esta formación del hidróxido de cadmio solo se genera en las primeras etapas y de manera muy rápida (por eso es llamado etapa de incubación), de hecho en la mayoría de las reacciones que implementamos para sintetizar el CdS es imperceptible ya que la solución cambia de transparente a amarilla en un par de segundos. Pero a lo largo del desarrollo de las formulaciones de la capa de seleniuro de cadmio CdSe, encontramos formulaciones en las que lográbamos aumentar esta etapa de incubación hasta por 40 minutos. Y estas fueron la base para sintetizar las películas de Cd(OH)₂.

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento para la síntesis del hidróxido de cadmio, fueron: el cloruro de cadmio (CdCl₂) como fuente de iones de cadmio, el citrato de sodio como acomplejante del cadmio, el (KOH ó el NaOH) como fuente de iones OH. En estas películas la solución inicialmente incolora se torna de color blanquecino. El gran problema a superar de la síntesis de este hidróxido fue la adherencia al sustrato ya que se pueden generar precipitados de hidróxido de cadmio en el fondo del reactor de manera muy sencilla, al manejar altas concentraciones de KOH ó NaOH, sin embargo lograr la síntesis de películas delgadas sobre los sustratos de vidrio por estos métodos químicos es complicado. El principal problema que encontramos fue que variaciones de 0.2 en el potencial hidrogeno eran lo suficientemente fuertes como para provocar que el material se precipitara en el fondo o que no se precipitara en la reacción. Razón por la cual requerimos medir in situ el pH a medida que incorporábamos la fuente de iones OH hasta llegar a un valor de 12.2. Además para que nuestras series fueran reproducibles requerimos introducir la solución de KOH por goteo, para manejar

concentraciones semejantes en las mismas, ya que si las introducíamos mediante las pipetas graduadas como con el resto de los reactivos nos arrojaban valores diferentes de pH. Esta fue la mejor formulación que logramos desarrollar.

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	CdCl_2	.04 M
Citrato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	1 M
Hidróxido de Potasio	KOH	.8 M

Tabla 3. 11. Reactivos y cantidades utilizadas en películas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Con estas formulaciones logramos sintetizar películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sobre los sustratos de vidrio con una buena adherencia y una alta pureza, mediante un proceso fácil, barato, que no requiere depositarse en vacío ó en atmósfera controlada y en el cual hemos eliminado sustancias tóxicas como el amoníaco.

3.2 Técnicas de caracterización de películas delgadas

3.2.1 Propiedades Estructurales

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda de orden de Angstroms, el cual es el mismo orden de magnitud de la separación entre los planos atómicos de un cristal. Por ende, los rayos X pueden ser usados para obtener información de la estructura cristalina y constantes de red de un material cristalino.

La difracción de rayos X es debida a la interacción de estos con los planos paralelos a la superficie de dicho cristal, que tiene lugar solo para algunos ángulos de incidencia θ que satisfacen la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

donde n es un numero entero positivo, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la separación interplanar, y θ es el ángulo de incidencia del haz colimado de rayos X.

Las direcciones de difracción (a una misma orientación de las muestras con respecto a la incidencia de los rayos X) dependen solamente de la estructura cristalina y del tamaño de la celda unitaria del cristal, por lo que midiendo esas direcciones en el patrón de difracción es posible determinar la distancia existente entre los planos paralelos a la superficie del cristal, al despejar d en la Ley de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2\operatorname{sen}\theta} \quad (3.2)$$

Con el valor de la separación interplanar d , puede ser obtenida la constante de red, que para el caso de las estructuras hexagonales, cubicas y monoclinica se obtiene mediante las ecuaciones 3.3, 3.4 y 3.5 respectivamente.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.4)$$

donde a y c son las constantes de red, d es la distancia interplanar y h , k y l son los índices de Miller de los planos cristalinos que originan el pico de difracción.

Las películas policristalinas se componen de agregados, los cuales a su vez están formados de varios cristalitos. El tamaño promedio de estos cristalitos (tamaño de grano) puede ser obtenido mediante la fórmula de *Debye-Scherer* [46]

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.6)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de los rayos X, θ es el ángulo que de igual manera debe satisfacer la Ley de Bragg, y B es el ancho medio del pico en radianes, el cual fue determinado a través del ajuste de los picos de difracción a una curva Gaussiana para tener una mayor precisión.

El dispositivo para medir los patrones de difracción de rayos X, con que cuenta la Unidad es un difractómetro de rayos X marca RIGAKU, modelo Ultima IV. El cual para su funcionamiento requiere un generador de alta tensión para producir unos 40 kV que se suministran al llamado tubo de rayos X, que es donde se produce la radiación de 1.5406 Å. Estos 40 kV se suministran como diferencia de potencial entre un filamento de tungsteno (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje, unos 5 A a unos 12 V) y un metal (en este caso cobre), estableciéndose entre ambos una corriente de electrones libres de unos 30 mA. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el cobre provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía, la cual mientras se restablece lleva a cabo una emisión de los rayos X.

En nuestras mediciones el ángulo de incidencia del haz con la superficie de la muestra fue de 2.5 grados, el barrido que hace el goniómetro durante la detección es de 10 a 70 grados, el paso del detector es cada 0.02 grados a una velocidad de 4.44 grados por minuto.

3.2.2 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de un material se definen como su interacción con la radiación electromagnética, esto incluye interacciones entre la radiación electromagnética y átomos, iones y/o electrones. Dos de las más importantes de estas interacciones son la polarización electrónica y las transiciones energéticas de los electrones. Una componente de una onda electromagnética es simplemente una fluctuación rápida del campo eléctrico. Para las regiones ultravioleta y visible, la interacción del campo eléctrico con los electrones alrededor de cada átomo, debería modificar sus trayectorias tal que induzca la polarización electrónica. Dos consecuencias de esta polarización son: a) parte de la radiación es absorbida y 2) las ondas de luz son retardadas en velocidad cuando pasan a través del medio. La segunda consecuencia es la manifestación de la refracción. Las propiedades ópticas de las películas delgadas relacionadas a la absorción y emisión de ondas electromagnéticas pueden ser explicadas en términos de la estructura de bandas electrónicas del material y los principios relacionados a las transiciones electrónicas, las cuales requieren de altas energías de excitación, las más comunes se presentan a cortas longitudes de onda (luz ultravioleta y visible). Para un completo entendimiento del comportamiento óptico de la película delgada, un buen conocimiento de la estructura de la película también es necesario. En películas que exhiben una amplia variedad de estructuras, que van desde irregularidades, agregados amorfos hasta capas monocristalinas, es de esperar que sus propiedades ópticas y eléctricas dependan considerablemente de la forma exacta de la película.

3.2.2.1 Espectroscopia de Reflectancia y Transmitancia a incidencia normal

Una de las técnicas de caracterización mayormente utilizadas para el estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas semiconductoras es la espectroscopia de reflexión y transmisión, debido a que es una técnica que es no

destruictiva, rápida, y de una muy alta precisión. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra a incidencia normal, para obtener un haz reflejado y otro transmitido. Tanto el haz reflejado como el transmitido son distinguidos por sus detectores respectivos (ver Fig. 3.3).

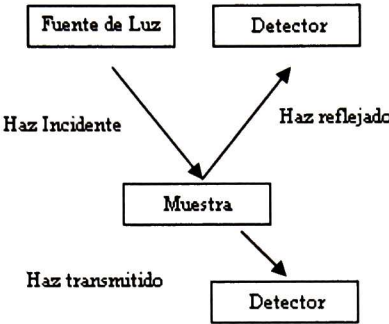


Fig. 3.1. Componentes básicos para mediciones de transmitancia y reflectancia

Las mediciones de reflexión y transmisión de las películas delgadas fueron hechas en un equipo FilmTek™ 3000 (SCI, Inc.) que comprende la región UV-visible del espectro, desde 240 a 840 nm aproximadamente, bajo incidencia normal. Medimos la transmitancia a incidencia normal y la reflectancia especular a un ángulo de 30 ° en la región del infrarrojo MIR y NIR utilizando el espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) Spectrum GX de Perkin Elmer con Microscopio acoplado AutoIMAGE.

Las mediciones de reflexión y transmisión se realizan una vez que los haces de luz, tanto reflejado como transmitido, son detectados y mediante una calibración adecuada se obtienen las razones de la luz reflejado entre la incidente y luz transmitida entre la incidente, y entonces se elabora un modelo físico que queda grabado en el programa del equipo antes mencionado y que es el que describirá la muestra.

En el modelo físico se considera una capa de CdS sobre un substrato de vidrio transparente marca Corning, inmersos en aire. En cuyo caso las

expresiones para la reflectancia y transmitancia de la película de CdS a una incidencia normal o cercana a la normal, podemos determinarlas con la ayuda de las ecuaciones (3.24a y 3.25a) , quedando como sigue

$$R = \left| \frac{r_{AP} + r_{PS} e^{-2i\delta}}{1 + r_{AP} r_{PS} e^{-2i\delta}} \right|^2 \quad (3.7)$$

$$T = \frac{n_S}{n_A} \left| \frac{t_{AP} t_{PS} e^{-i\delta}}{1 + r_{AP} r_{PS} e^{-2i\delta}} \right|^2 \quad (3.8)$$

donde $\delta = 2\pi \tilde{n}_P d / \lambda$; d es el espesor de la película; λ es la longitud de onda; n_A es el índice de refracción del ambiente; n_S es el índice de refracción del sustrato; \tilde{n}_P es el índice de refracción complejo de la película, r_{AP} , t_{AP} , r_{PS} y t_{PS} son los respectivos coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel, para la primer interfase (aire-película) y la segunda interfase (película-sustrato). Ahora, del experimento y conociendo los índices de refracción del aire y del sustrato, podríamos simplemente determinar el índice de refracción complejo desconocido de la película, para cada longitud de onda, al invertir las ecuaciones 3.26 y 3.27 y encontrar las soluciones (n y k) para las medidas obtenidas de (R y T) para cada longitud de onda. Sin embargo estos cálculos directos no son viables por las dificultades que envuelven: a) múltiples soluciones, y b) puntos críticos donde convergen soluciones que no pueden ser determinadas [48]. Aun con métodos numéricos, presentan el problema de que la inversión numérica no es única [49], además para cualquier espesor de la película, las ecuaciones de Fresnel dan múltiples soluciones de $n(\lambda)$ y $k(\lambda)$ debido a la naturaleza periódica de la expresión $e^{-i\delta}$. Incluso, en algunas regiones del espectro las soluciones no pueden encontrarse, lo cual es asociado con mediciones erróneas de R y T o a inhomogeneidades de las películas.

Es aquí, donde las teorías clásicas de la absorción y dispersión, son útiles para

entender las constantes ópticas en general, ya que permiten construir varios modelos para la función dieléctrica (que podemos relacionarla con n y k de las ecs. 3.7 y/o 3.8) para tratar de explicar los efectos de la radiación-materia desde un punto de vista microscópico. La mayoría de estos modelos están basados en la suposición de que las propiedades ópticas de la materia están determinadas por el acoplamiento de varios tipos de osciladores con el campo electromagnético. Nosotros usamos el modelo de Tauc-Lorentz para modelar las constantes ópticas en la región UV-visible del CdS. Este modelo toma en cuenta la estructura no-periódica de la película delgada de CdS debido a su naturaleza policristalina. La ecuación general del modelo de Tauc-Lorentz, usada por el software del equipo FilmTek™ 3000, para describir la función dieléctrica esta dada por [50]

$$\epsilon_{2TL}(E) = \begin{cases} \sum_{j=1}^m \frac{AE_o C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_o^2)^2 + C^2 E^2} \frac{1}{E} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases} \quad (3.9)$$

donde la parte real de la función dieléctrica ϵ_1 se obtiene por la integración de Kramers-Kroning dada por

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \xi \epsilon_2(\xi) (\xi^2 - E^2)^{-1} d\xi \quad (3.10)$$

donde la P es debida a la parte principal de la integral de Cauchy. Este modelo de Tauc-Lorentz para la función dieléctrica emplea cinco parámetros: el ancho de banda de energía prohibida E_g , la frecuencia resonante de Lorentz E_o , el parámetro de ensanchamiento C , el factor de ajuste A que incluye los elementos matriciales de las transiciones ópticas, y el termino no dispersivo $\epsilon_1(\infty)$. Entonces con estos parámetros del modelo de Tauc-Lorentz, el software predice las constantes ópticas desconocidas de las ecuaciones (3.28, 3.29, 3.7 y 3.8). Posteriormente el equipo realiza una simulación de las medidas de reflexión y transmisión (con ayuda de las ecuaciones 3.26 y 3.27), por medio del modelo seleccionado y con los datos de

arranque (índices de refracción del sustrato y del aire). Una vez que el equipo arroja curvas simuladas, se comparan con las curvas medidas del experimento. Por lo tanto se determinan las constantes ópticas y espesores de la película con el siguiente sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} T_{Teorica}(n, k, h, \lambda) - T_{Exp}(\lambda) &= 0 \\ R_{Teorica}(n, k, h, \lambda) - R_{Exp}(\lambda) &= 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

este proceso continua iterativamente hasta obtener un error de ajuste RMSE que minimicé los datos experimentales con respecto a los que proporciona el modelo. Este error de ajuste que debe ser considerablemente pequeño. La función RMSE es definida como la raíz del error cuadrático medio, y se determina por la siguiente expresión

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[\frac{(R_j^{Teorica} - R_j^{Exp})^2}{\sigma_{R_j}^{Exp}} + \frac{(T_j^{Teorica} - T_j^{Exp})^2}{T_{T_j}^{Exp}} \right]} \quad (3.12)$$

donde σ^{Exp} denota las desviaciones estándar de las cantidades experimentales medidas.

Junto con las mediciones de reflexión y transmisión realizadas sobre las muestras, también se obtienen las constantes ópticas n y k para cada longitud de onda. De igual forma, el equipo de reflexión y transmisión proporciona, mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales, los valores de espesor y rugosidad, ambos en nanómetros.

3.2.3 Propiedades Eléctricas

La conductividad eléctrica σ , es una propiedad intrínseca de un material, medida generalmente en $(\Omega\text{-cm})^{-1}$. Sin embargo, el valor numérico de ésta en un

semiconductor es función de un gran número de variables, ya que cuando estos interactúan con diferentes tipos de radiación (electromagnética, nuclear, etc.), ó intensos campos eléctricos y magnéticos, pueden generar portadores de carga libres, los cuales modifican el valor total de σ del mismo. Es por esto que para un semiconductor, usualmente se reporta su conductividad en oscuro y en presencia de una radiación electromagnética, en donde el exceso de portadores de carga es originado principalmente por la absorción de fotones con energía suficiente para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y este incremento en la conductividad es definido como fotoconductividad.

Cabe resaltar que los electrones y huecos de desequilibrio, tienen una energía mucho mayor que la energía térmica promedio, la cual van perdiendo mediante colisiones con portadores en equilibrio y fonones. El tiempo característico de este proceso es el tiempo de relajación de energía τ_ϵ . Y su movilidad será la misma que la de los portadores en equilibrio. Debido a que el tiempo de vida τ de los portadores en las bandas es mucho mayor que τ_ϵ , por lo que el cambio en la movilidad puede ser despreciado. De aquí que, en presencia de los Δn electrones y Δp huecos de desequilibrio, la fotoconductividad puede ser escrita en la forma:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (3.13)$$

En donde las concentraciones de los portadores de desequilibrio Δn y Δp dependen de la intensidad y duración de iluminación a que se somete el semiconductor. Es por esto que después de iniciar la iluminación, y a medida que aumenta la concentración de portadores de carga en desequilibrio, comienza a desarrollarse el proceso de recombinación. Puesto que la velocidad de generación de portadores de carga en desequilibrio permanece constante para la iluminación constante, la intensidad de recombinación pronto alcanza la intensidad del proceso de generación de portadores y se establece el valor estacionario de la concentración de desequilibrio de fotoportadores Δn_{est} y Δp_{est} , como se muestra en la figura. A

este valor estacionario de la concentración de portadores en desequilibrio le corresponde el estado estacionario de la conductividad de desequilibrio:

$$\Delta\sigma_{est} = e\beta\alpha I(\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p) \quad (3.14)$$

donde α y β caracterizan la interacción de la luz con la sustancia y describen los procesos de generación de portadores de desequilibrio, mientras que las movilidades y los tiempos de vida caracterizan la interacción de los portadores con la sustancia y determinan los procesos de movimiento y recombinación de los portadores de carga en desequilibrio. Entonces, si un semiconductor se ilumina por un pulso luminoso rectangular, como se muestra en la Fig.3.4

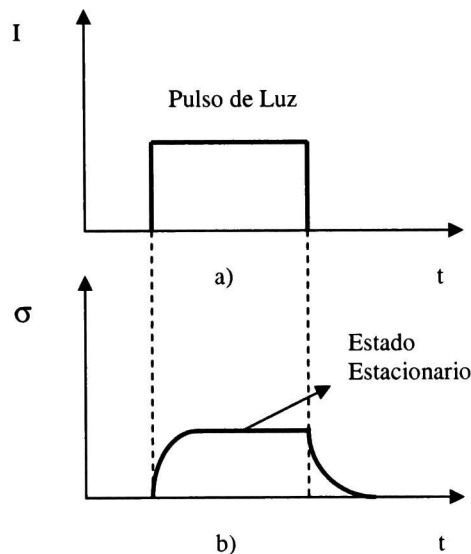


Fig. 3.2. a) Pulso rectangular de Luz, b) Relajación de la Fotoconductividad

Al conectar la luz, el estado estacionario de la fotoconductividad (ec. 3.43) no se alcanza instantáneamente, sino solo después de cierto tiempo de iniciar la iluminación e interrumpiendo la luz la conductividad de desequilibrio desaparece también después de cierto tiempo de haber suspendido la iluminación Fig.3.4 b)

Las curvas de crecimiento y decrecimiento de la conductividad de desequilibrio se llaman curvas de relajación de la fotoconductividad. Si se analiza esta curva al alcanzar su estado estable, se tendrá una conductividad σ_i , mientras se mantenga iluminada la muestra y la corriente σ_o después de un largo tiempo de haber interrumpido la iluminación, de manera que a partir de estos valores se puede calcular la llamada fotosensibilidad S del semiconductor,

$$S = \frac{\sigma_i - \sigma_o}{\sigma_o} \tag{3.15}$$

la cual es una descripción más orientada hacia la utilización de los semiconductores en dispositivos [48]. Para determinar estos valores en nuestros materiales, primero se depositaron contactos eléctricos de oro sobre la superficie de las muestras en una estructura coplanar como se muestra en la Fig.3.5.

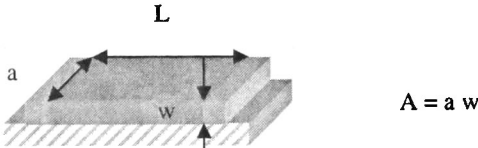


Fig. 3.3. Contactos depositados sobre las películas delgadas de CdS en una estructura coplanar

En seguida se colocaron las muestras en una “cámara oscura” y se fijaron los contactos eléctricos a una diferencia de potencial de 3 V. Luego se midió la corriente eléctrica en oscuro y después de alcanzar el estado estacionario bajo iluminación. Para realizar estas mediciones con una precisión se usó el software *mu1500xp2000*.

La fuente luminosa empleada consistió de una lámpara de 15 W de potencia, la cual se encontraba a 10.5 cm de la muestra para proporcionar una iluminación homogénea.

Con estos datos experimentales, calculamos la resistencia de las muestras y en seguida la resistividad ρ (la cual es numéricamente igual a σ^{-1}) de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (3.16)$$

donde L y A son la longitud y el área de la sección transversal respectivamente.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica muy valiosa para analizar entre otras cosas la morfología de las películas delgadas policristalinas semiconductoras. En esta técnica de caracterización utilizamos un haz de alta energía de los electrones para explorar la superficie de la muestra. Los electrones luego interactúan con la muestra en una variedad de maneras, proporcionando numerosas técnicas analíticas. Para este trabajo, el uso principal del SEM fue generar imágenes de gran aumento de las muestras. Las imágenes se generaron por las variaciones en la intensidad de dispersión de electrones secundarios.

Las imágenes presentadas en esta tesis se generaron utilizando un Microscopio Phillips XL30 Ambiental. Este sistema utiliza un filamento de tungsteno para generar electrones. Las imágenes se hacen típicamente a una distancia de trabajo de 10 mm y la aceleración potencial de 20-30 kV.

3.3 Estructura de las celdas solares implementadas

Las celdas solares se construyeron utilizando como contacto transparente un óxido de indio y estaño (ITO) marca Sigma Aldrich con una resistencia de hoja de

25 Ω / cm, el cual previamente fue lavado con jabón y enjuagado varias veces en agua destilada. En seguida se limpio en un baño ultrasónico por 15 min y se seco con nitrógeno. Después de esta limpieza, se coloco una pequeña porción de cinta adhesiva resistente al calor en una esquina del sustrato y en seguida se sumergió este en el reactor que contenía la solución de crecimiento de las mejores películas de CdS que encontramos en nuestros estudios previos, hechos sobre vidrios marca Corning. Una vez transcurrido el tiempo fijado previamente, se retiraron las películas del reactor y se limpiaron con un algodón y agua desionizada.

En seguida de esto se introdujo en un nuevo reactor la solución de crecimiento de las películas semiconductoras a probar como capas absorbentes (PbS, PbSe y CdSe) y luego de pasar el tiempo y/o los baños necesarios para lograr el espesor deseado, se retiraron las películas del reactor y se limpiaron con un algodón y agua desionizada. Una vez que se secaron con nitrógeno se coloco una capa de pintura de grafito conductor como contacto trasero de 16 mm². Por lo tanto la estructura de las celdas solares que implementamos tenían esta forma: Vidrio/ITO/CdS/PbS(ó PbSe)/Grafito conductor.

3.4 Técnicas de caracterización de las Celdas Solares

Para medir la eficiencia de las celdas solares recurrimos a mediciones de la curva característica de corriente vs voltaje medida en oscuridad y bajo una iluminación de 90 mW / cm², utilizando para ello un analizador de parámetros semiconductores marca Agilent modelo 4155C en el rango de voltajes de - 0.4 V a 0.7 V en pasos de 0.01 V. En donde podíamos determinar el voltaje de circuito abierto (Voc), la corriente de corto circuito (Isc), el factor de llenado (FF). Para revisar como a partir de estos datos se puede calcular la eficiencia de la celda solar (η) se puede revisar la sección 2.4.

CAPITULO 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 Capa ventana de CdS

Como se menciona anteriormente en el desarrollo de la capa ventana, optimizamos tres formulaciones para producir sulfuro de cadmio, denominando cada una de ellas como Series X, Y y T, las cuales corresponden a una formulación con amoniaco (y citratos como acomplejante), a una formulación libre de amoniaco (sin trietanolamina y con cadmio diluido) y a una formulación clásica (con trietanolamina y amoniaco), respectivamente. Todas las películas delgadas se sintetizaron a una temperatura fija de 70 °C, tomada en base a la experiencia previa del grupo de trabajo desarrollo de estos semiconductores.

4.1.1 Propiedades Estructurales de Series X

En las Figuras 4.1 y 4.2 se observan los patrones típicos de difracción de rayos X de las películas de CdS de las series X. En primer lugar se puede ver que las películas delgadas son policristalinas, y segundo, que los picos de difracción en aproximadamente 25°, 27°, 44° y 52 ° corresponden a las líneas de difracción producidas por los planos cristalinos del CdS en su fase hexagonal (100), (002), (101) y (110) respectivamente. También se aprecia que la intensidad de difracción de cada plano cristalino decrece conforme disminuye la concentración de hidróxido de amonio. Esto se debe a una disminución del espesor de las películas, produciendo que los rayos X encuentren menos centros de dispersión. Aun cuando el hidróxido de amonio no forma parte de la película, sí tiene un impacto sobre la

hidrólisis de la tiourea, por lo que regula la cantidad de iones azufre presentes en la solución de crecimiento. Es por esto que a concentraciones muy bajas de amoniaco (y en las muestras con 15 minutos de depósito) obtenemos solamente una banda ancha que se encuentra centrada alrededor de los 25 grados, y que corresponde a la señal típica de un material amorfo como el sustrato de vidrio.

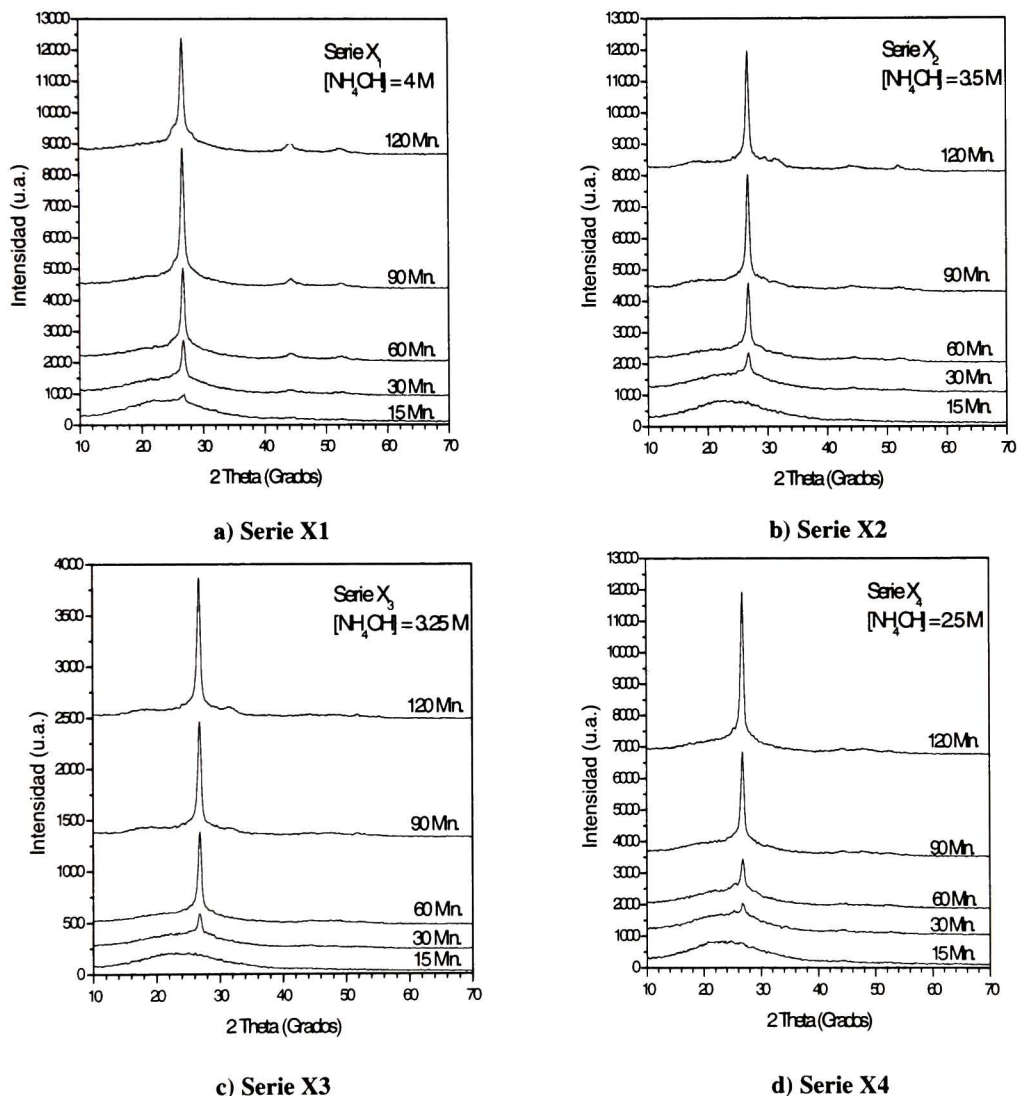
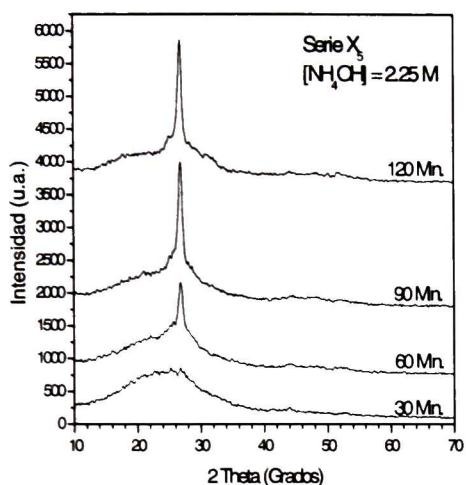
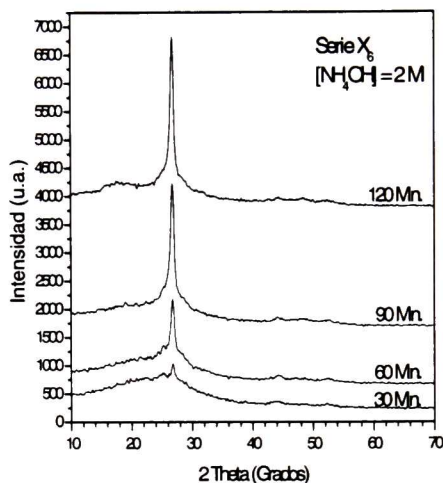


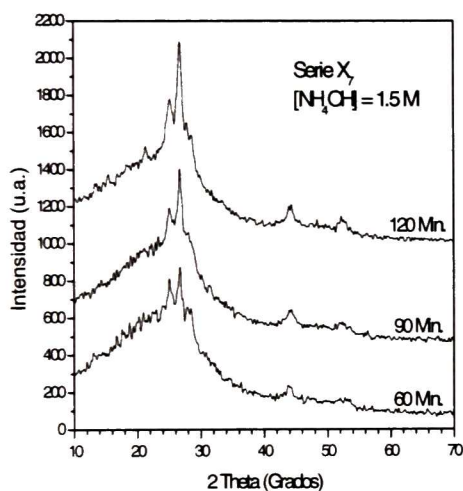
Fig. 4.1. Patrones de difracción de las películas de CdS series X1 a X4, para concentraciones de hidróxido de amonio de a) 4 , b) 3.5, c) 3.25 y d) 2.5 M.



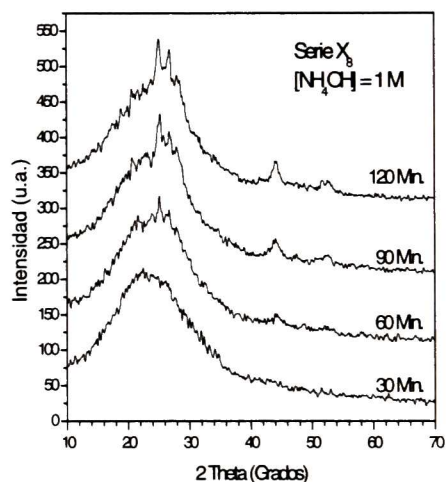
a) Serie X5



b) Serie X6



c) Serie X7



d) Serie X8

Fig. 4.2. Patrones de difracción de las películas de CdS series X5 a X8, para concentraciones de amoníaco de a) 2.25, b) 2, c) 1.5 y d) 1 M.

Adicionalmente, en la Fig. 4.2 puede advertirse una orientación preferencial de crecimiento en el plano (002), en base a que se observa un pico de difracción dominante en aproximadamente 26° , y que corresponde a este plano de la fase hexagonal. Y es que, la intensidad relativa de este plano (002) comparada con los

otros picos observados en el patrón a 44° y 52° (que corresponden a los planos (110) y (311), respectivamente) es mayor en la Fig. 4.1 que en el difractograma obtenido de la base de datos del equipo, como se observa en la Fig. 4.3. Esta orientación preferencial a lo largo del plano (002), ha sido reportada frecuentemente en la literatura en crecimientos por deposición química del CdS [49-50], en donde se ha propuesto que esta orientación es una consecuencia de la formación de momentos dipolares eléctricos intrínsecos en los núcleos de sulfuro de cadmio, en las etapas tempranas de la deposición de la película, lo que suministra una fuerza atractiva para la adhesión y difusión entre éstos y el sustrato, resultando en una orientación preferencial.

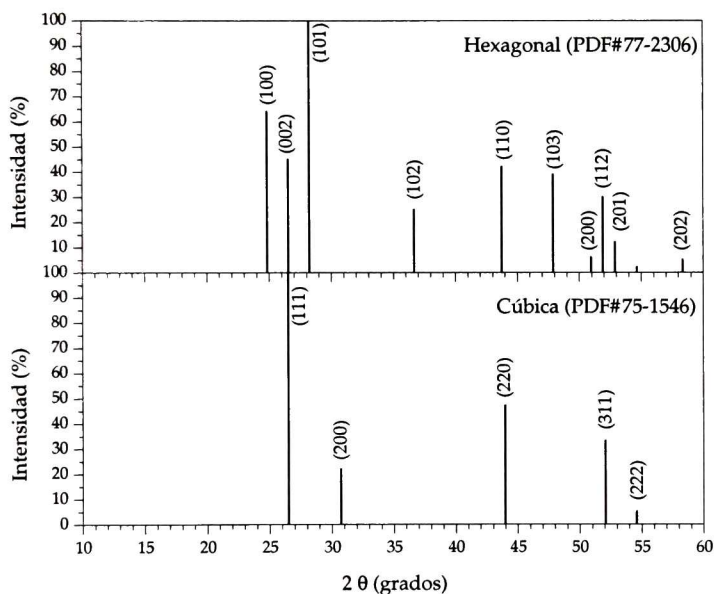


Fig. 4.3. Difractograma del Sulfuro de Cadmio en su fase hexagonal y cúbica

Así mismo, en las Figs. 4.2 b) y c) se puede ver, que a partir de la muestra con una concentración de amoniaco de 1.5 M comienza a distinguirse la aparición de un pico en 44 grados de dos theta correspondiente al plano (110) del CdS en su fase hexagonal, por lo que tenemos un cambio en la orientación preferencial de crecimiento de los cristalitos, al pasar de una concentración de hidróxido de amonio de 2 a 1.5 M, ya que la intensidad del plano (002) disminuye abruptamente en este intervalo. Esto nos permite la posibilidad de modular el grado de textura de las

películas delgadas, a partir de simples cambios en la concentración molar de los reactivos en la solución de depósito.

El ajuste del pico de difracción correspondiente al plano (002) a curvas gaussianas, permitió determinar la posición del pico asociado a este patrón de una manera más precisa, así como el valor del ancho medio del mismo, como se muestra en la figura 4.4. Con esta información y la relación de Debye-Scherer descrita en la Ec. 3.4, se calculo el tamaño de cristalito para el CdS en función de la concentración de hidróxido de amonio, los resultados se presentan en la figura 4.5. para tiempos de 120 min de depósito, en donde decidimos tomar estos tiempos para analizar el pico de difracción más intenso y por ende tener una mayor precisión en la determinación del tamaño promedio de cristalito. Y esta fue la misma razón de porque no analizamos las series X7 y X8, ya que como puede observarse en la figura 4.2, son muy delgadas y la señal de difracción de rayos X no es muy intensa.

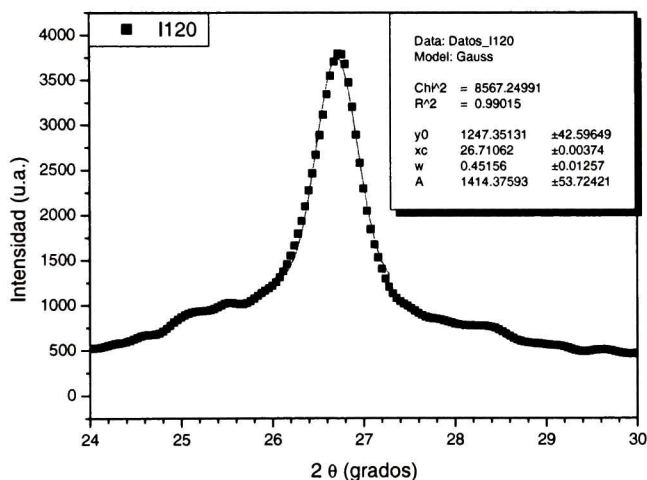


Fig. 4.4. Ajuste gaussiana del pico de difracción debido al plano (002) de la Serie XI1

En las figuras 4.5 a 4.7 mostramos como varía el tamaño de cristalito promedio en función de la concentración de amoniaco a lo largo del tiempo de depósito, en donde podemos ver que para concentraciones molares grandes de amoniaco el tamaño promedio de cristalito permanece prácticamente sin cambio a lo largo del tiempo de depósito, ya que para intervalos de depósito entre 15 min y 2

hrs solo existen variaciones de 0.33 nm, 1.5 nm, 0.62 nm, para concentraciones molares de amoniaco de 4, 3.5, 3.25 respectivamente. Y son valores cercanos a los 19 o 20 nm. Lo anterior pudiera ser explicado debido a una cinética de crecimiento tipo cluster por cluster, por lo que podríamos concluir que altas concentraciones de amoniaco favorecen esta cinética. *Estos resultados indican que el incremento en el espesor de la película que se da en estas series, es debido principalmente al incremento en el número de granos, en lugar de un incremento en el tamaño del mismo.*

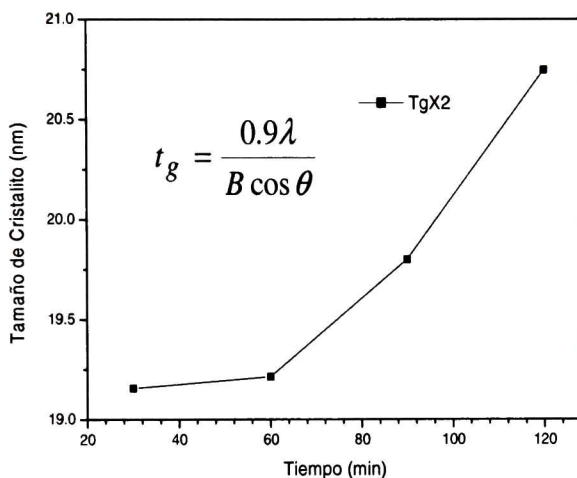


Fig. 4.5. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X2 con una concentración de amoniaco de 3.5M.

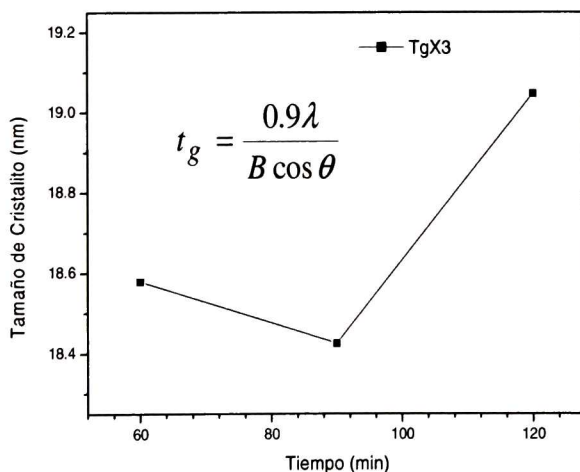


Fig. 4.6. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X3 con una concentración de amoniaco de 3.25 M.

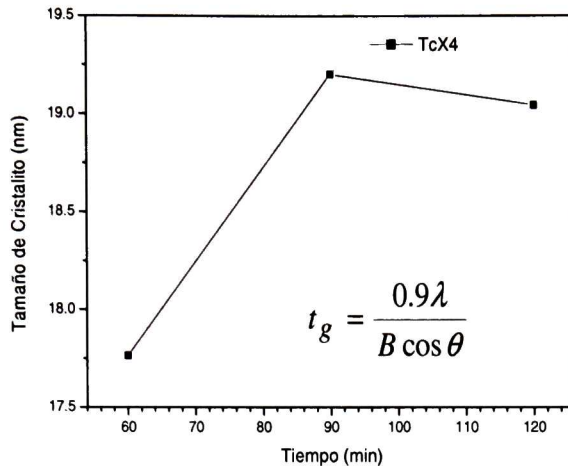


Fig. 4.7. Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X4 con una concentración de amoniaco de 2.5M.

Cabe resaltar que en cuanto al tamaño de cristalito para los tiempos de depósito de 15 y 30 minutos, en general no fue posible ajustar las señales de difracción de las películas por ser muy delgadas. En las Figs. 4.8 a 4.10 se muestran los valores de la constante de red c en función de la concentración de amoniaco en la solución de crecimiento. Dichos valores fueron calculados a partir del plano (002) del CdS Hexagonal y con el uso de las ecuaciones 3.1 y 3.2 del capítulo anterior. Se aprecia en primer lugar que resultan ser menores que los valores de c reportadas para el CdS en monocristal (6.713 \AA). Lo anterior indica que los recubrimientos se encuentran bajo compresión a lo largo del plano (002), que es un plano paralelo al sustrato.

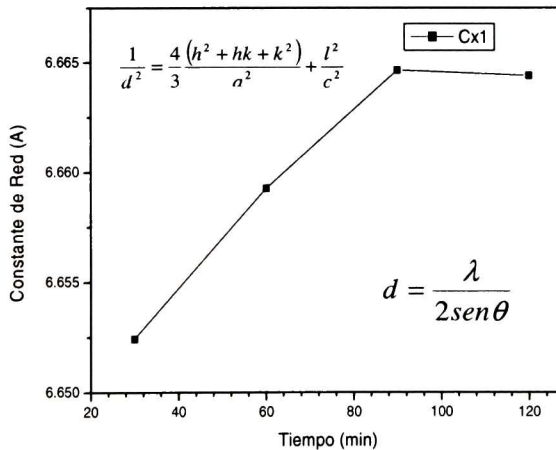


Fig. 4.8. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X1 con una concentración molar de amoniaco de 4 M.

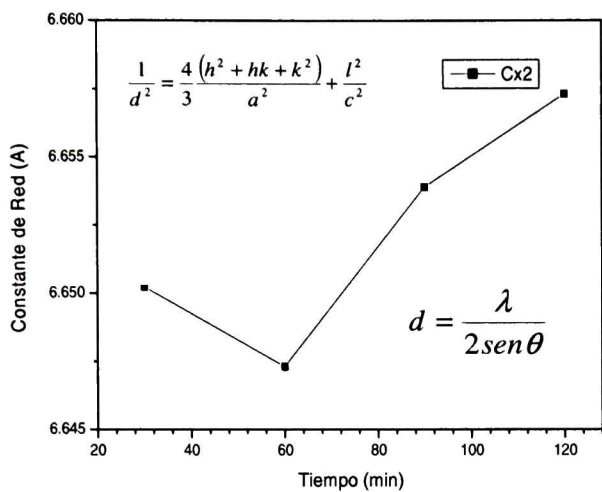


Fig. 4.9. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X2 con una concentración molar de amoníaco de 3.5 M.

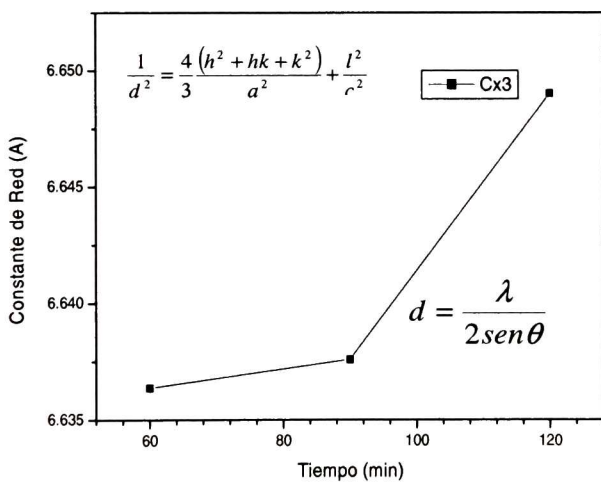


Fig. 4.10. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X3 con una concentración molar de amoníaco de 3.25 M.

En general se puede observar que para concentraciones mayores a 3.25 M el valor de c tiende a aumentar conforme aumenta el tiempo de depósito, lo cual es congruente con un crecimiento cluster por cluster en donde el crecimiento de la película no es tan compacto como en el de ion por ion y por ende a medida que aumenta el tiempo de depósito aumenta el valor de la constante de red también lo hace hasta que llega a un valor estable que es el que tendrán en los cluster en el centro de la solución de crecimiento.

Sin embargo pudiera pensarse que los efectos mostrados de los cambios en las constantes de red c de las figs. anteriores son causados por un aumento en el espesor de las películas delgadas, pero hay que recordar que este efecto solo sería perceptible en películas muy delgadas en las cuales la señal de difracción de rayos X es muy pequeña como para permitirnos realizar algún análisis. Con el fin de mostrar el efecto del cambio en la concentración de amoníaco en la constante de red de las películas delgadas de CdS, mostramos en las figs. 4.11 a 4.13 los valores de las constantes de red con espesores semejantes.

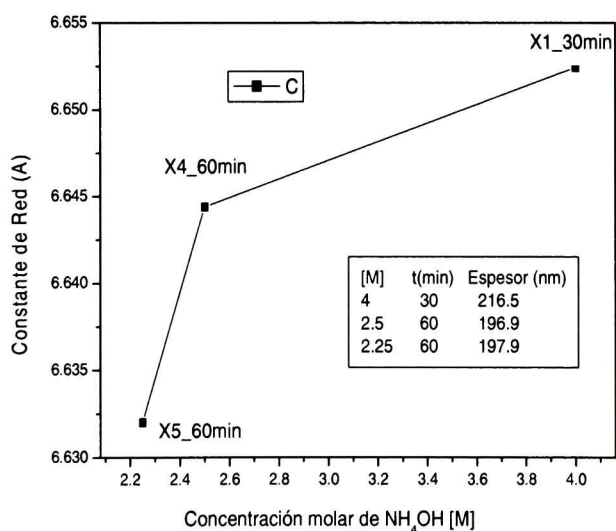


Fig. 4.11. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 200 nm aproximadamente

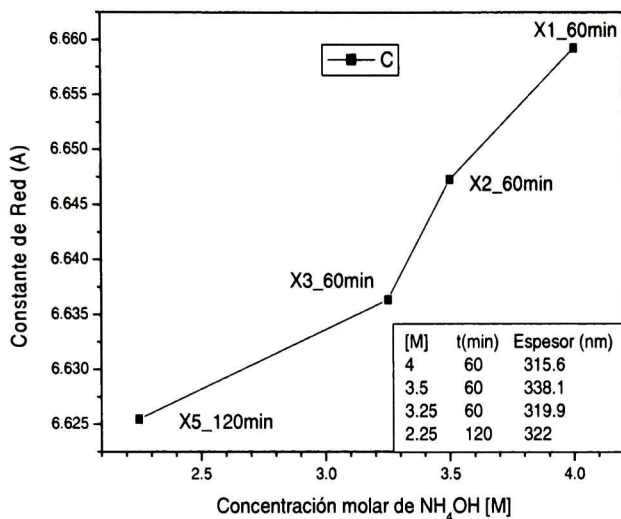


Fig. 4.12. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 315 nm aproximadamente

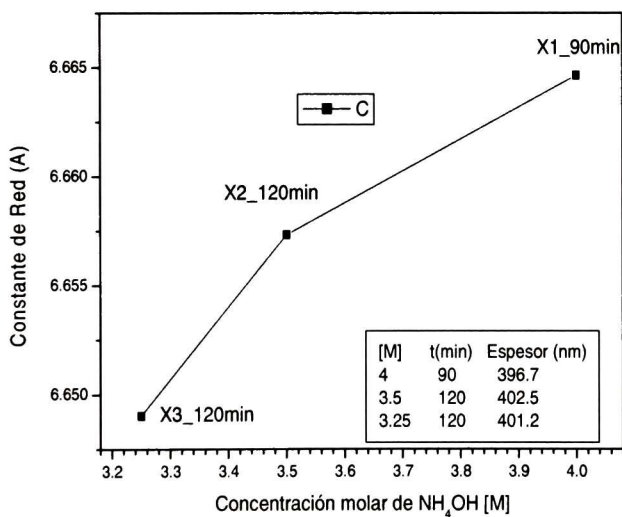
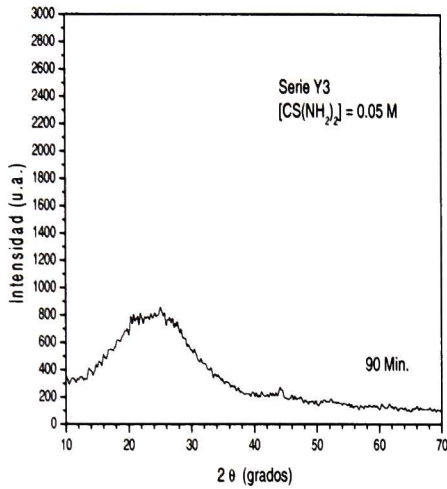


Fig. 4.13. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 400 nm aproximadamente

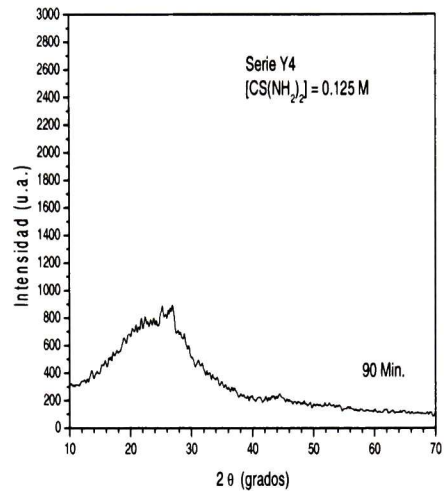
En las figuras anteriores podemos observar que el valor de c tiende a disminuir conforme se reduce concentración de hidróxido de amonio presente en la solución de depósito. Dichos valores disminuyen hasta llegar a un mínimo con una concentración de 2.25 M y pueden ser explicados por este cambio en la cinética de crecimiento asociado con un aumento en la concentración del citrato de sodio como acomplejante del cadmio, el cual favorece una cinética de crecimiento de ion por ion. Estos cambios en la constante de red podrían tener repercusiones en el ancho de banda de energía prohibida ya que *al compactarse la red cristalina del sulfuro de cadmio, se traslapan aún más las nubes electrónicas que forman el enlace de par electrónico* (el cual al romperse equivale al traspaso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción en el semiconductor) ocasionando que el enlace sea más fuerte y por ende se requerirá de una mayor energía para romperlo.

4.1.2 Propiedades Estructurales de Series Y

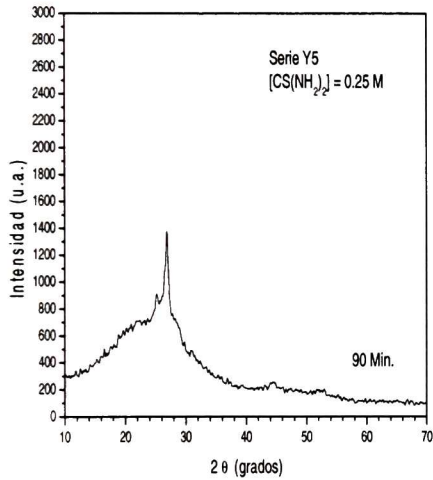
En cuanto a las propiedades estructurales de las películas delgadas de las series Y observamos que solo a partir de la serie Y4 obtuvimos una película suficientemente gruesa como para detectar un pico de difracción, ya que para formulaciones mas diluidas solo obteníamos la señal del sustrato. También observamos que después de 90 min de depósito ya se había agotado la solución de crecimiento ya que las películas no mostraban un aumento en el espesor para tiempos mayores, por lo que se decidió tomar estos 90 min como el tiempo máximo de depósito para estas series.



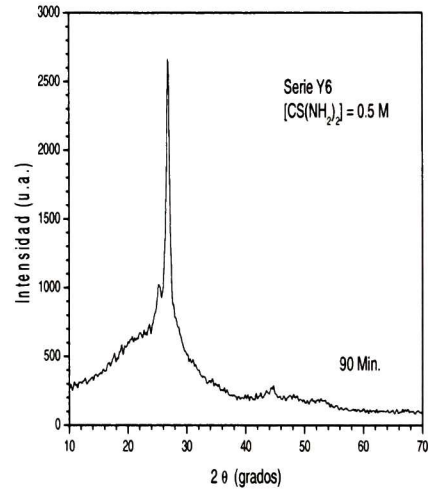
a) Serie Y3



b) Serie Y4



c) Serie Y5



d) Serie Y6

Fig. 4.14. Patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS series Y3 a X6, para concentraciones de tiourea de a) 0.05, b) 0.125, c) 0.25 y d) 0.5 M. y tiempos de depósito de 90min

Como puede observarse en la figura anterior solo las muestras de las series Y5 y Y6 con 90 min de depósito presentaban una señal suficientemente intensa para identificar que nuestras películas tienen una estructura cristalina tipo hexagonal debido a que presentan el pico de difracción en 25° correspondiente al plano (100) de la fase hexagonal. Y de estas analizamos solo la muestra de

Y6_90min para determinar el tamaño de cristalito promedio y la constante de red, esto con la finalidad de tener una mayor exactitud en nuestros análisis. Y se determino que estas películas tenían una constante de red de 6.634 Å y un tamaño de cristalito promedio de 20.919 nm.

4.1.3 Propiedades Estructurales de Series T

En las series T, hay que resaltar que estas eran muy sensibles al cambio en la concentración de trietanolamina al grado de que las películas para concentraciones mayores entre 3.5 y 2.5 M eran a simple vista inhomogeneas, por lo que no tenía sentido realizar una caracterización óptica ó estructural sobre las mismas ya que no servían para nuestros fines de utilizarlas como dispositivos fotovoltaicos, porque no eran reproducibles y no tenían propiedades ópticas adecuadas. Para concentraciones de trietanolamina menores a 1.0 M observábamos que el CdS se precipitaba muy rápido y no le dábamos tiempo de adherirse al substrato, ya que se formaba muy rápido un precipitado en la base del reactor y no se observaba un crecimiento significativo de las películas a medida que transcurre el tiempo de depósito, por lo que tampoco lo sometimos a rayos X ya que solo observábamos la señal del substrato. Seleccionamos entonces la serie TY₄ para aumentar el espesor mediante el aumento del amoníaco, lo cual fue empleado en las series X para lograr el mismo efecto. De estas los mejores resultados los obtuvimos para concentraciones de amoníaco de 1.8 M correspondiente a la serie Z₃, ya que para mayores concentraciones se depositaba una pequeña película blanquecina inhomogenea sobre la superficie de la película de CdS, por lo que decidimos no utilizar concentraciones mayores.

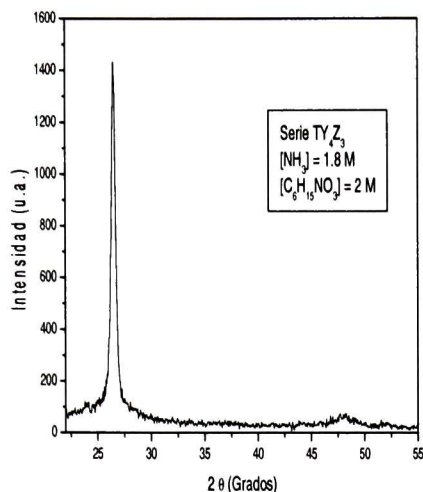


Fig. 4.15. Patrón de difracción de rayos X típico de las series T, esta muestra en particular la serie TY_4Z_3 correspondiente a una concentración de Amoniaco y trietanolamina de 1.8 y 2 M respectivamente.

En la figura 4.15 se observa el patrón de difracción a 90 min para la serie de TY_4Z_3 que en la que se observa que los picos de difracción en aproximadamente 26° y 48° corresponden a las líneas de difracción producidas por los planos cristalinos (002) y (103) del CdS en su fase hexagonal. Esto es porque al comparar los datos de referencia para el CdS en su fase cúbica y hexagonal, se puede observar que el pico de difracción más intenso podría ser debido al plano (111) de la fase cúbica y / ó al plano (002) de la hexagonal. Sin embargo, el pico de difracción en aproximadamente 48° solo es típica del CdS hexagonal y no existen picos cercanos a este valor en la fase cubica. Al analizar el patrón de difracción determinamos el ancho medio del pico de difracción al ajustarlo a una gaussiana y utilizando la relación de Debye-Scherrer determinamos el tamaño de cristalito promedio de estas películas en 22.29 nm y una constante de red de 6.71 \AA .

4.1.4 Propiedades Ópticas de Series X

Para el estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas se empleó la técnica de Espectroscopia de Reflectancia y Transmitancia a incidencia normal. En la figura 4.23 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de las series X1 con un tiempo de 30 min, que corresponden a una concentración de hidróxido de amonio de 4 M. Estos espectros son representativos de todas las series X. En ellos podemos ver un comportamiento de la transmitancia similar para casi todas las muestras medidas, en donde a longitudes de onda menores a 450 nm la muestra comienza a absorber y la transmisión disminuye, lo que corresponde al borde de absorción fundamental del CdS, que es del orden de 2.54 eV a 300 K. Esto se explica debido a que la energía de los fotones incidentes a esta longitud de onda, corresponde a la energía necesaria para promover electrones del tope de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción, originando así que decrezca la luz transmitida. Además se puede ver que en longitudes de onda mayores a la del borde, existe una transmisión entre 70 y 90 %. Por otro lado, la reflexión está entre 5 y 20 % en todo el intervalo de medición. Estas condiciones son deseables en los materiales a ser usados como capa ventana en celdas solares policristalinas. Por otra parte, los espectros presentan oscilaciones de interferencia las cuales se observan más claramente en la región de transparencia de las películas ($\lambda > 440$ nm); al máximo (mínimo) en reflectancia le corresponde un mínimo (máximo) en transmitancia. Estas oscilaciones de interferencia se observan más claramente en las Figuras 4.23, debido a que el espesor de estas películas es mayor en comparación a los de las figuras 4.22, siendo de 108.9 nm para la película en esta figura, mientras que para la película de CdS de la figura anterior es de 216.5 nm. Como se mencionó en el capítulo anterior, a partir del equipo de reflexión y transmisión es posible obtener parámetros ópticos tales como el espesor, rugosidad, ancho de banda de energía prohibida E_g y constantes ópticas por medio del ajuste de las mediciones de reflectancia y transmitancia realizadas a las muestras, haciendo uso para esto de modelos apropiados a cada material. Para el caso del CdS, se consideró un sistema aire-película-substrato, en el cual los espectros ajustados se obtienen con una

función dieléctrica compleja para la película modelada por la expresión de Tauc-Lorentz, la cual está incluida en el software del sistema de medición óptica. Dichos ajustes se presentan en líneas punteadas en las Figs. 4.16.

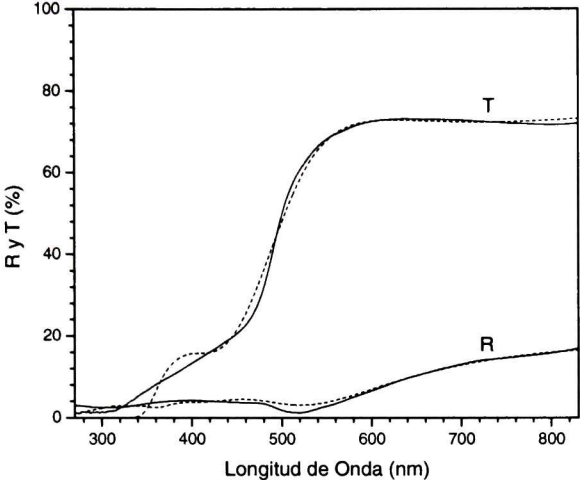


Fig. 4.16. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X₁ depositadas durante 30 min.

Los espesores de las series X, derivados del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.17, para muestras con 15, 30, 60, 90 y 120 min. de depósito. Se aprecia en primer lugar que el hidróxido de amonio favorece el grosor de las películas, lo cual ha sido reportado previamente en la literatura [48]. En segundo lugar se puede ver que las películas de estas Series X pueden crecerse por intervalos, ya que para concentraciones de hidróxido de amonio entre 4 y 3.25 M las películas prácticamente tienen el mismo espesor, lo que muestra un valor de saturación en la hidrólisis de la tiourea para concentraciones de amoniacó de 3.25 M. Sin embargo, las películas delgadas de CdS en este intervalo de concentraciones presentan cambios a nivel estructural (de acuerdo a lo observado en la sección 4.1), lo cual puede explicarse considerando que el exceso de hidróxido de amonio influye en la formación de los hidróxidos de cadmio que son los centros de nucleación en las primeras etapas de crecimiento de las películas delgadas. Existe un segundo intervalo de concentraciones de hidróxido de amonio en que las

películas delgadas de CdS tienen espesores muy similares, y corresponde a concentraciones entre 2 y 2.5 M.

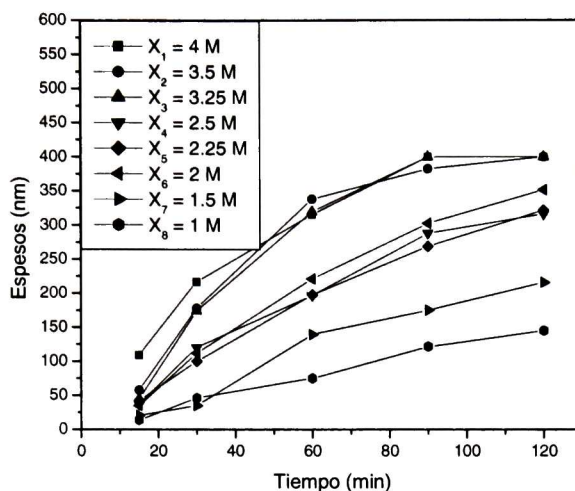


Fig. 4.17. Espesores de las Series X en función de la concentración de NH_4OH

En la figura 4.18 se observa que el borde de absorción en alrededor de 460 nm tiende a moverse hacia longitudes de onda menores cuando, la concentración de amoníaco presente en la solución de crecimiento disminuye. En éstas se muestran los espectros de transmisión de las series X1 a X5 con un tiempo de depósito de 120 min., siendo la concentración de amoníaco de 4 M para la serie X1, mientras que para la serie X5 es de 2.25 M. Esto a su vez, lo podemos asociar a desplazamientos del borde a absorción fundamental a valores más altos, ya que a medida que se disminuye el amoníaco se requerirá absorber fotones más energéticos para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Este comportamiento pudiera ser asociado al cambio en el espesor de las películas, pero esto fue descartado debido a que las películas de las series X1 y X2 tienen espesores prácticamente iguales de 400 nm (y es el mismo caso para las películas X4 y X5 en donde tienen espesores de 316 y 322 nm respectivamente), por lo que pensamos que esto puede ser explicado mediante los esfuerzos de compresión con que crece la estructura cristalina del CdS en ese intervalo de concentraciones, lo que repercute en una fuerza de atracción mayor de los

electrones que forman el enlace de par electrónico, por lo tanto se requerirá de una mayor energía para romperlo y así promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

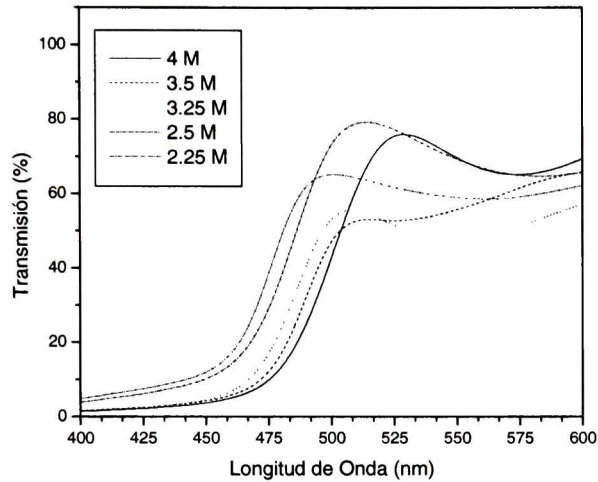


Fig. 4.18. Espectros de Transmisión y Reflexión de las Series X con 120 min. de depósito

En base a los espectros experimentales de T se puede calcular el valor del ancho de banda de energía prohibida, E_g , de cada una de las películas en términos del coeficiente de absorción α y la energía E de la radiación incidente. Debido a que la expresión para calcular el valor del gap directo en semiconductores con bandas de valencia y de conducción parabólicas es

$$\alpha \eta \nu \propto (\eta \nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde $\eta \nu$ es la energía del haz incidente (la cual está en eV para mayor facilidad), E_g es el valor del gap, el cual se calcula al graficar $(\alpha \eta \nu)^2$ en función de $\eta \nu$. Entonces se ajusta a una línea recta el intervalo del borde de absorción y la intersección de esta línea recta con el eje da el valor de energía para E_g , como se muestran en la siguiente figura

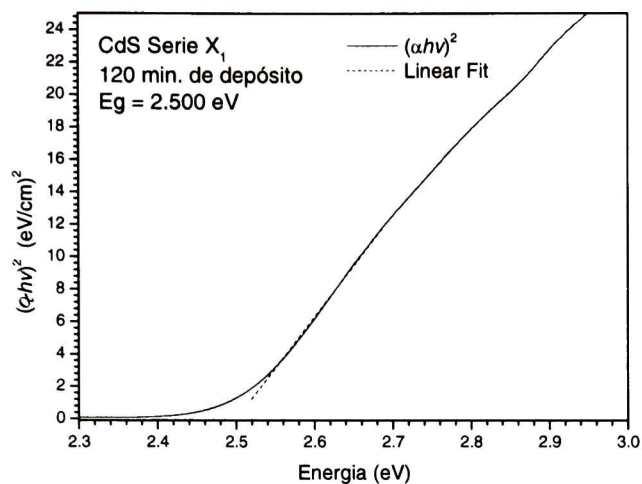


Fig. 4.19. Ajuste lineal para determinar el valor de E_g de una película de la Serie X₁ con 120 min. de depósito para [NH₄OH] = 4M.

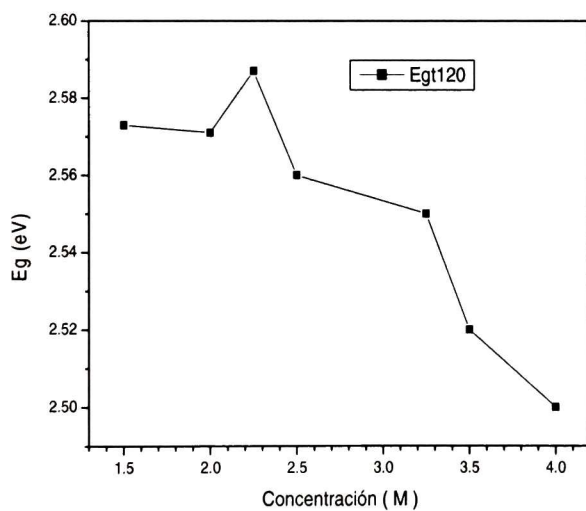


Fig. 4.20. Valores de E_g para diferentes concentraciones de amoníaco en las películas de CdS

En la figura 4.20 se presentan los valores del ancho de banda de energía prohibida, E_g, obtenidos para cada una de las concentraciones de las Series X con

un tiempo de depósito de 120 min. Se puede notar que el gap de las muestras tiende a aumentar conforme se disminuye la concentración de hidróxido de amonio en la solución. Dichos valores aumentan de 2.5 hasta 2.59 eV correspondientes a concentraciones de hidróxido de amonio de 4M hasta 2.25 M, respectivamente. A partir de 2.25 M el valor del ancho de banda de energía prohibida E_g , llega a un máximo valor, ya que al seguir disminuyendo la concentración de hidróxido de amonio en la solución de depósito, observamos que el valor de E_g disminuye. Estos cambios los podemos asociar a los corrimientos de la constante de red, Fig. 4.8, se asume que estos cambios en el valor de E_g se deben a los esfuerzos de tensión y compresión (en dirección paralela a la superficie del sustrato) de la red cristalina del sulfuro de cadmio. Para mostrar este punto, graficaremos a continuación la constante de red y el ancho de banda de energía prohibida en función de la concentración de amoniaco.

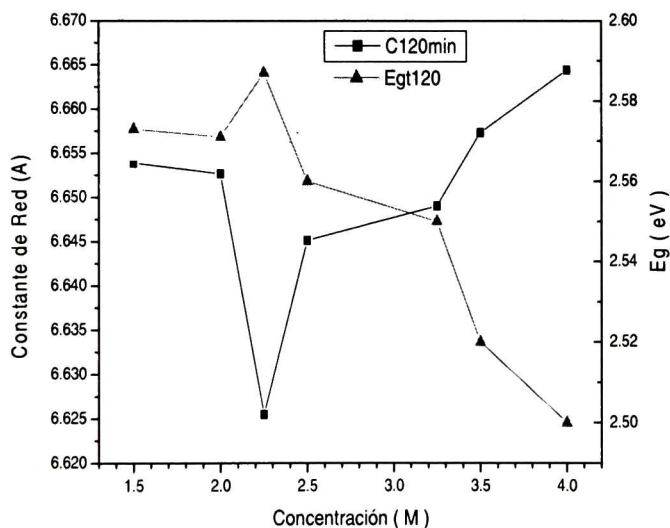


Fig. 4.21. Valores de c y E_g para diferentes concentraciones de amoniaco en las películas de CdS

Aun cuando existe un aumento en el valor del ancho de banda de energía prohibida asociados al crecimiento de las películas delgadas de CdS, este es más significativo para películas muy delgadas (de algunas decenas de nanómetros), sin embargo los cambios observados en nuestras películas los asociamos con una

contracción de la constante de red, que ocasionara un traslape mayor de las nubes electrónicas que forman el enlace y se requerirá de una mayor energía para romper el mismo. Para mostrar él porque llegamos a estas conclusiones se graficaran el valor de E_g para películas con espesores semejantes (mismas a las que graficamos el valor de c en las figs. 4.22-4.24)

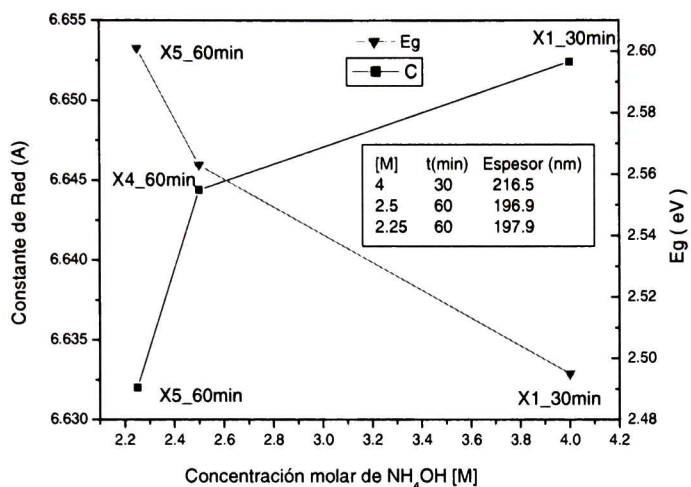


Fig. 4.22. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdS de las series X con espesores de 200 nm aproximadamente

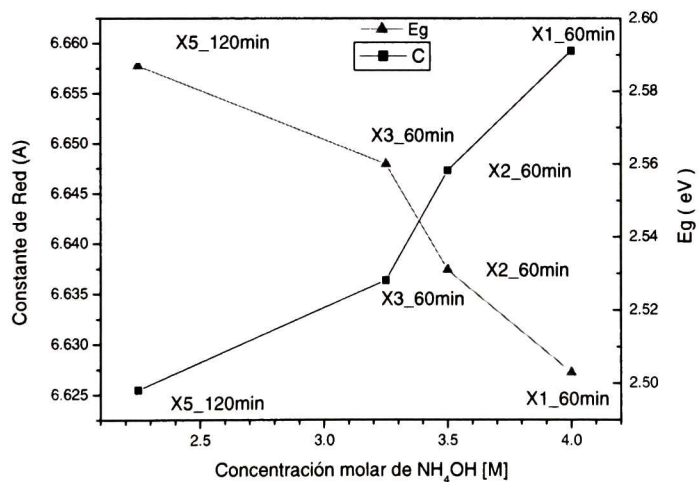


Fig. 4.23. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdS de las series X con espesores de 315 nm aproximadamente

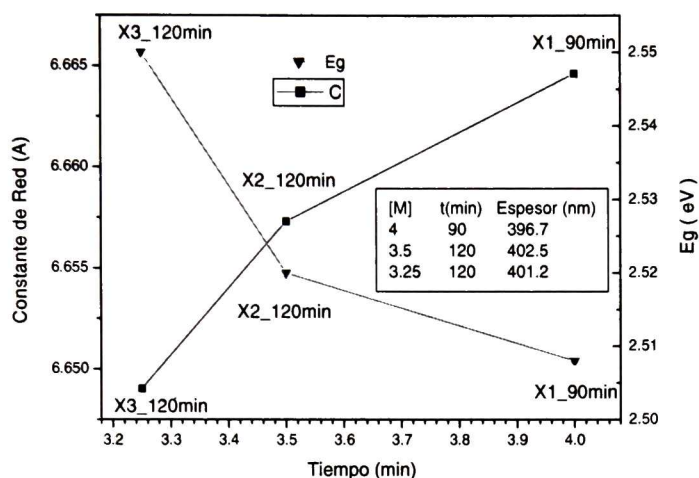


Fig. 4.24. Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X con espesores de 400 nm aproximadamente

En las graficas anteriores estamos demostrando que los cambios observados en el valor de E_g de las películas de CdS son producto de los esfuerzos de tensión y compresión a que estas sometidas las estructuras cristalinas cuyo origen está determinado por la cinética de crecimiento de las diferentes formulaciones químicas

4.1.5 Propiedades Ópticas de Series Y

En las Figs. 4.25 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de las series Y6, que corresponden a una concentración molar de tiourea de 0.5. En estas se puede ver el borde de absorción en la transmitancia de alrededor de 440 nm. Además se puede ver que en longitudes de onda mayores a la del borde de absorción, existe una transmisión entre 70 y 95 %. Por otro lado, la reflexión se encuentra entre 5 y 30 % en todo el intervalo de medición. En estas figuras, se observa también que los espectros de reflectancia tienden a aumentar al disminuir la concentración de tiourea, esto es debido a un aumento de la rugosidad

superficial de las películas, producido por una disminución en el espesor de las mismas.

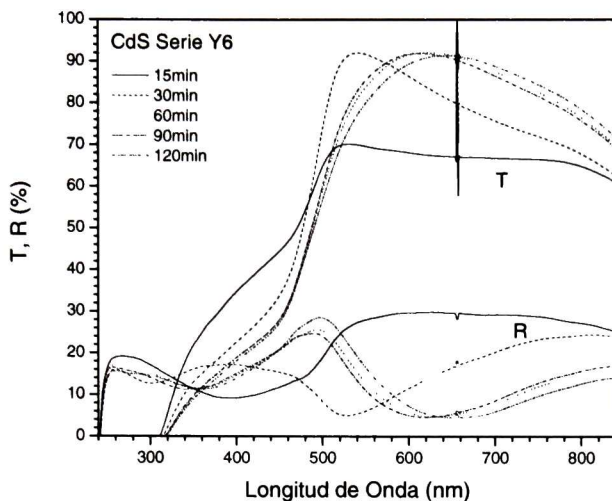


Fig. 4.25. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Y₆ correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.5 M

Los espesores de las series Y, obtenidos del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.26, en donde se observa un crecimiento lento comparado con las Series X, el cual es algo de esperar debido al hecho que se ha reducido significativamente la concentración de los reactivos. Cabe resaltar que las series Y₅ y Y₄ tienen espesores prácticamente iguales aún cuando la disminución en la concentración de tiourea se ha reducido a la mitad entre una y otra, siendo de 0.25 M para la serie Y₅ mientras que para la serie Y₄ es de 0.125 M.

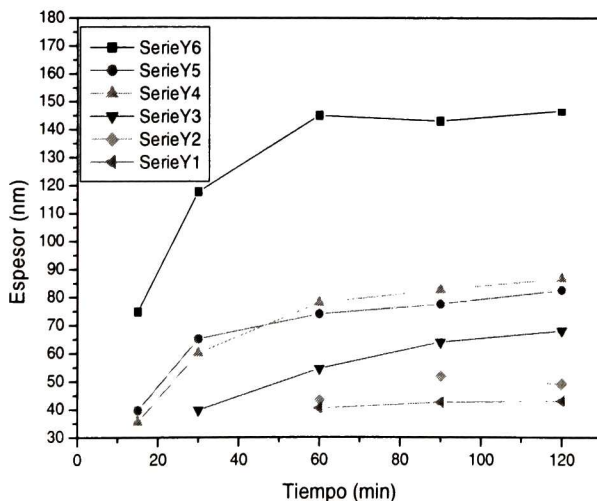


Fig. 4.26. Espesores de Series Y

En la figura 4.27 se presentan los valores del ancho de banda de energía prohibida, E_g , obtenidos para cada una de las concentraciones de las Series Y con un tiempo de depósito de 90 min. Se puede observar que las energías de las muestras tienden a aumentar conforme se disminuye la concentración de tiourea en la solución. Dichos valores aumentan ligeramente de 2.496 hasta 2.528 eV correspondientes a concentraciones de tiourea de 0.5 M hasta 0.125 M, respectivamente. Se puede ver además que la película correspondiente a la serie Y4 presenta el mayor valor de E_g a pesar de que esta serie presenta el menor espesor. Este aumento en el valor de E_g se asocia a esfuerzos de compresión de la estructura cristalina del sulfuro de cadmio.

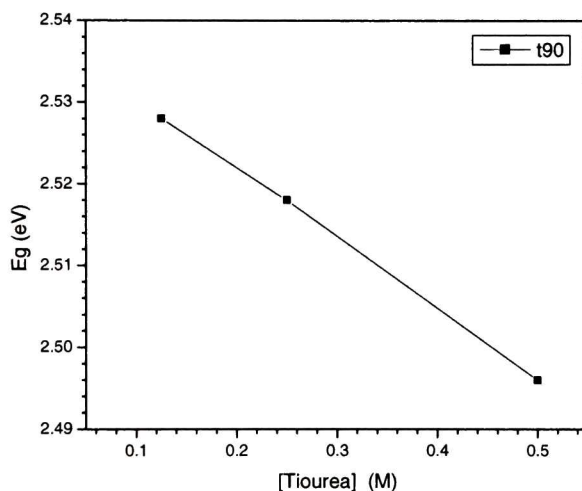


Fig. 4.27. Ancho de Banda de Energía Prohibida E_g , de Series Y

4.1.6 Propiedades Ópticas de Series T

Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de CdS de las series T, denominadas TY4Z2 que corresponden a concentraciones molares de trietanolamina de 2 M y de amoníaco de 1.8, se muestran en las Figs. 4.28 en donde el comportamiento de los espectros es el característico del CdS, sus variaciones en el tamaño se deben básicamente a cambios en los espesores entre cada muestra de diferente tiempo de depósito. El borde de absorción se encuentra ubicado alrededor de los 460 nm, presentan una alta transparencia por arriba de este borde mientras que son prácticamente opacas por debajo del mismo.

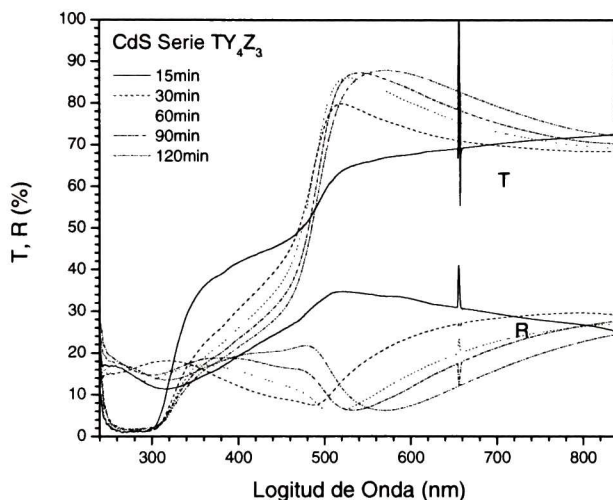


Fig. 4.28. Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series TY₄Z₂, los cuales corresponden a una concentración de [C₆H₁₅NO₃] de 2 M y [NH₄OH] de 1.8 M

Los espesores de las series T Y4(Z1-Z4), obtenidos del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.29, en donde se puede ver la evolución de los espesores en función del tiempo de reacción. Además se observa que las series llegan rápidamente a las etapas finales del crecimiento, ya que luego de 30 minutos de depósito el espesor de las películas no aumenta considerablemente.

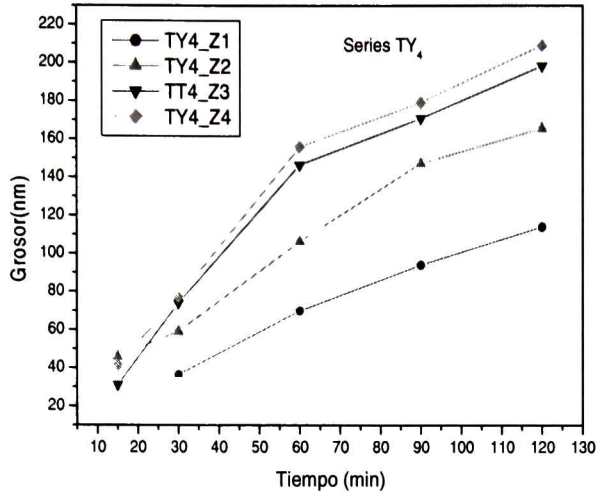


Fig. 4.29. Espesores de Series T

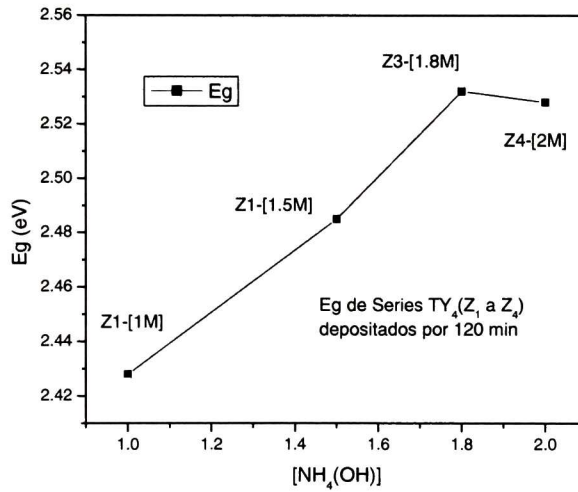


Fig. 4.30. Ancho de Banda de Energía Prohibida Eg de Series T con 120 min de depósito

El cálculo del ancho de banda de energía prohibida de las Series Z3 (0.6-0.8) se realizó a través del método descrito en la sección 4.1.2 y se presentan los valores de este en la Fig. 4.30, para las películas de estas series con un tiempo de depósito de 120 minutos. En estas se puede ver que es posible sintonizar el valor de Eg en un cierto intervalo, modificando la concentración de hidróxido de amonio.

4.1.7 Propiedades Eléctricas de Series X

En cuanto a las mediciones de fotoconductividad y resistividad de las películas de CdS, solo se efectuaron en aquellas películas que por su espesor eran más promisorias a ser implementadas en una celda solar, escogiendo espesores entre 140 y 200 nm aproximadamente. Se calcularon las resistividades de las muestras a partir del método descrito en la sección 3.2.3. En donde la fuente luminosa empleada consistió de una lámpara de 15 W, la cual se encontraba a 10.5 cm de la muestra para proporcionar una iluminación homogénea. Para medir el grado de fotosensibilidad de las muestras, estas se colocaron en la cámara oscura a una diferencia de potencial constante de 3 V y se midió la corriente eléctrica que circulaba a través de las películas, determinándose así la resistividad en oscuro de las películas delgadas. Las resistividades obtenidas se presentan en la tabla 4.1.

Serie	[NH ₄ OH] (M)	Espesor (nm)	ρ_{osc} (Ω m)	ρ_{ilum} (Ω m)
X1	4	216.5	2142.23	15.06024
X2	3.5	177.8	9680.93	53.76344
X3	3.25	173.9	30890.96	68.87052
X4	2.5	196.9	76230.75	96.33911
X5	2.25	197.9	98560.34	91.65903

Tabla. 4.1. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series X

En la Fig. 4.31 se muestran los valores de la resistividad en oscuro ρ_o , en función de la concentración de amoníaco, en donde se aprecia en primer lugar que al variar la concentración del mismo podemos modular la resistividad en oscuro en más de un orden de magnitud. En segundo lugar se puede ver que el valor de ρ_o tiende a aumentar conforme se reduce la concentración de amoníaco presente en la solución de depósito.

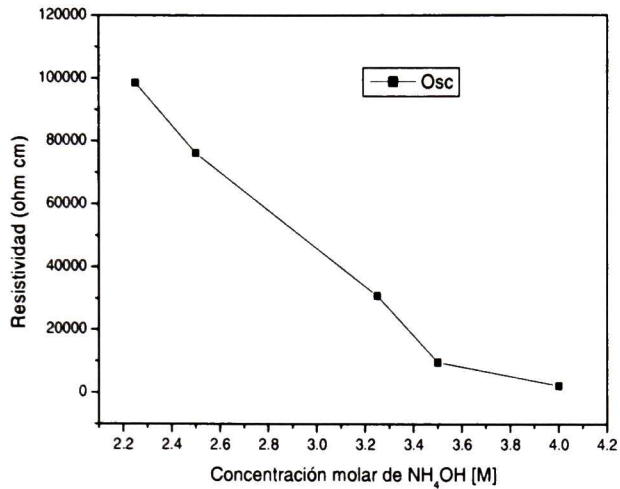


Fig. 4.31. Resistividad en oscuro en función de la concentración molar de amoniaco

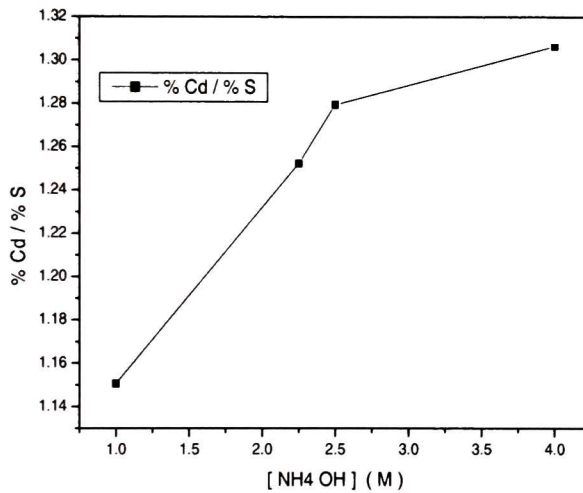


Fig. 4.32. Razón de composiciones porcentuales medidas en porcentaje atómico

El comportamiento de la resistividad en oscuro podría explicarse mediante el análisis de la composición porcentual de las películas, es cual es mostrado en la figura 4.32 en donde graficamos la evolución de la razón de la composición porcentual del cadmio/azufre medida en porcentaje atómico en función de la concentración de amoniaco, en donde podemos observar ya que a concentraciones elevadas de amoniaco la composición porcentual de cadmio es mayor por lo que tenemos un autodopamiento con cadmio y por eso a estas concentraciones es mas conductor el CdS.

Cuando las películas fueron iluminadas se presentó un rápido incremento en el valor de la corriente eléctrica, aumentando en varios órdenes de magnitud como se muestra en la grafica 4.33 en donde se presenta el patrón de fotoconductividad de la muestra X₁, el cual es representativo de las series X. Cabe resaltar que la iluminación permanece un tiempo tal que permita medir una lectura de corriente estacionaria, este tiempo fue de 60 segundos aproximadamente.

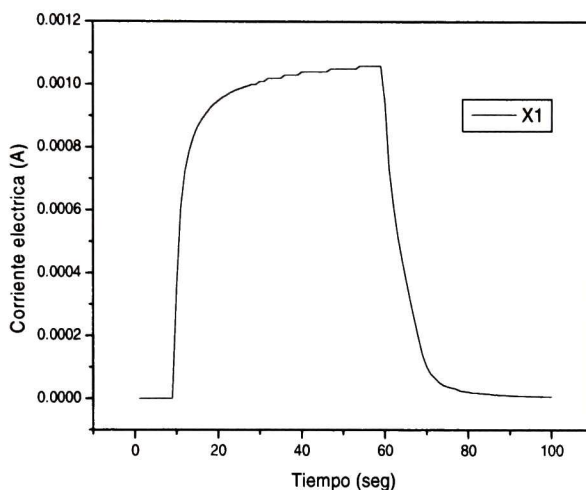


Fig. 4.33. Patrón de fotoconductividad de la serie X₁

Para determinar los valores de la fotosensibilidad de las películas delgadas de las series X, utilizamos la ecuación 3.44 de la sección 3.3, en donde determinamos los valores de la conductividad de las películas (en oscuro y bajo iluminación constante), a partir de los datos de la tabla 4.1. Obteniendo los siguientes resultados

Serie	[NH ₄ OH] (M)	$\sigma_{osc} (\Omega^{-1} cm^{-1})$	$\sigma_{ilum} (\Omega^{-1} cm^{-1})$	Fotosensibilidad
X1	4	4.66853E-4	0.0664	141.22881
X2	3.5	1.03306E-4	0.0186	179.048
X3	3.25	3.23729E-5	0.01452	447.52282
X4	2.5	1.31182E-5	0.01038	790.26743
X5	2.25	1.01461E-5	0.01091	1074.28958

Tabla. 4.2. Valores de Fotosensibilidad de las series X

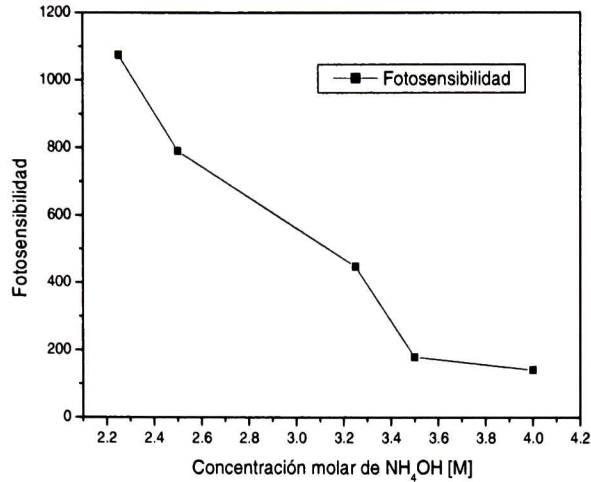


Fig. 4.34. Fotosensibilidad de las Series X

En la Fig. 4.34 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de amoníaco. En esta se puede ver que las películas que son más resistivas son las que presentan una mayor fotosensibilidad. Comportamientos semejantes Esto ha sido reportado previamente en la literatura [44] y se debe a que la fotoconducción al ocurrir por la formación de cargas libres luego de la iluminación del semiconductor y si la concentración de estas cargas libres es baja (como en un material resistivo), entonces las cargas fotogeneradas usualmente dominan la conductividad. En contraste a esto, en un semiconductor relativamente conductor, las cargas extras fotogeneradas son únicamente una pequeña perturbación comparadas con aquellas presentes en oscuro.

4.1.8 Propiedades Eléctricas de Series Y

Se determinó la resistividad en oscuro y bajo iluminación constante de las muestras con 90 minutos de depósito de las series Y, en donde se utilizaron solo las tres películas más gruesas ya que las series Y1 a Y3 eran muy delgadas para ser de nuestro interés para aplicaciones fotovoltaicas. Se utilizó el método descrito en la

sección 3.4 y con las condiciones de preparación de muestras, iluminación y medición de las corrientes eléctricas descritas en la sección 4.1.3. Las resistividades así obtenidas en las muestras se presentan en la tabla 4.1. En esta tabla se puede observar que los valores de resistividad en oscuro son del orden de 10^2 - $10^3 \Omega\text{-cm}$.

Muestra	[CS(NH ₂) ₂] (M)	Espesor (nm)	ρ_{osc} ($\Omega\text{ m}$)	ρ_{ilum} ($\Omega\text{ m}$)
Y6	0.5	143	1.57E+03	2.98E+01
Y5	0.25	77.5	6.34E+02	4.32E+00
Y4	0.125	82.6	6.07E+02	6.80E+00

Tabla. 4.3. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series Z

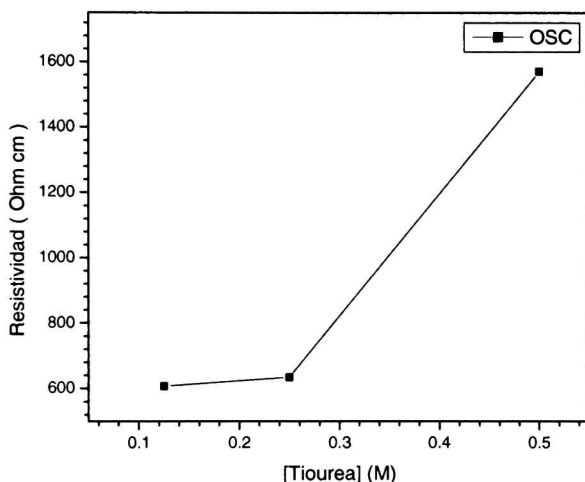


Fig. 4.35. Resistividad en Oscuro de Series Z

En la Fig. 4.35 se muestran los valores de la resistividad en oscuro ρ_0 , en función de la concentración de tiourea. Se aprecia que el valor de ρ_0 tiende a disminuir a conforme se reduce la concentración de tiourea presente en la solución de depósito. Dichos valores disminuyen de $1.57 \times 10^3 \Omega\text{ cm}$ hasta $6.34 \times 10^2 \Omega\text{ cm}$ correspondientes a concentraciones de tiourea de 0.5 M hasta 0.125 M. Esta tendencia pudiera explicarse al analizar la grafica de la razón de composición porcentual del cadmio entre azufre en porcentaje atómico, mostrada en la figura 4.36 en donde puede observarse que a medida que aumenta la concentración de

tiourea disminuye la concentración de cadmio, por lo que nuestras películas tenderán a ser mas resistivas.

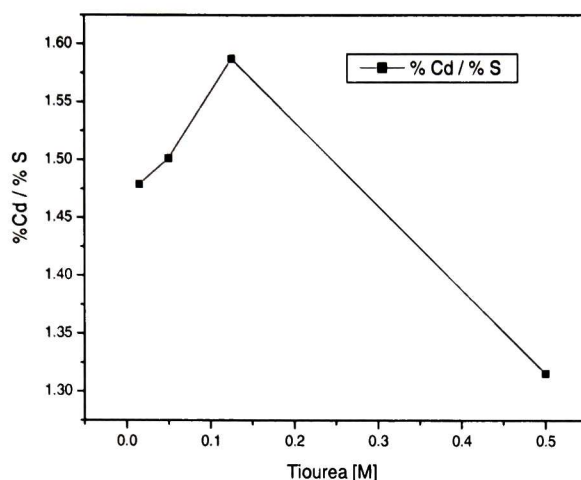


Fig. 4.36. Razón de composición porcentual de %Cd / % S medidos en porcentajes atómicos de las Series X

El aumento de la composición de cadmio de nuestras películas a muy bajas concentraciones de tiourea puede explicarse debido a la posible presencia de hidróxido de cadmio, ya que a esas concentraciones de tiourea cuando el cadmio era liberado por el acomplejante, este reaccionaba con los iones OH para formar el hidróxido de cadmio y debido a la mínima presencia de iones azufre en la solución no ocurría la subsecuente reacción de sustitución para formar el sulfuro de cadmio, provocado que los hidróxidos estén presentes en nuestras películas. Por esta razón a medida que aumentamos la concentración de tiourea, la cual es una fuente de iones azufre, las reacciones de sustitución serán favorecidas aumentando la concentración porcentual de iones azufre. Cabe resaltar que estas películas eran muy delgadas y por esta razón no pudimos utilizar el patrón de difracción de rayos X para demostrar la hipótesis de la presencia del hidróxido de cadmio, ya que solo observamos la señal del sustrato.

Para determinar los valores de la fotosensibilidad de las películas delgadas de las series Y, se utiliza la ecuación 3.44 de la sección 3.3, en donde determinamos

los valores de la conductividad de las películas (en oscuro y bajo iluminación constante), a partir de los datos de la Tabla 4.3, obteniendo los siguientes resultados

Serie	[CS(NH ₂) ₂] (M)	σ_{osc} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_{illum} ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Fotosensibilidad
Y6	0.5	6.38E-04	3.36E-02	5.17E+01
Y5	0.25	1.58E-03	2.31E-01	1.46E+02
Y4	0.125	1.65E-03	1.47E-01	8.83E+01

Tabla. 4.4. Valores de Fotosensibilidad de las series Z

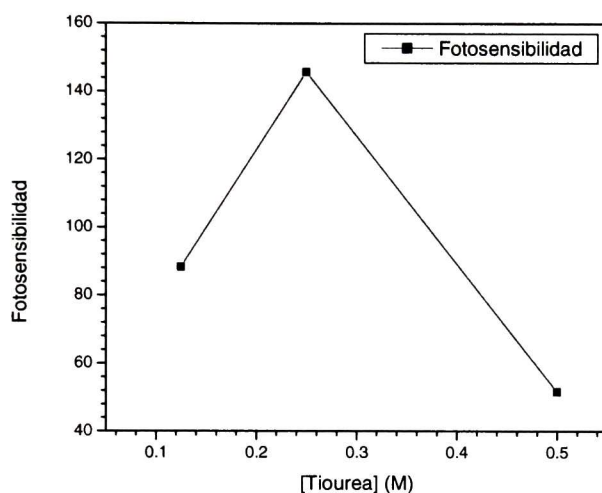


Fig. 4.37. Fotosensibilidad de Series Z

En la Fig. 4.37 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de tiourea. En ésta se puede ver que las películas tienen una baja fotoconductividad ya que las corrientes fotogeneradas alteran la conductividad en apenas dos órdenes de magnitud respecto a la conductividad en oscuro, mientras que en las series X era de 2 a 3 órdenes de magnitud. Esta caída en la fotosensibilidad ha sido reportada en la literatura, en donde a mayor conductividad en oscuro presentan las películas delgadas de CdS la fotoconductividad tiende a tener un menor impacto en la conductividad total del semiconductor cuando este se encuentra bajo iluminación. Algo que observamos en estas series Y en particular fue que una vez que apagábamos la luz las películas tardaban varias horas antes de

llegar a su valor inicial de resistividad en oscuro, lo que nos indica la presencia de trampas a energías menores al ancho de banda de energía prohibida.

4.1.9 Propiedades Eléctricas de Series T

Se calcularon las resistividades de todas las muestras con 90 minutos de depósito de estas series TY4 a partir del método descrito en la sección 3.3. Las resistividades así obtenidas se presentan en la tabla 4.3.

Muestra	[NH ₄ OH] (M)	Espesor (nm)	ρ_{osc} (Ω m)	ρ_{ilum} (Ω m)
TY4 - Z2	1.5	146.5	4.933	3.678
TY4 - Z3	1.8	147.4	35.4	6.873
TY4 - Z4	2	155.6	86.456	9.374

Tabla. 4.5. Valores de Resistividad en oscuro y bajo iluminación constante las series TY4

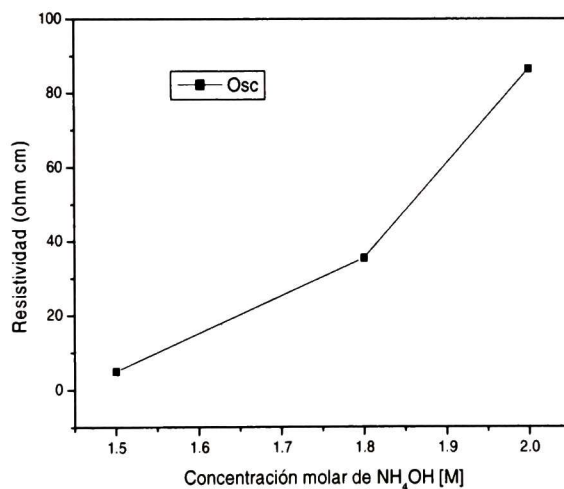


Fig. 4.38. Resistividad en oscuro de Series TY4

En la Fig. 4.38 se muestran los valores de la resistividad en oscuro ρ_o , en función de la concentración de hidróxido de amonio. Se aprecia que el valor de ρ_o tiende a disminuir conforme disminuye la concentración del mismo. Dichos valores disminuyen de 86.456 Ω cm hasta 4.933 Ω cm. A partir de este punto, se puede ver que

al seguir disminuyendo la concentración de hidróxido de potasio en la solución de crecimiento el valor de la resistividad tiende a un valor de un orden de magnitud.

Se calcularon los valores de fotosensibilidad de las muestras seleccionadas a partir del método descrito en la sección 3.3. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6

Muestra	[NH ₄ OH] (M)	$\sigma_{osc} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	$\sigma_{ilum} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	Fotosensibilidad
TY4 - Z2	1.5	0.20272	0.27189	0.34122
TY4 - Z3	1.8	0.02825	0.1455	4.15059
TY4 - Z4	2	0.01157	0.10668	8.22296

Tabla. 4.6. Valores de Fotosensibilidad de las series TY4

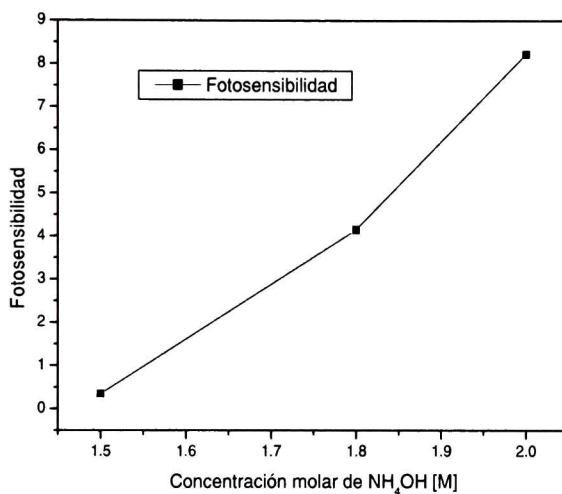


Fig. 4.39. Fotosensibilidad de Series TY4

En la Fig. 4.39 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de Hidróxido de amonio. En esta se puede ver que las resistividades que las películas de estas series TY4 presentan los valores más bajos de fotosensibilidad de todas las series, sin embargo cabe resaltar que en una celda solar la generación de los fotoportadores de carga es generada en la capa absorbente. De hecho estos valores tan bajos hacen de las películas ideales para ser implementadas como capa ventana en las celdas solares.

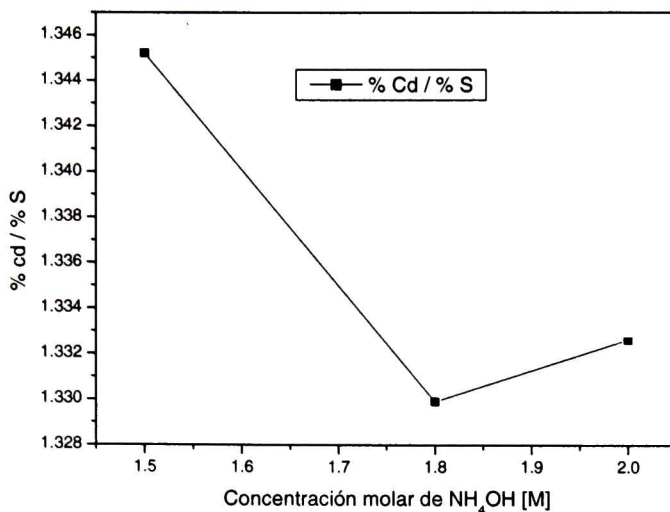


Fig. 4.36. Razón de composición porcentual de %Cd / % S medidos en porcentajes atómicos de las Series TY4 (Z1-Z3)

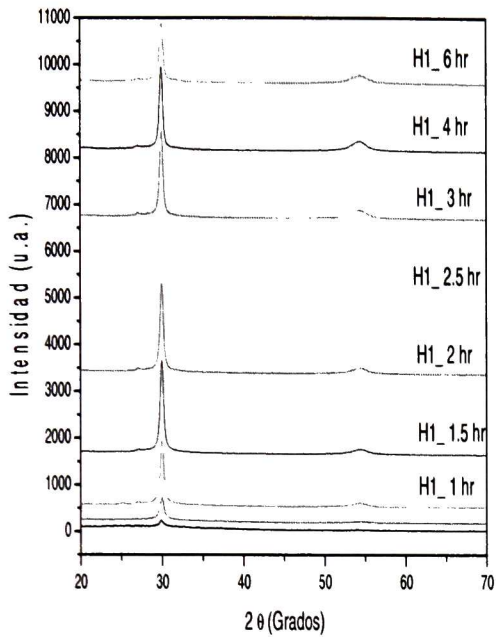
4.2 Capa de CdSe

Debido a que las reacciones a 70 °C ó 50 °C eran muy rápidas, se tornaba muy complicado diseñar una formulación química adecuada para la síntesis de las películas delgadas de CdSe, ya que no le dábamos el tiempo suficiente para que se formara el semiconductor en el sustrato. Así que decidimos crear las formulaciones a temperatura ambiente de 25 °C en el baño químico, con muy bajas concentraciones de cadmio y de selenosulfito de sodio. Esto para realizar las reacciones lo más lentas posibles y analizar el efecto de cada uno de las variaciones en las concentraciones con una mayor certeza. Ya que como habíamos establecido anteriormente, las formulaciones de seleniuro de cadmio son muy sensibles a las variaciones de las concentraciones de los reactivos. En donde tuvimos más éxito fue en formulaciones que tenían citratos de sodio como acomplejantes y KOH como fuente de iones OH, ya que las que implementamos con amoníaco y trietanolamina como agente acomplejante no logramos obtener una película adherible al sustrato, aun a 25 °C. Estas series ya fueron tan estables que incluso pudimos implementarlas a temperaturas de 70 °C y logramos depositar películas de hasta 380 nm de espesor con solo 5 hrs de depósito. Y fueron la base para implementar los tratamientos térmicos en una atmosfera de nitrógeno. Incluso se

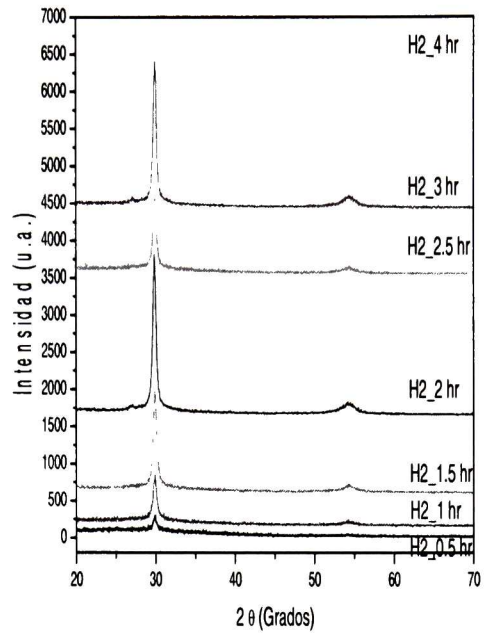
implemento un segundo depósito sin observar una pérdida cuantitativa en las propiedades ópticas, estructurales ó eléctricas de las películas. Logrando aumentar el espesor en 800 nm.

4.2.1 Propiedades Estructurales de películas delgadas de CdSe

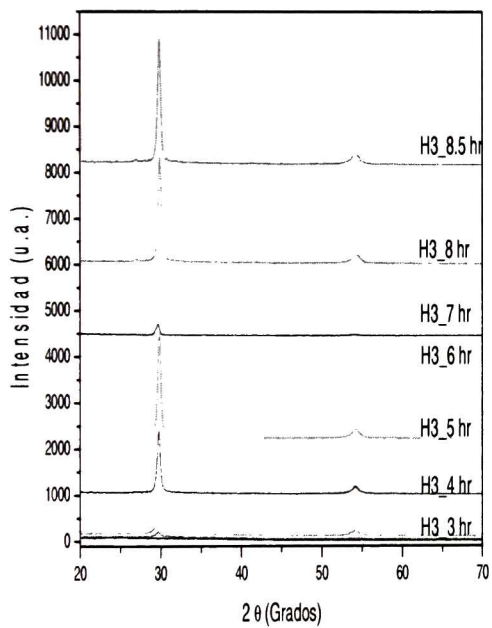
En la fig 4.40 mostramos los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de CdSe, en el inciso d mostramos la serie diluida en cloruro de cadmio y selenosulfato de sodio y que fueron la base para la síntesis de las series H1-H3 de los incisos a-c, las cuales eran concentradas. Hay que recordar que nuestro interés era obtener películas lo más gruesas posibles, por lo que en la series H1 aumentamos al cuádruple la concentración de los reactivos utilizados en las series H3 manteniendo constante la concentración de KOH. Además en estas series teníamos que mantener constante la razón entre el cadmio y el citrato, ya que si esta cambiaba repercutía en la calidad de las películas. En estos patrones podemos observar un pico de reflexión intensa aproximadamente 30° (2θ) y una mucho más débil a aproximadamente 54° . Las muestras obtenidas con series diluidas tienen una señal menos intensa debido a que son muy películas muy delgadas. Sin embargo de nuevo tenemos un pico principal es de alrededor de 30° , y hay pequeños picos a aproximadamente 49° , 58° y 60° . Al comparar estos picos de difracción de estos datos con las referencias para la fase cúbica y hexagonal del CdSe, vemos que el pico principal podría pertenecer a ambas estructuras (la (111) para la fase cúbica y los planos (002) en hexagonal requeridos; la posición exacta es 29.5284° en ambos casos). Sin embargo, el pico a 54° no existe en la red cúbica. Por lo tanto podemos concluir que la fase cristalina de las películas depositadas a alta temperatura es de tipo hexagonal (wurtzita), la reflexión principal es causada por la (002) planos cristalográficos normales al eje "c" y en esta interpretación, los picos a 54° deben ser atribuidos a la refracción del plano (103).



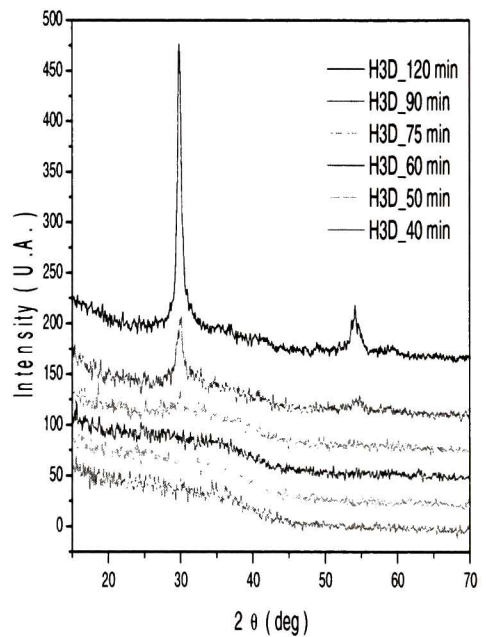
a) Serie H1



b) Serie H2



c) Serie H3



d) Serie H3D

Fig. 4.40. Patrones de difracción de rayos X de las películas de CdSe series H1 a H3, para concentraciones de tiourea de a) 0.05, b) 0.125, c) 0.25 y d) 0.5 M. y tiempos de depósito de 90min

En la figura 4.41 mostramos la variación de la constante de red c medida a partir de las reflexiones del plano (002) para la serie H1, la cual es representativa las series H, en donde observamos cambios muy pequeños de apenas un 0.1 % lo cual nos indica que en las películas delgadas de CdSe el sustrato de vidrio no induce esfuerzos en la red hexagonal como si lo hace para el sulfuro de cadmio analizado en la secciones previas. Para esta serie en particular observamos una pequeña contracción durante las primeras 2.5 hrs de depósito luego del cual permaneció prácticamente constante. Esto pudiera explicarse debido a un término ó reducción significativa de la etapa de nucleación de la cinética de crecimiento debido a una disminución en la formación de hidróxido de cadmio y por esto partir de los 90 minutos se presentaría solamente una etapa de crecimiento de los granos o una cinética de crecimiento tipo closter por closter.

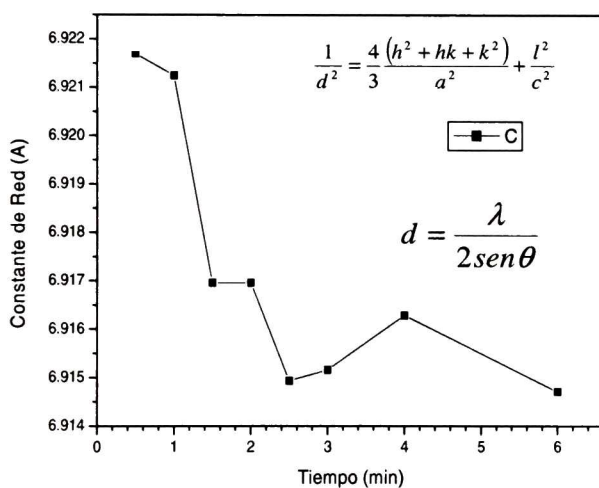


Fig. 4.41. Constante de red c media a partir del plano (002) de la serie H1

Al igual que para la capa ventana, en estas películas de CdSe mostramos los valores de las constantes de red para películas de las series H1 con espesores semejantes, para descartar un cambio en la constante de red debido a el espesor de las películas. Dichos análisis se muestran en la fig. 4.42.

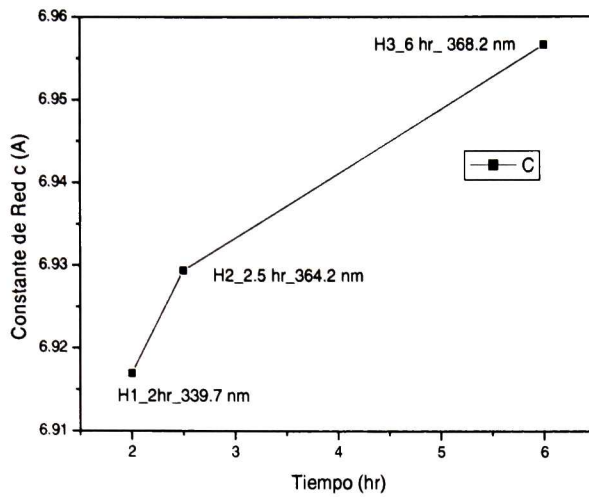


Fig. 4.42. Constante de red c media a partir del plano (002) de la serie H con espesores semejantes

Al ajustar el pico de difracción correspondiente al plano (002) a curvas gaussianas como en la sección 3.2.1 determinamos el valor del ancho medio del mismo, necesario para determinar el valor del tamaño de cristalito promedio utilizando la relación de Debye-Scherer descrita en la Ec. 3.4. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

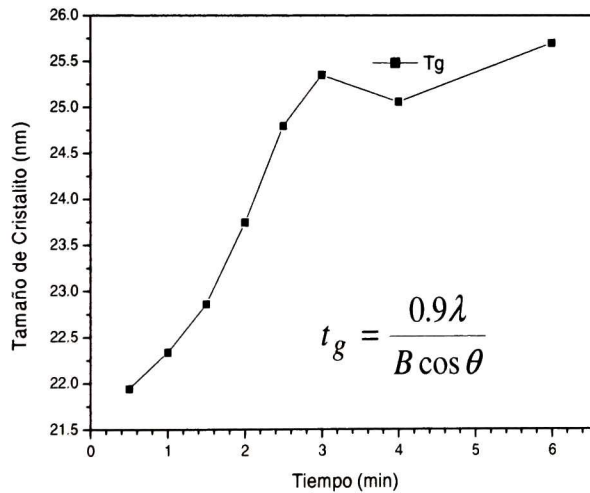


Fig. 4.43. Tamaño de cristalito promedio de serie H1

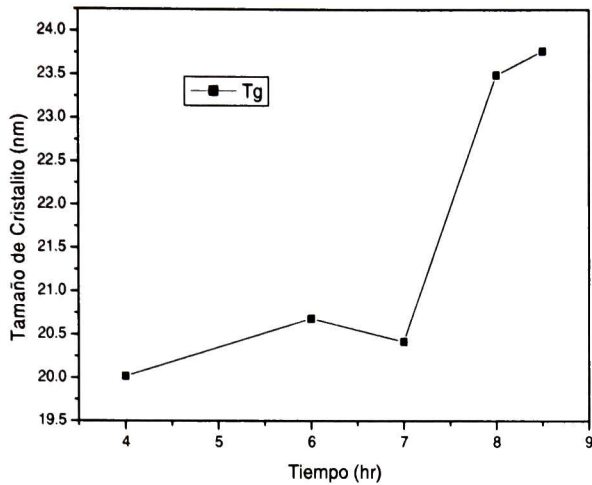


Fig. 4.44. Tamaño de cristalito promedio de serie H3

En la figura 4.43 mostramos un comportamiento típico de las series H1, en donde observamos una cinética muy lenta con un crecimiento paulatino de los granos hasta alcanzar un valor estable de 25.5 nm a las 3 hrs para las series H1, luego del cual permanecen constantes, lo cual nos indica que la etapa de crecimiento y nucleación ha finalizado por lo que *estos resultados indican que el incremento en el espesor de la película que se da en esta etapa de las series H1, es debido principalmente al incremento en el número de granos, en lugar de un incremento en el tamaño del mismo.* En la figura 4.44 se observa el tamaño de cristalito promedio de las series H3 en donde observamos una cinética muy lenta en las primeras etapas y tamaños de cristalito muy bajos, esto puede ser debido a que en estas soluciones en particular se formaba una gran cantidad de hidróxidos de cadmio durante los primeros 40 min de síntesis, los cuales favorecen una cinética de crecimiento tipo ion por ion en donde los tamaños de cristalitos serán más bajos.

4.2.2 Propiedades Ópticas de películas delgadas de CdSe

La figura 4.45 y 4.46 representan la transmitancia y reflectancia de las películas de CdSe sintetizadas por baño químico, la primera representan los crecimientos a temperatura ambiente (diseñados para la optimización de las formulas) y la segunda a temperaturas de 70 °C y con soluciones concentradas, por lo que es de esperar tener películas más gruesas.

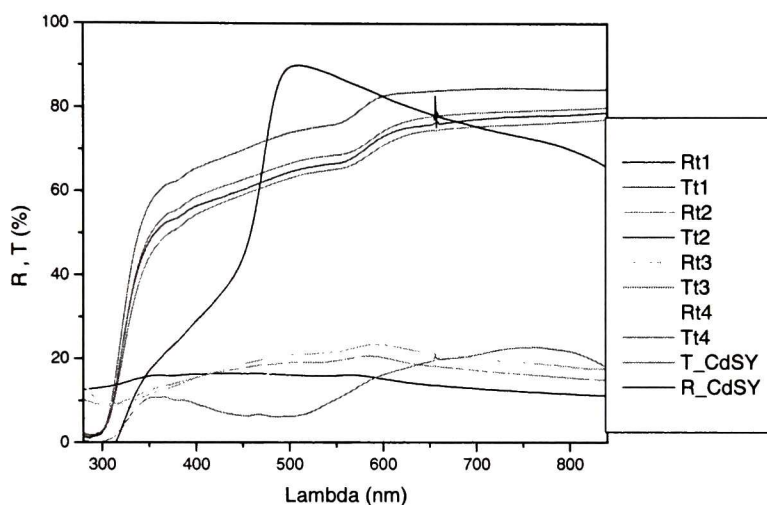


Fig. 4.45. Reflectancia y Transmitancia de películas delgadas de CdSe diluidas y a bajas temperaturas

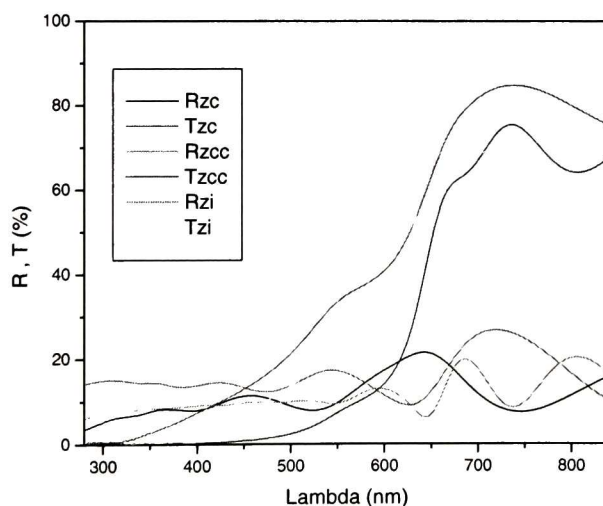


Fig. 4.46. Reflectancia y Transmitancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a temperaturas de 70 °C

Las películas crecidas a bajas temperaturas y con soluciones diluidas son muy delgadas, por lo cual presentan transparencias en $\lambda > 450$ nm mientras que las gruesas a $\lambda > 660$ nm. Se puede observar también que la transmisión de luz promedio es de 90%, teniendo en cuenta que las mediciones se utilizan una muestra de vidrio de referencia que tiene una reflexión desde ambas superficies de alrededor de 8%, se obtiene el total de pérdidas por reflexión en la región de la transparencia de nuestras muestras son iguales al 18%, lo que es el valor esperado encontrado mediante la fórmula de Fresnel para un material con índice de refracción n igual a 2,49 [24]. El patrón de interferencia observada en cada caso bien está de acuerdo con este valor de índice de refracción y el espesor de las muestras, los cuales se representan en la figura 4.47.

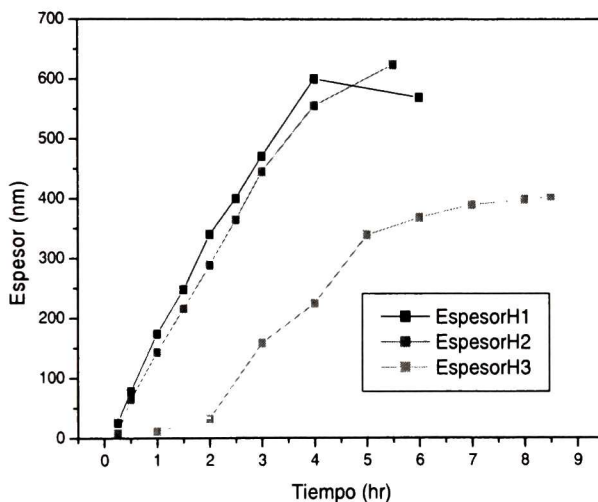


Fig. 4.47. Espesores de películas de CdSe sintetizadas a 70 °C

En base a los espectros experimentales de T se puede calcular el valor del ancho de banda de energía prohibida, E_g , de cada una de las películas en términos del coeficiente de absorción α y la energía E de la radiación incidente. Debido a que la expresión para calcular el valor del gap directo en semiconductores con bandas de valencia y de conducción parabólicas es

$$\alpha \eta \nu \propto (\eta \nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde $\eta\nu$ es la energía del haz incidente (la cual está en eV para mayor facilidad), E_g es el valor del gap, el cual se calcula al graficar $(\alpha\eta\nu)^2$ en función de $\eta\nu$. Entonces se ajusta a una línea recta el intervalo del borde de absorción y la intersección de esta línea recta con el eje da el valor de energía para E_g , como se muestran en la siguiente figura

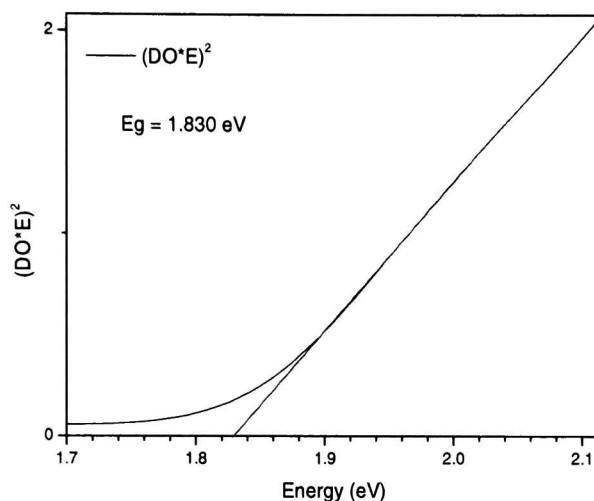


Fig. 4.48. Ajuste lineal para determinar el valor de E_g , de una película de la Serie H₁ con 6 hrs de depósito

A partir de los datos de la figura 4.48 se determinó entonces la región del borde de absorción fundamental. El intervalo de banda determinado a partir de la figura 4.48 es de alrededor 1.83 eV, el cual excede los valores reportados para el CdSe de bulto (1,75 a 1,8 eV [53, 54]). El pequeño aumento del ancho de banda de energía prohibida respecto al material de bulto, es común que se presente en materiales policristalinos y podría estar relacionado con el tamaño de grano pequeño y / o al estrés de la estructura cristalina debido a la deformación de la película, ya que nuestros datos de rayos X demuestran que la estructura cristalina de CdSe está comprimida respecto a la de bulto. En la figura 4.49 mostramos los cambios que existen en el ancho de banda de energía prohibida de las películas de CdSe con espesores semejantes y como estos cambios están asociados a contracciones de la constante de red asociadas a la cinética de crecimiento de las

películas delgadas y que repercutirán en un mayor traslape de las nubes electrónicas que forman el enlace covalente requiriendo de una mayor energía para romper el mismo. Y analizamos películas con espesores semejantes para descartar cambios de E_g y c debidos al espesor de las películas.

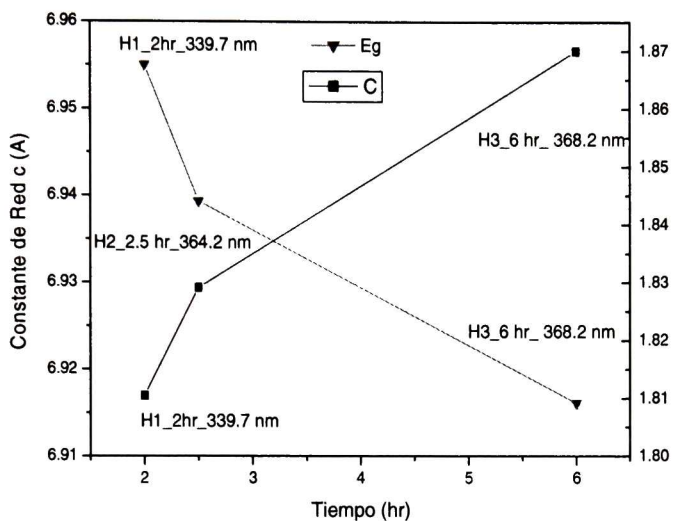


Fig. 4.49. Variación de la constante de red c y E_g de las películas de CdSe de las series H1 a H3 con espesores de 350 nm aproximadamente

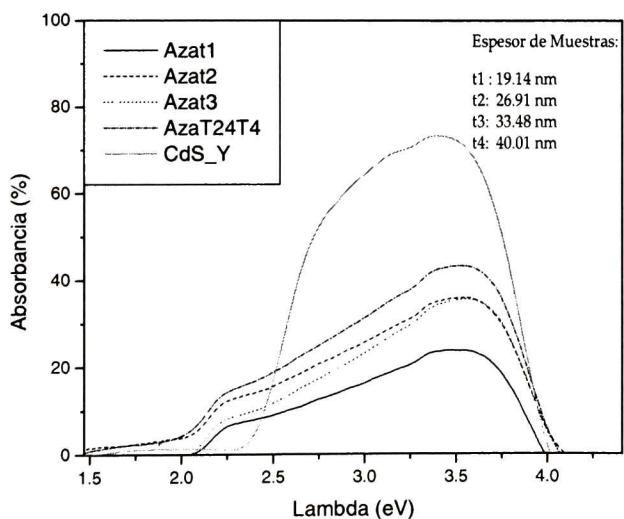


Fig. 4.50. Absorbancia de películas delgadas de CdSe diluidas y a bajas temperaturas

En las figuras 4.50 a 4.52 representamos las absorbancias de las diferentes películas de CdSe, en donde además representamos en color amarillo la absorbancia de la película de CdS que funcionaría como capa ventana, esto con la finalidad de representar cuantitativamente la cantidad del espectro electromagnético que buscaríamos convertir en energía fotovoltaica. En las figuras 4.50 mostramos las absorbancias para las series diluidas a temperatura ambiente y en la figura 4.51 se muestra los espectros de absorbancia de la serie H1 con tiempo de depósito de 2 hrs (muestra Zi) y un doble depósito de la serie H1 de 2 hrs cada uno (muestra Zcc)

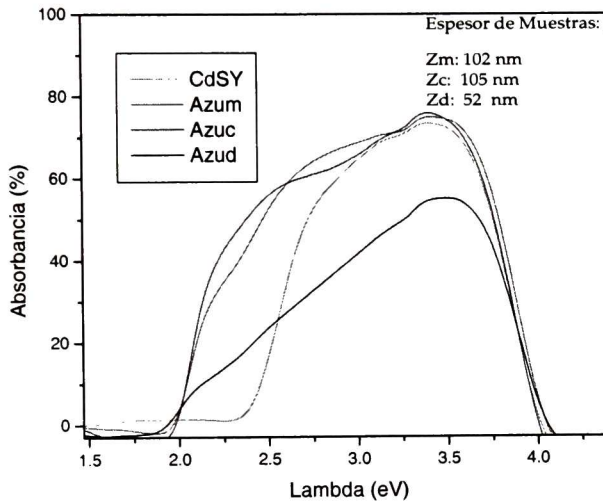


Fig. 4.51. Absorbancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a bajas temperaturas

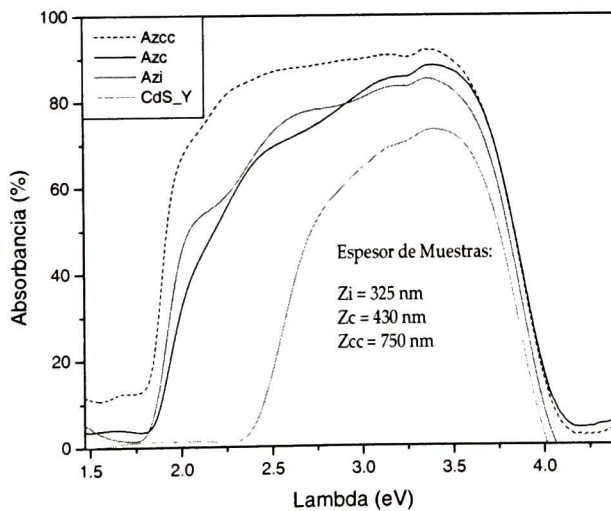


Fig. 4.52. Absorbancia de películas delgadas de CdSe concentradas y a temperaturas de 70 °C

En la literatura encontramos información que nos sugerían que podíamos cambiar la conductividad del CdSe de tipo-n a tipo-p mediante tratamientos térmicos especiales [55, 56], por lo que realizamos tratamientos a 400 °C de nuestras películas en atmosferas oxidantes, de nitrógeno y en una atmosfera de 90 % de nitrógeno con 10 % de hidrogeno por tiempos de 1 y 2 horas. Los resultados en las propiedades ópticas se representan en las figuras 4.53 a 4.58.

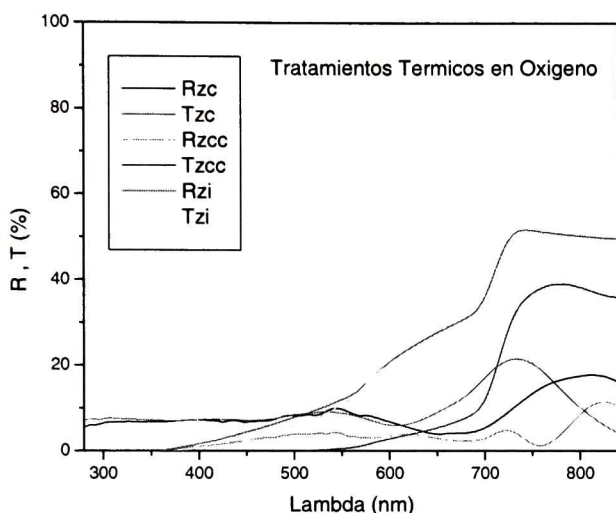


Fig. 4.53. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera oxidante a 400 °C por 2 hrs.

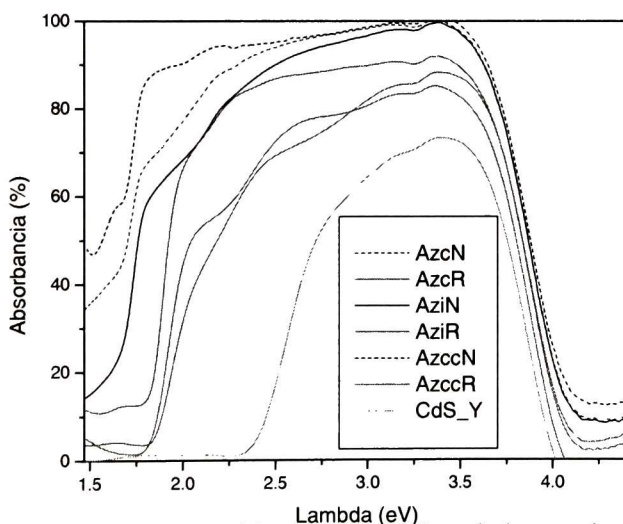


Fig. 4.54. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos térmicos a 400 °C en atmosfera oxidante

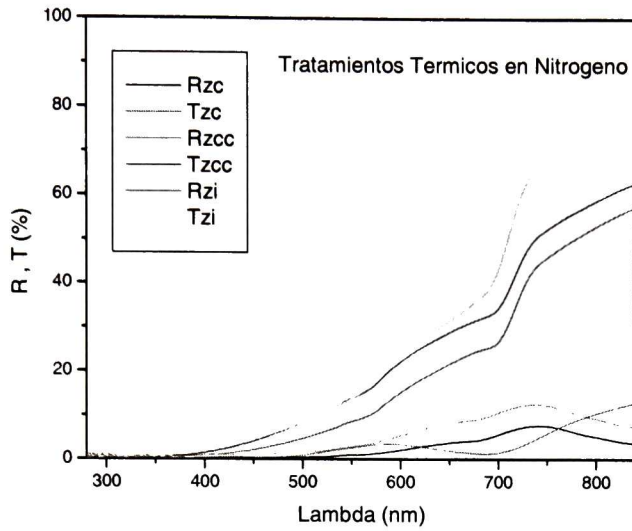


Fig. 4.55. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera de Nitrógeno a 400 °C por 2 hrs.

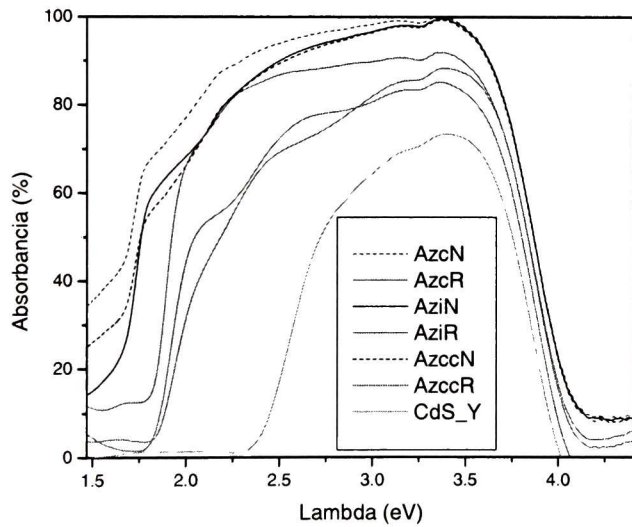


Fig. 4.56. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos térmicos a 400 °C en atmosfera de Nitrógeno

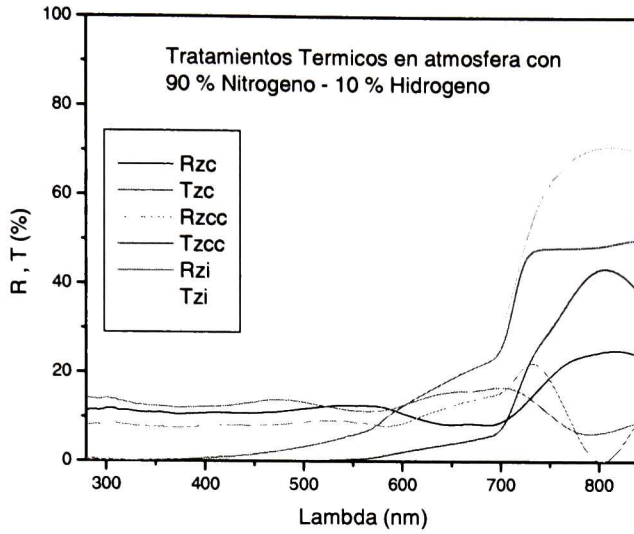


Fig. 4.57. Reflectancia y transmitancia de películas de CdSe después de realizar tratamientos térmicos en atmósfera de 90 % Nitrógeno + 10 % de Hidrogeno a 400 °C por 2 hrs.

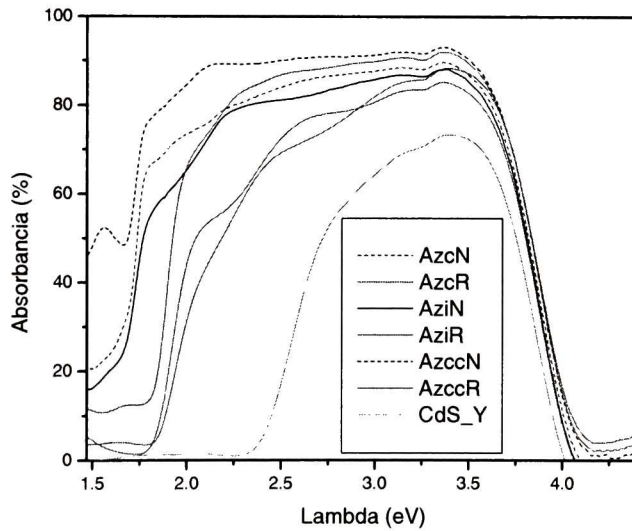


Fig. 4.58. Absorbancia de películas delgadas de CdSe después de tratamientos térmicos a 400 °C en atmosfera de 90 % Nitrógeno + 10 % Hidrogeno

En las figura anteriores podemos observar una reducción en el tamaño de las películas debido a la reducción del material por el tratamiento térmico en sí y en las

curvas de absorbancia se puede ver un cambio a absorber más cerca del ideal de 1.5 eV en donde tendremos una gran cantidad de fotones del espectro solar. Sin embargo tenemos que reiterar que la finalidad de este tratamiento térmico era cambiar la conductividad de nuestras películas de tipo - n a tipo - p, por lo que decidimos medir de manera indirecta si habíamos logrado tal efecto. Para esto utilizamos el hecho de que teníamos la ventaja sintetizar hasta 10 celdas por baño químico para depositar las películas de CdSe sobre películas de CdS optimizadas antes de realizar los tratamientos térmicos. Enseguida colocábamos contactos metálicos de grafico conductor y/o plata y realizábamos una medición de corriente contra voltaje para observar si teníamos la señal de un diodo con lo que confirmaríamos de manera indirecta el cambio en la conductividad. En el estudio de las propiedades eléctricas de estas películas se muestran los resultados.

4.2.2 Propiedades Eléctricas de películas delgadas de CdSe

A fin de poder realizar un estudio comparativo de las propiedades eléctricas de todas las series H tomamos películas con espesores semejantes, para ello analizamos las muestras con espesores aproximados de 350 nm. Y se determino la resistividad en oscuro y bajo iluminación constante de las muestras H1, H2 y H3 con tiempos de síntesis de 2, 2.5 y 6 hrs respectivamente. Se utilizó el método descrito en la sección 3.4 y con las condiciones de preparación de muestras, iluminación y medición de las corrientes eléctricas descritas en la sección 4.1.3. Las resistividades así obtenidas en las muestras se presentan en la tabla 4.7. En esta tabla se puede observar que los valores de resistividad en oscuro son del orden de 10^3 - $10^4 \Omega$ -cm.

Muestra	Tiempo (hr)	Espesor (nm)	i_{osc} (A)	i_{ilum} (A)	ρ_{osc} (Ω m)	ρ_{ilum} (Ω m)
H1	2	340	3.58E-09	6.34E-06	2.85E+03	1.10E+00
H2	2.5	364	6.34E-09	3.87E-06	1.72E+03	2.28E+00
H3	6	368	1.30E-08	2.99E-06	8.49E+02	3.15E+00

Tabla. 4.7. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series Z

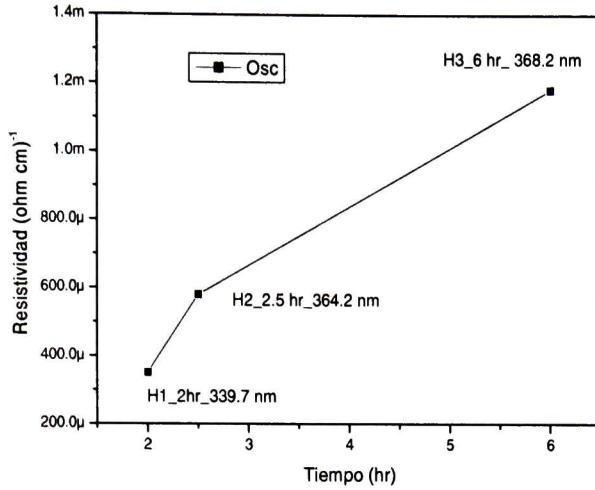


Fig. 4.59. Resistividad en Oscuro de Series H con espesores cercano a los 350 nm

En la Fig. 4.59 se muestran los valores de la resistividad en oscuro ρ_o , para las diferentes películas de CdSe en la cual aprecia que la serie H1 tiene la resistividad más baja y esta tendencia puede explicarse debido a la razón de composición porcentual del cadmio entre selenio en porcentaje atómico, como se muestra en la fig. 4.60.

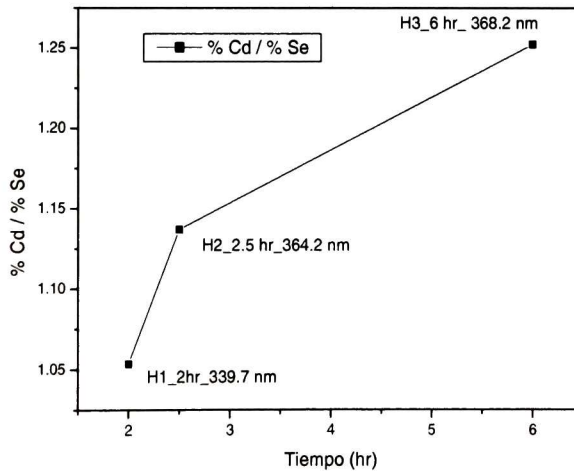


Fig. 4.60. Fotosensibilidad de las Series X

Cabe resaltar que todas las series H de CdSe presentan una gran cantidad de trampas, debido a que una vez que iluminábamos nuestra muestra los tiempos de

decaimiento de la muestra eran de varias horas para llegar a un nivel de resistividad cercano al de resistividad en oscuro. Este comportamiento fue observado en las formulaciones en donde eliminamos el amoniaco y lo sustituimos por el citrato de sodio, tanto en las películas de CdSe como de CdS. Para determinar los valores de la fotosensibilidad de las películas delgadas de las series H, se utiliza la ecuación 3.44 de la sección 3.3, en donde determinamos los valores de la conductividad de las películas (en oscuro y bajo iluminación constante), a partir de los datos de la Tabla 4.3, obteniendo los siguientes resultados

Muestra	Tiempo (hr)	Espesor (nm)	$\sigma_{osc} (\Omega^{-1} cm^{-1})$	$\sigma_{ilum} (\Omega^{-1} cm^{-1})$	Fotosensibilidad
H1	2	3.40E-07	3.51E-04	9.08E-01	2.58E+03
H2	2.5	3.64E-07	5.80E-04	4.38E-01	7.54E+02
H3	6	3.68E-07	1.18E-03	3.18E-01	2.69E+02

Tabla. 4.8. Valores de Fotosensibilidad de las series Z

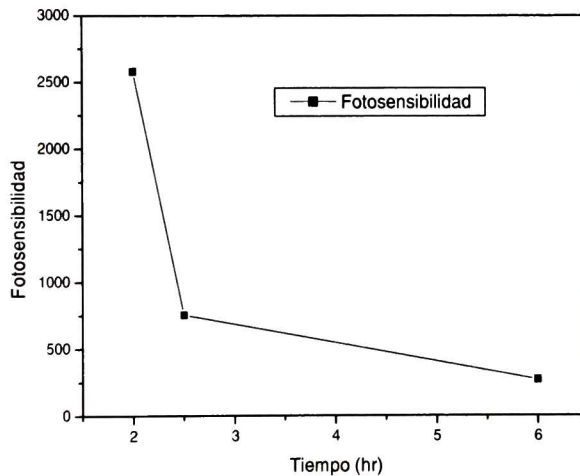


Fig. 4.61. Fotosensibilidad de Series Z

En la Fig. 4.61 se muestran los valores de la fotosensibilidad de las series H y para nuestros fines de aplicarla a una capa absorbente buscamos la película que fuera más resistiva y por ende más fotosensible, y por esto seleccionamos las series H1 para realizar los tratamientos térmicos propuestos en la literatura. Dichos

tratamientos fueron llevados a cabo a 400 °C en atmosferas oxidantes, de nitrógeno y en una atmosfera de 90 % de nitrógeno con 10 % de hidrogeno. Los resultados son mostrados en la sección 4.5.

4.3 Capa Cd(OH)₂ como precursor de la capa absorbente de CdTe

Hay que recordar que nos intereso sintetizar el hidróxido de cadmio Cd (OH)₂ debido a que *en el grupo de trabajo se desarrollo una técnica química para sintetizar CdTe a partir de una capa de hidróxido de cadmio, sin embargo las películas de Cd(OH)₂ que sintetizaban por baño químico usaban reactivos de difícil manejo como el peróxido de hidrogeno y tenían impurezas*, lo cual limitaba seriamente el implementarlas como capas absorbentes. En este punto utilizamos el hecho de que en el desarrollo de las diferentes síntesis de las formulas de CdSe encontramos formulaciones en las que lográbamos aumentar esta etapa de incubación hasta por 40 minutos y que consistía de una etapa rica en Cd(OH)₂ y estas fueron la base para sintetizar las películas de las películas delgadas. Con estas formulaciones logramos sintetizar películas delgadas de Cd(OH)₂ sobre los substratos de vidrio con una buena adherencia y una alta pureza, realizamos síntesis a temperatura ambiente y a temperaturas de 50 °C. A la fecha no existen reportes en la literatura de una síntesis de esta película por métodos químicos con la pureza que nosotros encontramos.

4.3.1 Propiedades Estructurales de las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

En la figura 4.62 observamos el patrón de difracción de rayos X de la película delgada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, en donde podemos observar que corresponde completamente a la fase monoclinica del hidróxido de cadmio, este es un resultado que no se encuentra en la literatura, ya que hasta ahora el único resultado de síntesis de hidróxido de cadmio depositado por baño químico es una mezcla de óxidos/hidróxidos de cadmio.

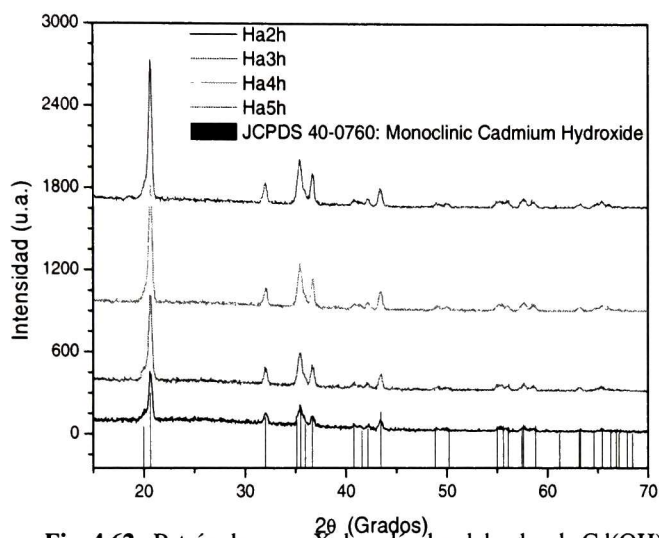


Fig. 4.62. Patrón de rayos X de películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

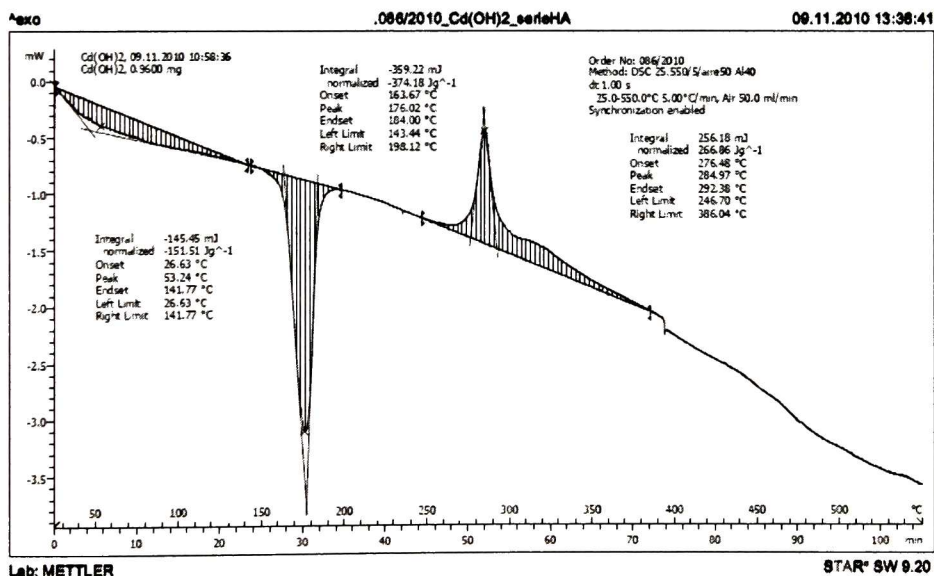


Fig. 4.63. DSC de precipitados de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ recolectados del fondo del reactor.

En la figura anterior se observa una medición de DSC que efectuamos en un calorímetro de diferencial de barrido marca Toledo a una muestra de precipitado del fondo del reactor, en un intervalo de temperaturas de 25 a 600 °C, en donde podemos observamos que requeríamos de una temperatura entre los 144 y 200 °C para transformar completamente el hidróxido de cadmio en óxido de cadmio. Esta temperatura la tendremos que tener en cuenta al momento de realizar la reacción de sustitución del hidróxido a telururo de cadmio. En la figura 4.63 observamos además una segunda transición centrada en los 284 °C la cual requerimos realizar más estudios para determinar su origen, ya que descartamos el hecho de una descomposición del óxido de cadmio debido a la baja temperatura en que se encuentra la transición observada en nuestra muestra. Hay que tener en cuenta que el óxido de cadmio se descompone entre los 900 y 1000 °C y esta es una de las razones a favor de implementar celdas solares con estas películas. Cabe señalar que en al termino de este estudio de DSC tuvimos una pérdida de masa de 0.12 mg de una masa inicial de 0.96 mg, lo cual representa una pérdida de masa del 12.5 %.

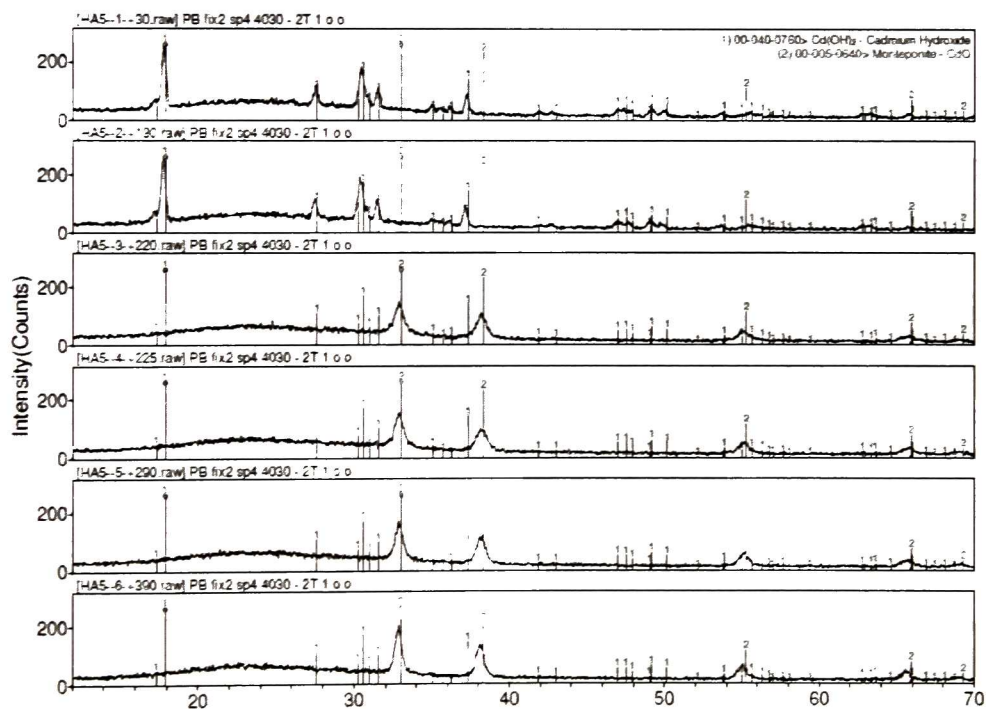


Fig. 4.64. Patrón de rayos X de tratamientos térmicos a películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Con el fin de analizar si la transición observada en el análisis de DSC alrededor de los 280 °C correspondía a algún cambio de fase del óxido de cadmio, realizamos mediciones de rayos X in situ a las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, a temperaturas de 30, 130, 220, 225, 290 y 390 °C. Estos resultados se muestran en la figura 4.64, en donde descartamos cualquier cambio de estructura cristalina del óxido de cadmio y para requerimos realizar más estudios para establecer el origen de dicha transición.

4.3.2 Propiedades Ópticas del las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

En las figuras 4.65 y 4.55 se muestran los espectros de transmitancia a incidencia normal en el infrarrojo medio de las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y de CdSe en sus primeras etapas de crecimiento (incluimos estas porque queríamos determinar la presencia de hidróxidos mediante infrarrojo ya que por rayos X era imposible debido a que las películas eran muy delgadas), en donde puede observarse que la primer banda de absorción alrededor de los 900 cm^{-1} corresponde a complejos metálicos del cadmio [57], la segunda banda alrededor de los 3200 y 3400 para el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdSe respectivamente, corresponden a humedad presente en las películas delgadas. *Por otro lado las bandas a 3500 y 3600 cm^{-1} están relacionadas al dominio de los grupos OH [58-60] con lo cual podemos relacionarla directamente a la presencia del hidróxido de cadmio y demostramos que podemos utilizar esta técnica para determinar cualitativamente la presencia del $\text{Cd}(\text{OH})_2$. En la figura 4.50 graficamos el patrón de transmitancia de MIR de una serie diluida de CdSe con 10 y 20 minutos de depósito en donde demostramos que el hidróxido de cadmio está presente en las primeras etapas de crecimiento de la síntesis del CdSe . Cabe señalar que aun cuando es una medición cualitativa, es muy útil ya que podemos obtener una señal aun en películas muy delgadas, como por ejemplo en la muestra H3D10min_CdSe , la cual representa una película delgada de CdSe de una serie diluida con 10 minutos de depósito y que tiene un espesor de unos cuantos nanómetros, por lo cual era imposible identificar el tipo de material presente en nuestra película mediante su patrón de rayos X por*

ejemplo, (de hecho solo pudimos obtener una señal de difracción de rayos X a partir de películas con un espesor de 83 nm y 90 minutos de síntesis) y en la figura 4.50 podemos demostrar además que estos hidróxidos a partir de los 20 minutos de depósito ya habían reaccionado completamente con el ion Se en una reacción de sustitución para producir el CdSe. Este es un resultado importante, ya que demostramos que podemos utilizar una técnica muy económica y versátil como MIR para detectar la presencia de hidróxidos de cadmio en las etapas de nucleación de las películas delgadas en donde las películas sean muy delgadas como para no obtener una señal a partir de rayos X, EDS, o elipsometría y sin necesidad de utilizar equipos muy sofisticados como XPS.

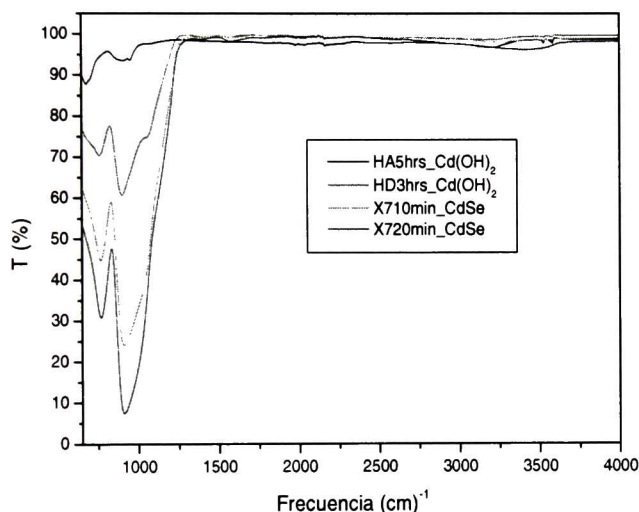


Fig. 4.65. Transmittancia en el infrarrojo medio a películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdSe (en sus primeras etapas)

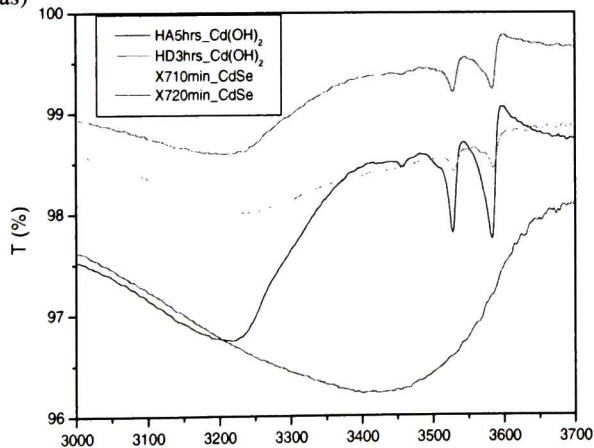


Fig. 4.66. Transmittancia en el infrarrojo medio a películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y CdSe (en sus primeras etapas)

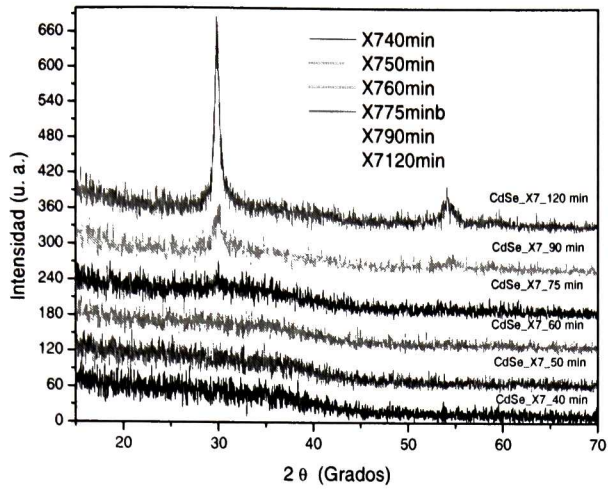


Fig. 4.67. Patrones de rayos X de películas delgadas de CdSe de serie diluida y con tiempos de síntesis cortos.

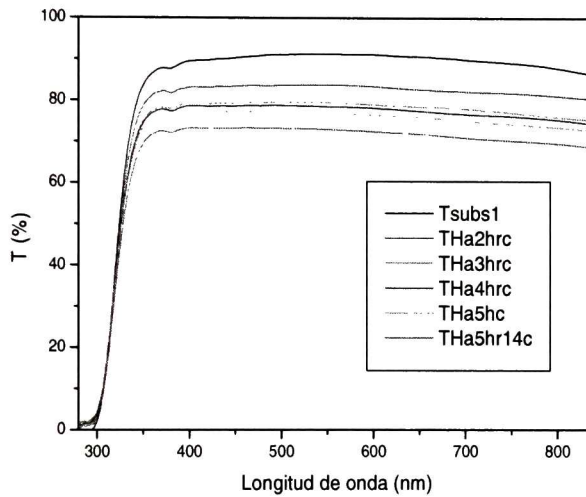


Fig. 4.68. Transmitancia a incidencia normal en el visible de las películas delgadas de Cd(OH)₂

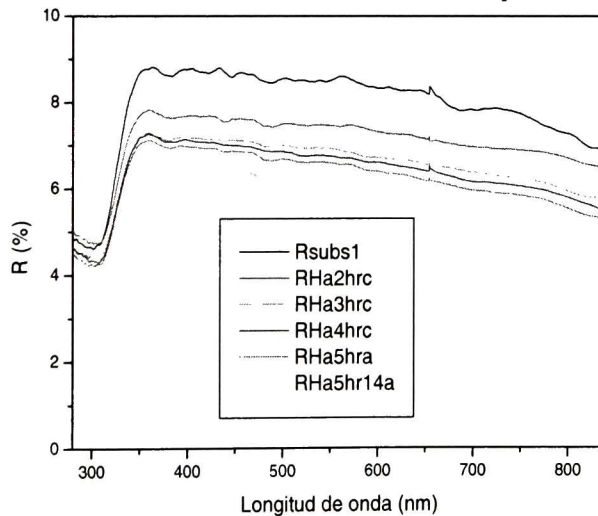


Fig. 4.69. Reflectancia a incidencia normal en el visible de las películas delgadas de Cd(OH)₂

Dado que las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ obtenidas son blanquecinas con agregados, es de esperar que los espectros de reflectancia y transmitancia a incidencia normal en la región del visible tenga una fuerte componente de dispersión por lo que deben analizarse con cuidado. En las figuras 4.68 y 4.69 se pueden observar que la disminución en la transmitancia y en la reflectancia conforme aumenta el tiempo de depósito es un efecto combinado del aumento del espesor de la película con un aumento de la dispersión de los agregados que se ven a simple vista. El ancho de banda de energía prohibida E_g , de estas películas no se pudo medir de manera precisa debido a que coincide con el valor de E_g del sustrato de vidrio.

4.3.3 Morfología superficial de las películas delgadas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$

Aun cuando con esta técnica logramos sintetizar películas de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ con alta pureza, el problema de la dispersión se debe disminuir a fin de poder aplicarse en dispositivos fotovoltaicos. Nosotros al modificar nuestras formulaciones logramos disminuir de manera significativa estos agregados que provocan la dispersión, pero no logramos aumentar el espesor de dichas películas mas allá de unas decenas de nanómetros, como puede observarse en las imágenes de microscopia electrónica de barrido. Y si deseáramos crecer películas de más de 500 nanómetros requeriríamos de cerca de 10 a 12 síntesis sucesivas en un mismo sustrato, lo cual es inviable, impráctico y puede generar la aparición de defectos superficiales. Además hay que recordar que durante la reacción de sustitución con el ion Te nuestra película tendera a adelgazarse. Por lo tanto estas formulaciones requieren de una última optimización que logre aumentar el espesor de las mismas y disminuir la dispersión.

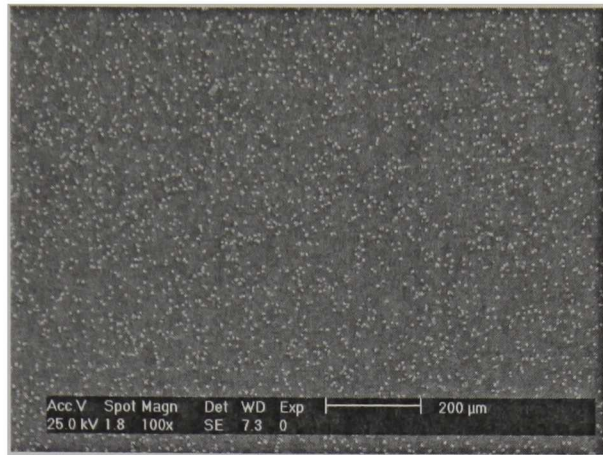


Fig. 4.70. Microscopia de películas delgadas de series Ha de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a 100 X de aumento

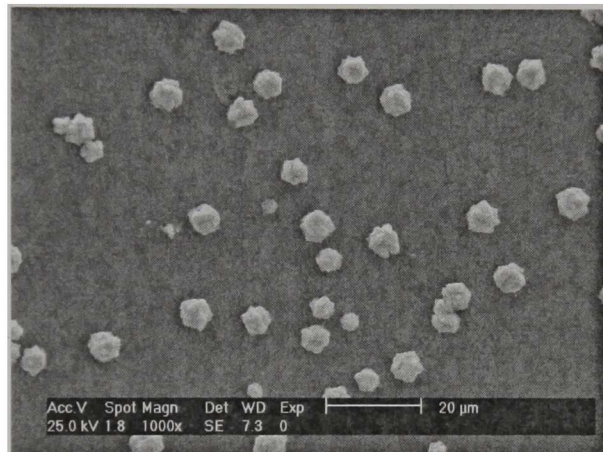


Fig. 4.71. Microscopia de películas delgadas de series Ha de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a 1000 X de aumento

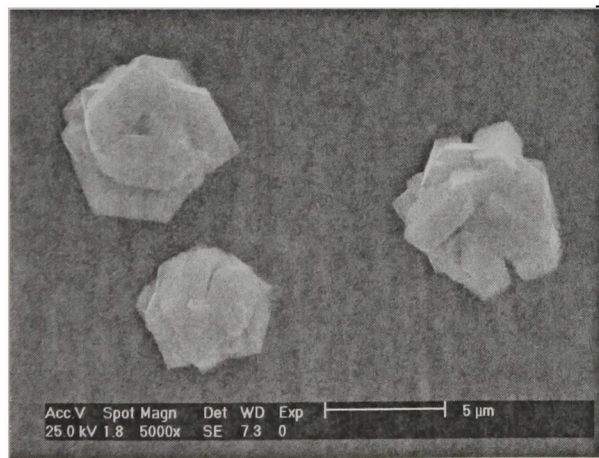


Fig. 4.72. Microscopia de películas delgadas de series Ha de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a 5000 X de aumento

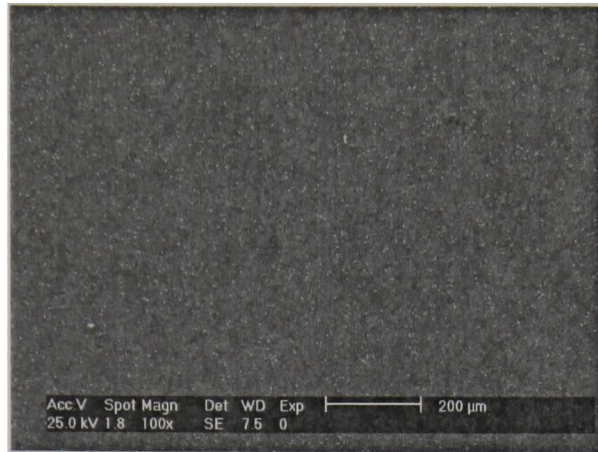


Fig. 4.73. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH)₂ a 100 X de aumento

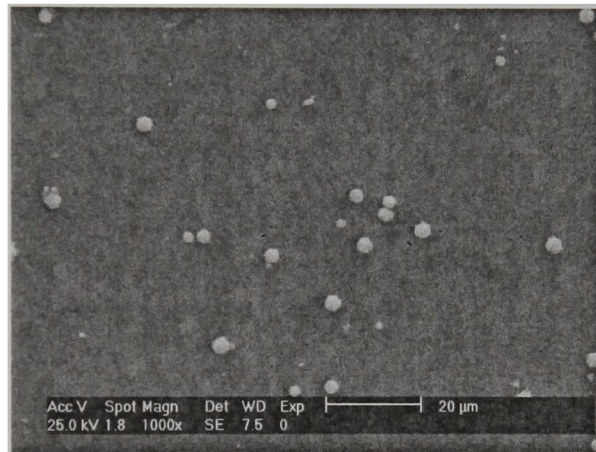


Fig. 4.74. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH)₂ a 1000 X de aumento

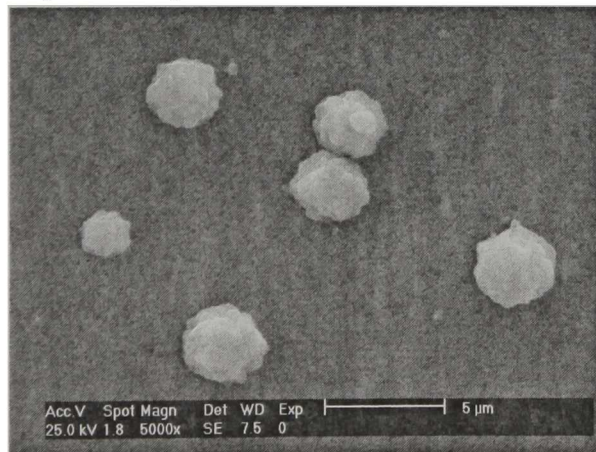


Fig. 4.75. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH)₂ a 5000 X de aumento



Fig. 4.76. Microscopia de películas delgadas de series Hd de Cd(OH)₂ a 100 X de aumento

En la figura 4.70 puede observarse que los agregados que provocan la dispersión son en realidad monocristales de hidróxido de cadmio con un tamaño aproximado de 7 micras y en la figura 4.73 puede observarse como con otras formulaciones logramos disminuir estas agregados a tamaños de 2 y/ó 3 micras, logrando además un aumento del espesor de la película. Por lo tanto estas películas deberían ser la base para un proceso de optimización.

A continuación mostraremos imágenes de la morfología de la cinética de crecimiento de las series diluidas de CdSe, para mostrar las similitudes y diferencias con las películas de Cd(OH)₂.

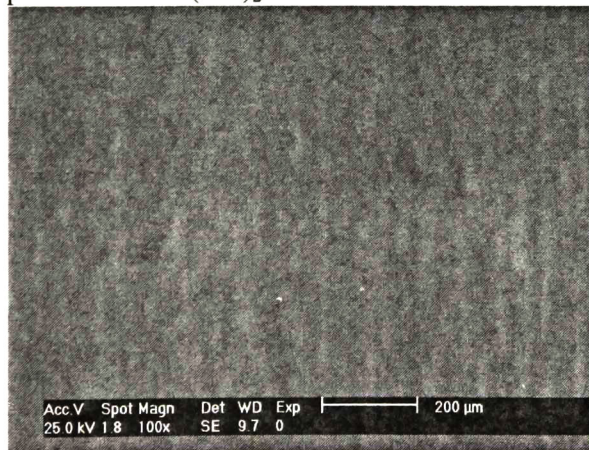


Fig. 4.77. Microscopia de series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 100 X de aumento



Fig. 4.78. Microscopia de series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 5000 X de aumento

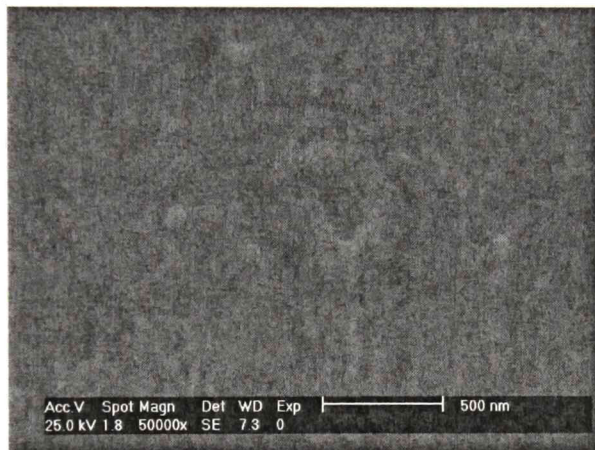


Fig. 4.79. Microscopia series H7 de CdSe con 10 min de síntesis a 50000 X de aumento

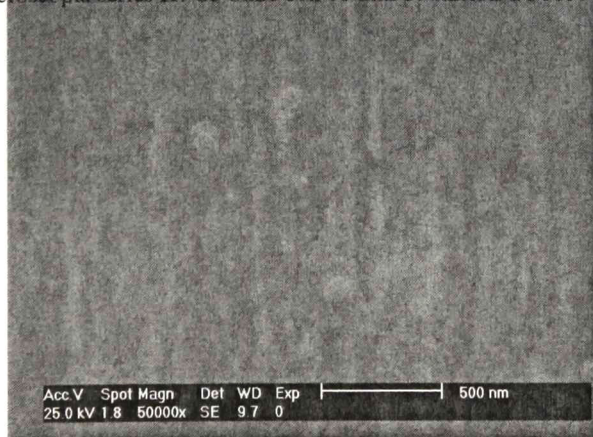


Fig. 4.80. Microscopia series H7 de CdSe con 20 min de síntesis a 50000 X de aumento

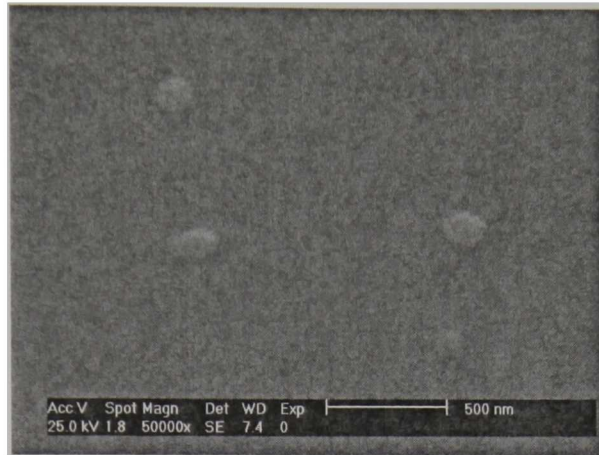


Fig. 4.81. Microscopia series H7 de CdSe con 60 min de síntesis a 50000 X de aumento

Hay que recordar que de la figura 4.82 a 4.85 muestra las series de CdSe diluidas con 10 minutos de síntesis y que el análisis de MIR nos indicaba la presencia de hidróxidos de cadmio y en la figura 4.61 podemos señalar los agregados de 0.5 micras que aparecen en estas películas, lo cual podría ser indicio de estos monocristales de hidróxido de cadmio. Estas series H3 de CdSe las crecimos las crecimos también por varias horas de depósito y para completar su análisis morfológico tomamos diferentes imágenes de SEM, la cuales se muestran a continuación.

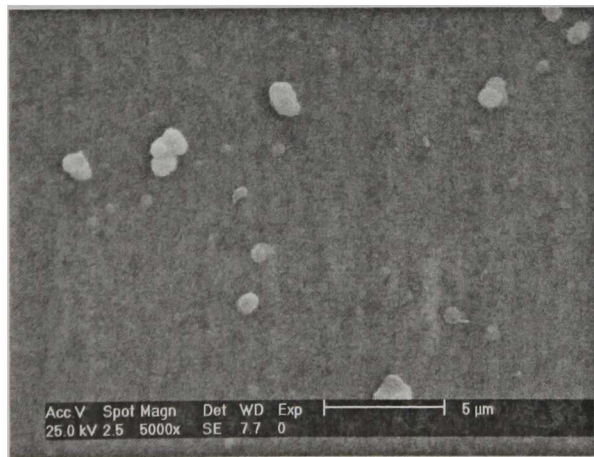


Fig. 4.82. Microscopia series H7 de CdSe con 4 hrs de síntesis a 5000 X de aumento

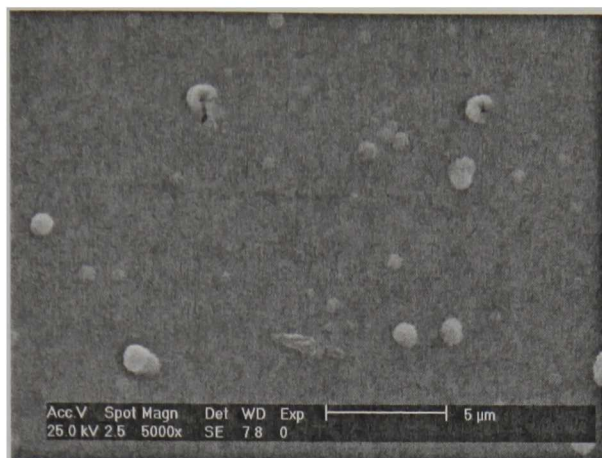


Fig. 4.83. Microscopia series H7 de CdSe con 6 hrs de síntesis a 5000 X de aumento



Fig. 4.84. Microscopia series H7 de CdSe con 8 hrs de síntesis a 5000 X de aumento

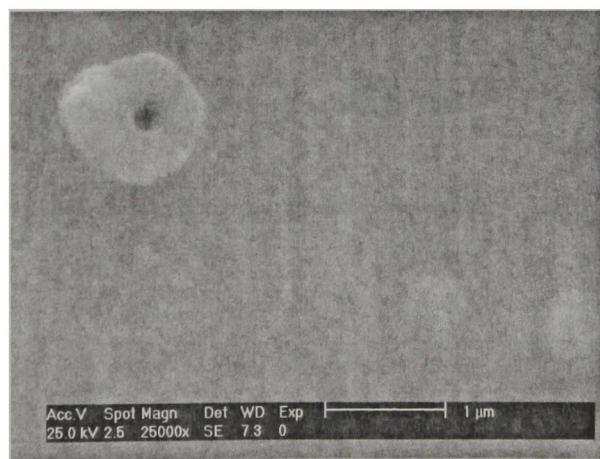


Fig. 4.85. Microscopia series H7 de CdSe con 8 hrs de síntesis a 25000 X de aumento

4.4 Capa absorbente de PbS

Las películas depositadas sobre los sustratos tenían buena adherencia, muy homogéneas, de un color gris y con un acabado espejo. Dado que la aplicación de este semiconductor es para capa absorbente, buscamos que sea lo más gruesa posible y que sea altamente fotosensible, por esta razón modificamos las concentraciones del acetato de plomo, del hidróxido de sodio y de la tiourea para optimizar la fotosensibilidad de las películas, sin embargo no logramos modificarla de manera significativa ya que repercutía en la homogeneidad de las mismas. Lo que descubrimos en cambio fue que la fotosensibilidad de estas películas de PbS se alteraba de manera sustancial cuando disminuimos la temperatura de depósito de los baños químicos. Por esta razón implementamos tiempos de depósito de varios días a 25 °C. Estas fueron las películas más fotosensibles de PbS que logramos implementar.

4.4.1 Propiedades Estructurales de las películas de PbS

En la figura 4.86 se observa el patrón de difracción de rayos X de las películas de PbS depositada a 25 °C por 24 hrs en donde podemos observar que picos de difracción en aproximadamente 30°, 35°, 50°, 60° y 63°, los cuales están relacionados con los planos (111), (200), (220), (311) y (222) de la fase cúbica (galena) de PbS [12]. Ajustamos a una gaussiana el pico de difracción del plano (200) para determinar una constante de red $a = 5,8907 \text{ \AA}$. Y utilizando el ancho

medio de la gaussiana en la relación de Debye-Scherrer determinamos un tamaño de cristalito promedio de 19.6 nm.

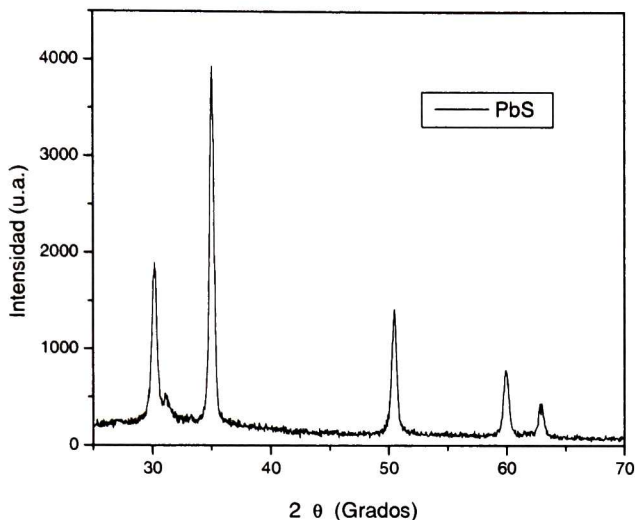


Fig. 4.86. Patrón de difracción de rayos X de PbS depositada a 25°C por 24 hrs

Cabe señalar que para el PbS no realizamos mediciones de los efectos de la temperatura en las propiedades estructurales de las películas debido a que ese trabajo fue realizado por otros estudiantes del grupo de trabajo y nuestra prioridad era analizar las propiedades eléctricas de las películas, ya que de estudios previos sabíamos que las películas delgadas de PbS depositadas por baño químico tienen conductividad tipo p y nos concentramos en mejorar la fotosensibilidad de las mismas.

4.4.2 Propiedades Ópticas de Películas delgadas de PbS

Para el estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas de PbS se empleó la técnica de Espectroscopia infrarroja ya que es la región donde va a absorber el PbS y por lo tanto realizar mediciones a Reflectancia y Transmitancia a incidencia normal en el visible no tenía sentido. Sin embargo el equipo solo nos

permitía medir la transmitancia a incidencia normal pero la reflectancia era especular a un ángulo de 30 ° y por este motivo no pudimos realizar análisis de absorbancia de nuestras muestras. Por lo solo mostramos los espectros de transmitancia a incidencia normal en la región de 2700 a 10000 cm^{-1} lo que equivale a energías entre 0.3348 y 1.24 eV. Y para todas nuestras muestras colocamos la transmitancia del vidrio en esta región ya que presenta una fuerte absorción cerca de los 0.45 eV lo cual repercutirá en nuestros espectros obtenidos.

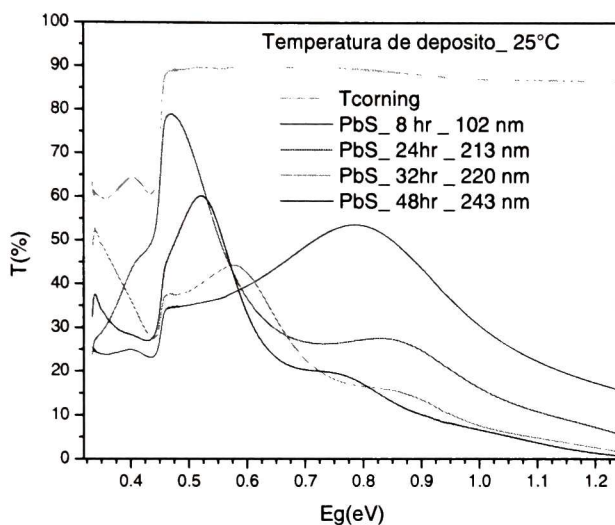


Fig. 4.87. Transmitancia a incidencia normal de películas de PbS depositadas a 25°C

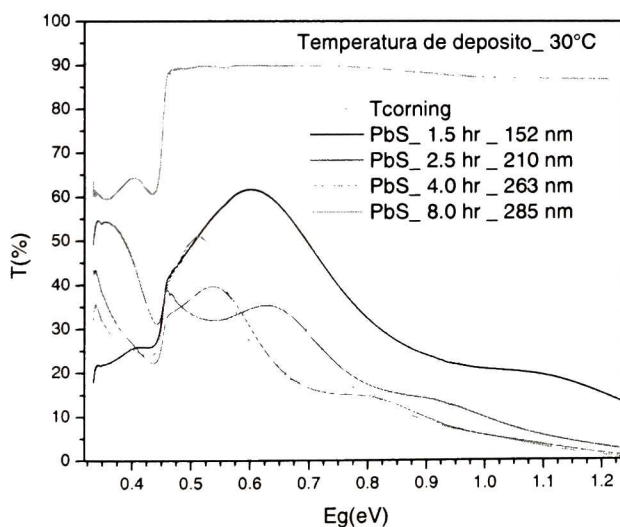


Fig. 4.88. Transmitancia a incidencia normal de películas de PbS depositadas a 30°C

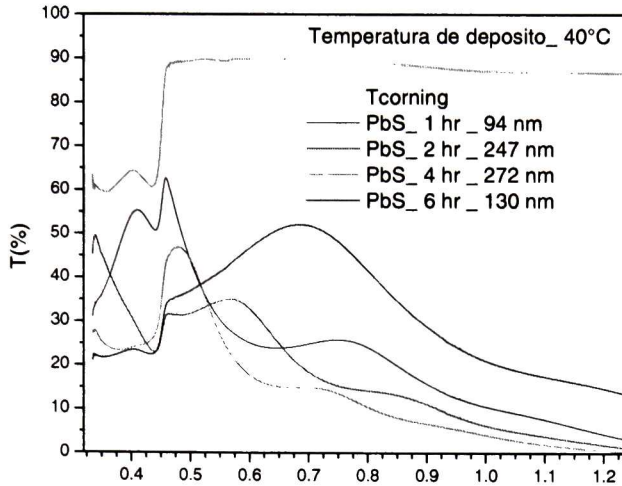


Fig. 4.89. Transmittancia a incidencia normal de películas de PbS depositadas a 40°C

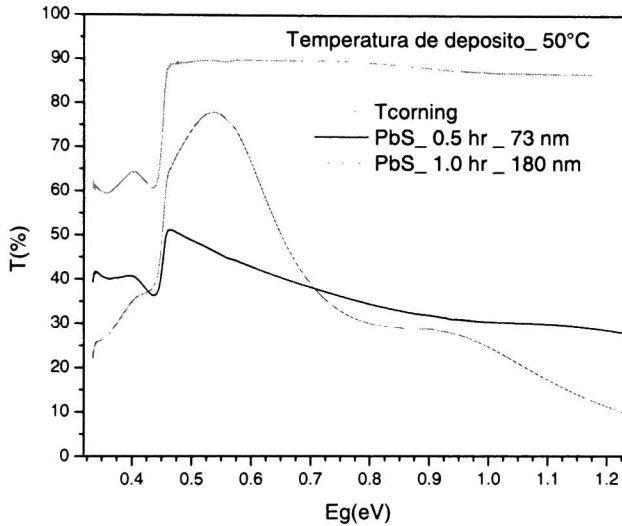


Fig. 4.90. Transmittancia a incidencia normal de películas de PbS depositadas a 50°C

En estas películas se presentaron desprendimientos para tiempos de depósito largos, en particular para tiempos mayores a 2, 6 y 60 hrs a temperaturas de síntesis de 50 °C, 40 °C y 25 °C respectivamente. Por ejemplo en la figura 4.89 puede observarse que después de 6 hrs de depósito a 40 °C existe un desprendimiento de la película y además observamos que en los depósitos de 40°C y 50 °C las películas perdían el acabado espejo y se presentaba una película opaca inhomogénea que

repercutía en las propiedades eléctricas y ópticas de manera negativa. A 30 grados no observamos ningún desprendimiento antes de las 8 hrs de síntesis, sin embargo quedaron descartadas al comparar su resistividad con la de las series depositadas a 25 °C, en las cuales dejamos los tiempos de depósito más grandes para obtener las películas más gruesas, sin embargo nuevamente se presentaron desprendimientos para tiempos mayores a 72 hrs y por este motivo fijamos a un tiempo de depósito de 48 hrs para las películas depositadas a 25 °C.

En base a los espectros experimentales de T calculamos el valor del ancho de banda de energía prohibida, E_g , de las películas con 48 hrs de depósito a 25 °C ya que eran las que nos interesaban para aplicaciones fotovoltaicas. Para ello utilizamos la siguiente expresión para calcular el valor del gap directo en semiconductores con bandas de valencia y de conducción parabólicas

$$\alpha \eta \nu \propto (\eta \nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

En donde α es el coeficiente de absorción, E_g es el ancho de banda de energía prohibida, $\eta \nu$ es la energía del haz incidente (la cual está en eV para mayor facilidad) y calculamos E_g como en la sección 4.1.4, obteniendo

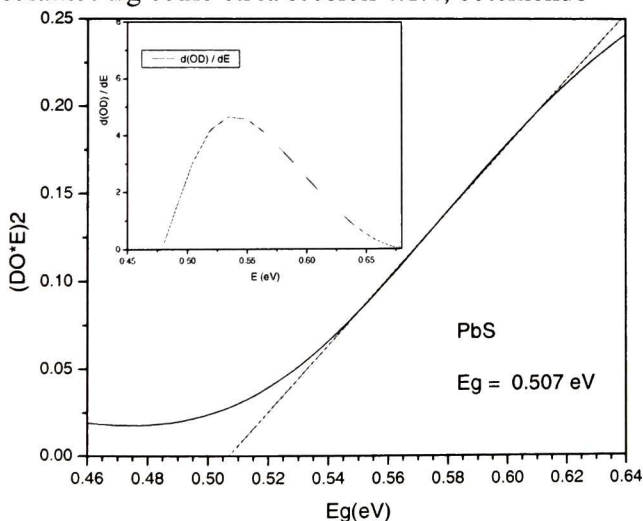


Fig. 4.91. Ajuste lineal para determinar el valor de E_g , de una película de PbS deposita a 25 °C por 48 hrs

En este caso incluimos la derivada de la densidad óptica en donde se observa un máximo de la misma en torno al valor de la banda prohibida encontrada.

4.4.3 Propiedades Eléctricas de películas delgadas de PbS

En cuanto a las mediciones de fotoconductividad y resistividad de las películas de PbS utilizamos la técnica descrita en la sección 4.1.7 y solo se efectuaron en aquellas películas que tenían espesores semejantes, para ello tomamos las muestras mostradas en la tabla 4.1

Temp Muestra	Tiempo de síntesis (hr)	Espesor (nm)	ρ_{osc} (Ω cm)	ρ_{illum} (Ω cm)
50 °C	1	2.43E-07	2.22E+00	2.08E+00
40 °C	4	2.63E-07	4.35E+00	3.45E+00
30 °C	4	2.72E-07	3.56E+02	5.00E+00
25 °C	48	1.80E-07	1.28E+03	1.00E+01

Tabla. 4.9. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de películas de PbS

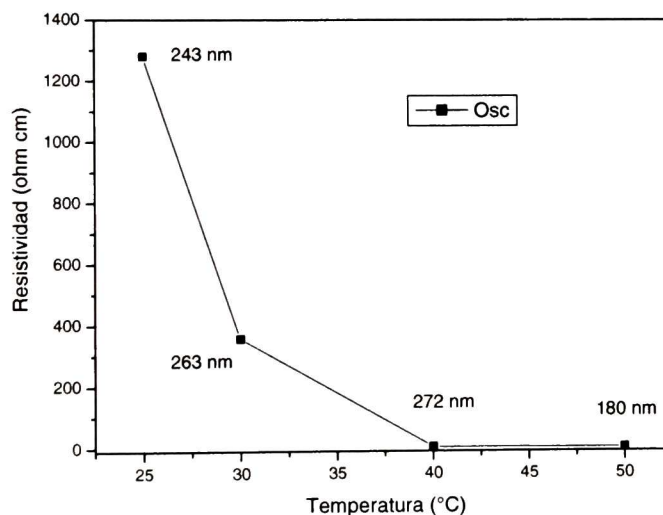


Fig. 4.92. Resistividad en oscuro de películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas

En la figura 4.92 mostramos que a bajas temperaturas las películas son más resistivas lo que producirá una foto respuesta mayor. A continuación medimos las

fotosensibilidades de las películas utilizado la técnica de la sección 3.2.3, cuyos resultados se muestran en la tabla 4.10

Temp Muestra	Tiempo de síntesis (hr)	$\sigma_{osc} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\sigma_{itum} (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	Fotosensibilidad
50 °C	1	0.45	0.48	6.67E-02
40 °C	4	0.23	0.29	2.61E-01
30 °C	4	2.81E-03	0.2	7.02E+01
25 °C	48	7.80E-04	0.1	1.27E+02

Tabla. 4.10. Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las películas de PbS

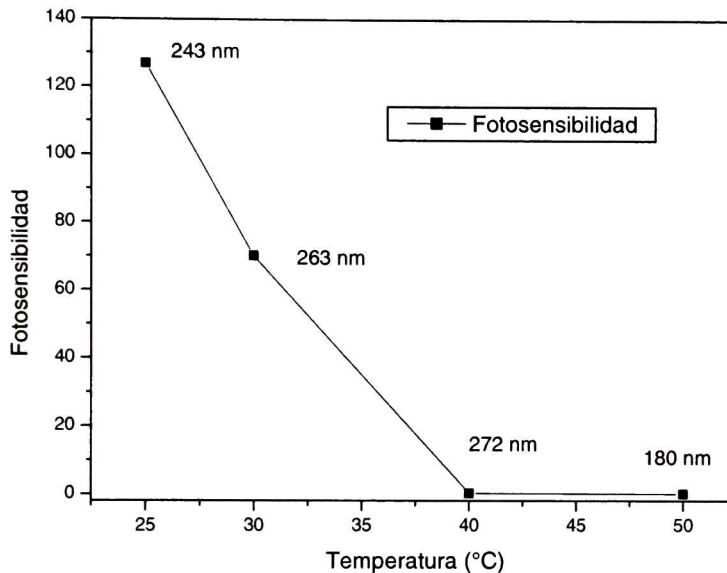


Fig. 4.93. Resistividad en oscuro de películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas

La mayor fotosensibilidad mostraba en la figura anterior para las muestras de PbS fue clave para entender porque cuando implementábamos estas películas de PbS a temperaturas de 25 °C en celdas solares, las mismas tenían las eficiencias más altas comparadas con las otras temperaturas. Y es que presentan las fotosensibilidades mas altas de todas las series, sin embargo son bajas cuando las comparamos con otros semiconductores como el telururo de cadmio y por este motivo es de esperar que las celdas tengas eficiencias bajas.

4.5 Estudios en estructura de CdSe/CdS

Aquí aprovechamos que podíamos producir hasta diez películas de manera simultánea para analizar directamente el dispositivo fotovoltaico en caso de que los tratamientos térmicos fueran exitosos, para ello implementamos la siguiente estructura, Vidrio/CdS/CdSe/grafito conductor, en donde utilizamos las siguientes muestras de CdS: X1, X5 (correspondientes a las películas más y menos fotosensibles, respectivamente), Y6 y Y4 y películas de la serie TY4-Z2, en donde ajustamos los tiempos de síntesis a 15, 30, 20, 120 y 60 min respectivamente, con la finalidad de tener películas de CdS con un espesor de 100 nm aproximadamente. Este espesor lo fijamos en base a la experiencia del grupo de trabajo desarrollada en el estudio de otros tipos de celdas solares policristalinas de películas delgadas. Y una vez que sintetizábamos la capa ventana de CdS, limpiábamos la superficie con agua y algodón y luego de secarla con nitrógeno la colocábamos en un otro baño químico, ahora de CdSe el cual siempre lo depositábamos a 70 °C con 4 hrs de síntesis con la formulación H1 para depositar una película de 0.6 micras aproximadamente. Una vez que depositábamos la capa de CdSe limpiábamos nuevamente la superficie con agua y algodón y luego de secarla con nitrógeno la colocábamos en los hornos para los respectivos tratamientos térmicos. Una vez terminados estos, al enfriarse las muestras colocábamos una capa de grafito conductor de 0.16 cm², aproximadamente para luego medir la eficiencia. Para ello recurrimos a mediciones de la curva característica de corriente vs voltaje medida en oscuridad y bajo una iluminación de 90 mW / cm², utilizando un analizador de parámetros semiconductores marca Agilent modelo 4155C. En las graficas 4.94 a 4.96 mostramos los resultados obtenidos en donde bajo ninguna configuración de capa ventana ni tratamiento térmico implementado logramos producir un efecto fotovoltaico, lo cual demostró que los tratamientos térmicos no lograron cambiar la conductividad de las películas delgadas. En estas graficas mostramos los resultados para la serie de CdS_TY4_Z2, en particular y la única diferencia al incorporar otras

capas ventanas eran un cambio en la pendiente de las mismas, tanto de la curva en oscuridad como bajo iluminación por eso no tiene sentido mostrarlas, ya que el efecto fotovoltaico no se logro obtener.

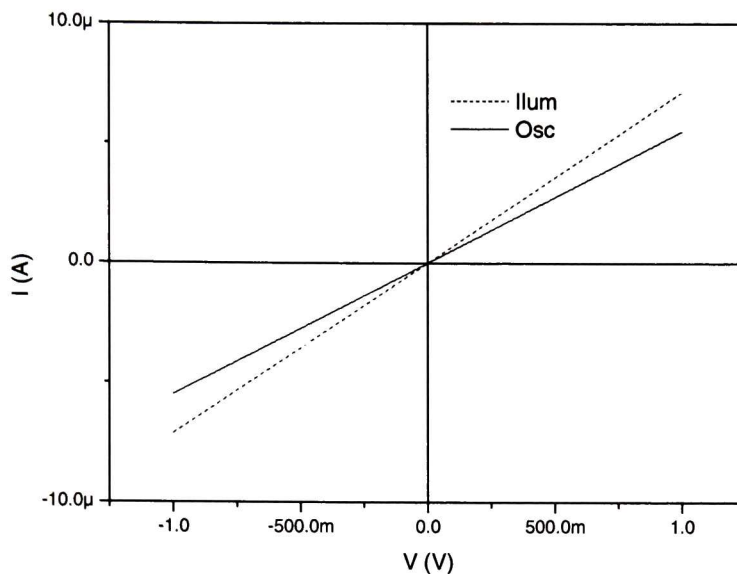


Fig. 4.94. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de N a 400 °C por 2 hrs .

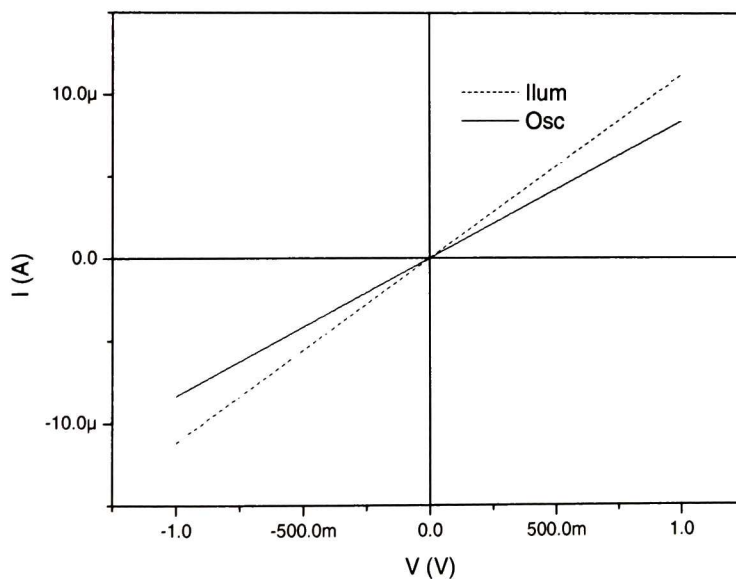


Fig. 4.95. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de 90%N - 10%H a 400 °C por 2 hrs .

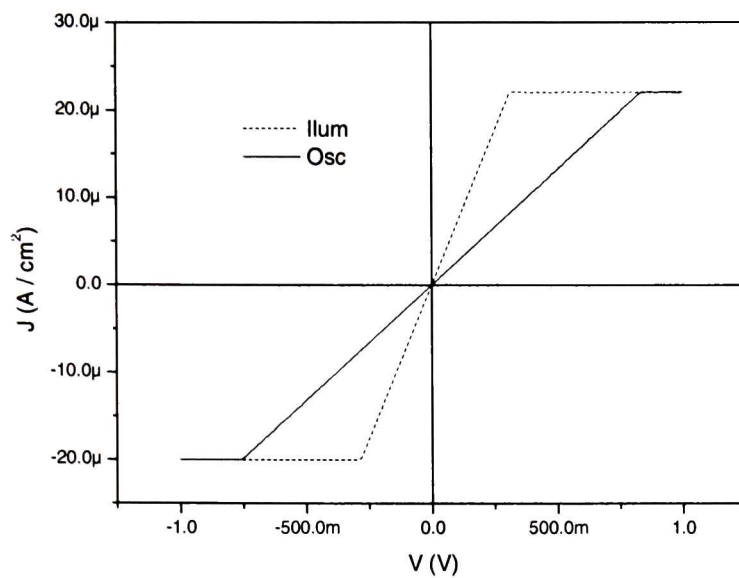


Fig. 4.96. Curva de corriente vs voltaje de estructura de Vidrio/CdSe_TY4_Z2/CdSe con un TT en atmosfera de oxidante a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 hrs .

4.6 Estudios en hetero-estructura de PbS/CdS

Las primeras pruebas de los efectos fotovoltaicos que observamos en estas heterouniones lo hicimos con la siguiente estructura, Vidrio/CdS/PbS/grafito conductor, en donde utilizamos las siguientes muestras de CdS: X1, X5 (correspondientes a las películas más y menos fotosensibles, respectivamente), Y6 y Y4 y películas de la serie TY4-Z2 que en adelante llamaremos series T. En todas ajustamos los tiempos de síntesis para tener películas con un espesor semejante de 100 nm aproximadamente. Este espesor lo fijamos en base a la experiencia del grupo de trabajo desarrollada en el estudio de otros tipos de celdas solares policristalinas de películas delgadas. Y una vez que sintetizábamos la capa ventana de CdS, limpiábamos la superficie con agua y algodón y luego de secarla con nitrógeno la colocábamos en un otro baño químico, ahora de PbS el cual siempre lo depositábamos a 25 °C por 48 hrs (fijamos estas condiciones para el PbS debido a que fueron con estas que se presentaron las mayores eficiencias en la celdas, como se mostrara más adelante). Una vez que depositábamos la capa de PbS limpiábamos nuevamente la superficie con agua y algodón y luego de secarla con nitrógeno colocábamos una capa de grafito conductor de 0.16 cm², aproximadamente para luego medir la eficiencia de la celda. Para ello recurrimos a mediciones de la curva característica de corriente vs voltaje medida en oscuridad y bajo una iluminación de 90 mW / cm², utilizando un analizador de parámetros semiconductores marca Agilent modelo 4155C. Debido a que en estas muestras no utilizamos el óxido de indio y estaño (ITO) entre el vidrio y la capa ventana, nuestras celdas solares presentaron una corriente de corto circuito del orden de los microamperes y calidades de diodo muy bajas, por esto no tenía sentido medir la eficiencia de las mismas. Sin embargo lo observado fue suficiente para demostrar que teníamos la existencia del efecto fotovoltaico y observamos que la corriente de corto circuito era mayor en las capas ventana de las series TY4-Z2 de CdS, las cuales presentaban las conductividades en oscuro más altas de todas las capas ventana. Por esta razón utilizamos estas películas como capa ventana cuando incluimos el ITO (con una

resistencia de hora de 25 ohm /cm²) entre el vidrio y el CdS y probamos diferentes temperaturas para la síntesis del PbS, en particular, 50, 40, 30 y 25 °C, en donde se fijaron los tiempos de síntesis para tener un espesor cercano a los 250 nm. A excepción de la película depositada a 50 °C, la cual tenía un espesor de 180 nm debido a que tenía desprendimientos para tiempos mayores.

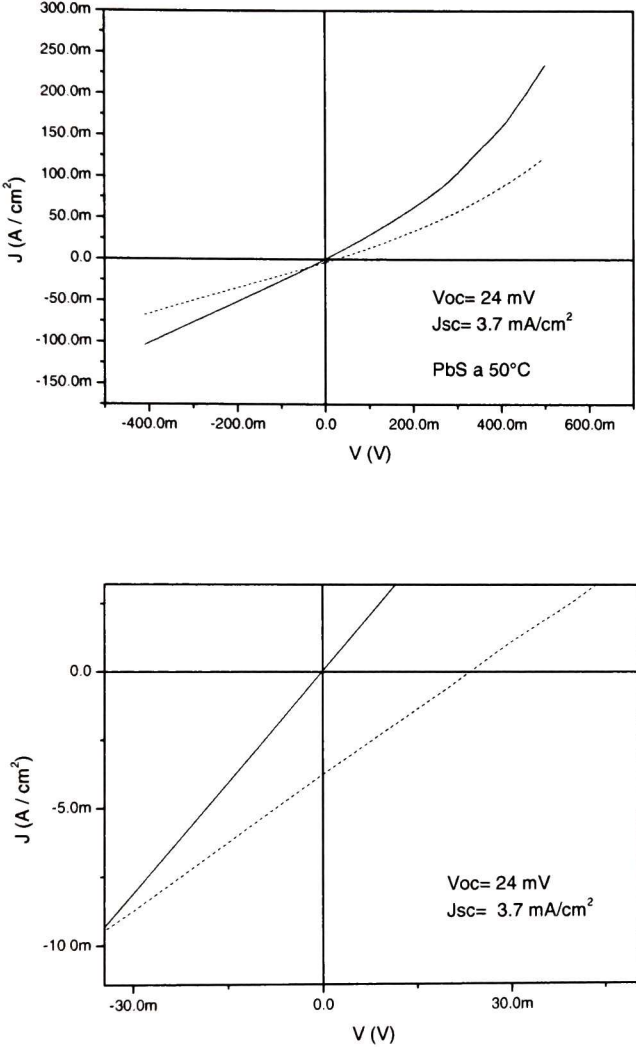


Fig. 4.97. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 50 °C.

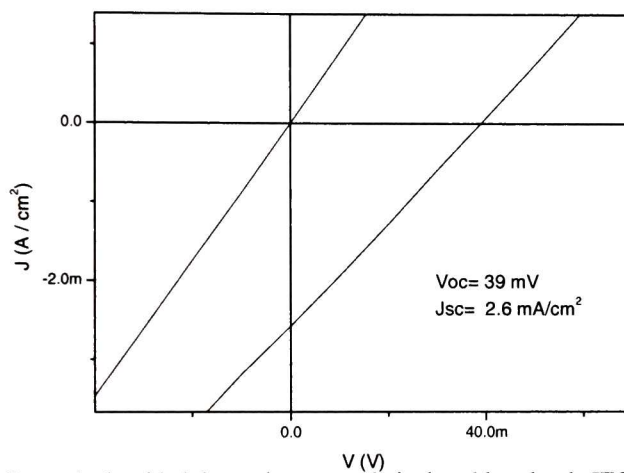
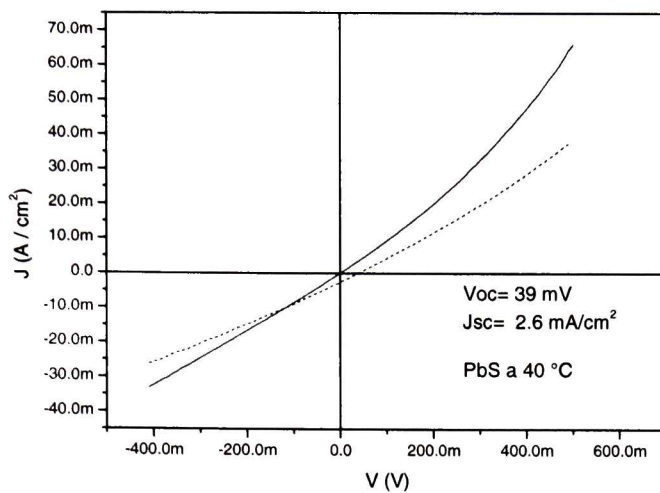
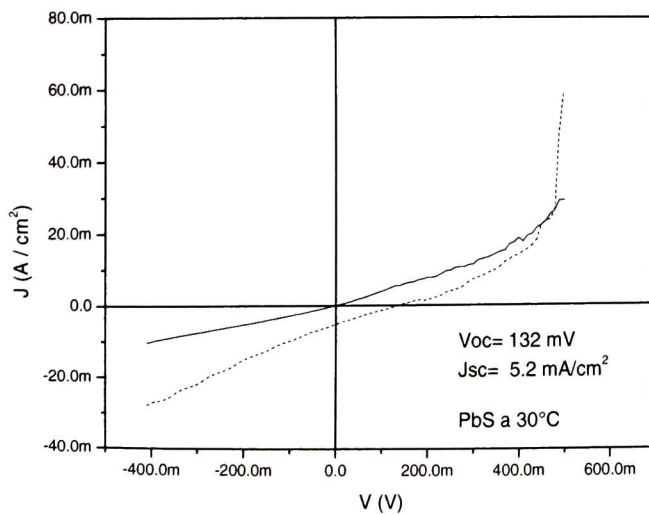


Fig. 4.98. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 40°C.



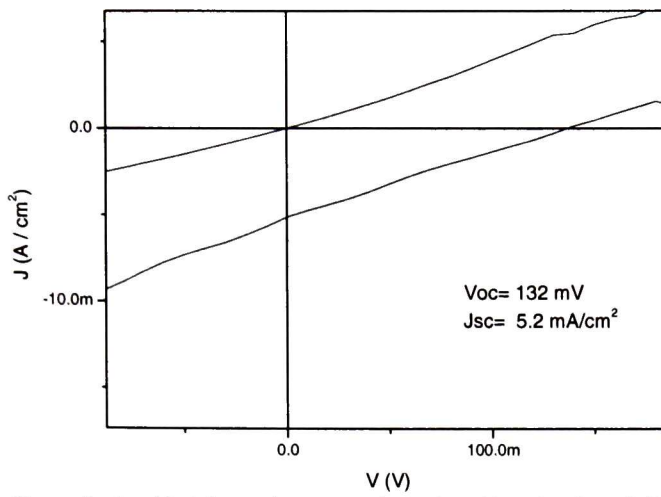


Fig. 4.99. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 30 °C.

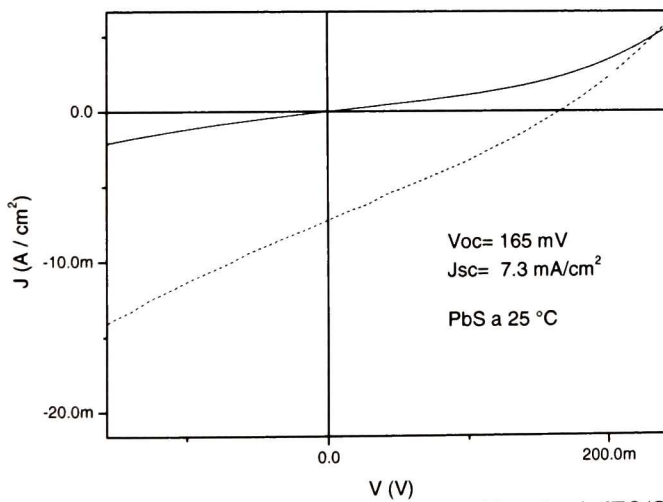
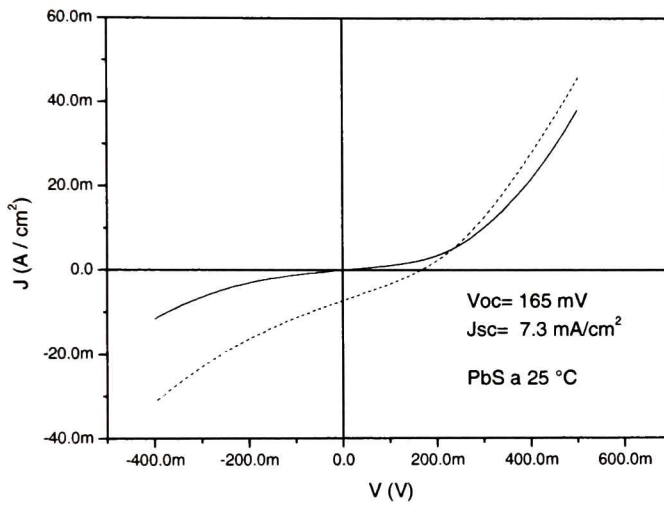


Fig. 4.100. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS depositada a 25 °C.

En las graficas anteriores observamos que a medida que disminuimos la temperatura de síntesis del PbS mejora la calidad de diodo de las celdas solares y la eficiencia de las mismas, lo cual puede deberse al aumento de la fotosensibilidad de las películas delgadas de PbS, sin embargo observamos también que a medida que disminuimos la temperatura aumentaban los cortos circuitos de las celdas solares.

Dado que la fotosensibilidad de las películas de PbS no era muy alta, en este punto probamos el efecto de incluir una capa ventana de CdS que fuera muy fotosensible para ver si lográbamos aumentar la eficiencia de las celdas solares, entonces probamos la serie X1 observando una caída en la fotocorriente producida por la celda solar como se muestra en la figura 4.101. Con esto mostramos que el rol más importante de la capa ventana es producir la heterounion con el PbS y dejar pasar la mayor cantidad de luz posible hacia la capa de PbS en donde se generaran la mayor cantidad de portadores de carga.

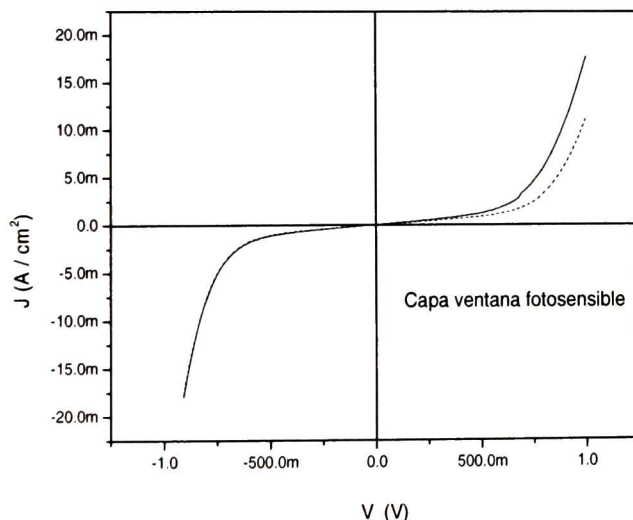


Fig. 4.101. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS depositada a 25°C .

Algo que también observamos fue que al analizar las respuestas de I vs V de las celdas solares con películas de PbS depositadas a 25 °C con 24, 36 y 48 horas de síntesis, fue que a medida que aumentaba el espesor de la película de PbS, aumentaba tanto la corriente de corto circuito como el voltaje de circuito abierto. Por este motivo decidimos aprovechar una de las ventajas del baño químico y realizar un segundo depósito de la película de PbS por 48 hrs.

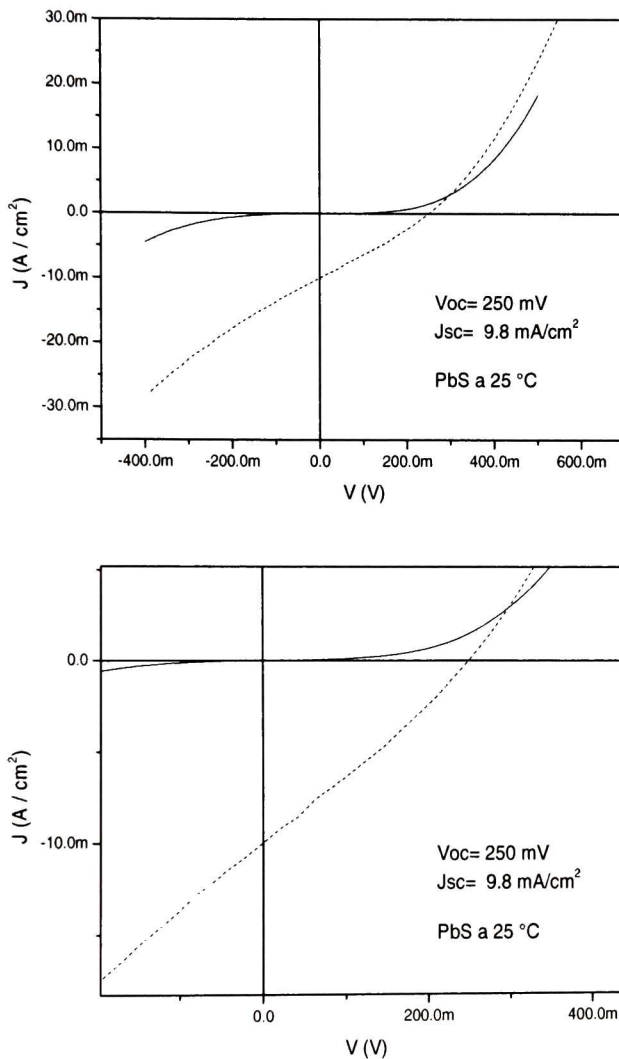


Fig. 4.102. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS-PbS depositada a 25 °C.

En estas podemos observar una mejor calidad de diodo y una mayor eficiencia producto del aumento el espesor de las películas de PbS a valores cercanos a 0.5 micras. Sin embargo no proseguimos con mas baños químicos debido a que en el segundo baño se perdía el acabado espejo y para el tercero aparecían pequeños granos irregulares en la superficie de la película, además de que no se mejoraban de manera significativa los parámetros eléctricos de las celdas solares.

Debido a lo observado en la figura 4.101, probamos unos tratamientos térmicos en las capas ventanas de CdS: X1, Y4 y TY4-Z2 con el fin de disminuir la resistencia eléctrica de las mismas, para ello realizamos un tratamiento térmico a 500 °C por 10 min en atmosfera oxidante es las películas de CdS, con los cuales logramos reducir la resistividad de las películas en varios ordenes de magnitud, como se muestra en la siguiente tabla

Muestra	Tiempo de síntesis (min)	$\sigma_{osc} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	
		Sin TT	Con TT
X1	15	2142.23	17.26
Y4	120	607	3.36
TY4 - Z2	60	4.933	1.95

Tabla. 4.10. Valores de resistividad en oscuro de película de CdS con tratamiento térmico a 500 °C por 10 min

Luego de los TT colocábamos las películas en una caja de petri por 12 hrs y después realizábamos los dos depósitos de PbS. Con estas condiciones fue que logramos obtener las mejores eficiencias, como se muestran continuación

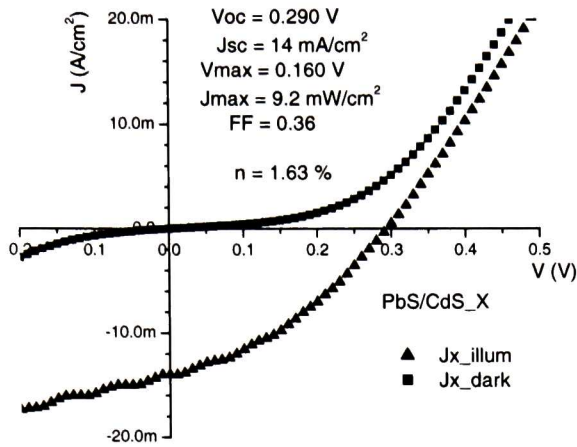


Fig. 4.103. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_X1/PbS-PbS depositada a 25 °C.

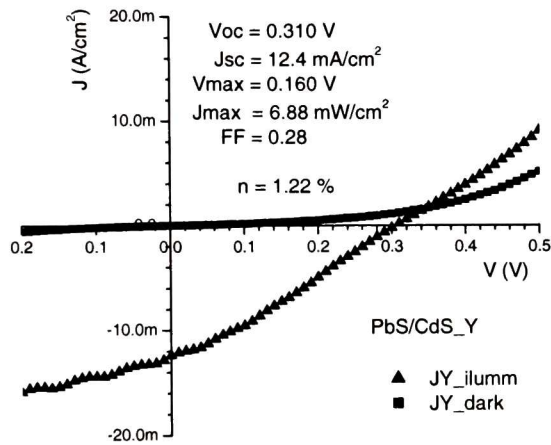


Fig. 4.104. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_Y4/PbS-PbS depositada a 25 °C.

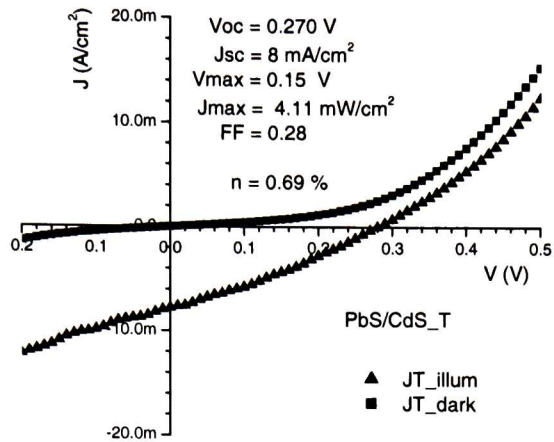


Fig. 4.105. Curva de densidad de corriente vs voltaje de celda solar de ITO/CdS_TY4_Z2/PbS-PbS depositada a 25 °C.

Con estos tratamientos térmicos logramos mejorar la densidad de corriente de las celdas solares y obtuvimos las máximas eficiencias. La disminución en la eficiencia de la capa de las películas de la serie CdS_T puede ser asociada a la degradación de la trietanolamina presente en la superficie de la misma y que introduzca una pequeña capa aislante entre la capa ventana y la capa de sulfuro de plomo.

5.1 Conclusiones

A lo largo del presente trabajo de tesis logramos producir nuevas formulaciones para la síntesis de películas delgadas de CdSe homogéneas, adheribles al sustrato y gruesas, sintetizadas por baño químico. Se realizaron mediciones de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Entre los resultados más importantes podemos concluir que

- El espesor de las películas de CdSe varió en el intervalo de 20 a 600 nm para muestras con una misma formulación.
- Se obtuvieron películas de CdSe con estructura hexagonal, altamente orientadas en el plano (002).
- La distancia interplanar, entre los planos (002) de las muestras se relaciona con los esfuerzos presentes en la interfase película sustrato.
- Los valores del ancho de banda de energía prohibida E_g , varían de manera inversamente proporcional a los valores de la distancia interplanar en todas las series implementadas.
- Se demostró además que podemos utilizar una técnica muy económica como MIR para determinar la presencia de hidróxidos de cadmio en las primeras etapas de crecimiento (con espesores de algunos cuantos nanómetros).
- Al implementar tratamientos térmicos en las películas de CdSe en atmósferas oxidante, de nitrógeno y 90 % nitrógeno más 10 % hidrógeno, no logramos cambiar la conductividad de las películas, por lo que de acuerdo con las gráficas de i vs v , nuestras películas tienen una conductividad tipo-n.

Un importante logro fue que logramos sinterizar películas delgadas de Cd(OH)_2 por baño químico con alta pureza y adherencia al sustrato. Lo cual, de superar los problemas de la dispersión de estas películas, abriría el camino para

depositar telururo de cadmio completamente por baño químico buscando sustituir a las tecnologías actuales que representan un mayor gasto de energía y dinero.

Finalmente se demostró la viabilidad de la técnica de baño químico para implementar dispositivos fotovoltaicos de PbS en heterounión con CdS.

- Se obtuvieron películas de PbS con estructura cubica y un acabado espejo.
- Se demostró que las películas tienen una conductividad tipo-p y que son más fotosensibles a medida que disminuimos la temperatura de síntesis del PbS.
- Al depositar las películas de PbS sobre películas de CdS con la siguiente estructura ITO/CdS/PbS/grafito conductor con una doble capa de PbS, obtuvimos las eficiencias record de 1.63 % y voltajes de circuito abierto y densidad de corrientes de corto circuito de 290 mV y 14 mA/cm², respectivamente.

5.2 Estudios Futuros

- Implementar tratamientos térmicos en cloruro de cadmio en las heterouniones de PbS/CdS y PbSe/CdS para mejorar eficiencia
- Implementar las heterouniones de PbS/CdS sobre sustratos flexibles
- Optimizar los tratamientos térmicos en la capa ventana para las diferentes heterouniones
- Realizar la telurización en las películas de hidróxido de cadmio por baño químico

REFERENCIAS CITADAS

- [1]. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/inearlyFebruary2006>
- [2]. Y. Gurevich y M. Meléndez. *Fundamentos físicos de los fenómenos de contacto y su aplicación en celdas solares* (sin publicar).
- [3]. R. McConnell y R. Matson, *Next-Generation Photovoltaic Technologies in the United States*, In Proc. 19th European PV Solar Energy (2004).
- [4]. A. Goetzberger, C. Hebling, S. Hans-Werner, *Photovoltaic materials history status and outlook*. Materials Science and Engineering 40, 1-46 (2003).
- [5]. U.S. Photovoltaics Industry P.V. Technology Roadmap Workshop. National Center for Photovoltaics for the U.S.PV industry. Cap.3, Pag.10.
- [6]. P. Meyers y S. Albright, *Technical and economic opportunities for CdTe PV at the turn of the millennium*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 8, 161-169 (2000).
- [7]. D.Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, L. Woods, A. Swartzlander y P. Sheldon, *Comparasion Study of Close-Spaced Sublimated and Chemical Bath Deposited CdS Films: Effects on CdTe Solar Cells*, 26th PVSC, Anaheim, CA (1997).
- [8]. H.S. Kwok, J.P. Zheng, S. Witanachchi, P. Mattocks, L. Shi, Q.Y. Ying, X.W. Wang y D.T. Shaw, *Growth of highly oriented CdS thin films by laser-evaporation deposition*, Appl. Phys. Lett. 52, 13 (1988).
- [9]. T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, *15.1 % highly efficient thin film CdS/CdTe solar cell*, M. Ohmori, Solar Energy Materials and Solar Cells,49, 205-212 (1997).
- [10]. M. Shao, A. Fischer, D. Grecu, U. Jayamatha, E. Bykov, G. Contreras-Puente.*Radio-frecuency-magnetron-sputtered CdS/CdTe solar cells on soda-lime glass*. Appl. Phys. Lett. 69, 3045-3047 (1996).
- [11]. M.E. Ozsan, D.R. Johnson, M. Sadeghi y D. Silvapathasundaram, *Optical Characterization of Chemically Deposited Cadmium Sulfide Thin Films*, Photovoltaic Energy Conversion, 1, 327-330 (1994).

- [12]. H.R. Moutinho, R.G. Dhere, K. Ramanathan, P. Sheldon y L.L. Kazmerski, *Growth Analysis of Cadmium Sulfide Thin Films by Atomic Force Microscopy*. 25th PVSC, Washington, D.C. (1996).
- [13]. S. Mahanty, D. Badak, F.M. Rueda y M. Leon, *Optical Properties of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films*. Journal of Electronic Materials, 28, 559-562 (1999).
- [14]. D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Shindler y B. Dimmler, *Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste*, Thin Solid Films 387, 179-181 (2001).
- [15]. H.J. Hovel, *Semiconductors and Semimetals - Volume 1 1 Solar Cells*, Academic Press (New York), (1975).
- [16]. S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd Edition, John Wiley & Sons (New York), (1981).
- [17]. S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, 1981.
- [18]. J.E. Jee and A. Zunger, Phys. Rev. B, 29, 1882 (1984).
- [19]. L.S. Yip, *Development of High Efficiency Solar Cells on CuInSez Single Crystals*, Ph.D. Thesis, McGill University, (1996).
- [20]. K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane y R. Noufi, *Properties of High Efficiency CuInGaSe2 Thin Films Solar Cells*. Thin Solid Films, 480-481, 499-502 (2004).
- [21]. D.Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, L. Woods, A. Swartzlander y P. Sheldon, *Comparasion Study of Close-Spaced Sublimated and Chemical Bath Deposited CdS Films: Effects on CdTe Solar Cells*, 26th PVSC, Anaheim, CA (1997).
- [22]. H. Uda, H. Tanaguchi, M. Yoshida, T. Yamashita, *Polycrystalline Thin Film CdS/CdTe Solar Cells*. Jpn, J. Appl. Phys. 17,585 (1978).
- [23]. R.W. Birkmire, B.E. McCandles, W.N.Shafarman, R.D. Varrin Jr., In: 9th ECPV Solar Energy Conf., Freiberg Germany, Pag 134 (1989).
- [24]. T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Wang, *13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells*. J. Appl. Phys. 70,7608 (1991).

- [25]. H. Zhang, X. Ma y D. Yang, *Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition*. Material Letters 58, 5-9 (2003).
- [26]. G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [27]. M.B. Ortuño López, Tesis de Licenciatura, Departamento de Ciencias Químico Biológicas, UNI-SON (1998).
- [28]. M.Russak, J.Eichman, H.Witzke, S.Deb and S.Chen, *J.Electrochem.Soc:Solid-state science and technology*, Vol 127,725(1980).
- [29]. D.Bonnet and E.Rickus, *Proceedings of the 14th IEEE PV Specialist Conference*, 629(1980).
- [30]. E Benmar, M.Rami, M.Fahoume, F.Chraibi, A.Ennaoui, *Electrodeposited cadmium Selenide films for solar cells*, *Ann.Chim.Sci.Mat*, 369-372, 23, (1998).
- [31]. Chouhaid Nasr, Prashant V.Kamat, Surat Hotchandani, *Photoelectrochemical behavior of couples SnO₂/CdSe nano crystalline semiconductor films*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 201-207, 420(1997).
- [32]. Meera Ramrakhiani, *Zinc doped polycrystalline CdSe film for solar energy conversion*, *Material Science and Engineering B35* 493-496, (1995).
- [33]. C.Sene, H.Nguyen cong, M.Dieng, P.Chartier, *Hybrid photovoltaic structures based on polymer/Chemically grown Cadmium Selenide films: Effect of Silicontungstic acid on the junction properties*, *Materials Research Bulletin* 1541-1553, 35 (2000).
- [34]. M.A. Green, *Solar Cells*, The University of New South Wales, Kensington, NSW (1992).
- [35]. Record 16.4%-efficient CdTe PV cell, *III Vs Review*, 14, 22 (2001).
- [36]. D.W. Cunninghamm, *Apollo Thin Film Process Development*, Final Technical Report. Pag. 34 (2002).
- [37]. J. Davis, M. Norr, *Epitaxial PbS heterojunctions*, *Journal of Applied Physics*. 1670-1674, 37 (1966).

- [38]. S.Watanabe, Y. Mita, *CdS-PbS heterojunctions*, Solid State Science 989-993, 166 (1969)
- [39]. O. Agnihotri, B. Gupta. *CdS_{1-x}Zn_x-PbS heterojunctions prepared by spray pyrolysis*, Solid State Electronics 218-220, 22(1979).
- [40]. H. Elabd, A. Steckl. *Effect of substrate orientation on the properties of the Si/PbS heterojunction*, Solar Cells 199-208, 1 (1980).
- [41]. H. Rahnamai, J.N. Zemel, The PbS-Si heterojunction-Electrical properties, Thin Solid Films 17-22, 74 (1980).
- [42]. A.J. Steckl, H. Elab, *The optical and detector properties of the PbS-Si heterojunction*, IEEE Transactions on Electron Devices 126-133, 1 (1979).
- [43]. M.B. Ortuño Lopez, J.J. Valenzuela, R. Ramirez Bon, Journal of Physics and Chemistry of Solids 665-668, 63 (2002).
- [44]. R. B. Schoolar, J. R. Dixon, *Optical Constants of Lead Sulfide in the Fundamental Absorption Edge Region*, Phys. Rev. 667-670, 137 (1965).
- [45]. R.S. Singh, S. Bhushan, A. Singh, *Characterization and optical properties of CdSe thin films*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 403-412, 6 (2011).
- [46]. Ochoa R. Tesis doctoral.
- [47]. Irma Eloida. Tesis doctoral
- [48]. R. H. Bube, *Photoelectronic Properties Of Semiconductors*, Cambridge University Press, Pag. 20 (1992).
- [49]. O. Zelaya-Angel, R.A. Orozco-Teran, M.A. Quevedo-Lopez, O. Mendoza-Gonzalez, M. Sotelo-Lerma y R. Ramírez-Bon, *PbS-CdS bilayers prepared by chemical bath deposition technique at different reaction temperatures*. Thin Solid Films **343-344**, 587-590 (1999).
- [50]. Tesis doctoral de Monica
- [51]. M.B. Ortuño López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan y R. Ramírez-Bon. *Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method*. Thin Solid Films **429(1-2)**, 34-39 (2003).

- [52]. M. Marcos-Fernandez, *Influencia de la superficie en la calidad optica del vidrio*. Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio, **36**, 497 (1997).
- [53]. C.D. Lokhande, E.H. Lee, K.D. Jung, Q.S. Joo, Mater. Chem. Phys. **91**, 200–2004 (2005).
- [54]. D.A. Mazón-Montijo, M. Sotelo-Lerma, M. Quevedo-López, M. El-Bouanani, H.N. Alshareef, F.J. Espinoza-Beltrán, R. Ramírez-Bon, Appl. Surf. Sci. **254** (2), 499–505(2007).
- [55]. R. Baubinas, Z. Januškevičius, A. Sakalas, *CdSe single crystals with n- and p-type of conductivity approaching intrinsic*. Materials Research Bulletin **8** (7), 817–823 (1973).
- [56]. A. Sakalas, *Analysis of the preparation conditions of undoped p-CdSe, p-CdS, p-ZnSe, and n-ZnTe single crystals*. Physica status solidi (a) **27**(1), 175-180 (1975).
- [57]. <http://www.scienceofspectroscopy.info/>
- [58]. Wang, X.; Andrews, L., Zinc and Cadmium, *Dihydroxide Molecules: Matrix Infrared Spectra and Theoretical Calculations*, J. Phys. Chem. A, **109**, **17**, 3849 (2005).
- [59]. Macrae, V.A.; Greene, T.M.; Downs, A.J., *Matrix Reactivity of Zn, Cd, or Hg Atoms (M) in the Presence of Silane: Photogeneration and Characterization of the Insertion Product HMSiH*, J. Phys. Chem. A, **108**, **8**, 1393 (2004).
- [60]. Macrae, V.A.; Greene, T.M.; Downs, A.J., *Matrix studies of the thermal and photolytic reactions of Zn, Cd and Hg (M) atoms with H₂O*, Phys. Chem. Chem. Phys., **6**, **19**, 4586 (2004).
- [61]. H.E. Esparza-Poncea,b, J. Hernández-Borjaa, Y.V. Vorobieva, R. Ramírez-Bona, J.F. Pérez-Roblesa. *Growth technology, X-ray and optical properties of CdSe thin films*, Materials Chemistry and Physics 113,824–828 (2009).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. JORGE HERNÁNDEZ BORJA TITULADA: "ESTUDIO DE LOS SEMICONDUCTORES $CdSe$, PbS , CdS Y $Cd(OH)_2$ DEPOSITADAS POR BAÑO QUIMICO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISIETE DE DICIEMBRE DEL DOSMIL TRECE.



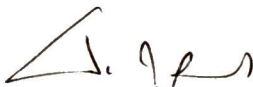
DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. FRANCISCO ESPINOZA BELTRÁN



DR. RAMÓN OCHOA LANDÍN



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012207