



Cinvestav-Querétaro

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL
UNIDAD-QUERÉTARO**

**Estudio de Materiales Calcogenuros Pasivados con Materiales Orgánicos
para la Aplicación en Celdas Solares Híbridas y Transistor de Película
Delgada (TFTs)**

Tesis que presenta:

M. en C. Araceli Sánchez Martínez

Para obtener el grado de:

Doctora en Ciencias

En la especialidad de:

Materiales

Director de la tesis:

Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

Mayo, 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF.. CA 255
ADQUIS. CA-270-351
FECHA: 22-October-2015
PROCED. Don-2015
\$ _____

ID: 224330-1001

Dedicatorias

***A mis hermanos:
Amalia, Laidy, Eduardo y Arlen:***

Por su apoyo y amor incondicional y por ser uno de pilares principales que me han sostenido día a día en cada uno de mis proyectos y metas que me he propuesto.

***A mi esposo:
Oscar Ceballos Sánchez***

Por brindarme la seguridad y fortaleza para enfrentar cada uno de los retos y llegar a las metas propuestas.

***A mis Padres:
Pánfila Martínez Hernández y Raymundo Sánchez Cruz.***

Por sus enseñanzas y por respetar cada una de las decisiones que he tomado en mi vida, además de ser mi ejemplo de lucha, trabajo, amor y perseverancia.

***A mis Sobrinos:
Yaretzy y Eduardo***
Por dar alegría y sentido a mi vida.

Agradecimientos

- Al Dr. Rafael Ramírez Bon, por darme la oportunidad de trabajar con él y brindarme el conocimiento necesario para desarrollar mi proyecto de tesis.
- Al Dr. Manuel Quevedo por permitirme formar parte de su grupo de trabajo durante mi estancia doctoral en la Universidad de Texas en Dallas.
- A mis revisores de tesis, Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch, Dr. Fernando Martínez Bustos y Dr. Santos Jesús Castillo por sus observaciones y comentarios que enriquecieron mi tema de tesis.
- A los Investigadores que han contribuido en mi formación académica.
- A mis compañeros de grupo, por brindarme su amistad.
- A los auxiliares de investigación Ing. Carlos Alberto Ávila Herrera, Agustín Galindo Sifuentes, Ing. José Alfredo Muños Salas, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, M en C. Adair Jiménez Nieto, M.T. José Juan Veles Medina, Q.A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, M.C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, M.T. Rivelino Flores Farías, del CINVESTAV-Querétaro, por su apoyo y orientación en el uso de equipos.
- A las secretarias, Margarita Escobosa Molina, Hernández Hernández Mónica, Raquel de Mayela Badillo Barrera por su orientación en los trámites administrativos.
- Al CONACYT, por ayudarme a continuar con mis estudios apoyándome con una beca de cuatro años.
- Al CINVESTAV-Querétaro, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado, y por brindarme todos los recursos necesarios para desarrollar mi trabajo de tesis.

Contenido

FIGURAS	VII
TABLAS	X
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.....	4
1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1 CELDAS SOLARES HÍBRIDAS	6
1.1.1 <i>Principio de funcionamiento de una celda solar híbrida</i>	6
1.1.2 <i>Características de desempeño de las celdas solares</i>	11
1.1.3 <i>Eficiencia de conversión fotovoltaica (η)</i>	16
1.1.4 <i>Sustrato conductor transparente</i>	17
1.1.5 <i>Semiconductor orgánico tipo-p</i>	17
1.1.1 <i>Semiconductores calcogenuros</i>	22
1.1.2 <i>Agente de Pasivación</i>	26
1.2 TRANSISTORES DE PELÍCULAS DELGADAS (TFT)	32
1.2.1 <i>Características Corriente-Voltaje</i>	33
1.2.2 <i>Movilidad de portadores de carga (μ)</i>	35
1.2.3 <i>Voltaje de umbral (V_T)</i>	37
1.2.4 <i>Pendiente subumbral</i>	37
1.2.5 <i>Razón de encendido-apagado ($I_{on/off}$)</i>	38
1.3 JUSTIFICACIÓN	38
1.4 OBJETIVO	39
CAPÍTULO 2.....	41
2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS Y NANOPÁRTICULAS DE SULFURO DE CADMIO (CDS) POR BAÑO QUÍMICO	41
2.1 MATERIALES Y TÉCNICA DE DEPÓSITO	41
2.1.1 <i>Preparación de sustrato</i>	41
2.1.2 <i>Precursores utilizados para el depósito de películas y nanopartículas de CdS</i>	42
2.2 FORMULACIÓN-X. PARTÍCULAS FINAS DE CdS, CRECIMIENTO DE PELÍCULAS Y NANOPÁRTICULAS DE CdS SOBRE SUSTRATOS Y GRÁNULOS DE ALMIDÓN	43
2.2.1 <i>Formulación-X. Depósito de películas de CdS con y sin incorporación de almidón en la mezcla de CdS</i>	44
2.3 FORMULACIÓN X. PARTÍCULAS FINAS DE CdS	53
2.4 FORMULACIÓN X. DEPÓSITO DE NANOPÁRTICULAS DE CdS EN GRÁNULOS DE ALMIDÓN	58
CAPÍTULO 3.....	62
3 FORMULACIÓN Y. DEPÓSITO DE PELÍCULAS Y NANOPÁRTICULAS DE CDS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO Y ACETATO DE CELULOSA	62
3.1 FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA	62
3.1.1 <i>Depósito y caracterización de fibras de acetato de celulosa (AC)</i>	62
3.2 MATERIALES Y TÉCNICAS DE DEPÓSITO	65

3.3	FORMULACIÓN-Y. PELÍCULAS DE CdS CON Y SIN ACETATO DE CELULOSA, DEPOSITADAS SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRIO.	67
3.4	FORMULACIÓN Y. FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA (AC) RECUBIERTAS DE NANOPÁRTICULAS DE CDS. 75	
CAPÍTULO 4	80
4	CELDA SOLARES HÍBRIDAS	80
4.1	CELDA SOLARES HÍBRIDAS BICAPA ITO/CdS/P3HT/CONTACTOS.	80
4.1.1	<i>Curvas I-V celda solar híbrida bicapa</i>	82
4.2	CELDA SOLARES HÍBRIDAS BICAPA ITO/NpsCdSP3HT/AG Y ITO/CdS/NpsCdSP3HT/CONTACTOS. 86	
4.3	CURVAS J-V CELDA SOLAR HÍBRIDA DONANTE-ACEPTOR.	86
CAPÍTULO 5	93
5	TRANSISTORES DE PELÍCULA DELGADA (TFTS)	93
5.1	ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE LOS SEMICONDUCTORES TIPO-N (CdS) Y TIPO-P (PbS) DEPOSITADOS SOBRE ÓXIDO DE HAFNIO (HfO ₂).	93
5.1.1	<i>Semiconductor tipo-n (CdS) depositados por CBD con y sin fibras de acetato de celulosa (AC)</i> 94	
5.1.2	<i>Semiconductor tipo-p (PbS) depositados por CBD con y sin fibras de acetato de celulosa (AC)</i> 99	
5.2	TRANSISTORES DE PELÍCULA DELGADA (TFTS) POR EL MÉTODO DE SHADOW MASK Y FOTOLITOGRAFÍA 105	
5.2.1	<i>Transistores de Película delgada (TFTs) utilizando la técnica de Shadow Mask.</i>	106
5.2.2	<i>Transistores de Película delgada (TFTs) utilizando la técnica de fotolitografía.</i>	113
CONCLUSIONES	119
PERSPECTIVAS	122
APÉNDICE A	123
APÉNDICE B	125
BIBLIOGRAFÍA	133

Figuras

FIGURA 1.1.	DIAGRAMA GENERAL DE ENERGÍA DE BANDAS DE LA HETEROUNIÓN FORMADA EN UNA CELDA SOLAR HÍBRIDA. 8	8
FIGURA 1.2.	DIGRAMA GENERAL DE A) ESTRUCTURA BICAPA HETEROUNIÓN, Y B) HETEROUNION EN BULTO DE CAPAS FOTOACTIVAS.	8
FIGURA 1.3.	ESQUEMA DE TRANSFERENCIA DE CARGA PARA A) FOTOGENERACIÓN DE ELECTRONES EN EL MATERIAL DONANTE, B) FOTOGENERACIÓN DE ELECTRONES EN EL MATERIAL ACEPTOR.	9
FIGURA 1.4.	ESQUEMA GENERAL DE DIAGRAMA DE BANDAS, A) HETEROUNIÓN BICAPA, Y B) HETEROUNIÓN EN BULTO.10	
FIGURA 1.5.	PARÁMETROS DE SALIDA Y CURVAS DE DENSIDAD DE CORRIENTE-VOLTAJE (J-V) PARA UNA CELDA SOLAR EN OSCURO Y BAJO ILUMINACIÓN	11
FIGURA 1.6.	CURVA J vs V (LÍNEA ROJA) Y CURVA DE P vs V (LÍNEA AZUL). EL ÁREA A ES EL PRODUCTO DE $J_{MAX}V_{MAX}$, EN TANTO EL ÁREA B ES EL PRODUCTO DE $J_{sc}V_{oc}$	15
FIGURA 1.7.	ACOPLAMIENTO REGIOQUÍMICA DE ISÓMEROS P3HT.....	21
FIGURA 1.8.	CONCENTRACIÓN EXPERIMENTAL MÁXIMA DE PORTADORES PARA SEMICONDUCTORES TIPO-P (P) Y TIPO-N (N).24	
FIGURA 1.9.	ESTRUCTURA LINEAL DE LA AMILOSA.	28
FIGURA 1.10.	ESTRUCTURA DE LA HÉLICE DE LA AMILOSA.	29
FIGURA 1.11.	ESTRUCTURA DE LA AMILOPECTINA.	30
FIGURA 1.12.	FÓRMULA ESTRUCTURAL DEL ACETATO DE CELULOSA.....	31
FIGURA 1.13.	ESTRUCTURA COMPUERTA-INFERIOR PARA UN DISPOSITIVO TFTS.	32
FIGURA 1.14.	ESQUEMA DE UN TRANSISTOR DE PELÍCULA DELGADA (TFTS) EN EL QUE SE MUESTRA LA COMPUERTA, FUENTE, DRENAJE, DIELECTRICO Y SEMICONDUCTOR, CON UNA REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA ACUMULACIÓN DE CARGA Y LA ZONA DE AGOTAMIENTO. EL DISPOSITIVO MUESTRA LA SATURACIÓN EN EL RÉGIMEN $V_D > V_G - V_T$	33
FIGURA 1.15.	CARACTERÍSTICAS DE SALIDA DEL TRANSISTOR TFTS.	35
FIGURA 1.16.	CURVAS DE TRANSFERENCIA QUE MUESTRAN LA CORRIENTE DEL DRENADOR COMO FUNCIÓN DE LA POLARIZACIÓN DE COMPUERTA.	36
FIGURA 2.1.	IMÁGENES SEM DE PELÍCULAS DE CdS A 90 Y 120 MINUTOS DE DEPÓSITO DE LA SERIE CdS Y CdS+ALMIDÓN.	45
FIGURA 2.2.	DIFRACTOGRAMA DE LA SERIE CdS DE PELÍCULAS SIN ALMIDÓN.	46
FIGURA 2.3.	DIFRACTOGRAMA DE LA SERIE CdS CON ALMIDÓN.	47
FIGURA 2.4.	ESPECTROS DE TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN DE LA SERIE DE PELÍCULAS CdS.	48
FIGURA 2.5.	ESPECTROS DE TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN DE LA SERIE DE PELÍCULAS CdS CON ALMIDÓN.	49
FIGURA 2.6.	ESPECTROS DE TRANSMISIÓN (T) Y REFLEXIÓN (R) DE LA PELÍCULA DE CdS A 30 MINUTOS DE DEPÓSITO. LAS LÍNEAS PUNTEADAS MUESTRAN LAS CURVAS SIMULADAS DE LOS ESPECTROS DE T Y R CON CON EL SOFTWARE FILM WIZAR, LA LÍNEAS SOLIDAS MUESTRAN LAS CURVAS DE T Y R DE LOS DATOS EXPERIMENTALES.	51
FIGURA 2.7.	DEPENDENCIAS $(DO^*E)^2$ VS E EN LA REGIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y CdS CON ALMIDÓN DEPOSITADAS A 60 MINUTOS.	53
FIGURA 2.8.	DIFRACTOGRAMA DE PARTÍCULAS FINAS DE CdS.....	55

FIGURA 2.9.	LA FIGURA MUESTRA LAS IMAGENES SEM DE LAS PARTÍCULAS FINAS DE CdS OBTENIDAS DE LA FORMULACIÓN-X, X1 Y X2.	56
FIGURA 2.10.	DIÁMETRO PROMEDIO DE LAS PARTÍCULAS FINAS DE CdS MANTENIENDO LA CONCENTRACIÓN A 2M DE HIDRÓXIDO DE AMONIO.	57
FIGURA 2.11.	POLVOS DE PARTÍCULAS FINAS DE CdS.	57
FIGURA 2.12.	DIFRACTOGRAMAS DE GRÁNULOS DE ALMIDÓN RECUBIERTOS CON NANOPARTÍCULAS DE CdS Y POLVOS DE CdS.	59
FIGURA 2.13.	IMÁGENES SEM DE LOS GRÁNULOS DE ALMIDÓN RECUBIERTOS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS.	60
FIGURA 2.14.	POLVOS DE GRÁNULOS DE ALMIDÓN RECUBIERTOS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS.	60
FIGURA 3.1.	FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE PLACA.	63
FIGURA 3.2.	FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSAS OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE HILADO (RODILLO).	64
FIGURA 3.3.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X DE FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA.	65
FIGURA 3.4.	ESPECTROS DE T Y R DE LA PELÍCULA DE CdS DEPOSITADA A 60 MINUTOS, LA IMAGEN MUESTRA LAS CURVAS SIMULADAS DE LOS ESPECTROS DE T Y R CON EL SOFTWARE FILMWIZARD PARA CADA UNA DE LAS SERIES.68	
FIGURA 3.5.	CONSTANTES ÓPTICAS N Y K DE LAS PELÍCULAS DEPOSITADAS A 60 MINUTOS DE LAS SERIES Y, Y1 Y Y2. 69	
FIGURA 3.6.	DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X DE LA SERIES CdS Y.....	70
FIGURA 3.7.	DIFRACTOGRAMAS DE RAYOS-X DE LAS SERIES CdS Y1 Y CdS Y2.....	70
FIGURA 3.8.	CURVAS ASOCIADAS AL TAMAÑO DE CRISTALITA (A) Y CONSTANTE DE RED C (B) RESPECTO AL TIEMPO DE DEPÓSITO PARA LAS SERIES CdS Y, CdS Y1 Y CdS Y2.....	71
FIGURA 3.9.	ESPESOR DE LAS PELÍCULAS DE CdS EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO DE LAS SERIES CdS Y, CdS Y1 Y CdS Y2.....	72
FIGURA 3.10.	DEPENDENCIAS $(A \cdot E)^2$ VS E EN LA REGIÓN DEL BORDE DE ABSORCIÓN PARA LA PELÍCULAS DE CdS CON Y SIN ACETATO DE CELULOSA DEPOSITADAS POR 60 MINUTOS.....	73
FIGURA 3.11.	MICROGRAFIAS SEM DE LAS PELICULAS DE CdS DEPOSITADAS A 60 MINITOS A) CdS Y 60 MIN, B) CdS Y1 60 MIN Y C) CdS Y2 60 MIN.	74
FIGURA 3.12.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X DE LAS FIBRAS DE AC RECUBIERTAS DE CdS, NANOPARTÍCULAS DE CdS Y ACETATO DE CELULOSA (AC)	76
FIGURA 3.13.	ESPECTROS FT-IR DE FIBRAS DE AC Y FIBRAS DE AC RECUBIERTAS DE CdS.....	77
FIGURA 3.14.	FIBRAS DE AC RECUBIERTAS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS. A) FIBRA DE AC AL 28% DE HUMEDAD B) FIBRA DE AC AL 20% DE HUMEDAD.	78
FIGURA 3.15.	FIBRAS DE ACETATO DE CELULOSA RECUBIERTAS DE NANOPARTÍCULAS DE CdS, MAPEO DE COMPOSICIÓN PARA CARBONO (C), AZUFRE (S) Y CADMIO (Cd). A) MICROGRAFÍA FIBRA DE AC RECUBIERTA DE Nps. DE CdS, B) COMPOSICIÓN-MAPEO DE CARBONO (ROJO), C) COMPOSICIÓN-MAPEO DE AZUFRE (AMARILLO) Y D) COMPOSICIÓN-MAPEO DE CADMIO (VERDE).	79
FIGURA 4.1.	CONFIGURACIONES BICAPA DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS A) ITO/CdS/P3HT/Ag-ITO, B) ITO/CdS/P3HT/AgC-ITO, C) ITO/CdS/P3HT/Ag-AgITO Y D) ITO/CdS/P3HT/AgC-AgITO. ..	82
FIGURA 4.2.	CURVAS J-V DE LAS CELDA1 HÍBRIDA BICAPA. LAS LÍNEAS PUNTEADAS MUESTRAN LAS CURVAS OBTENIDAS EN OSCURO Y LAS SÓLIDAS LAS OBTENIDAS CON LUZ.	83
FIGURA 4.3.	CURVAS DE SALIDA J-V DE LA CELDA 2. CAPA VENTANA (CdS) CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 500°C/10 MIN EN MUFLA.....	84
FIGURA 4.4.	CURVAS DE SALIDA J-V DE LA CELDA 3 (ITO/ P3HT-NpsCdS/Ag).....	89
FIGURA 4.5.	CURVAS DE SALIDA J-V DE LA CELDA 4 (ITO/CdS/NpsCdS-P3HT/CONTACTOS)	90

FIGURA 4.6.	CURVAS DE SALIDA J-V DE LA CELDA 5 (ITO/CdS(500°C)/NpsCdS-P3HT/CONTACTOS).	91
FIGURA 5.1.	MICROGRAFÍAS SEM DE LA SERIE DE PELÍCULAS DE CdS SIN LA INCORPORACIÓN DE ACETATO DE CELULOSA A LA MEZCLA.....	96
FIGURA 5.2.	MICROGRAFÍAS SEM DE LA SERIE DE PELÍCULAS DE CdS CON LA INCORPORACIÓN DE ACETATO DE CELULOSA A LA MEZCLA.....	97
FIGURA 5.3.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LAS MUESTRAS A 60 Y 33 MINUTOS DE DEPÓSITO SIN LA INCORPORACIÓN DE FIBRAS DE AC EN LA MEZCLA DE CdS.	98
FIGURA 5.4.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X PARA LAS MUESTRAS A 60 Y 33 MINUTOS DE DEPÓSITO CON LA INCORPORACIÓN DE FIBRAS DE AC EN LA MEZCLA DE CdS.	99
FIGURA 5.5.	MICROGRAFÍAS SEM DE LA SERIE PbS. SERIE SIN LA INCORPORACIÓN DE FIBRA DE AC EN LA MEZCLA.	102
FIGURA 5.6.	MICROGRAFÍAS SEM DE LA SERIE PbS. SERIE CON LA INCORPORACIÓN DE FIBRA DE AC EN LA MEZCLA.	103
FIGURA 5.7.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X DE LA PELÍCULA DE PbS DEPOSITADA A 21 MINUTOS.	104
FIGURA 5.8.	DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X DE LA PELÍCULA DE CdS DEPOSITADA SOBRE SUBSTRATO DE VIDRIO CON UN TIEMPO DE DEPÓSITO DE 17 MINUTOS.	105
FIGURA 5.9.	A) LONGITUD Y ANCHO DE CANAL DE TFTS TIPO-N, B) ESQUEMA DEL DISPOSITIVO TFTS TIPO-N.	107
FIGURA 5.10.	CURVAS CARACTERÍSTICAS, TRANSFERENCIALES Y DE SALIDA DE LOS TFT OBTENIDOS VARIANDO EL TIEMPO DE DEPÓSITO DEL SEMICONDUCTOR (CdS). SERIE TFTS CdS.	109
FIGURA 5.11.	CURVAS CARACTERÍSTICAS, TRANSFERENCIALES Y DE SALIDA DE LOS TFT OBTENIDOS VARIANDO EL TIEMPO DE DEPÓSITO DEL SEMICONDUCTOR (CdS).SERIE TFTS CdS-AC.....	110
FIGURA 5.12.	MOVILIDAD DE LA SERIE TFTS-CdS Y TFTS CdS-AC EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO DEL SEMICONDUCTOR.....	111
FIGURA 5.13.	VOLTAJE DE UMBRAL DE LAS SERIES TFTS-CdS Y TFTS CdS-AC EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO DEL SEMICONDUCTOR.....	112
FIGURA 5.14.	RAZÓN DE ENCENDIDO Y APAGADO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO DE LA SERIE DE TRANSISTORES TFTS CdS Y TFTS CdS-AC.	112
FIGURA 5.15.	PENDIENTE DE SUBUMBRAL EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE DEPÓSITO DE LA SERIE DE TRANSISTORES TFTS CdS Y TFTS CdS-AC.	113
FIGURA 5.16.	A) ESTRUCTURA GENERAL DEL TFTS ANTES DEL PROCESO DE FOTOLITOGRAFÍA, B) DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE FOTOLITOGRAFÍA.	116
FIGURA 5.17.	CURVAS TRANSFERENCIALES Y DE SALIDA I_{DS} & V_{DS} DE LOS TFTS PbS Y PbS-AC CON 15 MINUTOS DE DEPÓSITO DEL SEMICONDUCTOR.	117

Tablas

TABLA 1.1.	SEMICONDUCTORES CALCOGENUROS TIPO-N Y TIPO-P.	23
TABLA 2.1.	MÉTODO DE LIMPIEZA DE SUSTRATOS.	42
TABLA 2.2.	FORMULACIÓN-X A 100ML DE CdS.....	43
TABLA 2.3.	FORMULACIÓN-Y A 100 ML DE CdS.	43
TABLA 2.4.	ESPEORES DE LA SERIE DE PELÍCULAS DE CdS CON Y SIN ALMIDÓN.....	51
TABLA 2.5.	VALORES DE EG PARA LAS SERIE DE PELÍCULAS CdS Y CdS CON ALMIDÓN.	53
TABLA 2.6.	FORMULACIÓN X,X1 Y X2 PARA PARTÍCULAS FINAS DE CdS.....	54
TABLA 2.7.	DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS Y VALORES DE PH.	54
TABLA 2.8.	RELACIÓN PH Y DIÁMETRO PROMEDIO DE PARTÍCULA FINA DE CdS	58
TABLA 2.9.	DESCRIPCIÓN DE MUESTRA Y VALORES DE PH.....	59
TABLA 2.10.	VALORES DE PH, TAMAÑO PROMEDIO DEL GRANULO DE ALMIDÓN Y TAMAÑO PROMEDIO DE NANOPARTÍCULAS ADHERIDAS A LA SUPERFICIE DEL GRÁNULO DE ALMIDÓN.....	61
TABLA 3.1.	FORMULACIÓN-Y A 100 ML DE CdS.	66
TABLA 3.2.	TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTALITA Y PARÁMETRO DE RED C_0 DE LAS SERIES CdS Y, CdS Y1 Y CdS Y2.	71
TABLA 3.3.	VALORES DE EG PARA LAS SERIE CdSY, CdSY1 Y CdS Y2.....	74
TABLA 4.1.	CONFIGURACIÓN DE CELDAS SOLARES HÍBRIDAS BICAPA.	81
TABLA 4.2.	PARÁMETROS DE SALIDA DE LA CELDA 1. POTENCIA DE LA RADIACIÓN INCIDENTE: $33.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$	83
TABLA 4.3.	PARÁMETROS DE SALIDA DE LA CELDA 2. POTENCIA DE RADIACIÓN INCIDENTE ES DE $33.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$	85
TABLA 4.4.	CONFIGURACIÓN DE CONTACTOS PARA LAS CELDAS 3,4 Y 5.	88
TABLA 4.5.	PARÁMETROS DE SALIDA DE LA CELDA 3. POTENCIA DE RADIACIÓN INCIDENTE DE $33.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$	88
TABLA 4.6.	PARÁMETROS DE SALIDA DE LA CELDA 4. POTENCIA DE RADIACIÓN INCIDENTE DE $33.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$	90
TABLA 4.7.	PARÁMETROS DE SALIDA CELDA 5. POTENCIA DE RADIACIÓN INCIDENTE DE $33.9 \text{ MW}/\text{cm}^2$	92
TABLA 5.1.	FORMULACIÓN CdS A 43°C	95
TABLA 5.2.	TABLA DE ESPEORES PARA LA SERIE DE PELÍCULAS CON Y SIN AC EN LA MEZCLA.....	98
TABLA 5.3.	FORMULACIÓN PbS 43°C	101
TABLA 5.4.	ESPEORES DE LA SERIE DE PELÍCULAS DE PbS, PbS Y PbS-AC.....	103
TABLA 5.5.	PARÁMETROS DE SALIDA (μ , V_T , $I_{ON/OFF}$ Y SS) DE LOS TFTS PbS Y PbS-AC.....	117

Resumen

En este trabajo de tesis se presenta un estudio detallado de las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de los semiconductores tipo-n (sulfuro de cadmio - CdS) y tipo-p (sulfuro de plomo PbS). Debido al excelente control en la cinética de crecimiento al variar la temperatura de depósito, la técnica de baño químico (CBD) fue empleada para el depósito de los semiconductores. Para mejorar la morfología de las películas semiconductoras, se implementó la incorporación de fibras de acetato de celulosa (AC) y almidón de maíz en la mezcla de CdS y PbS. La incorporación de fibras de AC mostró una mejora en la uniformidad de la superficie y en el espesor de las películas de PbS y CdS. Es de notar que la incorporación de estos orgánicos no afectó significativamente las propiedades ópticas y estructurales de las películas semiconductoras. Por otra parte, se realizó un estudio del precipitado de la mezcla de CdS con la incorporación de gránulos de almidón y fibras de AC. El análisis del precipitado por si solo resultó en la obtención de nanopartículas de CdS, mientras que después de la incorporación de estos orgánicos por separado resultó en gránulos de almidón y fibras de AC recubiertas de nanopartículas de CdS.

Empleando las nanopartículas de CdS obtenidas del precipitado de la mezcla de CdS, se realizó un estudio de las celdas solares híbridas con las configuraciones bicapa y donante-aceptor. En ambas configuraciones se utilizó como capa ventana y como semiconductor inorgánico tipo-n al CdS, mientras que como material absorbente tipo-p orgánico al poli (3-hexiltiofeno) (P3HT). Distintas configuraciones de contactos metálicos se estudiaron usando plata y grafito.

La evaluación de los transistores de capa delgada, tipo-n (CdS) y tipo-p (PbS), mostró que la incorporación de las fibras de AC en las mezclas de CdS y PbS mejora las propiedades eléctricas. Para el caso de CdS, la movilidad de portadores incrementa en un 30 %, mientras que la razón de encendido y apagado aumenta en un orden de magnitud. Para el caso de PbS, no se observaron cambios significativos en las propiedades eléctricas.

Abstract

In this work an analysis of the optical, morphological and structural properties of semiconductors n-type and p-type is presented. Due to excellent control on growth kinetics by varying the deposition temperature, the technique of chemical bath (CBD) was employed for depositing semiconductors. In order to improve the morphology of the semiconductor films, cellulose acetate fibers (CA) and cornstarch were incorporated in the CdS and PbS solutions. Incorporating CA fibers showed an improvement in surface smoothness and thickness of the films of PbS and CdS. Note that the addition of these organic did not significantly affect the optical and structural properties of the semiconductor films. Also, a study of the precipitate solution with the addition of starch grains and CA fibers was carried out. The analysis of the precipitate by itself resulted in obtaining nanoparticles of CdS, while after incorporation of these organic materials, by separate, resulted in starch granules and CA fibers covered by CdS nanoparticles.

By using the CdS nanoparticles obtained from the precipitate solution, a study of hybrid solar cells with bilayer and donor-acceptor configurations was performed. In both configurations, CdS was used both as window layer as n-type semiconductor, while the poly-3-hexylthiophene (P3HT) was employed as acceptor material.

The study of the thin film transistors (TFTs), n-type (CdS) and p-type (PbS), showed that the incorporation of CA fibers to the CdS and PbS solutions improve the electrical properties. For the case of CdS-based TFTs devices, the carrier mobility increased by 30% in comparison with that does not have CA fibers, as well as an increase by an order of magnitude in the I_{on}/I_{off} ratio. For the case of PbS-based TFTs, no significant changes were observed in the electrical properties.

Introducción

El 95% de las celdas solares actuales son de silicio (Si), pero la tecnología es muy cara y demanda instalaciones con requerimientos que están al alcance de pocos países, por lo que el precio de la electricidad producida por las celdas solares de Si es demasiado alto (diez veces, aproximadamente) en comparación con la producida en las modernas y eficientes centrales termoeléctricas. Aunque las celdas fotovoltaicas de Si podrán ser más económicas, parte de su tecnología continuara siendo cara. De modo que se ha realizado una exhaustiva búsqueda para encontrar otra manera más barata de producir celdas solares. La tercera generación de celdas solares es un grupo de tecnologías recientes que pretenden competir en eficiencias y costo con las celdas comerciales de silicio. Entre los desarrollos más recientes se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes, las celdas solares orgánicas e híbridas y las basadas en materiales que generan múltiples pares electrón-hueco. Las celdas solares orgánicas e híbridas a partir de polímeros semiconductores y en combinación con nanopartículas orgánicas o inorgánicas, han demostrado ser una alternativa promisoría dado su bajo costo, flexibilidad y fácil procesamiento a través de técnicas por impresión, spin coating, drop castin, baño químico, entre otras. A pesar de lo anteriormente mencionado es aún un reto lograr eficiencias que perduren en un tiempo prolongado, sin embargo existen ya en el mercado algunas celdas comerciales de este tipo que prueban que es posible su fabricación y uso.

Por otro lado el desarrollo de la microelectrónica ha alcanzado grandes avances en diversas áreas del conocimiento humano. En la actualidad la tecnología está arraigada en una gran área de aplicaciones de la electrónica, en especial en las tarjetas madre

(Backplanes) basadas en pixeles de cristal líquido AMLCDs (active-matrix liquid-crystal display), esta tarjetas están basadas en transistores de capa delgada (TFT) que comprenden capas activas de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [1]. Sin embargo durante los últimos años el interés en los semiconductores orgánicos aplicados a transistores de capa delgada (TFT) ha venido creciendo de manera significativa por su amplia variedad de propiedades físicas, químicas y eléctricas, que los hacen atractivos para aplicaciones en electrónica flexible. Una de las principales ventajas de los semiconductores orgánicos es que se pueden aplicar en sistemas flexibles, ligeros y a gran escala. La perspectiva de la sustitución de técnicas de alto costo, que se utilizan a menudo para la elaboración de TFT con tecnología de última generación y métodos de procesamiento a bajo costo, es muy atractivo desde el punto de vista ambiental y de negocios [2]. Dentro del tema de transistores de película delgada orgánica (OTFTs) se encuentra la búsqueda de técnicas de depósito a bajas temperaturas que permitan la fabricación de los OTFTs y que sean compatibles con el sustrato flexible. La técnica de baño químico, es una de las técnicas atractivas para el depósito de películas semiconductoras (calcogenuros) ya que nos permite realizar depósito de películas delgadas en un área grande y nos permite mantener bajas las temperaturas de depósito, así como también nos permite obtener películas homogéneas [3].

En este trabajo de tesis se presentara la obtención de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) y películas de CdS y PbS con diferentes morfologías y modificaciones superficiales que ayuden a mejorar la capacidad de absorción en un amplio espectro del visible. La finalidad de mejorar las propiedades ópticas y morfológicas de las películas de CdS y PbS es con la finalidad de ser incorporadas como semiconductores tipo-n (capa ventana) en la elaboración de celdas solares híbridas y como semiconductor tipo-n

y tipo-p en transistores de capa delgada (TFTs) mediante técnicas de procesamiento de fácil y bajo costo.

Capítulo 1

1 Fundamentos teóricos

A nivel mundial la reducción de las reservas de los combustibles fósiles (petróleo particularmente) muestra la necesidad urgente de contar con fuentes alternas de energía que sean preferentemente renovables, limpias y económicas tales como la eólica, la hidroeléctrica y la solar [4] [5]. La búsqueda de estas fuentes alternas es uno de los retos más importantes que actualmente la humanidad enfrenta. En particular, la energía solar, es una de las fuentes de energía renovable más estudiadas. La celda solar es uno de los principales dispositivos desarrollados para el aprovechamiento de energía solar. La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del Sol produciendo sólo 5 mW de potencia eléctrica [6] . Actualmente las principales celdas solares están basadas en semiconductores inorgánicos, las más generalizadas son las de silicio (Si) monocristalino y policristalino, en las que se han logrado relativamente altas eficiencias~23.0% (sanyo 2009) [7][8], sin embargo, el precio de producir electricidad por éste sistema es muy elevado debido a los costos de producción asociados a la obtención de silicio de alta pureza. La aplicación de esta tecnología solar inorgánica la encontramos en muchos instrumentos como en una calculadora, en un reloj, para la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, etc [9]. No obstante, la tecnología fotovoltaica basada en semiconductores inorgánicos como el silicio, germanio, arsenuro de galio entre otros semiconductores requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un alto costo. Una alternativa para disminuir los costos de fabricación, de

producción masiva y de mínima generación de residuos es mediante el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los polímeros conjugados, que pueden aplicarse con éxito como componente activo en dispositivos electrónicos orgánicos, tales como diodos emisores de luz (OLED), láser, transistores de efecto de campo (OFETs), circuitos integrados y celdas solares (OSCs). El campo de materiales orgánicos conjugados y la electrónica orgánica, literalmente, explotó en la materia y un enorme desarrollo se llevó a cabo [10] [11] [12].

El interés de los materiales orgánicos aplicados a los transistores de capa delgada (TFT) ha venido creciendo con el paso de los años desde que en 1977 Alan Heeger, Hideki Shirikawa, Alan MacDiarmid y sus colaboradores descubrieron por accidente que podían variar la conductividad del poliacetileno hasta once órdenes de magnitud mediante la adición de pequeñas cantidades de materiales externos que actuaban como donadores o aceptores [13]. A pesar de que actualmente se tienen movilidades altas, dichos dispositivos se enfrentan con otro reto de gran importancia que es la compatibilidad con un proceso de fabricación confiable y repetible que tenga como finalidad su aplicación en pantallas LCD (Liquid Crystal Display), pantallas de LEDs, circuitos integrados, pantallas flexibles, tarjetas identificadoras por radiofrecuencia, papel electrónico, etc. En el año 2000, PHilips fabricó la primera pantalla flexible hecha de cristal líquido disperso controlada por una matriz activa de OTFTs [14], aunque simple y no con la calidad para comercializarla, PHilips demuestra que estos dispositivos orgánicos pueden encontrar un nicho de aplicación con sistemas flexibles y ligeros que no puede ser ocupado por otras tecnologías como la del silicio cristalino. En 2008 se demostró la implementación de circuitos inversores CMOS fabricados con materiales orgánicos tanto en el transistor tipo-p como en el tipo-n sobre substratos flexibles [15], abriendo la posibilidad de tener circuitos flexibles cada vez más complejos. No

obstante, las investigaciones no solo vienen enfocadas a OTFTs, sino que también existe un trabajo arduo en otros dispositivos como los LEDs orgánicos (OLEDs) y las celdas solares orgánicas. En la actualidad Sony y Samsung tienen su línea de televisores que sustituyen el LCD por OLEDs en cada pixel de la pantalla, lo que brinda un mejor contraste, mayor luminosidad y una reducción considerable en el tamaño del televisor.

La visión de producir electrónica barata a gran escala ha provocado una extensa investigación en la industria, a la espera de grandes mercados emergentes y muchas empresas y divisiones en todo el mundo [16].

1.1 Celdas solares híbridas

1.1.1 Principio de funcionamiento de una celda solar híbrida

Las celdas solares híbridas son una combinación de un semiconductor orgánico y uno inorgánico, con la intención de incorporar la ventaja asociada con ambos grupos de materiales [17] [18]. La fabricación y el principio de operación de una celda solar híbrida es muy similar a la de una celda solar orgánica, la única diferencia es que el material orgánico aceptor de electrones (PCBM) es remplazado por un material inorgánico [109].

En primer lugar, la absorción de un fotón con energía mayor al ancho de la banda prohibida del material absorbente genera un cuanto denominado excitón, el cual está formado por un electrón en el orbital molecular desocupado más bajo del material absorbente (LUMO) y un hueco en el orbital molecular ocupado más alto del mismo material (HOMO) atraídos electrostáticamente.

En una celda solar híbrida, los excitones formados en el material donante se disocian en la interfaz donante-aceptor (D-A). La fuerza requerida para superar la energía de enlace del excitón es proporcionada por el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del material donante y el borde de la banda de conducción del material aceptor. La Figura 1.1 muestra un diagrama de energía de bandas simplificado. El desplazamiento de la energía para disociar a los excitones es denotado como ΔE_{ES} . Que es el desplazamiento de la energía del estado excitado. Para la disociación de excitones formados en el material aceptor se necesita una energía desplazamiento (offset) entre el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) en el material donante y el borde de la banda de valencia del material aceptor. Esta desplazamiento de energía usada para disociar excitones es denotada como ΔE_{GS} . Este es el desplazamiento de energía en estado fundamental. La disociación de excitones debido a este desplazamiento de energía se produce en la interfaz entre la fase donante y aceptor, y por lo tanto, la disposición de los materiales en la capa activa es crucial para el éxito del funcionamiento del dispositivo. Debido a la pequeña longitud de difusión excitónica en polímeros conjugados (~10 nm) [19][20][21], las estructuras bicapa están severamente limitados en la disociación excitónica, ya que solo tienen una sola interfaz. El único lugar donde se puede producir la disociación es en la interfaz única entre los materiales, lo que implica que sólo la fotoexcitación que se produce dentro de una longitud de difusión excitónica de la interfaz puede producir portadores de carga libres. Con el fin de incrementar el área interfacial y la disociación de este modo excitónico, el material donante y aceptor se puede mezclar, formando lo que se llama un dispositivos con estructura heterounión mayor [22]. La Figura 1.2 muestra una comparación de la herounion bicapa y heterounión en bulto de capas fotoactivas.

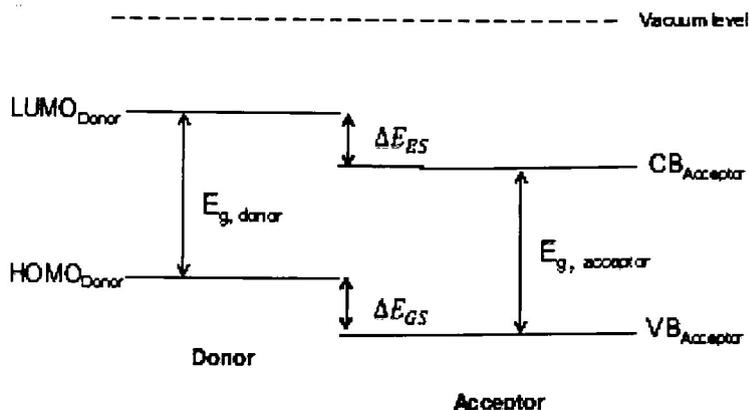


Figura 1.1. Diagrama general de energía de bandas de la heterounión formada en una celda solar híbrida.

Un dispositivo con una gran dispersión de las interfaces de toda la capa fotoactiva requiere distancias de difusión de excitones más pequeños, y por lo tanto, se consigue un rendimiento de disociación de excitones más grande. Existe un compromiso entre el aumento de área interfacial a través de la dispersión profunda de las fases y la creación de vías conductoras eficientes a través de la que los electrones libres y los huecos puedan ser transportados. La disposición de los donantes y la fase aceptora es, crucial para el rendimiento del dispositivo.

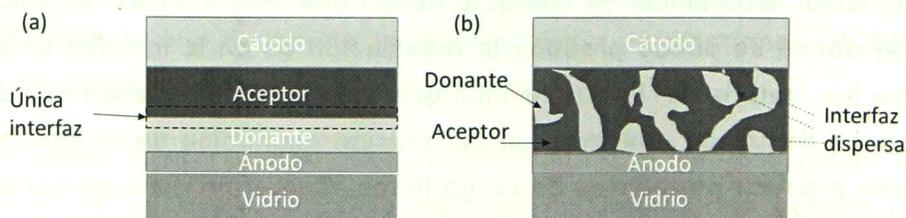


Figura 1.2. Diagrama general de a) estructura bicapa heterounión, y b) heterounión en bulto de capas fotoactivas.

Cuando un fotón es absorbido en el material del donante, se crea un excitón. Esto puede ser disociado en una interfaz D-A. Una vez separados, el electrón puede transferir al material aceptora en una interfaz y ser transportados al cátodo para la recolección de carga.

El hueco producido en el material donante viaja por todo el polímero y se colecta en el ánodo. Este proceso se muestra como (a) en la Figura 1.3 (a). El material aceptor inorgánico también puede contribuir fotocorriente útil. Cuando la luz es absorbida en el material aceptor, un excitón es formado y debe ser dissociado por la separación de energía del nivel HOMO donante y el borde de la banda de valencia del material aceptor. El hueco se transfiere entonces al donante en una interfaz y se transporta al ánodo mientras que el electrón permanece en el material aceptor y viaja hacia el cátodo para la colección de carga. Este proceso se muestra como (b) en la Figura 1.3 (b).

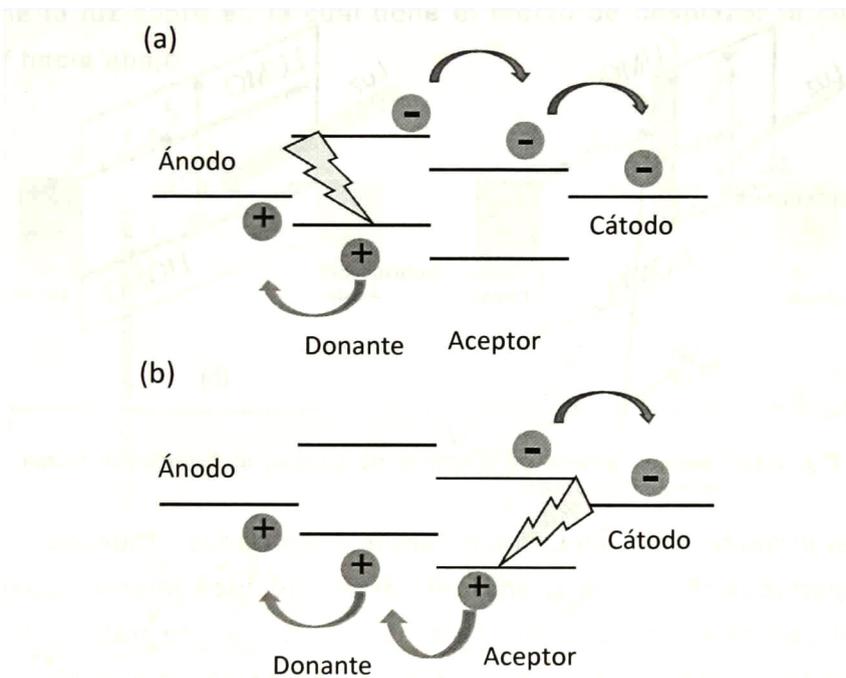


Figura 1.3. Esquema de transferencia de carga para a) fotogeneración de electrones en el material donante, b) fotogeneración de electrones en el material aceptor.

El proceso físico fundamental en una celda solar orgánica de heterounión distribuida (Bulk heterojunction, BHJ) es representado esquemáticamente en un diagrama energético, tal como se muestra en la Figura 1.4. Los fotones provenientes de la luz del sol son

absorbidos dentro del dispositivo excitando al material donante (1), llevando a la creación de excitones en el polímero conjugado. Los excitones creados comienzan a difundirse (3) dentro de la fase de los donante y se encuentra con la interfaz del aceptor e inmediatamente se lleva a cabo una disociación (4) que conduce a la separación de cargas [23] [24]. El resultado metaestable del par electrón-hueco a través de la interfaz D/A todavía puede estar enlazado coulombicamente y es necesario un campo eléctrico para separarlos en cargas libres. Por lo tanto, en condiciones de funcionamiento normal la eficiencia de conversión de fotones a electrones libres no es máxima.

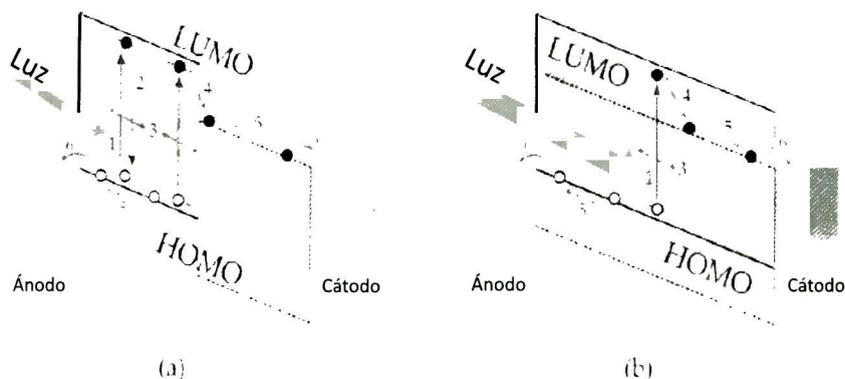


Figura 1.4. Esquema general de diagrama de bandas, a) heterounión bicapa, y b) heterounión en bulo.

Posteriormente los electrones libres separados (huecos) son transportados (5) con la ayuda del campo eléctrico interno causado por el uso de electrodos con diferentes funciones de trabajo, hacia el cátodo (ánodo) donde son colectados por los electrodos (6) y son conducidos dentro del circuito externo. Sin embargo los excitones pueden decaer (2), produciendo por ejemplo luminiscencia, si se genera lejos de la interfaz. Por lo tanto, los excitones deben ser formados dentro de la longitud de difusión de la interfaz, siendo un

límite superior para el tamaño de la fase de polímero conjugado en el BHJ [25].

1.1.2 Características de desempeño de las celdas solares

El funcionamiento de una celda solar comienza cuando la radiación solar incide sobre ella, dicha radiación tiene un efecto directo sobre sus características de corriente - voltaje (I vs V) [26]. Las características corriente - voltaje de una celda solar en oscuro y bajo iluminación se muestran en la Figura 1.5 en donde también se dibuja el circuito equivalente de una celda solar: un diodo semiconductor que se convierte en generador de corriente cuando incide la luz sobre él, la cual tiene el efecto de desplazar la curva I vs V hacia abajo.

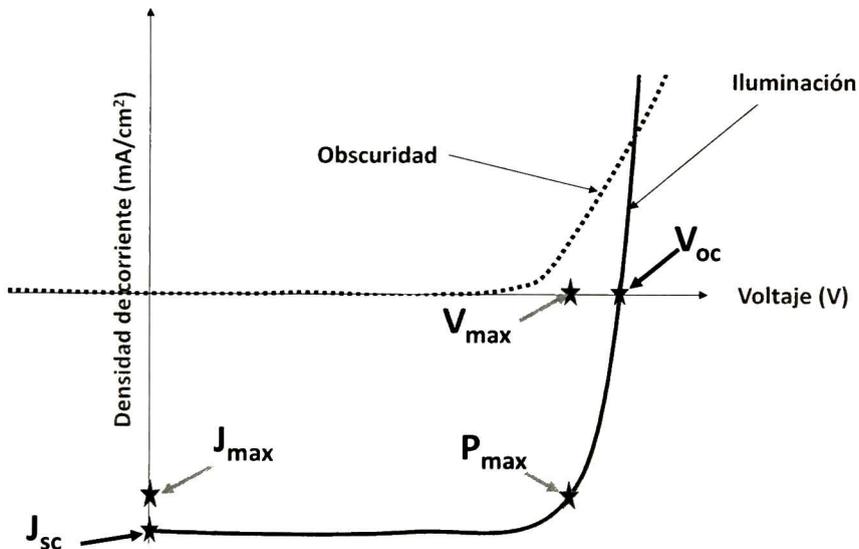


Figura 1.5. Parámetros de salida y curvas de densidad de corriente-voltaje (J - V) para una celda solar en oscuro y bajo iluminación

Si a la ecuación de corriente en oscuro del diodo (la corriente total en la unión p-n debida a los portadores de carga minoritarios “huecos” y electrones en los borde de la región de carga espacial.)

ecuación (1.1), se le suma la corriente generada por la luz, obtenemos la ecuación ideal de una celda solar [27].

La ecuación(1.1) es la ecuación del diodo, la cual representa en equilibrio (bajo condiciones de obscuridad) el flujo de corriente eléctrica en una unión p-n.

$$I = I_p(0) + I_n(0) = I_s \left[e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right] \quad (1.1)$$

Donde: I es el flujo neto de la corriente que circula por el diodo, V es el voltaje aplicado entre las terminales del diodo, V_T ($V_T=kT/q$) el voltaje térmico a $T= 300$ K e I_s es la corriente oscura de saturación.

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.2)$$

Donde: I_L es la corriente generada por la luz y n es el factor ideal del diodo, que generalmente varía entre 1 y 3.

A partir de la curva I vs V (Figura 1.5), varios son los parámetros de salida que caracterizan a una celda solar: la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} y el factor de llenado FF [28].

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda solar está en corto circuito. El valor de I_{sc} depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz. Para una buena celda solar, donde las pérdidas resistivas no son significativas, la corriente de corto circuito es la corriente generada por la luz, esto es, $I_{sc}=I_L$, de tal forma que la I_{sc} es el máximo de corriente que puede ser extraída de la celda y depende esencialmente de:

a) El área de la celda solar. A mayor área de recolección más son los fotones absorbidos. Para normalizar esto, usamos la densidad de corriente (J) por unidad de área ($J=I/A$).

b) El espectro de la radiación incidente y por lo tanto del número de fotones incidentes. La J_{sc} es directamente proporcional a la intensidad de la luz solar y a la eficiencia cuántica interna $EQ(\lambda)$, por medio de la expresión:

$$J_{sc} = q \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)EQ(\lambda)[1 - R(\lambda)] d\lambda \quad (1.3)$$

Donde $F(\lambda)$ es la distribución espectral de la luz solar y $R(\lambda)$ es la luz reflejada.

c) Del número de fotones que pasan al semiconductor tipo-n esto es de su transmitancia.

d) Del número de fotones absorbidos y del número de pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento: esto depende de las propiedades ópticas del semiconductor tipo-p. Un semiconductor que tenga un mayor coeficiente de absorción tendrá un mayor valor de J_{sc} .

e) La J_{sc} es directamente proporcional a las longitudes de difusión. Esta corriente de saturación depende de la cantidad de electrones inyectados de la capa n^+ hacia capa p y huecos inyectados de la capa p hacia la capa n^+ .

El voltaje a circuito abierto (V_{oc}) es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar y ocurre para valores de corriente nulos. El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización directa de la unión p-n. Si en la ecuación (1.3) la

corriente se hace cero, el voltaje a circuito abierto viene expresado por:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_s} + 1 \right) \quad (1.4)$$

Obsérvese que V_{oc} depende de manera logarítmica de la densidad de corriente generada por la luz J_L y del inverso de la densidad de corriente de saturación (J_s). Como, J_L varía poco, en tanto J_s lo puede hacer en varios órdenes de magnitud, luego el valor de V_{oc} está condicionado por los valores de J_s . La J_s depende fuertemente de los mecanismos de recombinación de los pares electrón-hueco antes de participar en la corriente de conducción. Mientras menos portadores se recombinen, menor será J_s y mayor será V_{oc} . Como J_s depende de la temperatura, cuando ésta se incrementa el valor de J_s aumenta y V_{oc} disminuye; mientras que a mayor "gap" de energía, mayor es V_{oc} [29].

Factor de llenado (FF). La densidad de corriente de corto circuito J_{sc} y el voltaje a circuito abierto V_{oc} , son los máximos valores de la corriente y voltaje que se pueden obtener de una celda solar; sin embargo, en estos puntos la potencia obtenida en la celda solar $P=JV=0$. Por ello es necesario encontrar un punto de la curva J vs V en donde el producto JV posea un valor máximo; en la Figura 1.6, se muestra que este punto corresponde a $(J_{m\acute{a}x}, V_{m\acute{a}x})$.

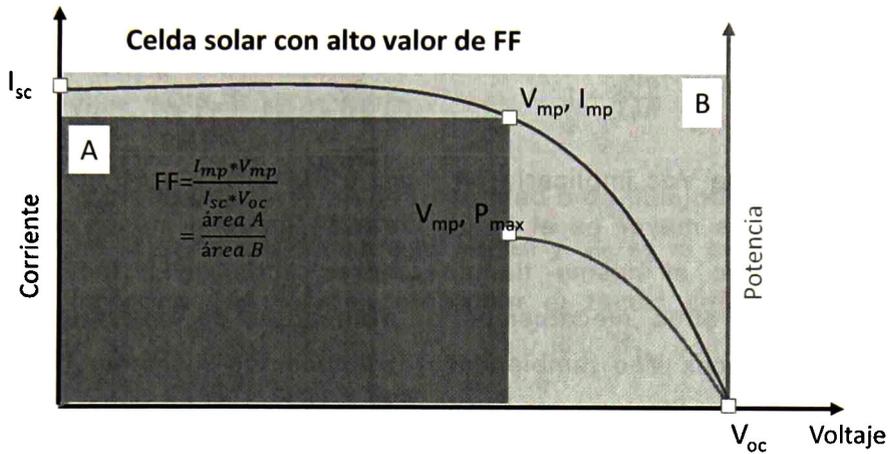


Figura 1.6. Curva J vs V (línea roja) y curva de P vs V (línea azul). El área A es el producto de $J_{m\acute{a}x}V_{m\acute{a}x}$, en tanto el área B es el producto de $J_{sc}V_{oc}$.

La potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$) que se obtiene de una celda solar para una radiación solar dada, se define como $P_{m\acute{a}x} = J_{m\acute{a}x}V_{m\acute{a}x}$, donde $J_{m\acute{a}x}$ y $V_{m\acute{a}x}$ son la densidad de corriente y el voltaje a máxima potencia, respectivamente. Por lo que el factor de llenado (FF) es gráficamente una medida de la cuadratura de la curva J vs V se obtiene de la razón:

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x}V_{m\acute{a}x}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.5)$$

A partir de $\frac{\partial(IV)}{\partial V} = 0$, se puede obtener el $V_{m\acute{a}x}$ en función del V_{oc} :

$$V_{m\acute{a}x} = V_{oc} - \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{qV_{oc}}{nkT} + 1 \right] \quad (1.6)$$

El máximo valor teórico del FF se puede obtener con la siguiente expresión empírica:

$$FF = \frac{\frac{qV_{oc}}{nkT} - \ln \left[\frac{qV_{oc}}{nkT} + 0.72 \right]}{\frac{qV_{oc}}{nkT} + 1} \quad (1.7)$$

Un aumento de V_{oc} implicaría un posible aumento de FF . Por otra parte, mientras mayor es el factor ideal de diodo n menor será el valor FF , pero al mismo tiempo valores altos de n indican la presencia de otros mecanismos de transporte de portadores de carga y entonces V_{oc} también decrece haciendo disminuir más el valor de FF . La diferencia entre el valor teórico y práctico reflejará las pérdidas óhmicas de la celda solar [28] [29].

1.1.3 Eficiencia de conversión fotovoltaica (η)

La cantidad más importante en una celda solar es la eficiencia (η) de conversión fotovoltaica, que indica la cantidad de energía solar que la celda es capaz de convertir en energía eléctrica. La eficiencia de conversión fotovoltaica ó simplemente eficiencia (η) se define como la razón de la potencia eléctrica máxima que suministra la celda ($P_{m\acute{a}x}$) en la curva J vs V , entre la potencia de incidencia de la radiación solar (100 mW/cm^2), esto es:

$$\eta = \frac{J_{m\acute{a}x}V_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{J_{sc}V_{oc}}{P_{in}} FF \quad (1.8)$$

Las expresiones que modelan la celda solar en oscuro y en iluminación son:

$$J \cong J_s \exp\left(\frac{qV_{ef}}{nkY}\right) \quad \text{y} \quad J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV_{oc}}{nkY}\right) \right] - 1 \quad (1.9)$$

Tanto para la primera como en la segunda expresión de (1.9), obtenemos:

$$\begin{aligned} \ln(J) &= \left(\frac{q}{nkY}\right)V_{ef} + \ln(J_s) , \\ \ln(J_{sc}) &= \left(\frac{q}{nkY}\right)V_{oc} + \ln(J_s) \end{aligned} \quad (1.10)$$

Para una gráfica en régimen de oscuridad ó de iluminación $\ln J$ vs V , el término $\ln(J_s)$ es la ordenada al origen y $\frac{q}{nkT}$ es la pendiente de la curva, de donde se puede determinar el factor de diodo n y la densidad de corriente de saturación J_s ($V_{ef}=V-JR_s$, voltaje efectivo).

1.1.4 Sustrato conductor transparente

El óxido de Indio dopado con estaño más conocido como ITO (Indium Tin Oxide) es un material semiconductor tipo-n con una brecha de energía prohibida (E_g) del orden de 3.7 eV, perteneciente al grupo de los materiales denominados TCO (óxidos transparentes-conductores) [30] [31]. Las características más importantes del ITO son su baja resistividad (del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$) y la alta transparencia en la región visible (del orden del 85 %). Las películas delgadas de ITO pueden ser sintetizadas por diferentes técnicas entre las que se destacan: CVD [32], evaporación reactiva [33], Sputtering [34] y spray pyrolysis [35] entre otras.

La función principal que realiza el sustrato conductor transparente es, dejar pasar la radiación para que sea absorbida por el material adecuado, y coleccionar los electrones provenientes del semiconductor n y cederlos al circuito externo.

1.1.5 Semiconductor orgánico tipo-p

Los científicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid fueron galardonados en el año 2000 con el Premio Nóbel en Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. Premio debido al trabajo realizado por estos científicos en el estudio de la conductividad de materiales aislantes

que se transformaban en materiales conductores después de ser dopados [36] [37]. Por ejemplo el poli (acetileno) (PA) dopado químicamente presenta una conductividad 10^9 veces mayor que el polímero original, siendo la conductividad más alta alcanzada en ningún polímero descrito hasta el momento. Este descubrimiento abrió las puertas al campo de la electrónica plástica, y desde entonces se han preparado diferentes tipos de polímeros conductores.

La propiedad fundamental de los polímeros conjugados es el sistema π -conjugado extendido, consecuencia de la alternancia de enlaces dobles y sencillos a lo largo del esqueleto molecular. Sin embargo, la conjugación electrónica no es el único factor que debe cumplirse para que un polímero sea un material conductor [38]. El material plástico necesita ser modificado mediante la inyección de portadores de carga (p.ej. electrones y huecos) al polímero. Estos portadores de carga se pueden generar mediante una amplia variedad de procesos tales como la estimulación eléctrica, la fotoexcitación o el dopado eléctrico. El transporte de carga se basa en un mecanismo conocido como "hopping" consistente en el movimiento de los portadores de carga a lo largo de la cadena polimérica conjugada (intrachain hopping) o saltando entre los fragmentos conjugados de diferentes cadenas poliméricas (interchain hopping). Esta última posibilidad limita la movilidad de los transportadores de carga [39].

Las propiedades electrónicas de un material polimérico están determinadas por su estructura electrónica, la cual se puede describir utilizando la Teoría de Orbitales Moleculares [40]. Según esta teoría, el solapamiento de orbitales p_z adyacentes, similares en tamaño y energía a lo largo de una gran superficie repetitiva, genera una elevada deslocalización electrónica por orbitales moleculares, similares en conjunto, a continuos energéticos. El solapamiento enlazante de estos orbitales p_z da lugar a una serie de estados

electrónicos moleculares ocupados referibles a una banda de valencia (BV) mientras que el solapamiento antienlazante de estos mismos orbitales genera otro estado electrónico molecular de orbitales moleculares desocupados equivalentes a una *banda de conducción* (BC) La diferencia energética entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se denomina *band gap* (E_g) (Figura 33.). La magnitud de esta diferencia determina las propiedades electrónicas y ópticas del material. En polímeros conjugados la E_g varía entre 0.5 eV y 4.0 eV Esta separación energética se puede modificar mediante dopado oxidante o reductor, pudiendo transformar los polímeros en semiconductores (E_g -2 eV) o conductores (0 eV), o también se puede modular por una modificación adecuada de la estructura química del polímero.

Entre las propiedades ópticas de numerosos polímeros conjugados destacan la electroluminiscencia (EL) y la fotoluminiscencia (PL) [41]. La electroluminiscencia se puede definir como la conversión de energía eléctrica en energía lumínica, y la fotoluminiscencia (PL) como la transformación de luz ultravioleta en luz visible.

Por otro lado, el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) es un polímero semiconductor conjugado usado en PTFTs y celdas solares orgánicas OSC como material activo y capa absorbente debido a su relativa alta movilidad, solubilidad y fácil procesamiento. Este polímero consiste de una cadena lateral con un esqueleto de polítiofeno conjugado y pertenece a la familia de los poli(3-alkiltiofenos) que pueden tener largas cadenas de alquiles proporcionando solubilidad, procesabilidad, alta conductividad y estabilidad al polímero. De la Figura 1.7 se puede observar que el P3HT consta de un esqueleto de tiofeno con una cadena de seis carbonos (hexil) laterales agregados al tercer carbón del esqueleto

llamado sustituyente 3-alkil y puede ser incorporado a la cadena del polímero con dos diferentes regioregularidades:

cabeza-cola (HT) o cabeza-cabeza (HH). Un P3HT regioregular implica tener un alto porcentaje de un solo tipo de enlaces subsecuentes (HT-HT), en cambio un P3HT regioaleatorio implica tener ambos tipos de enlaces provocando desorden en el polímero (HT-HH, TT-HT-HH-TT).

El ordenamiento de moléculas en materiales poliméricos semiconductores puede tener efectos significativos en sus propiedades optoelectrónicas. Por ejemplo, las películas de poli (3-hexiltiofeno) regioregular (RR-P3HT) pueden exhibir un alto grado de orden molecular (π - π apilamiento de moléculas) Este alto grado de orden molecular puede conducir a un aumento en la absorción a la longitud de onda más larga y un aumento dramático en la movilidad del portador de carga en comparación con su forma desordenada [42] [43]. Por lo tanto, la comprensión de este orden molecular es importante para aclarar la estructura de las películas de RR-P3HT y de hacer uso de estas películas como capas activas en diversos dispositivos optoelectrónicos. Una aplicación de interés particular es el uso de RR-P3HT como componente para la absorción de Luz y transporte de huecos en celdas solares orgánicas e híbridas, fabricadas a partir de RR-P3HT [44]. La Figura 1.7 muestra la estructura molecular del poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y el acoplamiento regioquímica de los isómeros P3HT.

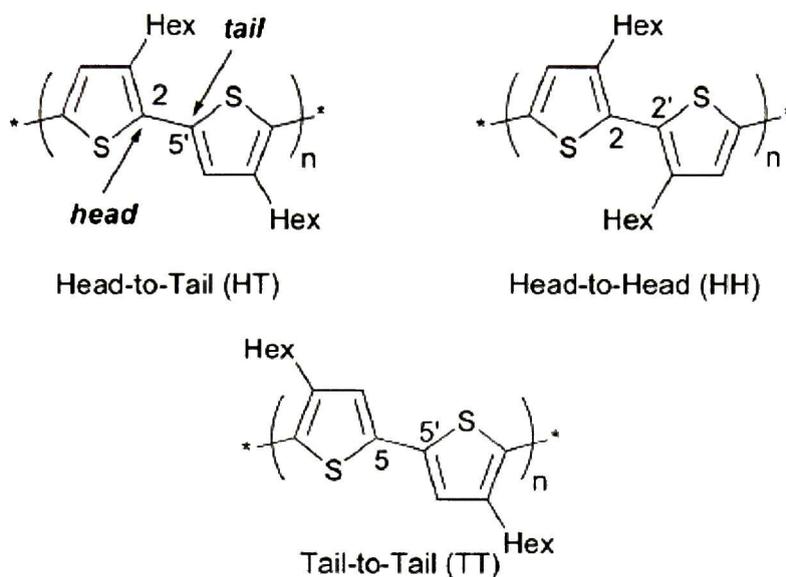


Figura 1.7. Acoplamiento regioquímica de isómeros P3HT.

La regioregularidad significa que cada unidad 3-hexiltiofeno en la cadena está orientada de modo que el grupo de residuos C_6H_{13} es o bien cabeza-cabeza o de cabeza-cola. Esta propiedad da el polímero, en el depósito, mejor auto-organización y orden, por lo tanto, incrementa sustancialmente la movilidad del dispositivo [45]. En particular, una disposición estructuralmente regioregular cabeza-cola (HT) es en gran medida deseable, ya que varias propiedades fisicoquímicas están optimizadas para un alto grado de regioregularidad. Por ejemplo, la arquitectura regioregular HT-P3HT es preorganizada para el auto-ensamblaje tridimensional, dando como resultado un eficiente transporte de huecos de dos dimensiones con altas movilidades y densidad de corriente. La auto-organización en P3HT resulta en una estructura laminar con dos hojas de dimensiones conjugadas formados por intercadenas de apilamiento.

El poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) presenta una movilidad de 0.4-0.01 $cm^2/V\cdot s$ [46] [47] [48]. A partir de la observación de las propiedades

eléctricas y ópticas los, investigadores de todo el mundo han enfocado sus esfuerzos en sintetizar P3HT regio regular (alto nivel de ordenamiento intermolecular) que de acuerdo con la teoría favorece el intercambio de carga a diferencia de su contraparte P3HT regioaleatorio (bajo nivel de ordenamiento intermolecular) que destruye la conjugación. En general, la movilidad de los oligómeros es mayor que la de los polímeros, sin embargo requieren métodos de depósito en donde se necesitan sistemas costosos de vacío y de evaporación. Por el contrario, la solubilidad de los polímeros facilita y disminuye el costo de fabricación de dispositivos para aplicaciones de gran área, flexibles, ligeras e incluso desechables.

1.1.1 Semiconductores calcogenuros

En contraparte a los semiconductores orgánicos, se encuentran los semiconductores inorgánicos basados en materiales calcogenuro [49] [50] [51] [52] [53]. Estos materiales semiconductores ofrecen la posibilidad de alta movilidad, con oportunidades adicionales para la identificación tanto un semiconductor de tipo-n y tipo-p, como se muestra en la Tabla 1.1. La Tabla 1.1 muestra la concentración de portadores máximo de algunos semiconductores tipo-n y tipo-p observados experimentalmente en semiconductores tipo-n como: ZnS, CdS, ZnSe y CdTe y tipo-p como: PbS, Cu₂S, ZnTe y CuInTe₂.

Desarrollo de materiales con comportamiento semiconductor intrínseco, buen rendimiento y fiabilidad es esencial para la tecnología flexible CMOS TFT. Los calcogenuros son atractivos por que la conducción electrónica de estos materiales muestran el tipo de banda [54]. Cabe mencionar que aunque estos materiales (calcogenuros, sulfuros, seleniuros y telururos) han sido estudiados ampliamente para aplicaciones fotovoltaicas [49], también se utilizan para su aplicación en transistores [55] [50]. De hecho, el primer

transistor de película delgada TFT fue fabricada con películas delgadas policristalinas de CdS [56].

Tabla 1.1. Semiconductores calcogenuros tipo-n y tipo-p.

<i>Semiconductor</i>	<i>Mobility [cm² V⁻¹ s]</i>	
	<i>e⁻</i>	<i>h⁻</i>
CdS	200	
CdSe	650	
ZnSe	600	
SnSe ₂	27	
InS	50	
SnS ₂	15	
CuGaS ₂		20
CuInS ₂		15
ZnTe		100
PbS		5

Calcogenuros como Cu₂S, CdS y CdSe también se han aplicado como capa de semiconductor en dispositivos MOS (Metal-óxido-Semiconductor) [57] [58] [59]. La primera AMLCD (Active-Matrix Liquid-Crystal Display) reportado por Brody y colegas [59] usan CdSe basado en TFTs como el interruptor de pixel. Por otra parte, la primera patente MOS incluye Cu₂S como semiconductor de capa activa [60]. Sin embargo, la aparición de la tecnología de Si causó una disminución en la investigación de películas delgadas basadas en calcogenuro [61]. El reciente desarrollo de estos materiales para aplicaciones fotovoltaicas, así como la aparición de las nanopartículas y versiones de nanocables de calcogenuros ha llevado a un nuevo examen de estos materiales para aplicaciones en transistores, sobre todo en campos como la electrónica flexible, donde la electrónica basada en obleas de silicio no se pueden utilizar fácilmente [50] [51] [62] [63]

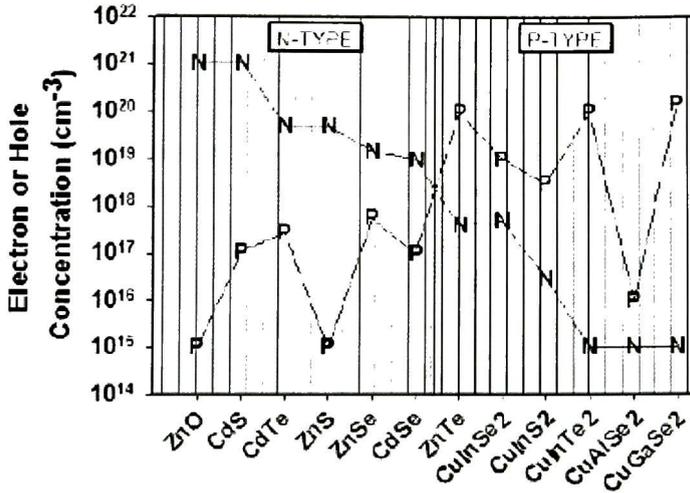


Figura 1.8. Concentración experimental máxima de portadores para semiconductores tipo-p (P) y tipo-n (N).

El sulfuro de cadmio (CdS) es uno de los materiales más prometedores, semiconductor compuesto de materiales II-VI, debido a su amplia gama de aplicaciones en diferentes tipos de celdas solares de heterounión como telururo de cadmio (CdTe), diseleniuro de cobre indio / sulfuro (CIS) y diseleniuro de cobre galio indio / sulfuro (CIGS) [64][65]. También tiene aplicaciones en diversos dispositivos electro-ópticos y dispositivos de infrarrojos lo cual lo hace un atractivo semiconductor [66]. La película de CdS puede ser depositada utilizando varias técnicas tales como la pulverización catódica RF [67], por baño químico (CDB) [68], evaporación térmica [69], química de vapor (CVD) [70], sublimación (CSS) [71], epitaxia de haz molecular (MBE) [72], spray pirolisis [73] y epitaxia pared caliente [74]. Entre todos los procesos, el proceso más común para el depósito de películas delgadas de CdS es utilizando el método de baño químico CBD. Sin embargo, todo el proceso de deposición tiene un efecto significativo sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de CdS [75].

En esta sección se describirán brevemente las propiedades de las películas delgadas de CdS obtenidas usando la técnica de baño químico (CBD). El CdS es usado como material emisor ó también conocido como el semiconductor "ventana" por su ancho de banda prohibida (gap) directo de energía $E_g \sim 2.42-2.5$ eV [76] [77], otras propiedades que lo hacen ser atractivo son:

- Se obtiene por diversos métodos, económico y versátiles.
- Es un semiconductor tipo-n debido al exceso de Cd ó a las vacancias de S en la preparación del compuesto.
- Tiene una estructura policristalina hexagonal (Wurtzita) con una orientación preferencial en el plano (002).
- Constante de red c de 6.713 Å en bulto y 6.97 Å en películas depositadas por CBD [78]
- Presenta una transmisión del 70-90 % a una longitud de onda mayor al borde de absorción.
- Reflexión del 5-25% en el rango 240-280 nm de longitud de onda.
- Presenta un borde de absorción a 500 nm de longitud de onda.
- Tamaño de gránulo promedio de 130 nm [113].
- Índice de refracción (n) entre 2.34 y 2.6 [114]
- Muestra una resistividad (ρ) en el rango de $10^2 - 10^{10}$ Ω -cm [76] [79] [80].

La conductividad de tipo-n es el resultado de un exceso de electrones libres generados de defectos puntuales intrínsecos, principalmente vacancias. Una vacancia de cadmio actúa como un

aceptor, mientras que una vacancia de azufre actúa como un donador. El CdS estequiométrico se piensa que es de tipo-n, debido a las grandes diferencias en las energías de ionización de los niveles donante y aceptor, lo que resulta en la gran proporción de donantes y aceptor ionizados [81]. La capacidad de depositar películas de CdS por el método de CBD proporciona una manera para sintetizar CdS a temperaturas moderadas, en una variedad de sustratos.

Sulfuro de plomo (PbS), que muestra conductividad de tipo p, es otro calcogenuro que ha sido estudiado desde hace años en aplicaciones de dispositivos TFTs [82] [83] [133]. Recientemente, se ha encontrado que el efecto de campo en TFTs basados en PbS puede lograr movilidades tan altas como $0.14 \text{ cm}^2 / \text{s V}$ después de un tratamiento térmico a $150 \text{ }^\circ \text{C}$ en atmósfera de forming gas ($10\% \text{ H}_2 + 90\% \text{ N}_2$) [133]. Las propiedades que hacen atractivo al PbS como semiconductor tipo-p en celdas solares y transistores de capa delgada son las siguientes:

- Se obtiene por diversos métodos, económico y versátiles
- Tiene una estructura cristalina cúbica (galena).
- Ancho de banda prohibida de 0.41 eV a $300 \text{ }^\circ \text{K}$ en bulto [84].
- Constante de red en bulto de $a=5.936 \text{ \AA}$ y de $a=5.90 \text{ \AA}$ en películas depositadas por el método de CBD [85].
- Constante dieléctrica $k=170$
- Movilidad de $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para electrones y $1.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para los huecos [86].

1.1.2 Agente de Pasivación

En términos generales un agente de pasivación es aquel que forma una película o envolvente relativamente inerte sobre un material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el material y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que éstos puedan interactuar [87] [88].

Se han realizado muchos esfuerzos en busca de mejores agentes que permitan pasivar la superficie de la nanopartícula, desafortunadamente la mayoría de estos agentes son orgánicos altamente tóxicos como el tiofeno [89], la tiourea [90] y el acetato de mercapto [91]. Recientemente se ha demostrado [92] que los polímeros solubles en agua son herramientas poderosas para controlar la forma, tamaño, distribución de tamaño y pasivación de la superficie de las nanopartículas metálicas o semiconductoras [93], y las cuales se pueden utilizar para aplicaciones específicas, como en la biología y en la industria optoelectrónica.

El almidón es un polímero soluble en agua que está presente como una reserva de carbohidratos en las hojas, tallos, raíces y frutos de la mayoría de las plantas vegetales por lo que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. Las fuentes comerciales son las de semillas de gránulos de cereales (maíz, sorgo, trigo, arroz), ciertas raíces (papa, yuca, camote y otros) y la medula de palma de sagú. Los almidones son usados como una materia prima importante en los procesos de manufactura de adhesivos, textiles, papel, alimentos, farmacéuticos y materiales de construcción. El gran uso de este polímero natural está basado en sus propiedades de espesamiento, gelificación, adhesividad, capacidad de absorción y retención de agua, y la formación de películas. Estas propiedades pueden ser modificadas por tratamientos químicos, físicos y enzimáticos y así obtener características óptimas para cada aplicación específica [94] [95].

El almidón está compuesto de dos tipos de moléculas, la amilosa y la amilopectina, en una proporción del 15 – 30% y del 85 – 70% respectivamente. La diferencia en estructura de estas dos moléculas en el almidón trae como consecuencia diferencia en sus propiedades fisicoquímicas y funcionales [96].

La molécula de la amilosa tiene una estructura lineal formada por enlaces α -1,4 de residuos sucesivos de unidades D glucopiranososa (ver Figura 1.9). Este tipo de enlace α -1,4 es llamado enlace glucosídico, es un enlace covalente formado entre unidades D-glucopiranososa en configuración α determinada por la orientación del grupo – OH en el carbono número 1 del anillo de la piranosa.

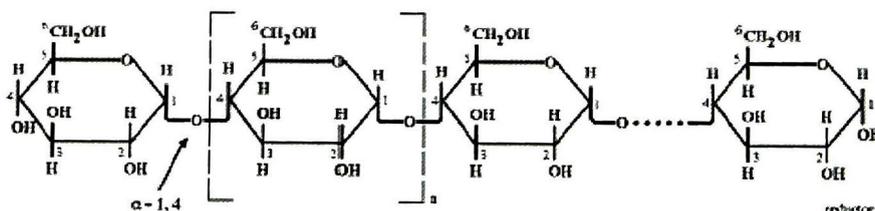


Figura 1.9. Estructura lineal de la amilosa.

Las cadenas de la amilosa son helicoidales, requieren alrededor de 6 unidades de glucosa por cada vuelta de la hélice [97]. La amilosa tiene un peso molecular que varía desde 200 hasta 250,000 daltones [98] (Figura 1.10). Recientes investigaciones sugieren que el polímero de la amilosa presenta algunas ramificaciones [99].

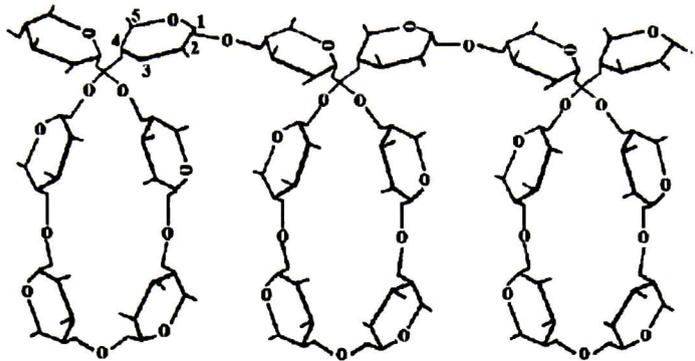


Figura 1.10. Estructura de la hélice de la amilosa.

En el interior de la hélice se encuentran átomos de hidrógeno fijados a los átomos de carbono formando una superficie hidrofóbica, la cual forma un tipo de compuestos de inclusión o clatratos con diversas especies "huésped" que residen en la cavidad o interior de la hélice [100]

La amilopectina es una molécula predominante en los almidones de diversos cereales (~70%), es un polímero ramificado con un grado de polimerización (DP) mucho más grande que la amilosa. Está formada por enlaces α -1,4 que conectan otras ramificaciones por enlaces α -1,6 (Figura 1.11). Algunos estudios sugieren que las ramificaciones tienen un tamaño de distribución bimodal de pequeñas y grandes cadenas. Las cadenas pequeñas que se conectan por enlaces α -D-(1,6) tienen un número de unidades repetitivas o DP de 20 – 25 residuos de glucopiranosas, mientras que las cadenas grandes son de un DP de cerca de 45 residuos. El peso molecular alcanza hasta 500 millones de daltones.

La amilopectina es una de las moléculas más grandes en la naturaleza, es el principal componente en la mayoría de los almidones y juega un papel importante en términos de sus propiedades funcionales [101].

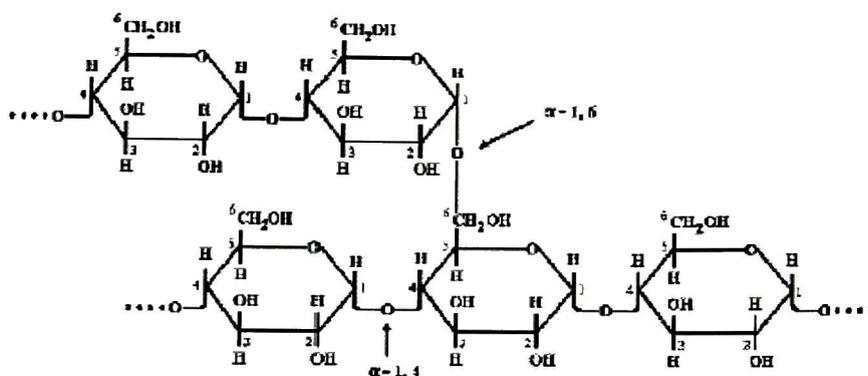


Figura 1.11. Estructura de la amilopectina.

La estructura cristalina del gránulo del almidón está directamente asociada con la amilopectina. Cuando el gránulo de almidón se examina con microscopía electrónica, este revela un crecimiento en forma de anillos concéntricos. Los anillos surgen de capas concéntricas alternando un índice de refracción alto y bajo, densidad, orden cristalino y resistencia a ataques químicos. La anchura de una capa de alta densidad es estimada en el rango de 1200 a 4000 Å. Las capas de alta densidad pueden ser identificadas como la estructura laminar semicristalina. Por lo tanto, el material de menor densidad en un anillo de crecimiento debe ser debido a las regiones de material amorfo [102].

El gran número de grupos hidroxilos presentes en el almidón facilitan la formación de nanopartículas debido a su interacción electrostática con la superficie de las nanopartículas. Esta interacción minimiza la energía superficial formando una nanopartícula esférica en la gran mayoría de las soluciones. Diversos autores han reportado este procedimiento para la obtención de nanopartículas uniformes [93] y monodispersas utilizando almidón [103].

En los últimos años, las fibras ultrafinas de polímero, preparadas por la técnica de electrospinning han llamado la atención debido a sus propiedades únicas, tales como su gran superficie área-volumen y su radio longitud-diámetro. Actualmente la fibras de catato de celulosas han sido utilizadas en varias campos de la medicina, electrónica e industria [104].

El acetato de celulosa es uno de los esteres más importantes de la celulosa, que se obtiene por la reacción de la celulosa cuando se convierte en triacetato en presencia de anhídrido acético, ácido acético y un poco de ácido sulfúrico. La hidrólisis parcial elimina alguno de los grupos acetato, degrada la cadena a fragmentos más pequeños (de 200 a 300 unidades cada uno) y genera acetato de celulosa (aproximadamente un diacetato), de enorme importancia comercial [105] [106]. La Figura 1.12 muestra la fórmula estructural del acetato de celulosa.

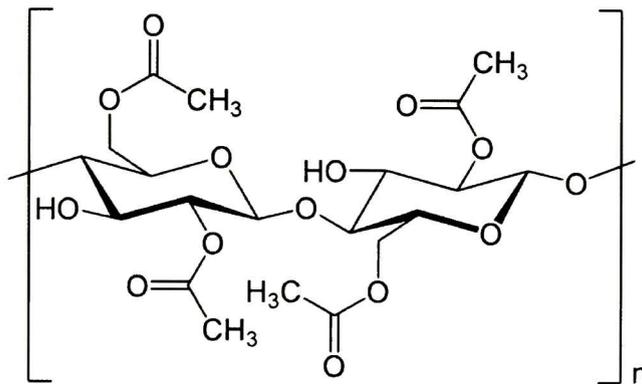


Figura 1.12. Fórmula estructural del acetato de celulosa.

Actualmente se tiene un gran interés en utilizar al acetato de celulosa al igual que el almidón como un agente de pasivación o como matriz de crecimiento de nanopartículas. Actualmente se ha reportado el uso de acetato de celulosa como fibras conductoras (en "sustitución" de nanorods de CdSe), estas fibras consisten en depositar nanopartículas semiconductoras en la superficie de la fibra

de acetato de celulosa. Estas fibras conductoras ayudan en el mecanismo de transporte de carga en celdas solares híbridas [107].

1.2 Transistores de Películas delgadas (TFT)

Los transistores de película delgada (TFTs) al igual que los dispositivos MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) y MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) tienen tres terminales similares: 1) dieléctrico, 2) semiconductor, y 3) los electrodos, fuente, drenado y compuerta. La Figura 1.13 muestra la estructura general de un transistor de película delgada (TFTs).

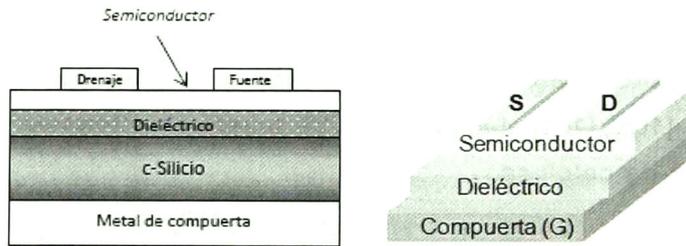


Figura 1.13. Estructura compuerta-inferior para un dispositivo TFTs.

Para analizar el funcionamiento del transistor, primero consideramos que las tres terminales se encuentran aterrizadas a cero volts y puesto que este transistor trabaja en acumulación, definimos al voltaje de umbral para un OTFT (V_T) como el voltaje a partir de cual se inicia la acumulación (voltaje de bandas planas $FB V$). A continuación, se aplica ahora un voltaje en compuerta y considerando la condición de que dicho voltaje se mantiene por debajo del V_T ($|V_G| < |V_T|$) y que no existe canal alguno que permita el paso de la corriente entre drenaje y fuente. Si bajo esta condición se aplica un potencial diferente de cero al drenador (V_D), la única corriente será debida a la resistencia intrínseca del material semiconductor como se muestra en la Fig. 1.11(a). Cuando el voltaje de compuerta excede el V_T ($|V_G| > |V_T|$), se dará inicio a la

acumulación de portadores mayoritarios justo debajo de la interfaz dieléctrico-semiconductor que actuará como un camino de enlace entre el drenador y la fuente. A este camino formado se le denomina canal del transistor y a medida que el voltaje de compuerta se incrementa la carga acumulada crecerá y por lo tanto más portadores podrán cruzar del drenador a la fuente en cuanto el voltaje de drenaje es diferente de cero.. Cuando el V_D es aproximadamente igual a V_G la zona de acumulación "cercana al drenador" se convierte en una zona de empobrecimiento, ver Figura 1.14, por lo que existe una región que actúa como aislante entre el canal y el mismo drenador que limita el flujo de corriente en el transistor. A éste régimen se le denomina zona de saturación.

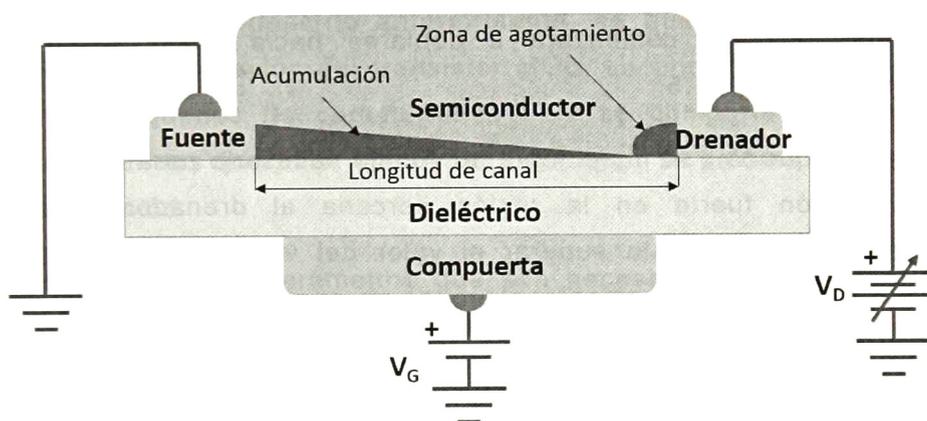


Figura 1.14. Esquema de un transistor de película delgada (TFTs) en el que se muestra la compuerta, fuente, drenaje, dieléctrico y semiconductor, con una representación gráfica de la acumulación de carga y la zona de agotamiento. El dispositivo muestra la saturación en el régimen $V_D > V_G - V_T$.

Si consideramos la estructura mostrada en la Figura 1.14 (con prioridad en el régimen de saturación) y suponiendo un buen TFT tipo-n, poniendo a tierra la terminal de la fuente ($V_S = 0$ V) y aplicando un voltaje positivo a la compuerta (puerta) (V_G), los portadores de carga (electrones en este caso) se comenzará a acumular en la interfaz del dieléctrico y el semiconductor.

1.2.1 Características Corriente-Voltaje

Las características Corriente-Voltaje (I-V) del transistor MOS y TFTs, representan las distintas regiones de operación del dispositivo: lineal y saturación. Una vez que se ha inducido el canal y se aplica un voltaje positivo V_{DS} pequeño en la terminal de drenador, este hace circular una corriente I_{DS} a través del canal. Este último actúa como un resistor variable (ya que depende de V_{GS}) y la corriente I_{DS} varía linealmente con V_{DS} . Dicho comportamiento corresponde a la región de operación lineal. Conforme el voltaje de drenador se incrementa, el voltaje efectivo para mantener la condición de inversión fuerte junto al drenador comenzara a aumentar, incrementando el ancho de la región de carga espacial. En consecuencia, Q_n disminuirá en el borde del drenador y la resistencia del canal aumentara, de este modo la curva característica I-V comenzara a doblarse hacia abajo, como lo muestra la figura 1.5.

A medida que V_{DS} se incrementa, el voltaje necesario para mantener la inversión fuerte en la región cercana al drenador seguirá incrementándose hasta superar el valor del voltaje aplicado a la compuerta, en ese momento el canal se cerrara en el borde del drenador. A este fenómeno se le conoce como condición de estrangulamiento del canal o pinch-off y al voltaje de drenador necesario para llegar a esta condición, se le denomina voltaje de saturación V_{DSat} . Más allá del punto de estrangulamiento, la corriente de drenador (I_{DSat}) permanece constante, aun si V_{DS} se sigue incrementando. A esta condición de operación se le denomina región de saturación.

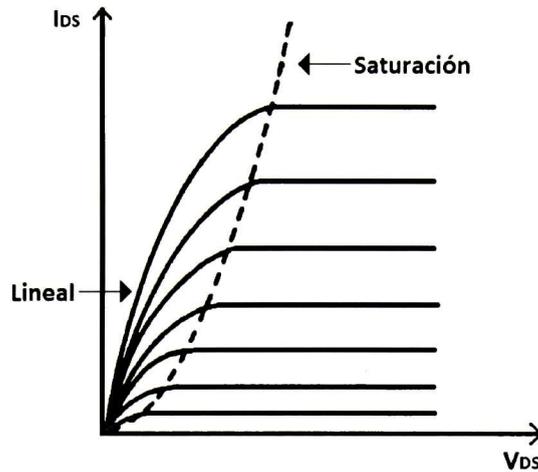


Figura 1.15. Características de salida del transistor TFTs.

De acuerdo a lo descrito anteriormente, se pueden observar dos regiones de operación del transistor MOS. La primera para voltajes de V_{DS} pequeños, la característica $I-V$ se comporta de manera lineal, mientras que para niveles de $V_{DS} > V_{DSat}$, se presenta la región de saturación.

Existen diferentes parámetros que son necesarios para evaluar el comportamiento de los transistores TFTs, los principales son:

- Movilidad
- Voltaje de umbral
- Pendiente de subumbral
- Razón de encendido-apagado $I_{on/off}$

1.2.2 Movilidad de portadores de carga (μ)

La movilidad de los portadores de carga es sin duda el parámetro más importante por la que diferentes tecnologías de semiconductores y dispositivos TFT evalúan. Los valores para las

movilidades en la región lineal (μ_{lin}) y saturación (μ_{sat}) pueden ser extraídos mediante la

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_G W V_D} \left(\frac{\partial I_{Dlin}}{\partial V_G} \right) \quad (1.11)$$

$$\mu_{lin} = \frac{L}{C_G W} \left(\frac{\partial^2 I_{Dsat}}{\partial V_G^2} \right) = \frac{2L}{C_G W} \left(\frac{\partial \sqrt{I_{Dsat}}}{\partial V_G} \right)^2 \quad (1.12)$$

Donde: W y L son el ancho y longitud de canal, V_D es el voltaje aplicado en el drenador, C_G es la capacitancia geométrica del dieléctrico de compuerta, V_G voltaje del compuerta, I_{Dsat} es la corriente de saturación en el drenador y I_{Dlin} es la corriente lineal en el drenador. (ver Figura 1.15 y Figura 1.16) [108].

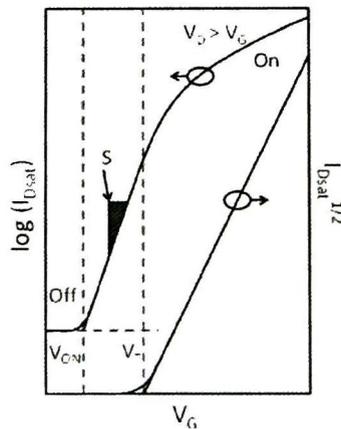


Figura 1.16. Curvas de transferencia que muestran la corriente del drenador como función de la polarización de compuerta.

Utilizando la ecuación (1.11) y (1.12) y (4), podemos extraer la movilidad del dispositivo, siempre que el criterio $V_D \ll V_G - V_T$ es respetado por μ_{lin} y $V_D \geq V_G - V_T$ es respetado por μ_{sat} . A partir de la ecuación 1.12 se puede obtener la curva $(I_{Dsat})^{1/2}$ contra V_G representada por una línea recta cuyo cuadrado de la pendiente es proporcional a la movilidad de corriente de carga. La extrapolación a

la intersección de la parte lineal de la curva al eje V_G da como resultado el voltaje de umbral V_T .

1.2.3 Voltaje de umbral (V_T)

Como se indicó anteriormente, el voltaje de umbral (V_T) representa el voltaje de compuerta necesario para iniciar la inversión fuerte ó el voltaje necesario para la formación del canal. Se representa mediante la ecuación (1.13). Existen varios métodos para determinar el voltaje de umbral de un transistor, dos de los más utilizados son la segunda y la tercera derivada de la corriente de drenador respecto a V_{GS} :

$$V_T = -\frac{Q_{Bmax}}{C_G} + \phi_s + V_{FB} \quad (1.13)$$

$$V_T = \frac{\partial^2 I_{DS}}{\partial V_{GS}^2} \quad (1.14)$$

$$V_T = \frac{\partial^3 I_{DS}}{\partial V_{GS}^3} = 0 \quad (1.15)$$

1.2.4 Pendiente subumbral

Otra región de operación de gran importancia en el dispositivo TFTs, es la de subumbral. Esta condición se tiene cuando el voltaje de compuerta es menor que el voltaje de umbral, por lo que la superficie del silicio se encuentra en inversión débil, de forma que existe una concentración de electrones relativamente baja y por tanto la corriente del drenador es pequeña.

De manera ideal, cuando V_{GS} es menor que V_T el canal del transistor no se forma y como resultado no habría corriente en el dispositivo. Sin embargo, en la realidad si existe una corriente pequeña, la cual

corresponde a una corriente de fuga en el transistor y presenta una dependencia exponencial respecto a V_{GS} .

En esta condición de operación, se define a la pendiente subumbral (S) como el cambio de voltaje en la compuerta necesario para que la corriente de drenador se reduzca en una década, como se muestra en la Figura 1.16.

Otro parámetro importante es la TFT oscilación subumbral (S). Esta última es una medida de que tan eficiente se forma el canal dentro del dispositivo y está relacionada directamente a la calidad electrónica de la interfaz semiconductor-dieléctrico. Efectivamente, la pendiente de subumbral es el recíproco de la pendiente máxima de la curva logarítmica I_D (expresado como V / década) y puede ser extraído de la curva transferencial usando la siguiente relación:

$$S = \frac{\partial V_G}{\partial(\log_{10} I_D)} \quad (1.16)$$

1.2.5 Razón de encendido-apagado ($I_{on/off}$)

Finalmente, la razón de la corriente de encendido - apagado [$I_{D(on)} / I_{D(off)}$] puede ser extraído directamente de las curvas de transferencia. Esta es una medida adimensional de la razón de dos valores de corriente de canal.

1.3 Justificación

Las celdas solares híbridas y los transistores de película delgada (TFTs) son dispositivos de gran interés en el estudio de energías renovables y dispositivos de alta movilidad. Actualmente, existen diferentes configuraciones para una celda solar. Entre algunas de ellas, resaltan las celdas solares híbridas, bicapa y heterojuntura

distribuida (BHJ, bulk heterojunction). Debido a la baja eficiencia obtenida en estas estructuras, existe una motivación por encontrar nuevos materiales con propiedades ópticas y electrónicas superiores a los materiales que hoy en día son utilizados para la construcción de una celda solar.[2][109][110].

La motivación de evaluar nuevos materiales y tipos de estructuras en celdas solares ha llevado a que diferentes grupos de investigación implementen sus propios métodos de fabricación. Estos grupos han demostrado que se pueden obtener celdas solares híbridas comparables a aquellas obtenidas en laboratorios con alta infraestructura. [124].[107].

Con el objetivo de encontrar materiales alternativos para aplicación en celdas solares, se ha optado por evaluar el depósito de materiales semiconductores tipo-n y tipo-p a través de una técnica de depósito de bajo costo. La incorporación de fibras o gránulos de almidón a la mezcla de Cds o PbS no ha sido reportado. Por lo tanto, este trabajo de tesis se enfocará al estudio y caracterización de las películas semiconductoras tipo n (CdS) y tipo-p (Pbs). Se espera que con la incorporación de estos materiales inorgánicos a la mezcla se mejoren las propiedades estructurales y eléctricas de la celda. La técnica de depósito por baño químico empleada en este trabajo de tesis resulta interesante para la aplicación en dispositivos flexibles. Las bajas temperaturas empleadas en con esta técnica, la hacen compatible con la electrónica flexible.

1.4 Objetivo

Estudiar el efecto de la incorporación de materiales orgánicos como agentes de pasivación en el depósito de películas semiconductoras inorgánicas tipo-p y tipo-n empleando técnicas de depósito con mezclas a bajas temperaturas para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos híbridos y transistores de capa fina TFTs.

Dentro de los objetivos particulares se encuentra:

- Estudiar el efecto del acetato de celulosas (AC) y almidón en las películas de CdS y PbS.
- Desarrollar estructuras de celdas solares híbridass bicapa y estructura heterounión donante-aceptor.
- Evaluar el efecto fotovoltaico de las nanopartículas de CdS en la matriz de P3HT.
- Estudiar el efecto del AC en las películas de PbS y CdS sobre distintos dieléctricos.
- Desarrollar transistores de películas finas (TFTs) utilizando CdS y PbS con y sin AC como semiconductores tipo-n y tipo-p respectivamente.
- Evaluar el efecto eléctrico de las películas de CdS y PbS en los TFTs.

Capítulo 2

2 Depósito de películas y nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS) por baño químico

En este capítulo se discutirán dos formulaciones utilizadas para el depósito de nanopartículas y películas de sulfuro de cadmio (CdS). La primera formulación denominada *formulación-x* es empleada para el depósito de nanopartículas en gránulos de almidón, la obtención de micropartículas modificando el pH de la mezcla y para la obtención de películas de CdS sobre sustratos de vidrio. La segunda denominada *formulación-y* es utilizada para los depósitos de nanopartículas de CdS en fibras de acetato de celulosa y obtención de películas de CdS. La morfología, y estructura cristalina de las películas fueron analizadas utilizando la técnica de difracción por rayos-X. La morfología de las películas y tamaño de nanopartículas fueron obtenidas del análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, las constantes ópticas, espesor y ancho de banda (E_g) fueron calculadas del análisis óptico de los espectros de transmitancia y reflectancia obtenidos por la técnica de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis).

2.1 Materiales y técnica de depósito.

2.1.1 Preparación de sustrato

Se utilizaron sustratos de vidrio para los depósitos de las películas de sulfuro de cadmio (CdS) en ambas formulaciones.

El proceso de limpieza para los sustratos de vidrio fueron de la siguiente manera: primero, se remueve la grasa y polvo del ambiente lavándolos con agua y jabón. Segundo, se sumergen los sustratos en acetona dentro de una caja coplin y se lavan por 10 minutos en

baño ultrasónico, este para remover los contaminantes del ambiente como grasa, resinas y otros tipos de compuestos. Tercero, se repite el paso dos pero se sustituye la acetona por alcohol isopropílico, el alcohol isopropílico es utilizado para remover los residuos de la limpieza echar por la acetona. Cuarto, se repite dos sustituyendo al alcohol isopropílico por alcohol etílico y por último se secan con nitrógeno. El resumen de método de limpieza para los sustratos de vidrio se observa en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Método de limpieza de sustratos.

Limpieza de sustrato (Vidrio)	
Solventes	Tiempo
Acetona	10 min
Alcohol isopropílico	10 min
Alcohol etílico	10 min

2.1.2 Precursores utilizados para el depósito de películas y nanopartículas de CdS

El propósito de depósito del CdS por el método de baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD) consiste básicamente en mezclar dentro de un vaso de precipitado, disoluciones acuosas con cierto grado de pureza. Para la formulación-Y y X se utilizaron las siguientes sales: Cloruro de cadmio (CdCl_2 Anhidrido, P.M. 183.31g, 99.3%, J.T.Backer), citrato de sodio ($\text{HOC}(\text{COONa})$ ($\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, P.M. 294.10g, 99.1%, J.T. Backer), hidróxido de potasio(KOH, P.M. 56.11g, 89.13%, J.T. Backer), tiourea (NH_2CSNH_2 , P.M. 76.12g, 99.6%, J.T. Backer), hidróxido de amonio (NH_4OH , 28.5%, $\rho=0.899 \text{ g/cm}^3$) y una solución de buffer de borato pH10.

Para la *formulación-x* y *formulación-y* se utilizaron las disoluciones acuosas mostradas en la Tabla 2.2 y Tabla 2.3, cada una de las

tablas indica la cantidad y el orden de cada una de las disoluciones que se fueron incorporando hasta formar una mezcla total de 100ml.

Tabla 2.2. Formulación-X a 100ml de CdS.

Formulación X a 100 mL de CdS			
Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	mL de solución
Cloruro de cadmio	CdCl ₂	0.1	25
Citrato de sodio	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	1	20
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	2	15
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	1	10
Agua desionizada	H ₂ O	-----	30

Tabla 2.3. Formulación-Y a 100 ml de CdS.

Formulación Y a 100 mL de CdS			
Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	mL de solución
Cloruro de cadmio	CdCl ₂	0.1	25
Citrato de sodio	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	1	20
Hidróxido de Potasio	KOH	2	5
Buffer borato	pH10	----	5
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	1	10
Agua desionizada	H ₂ O	-----	35

2.2 Formulación-x. Partículas finas de CdS, Crecimiento de películas y nanopartículas de CdS sobre sustratos y gránulos de almidón

Las películas de CdS fueron depositadas utilizando la técnica por baño químico (CBD) a una temperatura de 70°C, la técnica por CBD consiste básicamente en la precipitación controlada del material que se desea obtener sobre un sustrato caliente mediante un sistema de

reacciones químicas que tienen lugar en disoluciones acuosas, de forma tal que la precipitación ocurre uniformemente sobre el sustrato. A pesar de que CBD es un técnica sencilla y con la cual se obtienen películas uniformes, estas siempre tienden a tener cierto número de aglomerados en la superficie de la película, es por ello que se han estado buscando alternativas con las que se puedan controlar la razón de crecimiento y uniformidad de las películas, estas alternativas consisten en encontrar agentes orgánicos que pasiven la superficie y que no intervengan en la formación de las películas. Existen pasivantes orgánicos como el tiofeno, tiourea y el acetato de mercapto que desafortunadamente son altamente tóxicos [111]. Investigaciones recientes han demostrado que los polímeros solubles en agua son una herramienta poderosa para controlar el tamaño, forma y pasivación de la superficie de las nanopartículas y películas calcogenuras [112]. El almidón es un polímero insoluble en agua que está presente como una reserva de carbohidratos en las hojas, tallos, raíces y frutos de la mayoría de las plantas vegetales por lo que se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, este material orgánico actualmente a demostrado que tiene las características de un agente pasivante.

El objetivo de incorporar los gránulos de almidón en la mezcla de CdS consiste básicamente en reducir la razón de depósito del CdS en el sustrato y el número de aglomerados en la superficie de la película así como también controlar el tamaño de nanopartículas de CdS. Otro de los objetivos es recubrir los gránulos de almidón con nanopartículas de CdS aprovechando la mezcla del depósito de las películas de CdS. En resumen dentro de una sola mezcla a 100 ml de CdS se obtuvieron películas de CdS en sustratos de vidrio y gránulos de almidón recubiertos de CdS.

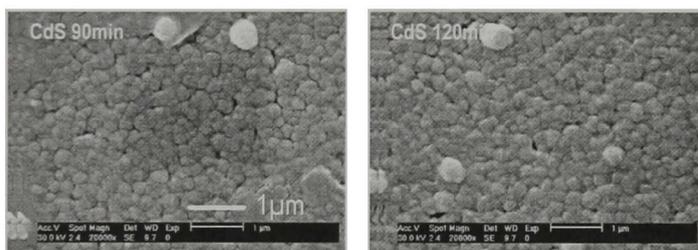
2.2.1 *Formulación-X.* Depósito de películas de CdS con y sin incorporación de almidón en la mezcla de CdS.

Como ya se había mencionado anteriormente las películas de CdS fueron obtenidas por el método de depósito CBD a 70 °C. Se obtuvieron dos series de películas de CdS a tres tiempos distintos de depósito 30,60 y 90 minutos.

La primera serie (CdS) fue utilizando la formulación-X sin la incorporación de almidón en la mezcla de CdS y la segunda serie (CdS con almidón) fue incorporando almidón a la mezcla de CdS. Para la serie CdS-Almidón se suspendió 100mg de almidón en 100 ml de agua desionizada dejando una hora en agitación magnética. En esta serie se sustituyó el agua desionizada de la formulación X por la mezcla de agua desionizada + almidón (ver Tabla 2.2).

Las micrografías SEM (ver Figura 2.1) muestran el resultado de la uniformidad de las películas de CdS en ambas series de películas.

CdS



CdS con almidón

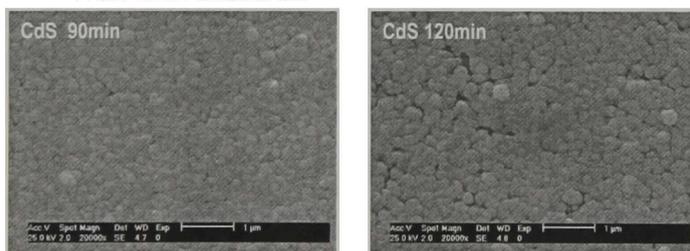


Figura 2.1. Imágenes SEM de películas de CdS a 90 y 120 minutos de depósito de la serie CdS y CdS+Almidón.

Como se puede observar en la Figura 2.1, las películas de la serie CdS con almidón muestran una mejor uniformidad y un número

menor de aglomerados en la superficie de la película, así como también una disminución en el tamaño de nanopartícula de CdS depositada en la superficie del sustrato de vidrio. Con esto queda demostrado que los gránulos de almidón en la mezcla de CdS juega un papel muy importante ya que entra en competencia con el sustrato de vidrio por la adsorción de iones Cd^{2+} y S^{2-} para la formación de CdS, mismo que lleva a una disminución de tamaño de nanopartícula y una razón de crecimiento en ambas matrices más homogénea y con menos defectos.

La Figura 2.2 muestra los difractogramas obtenidos de las series CdS en las que se muestra los planos cristalinos (100), (002), (101) y (112) característicos de la fase hexagonal greenockite del CdS. Se puede observar también una orientación preferencial al plano cristalino (002) [113].

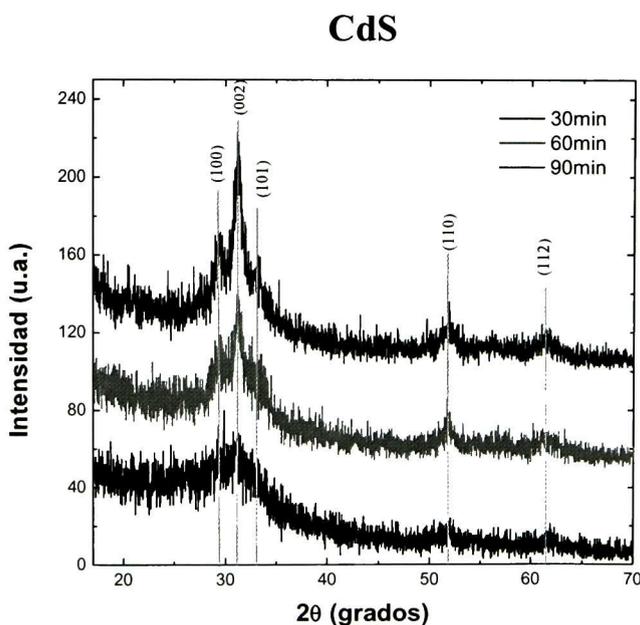


Figura 2.2. Difractograma de la serie CdS de películas sin almidón.

La Figura 2.3 muestra el difractograma de la serie de películas CdS con almidón en las que se pueden observar la fase hexagonal del CdS así como también los planos cristalinos asociados al mismo.

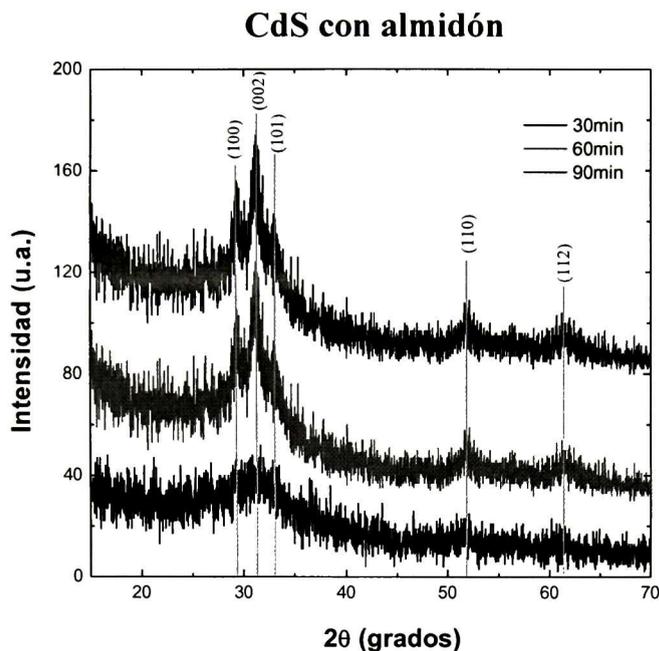


Figura 2.3. Difractograma de la serie CdS con almidón.

En la Figura 2.2 y Figura 2.3 se observan los mismos planos cristalinos al igual que la misma fase del CdS lo cual indica que al incorporar la mezcla con almidón a la formulación-X no estamos interviniendo en la fase de nucleación de la mezcla de CdS ya que no hay evidencia de la incorporación de almidón en la serie de películas con almidón. También podemos concluir que estamos obteniendo depósito de películas de CdS policristalinas utilizando una técnica de depósito tan simple como lo es el CBD.

La Figura 2.4 muestra los espectros de transmisión y reflexión de la serie CdS sin almidón en los que se observa que las películas transmiten desde un 70-85 % y absorbe alrededor de los 450-500 nm, la disminución del porcentaje de transmisión con respecto al

tiempo de depósito, se debe al aumento del espesor de la película, ya que entre más gruesa la película se vuelve más opaca, este aumento en el espesor de las películas de CdS afecta sus propiedades ópticas.

Los valores de longitud de onda a las que absorben y los porcentajes en los que transmiten estas películas de CdS son valores típicos reportados anteriormente por el grupo de trabajo en Cinvestav-Querétaro. [114]

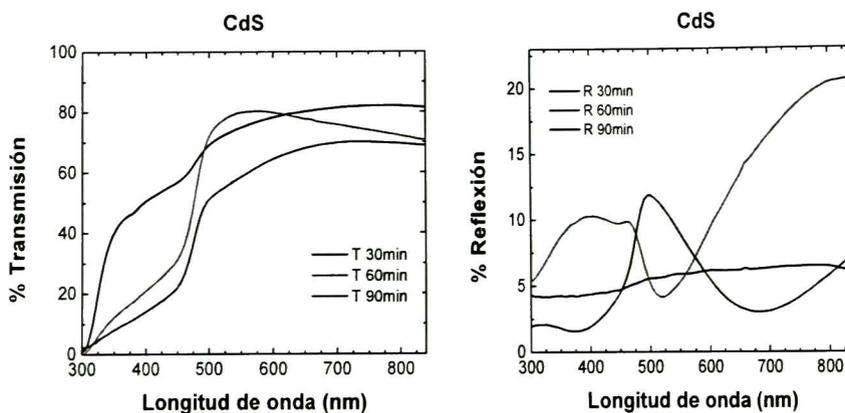


Figura 2.4. Espectros de transmisión y reflexión de la serie de películas CdS.

La Figura 2.5 muestra los espectros de transmisión y reflexión de las serie de películas con almidón, los espectros muestran una transmisión alrededor del 70-90% y una absorción alrededor de 460-500 nm de longitud de onda.

Es evidente como el control de la razón de depósito y la disminución de imperfecciones en la película ayudan a mejorar las propiedades ópticas en las películas de CdS. La Figura 2.5 muestra como las películas con mayor tiempo de depósito transmiten hasta un 90% caso contrario a las películas de la serie CdS sin almidón, también se puede observar como los espectros de transmisión y reflexión a 60 y 90 minutos de depósito no varían considerablemente, esto nos

permite concluir que tenemos espesores de películas controladas y con una muy buena uniformidad.

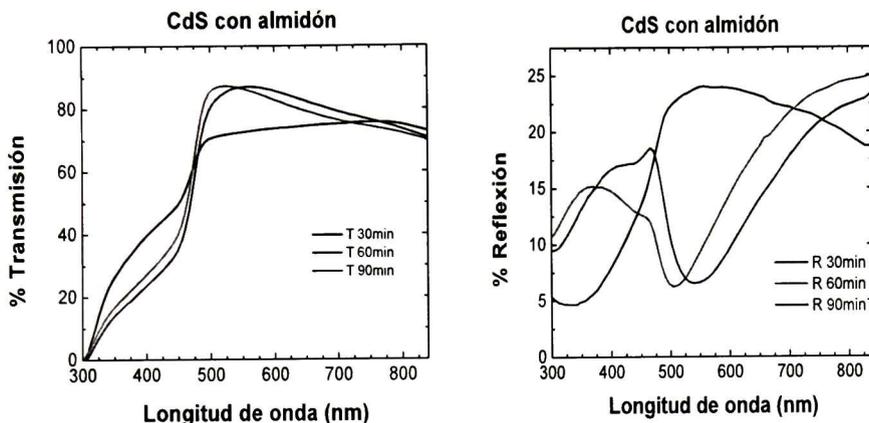


Figura 2.5. Espectros de transmisión y reflexión de la serie de películas CdS con almidón.

Para obtener el espesor de las películas de CdS con y sin almidón se realizó la simulación de las curvas de los espectros de transmisión y reflexión obtenidos por la técnica de UV-Vis, para ello se hizo uso del software Film Wizard en el que utilizo el modelo SCI (Scientific Computing International) que está basado en el modelo clásico de Lorentz.[114]

Este modelo considera que cerca del equilibrio, la energía potencial de los electrones se puede aproximar como una función cuadrática de su desplazamiento relativo, conduciendo a la representación de electrones ligados al átomo por medio de un resorte. Esto es el modelo de oscilador armónico. Adicionalmente, las pérdidas de energía radiactiva y/o colisiones con fonones o con otros electrones, se representan con una fuerza amortiguadora. De tal forma que la ecuación de movimiento para los electrones es de la forma:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE_l}{m}, \quad (2.1)$$

donde γ es la constante de amortiguamiento, ω_0 es la frecuencia característica (de resonancia) del oscilador y E_l es el campo eléctrico local sobre los electrones. Para tener en cuenta la interacción mutua entre partículas, el campo local E_l y el de la onda electromagnética E , se relacionan por medio de,

$$E_l = E + \frac{\nu}{\epsilon_0} P \quad (2.2)$$

donde P es la polarización eléctrica del medio. Para un dieléctrico no polar e isotrópico $\nu=1/3$, y para un metal $\nu=0$.

La Figura 2.6 muestra las curvas de los espectros de transmisión y reflexión simuladas y experimentales de la película de CdS sin almidón depositada a 30 minutos.

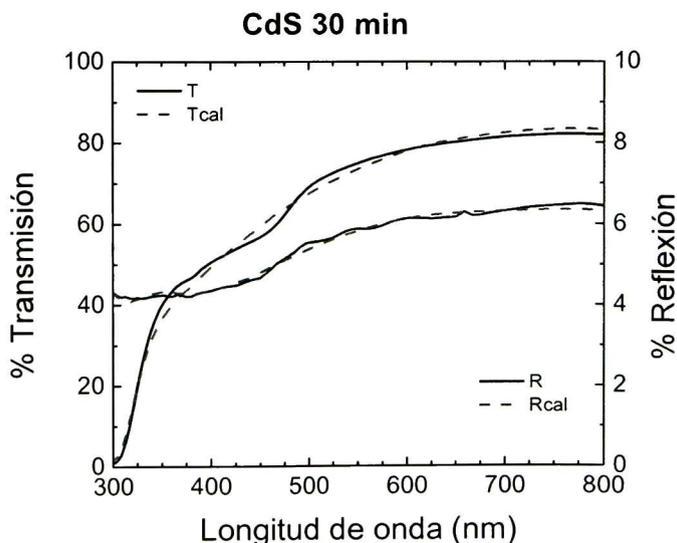


Figura 2.6. Espectros de transmisión (T) y reflexión (R) de la película de CdS a 30 minutos de depósito. Las líneas punteadas muestran las curvas simuladas de los espectros de T y R con el software Film Wizard, las líneas solidas muestran las curvas de T y R de los datos experimentales.

Como se puede observar en la Figura 2.6 los datos teóricos (líneas punteadas) simulan correctamente los datos experimentales de las curvas de T y R, esto a su vez nos da una buena aproximación de valor del espesor de la película.

La Tabla 2.4 muestra el valor del espesor de cada una de las películas. En esta se puede observar que el espesor para la serie CdS aumenta considerablemente con el tiempo de depósito, sin embargo para la serie con almidón el aumento del espesor es muy pequeño conforme aumenta el tiempo de depósito, estos resultados también se ven reflejados en los espectros de T y R de ambas series (ver Figura 2.4 y Figura 2.5.)

Tabla 2.4. Espesores de la serie de películas de CdS con y sin almidón

Tiempo de depósito (min)	CdS	CdS con almidón
	Espesor (nm)	Espesor (nm)
30	79.95	82.04
60	296.53	114.24
90	445.67	125.57

Para el cálculo de la energía de banda prohibida (E_g) se hizo uso de la ley de Beer Lambert que es una relación empírica que relaciona la absorción de la luz con las propiedades del material atravesado.

Si se considera que se dispone de una fuente de radiación que hace llegar a la muestra un haz de radiación, de longitud de onda previamente seleccionada, cuya intensidad es I_0 , la muestra de espesor b absorbe una parte de esa radiación incidente, de forma que la intensidad del haz disminuye después de atravesar la muestra siendo su nueva intensidad I . El cociente entre la intensidad de la

radiación que sale de la muestra y la de la que incidió sobre ella, se define como transmitancia:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.3)$$

La transmitancia también puede expresarse en tanto por ciento, multiplicando el cociente anterior por 100. Es más frecuente utilizar el concepto de absorbancia, o densidad óptica, que se define como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} \quad (2.4)$$

$$DO = -\log T$$

De acuerdo con estas expresiones, si la muestra no absorbe radiación, I e I_0 coinciden, por lo tanto $DO=0$, y se transmite toda la radiación $T=1$ (100% de transmitancia). Si, en otro caso, se transmite solo un 1% de radiación ($T=0.01$), $I=I_0/100$, la absorción de radiación que ha tenido lugar corresponde a $DO=2$.

La Figura 2.7 muestra las dependencias $(DO \cdot E)^2$ vs E en la región del borde de absorción de las películas de CdS con y sin almidón a 60 minutos de depósito.

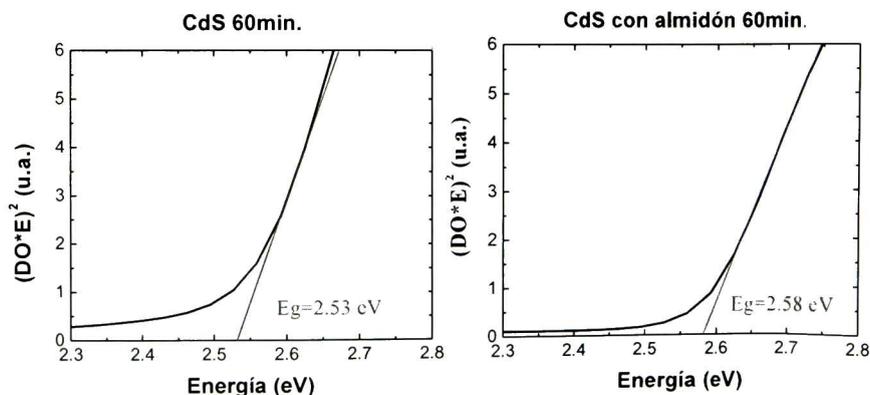


Figura 2.7. Dependencias $(DO \cdot E)^2$ vs E en la región del borde de absorción de las películas de CdS y CdS con almidón depositadas a 60 minutos.

El cálculo de los valores de E_g para cada una de las serie de películas se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Valores de E_g para las serie de películas CdS y CdS con almidón.

CdS Tiempo (min)	CdS	CdS con almidón
	E_g (eV)	E_g (eV)
30	2.37	2.51
60	2.53	2.58
90	2.50	2.55

Como se puede observar en la Tabla 2.5 los valores de E_g para la serie de películas con almidón no varían significativamente, sin embargo para la serie de películas CdS los valores de E_g aumentan y disminuyen respecto al tiempo de depósito, esta variación en los valores de gap es atribuido al confinamiento cuántico en poros [115].

2.3 Formulación X. Partículas finas de CdS

La idea de realizar celdas solares híbridas fue implementar películas orgánicas e inorgánicas con mejoras en sus propiedades ópticas y eléctricas. Además se probaron configuraciones de celdas solares híbridas que nos permiten aumentar la eficiencia de las mismas. Esta idea surge del hecho de ayudar en el tema de energías renovables. Sin embargo, materiales inorgánicos como los calcogenuros (sulfuros, seleniuros y telurios), son materiales tóxicos y dañinos para el medio ambiente.

Considerando la problemática anteriormente descrita, otro de los objetivos que se propusieron fue estudiar el *precipitado de la mezcla de CdS* en la que se obtuvieron partículas finas de CdS. Estas partículas finas se estudiaron con el objetivo de dispersarlas dentro de una matriz semiconductor tipo-p, para que realicen la función de

nanopartículas semiconductoras. Las partículas finas de CdS dispersas en el semiconductor orgánico tipo-p nos llevo a una configuración de celdas solares híbridas denominadas “unión donante-aceptor” que está basado en nanopartículas dispersas en una matriz de donantes.

La Tabla 2.6 muestra la formulación X, X1 y X2 utilizadas en la mezcla de CdS para películas delgadas. La idea inicial de utilizar estas tres formulaciones fue la de obtener películas delgadas y transparentes de sulfuro de cadmio que permitieran ser utilizadas como capa ventana en la celda solar híbridas.

Tabla 2.6. Formulación X,X1 y X2 para partículas finas de CdS.1

Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	Formulación X	Formulación X1	Formulación X2
			mL de solución	mL de solución	mL de solución
Cloruro de cadmio	CdCl ₂	0.1	25	10	5
Citrato de sodio	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	1	20	10	10
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	2	15	25	30
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	1	10	5	5
Agua desionizada	H ₂ O	----	30	50	50

Para estas formulaciones se obtuvieron seis valores de pH (ver Tabla 2.7), mismos que nos llevaron a obtener distintos tamaños de partículas.

Tabla 2.7. Descripción de muestras y valores de pH.

Muestras	NH ₄ OH (M)	pH
P1_X1	2M	11.80
P2_X2	2M	11.78
P3_X	4M	11.77

1 Las formulaciones de CdS X1 y X2 descritas en la Tabla 2.6 fueron previas a la formulación X obtenida. La formulación CdS X mostro mejores propiedades ópticas y morfológicas, estas fueron las que se analizaron en la sección 2.2.1.

P4_X	2M	11.69
P5_X1	2M	11.60
P6_X	2M	11.27

Para la obtención de las partículas finas de CdS se partió del decanto de la mezcla de CdS utilizada para el depósito de las películas sobre vidrio. Después del decanto se enjuagó el precipitado con acetona en un vaso de precipitado y se colocó en el baño ultrasónico por 10 minutos, posterior a este paso se decantó nuevamente la mezcla de CdS y se dejó secando en un horno por 24 horas. Una vez seco el precipitado de la mezcla de CdS se retiró con una espátula y se colocó el polvo de CdS en un pequeño recipiente.

La Figura 2.8 muestra el difractograma obtenido del polvo de CdS X. Como se puede observar el difractograma muestra los planos cristalinos asociados a la estructura hexagonal del CdS.

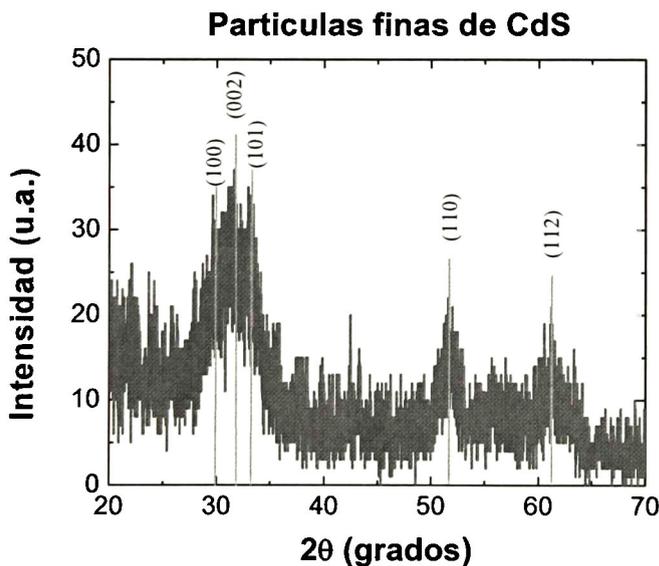


Figura 2.8. Difractograma de partículas finas de CdS.

La Figura 2.9 muestra las imágenes SEM de las muestras P1, P2, P3, P4, P5 y P6 correspondientes a la formulación X, X1 y X2. En las imágenes se logra observar como el tamaño de las partículas de CdS varían de una formulación a otra. Esta variación de tamaño está relacionado con el valor de pH en cada una de las mezclas.

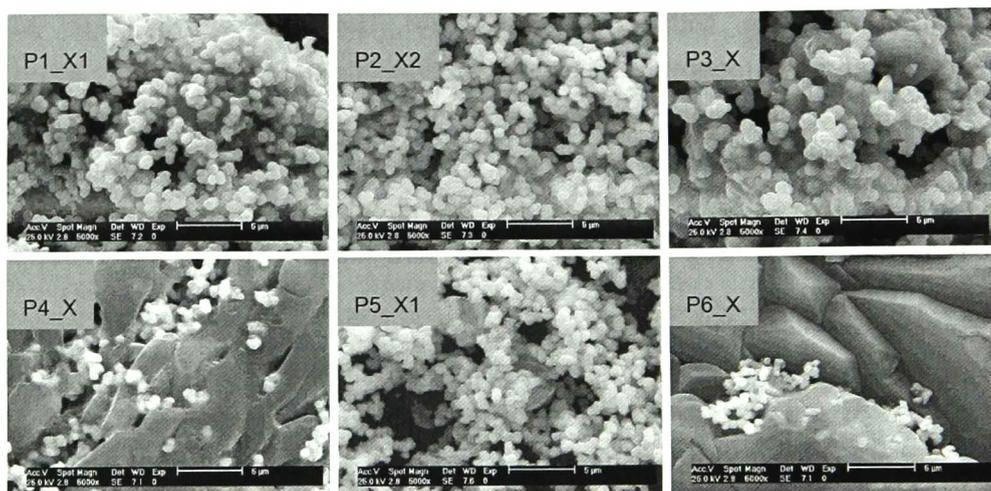


Figura 2.9. La figura muestra las imágenes SEM de las partículas finas de CdS obtenidas de la formulación-X, X1 y X2.

En la Figura 2.11 se muestra el color de cada uno de los polvos obtenidos. La Tabla 2.8 muestra que hay una relación muy clara entre el valor de pH y el diámetro de las partículas finas, esta relación se ve claramente cuando se mantiene fija la concentración molar del hidróxido de amonio, es decir a valores menores de pH se obtiene partículas finas de menor tamaño (ver Figura 2.10).

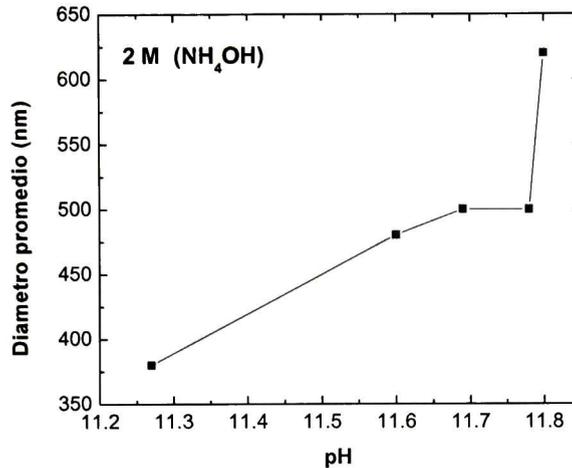


Figura 2.10. Diámetro promedio de las partículas finas de CdS manteniendo la concentración a 2M de hidróxido de amonio.

Otro factor relacionado con el tamaño de las partículas finas de CdS es el color de los polvos. El color del polvo de CdS es comúnmente amarillo-naranja. En la Figura 2.11 se observan seis tonos distintos de color amarillo. Relacionando el color con el tamaño de las partículas se concluye que entre más claro sea el color del polvo, el tamaño de la partícula de CdS es menor. En Tabla 2.8 se muestra claramente como el tono más oscuro correspondiente a la muestra P2 misma que tiene el tamaño promedio mayor al del polvo de la muestra P6. El tamaño de las partículas de CdS fue calculado utilizando las imágenes SEM y el software Image J.

x1 p1 x2 p2 x p3 x p4 x1 p5 x p6

Figura 2.11. Polvos de partículas finas de CdS.

La Tabla 2.8 muestra el valor del diámetro promedio de las partículas finas de CdS.

Tabla 2.8. Relación pH y diámetro promedio de partícula fina de CdS

Muestra	NH ₄ OH (M)	pH	Diámetro promedio (nm)
P1_X1	2M	11.80	620
P2_X2	2M	11.78	500
P3_X	4M	11.77	920
P4_X	2M	11.69	500
P5_X1	2M	11.60	480
P6_X	2M	11.27	380

2.4 Formulación X. Depósito de nanopartículas de CdS en gránulos de almidón.

Como ya se había mencionado al inicio de este capítulo, uno de los objetivos de incorporar gránulos de almidón a la mezcla de CdS es para mejorar las propiedades morfológicas de la película, sin embargo al incorporar los gránulos de almidón a la mezcla estas también quedan recubiertas de nanopartículas de CdS de modo que al estudiar sus propiedades pasivantes también se decidió estudiar sus propiedades morfológicas, esto para ver si funciona como una matriz de crecimiento de nanopartículas de CdS. La idea de estudiar los gránulos recubiertos de nanopartículas semiconductoras de CdS fue para emplearlas en un futuro como nanopartículas semiconductoras tipo-n dispersas en una matriz donante aceptor y ver una posible aplicación a celdas solares híbridas de tipo heterojuntura.

Para el estudio de los gránulos de almidón recubiertos de nanopartículas de CdS se realizó un decanto del precipitado de la mezcla de CdS con almidón. El polvo se obtuvo utilizando el mismo proceso que se utilizó para las partículas finas de CdS.

En este caso solo se utilizó la formulación X y X1 con tres valores distintos de pH, dos para la formulación X y una para la formulación X1(ver Tabla 2.9)

Tabla 2.9. Descripción de muestra y valores de pH.

Muestras	pH
A1_X1	11.83
A2_X	11.38
A3_X	11.17

La Figura 2.12 muestra los difractogramas de los polvos de CdS y de los gránulos de almidón recubiertos de CdS. Como se puede observar los difractogramas presentan la fase hexagonal del CdS y los planos cristalinos asociados al mismo.

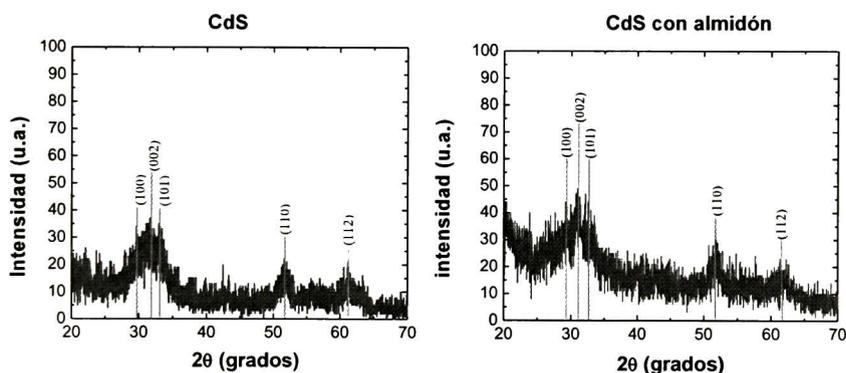


Figura 2.12. Difractogramas de gránulos de almidón recubiertos con nanopartículas de CdS y polvos de CdS.

La Figura 2.13 muestra las imágenes SEM de los gránulos de almidón recubiertos de CdS. Se muestran dos escalas diferentes para cada muestra, una a 1 μm y otra a 10 μm .

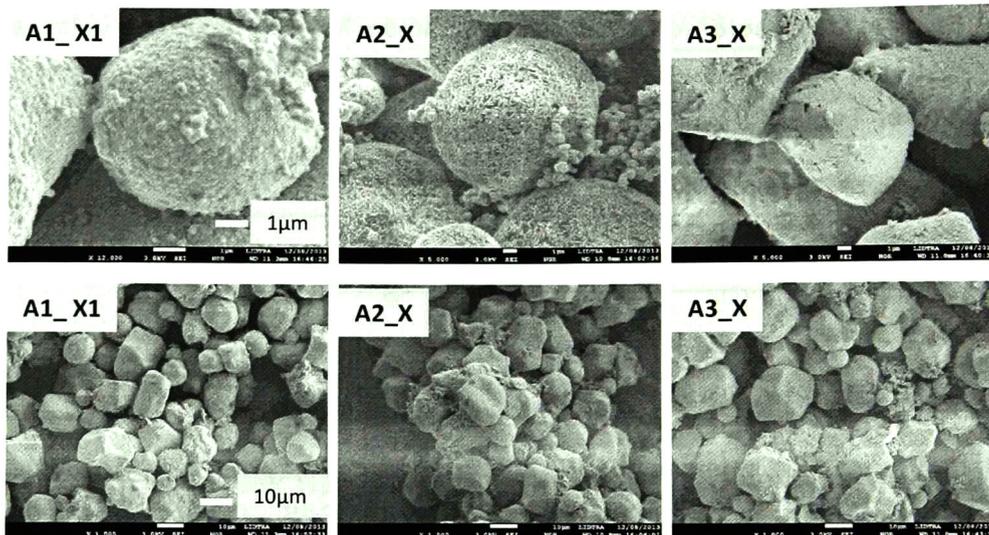


Figura 2.13. Imágenes SEM de los gránulos de almidón recubiertos de nanopartículas de CdS.

La Figura 2.14 muestra los polvos de almidón recubiertos de nanopartículas de CdS, en esta imagen se observa distintos tonos de amarillos. Sin embargo a diferencia de los polvos finos de CdS aquí la coloración no tiene una relación con el tamaño de nanopartícula de CdS si no que como el tamaño del gránulo de almidón.

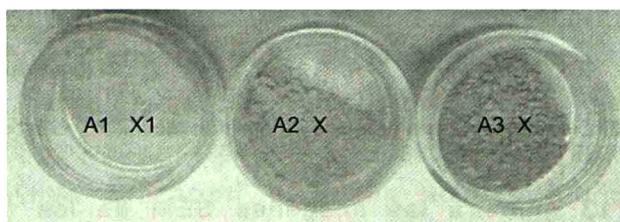


Figura 2.14. Polvos de gránulos de almidón recubiertos de nanopartículas de CdS.

Entre más grande el gránulo de almidón es más intenso el color del polvo. La Tabla 2.10 muestra el tamaño promedio obtenido de los gránulos de almidón y de las nanopartículas de CdS adheridas a al superficie.

Tabla 2.10. Valores de pH, tamaño promedio del granulo de almidón y tamaño promedio de nanopartículas adheridas a la superficie del gránulo de almidón.

Muestra	pH	Granulo (μm)	Nanopartícula de CdS (nm)
X1 /A1	11.83	6 - 11.5	120
X / A2	11.38	7 - 14.8	150
X /A3	11.17	7-21.7	130

De la Tabla 2.10 se puede concluir que entre más pequeño el gránulo de almidón el tamaño de las nanopartículas son más pequeñas, esto se le puede atribuir al área en la que se está depositando y al efecto pasivante del almidón así como también al valor de pH de la mezcla.

Capítulo 3

3 *Formulación Y*. Depósito de películas y nanopartículas de CdS sobre sustratos de vidrio y acetato de celulosa.

En el capítulo 2 se habló del almidón como un agente pasivante, mismo que se utilizó en la mezcla de sulfuro de cadmio. En este capítulo se analizarán las fibras de acetato de celulosa (AC) y las películas de sulfuro de cadmio utilizando la *formulación-Y* con acetato de celulosa (AC).

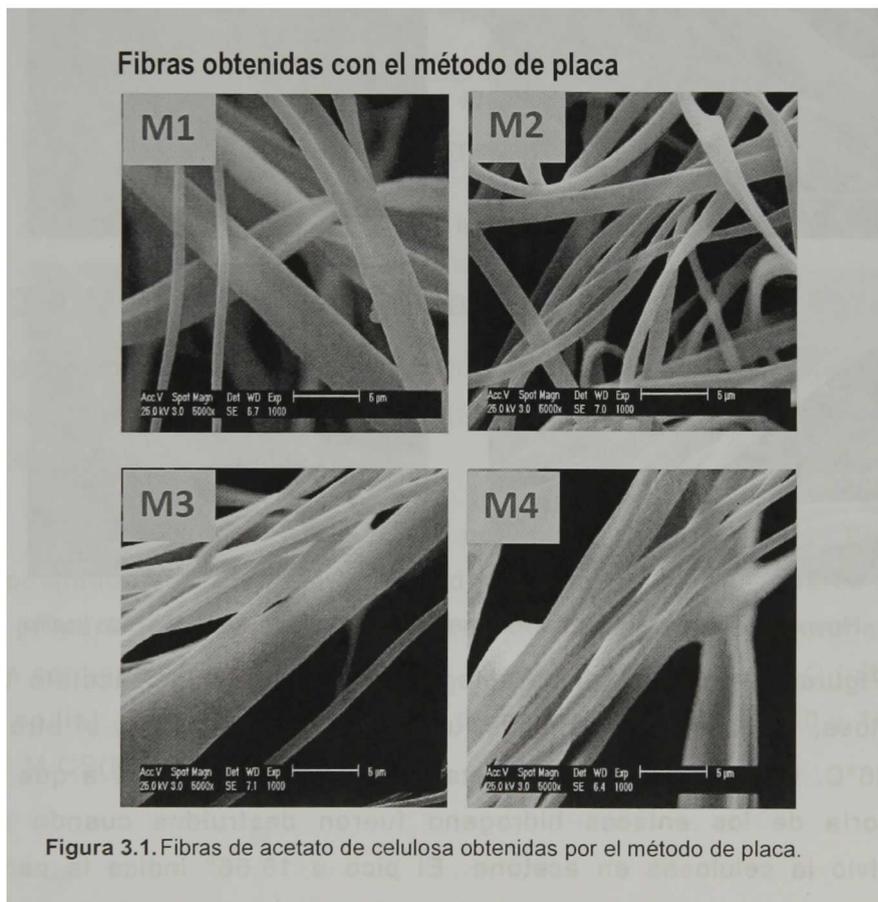
3.1 Fibras de Acetato de Celulosa

La idea de incorporar el acetato de celulosa en la mezcla de CdS es con la misma finalidad del almidón, es decir, utilizar al AC como agente pasivante para mejorar la morfología de las películas de CdS utilizando la *formulación-Y* y que a su vez funcione como una matriz de crecimiento de nanopartículas de CdS. Recubrir las fibras de AC con nanopartículas de CdS es con la finalidad de utilizarlas en un futuro como nanorods en una matriz de donantes.

3.1.1 Depósito y caracterización de fibras de acetato de celulosa (AC).

Las fibras de AC se obtuvieron por medio de la técnica de electrohilado o electrospinning. Para la colección de las fibras se utilizó la técnica de rodillo y placa. Las fibras se elaboraron disolviendo el polvo de CA en acetona y mezclándolo con agua, se utilizó una concentración de polímero al 8% en agua. Las fibras de AC se obtuvieron de las soluciones utilizando una configuración de electrospinning vertical. La mezcla del polímero se transfirió a

jeringas de plástico con una capacidad de 10 ml en la que se utilizó una aguja de un diámetro interno de 0.8 mm que luego se colocó en una bomba de jeringa kds Cientific, la velocidad de flujo para el depósito fue de 1.5 ml / h. También se utilizó una fuente de alimentación de alto voltaje, Spellman, modelo 1000R CZE para la aplicación de un campo eléctrico a la solución de polímero en un rango de 15-17 kV. Se usó una placa cuadrada de aluminio (10x10 cm) como plato colector de fibras de acetato de celulosa. La distancia entre la aguja y la placa fue de 15 cm, esta distancia fue la misma que se utilizó para el método de rodillo. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y a una humedad relativa de aproximadamente de 20-28%.



Las imágenes SEM (Figura 3.1y Figura 3.2) muestran la morfología de las fibras colectadas por el método de rodillo y placa, se puede observar que con el método de rodillo obtenemos fibras con espesores más uniformes y con un mejor ordenamiento.

Las imágenes SEM (Figura 3.1y Figura 3.2) muestran la morfología de las fibras colectadas por el método de rodillo y placa, se puede observar que con el método de rodillo obtenemos fibras con espesores más uniformes y con un mejor ordenamiento



Figura 3.2. Fibras de acetato de celulosas obtenidas por el método de hilado (rodillo).

La Figura 3.3 muestra el difractograma de rayos-x del acetato de celulosa, se observan dos picos, uno a 2θ igual a 8.59° y el otro a 17.66° . La fase amorfa del acetato de celulosa se debe a que la mayoría de los enlaces hidrogeno fueron destruidos cuando se disolvió la celulosas en acetona. El pico a 16.66° indica la parte cristalina de la celulosa nativa sin embargo el pico a 9.8° puede

haber sido el resultado de una reorganización estructural durante el proceso de electrospinning [116].

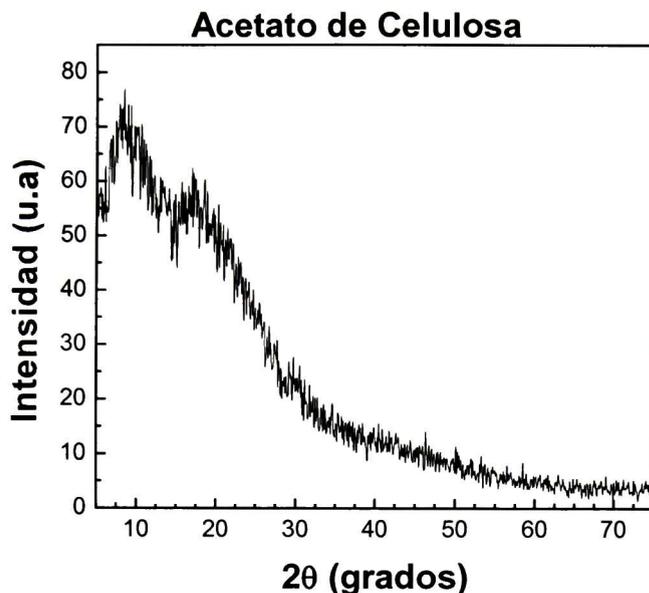


Figura 3.3. Difractograma de rayos-X de fibras de acetato de celulosa.

3.2 Materiales y técnicas de depósito.

El depósito de las películas de CdS sobre sustratos de vidrio y el recubrimiento del AC con nanopartículas de CdS fue por medio de la técnica de baño químico (CBD).

Se realizaron tres series de películas de CdS que fueron depositados sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 70 ° C. La primera serie de películas de CdS se depositaron en una mezcla que contiene 25 ml a 0.1 M CdCl₂, 20 ml a 1 M C₆H₅O₇·2H₂O (citrato de sodio), 5 ml de KOH 1 M, 5 ml de buffer de borato pH 10 y 10 ml a 1 M CS(NH₂)₂ (ver Figura 2.11) .

Tabla 3.1. *Formulación-Y* a 100 ml de CdS.

Formulación Y a 100 mL de CdS			
Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	mL de solución
Cloruro de cadmio	CdCl ₂	0.1	25
Citrato de sodio	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	1	20
Hidróxido de Potasio	KOH	1	5
Buffer borate	pH10	----	5
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	1	10
Agua desionizada	H ₂ O	-----	35

A la mezcla se le añadió agua desionizada para completar un volumen total de 100 ml, a esta serie de películas de CdS se les llamo CdS Y. Las otras dos series consisten en añadir 25 mg de fibra de acetato de celulosa (CA, el 28% de H y 20% H) a la mezcla de la formulación-Y de CdS (CdS Y). Estas dos series de películas fueron etiquetadas como CdS Y1 (28% H) y CdS Y2 (20% H). En la mezcla de CdS con y sin fibras de CA se colocaron cuatro sustratos de vidrio, mismos que se extrajeron después de 30, 60, 90 y 120 minutos, respectivamente, cada una de las muestras se lavaron con agua desionizada, esto para eliminar los restos de CdS en las películas. Al término del depósito de las películas se filtra la mezcla de CdS y se obtiene solo las fibras recubiertas para cada una de las series Y, Y1 e Y2. Las fibras de CA se enjuagan con agua desionizada durante dos minutos en baño ultrasónico y posteriormente se secan a 40 ° C durante 24 horas. Los resultados después del secado fueron fibras amarillas de CA. Por otro lado las películas de CdS resultantes eran de color amarillento, homogénea y con muy buena adherencia al sustrato.

3.3 *Formulación-Y*. Películas de CdS con y sin acetato de celulosa, depositadas sobre sustratos de vidrio.

La estructura cristalina de las películas y fibras se determinaron a partir de difracción de rayos X (XRD) medidos en un Rigaku D/ max-2100 difractor de rayos X. Los espectros ópticos de transmisión y reflexión de las películas se obtuvieron con un espectrómetro de Film Tek™ 3000. La morfología de la superficie de las películas de CdS fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un XL 30 ESEM Philips Microscopio y las fibras Sonda de Electrones micro-Analyzer (EPMA) JXA se utilizó - 8530F. Los espectros ópticos de transmisión y reflexión (T & R) de las películas se midieron con un espectrómetro Scientific Computing International (SCI) FilmTek™ 3000. Las fibras secas se mezclaron con polvo de KBr. Las caracterizaciones de IR se realizaron utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum GX FTIR.

Las curvas en la Figura 3.4 muestran los espectros de transmisión y reflexión óptica de las películas de CdS depositadas por 60 minutos de las series Y, Y1 y Y2. En los espectros de transmisión se puede observar que hay un borde de absorción aproximadamente entre 520 nm. La transmisión de las películas a longitudes de onda mayores al del borde de absorción es de hasta un 90%. La reflexión de las películas se encuentra entre el 5.6 y 30 % en todo el rango de longitud de onda. Los cambios en los máximos y mínimos de los espectros de T y R entre la película de la serie Y y las series Y1 y Y2 representa la variación en los espesores. Las constantes ópticas (n, k) de las películas fueron obtenidas simulando las curvas T y R de la tres series utilizando el software FilmWizard usando el modelo SCI basado en el modelo de Lorentz, el resultado de esta simulación se muestra en la Figura 3.4 donde la línea continua representa la T y R óptica medida de la película a 60 minutos de depósito y las

líneas punteadas representan la simulación utilizando el modelo. Como se puede observar el modelo hace una buena descripción sobre el comportamiento óptico de la película la cual nos permite interpretar las constantes ópticas adecuadamente.

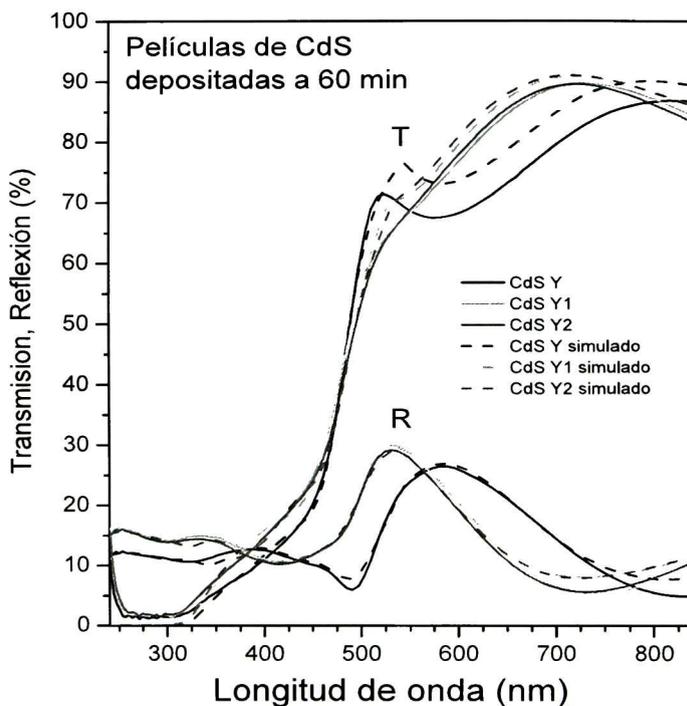


Figura 3.4. Espectros de T y R de la película de CdS depositada a 60 minutos, la imagen muestra las curvas simuladas de los espectros de T y R con el software FilmWizard para cada una de las series.

La Figura 3.5 muestra las constantes ópticas de las películas depositadas a 60 minutos de las series Y, Y1 y Y2, En la figura se observa dos máximos alrededor de 477 nm (2.6 eV) y 292.5 nm (4.23 eV) que han sido asociados al borde de absorción. En los espectros se puede observar que no hay una variación muy significativa en el valor del índice de refracción entre las películas de las series Y, Y1 y Y2, lo cual indica que a 60 minutos se están obteniendo películas con estructuras similares para el depósito con y sin acetato de celulosa.

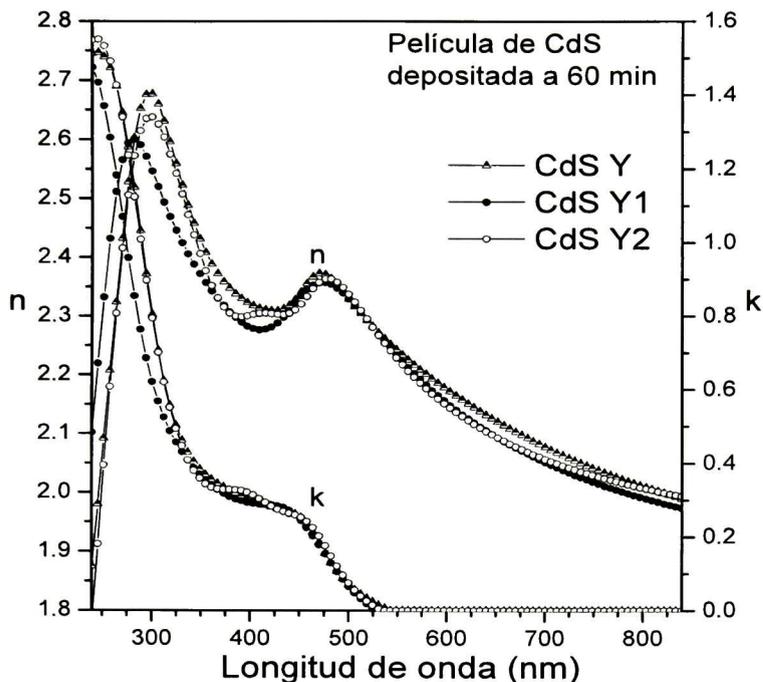


Figura 3.5. Constantes ópticas n y k de las películas depositadas a 60 minutos de las series Y, Y1 y Y2

En la Figura 3.6 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de la serie de películas CdS Y. En los difractogramas se observan dos picos de difracción en $2\theta = 26.7$ y $2\theta = 48.2$ que corresponde a los planos (002) y (103) de la fase hexagonal del CdS, estos planos son característicos de la estructura policristalina del CdS. En los difractogramas se observa que hay una orientación preferencial en el plano (002), este plano aumenta al aumentar el tiempo de depósito, este aumento en la intensidad es asociado al incremento en el espesor de la película.

En la Figura 3.7 se muestra los patrones de difracción de rayos-X de las series de películas CdS Y1 y Y2. Como se puede observar obtenemos la misma fase hexagonal y orientación preferencial (002) como en la serie de películas CdS Y. El incremento en el espesor de la película también se observa en el aumento de la intensidad del pico asociado al plano (002).

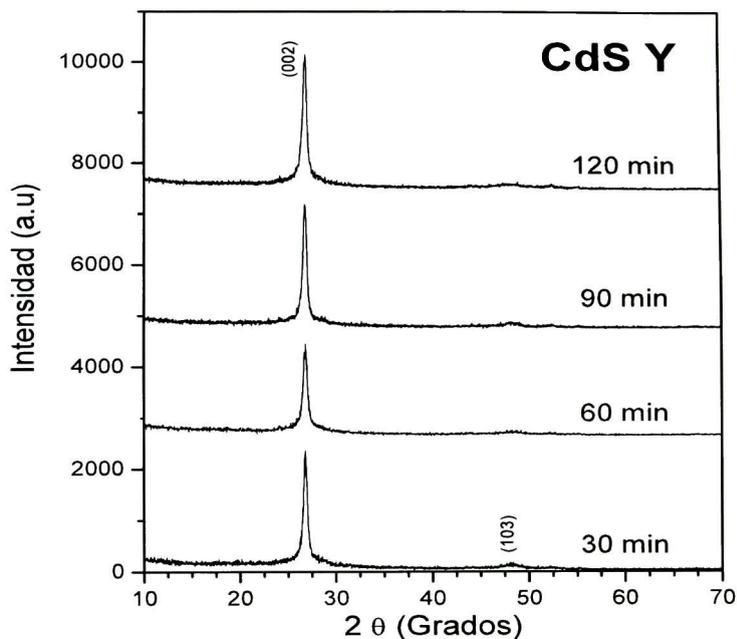


Figura 3.6. Difractogramas de rayos-X de la series CdS Y

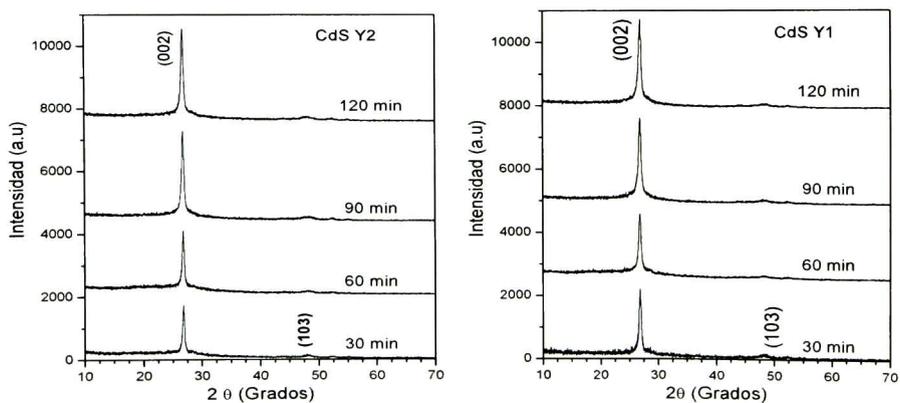


Figura 3.7. Difractogramas de rayos-X de las series CdS Y1 y CdS Y2.

Los datos de XRD fueron utilizados para determinar el tamaño promedio de cristalita del CdS utilizando la fórmula de Debye Scherrer. Para esto, los picos de difracción de los patrones de rayos-X fueron ajustados utilizando el software AAnalyzer en el que se hizo un ajuste con curvas gaussianas para determinar el ancho

medio del pico FWHM. Los valores obtenidos para el tamaño promedio de cristalita se muestran en la Figura 3.8a. En la Figura 3.8b se muestra el valor de la constante de red c de cada una de las películas, esta fueron determinadas utilizando el valor $2\theta = 26.7$ correspondiente al plano (002).

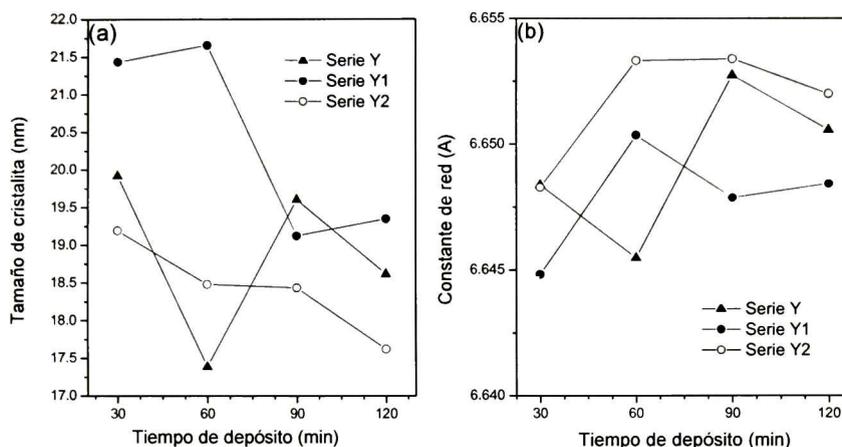


Figura 3.8. Curvas asociadas al tamaño de cristalita (a) y constante de red c (b) respecto al tiempo de depósito para las series CdS Y, CdS Y1 y CdS Y2.

La Tabla 3.2 muestra un resumen del tamaño promedio de cristalita y parámetro de red (C_0) de las tres series de películas CdS Y, CdS Y1 y CdS Y2.

Tabla 3.2. Tamaño promedio de cristalita y parámetro de red C_0 de las series CdS Y, CdS Y1 y CdS Y2.

Series	2 theta	T. Cristalita	C_0
Serie Y	26.814	18.882	6.649
Serie Y1	26.820	18.430	6.647
Serie Y2	26.804	20.389	6.651

En la Tabla 3.2 se observa como varia el tamaño promedio de cristalita entre una serie y otra. La diferencia entre el tamaño de cristalita se le puede asociar a la diferentes velocidades de nucleación entre las tres series [117].

Los espesores para cada una de las series de películas se calculó utilizando un microscopio óptico ContourGT InMotion 3D. La Figura 3.9 muestra la dependencia del espesor en función del tiempo de depósito para las tres series. Estos resultados muestran que la cinética de crecimiento para la serie CdS Y es diferente a la cinética de crecimiento de la serie CdS Y1 y CdS Y2, esto se debe a la incorporación de acetato de celulosa en la reacción de CdS. Al incorporar CA en la reacción de CdS existe una "competencia" entre el sustrato y el CA por la adsorción de iones Cd^{2+} y S^{2-} , a esto se le atribuye que las películas de las series CdS Y2 y CdS Y1 tienen espesores más pequeños. Para la serie CdS Y1 en la que se agregó CA al 28% de humedad en la mezcla de CdS muestra películas con espesores mayores a los de la serie CdS Y2 con CA al 20% de humedad, esto se debe al porcentaje de humedad contenida en las fibras, es decir, si la fibra tiene un alto porcentaje de humedad implica que el diámetro de la fibra sea mayor. De modo que al tener fibras más delgadas en la mezcla de CdS existe más área de depósito para los iones Cd^{2+} y S^{2-} , lo que hace que se reduzca la razón de depósito en las películas.

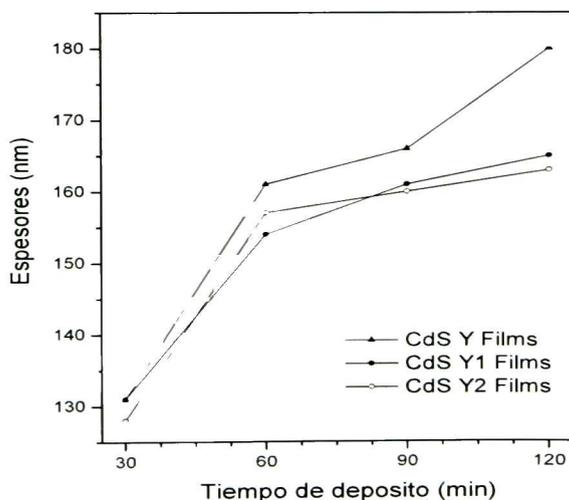


Figura 3.9. Espesor de las películas de CdS en función del tiempo de depósito de las series CdS Y, CdS Y1 y CdS Y2.

Los valores de energía de band gap, E_g , para cada una de las películas fueron determinadas a partir del ajuste del modelo teórico de transiciones directas permitidas entre bandas de energías parabólicas. Los espectros de transmisión se convirtieron a espectros de absorción óptica para obtener la dependencia de $(\alpha^*E)^2$ vs E , donde E es la energía de radiación incidente, α es el coeficiente de absorción óptica relacionada con la densidad óptica (OD), por $\alpha=(OD/d)$, siendo d el espesor de la película [118]. En Figura 3.10 se muestran los ajustes al modelo en la región del borde de absorción y la dependencia de $(\alpha^*E)^2$ vs. E de las películas depositadas a 60 minutos de las series CdS Y, Y1 y Y2 donde las líneas solidas representan los datos experimentales y las líneas punteadas el ajuste al modelo. La intersección del modelo con el eje E proporciona el valor de E_g para cada una de las series de películas.

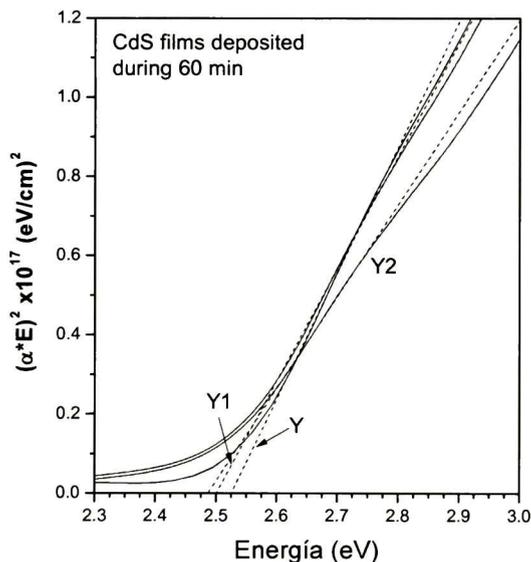


Figura 3.10. Dependencias $(\alpha^*E)^2$ vs E en la región del borde de absorción para la películas de CdS con y sin acetato de celulosa depositadas por 60 minutos.

La Tabla 3.3 muestra los valores de E_g de cada una de las series de películas de CdS con y sin acetato de celulosa.

Tabla 3.3. Valores de E_g para las serie CdSY, CdSY1 y CdS Y2.

Tiempo (min)	Y1CA28 CdS	Y2CA20%CdS	CdS Y
	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)
30	2.43	2.43	2.43
60	2.5	2.48	2.5
90	2.52	2.46	2.47
120	2.51	2.48	2.51

La Figura 3.11 muestra las imágenes SEM en las que se observa la morfología de las películas depositadas por 60 minutos de las series CdS Y, Y1 y Y2. Las imágenes muestran que el crecimiento de las películas es uniforme con agregados en la superficie. La formación de agregados en la superficie de las películas de CdS es típica de la técnica CBD [119].

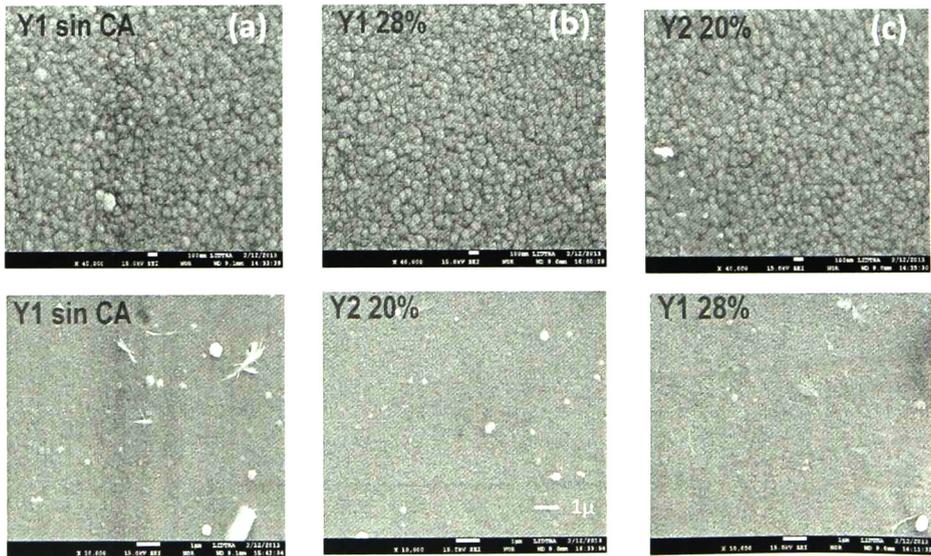


Figura 3.11. Micrografías SEM de las películas de CdS depositadas a 60 minutos a) CdS Y 60 min, b) CdS Y1 60 min y c) CdS Y2 60 min.

Sin embargo en las figuras Figura 3.11(b) y Figura 3.11(c) se observa como disminuye la cantidad y tamaño de agregados en la

superficie esto se atribuye a la incorporación de CA en la mezcla de CdS. Al igual que el almidón el CA en la mezcla de CdS actúa como agente de pasivación reduciendo el tamaño y la cantidad de agregados en la superficie ya que controla el tamaño, forma y distribución de las nanopartículas de CdS [120].

3.4 *Formulación Y. Fibras de acetato de celulosa (AC) recubiertas de nanopartículas de CdS.*

En la Figura 3.12 se muestra los patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas de sulfuro de cadmio, acetato de celulosa y de las fibras de CA al 20% y 28% de humedad recubiertas con nanopartículas de sulfuro de cadmio. En el difractograma de CA se observan dos picos anchos en 2θ alrededor de 9° y 17° estos son característicos del CA. En el patrón de difracción de las nanopartículas de CdS se observan los picos asociados a la fase hexagonal y cubica del CdS, estas fases también se observan en los difractogramas correspondientes a las fibras de CA recubiertas de NPs de CdS, lo cual nos permite asegurar que hay una incorporación de las nanopartículas de CdS en la fibras de CA, además también se observa un ancho pico correspondiente a la fibra de CA. El pico a 29.5° que se observa en CdS Y1CA y Y2 CA corresponde al óxido $Cd_5S_3O_6$, la formación de este óxido es debido al tratamiento térmico (secado) que se le da las fibras de CA recubiertas de CdS [121].

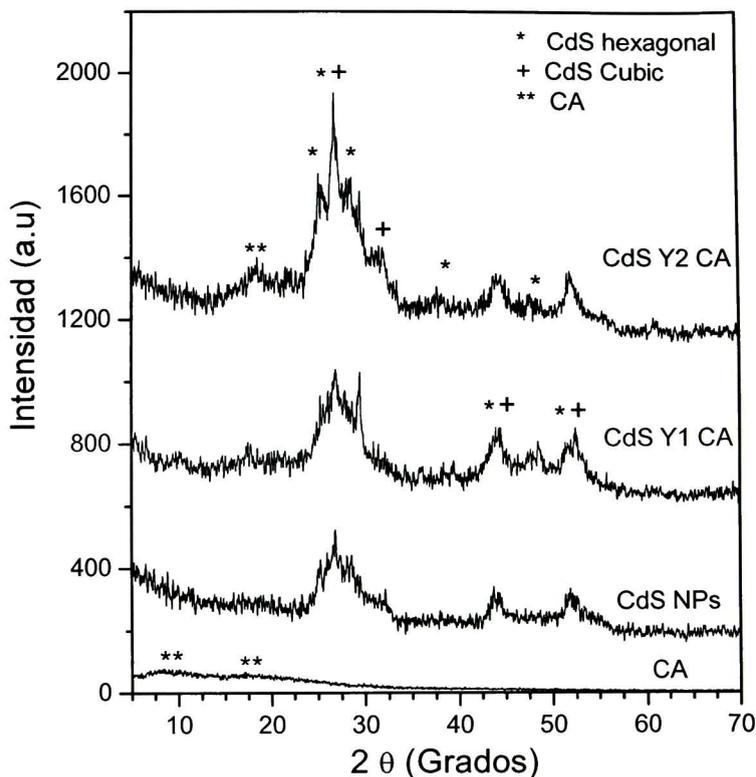


Figura 3.12. Difractograma de Rayos-X de las fibras de AC recubiertas de CdS, nanopartículas de CdS y acetato de celulosa (AC)

La Figura 3.13 muestra los espectros FTIR de la fibra de CA sin recubrir y de la fibra de CA recubierta de nanopartículas de CdS (CA/CdS). El espectro de CA muestra los picos característicos del CA, en los que están presentes las bandas características de los polisacáridos: una banda ancha de estiramiento de los grupos hidroxilos entre $3050 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, vibraciones de estiramiento C-H de los grupos metilo entre $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, torcimiento simétrico y antisimétrico del grupos metilo a 1370 cm^{-1} - 1435 cm^{-1} , respectivamente, la banda carbonilo a 1750 cm^{-1} , carboxilato a 1235 cm^{-1} , unión glicosídica C-O-C a 1160 cm^{-1} y el anillo piranosa C-O-C a 1045 cm^{-1} [122]. El espectro de CA/CdS muestra un notable ensanchamiento y corrimiento de los grupos hidroxilo hacia longitudes de onda mayor, esto indica una fuerte interacción entre

estos grupos y las nanopartículas de CdS a través de los enlaces hidrógeno [123]. El CA tiene una gran banda a 1750 cm^{-1} asociada al grupo carbonilo que disminuye considerablemente al incorporar las nanopartículas de CdS en la fibra. Esto confirma que los grupos acetilos del acetato de celulosa están siendo sustituidos por nanopartículas de CdS, es decir, existe una fuerte interacción entre la cadena de celulosa y las nanopartículas de CdS.

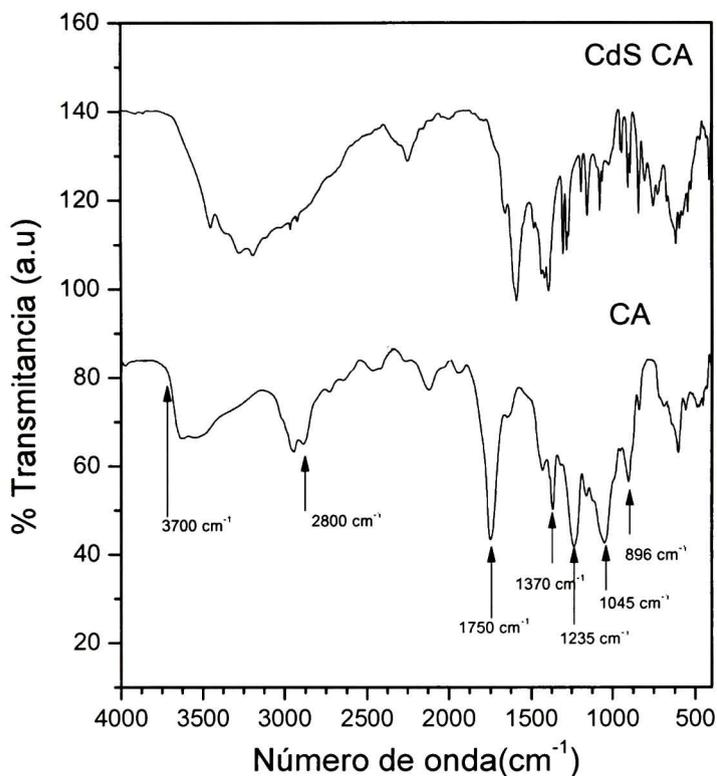


Figura 3.13. Espectros FT-IR de fibras de AC y fibras de AC recubiertas de CdS

La Figura 3.14 muestra las imágenes SEM de las fibras de CA recubiertas de nanopartículas de CdS. Estas imágenes muestran claramente la adherencia de las nanopartículas de CdS en la superficie de las fibras logrando un recubrimiento uniforme. También se observa el efecto del diámetro de las fibras, ya que al igual que en las películas, las fibras con el 28% de humedad muestran una

mayor cantidad de agregados en la superficie reduciéndose este en las fibras con el 20% de humedad. Esto se debe a que en la mezcla de CA/CdS Y2 se tiene una mayor cantidad de fibras debido a su diámetro lo que permite tener un área mayor en las que los iones Cd^{2+} y S^{2-} puedan depositarse reduciendo la razón de depósito tanto en las fibras como en las películas.

La Figura 3.15 muestra un mapeo de las fibras de AC recubiertas con nanopartículas de CdS, los incisos b, c y d muestran los compuestos de carbono, azufre y cadmio presentes en la fibra de AC recubierta de Nps. de CdS, este mapeo confirma la incorporación de Nps. de CdS en la fibra de AC.

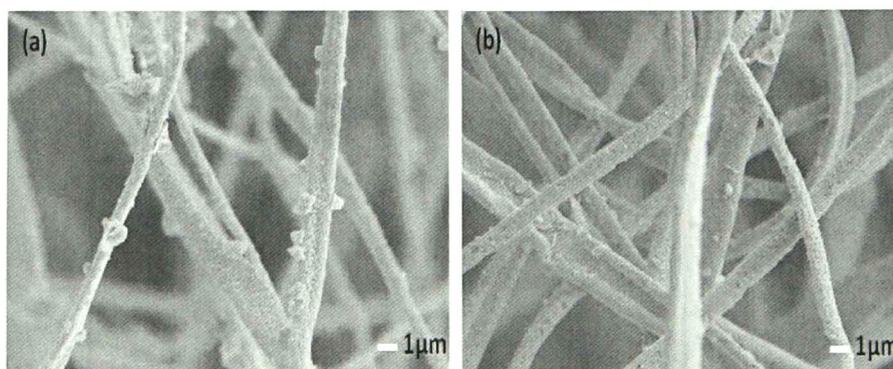


Figura 3.14. Fibras de AC recubiertas de nanopartículas de CdS. a) Fibra de AC al 28% de humedad b) Fibra de AC al 20% de humedad.

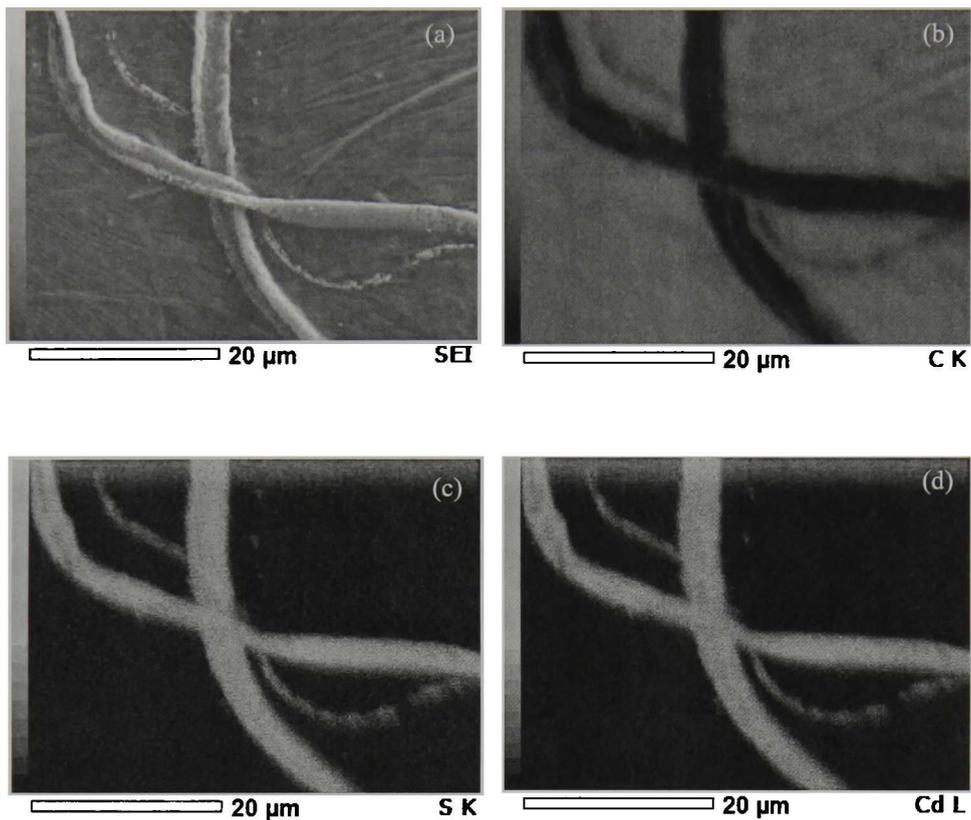


Figura 3.15. Fibras de acetato de celulosa recubiertas de nanopartículas de CdS, mapeo de composición para carbono (C), azufre (S) y cadmio (Cd). a) micrografía fibra de AC recubierta de Nps. de CdS, b) composición-mapeo de carbono (rojo), c) composición-mapeo de azufre (amarillo) y d) composición-mapeo de cadmio (verde).

Capítulo 4

4 Celdas solares Híbridas

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis consiste en fabricar celdas solares híbridas en las que se emplee un material inorgánico tipo-n (CdS) y orgánico tipo-p (P3HT). En este capítulo se mostrarán y discutirán los resultados de las diferentes configuraciones de celdas solares híbridas realizadas.

4.1 Celdas solares híbridas bicapa ITO/CdS/P3HT/contactos.

Para la configuración de celdas solares híbridas bicapa se depositó el sulfuro de cadmio (CdS) como capa ventana y el P3HT poli(3-hexiltiofeno) como capa absorbente. Se realizaron dos configuraciones de celdas solares híbridas bicapa, para la primera configuración se tiene ITO/CdS/P3HT/contactos (Celda1) y la segunda consiste en dar un tratamiento térmico a 500°C/10 min a la película de CdS y así obtener la configuración ITO/CdS(500°C)/P3HT/contactos (Celda 2).

Preparación de películas de CdS sobre ITO/vidrio.- Las películas de CdS fueron depositadas en sustratos de ITO/vidrio como sustrato conductor transparente utilizando el método de baño químico (CBD). La mezcla de CdS consiste en 15 mL de 0.05 M CdCl₂, 15 mL de 0.5M C₆H₅O₇Na₃, 5 ml de 0.5M KOH, 5 mL de buffer pH10, 7.5 mL de 0.5M CS(NH₂)₂ y 52.5 mL de agua desionizada. Los sustratos de ITO/vidrio fueron sumergidos en esta mezcla a 70°C por 60 minutos posteriormente fueron lavados con agua desionizada y secados con gas nitrógeno. Se obtuvieron películas de CdS con un espesor promedio de 72.2 nm. Para la configuración celda 2 se realizó un tratamiento térmico a 500° por 10 minutos.

Preparación de películas de P3HT en CdS.- las películas de P3HT (poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)) fueron depositadas sobre la película de CdS. Se preparó una mezcla de 20mg de P3HT (Aldrich, 90% regioregular) en 1 mL de cloroformo. La mezcla se dejó en agitación magnética por 3 horas a 40°C en una plancha caliente. Las películas fueron depositadas por medio de la técnica de drop casting (goteo) estas se mantuvieron a una temperatura de 25°C por 30 minutos en una plancha caliente y posteriormente se dio un tratamiento térmico en un horno a 60°C por 2 horas. Finalmente se obtuvo la configuración ITO/CdS/P3HT e ITO/CdS(500°C)/P3HT con 5.24 μm de P3HT y 72.2 nm de CdS para ambas configuraciones.

Después de obtener las configuraciones ITO/CdS/P3HT e ITO/CdS (500°C)/P3HT se depositaron los contactos metálicos utilizando pintura de carbono y de grafito en las que se usaron dos configuraciones: plata (Ag) y Carbono-Plata (Ag-C). Se realizó un tratamiento térmico a 60°C/6h y 80°C/2h para el contacto de carbono y plata respectivamente. Para mejorar la conductividad del ITO se depositaron contactos de plata sobre la superficie del ITO. Finalmente se obtuvieron las siguientes configuraciones de celdas (ver Tabla 4.1):

Tabla 4.1. Configuración de celdas solares híbridas bicapa.

Celdas	Contactos
Celda 1 ITO/CdS/P3HT/contactos	Ag-ITO
	AgC-ITO
	Ag-AgITO
	AgC-AgITO
Celda 2 ITO/CdS(500°C)/P3HT/contactos	Ag-ITO
	AgC-ITO
	Ag-AgITO
	AgC-AgITO

La Figura 4.1 muestra las configuraciones de celdas bicapa junto con las distintas configuraciones de contactos.

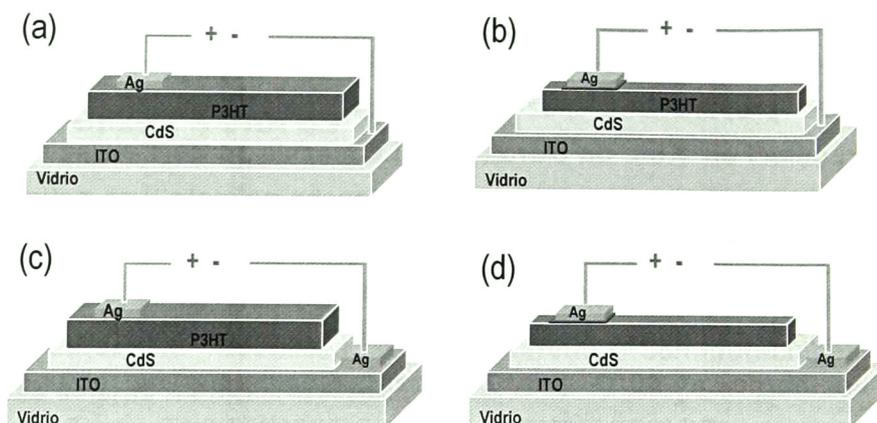


Figura 4.1. Configuraciones bicapa de celdas solares híbridas a) ITO/CdS/P3HT/Ag-ITO, b) ITO/CdS/P3HT/AgC-ITO, c) ITO/CdS/P3HT/Ag-AgITO y d) ITO/CdS/P3HT/AgC-AgITO.

4.1.1 Curvas I-V celda solar híbrida bicapa

Las mediciones eléctricas de corriente (I) contra voltaje (V) fueron realizadas a temperatura ambiente, en la Figura 4.2 se muestran las curvas J-V de la celda 1. Las líneas punteadas muestran las curvas medidas en obscuro y las sólidas obtenidas bajo iluminación utilizando una fuente de luz blanca LEDs de 33.9 mW/cm^2 . Las curvas de J-V medidas en obscuro muestran el comportamiento exponencial típico de un diodo rectificador, lo que evidencia la formación de la unión p-n en la interface de las capas de CdS y P3HT.

La Tabla 4.2 muestra los parámetros principales de salida de la celda 1 (ITO/CdS/P3HT/contactos), en ella se puede observar que la mejor fotorespuesta (rectificación) se da en las que se utilizan los contactos de plata-carbono (AgC) y como cátodo el óxido semiconductor transparente (ITO). La función del contacto de carbono ó grafito consiste en actuar como barrera y no permitir la difusión de los átomos de plata al material absorbente (P3HT), además de mejorar el contacto óhmico entre el P3HT y la Ag [124].

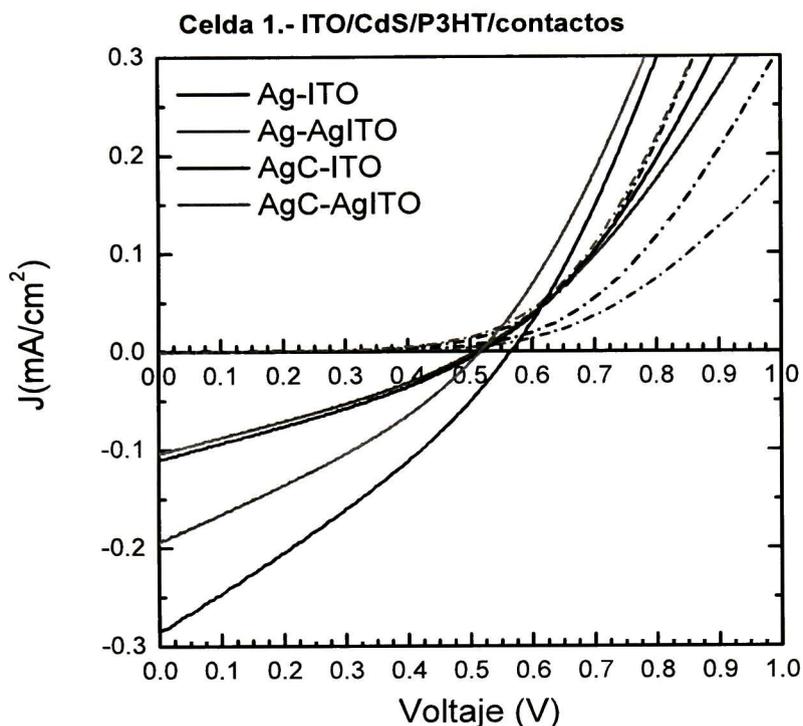


Figura 4.2. Curvas J-V de las celda1 híbrida bicapa. Las líneas punteadas muestran las curvas obtenidas en oscuro y las sólidas las obtenidas con luz.

La Tabla 4.2 muestra un resumen de los parámetros de salida de las celda1. Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), potencia máxima (P_{max}), factor de llenado (FF) y eficiencia (η).

Tabla 4.2. Parámetros de salida de la celda 1. Potencia de la radiación incidente: 33.9 mW/cm^2 .

Celda 1: ITO/CdS/P3HT/contactos					
Contacto	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	P_{max} (mW)	FF	% η
AgC-ITO	0.57	0.28	0.05	0.30	0.14
Ag-ITO	0.52	0.11	0.02	0.30	0.05
Ag-AgITO	0.51	0.10	0.02	0.31	0.05
AgC-AgITO	0.52	0.20	0.03	0.31	0.09

Las configuraciones Ag-ITO y Ag-AgITO no resultan ser las mejores ya que el valor de eficiencia es muy bajo comparado con las obtenidas usando la configuración AgC-ITO y AgC-AgITO.

La Figura 4.3 muestra las curvas de salida J-V de la celda 2. Al igual que en la celda 1, las mediciones fueron a temperatura ambiente utilizando una fuente de luz LED de 33.9 mW/cm^2 . Las líneas punteadas son las curvas obtenidas midiendo en obscuro y las sólidas son las obtenidas al incidir luz en la celda.

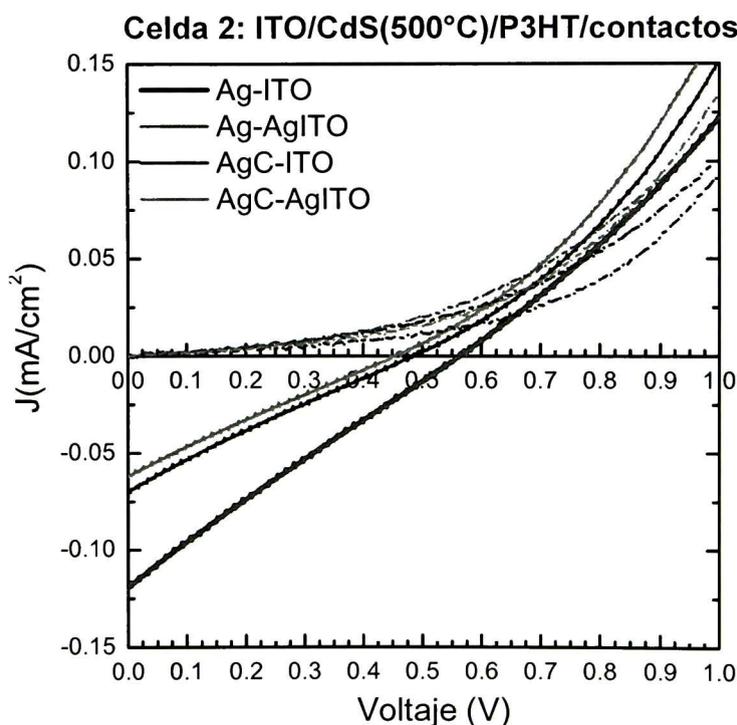


Figura 4.3. Curvas de salida J-V de la celda 2. Capa ventana (CdS) con tratamiento térmico a $500^\circ\text{C}/10 \text{ min}$ en mufla.

Como se puede observar en la Figura 4.3 la configuración de contactos Ag-AgITO y Ag-ITO tienen la misma fotorespuesta. Por otro lado, se observa que para la celda 1 la configuración de contactos AgC-ITO y AgC-AgITO mostraron una mejor respuesta, caso contrario al que se muestra en la celda 2.

La Tabla 4.3 muestra un resumen de los parámetros de la celda 2. En ella se muestra que las eficiencias más altas son alcanzadas utilizando la configuración de contactos Ag-AgITO y Ag-ITO, caso contrario a la celda 1. También se observa que el valor de la eficiencia disminuye drásticamente en comparación con la celda 1, esta disminución de eficiencia se le puede atribuir al tratamiento térmico realizado, ya que se pudo obtener la formación de óxidos en la superficie de la película de CdS al momento de someterla a un tratamiento térmico de 500°C/10 min.

Tabla 4.3. Parámetros de salida de la celda 2. Potencia de radiación incidente es de 33.9 mW/cm².

Celda 2: ITO/CdS(500°C)/P3HT/contactos					
	Voc (V)	Jsc (mA/cm²)	Pmax (mW)	FF	% η
Ag-ITO	0.56	0.12	0.02	0.24	0.05
Ag-AgITO	0.54	0.12	0.02	0.24	0.05
AgC-ITO	0.49	0.07	0.01	0.24	0.02
AgC-AgITO	0.46	0.06	0.01	0.24	0.02

En ambas celdas se observa que el método de goteo ó drop casting empleado para el depósito del polímero funciona adecuadamente. Para el buen funcionamiento de las celdas solares bicapa híbridas es importante tener una interfaz en las que se genere la mayor cantidad de par electrón- huecos y que se disocien en el menor tiempo posible, logrando esta buena interfaz el siguiente paso lograr un buen contacto óhmico entre el material orgánico y el metal. Entonces como ya se sabe, en una celda solar, las cargas se deben mover en direcciones perpendiculares a los electrodos para la colección de e⁻ y h⁺. El movimiento de cargas en un polímero suele ser más rápido dentro de la cadena polimérica que el movimiento de una cadena a otra, entonces, es conveniente que dichas cadenas estén orientadas perpendicularmente a los electrodos. El método de goteo o drop casting tiene la ventaja de que permite un alto grado de ordenamiento interno de las cadenas, mismas que son orientadas

perpendicularmente a los electrodos además de una buena interconectividad de la red polimérica. Esta técnica también permite que el solvente se evapore lentamente, de modo que las cadenas se acomodan lentamente, generando estructuras ordenadas.

4.2 Celdas solares híbridas bicapa ITO/NpsCdSP3HT/Ag y ITO/CdS/NpsCdSP3HT/contactos.

En el capítulo 2 se habló de las nanopartículas de CdS obtenidas a partir del precipitado de la mezcla de CdS. La finalidad de estudiar las nanopartículas de CdS obtenidas a partir del precipitado es emplearlas en celdas solares híbridas tipo unión donante-aceptor. Al crear la unión donante-aceptor basado en la dispersión de las nanopartículas de CdS en una matriz de donantes (P3HT) es generar un mayor transporte de carga a través de ellas.

4.3 Curvas J-V celda solar híbrida donante-aceptor.

La celda 3 consiste en depositar la mezcla de P3HT con nanopartículas de CdS en el conductor transparente (ITO) para formar una celda de heterojuntura distribuida (bulk heterojunction, BHJ). Para la obtención de Nanopartículas de CdS se decantó la mezcla de CdS utilizada para el depósito de películas, esto para obtener el precipitado de la mezcla. Este precipitado se enjuagó dos veces con acetona y se dejó secando por 24 horas a 40°C en un horno convencional. El resultado del secado del precipitado fue un polvo amarillo que está conformado de nanopartículas de CdS con un tamaño promedio de 619 nanómetros.

Preparación de películas de P3HT con nanopartículas de CdS.- Se suspendieron 0.08g de nanopartículas de CdS en 2 mL de cloroformo, la solución se dejó en agitación magnética por 20

minutos y posteriormente 25 minutos en baño ultrasónico. Para la solución de P3HT se preparó una mezcla de 20mg de P3HT en 1 mL de cloroformo, la solución se dejó en agitación magnética por 3 horas a 40°C en una plancha caliente. Finalmente se realizó una mezcla de la mezcla de P3HT con la mezcla de nanopartículas de CdS, esta mezcla se dejó en agitación magnética por 20 min a 40°C. Las películas de P3HT con Nps de CdS se depositaron por medio de la técnica de drop casting.

Se obtuvo un espesor de P3HT-NPs CdS de 4.86 μm . Con esta películas se obtuvo la configuración ITO/P3HT-NPsCdS (Celda 3).

Para la elaboración de celdas bicapa donante- aceptor (Celda 4 y 5) se depositó una película de CdS sobre ITO usando el método de CBD. Para la celda 4 se dio un tratamiento térmico a 500°C/10 min a la película de CdS.

Para la preparación de películas de CdS sobre ITO/vidrio se utilizó una mezcla acuosa a 100 mL de CdS que consiste en 15 mL de 0.05 M CdCl₂, 15 mL de 0.5M C₆H₅O₇Na₃, 5 ml de 0.5M KOH, 5 mL de buffer pH10, 7.5 mL de 0.5M CS(NH₂)₂ y 52.5 mL de agua desionizada. Los substratos de ITO/vidrio fueron sumergidos en esta mezcla a 70°C por 60 minutos posteriormente fueron lavados con agua desionizadas y secados con gas nitrógeno. Se obtuvieron películas de CdS con un espesor de 72.2 nm. Se utilizó el método de drop casting para el depósito de las películas de P3HT con nanopartículas de CdS, la mezcla para estas películas fue la misma que se utilizó para la celda 3.

Después de obtener las configuraciones ITO/P3HT-NpsCdS, ITO/CdS/NPs-CdS y ITO/CdS(500°C)/NPs-CdS se depositaron los contactos metálicos utilizando pintura de carbono y de grafito en las que se usaron dos configuraciones: plata (Ag) y Carbono-Plata (Ag-

C). Se realizó un tratamiento térmico a 60°C/6h y 80°C/2h para el contacto de carbono y plata respectivamente.

La Tabla 4.4 muestra las distintas configuraciones de contactos utilizados para las celdas 3,4 y 5.

Tabla 4.4. Configuración de contactos para las celdas 3,4 y 5.

Celdas	Contactos
Celda 3 ITO/ P3HT-NpsCdS/Ag	Ag
Celda 4 ITO/CdS/P3HT-NpsCdS/contactos	Ag-ITO AgC-ITO
Celda 5 ITO/CdS(500°C)/ P3HT- NpsCdS/contactos	Ag-ITO AgC-ITO Ag-AgITO AgC-AgITO

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de salida J-V de la celda ITO/ P3HT-NpsCdS/Ag (celda 3). La Figura 4.4 a muestra la respuesta del diodo (líneas punteadas) y la fotorespuesta de la celda solar híbrida 3 (línea sólida). La fotorespuesta de la celda 3 muestra que existe la conducción de carga entre las nanopartículas dispersas en la matriz polimérica, es decir, muestra la respuesta de la creación del par electrón-hueco (excitón) entre el polímero semiconductor (P3HT) y las nanopartículas semiconductoras (CdS), mismos que son disociados por medio de la transferencia de uno de los portadores de carga a través de dicha interfaz, afín de participar en la conducción de carga.

Tabla 4.5. Parámetros de salida de la celda 3. Potencia de radiación incidente de 33.9 mW/cm².

Celda 3: ITO/NpsCdS-P3HT/Ag					
Contacto	Voc (V)	Jsc (mA/cm2)	Pmax (mW)	FF	% η
Ag-ITO	0.29	0.01	4.23E-04	0.23	1.25E-03

La Tabla 4.5 muestra los parámetros de salida de la celda 3 en la que se observa que tenemos una eficiencia de celda solar muy baja. La idea de incorporar nanopartículas en la matriz de donantes (P3HT) es aumentar la eficiencia de la celda solar híbrida, sin embargo, en nuestro caso la baja eficiencia puede estar asociado al tamaño de las nanopartículas y a la dispersión de las mismas en la matriz de donantes. Normalmente, para conseguir rendimientos de separación de carga altos y transporte de carga eficiente, las nanopartículas, deben primero estar sometidos a un intercambio de ligandos, donde las nanopartículas se intercambien con ligandos de cadena corta [125][126].

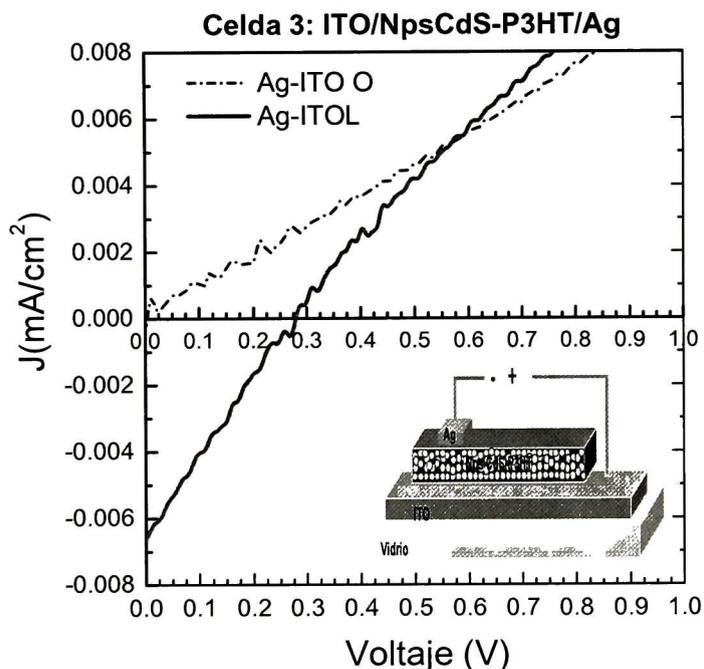


Figura 4.4. Curvas de salida J-V de la celda 3 (ITO/ P3HT-NpsCdS/Ag).

Las Figura 4.5 y Figura 4.6 muestran las curvas de salida J-V de las celdas 4 y 5, las líneas punteadas muestran la respuesta de la celda solar híbrida medida en obscuro y las líneas sólidas las obtenidas al medir con una luz LED de 33.9 MW/cm². La celda 4 muestra un

mejor efecto fotovoltaico en comparación con la celda 5. En la celda 4 y 5 se depositó una película de CdS sobre el sustrato de ITO antes de depositar la mezcla de P3HT con nanopartículas de CdS, la finalidad de utilizar una película delgada de CdS es que funcione como una capa buffer entre el ánodo (ITO) y la matriz donante-aceptor (NpsCdS-P3HT) y que ayude a incrementar la eficiencia de la extracción de corriente (en celdas solares híbridas es común utilizar como capa buffer al (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato), (PEDOT:PSS)[127]) para mejorar la eficiencia de la celda.

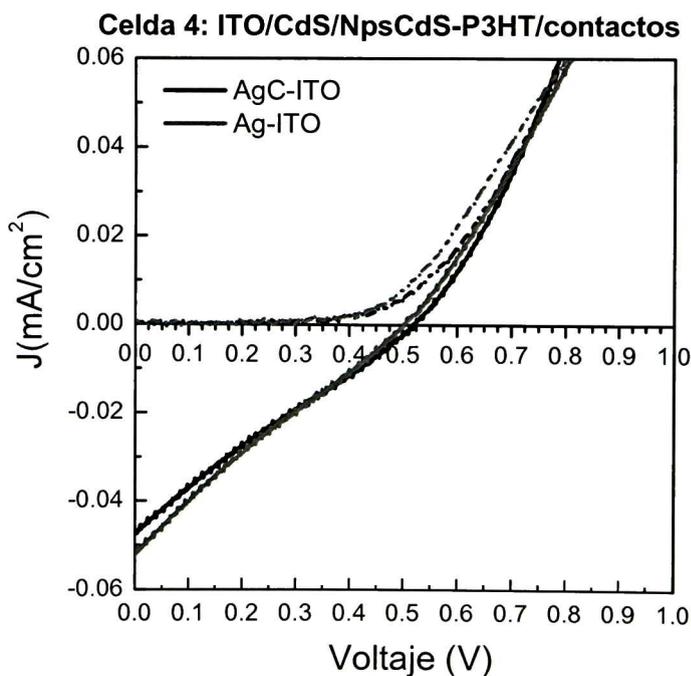


Figura 4.5. Curvas de salida J-V de la celda 4 (ITO/CdS/NpsCdS-P3HT/contactos)

La Tabla 4.6 muestra una eficiencia del 0.02 %, este valor es mayor a la obtenida en la celda 3 lo cual indica que la capa Buffer (película delgada) de CdS ayuda a mejorar la eficiencia de la celda.

Tabla 4.6. Parámetros de salida de la celda 4. Potencia de radiación incidente de $33.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Celda 4: ITO/CdS/NpsCdS-P3HT/contactos					
Contacto	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Pmax (mW)	FF	% η
Ag-ITO	0.50	0.05	0.01	0.23	0.02
AgC-ITO	0.52	0.05	0.01	0.24	0.02

La Figura 4.6 muestra la celda obtenida con la configuración ITO/CdS(500°C)/NpsCdS-P3HT/contactos (Celda 5). En esta celda al igual que en la celda 2 se dio un tratamiento térmico a 500°C por 10 min a la película de CdS depositada sobre el substrato de ITO. A diferencia de la celda 1 y 2 con respecto a la celda 5, esta última no presenta un cambio significativo en la señal de efecto fotovoltaico al momento de realizar las mediciones en las distintas configuraciones de contactos.

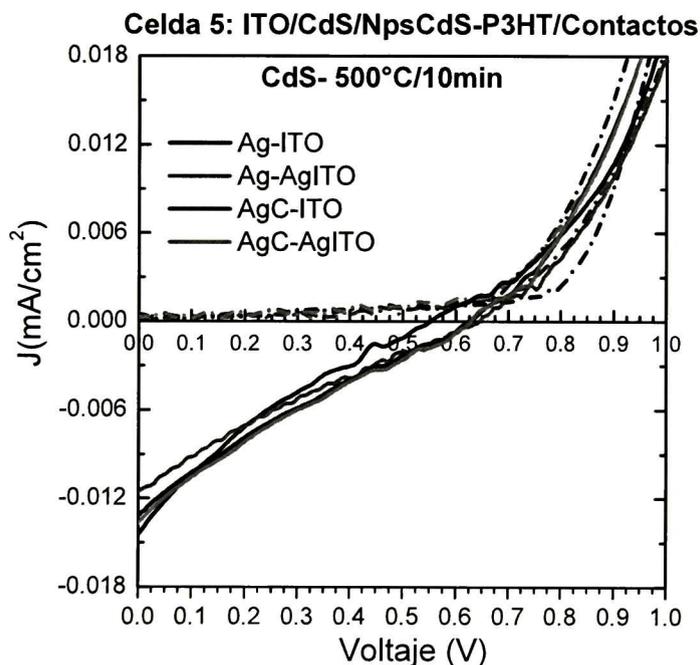


Figura 4.6. Curvas de salida J-V de la celda 5 (ITO/CdS(500°C)/NpsCdS-P3HT/contactos).

La Tabla 4.7 muestra los parámetros de salida de las celda 5, en ella se observa que tenemos valores máximos de eficiencia del

0.006 % siendo valores muy pequeños comparados con los de la celda 4 ($\eta=0.02$ %).

Tabla 4.7. Parámetros de salida celda 5. Potencia de radiación incidente de 33.9 mW/cm².

Celda 5: ITO/CdS(500°C)/NpsCdS-P3HT/contactos					
Contacto	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Pmax (mW)	FF	% η
Ag-ITO	0.658	0.014	0.002	0.188	0.005
Ag-Ag	0.560	0.012	0.001	0.222	0.004
AgC-ITO	0.644	0.013	0.002	0.250	0.006
AgC-Ag	0.636	0.015	0.002	0.224	0.006

Al igual que en la celda 2 el tratamiento térmico de la película de CdS no ayuda a mejorar la eficiencia de la celda, esto se le puede atribuir a la formación de óxidos en la superficie de la película [121] al momento de realizar el tratamiento térmico ya que se realizó en atmosfera de ambiente. En las celdas 3,4 y 5 la eficiencia fue menor comparada con las eficiencias de las celdas 1 y 2 esto muestra que la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica (P3HT) no ayuda a mejorar la eficiencia de la celda, esto puede deberse al tamaño de partícula de CdS y a la dispersión de las mismas. Por otro lado la celda 1 muestra la eficiencia más alta ($\eta=0.14$, contacto AgC-ITO) este resultado es alentador ya que estamos obteniendo celdas solares híbridas (elaboradas con técnicas a bajas temperaturas y sin atmosfera controlada) con eficiencias comparables a las reportadas en la literatura [128] [124] [129].

Capítulo 5

5 Transistores de película delgada (TFTs)

En el capítulo 3 se analizaron las películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio utilizando la formulación Y e incorporando fibras de acetato de celulosa (AC) como un agente reductor orgánico. La incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS dio como resultado películas con una morfología, forma y tamaño de nanopartículas de CdS mejor distribuidas comparada con las películas de CdS depositadas sin la incorporación de fibras de AC.

En este capítulo se discutirá el análisis morfológico y estructural de las películas de CdS y PbS depositadas sobre óxido de hafnio (HfO_2) utilizando la técnica de baño químico (CBD), así como también el análisis de los transistores de película delgada (TFTs). Para este análisis se elaboraron dos series de películas, la primera consiste en utilizar la mezcla de CdS y PbS sin la incorporación de AC y la segunda en incorporar AC a las mezcla de CdS y PbS, con estas series de películas se elaboraron transistores de película delgada (TFTs) en los que se utilizó un semiconductor tipo-n (CdS) y tipo-p (PbS).

5.1 Estudio morfológico y estructural de los semiconductores tipo-n (CdS) y tipo-p (PbS) depositados sobre óxido de hafnio (HfO_2).

La industria de dispositivos electrónicos basado en semiconductores a tenido un crecimiento acelerado en los últimos años. Tal evolución ha sido guiada por la necesidad de integrar un mayor número de transistores en un chip. Dentro esta búsqueda se encuentra también el encontrar materiales (semiconductores tipo-p y tipo-n) que sean

más fáciles de procesar y que muestren ventajas en el costos sobre los comercialmente disponibles a base de silicio amorfo (a-Si:H). La fabricación de transistores de película delgada (TFTs) con bajo costo se ha convertido en un objetivo clave, principalmente como resultado de aplicaciones potencialmente habilitados por las nuevas tecnologías (por ejemplo, pantallas flexibles, periódico electrónico, tarjetas inteligentes, etc.).[130]

Los materiales calcogenuros han demostrado ser buenos candidatos para ser semiconductores tipo-p y tipo-n. Dentro de la técnicas de procesamiento para obtener películas delgadas de calcogenuros como el PbS, CdS, Cu₂S y CdSe entre otros se encuentran: erosión catódica (sputtering), electrodeposición, depósito químico en fase de vapor(CVD), crecimiento térmico sol-gel, aspersión pirolítica (spray pyrolysis), depósito por baño químico (CBD), entre otros.

La técnica de CBD nos permite obtener películas delgadas en un área de depósito grande y a bajas temperaturas. Además de obtener películas de buena calidad, es decir, películas que sean uniformes y con buena adherencia al sustrato. Esta ventaja de depósito hace que CBD sea una de las técnicas atractivas para el depósito de películas delgadas, además de utilizar bajas temperaturas para el depósito de películas. La ventaja de realizar procesos a bajas temperaturas permite que esta técnica sea compatible con los procesos de fabricación de dispositivos flexibles en los que se utilizan sustratos poliméricos.

5.1.1 Semiconductor tipo-n (CdS) depositados por CBD con y sin fibras de acetato de celulosa (AC)

El sulfuro de cadmio con un ancho de banda prohibida directa de 2.4 eV (bulto) es uno de los semiconductores más estudiados para aplicaciones en celdas solares (como capa ventana) y transistores de película delgada tipo-n (TFTs).

El depósito de las películas de CdS sobre óxido de hafnio (HfO_2) se hizo utilizando la técnica de baño químico (CBD).

Para la limpieza de los sustratos ($\text{HfO}_2/\text{Si-p}^{++}$) se sumergieron en acetona, alcohol isopropílico y etílico por 10 minutos cada uno y se colocaron en un baño ultrasónico.

Para el depósito de las películas de CdS se utilizó una mezcla acuosa en los que se mezclaron las sales que se muestran en la Tabla 5.1 hasta completar una mezcla de 60 mililitros. La temperatura de depósito por CBD fue de 43°C .

Tabla 5.1. Formulación CdS a 43°C

Formulación CdS 43°C			
Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	mL de solución
Cloruro de cadmio	CdCl_2	0.05	9
Citrato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	0.5	9
Hidróxido de amonio	NH_4OH	0.5	3
Buffer	pH 10		3
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	1	4.5
Agua desionizada	H_2O		34.5
Total			60

Se elaboraron dos series de películas, la primera sin la incorporación de fibras de acetato de celulosa (AC) a la mezcla de CdS y la segunda incorporando AC a la mezcla de CdS. Se sumergieron los sustratos ($\text{HfO}_2/\text{Si-p}^{++}$) en cada una de las mezclas y se retiraron a 20, 33, 60 y 90 minutos para cada una de las series. Para la serie de películas de CdS con AC, se incorporó 25 miligramos de fibra de acetato de celulosa a la mezcla de CdS.

La Figura 5.1 y Figura 5.2 muestra las micrografías SEM de las películas de CdS sin y con fibras de AC incorporado a la mezcla.

También muestra la sección transversal de cada una de las películas.

Las micrografías muestran que el depósito de la película de CdS en la superficie del dieléctrico (HfO_2) tanto para la serie con y sin fibras de AC es uniforme y con una buena adherencia al dieléctrico.

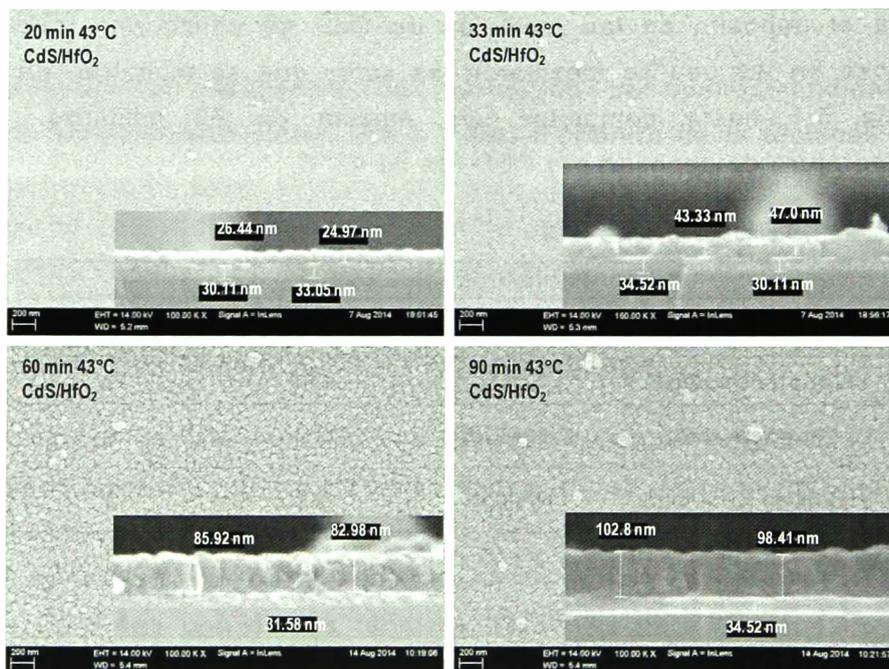


Figura 5.1. Micrografías SEM de la serie de películas de CdS sin la incorporación de acetato de celulosa a la mezcla.

La Figura 5.2 no muestra el efecto de la incorporación de fibras de AC reduciendo el número de aglomerados en la superficie como las que se muestra en la Figura 3.11, sin embargo las micrografías de la sección transversal de las películas de CdS muestran que hay una mejor uniformidad en el espesor en la serie de películas de CdS con fibras de AC.

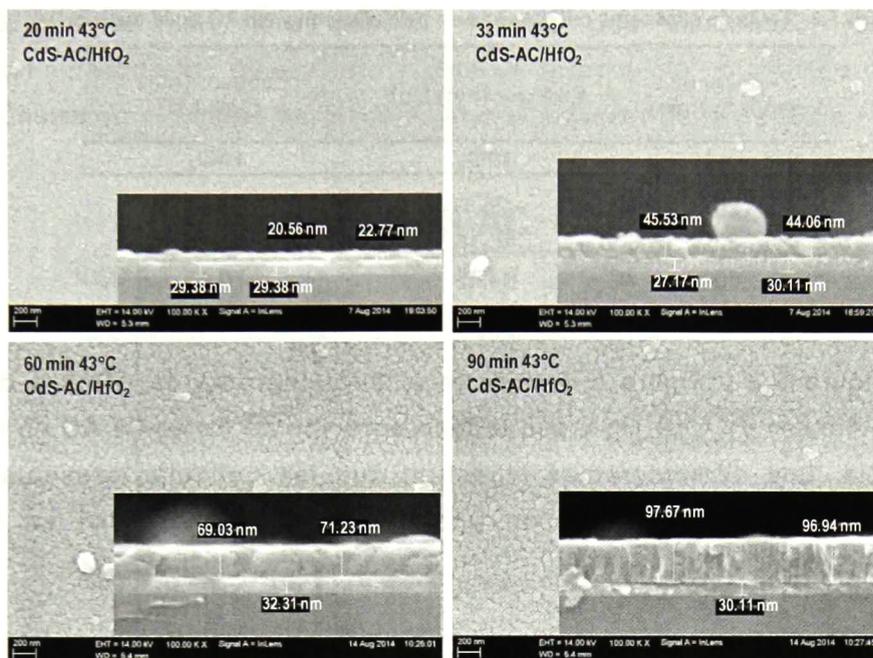


Figura 5.2. Micrografías SEM de la serie de películas de CdS con la incorporación de acetato de celulosa a la mezcla.

La incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS muestra claramente que mejora la uniformidad del espesor de la película, es decir, las fibras de AC ayuda en el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de CdS dando un mejor ordenamiento y crecimiento de las mismas.

La Tabla 5.2 muestra los valores de los espesores obtenidos a partir de las micrografías SEM (sección transversal) de las películas. Las películas de CdS con fibras de AC muestran una ligera disminución en el espesor, esto debido a la incorporación de fibras de AC en la mezcla ya que al incorporar las fibras de AC en la mezcla entran en competencia con el sustrato (HfO₂/Si-p++) por la adsorción de iones cadmio (Cd²⁺) y azufre (S²⁻) y esto hace que disminuya el espesor de la película de CdS.

Tabla 5.2. Tabla de espesores para la serie de películas con y sin AC en la mezcla.

Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)	
	CdS	CdS-AC
	HfO ₂	HfO ₂
20	25.7	21.66
33	45.16	44.79
60	84.45	70.13
90	100.6	97.3

La Figura 5.3 y Figura 5.4 muestra el difractograma de rayos-X de las películas de CdS sin y con la incorporación de fibras de AC en la mezcla. Los difractogramas muestran que las películas presentan una estructura hexagonal con una orientación preferencial en el plano (002).

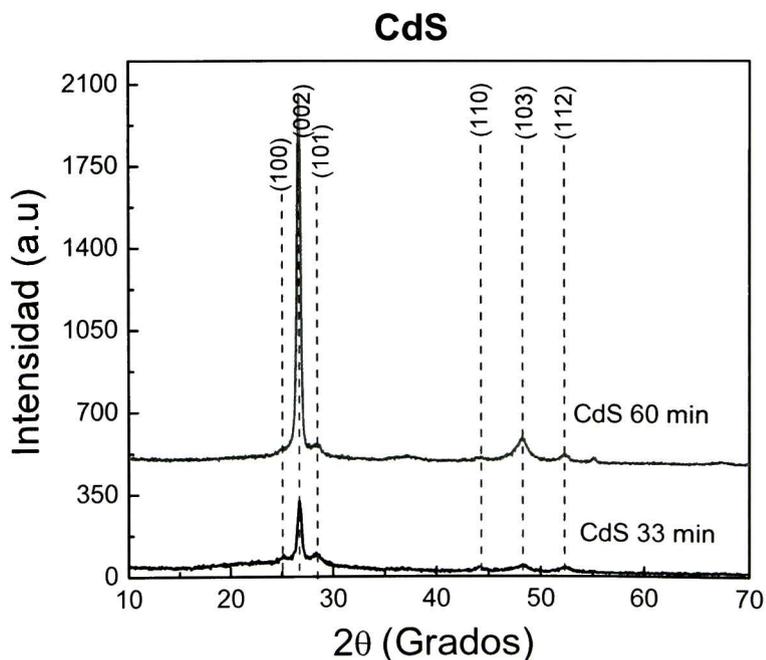


Figura 5.3. Difractograma de Rayos-X para las muestras a 60 y 33 minutos de depósito sin la incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS.

Esta estructura hexagonal es característica de las películas de CdS obtenidas por CBD [113]. El difractograma de la película de CdS a

60 minutos con fibra de AC muestra una disminución en la intensidad de los picos, esto puede un error en la colocación de la muestra en el equipo de rayos-X y no al espesor de la película.

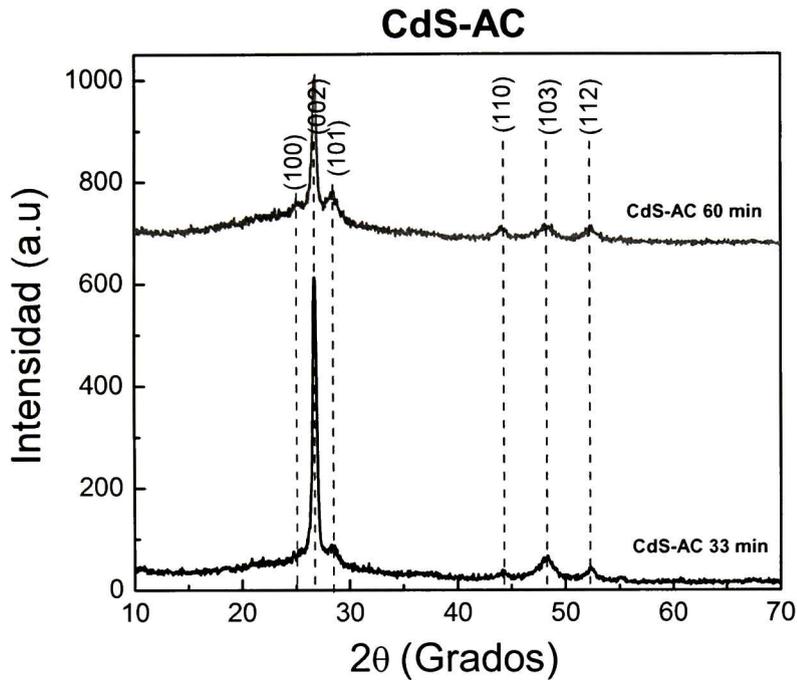


Figura 5.4. Difractograma de Rayos-X para las muestras a 60 y 33 minutos de depósito con la incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS.

La Figura 5.4 muestra que la incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS no modifica la estructura de la película ya que no se observa la incorporación de fibra de AC en la película de CdS.

5.1.2 Semiconductor tipo-p (PbS) depositados por CBD con y sin fibras de acetato de celulosa (AC)

El sulfuro de plomo (PbS) es un importante material semiconductor con un ancho de banda directa (gap) de 0.4 eV a 300°K [131]. Estas propiedades hacen que el PbS sea un candidato adecuado para la aplicación en detectores de infrarrojo, dispositivos fotovoltaicos

(como capa absorbente), transistores de efectos de campo (TFTs), diodos, fotorresistencia, sensor de temperatura y humedad, entre otras aplicaciones [132]. Para el depósito de películas delgadas de PbS se utilizan varios métodos químicos incluyendo el depósito por baño químico (CBD), electrodeposición, sol-gel y spray pyrolysis.

Para el depósito de las películas de PbS sobre óxido de hafnio (HfO_2) En este trabajo de tesis se utilizó la técnica de baño químico (CBD), esto por las ventajas ya mencionadas en los capítulos anteriores.

Para la limpieza de los substratos ($\text{HfO}_2/\text{Si-p}^{++}$) se sumergieron en acetona, alcohol isopropílico y etílico por 10 minutos cada uno y se colocaron en un baño ultrasónico.

Para el depósito de las películas de PbS se utilizó una mezcla acuosa en la que se mezclaron las sales que se muestran en la Tabla 5.3 hasta completar una mezcla total de 70 mililitros. El orden en que se agrega cada una de las sales es el mismo que el que se encuentran en la Tabla 5.3. La temperatura de depósito por CBD fue de 43°C . Es importante mencionar que el depósito de las películas de PbS se realizaron en oscuro para tener un mejor control en el espesor de la película, ya que se ha demostrado que al realizar el depósito bajo iluminación aumenta la tasa de crecimiento de la película, esto se le atribuye a la combinación entre el calentamiento del proceso de CBD y un calentamiento inducido por la absorción de la luz y la formación de portadores de carga en la película de PbS [133].

Se elaboraron dos series de películas, la primera denominada PbS, que consiste en obtener películas de PbS sin la incorporación de fibras de acetato de celulosa y la segunda denominada PbS-AC, consiste en agregar 25 miligramos de fibra de acetato de celulosa a la mezcla de PbS.

Tabla 5.3. Formulación PbS 43°C

Formulación PbS 43°C			
Nombre	Fórmula	Molaridad (M)	mL de solución
Acetato de plomo	Pb(CH ₃ COO) ₂	0.5	2.5
Hidróxido de sodio	NaOH	2	2.5
Trietanolamina	C ₆ H ₁₅ NO ₃	1	1
Tiourea	CS(NH ₂) ₂	1	3
Agua desionizada	H ₂ O		61
Total			70

Para elaborar cada una de las series se colocaron substratos (HfO₂/Si-p++) en cada una de las mezclas y se retiraron a 12, 15, 17, 19 y 21 minutos para el caso de la serie PbS y a 12, 15, 17 y 19 para la serie PbS-AC.

Las Figura 5.5 y Figura 5.6 muestran las micrografías SEM de las películas de PbS de la serie PbS y PbS-AC. En ellas se puede observar que no se presentó un crecimiento homogéneo de las películas a 12, 15 y 17 minutos de depósito sino hasta los 19 minutos. A 19 minutos de depósito para ambas serie se observa el crecimiento de una película uniforme, sin embargo en la película que se obtuvo al incorporar fibras de AC a la mezcla muestra el crecimiento de clusters “hojuelas” en la superficie de la película. El crecimiento de este tipo de clusters en la superficie de las películas de PbS es característico del depósito de PbS por CBD [133].

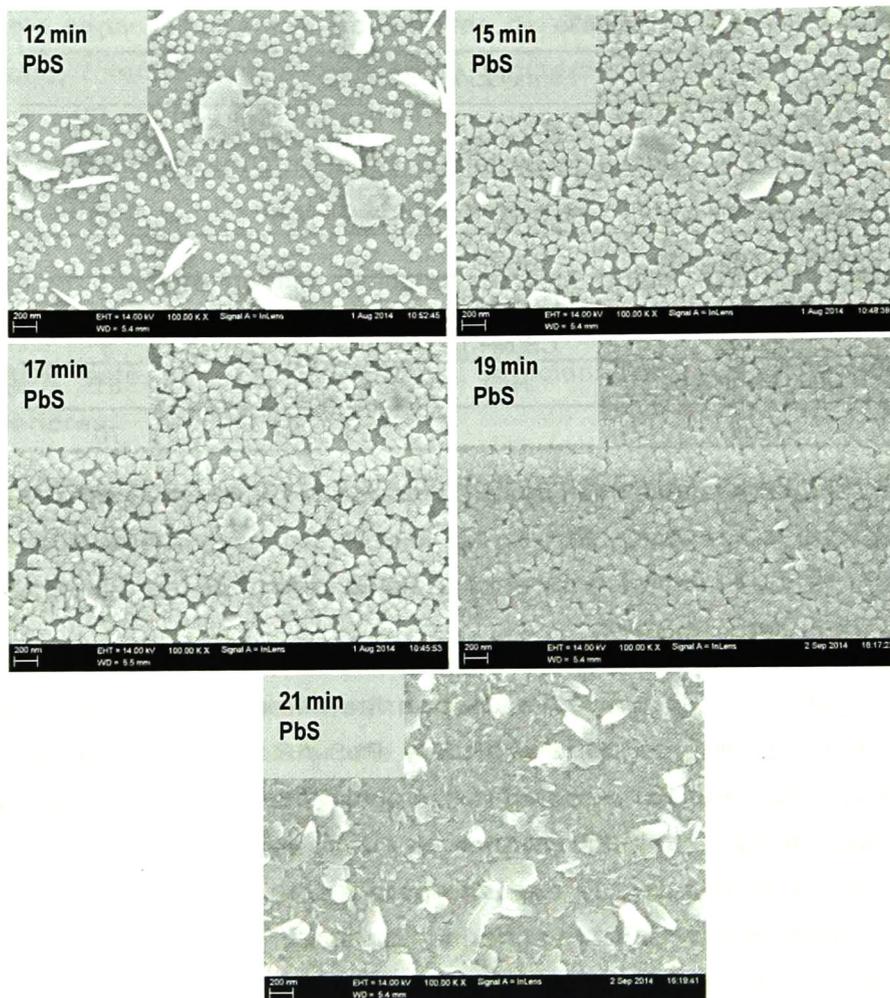


Figura 5.5. Micrografías SEM de la serie PbS. Serie sin la incorporación de fibra de AC en la mezcla.

La incorporación de fibras de AC en la mezcla de PbS no mostró un gran efecto en la morfología de la película, esto puede deberse a que la tasa de crecimiento es muy corto utilizando los tiempos de depósito anteriormente mencionados. Se podría pensar que a mayores tiempos de depósito se observarían efectos claros al incorporar fibras de AC en la mezcla de PbS, tales como los que se muestran en las películas de CdS depositadas sobre óxido de hafnio.

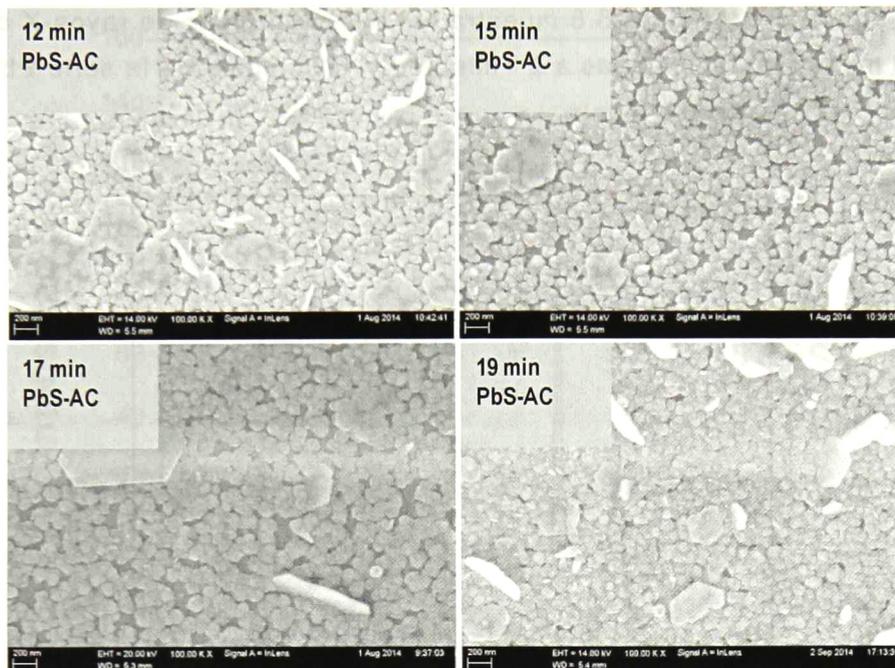


Figura 5.6. Micrografías SEM de la serie PbS. Serie con la incorporación de fibra de AC en la mezcla.

La Tabla 5.4 muestra el valor del espesor para cada una de las películas de PbS, los espesores se obtuvieron a partir de micrografías SEM tomadas de la sección transversal de las películas.

Tabla 5.4. Espesores de la serie de películas de PbS, PbS y PbS-AC.

Tiempo de depósito (min)	PbS (nm)	PbS-AC (nm)
	HfO ₂	HfO ₂
12	39.29	47.73
15	63.65	37.94*
17	94.75	63.15
19	83.47	63.52
21	118.52	

Se tiene que hacer énfasis en que los valores de espesor obtenidos para la películas a 12, 15, 17 minutos solo son representativos ya que el depósito de la película no es uniforme.

La Figura 5.7 y Figura 5.8 muestra los difractogramas de rayos-X de las muestras depositadas a 21 minutos y 17 minutos de la serie PbS y PbS-AC respectivamente.

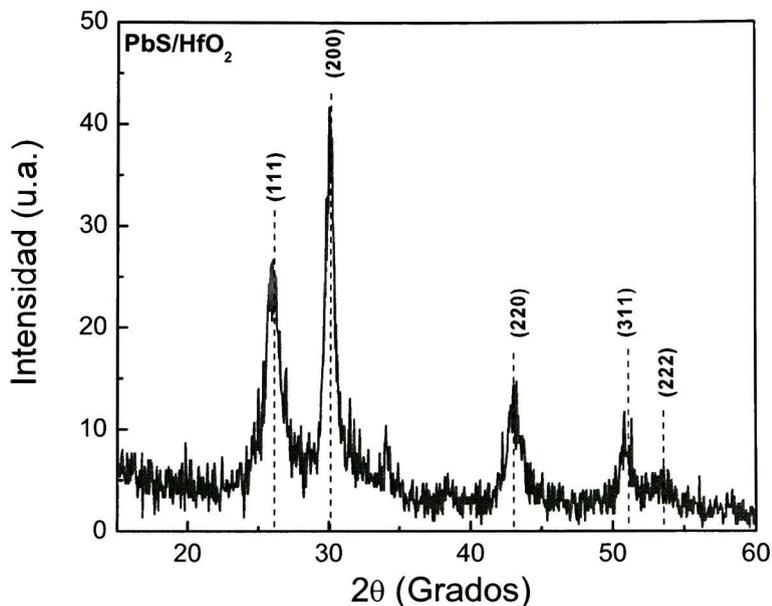


Figura 5.7. Difractograma de rayos-X de la película de PbS depositada a 21 minutos.

Ambos difractogramas muestran la fase cúbica del PbS con una orientación preferencial en el plano (200). En la Figura 5.8 el difractograma muestra una señal intensa del vidrio (SiO_2), esta señal se logra observar debido a la mala posición de la película en el equipo de rayos-X y al espesor de la misma. Aún con la señal de la película de PbS atenuada con la señal del sustrato, se logró observar los planos característicos de la estructura cúbica de la película de PbS, lo que muestra que la incorporación de fibras de AC en la mezcla de PbS no modifica la estructura de la película.

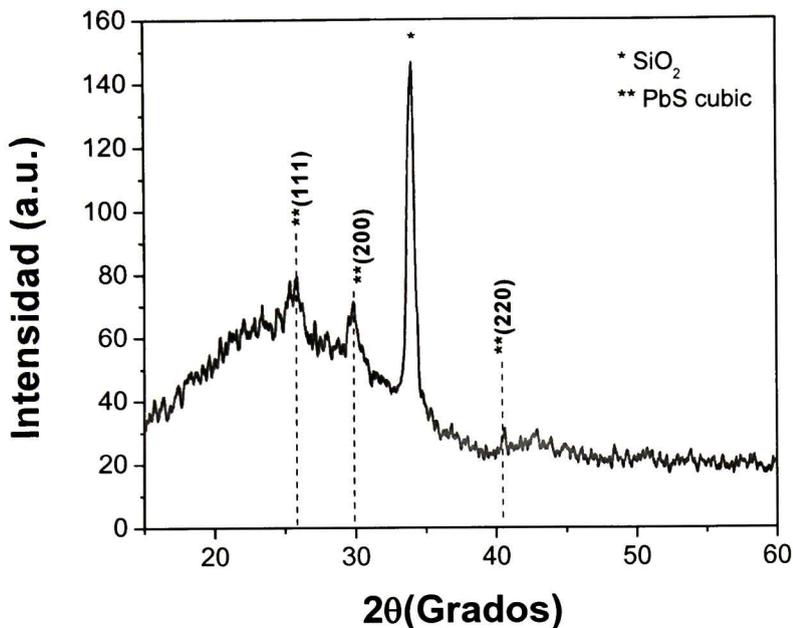


Figura 5.8. Difractograma de rayos-X de la película de CdS depositada sobre sustrato de vidrio con un tiempo de depósito de 17 minutos.

El siguiente paso después de la caracterización morfológica de la película de PbS depositadas sobre el dieléctrico (HfO₂) es implementarlas en dispositivos electrónicos, tales como transistores.

5.2 Transistores de película delgada (TFTs) por el método de shadow mask y fotolitografía

El patrón del electrodo y el semiconductor son cruciales en la fabricación de TFTs. En la elaboración de TFT es importante delimitar el área del semiconductor (patrón) para eliminar la fuga parásita, reducir la diafonía y para obtener un valor alto de la razón de encendido y apagado Ion/off [134]. La distancia entre la fuente y el drenador, definida como la longitud de canal, debe de ser del orden de 10 micras. La principal consideración para definir el área del patrón son el costo, rendimiento, tamaño estructural alcanzable y

la compatibilidad con el semiconductor. Las técnicas comúnmente utilizadas para elaborar los patrones en un TFT son: la litografía óptica (también llamado fotolitografía), máscara de rendija (shadow Mask), y la impresión de inyección de tinta (ink-jet printing). Fotolitografía es una de las técnicas más desarrolladas para crear patrones y componentes microscópicos para dispositivos microelectrónicos y fotónicos ya que permite obtener un gran número de dispositivos en un área pequeña.

Otra de las técnicas usadas para la elaboración de patrones es a través de máscaras de rendija (Shadow Mask), esta técnica evita usar disolventes, que podrían degradar el semiconductor. La resolución usando la técnica de Shadow mask es limitado, pero, nos da una buena aproximación para estudiar el rendimiento de las TFTs. Por otro lado la técnica de inyección de tinta (ink-jet printing) brinda la posibilidad de depositar materiales sin la necesidad de utilizar un patrón.

En esta sección se presentara los resultados obtenidos de los transistores de película delgada (TFTs) tipo-n y tipo-p, elaborados utilizando la técnica de shadow mask y fotolitografía.

5.2.1 Transistores de Película delgada (TFTs) utilizando la técnica de Shadow Mask.

Como ya se había mencionado en la sección anterior, es importante realizar un patrón entre los electrodos y el semiconductor para poder evaluar de una manera más precisa el rendimiento del dispositivo (TFTs). En esta sección se evaluara el rendimiento de los transistores de capa delgada (TFTs) tipo-n utilizando la técnica de shadow mask para la elaboración de los electrodos (patrones).

Para la construcción de los TFTs se depositaron 30 nanómetros de óxido de hafnio (dieléctrico) sobre un sustrato de silicio dopado (Si

p⁺⁺) utilizando la técnica de depósito por capas atómicas (Atomic Layer Deposition, ALD). Posterior a la capa del dieléctrico se depositó una película de sulfuro de cadmio (CdS) utilizando el método de baño químico a 43 ° C (CBD). Los parámetros utilizados para el depósito de la película de CdS son los mismos que se describieron en la sección 5.1.1. Se elaboraron dos series de transistores, la primera serie denominada TFTs-CdS consiste en TFTs sin la incorporación de fibras de AC en la solución del semiconductor (CdS), la segunda denominada TFTs-AC consiste en una serie de TFTs con la incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS. Se depositaron películas de CdS a 20, 33, y 60 minutos para ambas series.

Antes de depositar el metal se colocó una máscara (proceso de shadow mask) sobre el semiconductor, esta máscara dará forma a los contactos (Fuente-drenador). La Figura 5.9 muestra la longitud y ancho de canal de los TFTs y un esquema del transistor de película delgada.

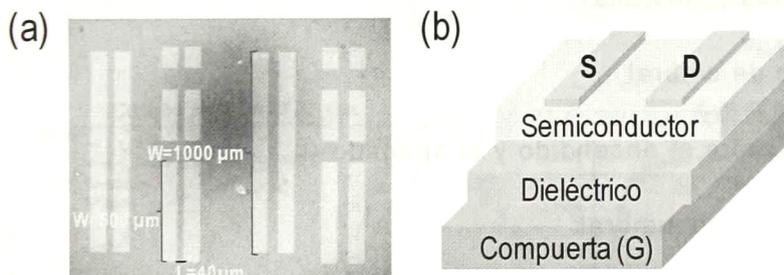


Figura 5.9. a) Longitud y ancho de canal de TFTs tipo-n, b) Esquema del dispositivo TFTs tipo-n.

Teóricamente se sabe que el sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor tipo-n con una función de trabajo de 4.7-4.2 eV [135][136]. Para el depósito del metal, que formaran la fuente y el drenador en el dispositivo se utilizó aluminio (Al) ya que es un metal con una función de trabajo menor al del semiconductor ($\phi \sim 4.06$ -

4.54) [137][138] , la función de trabajo del metal debe ser menor al valor del semiconductor tipo-n para que forme un contacto óhmico entre ellos. Para el depósito del metal se utilizó la técnica de sputtering, es importante mencionar que el aluminio es un metal muy fácil de oxidar de manera que se tiene que tener un control en el enfriamiento posdepósito, es decir, dejar enfriar el equipo lentamente antes de retirar los dispositivos. La Figura 5.10 y Figura 5.11 muestran las curvas transferenciales (de saturación) y de salida de la serie de transistores de capa delgada TFTs-CdS y TFTs CdS-AC. Para evaluar el rendimiento de los TFTs se indujo un voltaje en la compuerta de 10 volts ($V_{DS}=10V$). Para cada serie, se evaluaron los patrones definidos con una longitud de canal de 40 micras ($L=40\mu m$) y 500 micras de ancho ($W=500\mu m$).

Para analizar el comportamiento de los TFTs, se analizaron las curvas transferenciales (after) en cada uno de los dispositivos. Los parámetros principales que definen el comportamiento de un TFTs son:

- Movilidad (ganancia)
- Voltaje de umbral
- Razón entre el encendido y el apagado ($I_{on/off}$)
- Voltaje de subumbral.

Las ecuaciones que definen estos parámetros son los que se muestran en la sección 1.2.

La Figura 5.12 muestra la movilidad obtenida de la serie de transistores TFTs-CdS y TFTs CdS-AC en función del tiempo de depósito del semiconductor (tipo-n, CdS). Las curvas asociadas a la serie TFTs CdS-AC muestran una mayor movilidad en comparación con la movilidad obtenida en la serie TFTs-CdS. El comportamiento

de la movilidad en ambas series es la misma. La movilidad más baja es de $\mu=0.00415 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ que corresponde a la película de CdS depositada a 33 minutos de la serie TFTs-CdS.

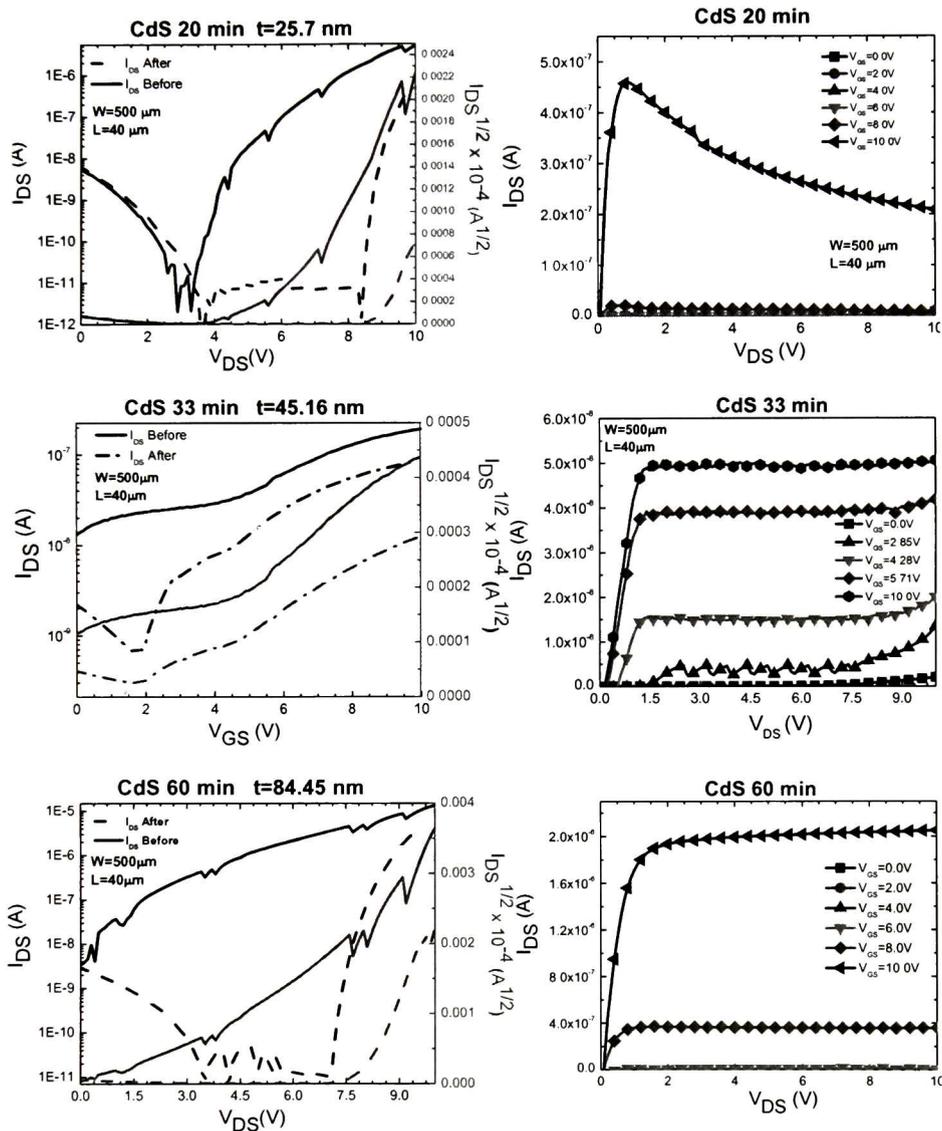


Figura 5.10. Curvas características, transferenciales y de salida de los TFT obtenidos variando el tiempo de depósito del semiconductor (CdS). Serie TFTs CdS.

La movilidad más alta obtenida fue de $\mu=0.873 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ que corresponde a la película de CdS obtenida a 60 minutos de depósito y que corresponde a la serie TFTs CdS-AC.

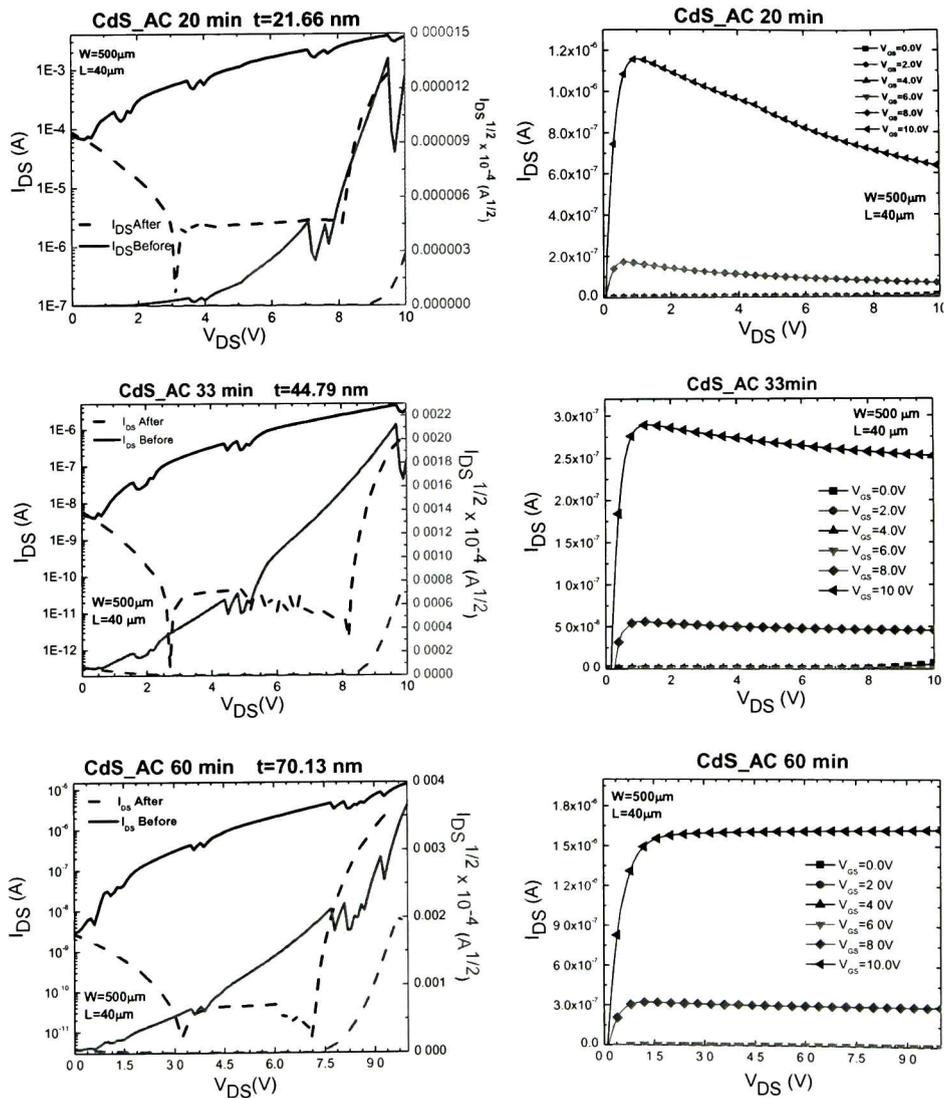


Figura 5.11. Curvas características, transferenciales y de salida de los TFT obtenidos variando el tiempo de depósito del semiconductor (CdS).Serie TFTs CdS-AC.

La baja movilidad del TFTs de la serie TFTs-CdS con el semiconductor depositado a 33 minutos se debe a que al aumentar el voltaje de compuerta, el campo eléctrico transversal en el canal se incrementa, lo cual reduce la movilidad de los portadores.

La incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS nos permitió obtener películas homogéneas y uniformes en el espesor (ver sección 5.1.1, estas características en la película semiconductor nos permitió obtener un dispositivo (TFTs) con un mayor rendimiento.

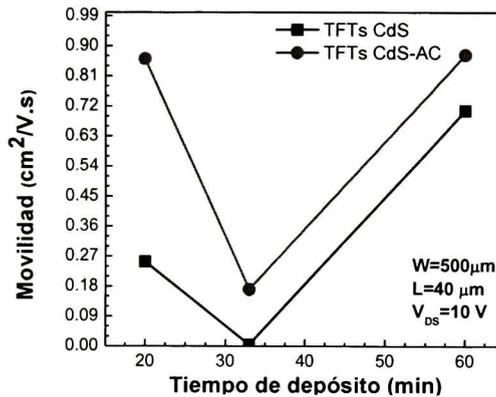


Figura 5.12. Movilidad de la serie TFTs-CdS y TFTs CdS-AC en función del tiempo de depósito del semiconductor.

La Figura 5.13 muestra el voltaje de umbral (V_T) de la serie TFTs CdS y TFTs CdS-AC en función del tiempo de depósito del semiconductor. Como se puede observar, en la serie TFTs CdS-AC el valor de V_T va disminuyendo conforme se va incrementando el tiempo de depósito del semiconductor. Por otro lado el valor de V_T en el TFTs de la serie TFTs-CdS disminuye drásticamente cuando se realiza el depósito a 33 minutos del semiconductor, esto quiere decir, que para este TFTs se requiere tan solo aplicar 1.91 V en la compuerta para formar el canal, es decir, el valor de V_T de 1.91 V es el voltaje mínimo que se requiere para la acumulación de electrones. El valor de V_T en los TFTs se muestra claramente en las curvas

transferenciales (after, líneas punteadas) de la Figura 5.10y Figura 5.11.

La Figura 5.14 muestra la razón de encendido y apagado ($I_{on/off}$) en función del tiempo de depósito del semiconductor de las series CdS y TFTs CdS-AC.

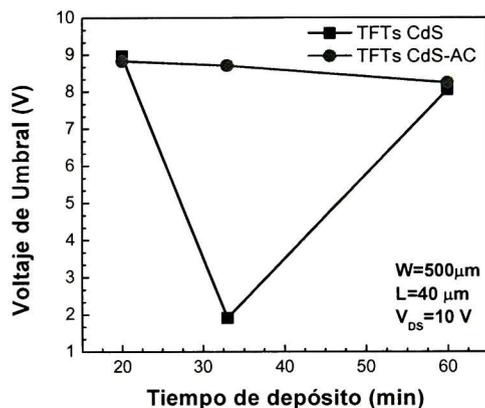


Figura 5.13. Voltaje de umbral de las series TFTs-CdS y TFTs CdS-AC en función del tiempo de depósito del semiconductor.

En la Figura 5.14 se puede observar que la razón de encendido y apagado ($I_{on/off}$) es mayor en el TFTs CdS con el semiconductor depositado a 60 minutos y en el TFTs CdS-AC con el semiconductor depositado a 20 minutos.

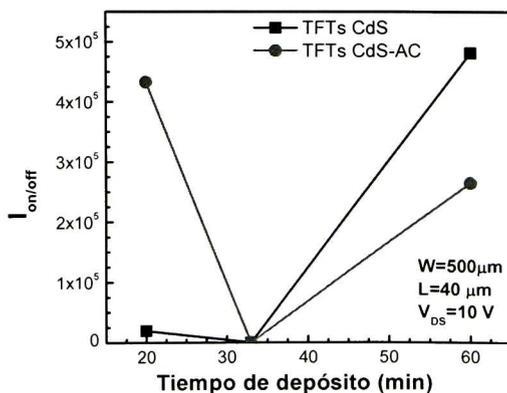


Figura 5.14. Razón de encendido y apagado en función del tiempo de depósito de la serie de transistores TFTs CdS y TFTs CdS-AC.

Esta razón Ion/off que representa el máximo valor de corriente del drenador (es decir, cuando el transistor está encendido) dividido entre el mínimo valor de corriente del drenador (cuando el transistor está apagado), cuanto mayor sea la razón mejor es el dispositivo ya que este valor es un indicador de la calidad de la interfaz entre el semiconductor y el dieléctrico.

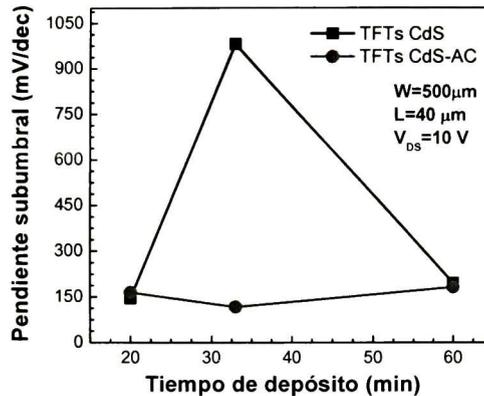


Figura 5.15. Pendiente de subumbral en función del tiempo de depósito de la serie de transistores TFTs CdS y TFTs CdS-AC.

La Figura 5.15 muestra las curvas relacionadas con la pendiente de subumbral en función del tiempo de depósito del semiconductor para las series TFTs CdS y TFTs CdS-AC. El valor de pendiente de subumbral (SS) muestra el cambio en el voltaje por cada década de corriente, por lo tanto, se requiere que el cambio de voltaje sea lo más pequeño posible para que el TFT se aproxime a un interruptor ideal. Se puede observar que para la serie TFTs CdS-AC el valor de la pendiente de subumbral no varía mucho entre uno y otro transistor y que presentan un valor menor comparado con los de la serie TFTs CdS. En otras palabras, la serie TFTs CdS-AC muestra una transición más rápida entre los estados de encendido y apagado.

5.2.2 Transistores de Película delgada (TFTs) utilizando la técnica de fotolitografía.

En la sección 5.2 se mencionó la importancia de la elaboración de patrones en los transistores de película delgada (TFTs). En la sección 5.2.1 se analizaron los TFTs tipo-n en los que se utilizó la técnica de shadow mask para definir los contactos metálicos. En esta sección se evaluarán los dispositivos (TFTs) tipo-p en los que se definirán la compuerta, fuente y drenador utilizando la técnica de fotolitografía.

El proceso de fotolitografía es extremadamente flexible en el diseño de los patrones geométricos. Una vez que el proceso se desarrolla y optimiza, será posible crear diferentes estructuras en el sistema a menor costo. Para la evaluación de los TFTs tipo-p se realizaron dos dispositivos distintos, el primero (TFTs PbS) consiste en una película de PbS sin la incorporación de fibras de AC en la mezcla y la segunda (TFTs PbS-AC) consiste en incorporar fibras de AC a la mezcla de PbS. Para ambos transistores se utilizó un tiempo de depósito del semiconductor de 15 minutos. A continuación se describirá el proceso de fotolitografía de manera general.

El proceso de fotolitografía definido para los TFTs tipo-p (PbS) fueron fabricados en una configuración de contacto de compuerta inferior (Bottom Gate). El proceso comienza con una oblea de silicio (Si) en la que se deposita una película de 500 nm de óxido de silicio (SiO_2) por medio de un proceso térmico a 900°C , esta capa nos ayudara a aislar el substrato del resto de la estructura. El proceso de fabricación del TFT comienza cuando se deposita una película de cromo-oro (Cr/Au) de 10 nm y 150 nm respectivamente por la técnica de evaporación por haz de electrones y posteriormente modelado para definir el contacto de compuerta. Para definir el contacto de compuerta se realizó un ataque químico (etched) a la capa de oro y cromo con un atacante de cromo y oro (CR-7, Cyantek Inc.), ver Figura 5.16 (a). Después de definir la compuerta se depositó 30 nm del dieléctrico óxido de hafnio (HfO_2) utilizando la técnica de

depósito por capas atómicas (ALD) y utilizando tetraquis (dimetilamido)-hafnio (TDMAHf) y agua (H_2O) como precursores para el crecimiento del HfO_2 . Tras el depósito del dieléctrico se depositó el semiconductor (ver sección 5.1.2) utilizando el proceso de baño químico (CBD) a $43^\circ C$. Se utilizó un tiempo de depósito de 15 minutos para la película de PbS con y sin fibras de acetato de celulosa incorporado en la mezcla de PbS. Por último se depositó una película de 500nm de perileno utilizando la técnica depósito químico en fase vapor (chemical vapor deposition, CVD). Esta capa de perileno se utiliza para proteger al semiconductor (PbS) durante el procesamiento de fotolitografía.

El patrón de la capa de perileno se realiza utilizando el RIE (Reactive Ion Etching Tool and Wafer Etching) con atmosfera de oxígeno O_2 a 100mTorr y con una potencia de 50W. Para definir el patrón del semiconductor se utilizó la relación 1:10 de ácido clorhídrico y agua desionizada (HCl/DI) (ver Figura 5.16 (b)). Para definir la compuerta se realizan dos pasos, el primero consiste en definir el dieléctrico (HfO_2) con un atacante químico (BOE 7:1 J.T.Baker) que remueve el dieléctrico (ver Figura 5.16 (c)), el segundo consiste en retirar el perileno y abrir las vías (canal) para esto se utiliza el RIE con atmosfera de oxígeno O_2 a 100mTorr y con una potencia de 50W (ver Figura 5.16 (d)). Finalmente ya con las vías abiertas se deposita el contacto metálico (Oro, Au) con un espesor de 200 nm para formar la fuente y el drenador (ver Figura 5.16 (e)).

El resultado de la fotolitografía es la obtención de decenas de transistores con un ancho de canal de 40, 80 y 160 μm y una longitud de canal de 20, 40 y 80 μm . Para el análisis del rendimiento de nuestros TFTs tipo-p se evaluarán los TFTs con un ancho de canal de 40 μm y 20 μm de longitud de canal. Se indujo un voltaje negativo en la compuerta de 0 a -10 volts ($V_{DS}=-10V$), debido a que

se tiene un semiconductor tipo-p (portador de huecos) el voltaje inducido tiene que ser negativo para poder encender el dispositivos [139].

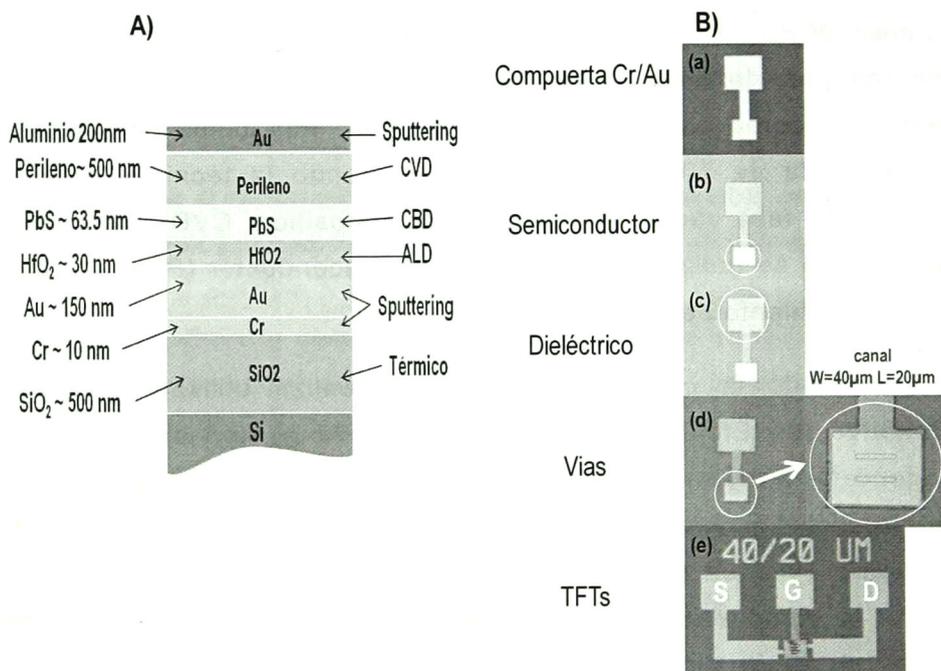


Figura 5.16. A) Estructura general del TFTs antes del proceso de fotolitografía, B) Descripción general del proceso de fotolitografía.

La Figura 5.17 muestran las curvas transferenciales y de salida de los TFTs tipo-p, PbS y PbS-AC con el semiconductor depositado a 15 minutos. En ellas se muestra que hay un razón de encendido y apagado mayor en el transistor de PbS, sin embargo el transistor PbS-AC muestra claramente donde el dispositivo comienza a encenderse y apagarse. La Tabla 5.5 muestra los valores obtenidos de la movilidad (μ) y tensión de umbral (V_T) obtenidos a a partir del ajuste de la región lineal de las curvas transferenciales (after), así como también la pendiente de subumbral (S) y la razón de encendido y apagado ($I_{on/off}$). Se puede observar que la movilidad

más alta la presenta el TFTs PbS con un valor de $\mu = 7.41E-02$. Sin embargo el TFTs PbS-AC muestra mejores valores de V_T e $I_{on/off}$.

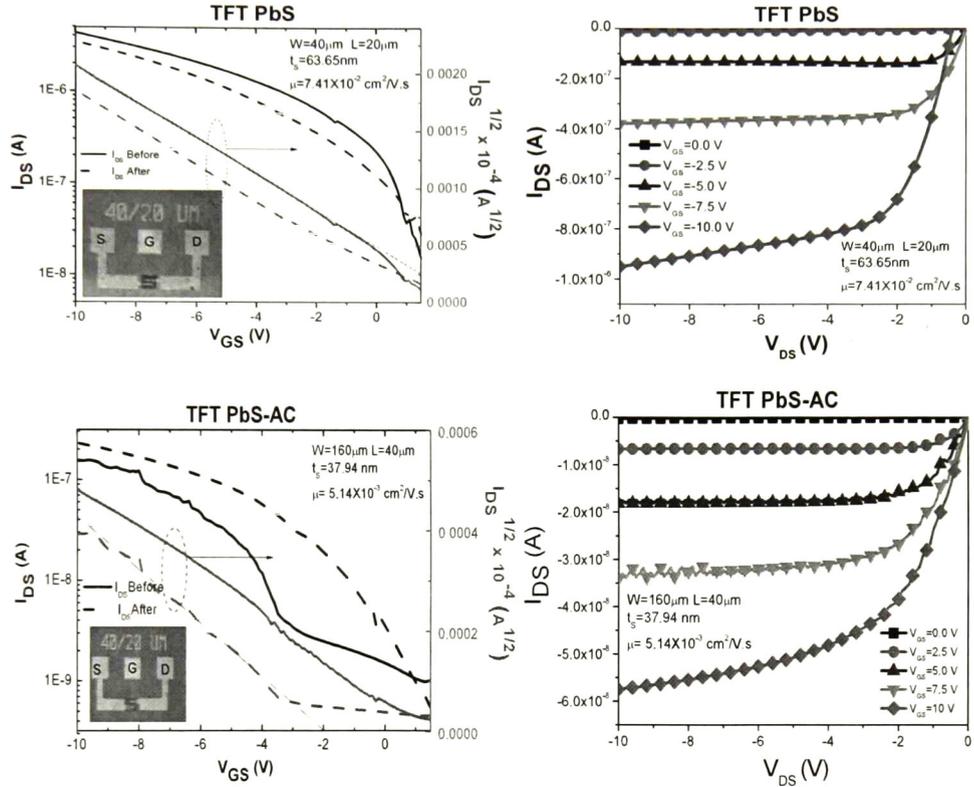


Figura 5.17. Curvas transferenciales y de salida I_{DS} & V_{DS} de los TFTs PbS y PbS-AC con 15 minutos de depósito del semiconductor.

Tabla 5.5. Parámetros de salida ($\mu, V_T, I_{on/off}$ y SS) de los TFTs PbS y PbS-AC

TFT PbS y PbS_AC				
TFTs	Movilidad ($cm^2/V.s$)	Tensión umbral V_T (V)	Razón $I_{on/off}$	Pendiente de subumbral SS (mV/dec)
PbS 15 min	7.41E-02	1.45	9.16E+01	-2.69E+03
PbS_AC 15 min	5.14E-03	-1.72	4.29E+02	-2.35E+03

La incorporación de fibras de AC en la mezcla de PbS no mejora notoriamente la morfología de la película, sin embargo, los resultados obtenidos al evaluar los TFTs PbS-AC muestran que hay una mejor interfaz entre el dieléctrico y el semiconductor al mostrar mejores valores de V_T e $I_{on/off}$. Se debe considerar que los resultados también se pueden ver afectados debido al proceso de fotolitografía, ya que en este procesos de elaboración de TFTs se utilizan varios solventes, bases y ácidos. Una de las etapas donde se puede afectar considerablemente el dispositivo, es al momento de realizar el ataque químico al semiconductor ya que podemos realizar un sobre ataque al mismo y ver esta afectación el rendimiento del TFTs.

Conclusiones

- Mediante uno de los métodos más sencillos y versátiles como lo es el depósito por baño químico (CBD), se obtuvieron películas de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de plomo (PbS) con una buena morfología en la superficie, uniformidad en el espesor y reproducibilidad de las mismas.
- El análisis del precipitado de las mezclas de CdS, CdS/fibras de AC y CdS/gránulos de almidón, mostraron la formación de nanopartículas de sulfuro de cadmio (CdS), fibras de acetato de celulosa y gránulos de almidón recubiertas de CdS.
- Las imágenes SEM y los difractogramas de rayos-X muestran y confirman, la formación de nanopartículas de CdS, así como también la formación de nanopartículas de CdS en la superficie de los gránulos de almidón y fibras de AC.
- La incorporación de los gránulos de almidón y fibras de AC a la mezcla de CdS dieron como resultado películas con una mejor morfología en la superficie, un control en la uniformidad y reducción en el espesor, así como también, una reducción de aglomerados en la superficie de la película.
- Las celdas solares híbridas con estructura donante-aceptor muestran porcentaje de eficiencias muy bajas (0.024-0.006 %) comparada con las celdas solares híbridas bicapa (0.14-0.05 %). Esta baja eficiencia se le atribuye a la dispersión y al tamaño de las nanopartículas integradas en la matriz de donantes.
- El tratamiento térmico realizado a (500°C/10) la capa ventana (CdS), muestra bajas eficiencias al evaluar las celdas solares

híbridas con estructuras donante-aceptor ($\eta=0.006\%$) y bicapa ($\eta=0.05\%$). Por otro lado, las celdas solares sin tratamiento térmico en la capa ventana, muestra mejores eficiencias: $\eta=0.14$ para la celda bicapa y $\eta=0.02\%$ para la estructura donante-aceptor.

- El efecto de la incorporación de fibras de AC y gránulos de almidón en las mezclas de CdS y PbS con sustratos de óxido de hafnio (HfO_2) no muestran un gran efecto en la reducción de aglomerados en la superficie de la película, sin embargo, las imágenes SEM de la sección transversal de las películas de PbS y CdS, muestran que si hay un gran efecto en el control de la uniformidad del espesor.
- Las imágenes SEM y los difractogramas de rayos-X muestran que no hay incorporación de fibras de AC en las películas de CdS y PbS, lo que nos lleva a concluir que ambos materiales orgánicos funcionan como material pasivante.
- Los dispositivos TFTs elaborados con películas de CdS/AC (incorporación de fibras de AC en la mezcla de CdS) muestran mejores movilidades de corriente comparadas con los dispositivos fabricados con películas CdS/sin AC. Dispositivos elaborados utilizando la técnica de shadow mask.
- La movilidad más alta fue obtenidas en los dispositivos TFTs fabricados con el semiconductor depositado a 20 minutos CdS/AC ($\mu=8.61\text{E}-01$). Dispositivo elaborado utilizando la técnica de shadow mask.
- La obtención de películas de CdS/AC y CdS/sin AC depositadas por el método de baño químico, mostraron una buena adherencia al sustrato. Esta buena adherencia permite

que se usen técnicas como fotolitografía para la elaboración de patrones en la elaboración de los dispositivos.

- Los dispositivos TFTs tipo-p obtenidos con películas de PbS/AC no muestran mejores parámetros de salida.

Una de las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis es, la obtención de películas semiconductoras y materiales orgánicos recubiertos de nanopartículas de CdS en una sola mezcla y por medio de una técnica simple y de bajo costo como lo es el baño químico.

También es importante mencionar que los dispositivos construidos utilizando la técnica de fotolitografía no muestran los mejores parámetros de salida (μ , V_T , $I_{on/off}$, SS), esto puede ser debido al proceso de fotolitografía que involucra solventes y ácidos que pueden dañar al semiconductor y en general al dispositivo.

Perspectivas

La incorporación de materiales orgánicos en la mezcla de CdS y PbS, mostró mejorar la superficie de las películas semiconductoras (reduciendo la formación de aglomerados) y controlar la razón de depósito, así como también obtener una mejor uniformidad en el espesor de las películas. Los resultados del estudio del precipitado de CdS, almidón/CdS y fibras de AC/CdS, muestran la posibilidad de utilizar estos precipitados en la elaboración de celdas solares híbridas de heterojuntura distribuida. Considerando los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se plantean los siguientes puntos como trabajo a futuro:

- Utilizar como capa ventana (CdS) y capa absorbente (PbS) para la construcción de celdas solares híbridas, las películas obtenidas a partir de la incorporación de materiales orgánicos en la mezcla.
- Incorporar las fibras de AC y los gránulos de almidones recubiertos de Nps. de CdS en una matriz polimérica para la construcción de celdas solares híbridas de heterojuntura distribuida u otras configuraciones de celdas solares híbridas.
- Mejorar la distribución de nanopartículas de CdS en la matriz de donantes, para mejorar la eficiencia de las celdas solares híbridas.
- Estandarizar el proceso de fotolitografía para la construcción de TFTs tipo-n y tipo-p, utilizando el proceso de baño químico para el depósito del semiconductor.
- Construir TFTs tipo-n y tipo-p utilizando el proceso de fotolitografía.

Apéndice A

DEPÓSITO POR CAPAS ATÓMICAS, ÓXIDO DE HAFNIO (HfO_2) (Atomic Layer Deposition, ALD)

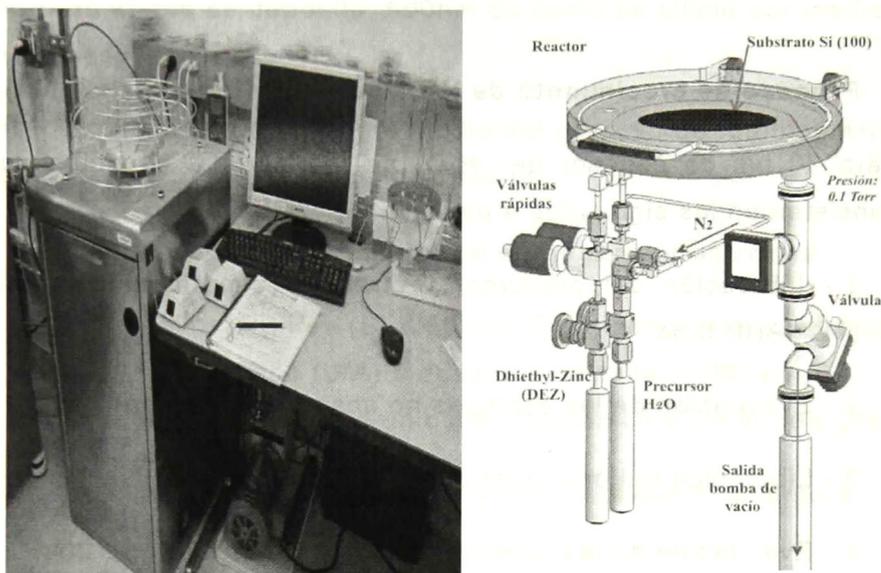


Figura A.1. Equipo para el depósito por capas atómicas, Cambridge Nano Tech.

Para el depósito de la capa dieléctrica (HfO_2) se utilizó la técnica de depósito por capas atómicas (ALD) utilizando el sistema Cambridge Nano Tech ALD.

A continuación se describirá los pasos a seguir para el depósito del dieléctrico.

- **Limpieza del sustrato**

- 1.- 1 minuto en BOE 7:1 concentrado (para la eliminación de óxidos nativos, SiO_2)

- 2.- 2 minutos en acetona por baño ultrasónico
3. 2 minutos en alcohol isopropílico por baño ultrasónico
- 4.- 1 minuto en agua desionizada por baño ultrasónico
- 5.- Secado con gas nitrógeno N₂.

- **Proceso de crecimiento de HfO₂ por ALD (Espesor ~30nm)**

Para 30 nm de espesor de HfO₂ se realizaron 217 ciclos que consisten en los siguientes 4 pasos.

- 1.- Liberación del precursor, Tetraquis (dimetilamino)-hafnio (TDMAHf) 0.5s.
- 2.- Evacuación de las especies no absorbidas (Purga), 20s.
- 3.- Liberación del precursor oxidante (H₂O), 0.03s.
- 4.- Evacuación de las especies no absorbidas (Purga), 20s.

Apéndice B

PROCESO DE FOTOLITOGRAFÍA PARA LA ELABORACIÓN DE TFTs DE CdS.

Los dispositivos se fabrican a partir de obleas de silicio mecánico tipo-p en el que se deposita 500nm de óxido de silicio por medio de un proceso térmico.

Para la obtención de TFTs por medio del proceso de fotolitografía se siguió cada uno de los siguientes pasos:

- **Paso1: depósito del metal de compuerta y patrones**
 1. Lavar la oblea (Si-p/500nm SiO₂) con acetona, alcohol isopropílico (IPA) y agua desionizada (DIW) por 5 minutos en baño un baño ultrasónico y secar con gas N₂.
 2. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
 3. Depositar el contacto de compuerta. 10nm de Cr/100nm de Au.
 4. Limpiar la oblea (Si-p/SiO₂/Cr-Au) con acetona, IPA y DIW por 2 minutos en un baño ultrasónico y secar con gas N₂.
 5. Depositar fotoresis S1813 sobre la superficie de la oblea (Si-p/SiO₂/Cr-Au) utilizando la técnica de spin-coating (2000 rpm/3000 acc/60s).
 6. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.

7. **Máscara 1** (metal de compuerta)-Exponer la oblea en una lámpara UV usando un dose de 130 mJ/cm^2 y un gap de 30mm (separación entre la máscara y la oblea).
8. Realizar el revelado usando MF-319 por 55 segundos.
9. Ataque químico al metal de compuerta. 1:10 KI(atacante de Au):DIW por 5 min y 8 segundo en el atacante de cromo (Cr) concentrado.
10. Retirar el fotoresis realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N_2 .

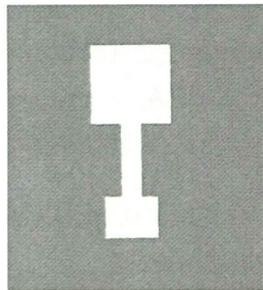


Figura B.1. Patrón del metal de compuerta, mascara 1.

• **Paso2: Depósito del dieléctrico, semiconductor y perileno.**

1. Limpiar la superficie de la oblea con gas N_2 antes de colocarla en la cámara del ALD.
2. Para el depósito del dieléctrico seguir el procesos de crecimiento descrito en el apéndice A, exceptuando la limpieza.
3. Después del depósito del dieléctrico (HfO_2) limpiar la superficie de la oblea realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N_2 .

4. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
 5. Depositar la película semiconductora utilizando la receta CdS 43°C descrita en la sección 5.1.1Tabla 5.1.
Limpieza posterior al depósito: 10 min en alcohol metílico y DIW en baño ultrasonico y secado con N₂.
 6. Depositar 550 nm de perileno (980mg).
- **Paso 3: Patron del semiconductor y perileno.**
 1. Depositar fotoresis S1813 sobre la superficie de la oblea, utilizando la técnica de spin-coating (2000rpm, 3000acc y 60s).
 2. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
 3. **Máscara 2** (patrón-semiconductor)-Exponer la oblea en una lámpara UV usando un dose de 130 mJ/cm² y un gap de 30mm (separación entre la máscara y la oblea).
 4. Realizar el revelado usando MF-319 por 55 segundos.
 5. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 2 minutos.
 6. Ataque a perileno: colocar la oblea en la cámara del equipo RIE (ataque por plasma), 9 minutos en atmosfera de O₂ a 100mT, 50 W, 160 nm/min.
 7. Ataque químico al semiconductor, se utiliza una mezcla 1:10 de HCl:DIW, para un espesor de ~72nm de CdS se realiza un ataque de 20 segundos.

8. Retirar el fotoresis realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N₂.
9. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
10. Fotos.

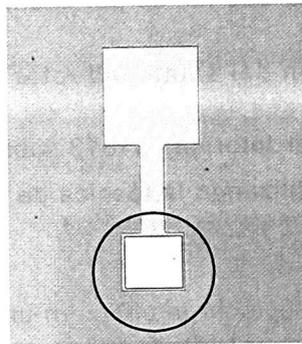


Figura B.2. Patrón del semiconductor, máscara 2.

• **Paso 4: Patrón del dieléctrico de compuerta.**

1. Colocar la oblea en un horno de vacío para cubrirla con HMDS (hexamethyldisilazane) (20 min, 120°C) y mejorar la adhesión de la película en la oblea.
2. Depositar fotoresis S1813 sobre la superficie de la oblea, utilizando la técnica de spin-coating (2000rpm, 3000acc y 60s).
3. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 2 minutos.
4. **Máscara 3** (dieléctrico de compuerta)-Exponer la oblea en una lámpara UV usando un dose de 130 mJ/cm² y un gap de 30mm (separación entre la máscara y la oblea).

5. Realizar el revelado usando MF-319 por 55 segundos.
6. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 3 minutos.
7. Ataque químico al dieléctrico (HfO_2) con BOE 7:1 por 10 min 40 s.
8. Retirar el fotoresis realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N_2 .
9. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
10. Fotos.

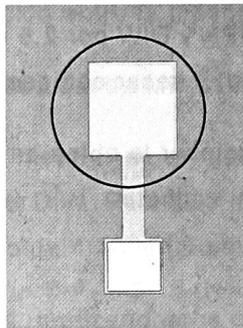


Figura B.3. Dieléctrico de compuerta, máscara 3.

• **Paso 5: Apertura de vías y depósito del metal.**

1. Depositar fotoresis S1813 sobre la superficie de la oblea, utilizando la técnica de spin-coating (2000rpm, 3000acc y 60s).

2. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 2 minutos.
3. **Máscara 4 (vías)**-Exponer la oblea en una lámpara UV usando un dose de 130 mJ/cm² y un gap de 30mm (separación entre la máscara y la oblea).
4. Realizar el revelado usando MF-319 por 55 segundos.
5. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 2 minutos.
6. Ataque a perileno: colocar la oblea en la cámara del equipo RIE (ataque por plasma), 9 minutos en atmosfera de O₂ a 100mT, 50 W, 160 nm/min.
7. Retirar el fotoresis realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N₂.
8. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 1 minuto.
9. Fotos.

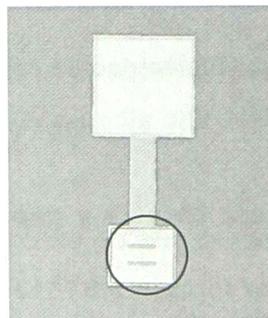


Figura B.4. Vías, mascara 4.

10. Depósito del metal (200nm/Au) para realizar los contactos metálicos fuente-drenador. Al finalizar el depósito del metal se deja enfriar la cámara por 30 minutos antes de retirar la oblea.

• **Paso 6: Patrón Fuente-Drenador (S-D).**

1. Depositar fotoresis S1813 sobre la superficie de la oblea, utilizando la técnica de spin-coating (2000rpm, 3000acc y 60s).
2. Secado- colocar la oblea en una plancha caliente a 115°C por 2 minutos.
3. **Máscara 5** (Patrón fuente-drenador)-Exponer la oblea en una lámpara UV usando un dose de 130 mJ/cm² y un gap de 30mm (separación entre la máscara y la oblea).
4. Realizar el revelado usando MF-319 por 55 segundos.
5. Ataque químico al metal (Au), se usó una mezcla 1:10 de atacante de oro, KI:DIW. Para 200 nm de Au se utilizó un tiempo aproximado de 4:30 minutos.
6. Retirar el fotoresis realizando dos ciclos de lavado con acetona, IPA y DIW por 2.5 minutos cada uno (No baño ultrasónico) y secar con gas N₂.
7. Fotos.

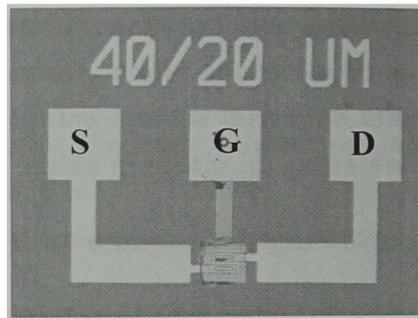


Figura B.5. Contactos metálicos S-D, mascara 5.

En todo el proceso de fotolitografía se procura cubrir las muestras con papel aluminio para no ser expuestas a la luz blanca y evitar el revelado de las mismas. En cada paso, siempre se revisa minuciosamente el dispositivo a través de un microscopio para detectar cualquier sobre ataque químico ó residuos de fotoreis.

En general, dependiendo del tamaño de la oblea, se pueden obtener decenas de dispositivos con diferentes anchos y longitudes de canal. En la figura B.6., se observan transistores con anchos de canal de $W=40,80$ y $160 \mu\text{m}$ y longitudes de canal de $L=20,40$ y $80 \mu\text{m}$. Así como también una serie de capacitores.

Bibliografía

- 1 Christos D. Dimitrakopoulos and Patrick R. L. Malenfant, **Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics**, *Adv. Mater.*, 14-2 2002 99-117.
- 2 Stuart R. Thomas, Pichaya Pattanasattayavong and Thomas D. Anthopoulos, **Solution-Processable Metal Oxide Semiconductors for Thin-Film Transistor Applications**, *Chem. Soc. Rev.*, 42 2013 6910—6923.
- 3 P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, **Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Related Applications**, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 52 (1998) 313-344.
- 4 R.W. Bentley, **Global Oil & Gas Depletion: An Overview**, *Energ. Policy*, 30 2002 189–205.
- 5 David Craddock, **Renewable Energy Made Easy**, Ocala, Florida, Atlantic Publishing Group, Inc. 2008.
- 6 http://ethw.org/Milestones:First_Practical_PHotovoltaic_Solar_Cell
- 7 http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg
- 8 Green, M.A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, **Solar Cell Efficiency Tables (Version 45)**, *Prog. Photovoltaics: Research and Applications*, 23-1 2015 1-9.
- 9 Lewis M. Fraas, Larry D. Partain, **Solar Cells and Their Applications**, New Jersey, John Wiley & Sons. Inc. 2010.
- 10 W.Brütting, **Physics of Organic Semiconductors**, Federal Republic of Germany, Wiley-VCH 2005.
- 11 Stephen R. Forrest, Mark E. Thompson, **Introduction: Organic Electronics and Optoelectronics**, *Chem. Rev.*, 107 2007 923-925.

-
- 12 Michele Muccini, **A Bright Future for Organic Field-Effect Transistors**, *Nat. Mater.*, 5 2006 605-613.
 - 13 Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Lois, E. J., **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.* , 39 1977 1098.
 - 14 **"Philips Research Develops the World's First Display Using Polymeric Semiconductors as Pixel Drivers,"** <http://www.research.philips.com/pressmedia/releases/000901a.html>, September 2000.
 - 15 Yan, H., Zheng, Y., Blache, R., ChristophHer, N., Lu, S., Woerle, J., **Solution Processed Top-Gate n- Channel Transistors and Complementary Circuits on Plastics Operating in Ambient Conditions**, *Adv. Mat.*, 1 2008 9999.
 - 16 Igor F. Perepichka, Dmitrii F . Perepichka, **Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics**, Wiley,2009.
 - 17 Y. Zhou, M. Eck, M. Kruger, **Bulk-Heterojunction Hybrid Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals and Conjugated Polymers**, *Energ. Environ. Sci.*, 3 2010 1851–1864.
 - 18 T. Xu, Q. Qiao, **Conjugated Polymer–Inorganic Semiconductor Hybrid Solar Cells**, *Energ. Environ. Sci.*, 4 2011 2700–2720.
 - 19 C.J. Brabec, S. Gowrisanker, J.J.M. Halls, D. Laird, S. Jia, S.P. Williams, **Polymer–Fullerene bulk-heterojunction solar cells**, *Adv. Mater.* 2010 22 3839–3856.
 - 20 N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, **Photoinduced Electron Transfer From a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene**, *Science*, 258 1992 1474–1476.
 - 21 S.H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J.S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A.J. Heeger, **Bulk Heterojunction Solar Cells With**

-
- Internal Quantum Efficiency Approaching 100%, *Nat. Photonics*, 3 2009 297–302.
- 22 G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, **Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies Via a Network of Internal Donor–Acceptor Heterojunctions**, *Science*, 270 1995 1789–1791.
- 23 N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, **Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene**, *Science*, 258 1992,1474.
- 24 C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C.Hummelen, S. Sariciftci, **Tracing Photoinduced Electron Transfer Process In Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunctions in Real Time**, *Chem. Phys. Lett.*, 340 2001 232.
- 25 Paul W. M. Blom, Valentin D. Mihailetschi, L. Jan Anton Koster, and Denis E. Markov, **Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells**, *Adv. Mater.*, 19 2007 1551–1566.
- 26 Serap Günes, Helmut Neugebauer, and Niyazi Serdar Sariciftci, **Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cell**, *Chem. Rev.*, 107 2007 1324-1338.
- 27 K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductors*, Editorial Mir., 1975.
- 28 Osvaldo Vigil Galán, Luis Hernandez y Guillermo Santana Rodríguez, **Fotovoltaicos: Fundamentos y Aplicaciones**, México D.F, Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- 29 Christiana Honsberg & Stuart Borden, **Photovoltaics: Devices, Systems and Applications PVCDROM 1.0**, University of New South Wales 1999.
- 30 Demichelis, F., Minetti–Mezzetti, E., Smurro, V., Tagliaferro A., Tresso, E.: **Physical Properties of Chemically Sprayed TiN Oxide and Indium Tin Oxide Transparent Conductive Films**, *J. Appl. Phys.*, 18 1985 1825–1832.

-
- 31 H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl, and W. Kowalsky, **Efficient Semitransparent Inverted Organic Solar Cells With Indium Tin Oxide Top Electrode**, Appl. Phys. Lett., 94, 2009 243-302.
 - 32 Chopra, K.L., Major, S., Pandya, D.K.: **Transparent Conductors – a Status Review**, Thin Solid Films, 102 1983 1–46.
 - 33 Habermeier, H.: **Properties Of Indium Tin Oxide Thin Films Prepared By Reactive Evaporation**, Thin Solid Films, 80 1981 157-160.
 - 34 Kulkarni, A.K., Schulz, K.H., Lim, T.S., Khan, M.: **Dependence of Sheet Resistance of Indium–Tin–Oxide Thin Films on Grain Size and Orientation Determined from X–Ray Diffraction**, Thin Solid Films, 345 1999 273–277.
 - 35 Benamar, E., Rami, M., Messaoudi, C., Sayah, D., Ennaoui, A., **Structural, Optical and Electrical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 56 1999 125–139.
 - 36 J. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J., **Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x**. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 578-580.
 - 37 C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, **Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x**, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 100-3 1978 1013-1015.
 - 38 Igor F Perepichka, Dmitrii F. Perepichka, **Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics**, Italia, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
 - 39 Bansi D. Malhotra, **Handbook of Polymers in Electronics**, Exeter, UK., Rapra Technology Limited, 2002.
 - 40 D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H Langford, **Inorganic Chemistry 2nd Edition**, Oxford University Press 1994.

-
- 41 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature*, Electroluminescence in Conjugated Polymers, 397 1999 121.
 - 42 Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Kohler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J. S., Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H., **Effect of Interchain Interactions on the Absorption and Emission of Poly (3-Hexylthiophene)**, *Phys. Rev. B*, 69 2003 064203.
 - 43 Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M., **Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers**, *Nature*, 401 1999 685–688.
 - 44 Wing C. Tsoi, David T. James, Jong Soo Kim, Patrick G. Nicholson, Craig E. Murphy, Donal D. C. Bradley, Jenny Nelson, and Ji-Seon Kim, **The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films**, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 2011 9834–9843.
 - 45 E. Cantatore, **Organic Materials: a New Chance for Electronics?** *Proc. of the SAFE/IEEE workshop*, 27 2000 27-31.
 - 46 Z. Bao, A. Dodabalapur and A. J. Lovinger, **Soluble and Processable Regioregular Poly (3-hexylthiophene) for Thin Films Field-Effect Transistor Applications with High Mobility**, *Appl. Phys. Lett.*, 69 1996 4108.
 - 47 H. Yang, T. J. Shin, L. Yang, K. Cho, C. Y. Ryu and Z. Bao, **Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular poly (3-hexylthiophene) in Thin-Films Transistors**, *Adv. Funct. Mater.*, 15 2005 671.

-
- 48 Horowitz, G., Fichou, D., Peng, X., Xu, Z., & Garnier, F. A., **Field Effect Transistor Based on Conjugated Alpha-Sexithienyl**, Solid State Commun., 72 1989. 381.
 - 49 P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez, and M. Ocampo, **Prospects of Chemically Deposited Metal Chalcogenide Thin Films for Solar Control Applications** J. Phys. D: Appl. Phys., 22-6 1989 829.
 - 50 D. B. Mitzi, L. L. Kosbar, C. E. Murray, M. Copel, and A. Afzali, **High-Mobility Ultrathin Semiconducting Films Prepared by Spin Coating.**, Nature 428-6980 2004 299.
 - 51 D. S. Boyle, A. Bayer, M. R. Heinrich, O. Robbe, and P. O'Brien, **Novel Approach to the Chemical Bath Deposition of Chalcogenide Semiconductors**, Thin Solid Films, 150 2000 361–362.
 - 52 T.Karasawa, and T.Mitsuyu, K. Ohkawa, **Characteristics of p-type ZnSe Layers Grown by Molecular Beam Epitaxy with Radical Doping**, Jpn. J. Appl. Phys., 30 L 1991 152-5.
 - 53 R. M. Park, M. B. Troffer, C. M. Rouleau, J. M. DePuydt, and M. A. Haase, **P-Type ZnSe By Nitrogen Atom Beam Doping During Molecular Beam Epitaxial Growth**, Appl. Phys. Lett., 2127 1990 57-20.
 - 54 L. Essaleh, S. M. Wasim, and J. Galibert, **Effect of Impurity Band Conduction on the Electrical Characteristics of N-Type CuInSe₂**, J. Appl. Phys., 90-8 2001 3993.
 - 55 R. S. Mane and C. D. Lokhande, **Chemical Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films** Materials Chemistry and Physics, 65 2000 1-31.
 - 56 P.K. Weimer, **The TFT- a New Thin-Film Transistor**, Proc. IRE 50 1962 1462-9.
 - 57 D. Batas, and H. Fiedler, **In Proceedings of the 11th Conference on Proceedings of the 11th WSEAS International Conference on Circuits - Volume 11**, Greece, Agios Nikolaos, Crete Island, 2007.

-
- 58 T. P. Niesen and M. R. De Guire, **Review: Deposition of Ceramics Thin Films at Low Aqueous Solutions**, Solid State Ionics 151 2002 61.
- 59 T. P. Brody, J. A. Asars, and G. D. Dixon, **A 6x6 Inch 20 Lines-Per-Inch Liquid Crystal Display Panel**, , IEEE Trans., Electron Devices, on 20 1973 995-1001.
- 60 W.E.Howard, **Thin Film Transistors—A Historical Perspective**. Marcel Dekker, New York, 2003.
- 61 S. M. Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, 2nd ed., New York, Wiley 1981.
- 62 D.V. Talapin, and C.B. Murray, **PbSe nanocrystal Solids for n-and p-Channel Thin Film Field-Effect Transistors**, Science, 310 2005 86.
- 63 I. Mejia, A. L. Salas-Villasenor, Cha Dongkyu, H. N. Alshareef, B. E. Gnade, and M. A. Quevedo-Lopez, **Fabrication and Characterization of High-Mobility Solution-Based Chalcogenide Thin-Film Transistors Electron Devices**, IEEE Trans., Electron Devices, 60 2013 327.
- 64 Dobson KD, Visoly-Fisher, Hodes IG, Cahen D., **Stability of CdTe/CdS Thin-Film Solar Cells (review paper)**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 62 2000 295-325.
- 65 Oladeji I, Chow L, Ferekides C, Viswanathan W, Zhao Z., **Metal/CdTe/CdS/Cd_{1-x}ZnxS/TCO/Glass: A new CdTe Thin Film Solar Cell Structure**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 61 2000 203-11.
- 66 Islam MA, Hossain MS, Aliyu MM, Husna J, Karim MR, Sopian K, Amin N. **Effects of Thermal Annealing on Structural and Optical Properties of Sputtered CdS Thin Films for Photovoltaic Application**. Proc. 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Austin, USA, 2012 151-55.
- 67 I. Mártil de la Plaza, González-Díaz G, Sánchez-Quesada F, Rodríguez-Vidal M., **Structural and optical properties of r.f.-sputtered CdS thin films**, Thin Solid Films, 120 1984 31-6.

-
- 68 Mahdi MA, Kasem SJ, Hassen JJ, Swadi AA, A I-Ani SKJ., **Structural and Optical Properties of Chemical Deposition CdS Thin Films**, Int. J. Nanoelectronics and Materials, 2 2009 163-72.
- 69 Ashour A, El-Kadry N, Mahmoud SA., **On the Electrical and Optical Properties of CdS Films Thermally Deposited by a Modified Source**, Thin Solid Films, 269 1995 117-20.
- 70 Davide Barreca, Alberto Gasparotto, Cinzia Maragno, and Eugenio Tondello, **CVD of Nanosized ZnS and CdS Thin Films From Single-Source Precursors**. J. Electrochem. Soc., 151-6 2004 G428-35.
- 71 Albin D, Rose D, Dhere R, Levi D, Woods L, Swartzlander A, Sheldon P., **Processing Effects on Junction Interdiffusion In CdS/CdTe Polycrystalline Devices**. Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, California; 1997.
- 72 Petillona S, Dinger A, Grün M, Hetterich M, Kazukauskas V, Klingshirn C., **Molecular Beam Epitaxy Of CdS/ZnSe Heterostructures**. J. Cryst. Growth, 201-202 1999 453-56.
- 73 Ashoour A., **Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films**. Turk. J. Phys., 27 2003 551-8.
- 74 Humenberger J, Linnert G, Lischka K., **Hot-Wallepitaxy of CdS Thin Films And Their Photoluminescence**, Thin Solid Films, 121-1 1984 75-83.
- 75 M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, **Comparison of Structural and Optical Properties of CdS Thin Films Grown by CSVT, CBD and Sputtering Techniques**, Energy Procedia, 33 2013 203-213.
- 76 Subba Ramaiah Kodigala, **Thin Films and Nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells**, Elsevier Inc., 2010.
- 77 S.J. Castillo, M. Sotelo-Lerma, R.A. Zingaro, R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltran, R. Guillemette, M.A. Domínguez, **ZnO/CdS Bilayers**

-
- Prepared by Concurrent Deposition from A Chemical Bath**, J. Phys. Chem. Solids, 62 2001 1069-1073.
- 78 M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, **Chemically Deposited CdS Films in an Ammonia-Free Cadmium–Sodium Citrate System**, Thin Solid Films, 457 2004 278–284.
- 79 Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew, **Influence of the Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 76 2003 313–322.
- 80 H. Metin, R. Esen, **Annealing Studies on CBD grown CdS Thin Films**, J. Cryst. Growth, 258 2003 141–148.
- 81 A.C. Tickle, **Thin Film Transistors, A New Approach to Microelectronics**. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- 82 G. Kramer, **Electron Devices Meeting (IEDM)**, 1974 International, 573.
- 83 F.S. Aguirre-Tostado A. Carrillo-Castillo, A. Salas-Villasenor, I. Mejia, B.E. Gnade, M. Sotelo-Lerma, M.A. Quevedo-Lopez, **Effect of Deposition Rate on the Morphology of CdS Films Deposited in an Ammonia Free Solution**, Chalcogenide Letters, 10-3 2013 105.
- 84 S. Seghaier, N. Kamouna, R. Brini, A.B. Amara, **Structural and Optical Properties of PbS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition**, Mater. Chem. Phys., 97 2006 71-80.
- 85 J. Hernández-Borja, Y.V.Vorobiev n, R.Ramírez-Bon, **Thin Film Solar Cells Of CdS/PbS Chemically Deposited by an Ammonia-Free Process**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 95 2011 1882–1888.
- 86 Lev I. Berger, **Semiconductor Materials**, United States of America, CRC Press, Inc., 1997.
- 87 P. Rodriguez, N. Muñoz-Aguirre, E. San-Martín Martinez, G. González de la Cruz, S.A. Tomas, O. Zelaya Angel, **Synthesis and Spectral Properties of Starch Capped CdS Nanoparticles in Aqueous Solution**, J. Cryst. Growth, 310 2008 160–164.

-
- 88 P. Rodríguez, N. Muñoz-Aguirre, E. San-Martín Martínez, G. González de la Cruz, O. Zelaya-Angel and J. Mendoza-Alvarez, **Formation of CdS Nanoparticles Using Starch as Capping Agent**, Appl. Surf. Sci., 255 2008 740-742.
- 89 Ravindran T.R., Arora A.K., Balamurugan B. and Mehta B.R., **Inhomogeneous Broadening in the Photoluminescence Spectrum of CdS Nanoparticles**, Nanostruct. Mater., 1999 11 603.
- 90 Pattabi M. and Uchil J., **Synthesis of Cadmium Sulphide Nanoparticles**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 63 2000 309.
- 91 Liu S.M., Liu F.Q., Guo H.Q., Zhang Z.H. and Wang Z.G., **Surface States Induced Photoluminescence from Mn²⁺ Doped CdS Nanoparticles**, Solid State Commun., 115 2000 615.
- 92 Cölfen H. and Limin Q., **A Systematic Examination of the Morphogenesis of Calcium Carbonate in the Presence of a Double-Hydrophilic Block Copolymer**, Chem. A. Eur. J., 7 2001 106.
- 93 Raveendran P., Fu J. and Wallen S.L., **Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles**, J. Am. Chem. Soc., 125 2003 13940.
- 94 Rutenberg M. W. ; **In Handbook of Water – Soluble Gums and Resins**, ed. R.L. Davidsson, New York, McGraw Hill, 1979.
- 95 Wurzburg O. B., **Modified Starches Properties and Uses**, Boca Raton, Florida, Fourth Printing CRC Press Inc., 1989.
- 96 Wang L.Z. and White P. J., **Structure and Properties of Amylose, Amylopectin, and Intermediate Materials of Oat Starches**, Cereal Chem., 71 1994 263.
- 97 Zobel H. F., French A. D. and Hinkle M. E., **X-Ray Diffraction of Oriented Amylose Fibers. II. Structure of V Amyloses**, Biopolymers, 5 1967 837.
- 98 Zobel H. F., **Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review**, Starch/Starke, 40 1988 44-50.

-
- 99 Curá J. A., Jansson Per-Erik, and Krisman, **Amylose is not Strictly Linear C. R.**, *Starch/Starke*, 47 1995 207.
- 100 Thomas D. J. and Atwell W. A., **Starches Handbook**, First Ed., Eagan Press. 1999.
- 101 Bello-Pérez L. A., Paredes-López O., Roger P. and Colonna P., **Amylopectin: Properties and Fine Structure**, *Food Chem.*, 56 1996 171.
- 102 Cameron R. E. and Donald A. M., **A Small Angle Xray Scattering Study of the Absorption of Water Into the Starch Granule**, *Carbohydr. Res.*, 244 1993 225.
- 103 Taubert, A. And Wegner, G., **Formation of Uniform and Monodisperse Zincite Crystals in the Presence of Soluble Starch**, *J. Mater. Chem.*, 12 2002 805.
- 104 Won Keun Son, Ji Ho Youk, Taek Seung Lee, Won Ho Park, **Preparation of Antimicrobial Ultrafine Cellulose Acetate Fibers with Silver Nanoparticles**, *Macromol. Rapid Commun.*, 25 2004 1632–1637.
- 105 Rosa Zugazagoitia Herranz, Peter Fiedler, Cristina Rock, **Química Orgánica** 5ta edición, México, 1998.
- 106 Steffen Fischer, Katrin Thu"mmmler, Bert Volkert, Kay Hettrich, Ingeborg Schmidt, Klaus Fischer, **Properties and Applications of Cellulose Acetate**, *Macromol. Symp.*, 262 2008 89–96.
- 107 Hugo Cortina, Claudia Martínez-Alonso, Mónica Castillo-Ortega, Hailin Hu, **Cellulose Acetate Fibers Covered by CdS Nanoparticles for Hybrid Solar Cell Applications**, *Mater. Sci. Eng. B*, 177 2012 1491-1496.
- 108 Stuart R. Thomas, Pichaya Pattanasattayavong and Thomas D., **Anthopoulos, Solution-Processable Metal Oxide Semiconductors for Thin-Film Transistor Applications**, *Chem. Soc. Rev.*, 42 2013 6910—6923.
- 109 Matthew Wright , Ashraf Uddin, **Organic—Inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review**, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 107 2012 87–111.

-
- 110 Mary D.Archer, Arthur J Nozik, **Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photo Conversion** Vol.3, London, Imperial college Press, 2006.
- 111 Patricia Rodríguez Fragoso, 2008, **Síntesis de Nanopartículas Semiconductoras Recubiertas con Almidón.** (tesis doctoral inédita) Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional.
- 112 P.Rodríguez,N.Muños-Aguirre, E.San-Martin Martínez, G.Gonzales, O.Zelaya, J.Mendoza, **Formation of CdS Nanoparticles Using Starch as Capping Agent**, Appl. Surf. Sci., 255 2008 740–742.
- 113 M.B. Ortuño López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván,R. Ramírez-Bon, **Highly Oriented CdS Films Deposited by An Ammonia-Free Chemical Bath Method**, Thin Solid Films, 429 2003 34–39.
- 114 M.G. Sandoval-Paz , M. Sotelo-Lerma , A. Mendoza-Galvan , R. Ramírez-Bon, **Optical Properties And Layer Microstructure of CdS Films Obtained From an Ammonia-Free Chemical Bath Deposition Process**, Thin Solid Films, 515 2007 3356–3362.
- 115 Yuri V Vorobiev, Paul P Horley, Jorge Hernández-Borja, Hilda E Esparza-Ponce, Rafael Ramírez-Bon, Pavel Vorobiev, Claudia Pérez and Jesús González-Hernández, **The Effects of Porosity on Optical Properties of Semiconductor Chalcogenide Films Obtained by the Chemical Bath Deposition**, Nanoscale Res. Lett., 7 2012 483.
- 116 Beatriz Montaña-Leyva, Francisco Rodriguez-Felix, Patricia Torres-Chávez, Benjamin Ramirez-Wong, Jaime López-Cervantes, And Dalia Sánchez-Machado, **Preparation and Characterization of Durum Wheat (Triticum durum) Straw Cellulose Nanofibers by Electrospinning**, J. Agric. Food Chem., 59 2011 870–875.
- 117 M.A. Islam, M.S. Hossain, M.M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M.R. Karim, K. Sopian, N. Amin, **Comparison of Structural and Optical**

-
- Properties of CdS Thin Films Grown by CSVT, CBD and Sputtering Techniques**, Energy Procedia, 33 2013 203 – 213.
- 118 M.G.Sandoval-Paz, M.Sotelo-Lerma, A.Mendoza-Galvan, R.Ramirez-Bon, **Optical Properties And Layer Microstructure of CdS Films Obtained From an Ammonia-Free Chemical Bath Deposition Process**, Thin Solid Films, 515 2007 3356-3362.
- 119 D.Lincot, R.Ortega-Borges, **Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films. In Situ Growth and Structural Studies by Combined Quartz Crystal Microbalance and Electrochemical Impedance Techniques**, J.Electrochem. Soc., 139 1992 1880.
- 120 P. Rodríguez, N. Muñoz-Aguirre, E. San-Martín Martínez, G. González de la Cruz, S.A. Tomas, O. Zelaya Ángel, **Synthesis And Spectral Properties Of Starch Capped CdS Nanoparticles In Aqueous Solution**, J. Cryst. Growth, 310 2008 160-164.
- 121 G.D. Caboclo, J.A.S. Fernández, W.A. Pinheiro, L.R. Cruz, **Efeitos do Tratamento Térmico Com CdCl₂ Sobre Filmes Finos de CdS**, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 26-4 2007 187-191.
- 122 María E. Vallejo, Maria S. Peresin, Orlando J. Rojas, **All-Cellulose Composite Fibers Obtained by Electrospinning Dispersions of Cellulose Acetate and Cellulose Nanocrystals**, J Polym Environ, DOI 10.1007/s10924-012-0499-1
- 123 Dong Ruan, Qilin Huang, Lina Zhang, **Structure ond properties of CdS/Regenerated Cellulose Nanocomposites**, Macromol. Mater. Eng., 290 2005 1017–1024.
- 124 Hugo Jorge Cortina-Marrero, Claudia Martínez-Alonso, Liliana Hechavarría-Difur, and Hailin Hu, **Photovoltaic Performance Improvement in Planar P3HT/CdS Solar Cells Induced by Structural, Optical and Electrical Property Modification in Thermal Annealed P3HT Thin Films**, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 63 2013 10201.

-
- 125 Simon Dowland , Thierry Lutz , Alexander Ward , Simon P. King , Anna Sudlow , Michael S. Hill , Kieran C. Molloy , and Saif A. Haque, **Direct Growth of Metal Sulfi de Nanoparticle Networks in Solid-State Polymer Films for Hybrid Inorganic–Organic Solar Cells**, *Adv. Mater.*, 23 2011 2739–2744.
- 126 Lijun Li¹, Matthew J. Greaney, Kejia Li¹, Angad Sachdeva, Richard L. Brutchey, and Joe C. Campbell, **Effects of Surface Ligands on Energetic Disorder and Charge Transport of P3HT: CdSe Hybrid Solar Cells**, *Phys. Status Solid. B*, 1–9 2015.
- 127 Youngkyoo Kim, Amy M. Ballantyne , Jenny Nelson, Donal D.C. Bradley, **Effects of Thickness and Thermal Annealing of the PEDOT:PSS Layer on the Performance of Polymer Solar Cells**, *Org. Electron.*, 10 2009 205–209.
- 128 Huimin Jia, Weiwei He, Yidong Zhang, Yan Lei, Yong Xiang, Shu Zhang and Zhi Zheng, **Facile Fabrication of CdS–Poly(3-Hexylthiophene) Hybrid Film With Improved Photo-Current Response For Heterojunction Solar Cells**, *New J. Chem.*, 37 2013, 3017—3023.
- 129 Smita Dayal, Matthew O. Reese, Andrew J. Ferguson, David S. Ginley, Garry Rumbles, and Nikos Kopidakis, **The Effect of Nanoparticle Shape on the Photocarrier Dynamics and Photovoltaic Device Performance of Poly(3-hexylthiophene):CdSe Nanoparticle Bulk Heterojunction Solar Cells**, *Adv. Funct. Mater.*, 20 2010 2629–2635.
- 130 David B. Mitzi, Delia J. Milliron, Matthew Copel, Conal Murray, Laura Kosbar, **High Mobility Solution-Deposited Chalcogenide Films For Flexible Applications**, *IEEE DOI: 10.1109/VTSA.2005.1497075*.
- 131 J.L. Machol, F.W. Wise, R.C. Patel, D.B. Tanner, **Vibronic Quantum Beats in PbS Microcrystallites**, *Phys. Rev. B* 48 1993 2819.
- 132 S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A.B. Amara, **Structural And Optical Properties of PbS Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition**, *Mater. Chem. and Phys.*, 97 2006 71–80.

-
- 133 A. Carrillo-Castillo, A. Salas-Villasenor, I. Mejia, S. Aguirre-Tostado, B.E. Gnade, M.A. Quevedo-López, **P-Type Thin Films Transistors with Solution-Deposited Lead Sulfide Films as Semiconductor**, Thin Solid Films, 520 2012 3107–3110.
- 134 H. Edzer A. Huitema Gerwin H. Gelinck, Erik van Veenendaal, Eugenio Cantatore, Laurens Schrijnemakers, Jan B. P. H. van der Putten, Tom C. T. Geuns, Monique Beenhakkers, Jacobus B. Giesbers, Bart-Hendrik Huisman, Eduard J. Meijer, Estrella Mena Benito, Fred J. Touwslager, Albert W. Marsman, Bas J. E. van Rens and Dago M. de Leeuw, **Flexible Active-Matrix Displays and Shift Registers Based on Solution-Processed Organic Transistors**, Nat. Mater., 3 2004 106.
- 135 Khagendra P. Bhandari , Paul J. Roland , Hasitha Mahabaduge, Neale O. Haugen, Corey R. Grice, Sohee Jeong, Tienneke Dykstra, Jianbo Gao, Randy J. Ellingson, **Thin Film Solar Cells Based on the Heterojunction of Colloidal PbS Quantum Dots With CdS**, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 117 2013 476–482.
- 136 Xuemin Qian, Huibiao Liu, Yanbing Guo, Shiqun Zhu, Yinglin Song, Yuliang Li, **Field Emission Properties and Fabrication of CdS Nanotube Arrays**, Nanoscale Res. Lett., 4 2009 955–961.
- 137 Herbert B. Michaelson, **The Work Function of the Elements and Its Periodicity**, J. Appl. Phys., 48 1977 4729-4733.
- 138 H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, **Surface Energy and Work Function of Elemental Metals**, Phys. Rev. B, 46 1992-I 7157-7168.
- 139 I.E. Morales-Fernández , M.I. Medina-Montes , L.A. González, B. Gnade, M.A. Quevedo-López , R. Ramírez-Bon, **Electrical Behavior of P-Type PbS-Based Metal-Oxide-Semiconductor Thin Film Transistors**, Thin Solid Films, 519 2010 512–516.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL LA C. ARACELI SÁNCHEZ MARTÍNEZ TITULADA: “ESTUDIO DE MATERIALES CALCOGENUROS PASIVADOS CON MATERIALES ORGÁNICOS PARA LA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES HÍBRIDAS Y TRANSISTOR DE PELÍCULA DELGADA (TFTs)”, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 26 DÍAS DEL MES DE MAYO DEL 2015.



Dr. Rafael Ramírez Bon.



Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval



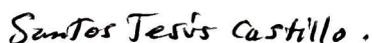
Dr. Yurii Vorobiov



Dr. Fernando Martínez Bustos



Dr. Manuel Ángel Quevedo López



Dr. Santos Jesús Castillo



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012988