

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

UNIDAD QUERETARO

“Obtención de PbS por el método de baño químico, SILAR y foto baño químico para su aplicación en celdas solares CdS/PbS”

Tesis que presenta

Claudia Elena Pérez García

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de
Materiales

Directores de Tesis:

Dr. Yurii Vorobiov

Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

CINVESTA
IPN
ADQUISICION
LIBROS Julio 2015

CLASIF.. CJ 259
ADQUIS.. CA-275-581
FECHA: 13-Enero-2016
PROCED.. Donación
\$ _____

ID: 224762 - 1001

Agradecimientos personales.

A mis padres

Por su cariño, su apoyo, su dedicación incondicional y empeño por ayudarme a ser una persona mejor cada día. Dándome ejemplos dignos de superación y entrega. Por tanto esfuerzo para que yo alcanzara este triunfo. No me equivoco al presumir que son los mejores del mundo.

A mis hijos, Marifer y Roberto

Por su enorme amor incondicional y la enorme paciencia hacia mi, ya que como para mi, para ellos, fue un camino de aprendizaje junto conmigo y me tuvieron que soportar en mis momentos de angustia, decepción y girnches, así como también disfrutaron de los momentos de alegrías y felicidad a mi lado. Les agradezco tanto estar a mi lado y soportar a su alocada madre en todo momento.

A mi hermano.

Por su apoyo, comprensión por haberme arropado con consejos y porque siempre estuvo impulsándome en los momentos más difíciles. A mi cuñada, vienes incluida aquí ya que te he adoptado como mi hermana. A los dos por motivarme a ser mejor y ser un ejemplo a seguir en este camino que empiezo y ustedes ya llevan rato caminado y como no agradecer por los dos hermosos sobrinos que me han dado.

A mis profesores

Por tenerme paciencia y creer en mí.

Quiero agradecer especialmente a mis directores de tesis el Dr. Yuri Vorobiev y el Dr. Rafael Ramírez Bon que me ayudaron, motivaron y guiaron como investigadores.

Gracias por su confianza puesta en mí y por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y por haber fomentado en mí el deseo de superación.

A mis amigos y primos.

No los enlisto porque se me puede olvidar alguno, y a todos los que de alguna manera se preocuparon, mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión, sus consejos en los momentos difíciles, por creer en mí y ayudarme a ver que todo es posible. No solo los considero mis amigos si no mis ejemplos a seguir no solo como profesionistas sino también por la calidad de seres humanos que son.

Miles de gracias!!!!

Agradecimientos Profesionales

A mi director de tesis el Dr. Yuri Vorobiev, como no agradecer el que haya confiado en mi y me haya aceptado para formar parte de su pequeño y agradable grupo de trabajo, por guiarme cuando no entendía algo y sobre todo por la oportunidad de trabajar con el, mil gracias.

A mi codirector el Dr. Rafael Ramírez Bon, por haberme hecho sentir parte de su grupo de trabajo por guiarme cuando por algo no me salían los experimentos, por tener paciencia conmigo y no haber dejado de confiar en que podría salir algo bueno de lo que hacia, gracias.

A los técnicos y auxiliares del laboratorio por apoyarme cuando necesitaba de algo y sobre todo siempre tener la disposición de ayudarme, en especial a Carlos Alberto Ávila Herrera, Martín Adelaido Hernández Landaverde, Reina Araceli Mauricio Sánchez , José Eleazar Urbina, Adair, Luz María Reina Avilés Arellano, Rivelino Flores Farías, José Alfredo Muñoz Salas y Agustín Galindo Sifuentes, gracias por su apoyo y de cada uno me llevo un poco de su conocimiento.

A mis sinodales, por sus acertados comentarios y propuestas para que esta tesis pudiera concluir de una manera exitosa, el Dr. Martín Yañez Limón, Dr. Juan Francisco Pérez Robles, Dr. Orlando Zelaya y al Dr. Xavier Mathew.

Al personal administrativo por todo su apoyo brindado durante mi estancia en esta institución, Margarita Escobosa Molina, Raquel Badillo Barrera, Irene Amezcua Munguía, Monica Hernández Hernández y Cecilia Chapa Enríquez. Gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por la beca otorgada para la realización de esta tesis.

Al proyecto LIDTRA por el uso de equipos e instalaciones para realizar las caracterizaciones de los materiales obtenidos de esta tesis.

Contenido

Resumen	x
Abstract	xii
Capítulo 1. Introducción	1
Antecedentes	3
Antecedentes de energía solar en México	8
Capítulo 2. Marco Teórico	11
2.1 ¿Cómo funciona una celda Solar?	11
2.2 Unión p-n	12
2.3 Efecto Fotovoltaico	13
2.4 Estructura de una celda fotovoltaica	14
2.5 Eficiencia Cuántica de una celda Solar	16
2.6 Caracterización de una celda solar	20
2.6.1 El modelo del Diodo	20
2.6.2 La celda solar	24
2.6.3 Corriente en función del voltaje en una celda solar.....	25
2.6.4 La corriente en corto circuito (I_{sc}).....	27
2.6.5 El voltaje en circuito abierto (V_{oc}).....	28
2.6.6 El factor de llenado (FF).....	29
2.6.7 La eficiencia de conversión fotovoltaica (η).....	30
2.7 Principio de transmitancia y Fotoconductividad	32
2.8 Semiconductor sulfuro de plomo (PbS)	35
2.9 Semiconductor sulfuro de cadmio (CdS).	36
Capítulo 3. Objetivos	38
Objetivo General	38
Objetivos Específicos	38
Capítulo 4. Sulfuro de Cadmio (CdS) depositado por Baño Químico (CBD)	39
4.1. Deposito por Baño Químico del CdS	39
4.2 Material utilizado para el depósito del CdS	40
4.3 Formulación M2 para CdS por CBD	40
4.4 Deposito por CBD de las películas de CdS	40
4.5 Caracterización Morfológica y Estructural	41
4.6 Caracterización Óptica	44
4.7 Caracterización Eléctrica	48
4.8 Conclusiones	49
Capítulo 5. Material de PbS por CBD y su aplicación en la celda solar CdS/PbS .	50
5.1 Depósito del PbS por CBD	50
5.2 Material utilizado para el deposito del PbS	51
5.3 Formulación para PbS por CBD	51

5.4 Depósito por CBD de las películas de PbS.....	52
5.5 Caracterización Morfológica y Estructural.....	53
5.6 Caracterización Óptica.....	58
5.7 Caracterización Eléctrica	62
5.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)	63
5.9 Caracterización de la celda solar	64
5.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por CBD	70
5.11 Conclusiones	72
Capitulo 6. Material de PbS por SILAR y su aplicación en la celda solar CdS/PbS	
.....	74
6.1 Depósito por SILAR	74
6.2 Material utilizado para el deposito del PbS	75
6.3 Formulación para PbS por SILAR.....	76
6.4 Deposito por SILAR de las películas de PbS.....	76
6.6 Caracterización Óptica.....	83
6.7 Caracterización Eléctrica	88
6.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)	89
6.9 Caracterización de la celda solar	90
6.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por SILAR.....	92
6.11 Conclusiones	93
Capitulo 7. Material de PbS por PCBD y su aplicación en la celda solar CdS/PbS	
7.1 Depósito del PbS por PCBD	95
7.2 Material utilizado para el depósito del PbS	96
7.3 Formulación para PbS por PCBD.....	96
7.4 Depósito por CBD de las películas de PbS.....	96
7.5 Caracterización Morfológica y Estructural.....	97
7.6 Caracterización Óptica.....	103
7.7 Caracterización Eléctrica	107
7.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)	108
7.9 Caracterización de la celda solar	109
7.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por PCBD	111
7.11 Conclusiones	111
Conclusiones generales	113
Perspectivas	114

Índice de Figuras

Figura 1. Mapa de radiación solar mundial tomada de la NASA	8
Figura 2. Celda solar de película delgada.	15
Figura 3. Configuración de celdas solares de películas delgadas, lado izquierdo de superestrato y lado derecho de substrato.	16
Figura 4. Eficiencia cuántica de una celda solar típica.	18
Figura 5 Respuesta espectral de una celda solar	19
Figura 6. Curva de corriente en función del voltaje en oscuridad para un diodo ideal.	23
Figura 7. Se muestran las regiones tipo-p, tipo-n y de empobrecimiento, las componentes de difusión y deriva de electrones y huecos y el diagrama de bandas de energía de una unión p-n, en polarización a) inversa y b) directa	25
Figura 8. Circuitos y curva I vs V de una celda solar en oscuridad e iluminación.	26
Figura 9. Curva J vs V (línea roja) y curva P vs V (línea azul). El área A es el producto de $J_{máx} * V_{máx}$ (área lila), en tanto el área B (área violeta) es el producto $J_{sc} * V_{oc}$.	29
Figura 10. Límite de la eficiencia de las celdas solares como función del gap del material de la celda. Con asterisco se muestran las mejores eficiencias de celda solar según AM 1.5 bajo iluminación [34].	32
Figura 11. Película de CdS depositada por CBD durante 30 minutos de deposito.	41
Figura 12. Imágenes de SEM de las películas de CdS a 50000x y 15000x	42
Figura 13. Difractogramas para películas de CdS depositadas a 15, 30 y 60 minutos	43
Figura 14. Tamaño de cristalita vs Tiempo de depósito en minutos para películas de CdS	44
Figura 15. Espectros de Transmitancia y reflectancia	45
Figura 16. Gráfica del Coeficiente de Extinción e Índice de Refracción	46
Figura 17. Modelo bandas parabólicas para obtener gap del material de CdS se obtuvo con los espectros de transmisión utilizando la fórmula para un gap directo.	47
Figura 18. Curva I vs V para muestra de 60 minutos de CdS depositado por CBD	49
Figura 19. Esquema del depósito por baño químico dentro de un controlador de temperatura	51
Figura 20. Película de PbS depositada por Baño químico, durante dos horas	52
Figura 21 Se muestran las imágenes obtenidas por SEM para las películas de PbS crecidas por baño químico a diferentes tiempos.	54
Figura 22. Imágenes de AFM de PbS para diferentes tiempos de depósito a temperatura ambiente (25°C)	55
Figura 23. Difractogramas de las películas de PbS depositadas por CBD a diferentes tiempos	57
Figura 24. Tiempo de deposito vs tamaño de cristalita para los depósitos de PbS por CBD	58
Figura 25. Espectros de Transmitancia y Reflectancia para las películas de PbS depositadas por CBD y de lado derecho las constantes ópticas n y k para las mismas películas.	59
Figura 26. Curva de Energía contra densidad óptica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 60 minutos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta el tiempo de deposito, observamos que el gap disminuye.	61
Figura 27. Curva I vs V para una muestra de 2 hr de depósito de PbS por CBD, en rojo se ve el ajuste lineal que se hizo para obtener la pendiente y así obtener la resistividad.	63
Figura 28. Configuración de la celda solar CdS/PbS por CBD	64
Figura 29. Configuración celda solar CdS/PbS por CBD con varias capas de depósito durante 3hr	64
Figura 30. Diagrama que muestra la configuración del equipo para la caracterización de la celda, Semiconductor parameter Analyzer	65
Figura 31. Configuración de los contactos utilizados para caracterizar las celdas	66

Figura 32. Gráfica I vs V donde se muestra la rectificación de la curva al momento de incidirle luz, se puede ver que estas se recorren a valores negativos, dejando claro que existe efecto fotovoltaico. _____	67
Figura 33. Se muestran las curvas en iluminación de la curva I vs V para muestras depositadas con 5 capas de PbS y sobre CdS con tratamiento térmico, en azul sobre CdS tratado a 300°C, en rojo para CdS tratado a 400°C y en negro para CdS sin tratamiento _____	69
Figura 34. Mecanismo cluster by cluster para la formación de PbS en medios básicos. _____	71
Figura 35. Mecanismo de reacción ion by ion, que se da por la hidrólisis de la tiourea. _____	72
Figura 36. Proceso de depósito de SILAR los vasos blancos son los que contienen el agua, el vaso número (1) contiene la solución precursora de iones metálicos y el vaso número (3) contiene la solución precursora de iones S^{2-} . Obtenida de [50] _____	75
Figura 37 Diagrama de el deposito en SILAR _____	77
Figura 39. Imágenes de SEM para las películas de SILAR de 15, 30 y 60 ciclos de lado izquierdo a 15000x y de lado derecho a 50000x. _____	79
Figura 40. Imágenes de AFM para películas por SILAR _____	80
Figura 41. Patrones de difracción de las películas de PbS depositadas por SILAR a diferentes ciclos de deposito. _____	83
Figura 42. A la izquierda tenemos los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de PbS depositadas por SILAR y a la derecha tenemos las graficas de las constantes ópticas n y k. _____	84
Figura 43. Curva de Energía contra densidad óptica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 30 ciclos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta los ciclos de deposito, podemos observar que el gap se mantiene entre 0.52 y 0.64eV, cambiando solo para la película de 40 ciclos _____	87
Figura 44. Curva corriente vs Voltaje para la película de 15 ciclos de PbS depositada por SILAR _____	89
Figura 45. Configuración de la Celda depositada por SILAR _____	90
Figura 46. Curvas I vs V para las celdas depositadas por SILAR _____	91
Figura 47. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de el PbS por SILAR _____	93
Figura 48. Depósito de PbS por PCBD utilizando una lámpara UV _____	95
Figura 49. Imágenes de SEM para las películas preparadas por PCBD durante 90 minutos, 3 y 5 horas de deposito. _____	98
Figura 50. Imágenes de AFM de PbS para diferentes tiempos de deposito a temperatura ambiente por el método de PCBD, durante 1, 2, 3 y 4 horas de deposito. _____	99
Figura 51. Difractogramas de las películas de PbS depositadas por PCBD a diferentes tiempos _____	102
Figura 52. Espectros de Transmitancia y Reflectancia para las películas de PbS depositadas por PCBD y de lado derecho las constantes ópticas n y k para las mismas películas. _____	103
Figura 53. Curva de Energía contra densidad optica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 60 minutos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta el tiempo de deposito, _____	106
Figura 54. Curva I vs V para una muestra de 2 hr de deposito de PbS por PCBD, en rojo se ve el ajuste lineal que se hizo para obtener la pendiente y así obtener la resistividad. _____	108
Figura 55. Configuración de la celda solar CdS/PbS por PCBD _____	109
Figura 56. Gráfica I vs V donde se muestra la rectificación de la curva al momento de incidirle luz, se puede ver que estas se recorren a valores negativos, dejando claro que existe efecto fotovoltaico. _____	110

Índice de Tablas

<i>Tabla 1. Valores de espesor, rugosidad y porosidad de las muestras de CdS obtenidas con el Film Tek</i>	45
<i>Tabla 2. Valores de gap para películas de CdS con diferentes tiempos de depósito</i>	47
<i>Tabla 3. Rugosidad de las películas de PbS depositadas a diferentes tiempos por CBD</i>	56
<i>Tabla 4. Espesores y Rugosidad de las películas de PbS depositadas por CBD</i>	60
<i>Tabla 5. Valores de E_g para PbS depositado por CBD obtenidos de los espectros de IR.</i>	62
<i>Tabla 6 Parámetros obtenidos para las celdas depositadas por CBD a diferentes tiempos de deposito</i>	68
<i>Tabla 7. Resultados de parámetros de caracterización de las celdas de CdS/PbS para verificar su eficiencia poniendo 5 capas de PbS sobre CdS con tratamientos térmicos.</i>	70
<i>Tabla 8. Rugosidad de las películas de PbS depositadas por SILAR, obtenidas de las imágenes de AFM</i>	81
<i>Tabla 9. Espesores y rugosidades obtenidas con las mediciones de los espectros de transmitancia y reflectancia.</i>	85
<i>Tabla 10. Espesores reales de las películas de PbS depositadas por SILAR, medidas con el perfilómetro óptico.</i>	86
<i>Tabla 11. Valores del Gap, obtenidos de los espectros de transmisión por IR</i>	88
<i>Tabla 12. Parámetros principales de las celdas de CdS/PbS depositadas por SILAR</i>	92
<i>Tabla 13. Rugosidad de las películas de PbS depositadas a diferentes tiempos por PCBD</i>	100
<i>Tabla 14. Espesores y Rugosidad de las películas de PbS depositadas por PCBD obtenidas de los espectros de T y R</i>	104
<i>Tabla 15. Valores de E_g para PbS depositado por PCBD obtenidos de los espectros de IR.</i>	107
<i>Tabla 16. Parámetros obtenidos para las celdas depositadas por PCBD a dos tiempos de deposito por lo tanto dos espesores diferentes</i>	111

Resumen

Las películas delgadas de semiconductoras son un componente esencial para el estudio y fabricación de celdas. Para esta aplicación es esencial tener uniformidad en espesor y composición; por lo que las condiciones de depósito juegan un papel importante para obtener estas. Existen una gran variedad de técnicas de depósito tanto físicas como químicas con las que podemos obtener estas películas. Por lo que, el depósito por baño químico (CBD), por sus siglas en inglés, successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) y el foto baño químico (PCBD) son técnicas alternativas por su simplicidad a los depósitos por técnicas más complejas como los son, el crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), el depósito químico de vapor (CVD), Erosión catódica (sputtering), evaporación, etc. Con el objetivo de obtener una adecuada capa absorbente, esta capa debe tener un espesor entre 1 y 2 micras para lograr una Buena conversión de la luz solar a electricidad. En esta tesis se crecieron películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS) por las técnicas de CBD, SILAR y PCBD. Las películas resultantes se utilizaron como material tipo-p en una celda solar CdS/PbS y sus propiedades y eficiencia fueron comparadas. Para el caso de los métodos de SILAR y PCBD se obtuvieron espesores mayores en un tiempo menor que para el caso de CBD. Para todos los casos se crecieron las películas a temperatura ambiente, controlando el tiempo de depósito en el caso de CBD y PCBD y para la técnica de SILAR se control el número de ciclos. Se caracterizaron las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas, y finalmente se caracterizaron las celdas solares creadas con cada una de las técnicas a diferentes

tiempos, obteniendo la mejor eficiencia para la celda CdS/PbS crecida por CBD dando varias capas de este material.

Abstract

Semiconductors in the form of thin films are essential components in the development of solar devices. Uniformity in thickness and composition is then crucial for its application; therefore conditions of deposit are the key for its performance. There exist a variety of techniques and chemical methods by which thin films can be obtained. Among them, chemical bath deposition (CBD), successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) and Photo Chemical Bath Deposition (PCBD) methods represent very attractive alternatives to molecular beam epitaxy (MBE), chemical vapor deposition (CVD), sputtering, evaporation, etc., because of their relative simplicity. In order to obtain a suitable absorbent layer, the material must have a thickness between 1 and 2 microns for good conversion of sunlight into electricity. In this work, lead sulfide (PbS) thin films were prepared by using CBD, SILAR and PCBD techniques successively. The resultant films were used as a p-type material in CdS/PbS solar cells and their preparation and performance were compared. In the case of SILAR method, films with the desirable thickness were obtained in an easier way than in the CBD one. In the same way with PCBD method it is possible to obtain thicker films in less time than CBD one. Thin films were grown at room temperature in all the cases, controlling the time of deposition in case for CBD and PCBD technique and the number of cycles for the SILAR case. The crystalline structure and optical properties were characterized by X-ray diffraction, UV-VIS and infrared spectroscopies. The PbS films showed polycrystalline structure and preferred orientation with the cubic cell characteristics. Finally it was implemented in a solar cell CdS/PbS getting better result for the deposit by CBD multilayer.

Capítulo 1. Introducción

En los últimos años la investigación de semiconductores ha tenido interés en la aplicación de celdas fotovoltaicas, con el objetivo de encontrar alternativas para la producción de energía con técnicas que sean limpias y fáciles de obtener, en la actualidad la mayoría de las celdas solares comerciales son de silicio las cuales tienen un gran costo, debido a su complejidad y altos costos de producción (hablar particularmente del Si), lo que ha llevado a la investigación de nuevos materiales que sean sencillos de sintetizar y que tengan al mismo tiempo un bajo costo de producción. Las películas delgadas de calcogenuros semiconductores, han sido una opción viable para sustituir a las celdas de silicio monocristalino, existe una gran variedad de técnicas para producirlas las cuales tienen la ventaja de ser sencillas y tener un bajo costo de producción[1].

Se ha puesto gran interés en el uso del baño químico (CBD) para la síntesis de semiconductores en películas, ya que es una técnica que es económica, que utiliza bajas temperaturas de procesamiento y puede controlar la calidad de la película fácilmente con los parámetros de esta técnica[2].

En particular el Sulfuro de Plomo (PbS) es un material semiconductor que ha sido estudiado ampliamente por sus propiedades para diferentes aplicaciones, como son detectores de infrarrojo, diodo laser y celdas fotovoltaicas de películas delgadas[3], [4]. El PbS ha sido sintetizado por varias técnicas como son CBD, Sputtering, Foto baño Químico (PCBD), Succesive Ionic and reaction Method (SILAR), Evaporación en Vacío, Deposición Química de

vapor (CVD) y Deposición Química de Vapor asistida por Aerosol (AACVD) entre otras. [5]–[8], Los últimos trabajos de síntesis del PbS se han enfocado en utilizar la técnica de microondas para realizar el CBD [9], la cual puede tener desventaja; si lo que estamos buscando es una técnica que sea sencilla y económica de realizar[9]. El método utilizado en nuestro trabajo es el CBD, PCBD y SILAR a temperatura ambiente, sin necesidad de otro equipo, para que cumpla con las características que se busca al desarrollar un nuevo material.

En referencia al PbS nuestro principal interés ha sido su uso en celdas fotovoltaicas por su energía de banda prohibida (E_g) de 0.41 eV, viéndolo como una opción viable de uso en celdas fotovoltaicas tipo multiunión. Este semiconductor ha sido procesado por CBD y ha sido utilizado por su efecto fotoeléctrico desde 1971, donde se utilizó al Sulfuro de Cadmio (CdS) como semiconductor tipo n.[10]. El CdS es uno de los semiconductores más adecuados para utilizarse como semiconductor tipo n en heteroestructuras con semiconductores tipo p, debido a su E_g de 2.54 eV a temperatura ambiente y su fácil procesamiento por diferentes técnicas, como es su síntesis por CBD, y las amplias ventajas que esta técnica presenta.

En relación con la celda fotovoltaica CdS/PbS está ha sido estudiada utilizando la técnica de CBD como técnica de síntesis; en estos trabajos se ha mostrado como la temperatura de procesamiento y las diferentes concentraciones de los precursores de la reacción química modifican las características de la celda, tanto sus propiedades estructurales, ópticas y la eficiencia de la celda[11], [12]; se ha realizado este experimento, tanto para la capa ventana como para el semiconductor tipo p [11], [13].

En este trabajo analizamos el efecto que tiene el espesor del depósito de PbS en la eficiencia de la celda, sintetizado a temperatura ambiente y variando solamente el tiempo de depósito,

ya que no se tiene ningún reporte hasta la fecha del efecto que podría tener el espesor del semiconductor tipo p en la eficiencia de la celda. Lo cual es importante conocer ya que con ello podemos optimizar el tiempo de realización de la celda. Así mismo se sintetizó el PbS utilizando otras dos técnicas alternativas de depósito que fue el PCBD y SILAR para así poder comparar los resultados obtenidos por diferentes técnicas llevadas a cabo a bajas temperaturas de procesamiento.

Antecedentes

El modo más elegante conocido de uso de la luz del sol como fuente de energía es el convertir esta energía en energía eléctrica usando celdas solares o celdas fotovoltaicas, como también así se conocen (Foto se refiere a la luz y voltaico a la electricidad). Este es un fenómeno bastante nuevo, no todavía maduro, pero basado en algunos de los mayores logros de la ciencia y de la tecnología del siglo XX; incluyendo el desarrollo de la mecánica cuántica, la microelectrónica y la conquista del espacio[14] llamado efecto fotovoltaico, que es el fenómeno de convertir energía de la luz a energía eléctrica.

Aunque las celdas solares eficientes han estado disponibles recientemente desde mediados de los años 50, la investigación científica del efecto fotovoltaico comenzó en 1839, cuando el científico francés, Henri Becquerel descubrió que una corriente eléctrica podría ser producida haciendo brillar una luz sobre una solución de cloruro de plata (AgCl) y platino (Pt) inmersa en una solución electrolítica.

El efecto fue observado primero en un material sólido (el metal selenio) en 1877. Este material fue utilizado durante muchos años para los fotómetros, que requerían de cantidades

muy pequeñas de energía. Una comprensión más profunda de los principios científicos, fue provista por Albert Einstein en 1905, quien sentó las bases del efecto fotoeléctrico, trabajo que le llevo obtener el premio nobel de Física en 1921 y para 1930 Schottky, Mott y Davydov en forma independiente hicieron las contribuciones básicas para el entendimiento del efecto fotovoltaico, la cual fue necesaria antes de que celdas solares eficientes pudieran ser confeccionadas [15]. Para el año de 1954 se inicia la investigación masiva y el desarrollo de las celdas solares a nivel mundial como son las de silicio monocristalino y heterounión Cu_xS/CdS . En este año se anuncia la primer celda solar compuesta de la heterounión Cu_2S/CdS con una eficiencia del 6% [16], incrementándose después a 9.5 [17], con problemas de estabilidad. En 1963 D.A. Cusano reportó la obtención de una celda solar de película delgada (CSPD) de CdTe con eficiencia cercana al 6% [18]. A finales de esta década, E. I. Andirovich y colaboradores reportaron por primera vez una celda solar de heterounión CdS/CdTe depositada sobre vidrio/Oxido de estaño (SnO_2), con una eficiencia de sólo 1%. Para 1982, Tyan y Albuerne alcanzaron el 10% de eficiencia en celdas de CdS/CdTe [19]. El gran avance para CSPD de CdTe fue reportado por el grupo de C. Ferekides de la Universidad del Sur de Florida en 1993, quienes fabricaron una celda CdS/CdTe con una eficiencia del 15% [20]. El CdS fue depositado por la técnica de CBD y el CdTe por CSS (Close Space Sublimation), sobre substratos de vidrio Corning 7059 con SnO_2 depositado por CVD (Chemical Vapor Deposition). Hasta llegar a un valor de eficiencia de 16.5% obtenido por X. Wu en el 2001 [21]. En el 2003 se obtuvo un record de 19.2% de eficiencia en una celda $ZnO/CdS/CuInGaSe_2$ [22], el cual en el 2008 llego a un record de 19.9% en una celda $ZnO/CdS/CuInGaSe_2$ con un factor de llenado del 81.2% [23], y llegar a un máximo publicado en el 2011 para una celda de películas delgadas de $Cu(In,Ga)Se_2$ de 20% de eficiencia [24].

En la actualidad las celdas que se usan comercialmente son las de silicio, las cuales tienen una eficiencia de conversión en electricidad de la luz solar que cae sobre ellas de cerca del 18%, a una fracción del precio de hace treinta años. En la actualidad existe investigación y comercialización de celdas solares que no solo son de silicio cristalino, se han fabricado de silicio amorfo y policristalino, y se ha dado gran avance y campo de investigación en celdas solares de otros tipos como son las celdas solares de película delgada (CSPD).

Las celdas solares en la actualidad se clasifican en cuatro generaciones que indica el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente. En el presente hay investigación en las cuatro generaciones mientras que las tecnologías de la primera generación son las que más están representadas en la producción comercial con el 89.6% de producción.

Primera Generación

Las celdas de la primera generación tienen gran superficie, alta calidad y se pueden unir fácilmente. Las tecnologías de la primera generación no permiten ya avances significativos en la reducción de los costos de producción. Los dispositivos formados por la unión de celdas de silicio se están acercando al límite de eficacia teórica que es del 31% y tienen un periodo de amortización de 5-7 años.

La Segunda Generación

Los materiales de la segunda generación han sido desarrollados para satisfacer las necesidades de suministro de energía y el mantenimiento de los costos de producción de las celdas solares, dentro de las celdas de segunda generación se encuentran las celdas de silicio amorfo y silicio policristalino, así como las desarrolladas con películas semiconductoras

delgadas y utilizando técnicas de fabricación alternativas, como la deposición química de vapor, y la deposición por baño químico tiene más ventajas, ya que reducen la temperatura del proceso de forma significativa.

Uno de los materiales con más éxito en la segunda generación han sido las películas delgadas de telurio de cadmio (CdTe), CIGS (Cobre, Indio, Galio y Diselenuro) , de silicio amorfo y de silicio microamorfo. Estos materiales se aplican en una película fina en un sustrato de apoyo tal como el vidrio o la cerámica, la reducción de material y por lo tanto de los costos es significativa. Estas tecnologías prometen hacer mayores las eficiencias de conversión.

Entre los fabricantes, existe una tendencia hacia las tecnologías de la segunda generación, pero la comercialización de estas tecnologías ha sido difícil.

Tercera generación

Se denominan celdas solares de tercera generación son formadas por aquellas que son depositadas sobre sustratos flexibles, las celdas que utilizan una reacción electroquímica como las celdas tipo Grätzel o también llamadas celdas electroquímicas sensibilizadas por un colorante (DSSC) y las celdas poliméricas, dentro de estas clasificaciones también en esta generación se encuentran las celdas que pueden dar valores de eficiencias más altos alrededor de un 30% , esto se puede lograr utilizando métodos para lograr esta alta eficiencia, entre ellos se encuentran, las celdas solares de multiunión, la concentración del espectro incidente, el uso de generación térmica por luz ultravioleta para aumentar la movilidad de electrones, el uso del espectro infrarrojo para la actividad nocturna.

Cuarta generación

Se denominan celdas de cuarta generación a las celdas híbridas, que son formadas por cristales monocristalinos inmersos dentro de una matriz polimérica.

La celda solar ideal

Los tres requisitos técnicos claves para la expansión de las celdas solares son el bajo costo de fabricación, la alta fiabilidad y la alta eficiencia en la conversión de la luz solar en electricidad.

La mayoría del trabajo de investigación y desarrollo en la fotovoltaica está enfocado a uno o más de estos tres requisitos.

Antecedentes de energía solar en México

Nuestro país posee un importante potencial de recursos energéticos renovables. Por ejemplo, debido a sus favorables condiciones geográficas y climáticas tiene una alta eficiencia de energía solar en la mayoría de sus superficie (con una insolación promedio de 5.5 kWh/m² por día), ver figura 1 ; permitiendo grandes perspectivas para el uso de la energía solar. La república mexicana recibe en 6 horas de exposición al sol la cantidad de energía equivalente al consumo nacional de un año. Un ejemplo más es que la energía solar que recibe en un día un área de 784 Km² situado en el desierto de Sonora, y cubriría la demanda promedio diaria actual de energía eléctrica de todo el país (550 GWh/día)[25].

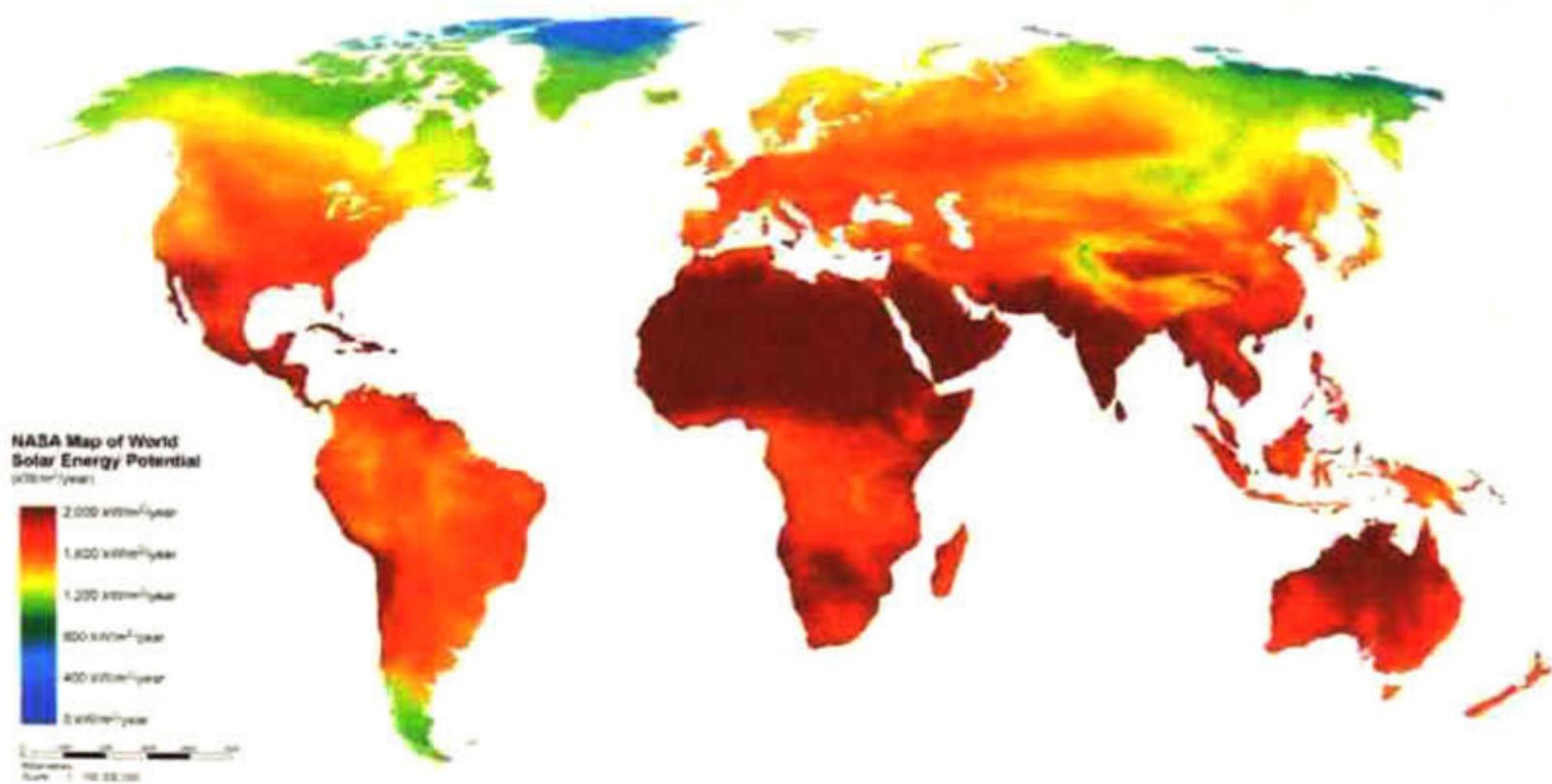


Figura 1. Mapa de radiación solar mundial tomada de la NASA

La investigación y desarrollo de energías renovables, particularmente de energía solar en México empieza a la mitad de los 70's. Comenzando con la importancia de las actividades de

investigación de las universidades, institutos nacionales y regionales; y asociaciones como la Asociación de Energía Solar (ANES) a partir de 1977.

El centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) fue el primero en Latinoamérica, donde se fabricaron, celdas solares y módulos fotovoltaicos; al construirse una pequeña planta piloto de celdas solares a base de Si-monocristalino que permitió una capacidad de 25 kW/año, a finales de la década de los 70's y principios de los 80's, para proveer de electricidad a un número significativo de aulas dentro del sistema nacional de tele-secundarias y probar dicha tecnología en un proyecto de iluminación rural. Este proyecto estuvo financiado por la Organización de las Naciones Unidas para la Educación la Ciencia y la Cultura (UNESCO), la Organización de Estados Americanos (OEA) y el Banco Interamericano de desarrollo (BID). Las características de dicho proyecto fueron: celdas solares de Si-monocristalino con 11% de eficiencia, módulos fotovoltaicos a base de Si-monocristalino con 11% de eficiencia, módulos fotovoltaicos a base de Si con 9% de eficiencia[26]. Actualmente se continúa realizando este tipo de celdas solares en el CINVESTAV con eficiencias en el rango de 12 a 14% en áreas grandes, lo cual es competitivo a nivel industrial [27].

En nuestro país los programas de difusión de dichos sistemas fotovoltaicos en zonas rurales aisladas; como el del CINVESTAV-UNESCO-OEA-BID, así como el programa solidaridad en colaboración con la Comisión Federal de Electricidad (CFE), el Instituto Nacional Indigenista (INI) y los gobiernos estatales, fueron los que proporcionaron la mayor difusión de esta tecnología. Este último programa posibilitó la instalación en nuestro país de aproximadamente 40,000 sistemas fotovoltaicos con recursos federales y 10,000 por la

iniciativa privada, esto permitió que cientos de pequeños poblados aislados cuenten con electricidad en sus hogares y en algunos casos para el bombeo de agua. Actualmente, las principales aplicaciones identificadas en México son la electrificación, la telefonía rural, la radio transmisión y el bombeo de agua para el sector agropecuario. Aunque también ya se empieza a ver la comercialización de estas celdas a nivel industrial, alumbrado público y para hogares en las ciudades urbanizadas.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 ¿Cómo funciona una celda Solar?

Las células o celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. Para entender como ocurre el efecto fotovoltaico es necesario conocer algunos conceptos, empecemos a entender que es un semiconductor.

Toda clase de sólidos, independientemente de su tipo de enlace, se caracteriza porque sus estados electrónicos se agrupan en bandas de energía. Los metales poseen una última banda, parcialmente ocupada, con niveles energéticos superiores libres, desocupados. Los electrones de valencia, débilmente unidos a los átomos aislados, al formarse el cristal se deslocalizan y se mueven por todo el cristal en forma de un gas de Fermi, constituyendo los electrones de conducción. Su conductividad disminuye al aumentar su temperatura, al crecer las impurezas ya que hace crecer los defectos de la red. Los metales reflejan o absorben muy débilmente las radiaciones, sin que por ello se afecte su conductividad. Los aislantes poseen una banda prohibida de energía (E_g), de anchura tal, que separa la última banda completamente llena, banda de valencia, sin estados libres. Los electrones de valencia están ligados formando enlaces más o menos fuertes entre los átomos de la red. La banda próxima superior, banda de conducción, está vacía, con la totalidad de sus estados energéticos desocupados. A 0K la conductividad es nula, tienen una E_g no nula, $E_g \neq 0$. Los aislantes se subdividen en dos clases: semiconductores y aislantes propiamente dichos. Los semiconductores tienen una banda prohibida $E_g < 2\text{eV}$, su conductividad tiene un valor intermedio entre el valor de los metales y el de los aislantes, su conductividad aumenta con la temperatura, los semiconductores son un

material que se compone por átomos unidos en una estructura regular y periódica para lograr un arreglo de átomos rodeados por 8 electrones con átomos tetravalentes. Aquel semiconductor que no tiene ningún tipo de impurezas agregadas se denomina semiconductor intrínseco y la concentración de los portadores de carga eléctrica se denomina concentración de carga intrínseca denominada por n_i . La concentración de portadores intrínseca es el número de electrones en la banda de conducción o el número de huecos en la banda de valencia; este número de portadores depende de la temperatura a la que se encuentre el semiconductor y el valor de su banda prohibida (gap). Existen también semiconductores los cuales están dopados con algunas impurezas, al estar dopados con estas impurezas se denominan semiconductores extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos e intrínsecos se pueden clasificar en dos tipos, los semiconductores tipo-n y los semiconductores tipo-p, los semiconductores tipo-n son aquellos que tienen un electrón de valencia de más, que se genera por impurezas donadoras que ionizadas, genera un electrón móvil por la red. Los semiconductores tipo-p son aquellos que tienen un electrón de valencia menos, que se genera al introducir impurezas aceptoras, que al ser ionizadas, genera un enlace incompleto por la red, que es un portador virtual denominado hueco.

2.2 Unión p-n

El efecto fotovoltaico se lleva a cabo cuando se unen dos semiconductores uno tipo n con exceso de electrones y otro tipo p con exceso de huecos, a esta unión se le denomina unión p-n, en el momento de la creación de la unión p-n, los electrones libres de la capa n entran en la capa p y se recombinan con los huecos en la región p. Existirá así durante toda la vida de la unión, una carga positiva en la región n a lo largo de la unión (porque faltan electrones) y una carga negativa en la región en p a lo largo de la unión (porque los huecos han desaparecido);

el conjunto forma la «Zona de Carga Espacial» (ZCE) y existe un campo eléctrico entre las dos, de n hacia p. Este campo eléctrico hace de la ZCE un [diodo], que solo permite el flujo de corriente en una dirección: los electrones pueden moverse de la región p a la n, pero no en la dirección opuesta y por el contrario los huecos no pasan más que de n hacia p.[28]. Existen dos tipos de unión p-n, la homounión, que se da cuando el semiconductor tipo-n y el semiconductor tipo-p son del mismo semiconductor, como en el caso de las celdas de silicio. La homounión que se lleva a cabo cuando el semiconductor tipo-n y el semiconductor tipo-p son de dos diferentes semiconductores.

2.3 Efecto Fotovoltaico

Para que ocurra el efecto fotovoltaico se da de las siguientes maneras:

1. Al formar la unión p-n (homounión o heterounión) se forman regiones de carga espacial carentes de portadores de carga en movimiento y con un campo eléctrico interno creado por la descompensación de cargas eléctricas al difundirse los electrones en exceso del semiconductor tipo-n al semiconductor tipo-p en la banda de conducción y los huecos del semiconductor tipo-p al semiconductor tipo-n en la banda de valencia
2. Al momento de incidir un haz de luz, si éste tiene la suficiente energía para desprender un electrón del material tipo-n y un hueco del material tipo-p, es decir que la energía del fotón incidente sea mayor a la E_g de los semiconductores, se genera un par electrón-hueco, en ambos lados de la unión p-n.
3. Los pares electrón-hueco generados que estén dentro de cierta longitud de difusión de la unión p-n deben alcanzar la ZCE.

4. Los pares electrón-hueco son separados por el campo eléctrico interno; luego, los electrones en el semiconductor tipo-p se desplazan hacia el tipo-n y los huecos del tipo-n se mueven hacia el tipo-p.

Al momento de ocurrir estos 4 pasos numerados anteriormente, cuando la luz (fotones) provenientes del sol incide sobre la celda solar; los fotones con energía menor al valor de E_g o conocido como "gap" de energía del semiconductor "ventana" (semiconductor tipo-n) es absorbido por el semiconductor "absorbente" (semiconductor tipo-p) provocando la generación de pares electrón-hueco (portadores de carga) en este. Estos portadores de carga son separados por un campo eléctrico que se encuentra en la unión pn y se produce una fotocorriente eléctrica debida a los portadores minoritarios de carga y que es colectada por los contactos frontal (un óxido conductor transparente) y posterior (un contacto metálico). Veremos más detalles de la configuración de la celda en el siguiente subíndice. [29]

2.4 Estructura de una celda fotovoltaica.

En el diagrama se muestra una celda solar de película delgada general, en la cual se muestran las dos capas semiconductoras principales de la celda, denominadas absorbente y la capa ventana. Las celdas solares de películas delgadas pueden ser policristalinas o amorfas. Las celdas solares policristalinas introducen superficies internas en forma de frontera de grano, las cuales pueden degradar la generación de la corriente, el voltaje y la estabilidad de la celda. Las propiedades de las celdas dependen, en general, del método de deposición empleado, de las condiciones en que se lleva a cabo la deposición y del tipo de sustrato empleado. Para obtener celdas solares de bajo costo, el sustrato también debe ser de bajo costo. Además, los contactos que la conecten a componentes externos deben ser óhmicos. Otros factores que

afectan su funcionamiento, además de sus propiedades térmicas, ópticas y electrónicas, será el ajuste en las constantes de red entre capas adyacentes. Por lo cual, el procesamiento de las celdas solares de películas delgadas con altas eficiencias de conversión depende del entendimiento y control de un gran número de factores.



Figura 2. Celda solar de película delgada.

Las celdas solares pueden ser de tres tipos: de homounión, las cuales están constituidas por un solo material dopado para producir los lados p y n de la celda; a este tipo corresponden las celdas solares de Si monocristalino. Otro tipo de celda solar es la de heterounión o multiunión, las cuales consisten en capas de materiales de diferentes con una interface entre ambas. La presencia de las interface trae como consecuencia una serie de problemas, como el desajuste entre las constantes de red, diferencia entre las afinidades electrónicas, etc. El tercer tipo de celda solar son las de barrera Schottky, las cuales consisten de películas delgadas metálicas, que pueden ser transparentes a la radiación visible, depositadas en un semiconductor. El principio de funcionamiento es el mismo para todas.

La configuración de las celdas solares se puede dar de dos formas una es la configuración de superestrato en la cual se tiene un substrato (generalmente vidrio), el óxido conductor transparente (Óxido de estaño o ITO) que funciona como contacto frontal, seguido de la capa ventana (semiconductor tipo-n), sobre el material ventana se la capa absorbente (semiconductor tipo-p) y finalmente un contacto metálico que sirve como contacto posterior. La otra configuración se denomina de substrato, en esta sobre el substrato que sigue siendo vidrio, se coloca el contacto metálico, seguido de la capa absorbente y la capa ventana, para finalizar con el óxido conductor transparente. Figura 3

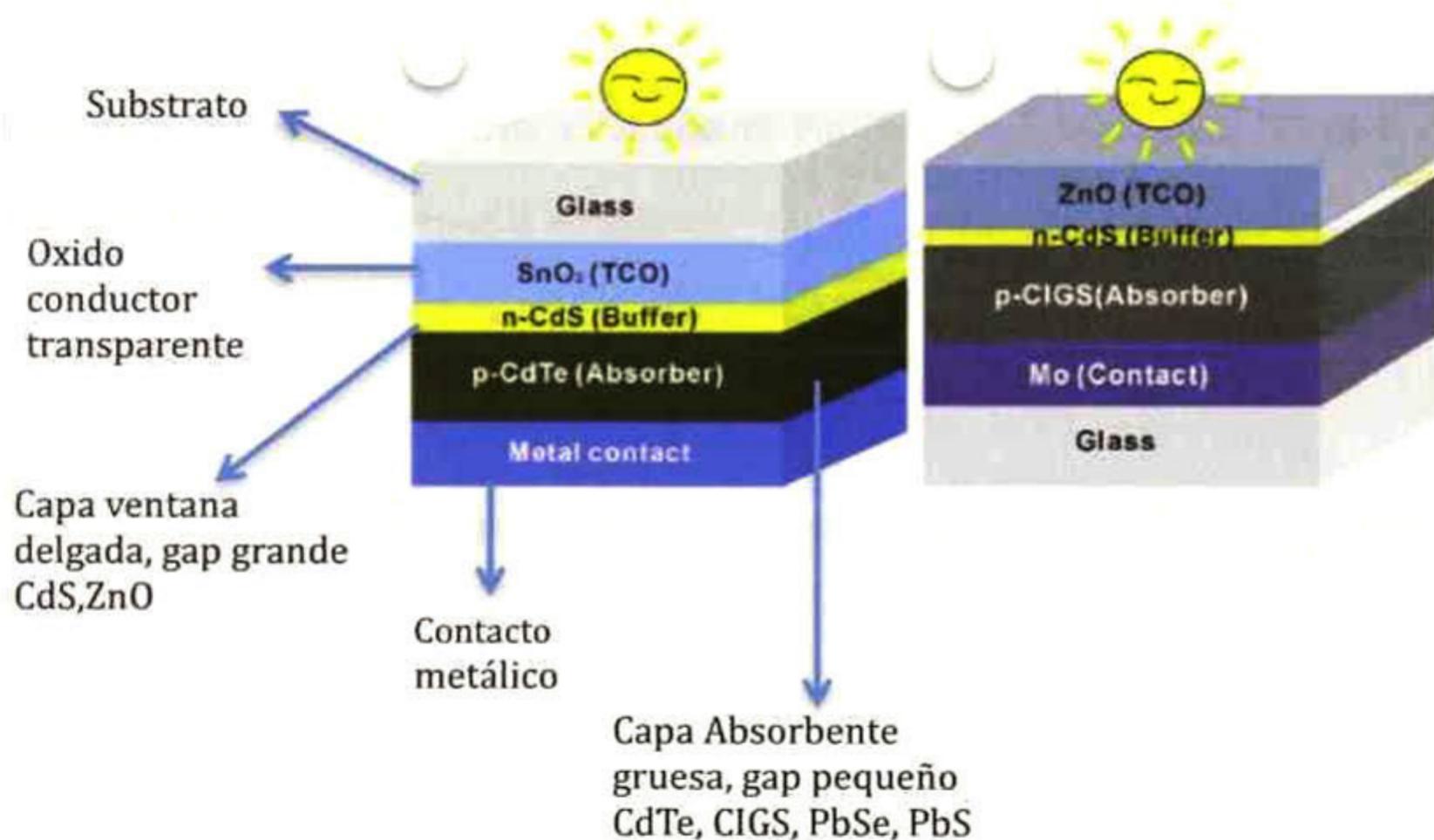


Figura 3. Configuración de celdas solares de películas delgadas, lado izquierdo de superestrato y lado derecho de substrato.

2.5 Eficiencia Cuántica de una celda Solar

La eficiencia cuántica Interna (EQ) es la razón entre el número de pares electrón-hueco (n_e) generados con respecto al número de fotones absorbidos (n_f) en una celda solar para cada longitud de onda de la radiación incidente [30]. De tal forma que:

$$EQ = \frac{n_e}{n_f}$$

Cuando EQ=1, todos los fotones absorbidos generan pares electrón-hueco que contribuyen a la corriente eléctrica (I) de la celda solar, esto se puede escribir como:

$$I = \frac{qn_e}{t}$$

donde, q es la carga del electrón y t el tiempo. Por otra parte, la potencia (P) de la radiación incidente viene expresada por la ecuación:

$$P = \frac{n_f \hbar \omega}{t}$$

combinando las tres ecuaciones anteriores y considerando que $\omega = \frac{2\pi}{\lambda}$ y $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, se tiene:

$$EQ = \frac{n_e}{n_f} = \frac{h I 1}{q P \lambda}$$

De manera que midiendo la corriente (I) que circula por los terminales de la celda solar producto de la absorción de una radiación luminosa monocromática con potencia (P), y conociendo la longitud de la onda incidente (λ), se determina el valor de EQ; con h la constante de Planck. Para medir la potencia absorbida (P), hay que conocer cuál es la potencia de la luz reflejada por la superficie del semiconductor. Si no se tiene en cuenta la luz reflejada

(R) hablamos de la eficiencia cuántica externa. La relación entre la eficiencia cuántica externa y la interna en una celda solar es:

$$EQ_{ext} = (1 - R)EQ_{int}$$

La EQ idealmente debería tener la forma rectangular que se muestra en la figura 4, sin embargo en la realidad esta eficiencia ideal es reducida debido a los efectos de la recombinación, en el volumen y la superficie del semiconductor.



Figura 4. Eficiencia cuántica de una celda solar típica.

En la región de mayores valores de la longitud de onda de la radiación luminosa incidente (región del rojo), el valor de EQ es menor que el unitario en la medida que la recombinación superficial es mayor y que la longitud de difusión y absorción son menores. Para las longitudes de onda cortas de la radiación incidente (región del azul) la disminución de EQ se debe esencialmente a la recombinación superficial en CdS.

Por otro lado, la respuesta espectral (RE) es conceptualmente similar a la EQ. Solo que la RE es la razón entre la corriente generada por la celda solar y la potencia de la luz incidente es la misma a partir de ella es posible calcular la EQ; siendo ésta una medición de espectroscopia

óptica

$$RE = \frac{I}{P}$$

En esta última expresión P es nuevamente la potencia absorbida de manera que siempre es necesario determinar cual es la potencia reflejada en la superficie. Así, cuando se reportan los valores EQ no se consideran los efectos de reflexión de la luz en la superficie, es un proceso puramente interno de la celda, en cambio los valores de RE en ocasiones incorporan los efectos de reflexión de la luz en la superficie, un ejemplo de la curva de respuesta espectral se muestra en la figura.

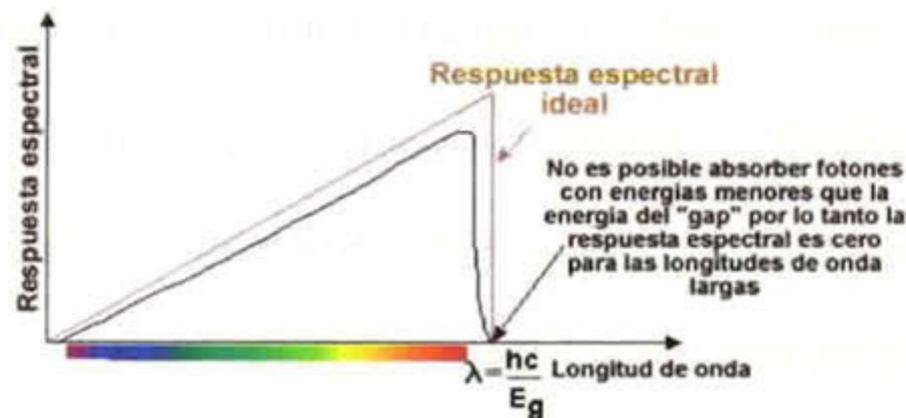


Figura 5 Respuesta espectral de una celda solar

La respuesta espectral decrece a longitudes de onda pequeñas; cualquier energía mayor que la energía del E no es utilizada por la celda solar y es convertida en calor. La región de longitud de onda corta en la RE está definida por el borde de absorción del CdS, mientras que en la región de longitud de onda corta en la RE está definida por el borde de absorción del CdS, mientras que la región de longitud de onda corta en la RE está definida por el borde de absorción del CdS, mientras que la región de longitud de onda larga está limitada por la colección de fotocorriente desde el CdTe y el $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$. El compuesto $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ conocido como ternario se forma al unir los materiales semiconductores CdS y CdTe de diferente tipo de conductividad (heterounión p-n).

2.6 Caracterización de una celda solar

2.6.1 El modelo del Diodo

Las propiedades eléctricas de la unión p-n, por lo tanto las de una celda solar, están determinadas por la región de carga espacial (δ), el campo eléctrico (E_x), la concentración de portadores de carga (p y n) con $n \gg p$, la recombinación y las longitudes de difusión (L_p y L_n) y de las corrientes de difusión y deriva (I_{dif} y I_{der}).

Consideremos, una unión delgada p-n, donde el ancho de la región de carga espacial es menor que la longitud de difusión ($\delta < L_D$), ambas regiones p-n tienen altas concentraciones de sus respectivos portadores de carga ($p_p \gg n_i$ y $n_n \gg n_i$) y la concentración de portadores de carga disminuye sólo a causa de la recombinación en el volumen del semiconductor [31]. El cambio total en el número de huecos ($\Delta p = p - p_0$) dentro del semiconductor (dx), debido a los huecos que entran o se generan y a los que salen o se recombinan, en función del tiempo (dt) es:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial I_p}{\partial x} + g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p}$$

con: g_p : razón de generación de los huecos

τ_p : es el tiempo de vida media de los huecos

Con (I_p) la corriente total de huecos determinada por las corrientes de difusión y deriva:

$$I_p = I_p^D + I_p^E = q(p\mu_p E - D_p \frac{\partial p}{\partial x})$$

La siguiente expresión es la ecuación de continuidad para los huecos en la unión p-n:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \mu_p E \frac{\partial p}{\partial x} + (g_p - \frac{\Delta p}{\tau_p})$$

para el caso estacionario ($\partial p / \partial t = 0$).

La solución general de la expresión anterior es de la forma:

$$\Delta p = A \exp\left(-\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_p}}\right) + B \exp\left(\frac{x}{\sqrt{D_p \tau_p}}\right)$$

Las constantes A y B se determinan considerando condiciones a la frontera: a) en $x = \infty$ $p = p_0$ y

b) en $x = 0$ $p = p_0 \exp(V/V_T)$, luego la solución es de la forma:

$$p = p_0 + p_0 \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_p}}$$

con $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ la longitud de difusión para huecos.

De 2.20 y 2.23 se obtiene la corriente para los huecos con ($p \gg \Delta p \Rightarrow I_p = I_p^E$):

$$I_p = q \frac{D_p p}{L_p} \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_p}} \quad ; \quad I_p(0) = q \frac{D_p p}{L_p} \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right)$$

De forma análoga la corriente debida a los portadores de carga "electrones" será:

$$I_n(x) = q \frac{D_n n}{L_n} \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right) e^{-\frac{x}{L_n}} \quad ; \quad I_n(0) = q \frac{D_n n}{L_n} \left(e^{\frac{V}{V_T}} - 1 \right)$$

Finalmente la corriente total en la unión p-n debida a los portadores de carga minoritarios de huecos y electrones en los bordes de la región de carga espacial está dada por[31]:

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

La expresión anterior es la ecuación de diodo, la cual representa en equilibrio (bajo condiciones de oscuridad) el flujo de corriente eléctrica en la unión p-n, ver figura; donde:

I : es el flujo neto de la corriente que circula por el diodo

V : es el voltaje aplicado entre los terminales del diodo

T : es la temperatura en Kelvin

k : es la constante de Boltzman

$V_T = \frac{kT}{q} = 25.9 \text{ meV}$, es el voltaje térmico a $T=300\text{K}$

$$I_s = q \left(\frac{D_n n}{L_n} + \frac{D_p p}{L_p} \right) = q n_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n p} + \frac{D_p}{L_p n} \right) = q \left(\frac{L_n n}{\tau_n} + \frac{L_p p}{\tau_p} \right)$$

La corriente oscura de saturación (I_s) es un parámetro básico que caracteriza a cada diodo en particular y es una medida de los mecanismos de recombinación que caracteriza a cada diodo en particular y es una medida de los mecanismos de recombinación que ocurren en la celda solar, de forma que a mayor recombinación, mayor es el valor de I_s y L_p disminuye.

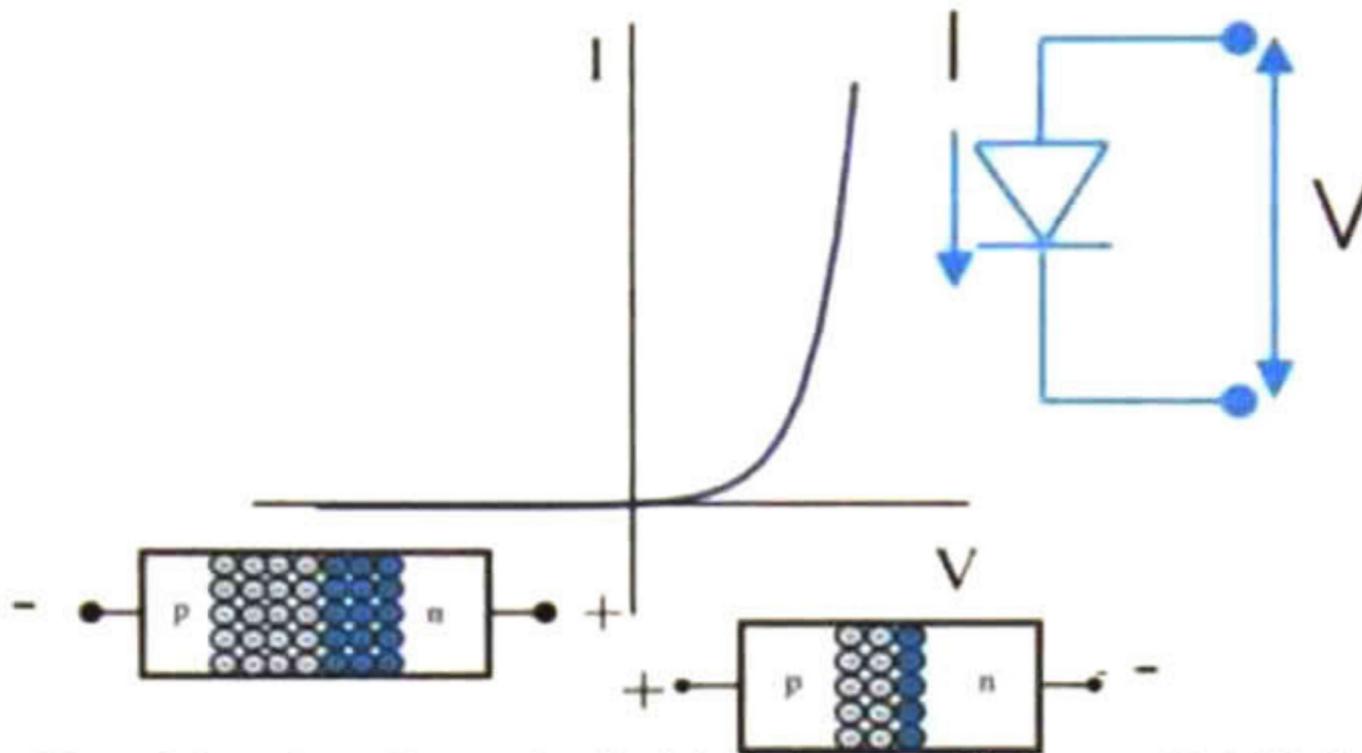


Figura 6. Curva de corriente en función del voltaje en oscuridad para un diodo ideal.

Sin embargo, en una heterounión de dos semiconductores con diferentes propiedades físicas: ancho de las bandas prohibidas de energía (E_g), constantes dieléctricas (ϵ), funciones de trabajo (ϕ), constante de red (a), afinidades electrónicas (χ), concentraciones de portadores de carga (n y p) y desacople reticular entre las redes atómicas, este último produce defectos en la interfase creando estados electrónicos y dislocaciones entre los semiconductores. Las diferencias mencionadas entre los parámetros físicos de ambos semiconductores, determinan los diversos mecanismos de transporte de portadores de carga. Debido a lo anterior, existen varios modelos conocidos que tratan de explicar la relación voltaje-corriente en una celda solar formada por una heterounión p-n.

En el modelo de difusión no se consideran los estados en la interfase de la heterounión y su influencia en los mecanismos de transporte de los portadores de carga, por lo que el transporte de huecos y electrones por difusión, es de forma análoga a una homounión. Otro modelo es el de emisión termiónica, que asume que los portadores mayoritarios de carga

sobrepasan sus respectivas barreras por la activación térmica, despreciando los estados en la interfase. El modelo de efecto túnel, asume que los portadores de carga cruzan la barrera de potencial mediante un mecanismo de efecto túnel. Los mecanismos de transporte de carga en heterouniones reales son en general una combinación de los modelos de recombinación, efecto túnel y emisión termoiónica; aunque por su sencillez los resultados de los principales parámetros fotovoltaicos que se mencionan a continuación están basados solo en el modelo de difusión[32].

2.6.2 La celda solar

Al incidir los fotones en una celda solar se generan pares electrón-hueco que son separados por el campo eléctrico interno que se forma en la heterounión p-n (PbS-CdS); luego, los portadores minoritarios de carga; electrones en la región-p se desplazan hacia la región-n y “huecos” en la región-n se mueven hacia la región-p. Por lo que el campo eléctrico provoca un movimiento direccional de los portadores minoritarios de carga que se superpone al movimiento caótico, produciendo la fotocorriente eléctrica en la celda solar.

Al aplicar un voltaje positivo a la región tipo-p y uno negativo a la región tipo-n, la celda solar se polariza directamente y se generan portadores de carga fuera del equilibrio, ver figura a. Esta caída de voltaje origina un campo eléctrico en dirección contraria al campo eléctrico interno creado por las cargas de los átomos de impurezas ionizados. La superposición de ellos conlleva a un campo eléctrico disminuido provocando una reducción del potencial de contacto cuyo valor es ahora $e(V_{bi} - V_D)$. Este efecto ocasiona un aumento en la difusión del flujo de portadores, de un lado de la unión al otro, incrementándose la corriente de difusión; mientras que la corriente de deriva permanece casi inalterada. Cuando se polariza inversamente la

unión p-n aparece un campo eléctrico adicional que refuerza al campo interno ($V_{bi} + V_D$) (figura b), provocando la disminución del flujo de portadores de carga [32].

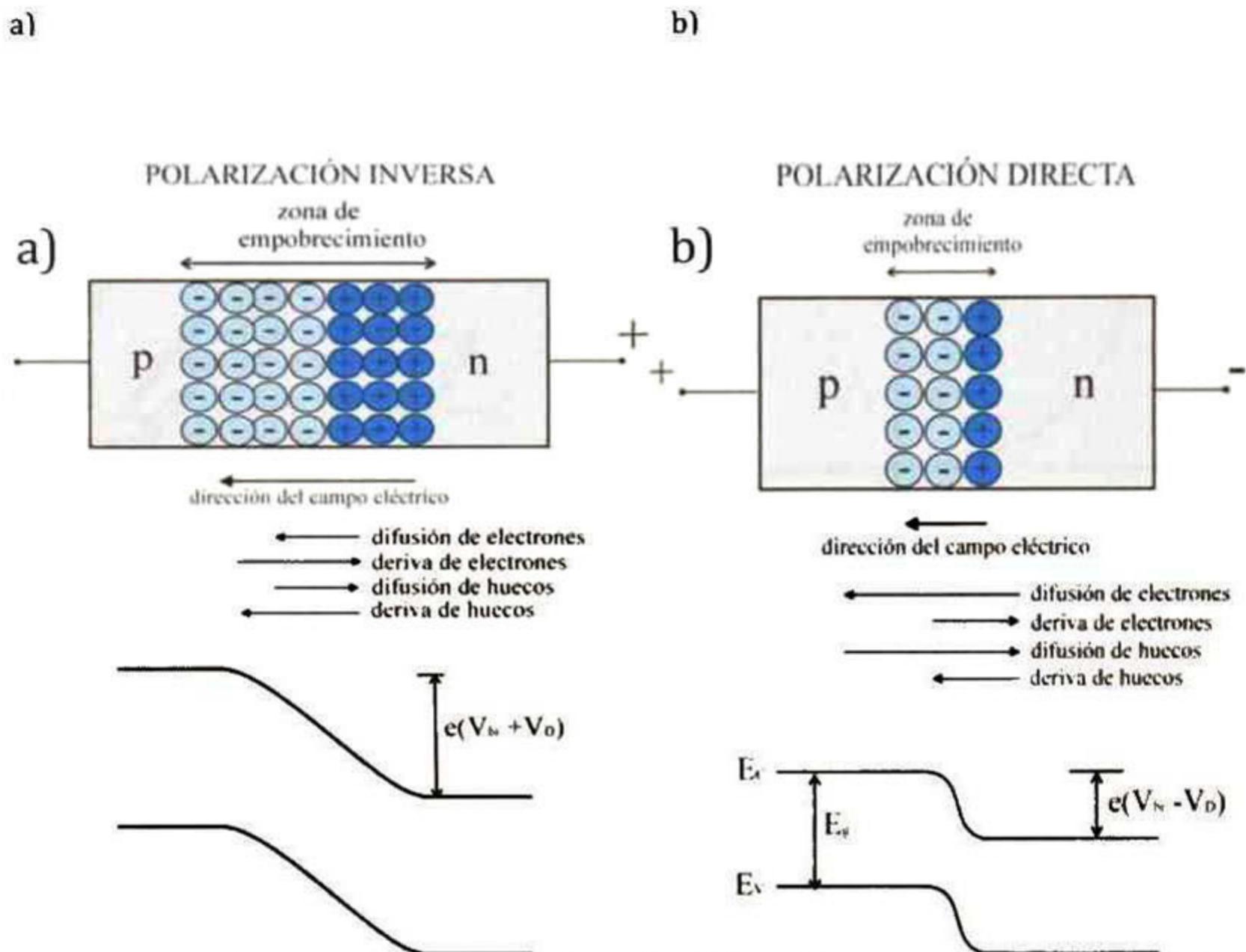


Figura 7. Se muestran las regiones tipo-p, tipo-n y de empobrecimiento, las componentes de difusión y deriva de electrones y huecos y el diagrama de bandas de energía de una unión p-n, en polarización a) inversa y b) directa

2.6.3 Corriente en función del voltaje en una celda solar.

Los parámetros principales para caracterizar una celda solar son las curvas corriente contra voltaje (I vs V)

Como la celda solar trabaja cuando la radiación solar incide sobre ella, dicha radiación tiene

un efecto directo sobre su característica de I vs. V . La superposición de las curvas de I vs. V de un diodo en oscuridad y en iluminación (AM1.5) se muestra en la figura 8, 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.

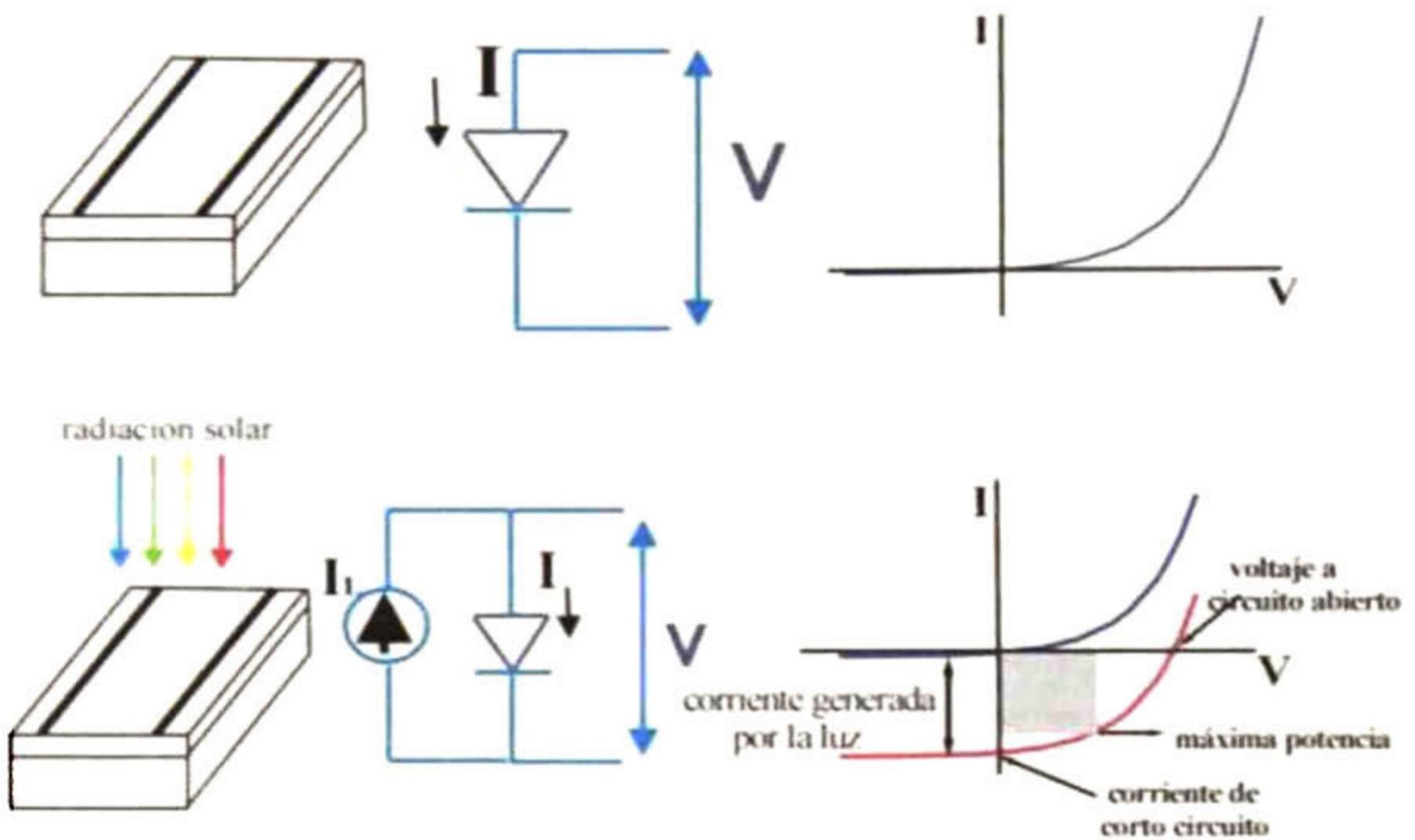


Figura 8. Circuitos y curva I vs V de una celda solar en oscuridad e iluminación.

Si la corriente en obscuro del diodo se le suma la corriente generada por la luz, obtenemos la ecuación ideal de la celda solar:

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

donde:

I_L : es la corriente generada por la luz

n : es el factor ideal del diodo, que generalmente varía entre 1 y 3

Obsérvese que cuando $n=1$, la ecuación coincide con la de la homounión. Valores de n mayores a uno determinan la existencia de otros mecanismos de transporte de carga para heterouniones. A partir de la curva I vs. V , varios son los parámetros para caracterizar a una celda solar: la corriente de corto circuito I_{SC} , el voltaje a circuito abierto V_{OC} , y el factor de llenado FF [32].

2.6.4 La corriente en corto circuito (I_{sc}).

La corriente de corto circuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje en 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 [32]:

- 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 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:

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

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

- c) Del número de fotones que pasan al semiconductor tipo n, esto es de su transmitancia.
- d) Del número de fotones absorbidos y de cuantos 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 y a la recombinación volumétrica y superficial de los portadores de carga en el semiconductor tipo-p.

2.6.5 El voltaje en circuito abierto (V_{oc}).

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

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

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} [30], [32].

2.6.6 El 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 corriente y voltaje que se pueden obtener de una celda solar; sin embargo, en estos puntos la potencia obtenida en la celda solar $P=J*V=0$. Por ello es necesario encontrar un punto de la curva J vs. V en donde el producto $J*V$ posea un valor máximo; en la figura 2.10, se muestra que este punto corresponde a $(J_{máx}, V_{máx})$.

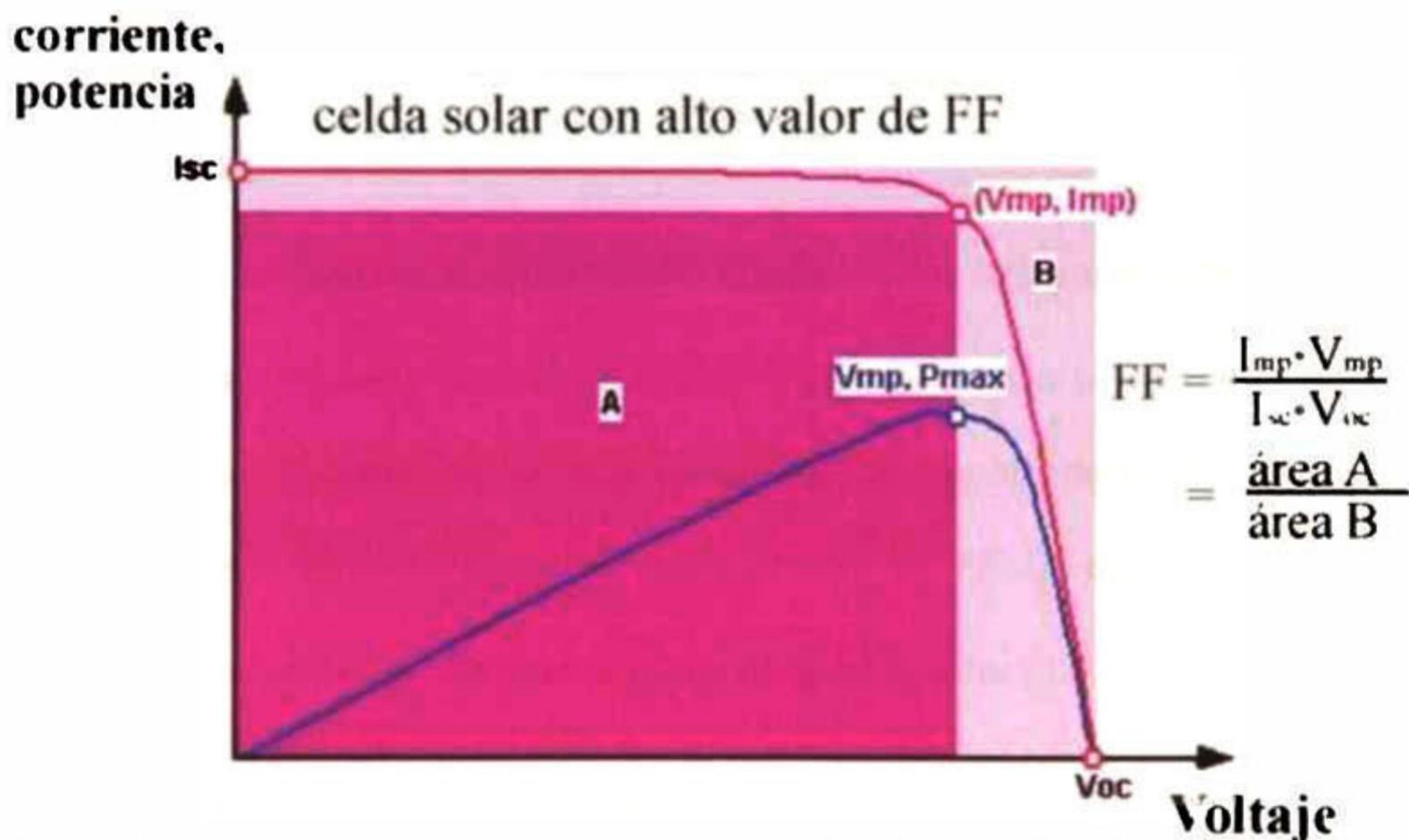


Figura 9. Curva J vs V (línea roja) y curva P vs V (línea azul). El área A es el producto de $J_{máx} * V_{máx}$ (área lila), en tanto el área B (área violeta) es el producto $I_{sc} * V_{oc}$.

La potencia máxima ($P_{máx}$) que se obtiene de una celda solar para una radiación solar dada,

se define como $P_{m\acute{a}x}=J_{m\acute{a}x} \cdot V_{m\acute{a}x}$, 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 y se obtiene de la razón:

$$FF = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{J_{sc} \times V_{oc}}$$

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

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

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

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

Un aumento de V_{oc} implicara un posible aumento de FF . Por otra parte, mientras mayor es el factor ideal de diodo n menor será el valor de 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 reflejara las pérdidas óhmicas de la celda solar [32], [33].

2.6.7 La 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 elétrica. 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:

$$\eta = \frac{J_{m\acute{a}x} \times V_{m\acute{a}x}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} FF$$

Las expresiones que modelan la celda solar en oscuro y en iluminación AM1.5 son:

$$J \approx J_s \exp\left(\frac{qV_{ef}}{nkT}\right) \quad \text{y} \quad J_{sc} = J_s \left[\exp\left(\frac{qV_{oc}}{nkT}\right) - 1 \right]$$

Tanto para la primera como para la segunda expresiones anteriores obtenemos:

$$\ln J = \left(\frac{q}{nkT}\right) V_{ef} + \ln J_s \quad \ln J_{sc} = \left(\frac{q}{nkT}\right) V_{oc} + \ln J_s$$

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

La eficiencia depende del espectro de la radiación incidente y de la temperatura a la cual se realiza la medición es por eso que las condiciones bajo las cuales se mide la eficiencia deben ser cuidadosamente controladas. Las condiciones estándares de medición son realizadas bajo una irradiación de 1000 W/m^2 , la masa del aire (AM) de 1.5 y la temperatura de 25°C en la celda.

Conforme aumenta el V_{oc} aumenta el ancho de banda de energía prohibida del material mientras que la I_{sc} disminuye y afecta directamente a la eficiencia de la celda, es decir la eficiencia de una celda solar debe ser función del ancho de banda de energía prohibida. Existe

un rango de valores de ancho de banda en los cuales se tienen eficiencias óptimas, estas se muestran en la figura .

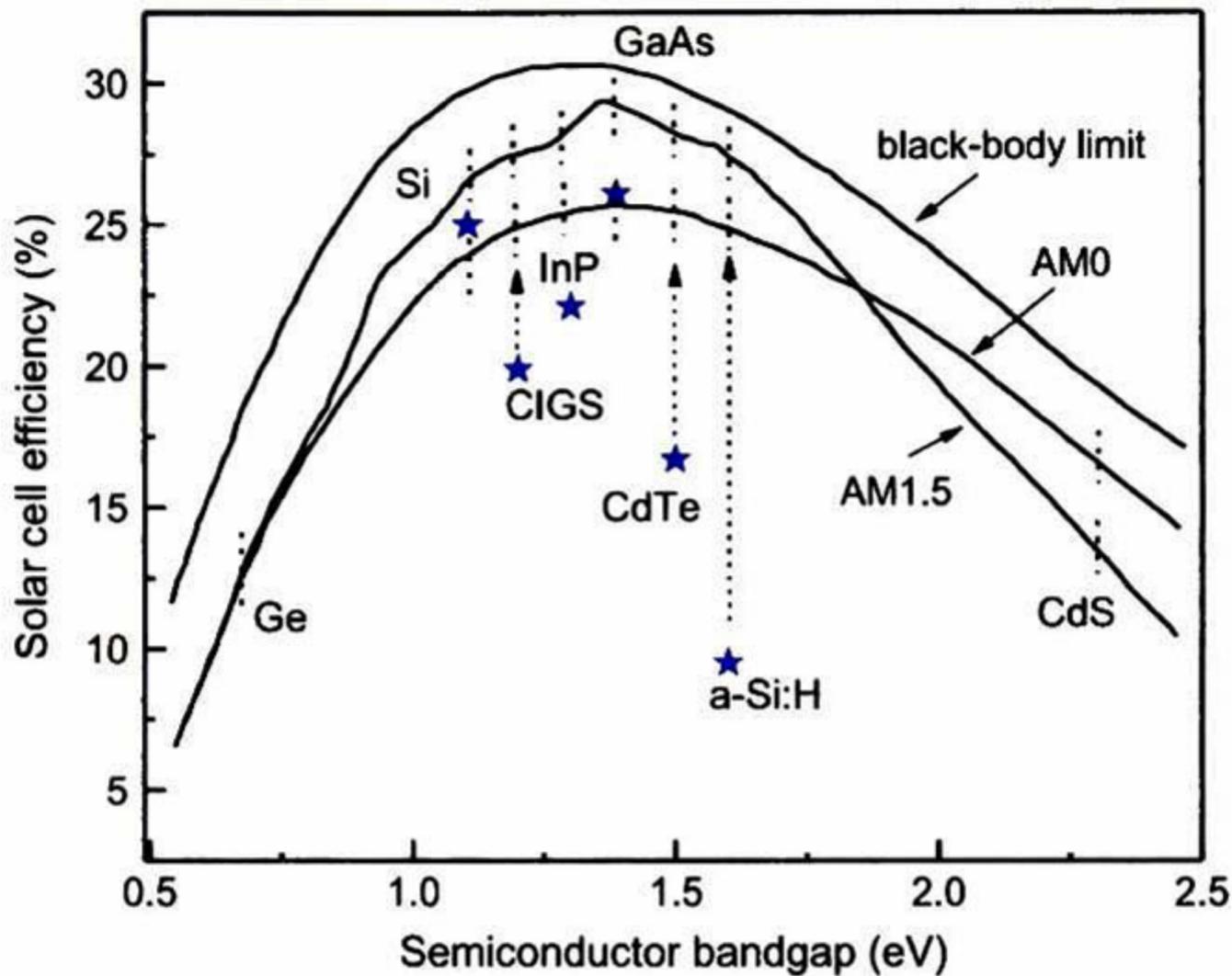


Figura 10. Límite de la eficiencia de las celdas solares como función del gap del material de la celda. Con asterisco se muestran las mejores eficiencias de celda solar según AM 1.5 bajo iluminación [34].

2.7 Principio de transmitancia y Fotoconductividad.

Para que estos fenómenos ocurran algunas consideraciones deben ser tomadas en cuenta en una celda solar del tipo CdS/PbS

Lo primero que se requiere es que la radiación solar llegue hasta la película de PbS. Por lo que la luz que pase por el semiconductor "ventana" CdS debe ser la mayor cantidad posible; es decir, el CdS debe tener la mayor transmitancia posible (bajo coeficiente de absorción); buena fotoconductividad (baja resistividad), alta concentración y baja recombinación de los

portadores de carga, además de buen acople reticular con el PbS.

Como es importante conocer la intensidad de luz reflejada y transmitida por el CdS; para esto estudiemos el hecho de que al incidir un haz de luz en una superficie aire-vidrio, una parte se refleja y otra se refracta entrando al CdS. A la relación entre la intensidad de luz transmitida (I_T) desde la segunda frontera de la capa del material hacia el aire y la intensidad de luz incidente (I_i) se le conoce como *coeficiente de transmisión ó transmitancia (T)*. Las reflexiones múltiples que contribuyen al rayo que emergente de la capa de CdS se atenúan por un factor $\exp(-\alpha d)$ donde d es el espesor de la capa de CdS y α su coeficiente de absorción, por lo que la transmitancia depende del espesor y de la morfología del CdS:

$$T = \frac{I_T}{I_i} = \exp(-\alpha d)$$

Por lo que, entre mayor sea la transmitancia mayor es la cantidad de luz que pasa a través del CdS y llega al PbS. Para semiconductores procesados como películas delgadas puede ocurrir el fenómeno de interferencia; a partir de este fenómeno puede determinarse el espesor de una película si se conoce el valor del índice de refracción del semiconductor, por medio de [35]:

$2n_r d = m\lambda \Rightarrow d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n_r(\lambda_1 - \lambda_2)}$, donde: n_r es el índice de refracción, λ la longitud de onda y m el orden de interferencia.

Para materiales con gap directo de energía E_g , el coeficiente de absorción varía con la energía en la forma:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2}$$

Por lo que α^2 es una función lineal de $(h\nu - E_g)$, siendo $h\nu$ la energía del fotón incidente. Del espectro de transmitancia (T) se puede obtener un espectro de absorción (coeficiente de absorción α ó la absorbancia $\alpha^2 d$) y obtener de este espectro por el criterio de la 2da derivada el valor de la brecha prohibida de energía "gap" (E_g) del material.

Otra propiedad importante que debe ser considerada para el semiconductor es su resistividad. Como la conductividad eléctrica es el inverso de la resistividad eléctrica ($\sigma = 1/\rho$); para un material semiconductor la resistividad eléctrica (ρ) se puede determinar por el método de dos puntas, el cual se emplea cuando los materiales tienen valores de $\rho \approx 10^5 - 10^9$ ohm-cm y cuya resistividad es difícil de medir por los métodos de Van der Pauw y el de cuatro puntas. De la ley de Ohm sabemos que:

$$V = IR$$

De aquí que en una gráfica de corriente vs. voltaje (I vs. V) se obtiene la resistencia (R) como el inverso de la pendiente "m" en un ajuste a una recta. Por otra parte, la resistencia está relacionada con la resistividad por la ley de Pouillet[35]:

$$\rho = \frac{wdR}{L}$$

donde: L es la distancia entre los contactos eléctricos, d el espesor de la muestra y w el largo de los contactos. Por lo tanto, conociendo la resistencia de la gráfica I vs. V , el espesor y dimensiones de la muestra y de los contactos; se puede determinar la resistividad y por tanto la conductividad de un material semiconductor[35].

2.8 Semiconductor sulfuro de plomo (PbS)

A raíz de que W.D. Lawson logró la síntesis de cristales de PbS en 1951, fue más fácil el estudio de este compuesto, debido al alto grado de pureza y perfección obtenidos en los cristales. Las películas delgadas de PbS son policristalinas y de color gris-negruzco, y se ha visto que tienden a formar agregados. La estructura cristalina que presentan es cúbica centrada en las caras, con una base de dos átomos.[29]

Las principales propiedades del PbS, tales como el valor del gap, conductividad, entre otros, fueron medidas por L. Eisenmann y H. Hintenberg[29]. Las películas delgadas semiconductoras de PbS presentan un gap de 0.37 eV, aproximadamente, a temperatura ambiente, su índice de refracción es de 3.7, su constante dieléctrica es de 170 y su constante de red es de 5.936 Å. El PbS presenta una masa molecular de 239.26 u.m.a. La densidad de este compuesto es de 7.61 g/cm³ y su punto de fusión es igual a 1390 K. La conductividad térmica equivale a 23 mW/cmK (a 300K). El PbS es un cuerpo negro que cristaliza en sistema cúbico; es insoluble en agua y ácidos diluidos, pero soluble en HCl concentrado. Este compuesto se encuentra como mineral en la naturaleza, recibiendo el nombre de galena.[29], [36]

Aplicaciones

El PbS ha sido usado en detectores de infrarrojo desde mediados de los años 40's, a raíz de la Segunda Guerra Mundial. [29], [36]

Como cualquier película delgada semiconductoras, las películas de PbS se pueden utilizar en cualquier dispositivo que conlleve la necesidad de energía solar para obtención de energía eléctrica.

2.9 Semiconductor sulfuro de cadmio (CdS).

Una investigación extensa ha sido llevada a cabo por muchos investigadores sobre el depósito y caracterización de películas delgadas del semiconductor CdS debido a su aplicación potencial en el área de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos,[29], [36]. Las películas delgadas policristalinas de CdS son generalmente usadas como un material ventana en celdas solares (CS) que pueden tener diferentes capas para absorber como CuIn(Se/S)₂ (CIS), CdTe o Cu(Ga,In)(Se/S)₂(CIGS) y también como un material tipo n para la unión p-n en celdas solares. Este material ha sido preparado por varios métodos incluyendo la deposición por baño químico siendo este un método económico y fácil de preparar.

El CdS es usado como material emisor o también conocido como semiconductor ventana por su gap directo de energía $E=2.52 \text{ eV}$ y para establecer el campo eléctrico colector de los portadores de carga[37]. Posee una masa efectiva en la banda de conducción $m_n = 0.2 m_0$, banda de valencia $m_p = 0.7 m_0$, donde m_0 es la masa del electrón [g] a $T=2K$. Presenta un buen coeficiente de transmisión óptica entre 75 y 85%, tiene un índice de refracción $n_r=2.3$. La estructura cristalina más común del CdS corresponde a la fase hexagonal de la estructura tipo wurzita.

Su energía de enlace iónico es mayor a 5 eV, de manera que la energía de los fotones incidentes es menor que la necesaria para descomponer el compuesto, Todo esto le da alta estabilidad térmica y química. Presenta una resistividad en el orden de $10^5 \Omega\text{-cm}$, una movilidad de electrones de $\mu_n = 300 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ y de huecos $\mu_p = 50 \text{ (cm}^2/\text{Vs)}$ Movilidad de Hall (cm^2/Vs): electrones $\mu_{H,n} = 0.03 \times 10^4$, huecos $\mu_{H,p} = 6-15$, con un coeficiente de

absorción de 10^5 cm^{-1} [37].

Capitulo 3. Objetivos

Objetivo General

- Desarrollar celdas solares de películas delgada de PbS/CdS utilizando diferentes tipos de depósitos para el semiconductor tipo P.

Objetivos Especificos

- Desarrollar películas de PbS por CBD, SILAR y PCBD.
- Caracterizar las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas.
- Introducir las películas desarrolladas en una celda solar y caracterizar su eficiencia.

Capítulo 4. Sulfuro de Cadmio (CdS) depositado por Baño Químico (CBD)

El CdS fue depositado por la técnica de baño químico, este CdS depositado por esta técnica fue el material tipo ventana (tipo-n) que se ocupó para todas las celdas solares, no se realizó un estudio amplio debido a que se había realizado un estudio de este en trabajos previos del grupo [11].

4.1. Deposito por Baño Químico del CdS

El baño químico es una de las técnicas más utilizadas en los últimos años para realizar películas delgadas de semiconductores, se utilizó en esta tesis con el objetivo de encontrar métodos que fueran más económicos y sencillos de realizar en comparación a las celdas que existen comercialmente.

La técnica de CBD es el método de depósito del material “ventana” en nuestro caso de CdS, con las mejores características para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos; por su simplicidad y bajo costo. El CBD ha resultado ser uno métodos en el cuál se puede variar la concentración de azufre con respecto al cadmio (S/Cd) en la solución del CBD durante el depósito del CdS. El método de CBD está basado en la precipitación controlada del material que se desea obtener sobre un substrato caliente mediante un sistema de reacciones químicas que tienen lugar en disoluciones acuosas, de forma tal que la precipitación ocurre uniformemente sobre el substrato. Para lograr los depósitos del CdS se necesita que los iones a precipitar, Cd^{2+} y S^{2-} (cadmio y azufre) en este caso, no se encuentren libres, para obtener concentraciones muy pequeñas en la disolución; por lo que existen ciertas generalidades y condiciones experimentales que se deben establecer para obtener el depósito del material[38].

4.2 Material utilizado para el depósito del CdS

Se hicieron depósitos sobre vidrio Corning (75mm x 25mm con 2 mm de espesor), para caracterizar la película y para la realización de la celda se depositó sobre substratos vidrio/ITO marca Delta Technologies (resistencia 4-10 ohms).

4.3 Formulación M2 para CdS por CBD

- 15 ml Cloruro de Cadmio (CdCl_2) 0.05M marca Baker
- 15 ml Citrato de Sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)0.5M
- 5 ml Hidróxido de potasio (KOH) 0.5M
- 5 ml Buffer de Boratos pH 10
- 7.5 ml Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)0.5M
- 52.5 ml de Agua desionizada (H_2O)

4.4 Deposito por CBD de las películas de CdS

Las películas de CdS se crecieron por baño químico utilizando la formula denominada M2, después de que todos los reactivos se pusieron en un vaso de precipitado de 100ml, se colocaron dentro del vaso de precipitado con la mezcla los substratos de forma vertical, el vaso se coloca dentro de un baño a 70°C y se dejó por varias horas, sacando las muestras en diferentes tiempos Fig. 11.

Pasado el tiempo deseado se obtuvieron películas de un color amarillo uniformes y delgadas (ver figura 11).

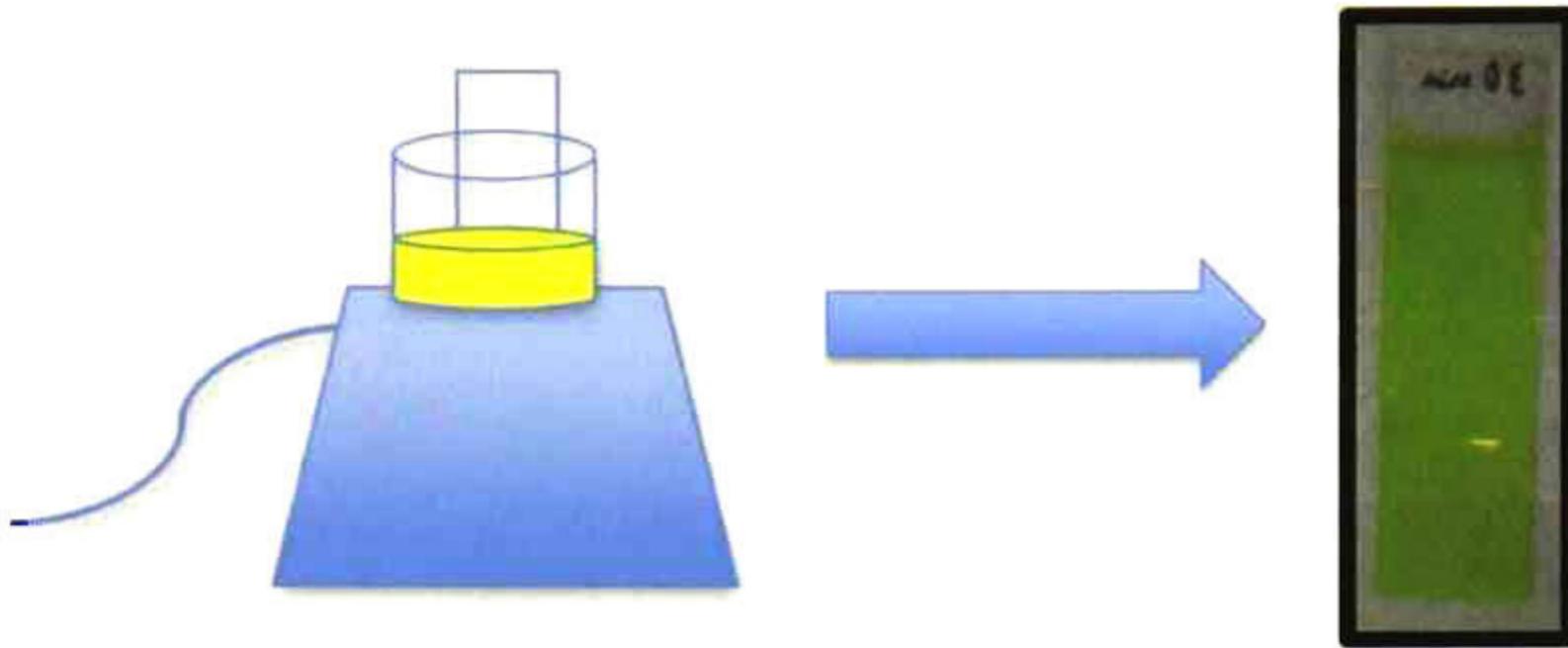


Figura 11. Película de CdS depositada por CBD durante 30 minutos de deposito.

4.5 Caracterización Morfológica y Estructural.

La caracterización morfológica de la superficie de las películas de CdS se realizó utilizando el Microscopio electrónico de barrido (SEM) , marca Philips, modelo FEG-XL30, para realizar esta caracterización previamente se depositó una capa delgada de oro para evitar la estática de la muestra y poder obtener buenas imágenes. Pudimos observar que las películas tenían una morfología uniforme desde los 15 minutos de depósito, se realizaron mediciones para las películas realizadas de 15, 0 y 60 minutos, a aumentos de 15000x y 50000x (ver figura 12).

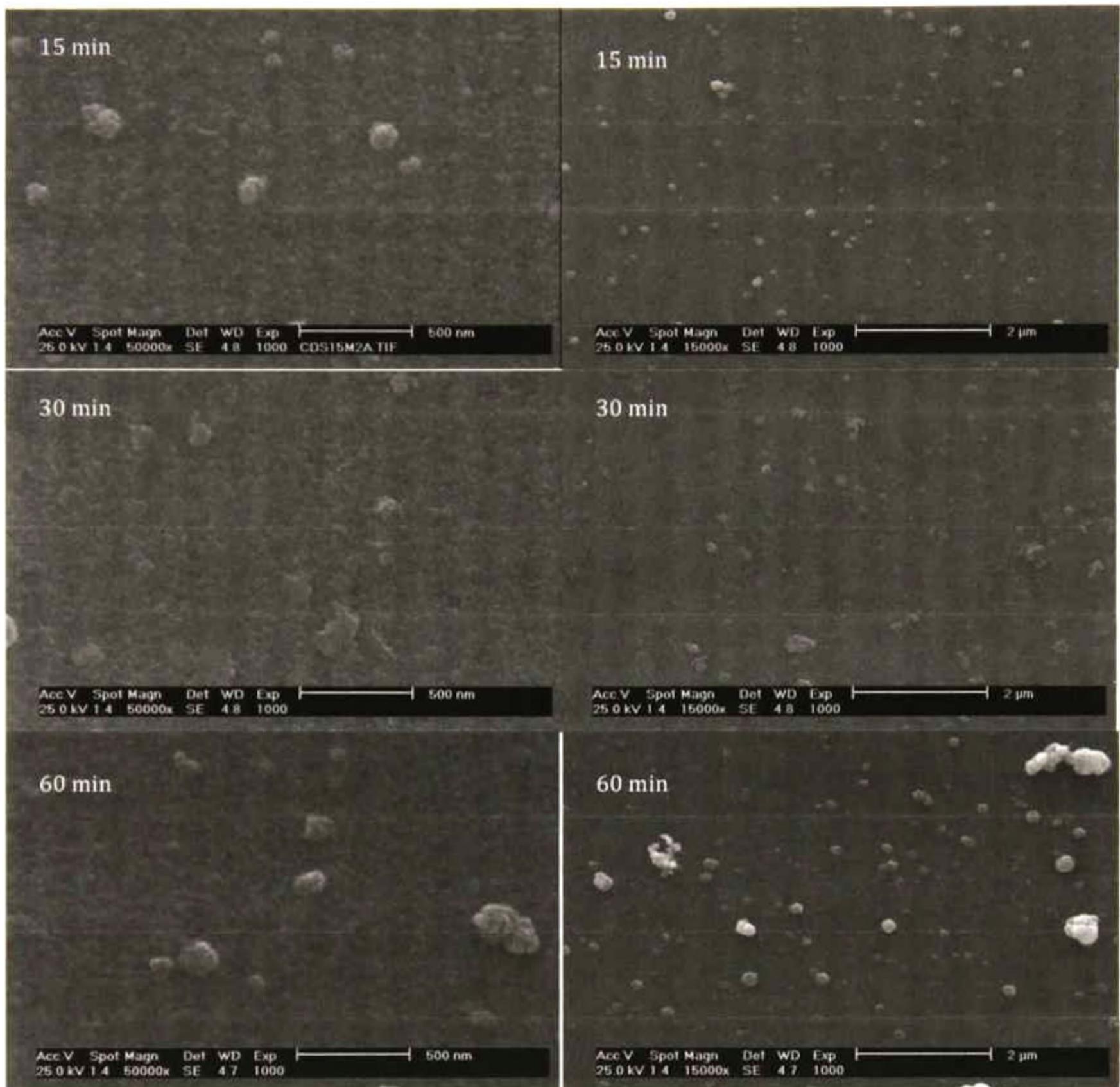


Figura 12. Imágenes de SEM de las películas de CdS a 50000x y 15000x

El análisis estructural de las películas de CdS se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando el equipo marca Rigaku, modelo D/MAX-2000, utilizando una lámpara de Cobre (Cu-K α). El promedio de tamaño de cristalita fue calculado utilizando el software JADE, que utiliza la fórmula de Scherrer.

Con los difractogramas obtenidos con XRD pudimos comprobar que las películas de CdS realmente correspondían a este material en su fase cúbica, esto se realizó utilizando el software JADE, comparándolo con el pdf 10-0454 correspondiente a la fase Hawleyite-CdS. Las películas muestran una orientación principal en el plano cristalino (111), como se observa en la Figura 13 donde se grafican sus patrones de difracción de rayos x.

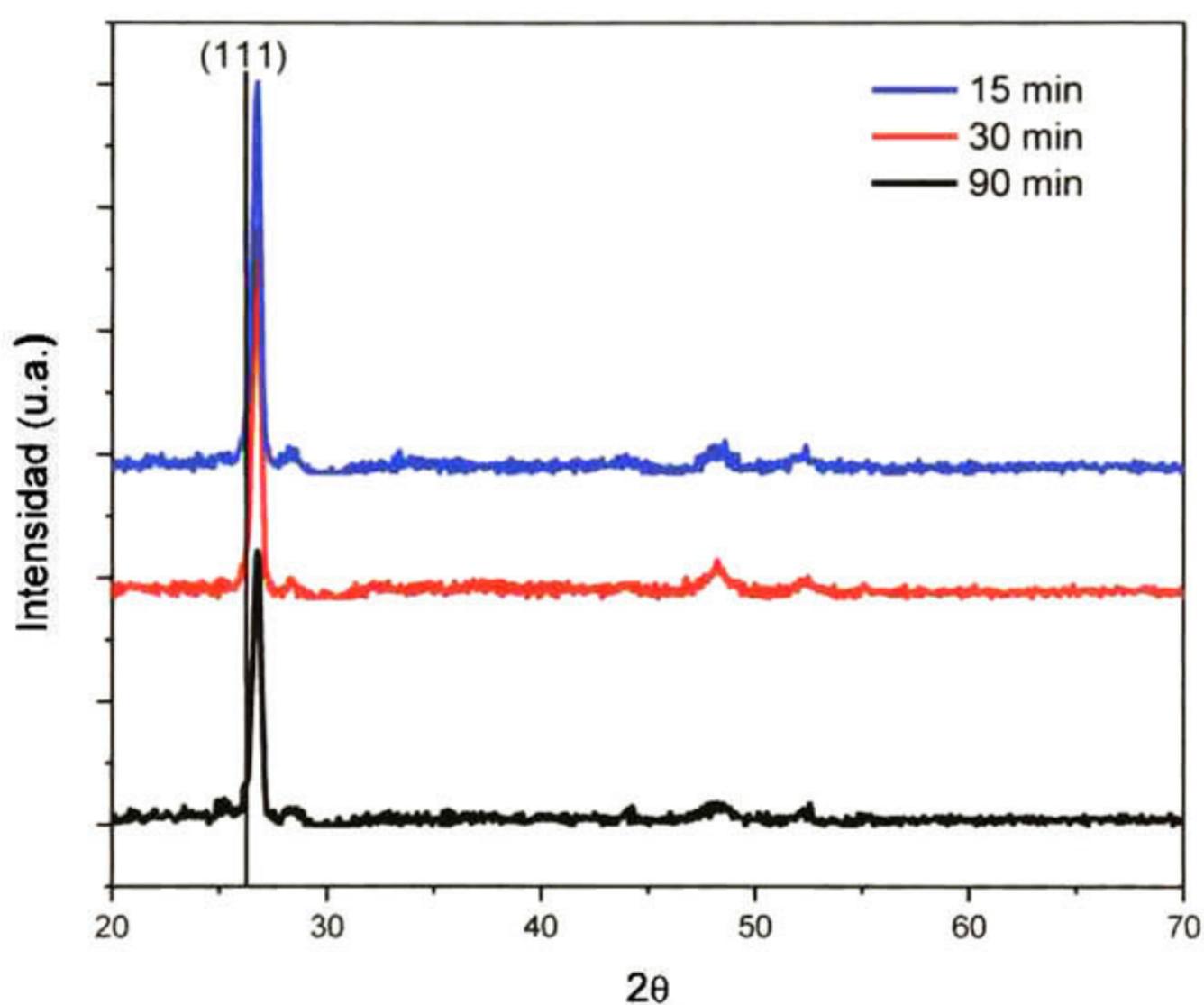


Figura 13. Difractogramas para películas de CdS depositadas a 15, 30 y 60 minutos

Se puede observar que la intensidad de los picos de difracción aumenta conforme aumenta el tiempo de depósito, esto se debe a que el espesor de la película aumenta.

El tamaño de cristalita que se obtuvo utilizando el difractograma de rayos X, prácticamente permanece constante conforme aumenta el tiempo de depósito, oscila entre 18 y 19nm.

Figura 14.

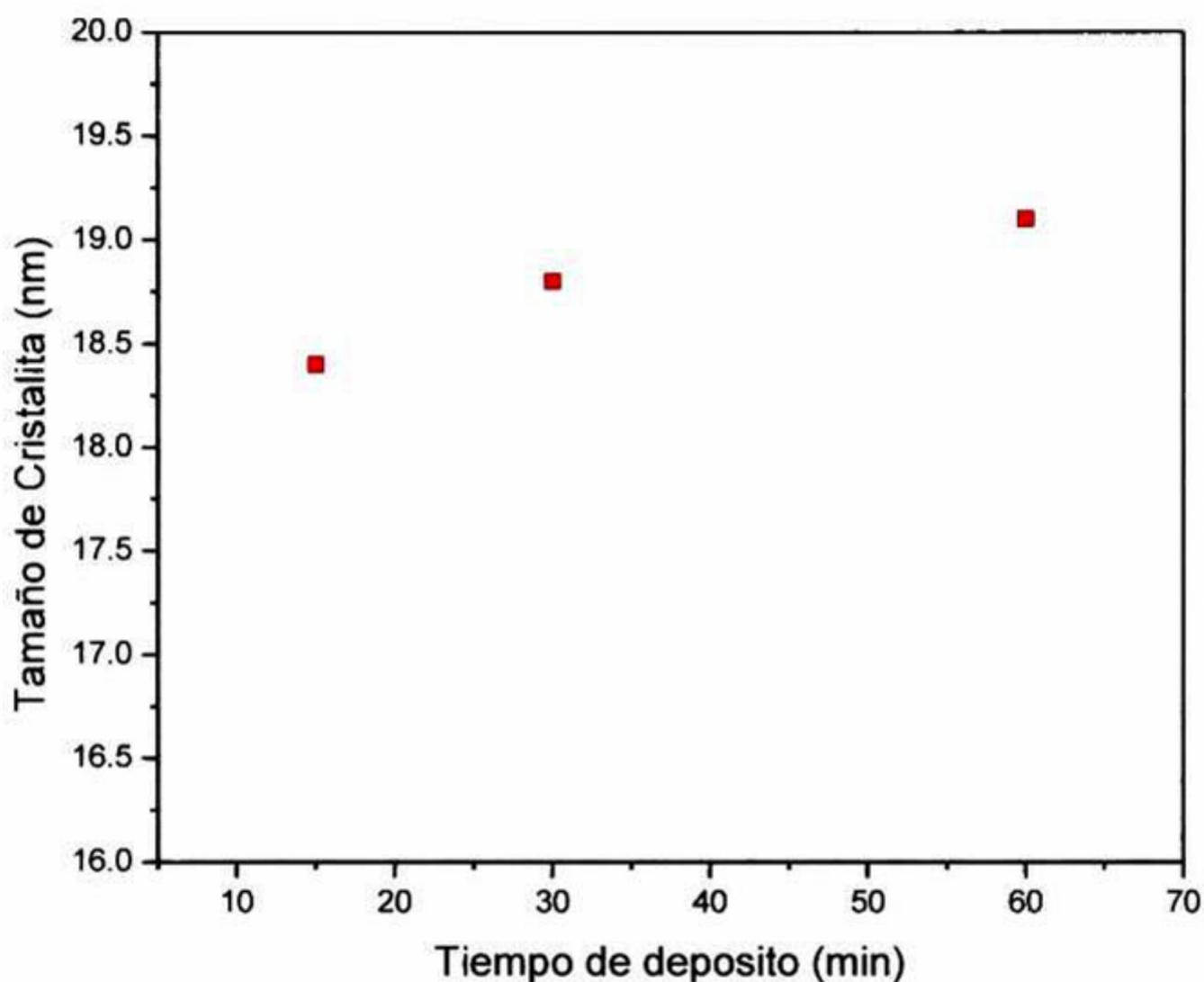


Figura 14. Tamaño de cristalita vs Tiempo de depósito en minutos para películas de CdS

4.6 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las celdas se realizó utilizando el espectrofotómetro Film-Tek modelo TM-3000 en un rango de 230 a 800nm correspondiente a la región UV del espectro de

donde se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia Figura 15 . Con los ajustes del modelo del CdS se pudo obtener el espesor del material, la porosidad y la rugosidad.

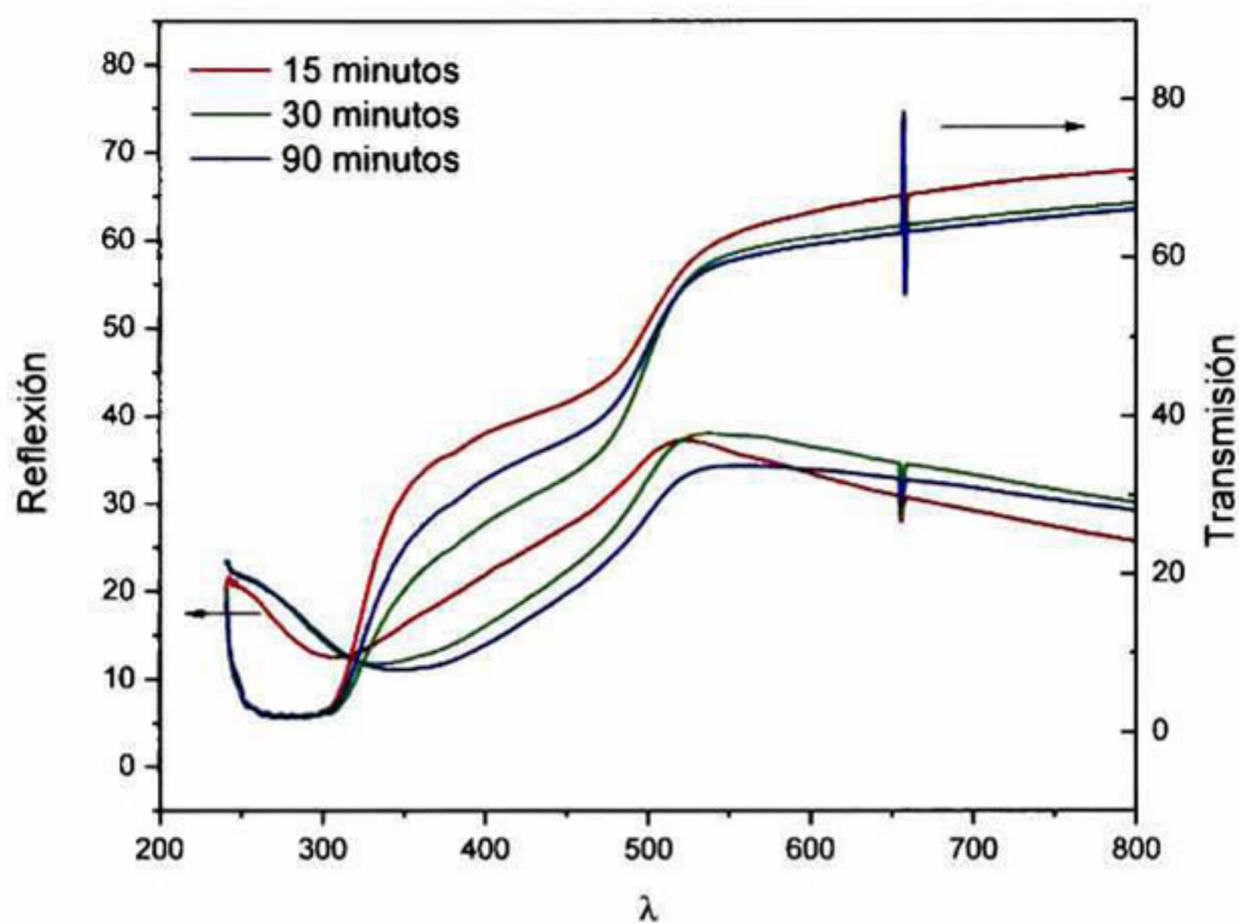


Figura 15. Espectros de Transmitancia y reflectancia

Tiempo de depósito (minutos)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)	Porosidad (%)
15	54.3	12.2	4.5
30	58.1	16.5	2.5
60	60.7	18.1	1.2

Tabla 1. Valores de espesor, rugosidad y porosidad de las muestras de CdS obtenidas con el Film Tek

El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k), Figura 15, se obtuvieron utilizando el software Film-Tek.

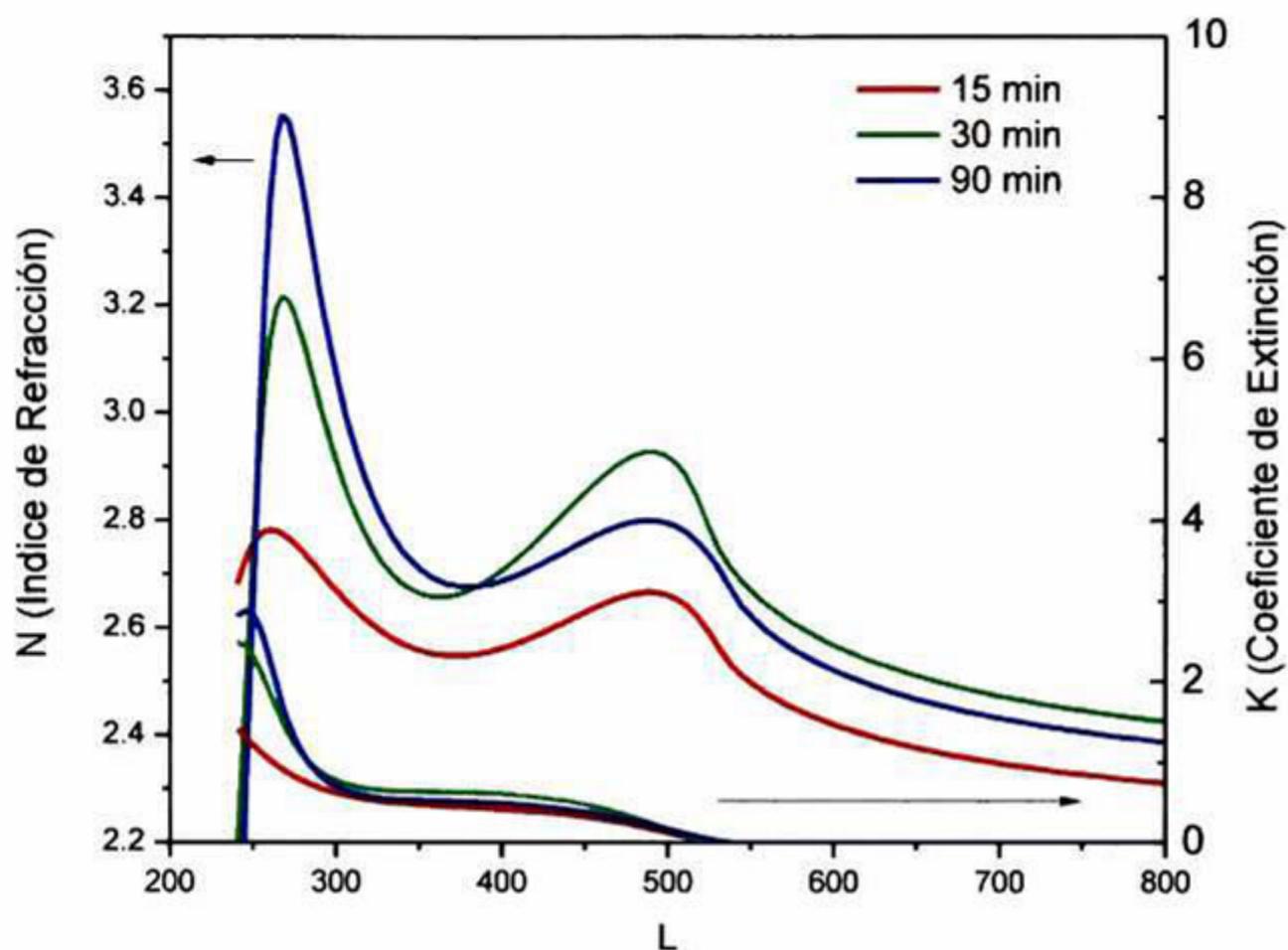


Figura 16. Gráfica del Coeficiente de Extinción e Índice de Refracción

El gap (E_g) fue calculado utilizando el modelo de bandas parabólicas con el espectro de transmitancia (figura 17).

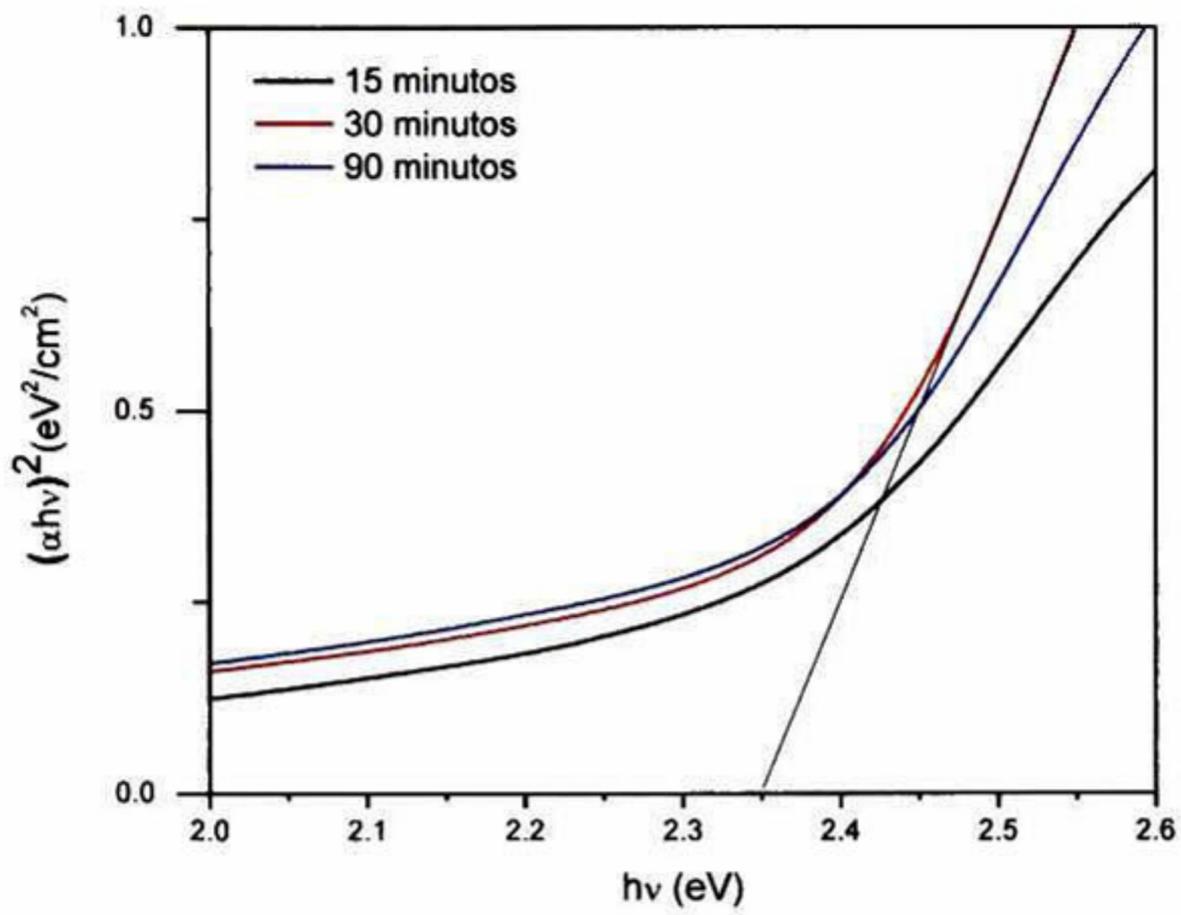


Figura 17. Modelo bandas parabólicas para obtener gap del material de CdS se obtuvo con los espectros de transmisión utilizando la fórmula para un gap directo.

Tiempo de depósito (minutos)	Gap (eV)
15	2.10
30	2.20
60	2.16

Tabla 2. Valores de gap para películas de CdS con diferentes tiempos de depósito

4.7 Caracterización Eléctrica

La resistividad de las películas de CdS se realizó con la curva I vs V (Fig. 14) utilizando un par de contactos de plata, esta se hizo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer Agilent 4155C.

Esta se obtuvo con la pendiente de la curva, usando el área y el espesor de la película, la resistividad (ρ) fue calculada utilizando la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{xW}{L} R$$

Donde, L es la distancia entre los contactos, x es la longitud de los contactos y W es el espesor de la película, como se menciona en la sección 2.7.

La resistividad obtenida para las películas fue en el orden de $10^4 \Omega\text{-cm}$

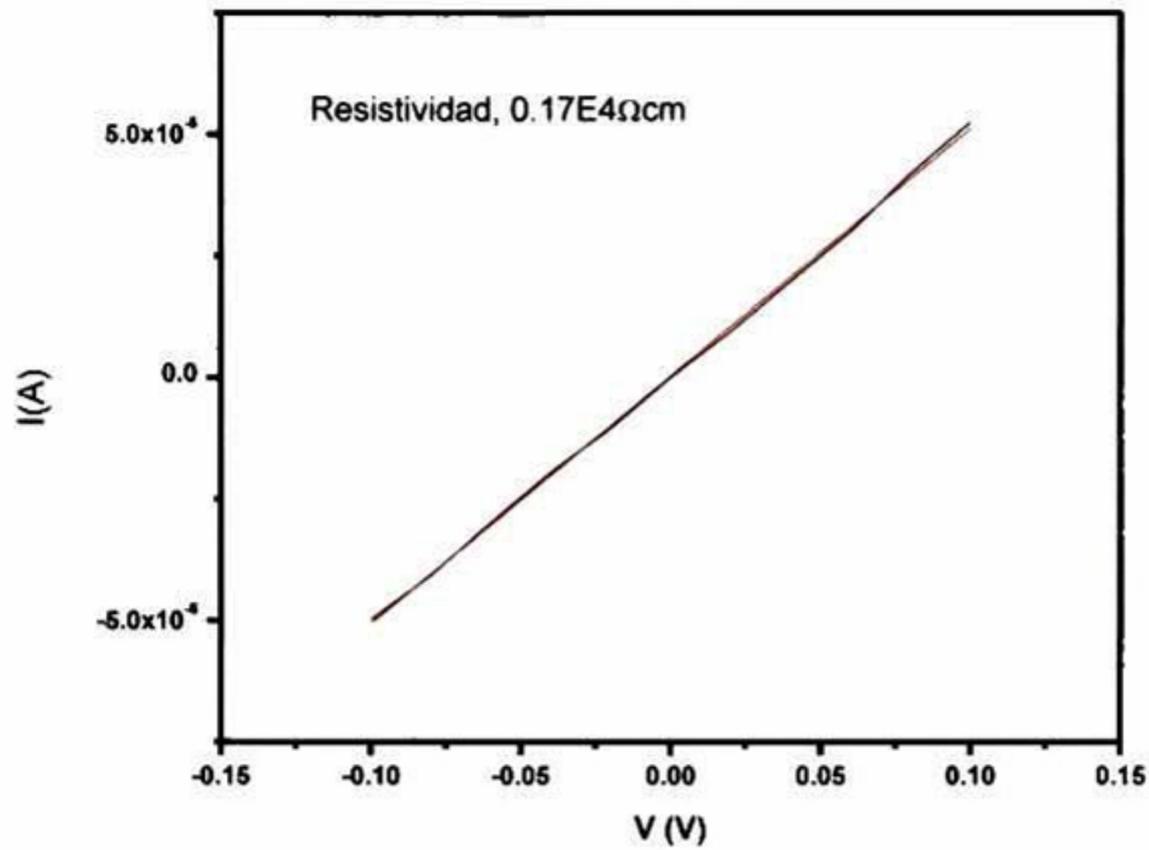


Figura 18. Curva I vs V para muestra de 60 minutos de CdS depositado por CBD

4.8 Conclusiones

El material de CdS que se utilizó para la fabricación de las celdas fue depositado durante 60 minutos, debido a que este material fue el que tuvo una menor resistividad, en orden de 10^4 . Las películas en general presentan una buena transmitancia que es lo que se busca en un material tipo ventana, por lo cual no hubo problema de elegir este material, y el gap que se obtuvo está en el orden del gap esperado para el material tipo n y el CdS en particular.

Capítulo 5. Material de PbS por CBD y su aplicación en la celda solar CdS/PbS

El PbS fue depositado utilizando la técnica de baño químico.

5.1 Depósito del PbS por CBD

Como mencionamos en el capítulo anterior el CBD es una de las técnicas más económicas que se tienen para la fabricación de semiconductores, el PbS se realiza utilizando esta técnica desde los años 70's [10], esta técnica tiene muchas ventajas sobre nuestro material, ya que se puede regular la razón de crecimiento variando el tiempo de depósito o la temperatura de este varios autores han realizado la celda solar CdS/PbS por baño químico utilizando temperatura al momento de procesar la celda [11], otros autores ocupan técnicas más sofisticadas o equipos más costosos como son el uso de microondas [9]. La implementación del baño químico es muy sencilla ya que no se requiere de una atmósfera especial, no se utilizan altas temperaturas para realizar el depósito, la reacción ocurre en la superficie del sustrato provocando la formación de la película por lo cual es posible obtener áreas grandes de depósito y una buena calidad de este. A lo mucho en caso de requerir control de temperatura como es en la mayoría de los casos de depósito del baño químico se requiere un baño para controlar la temperatura.

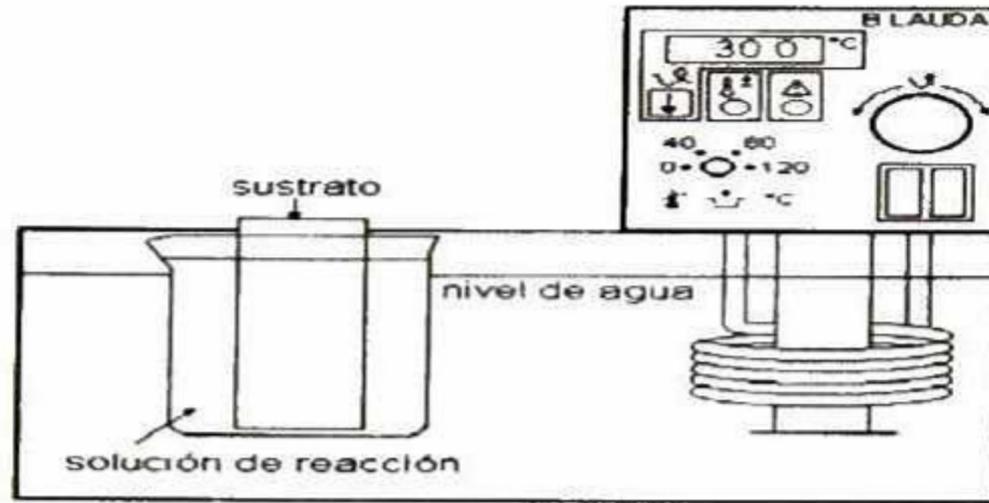


Figura 19. Esquema del depósito por baño químico dentro de un controlador de temperatura

El proceso de fabricación de las celdas solares tipo superestrato conto con la siguiente configuración: Vidrio Corning/ITO marca Delta Technologies LTD/CdS/PbS/C-Ag,

5.2 Material utilizado para el deposito del PbS

Se hicieron depósitos sobre vidrio Corning (75mm x 25mm con 2 mm de espesor), para caracterizar la película, para la obtención del gap se realizaron depósitos sobre obleas de silicio transparentes en el Infrarojo (IR) (Si [100], 3" dia x 0.35mm, MTI corp, Tipo N, dopado con fosforo (P), Resistividad <math><0.01 \Omega\text{-cm}</math>, pulido ambas caras) y para la realización de la celda se deposito sobre substratos vidrio/ITO marca Delta Technologies LTD/CdS depositado por CBD.

5.3 Formulación para PbS por CBD

- 5 ml de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5M
- 5 ml Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M
- 6 ml Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 1M

- 2 ml de Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) 2M
- 82 ml de Agua desionizada (H_2O)

5.4 Depósito por CBD de las películas de PbS

Las películas de PbS se crecieron por baño químico utilizando la formulación mencionada en el punto 5.3, después de que todos los reactivos se pusieron en un vaso de precipitado de 100 ml, se agito la mezcla y se colocaron dentro del vaso de precipitado con la mezcla los substratos de forma vertical, una vez colocadas las muestras se tapaba de la luz solar el vaso con papel aluminio, el vaso se coloca dentro de un baño a 25°C en caso del invierno y en caso de verano se dejaba sobre una mesa, se dejo por varias horas, sacando las muestras en diferentes tiempos .

Pasado el tiempo deseado se obtuvieron películas de un color gris oscuro platinado con acabado tipo espejo (ver figura 20) .

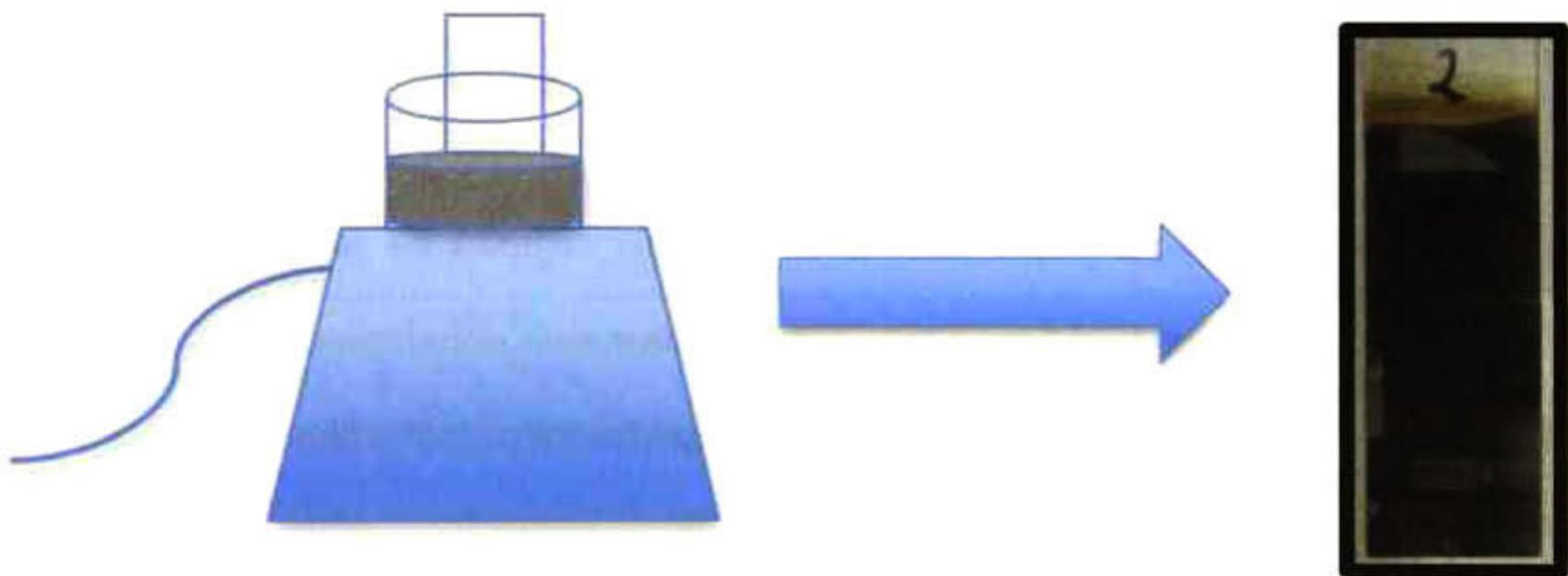


Figura 20. Película de PbS depositada por Baño químico, durante dos horas

5.5 Caracterización Morfológica y Estructural.

La caracterización morfológica de la superficie de las películas de PbS se realizó utilizando el Microscopio electrónico de barrido (SEM) , marca Philips, modelo FEG-XL30, para realizar esta caracterización previamente se depositó una capa delgada de oro para evitar la estática de la muestra y poder obtener buenas imágenes. Se realizaron mediciones para las películas realizadas de 60, 90, 120, 180 y 240 minutos, a aumento de 50000x . También con el objetivo de obtener morfología y el promedio de rugosidad, se realizaron mediciones en el microscopio de fuerza atómica (AFM), las mediciones se realizaron en un ambiente con 2% de humedad relativa y a una temperatura de 15°C con un sistema comercial SPM, Brunker/Veeco/Digital instruments Nanoscope IV Dimension 3100, operado en modo tapping usando un sensor de silicón con cubierta de Cr/Pt, sondas (ElectriTap300-G).

En la figura 21 se puede observar las mediciones de SEM para las muestras de PbS depositadas por CBD a diferentes tiempos y temperatura ambiente. En esta se puede observar que para depósitos en tiempos cortos se observan algunos poros en las películas, pero conforme va transcurriendo el tiempo y las películas se van haciendo más gruesas estos poros van desapareciendo debido a que el espesor aumenta.

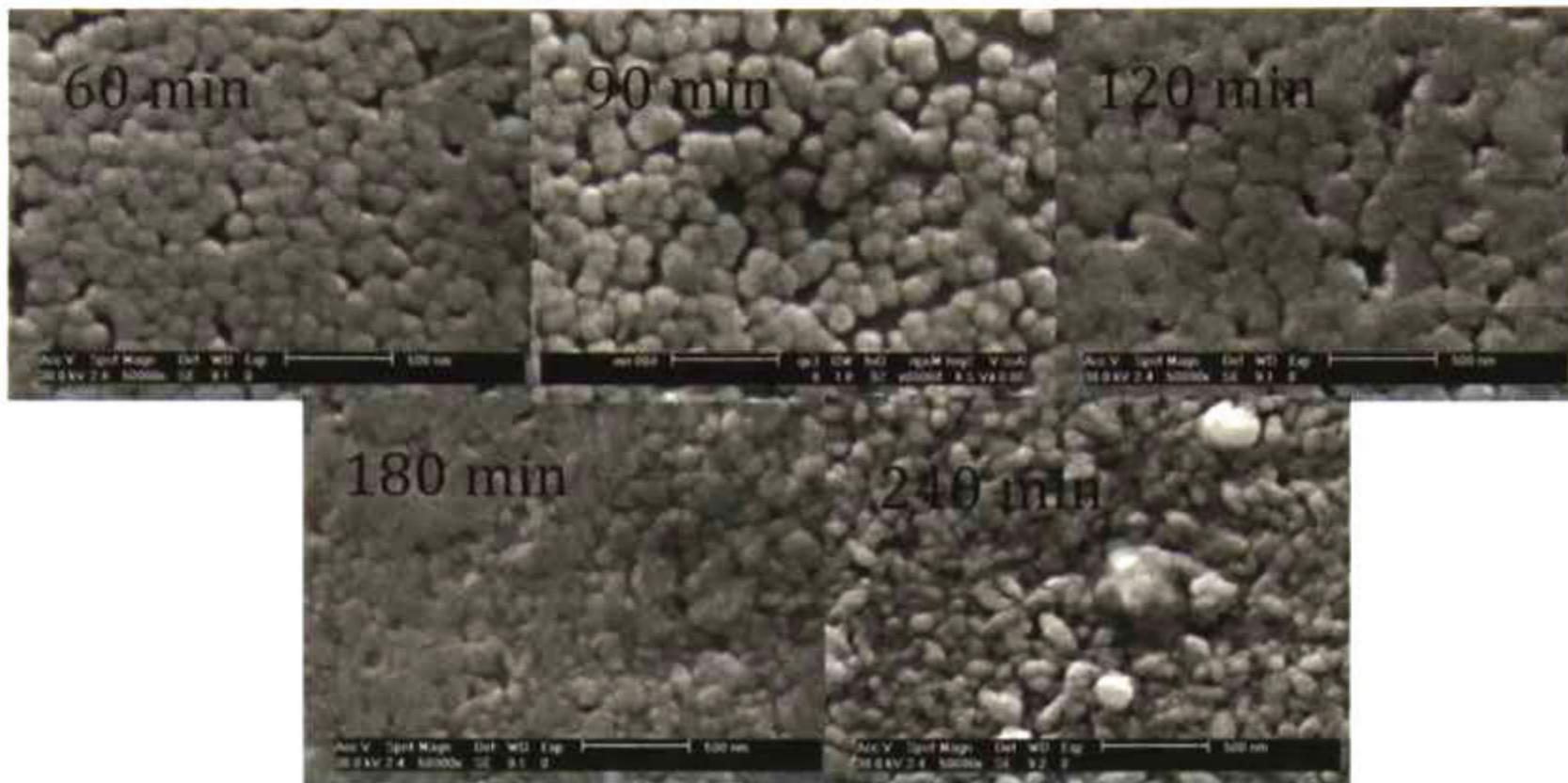


Figura 21 Se muestran las imágenes obtenidas por SEM para las películas de PbS crecidas por baño químico a diferentes tiempos.

En la figura 22 se puede observar las imágenes obtenidas por AFM donde se puede ver una superficie que va aumentando en rugosidad conforme aumenta el tiempo de deposito de las películas, en la tabla 3 se muestran los resultados de rugosidad conforme aumenta el espesor de las películas

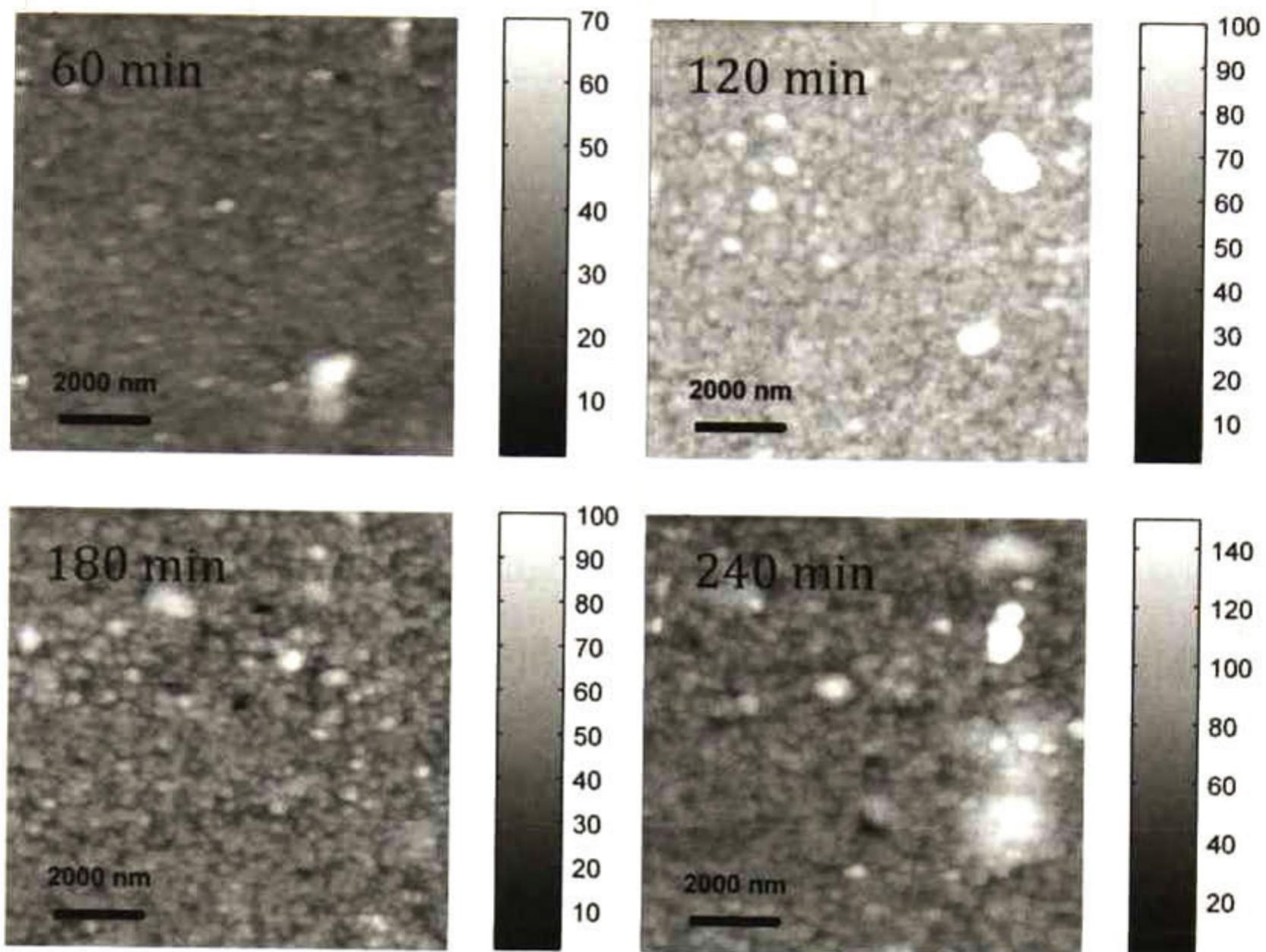


Figura 22. Imágenes de AFM de PbS para diferentes tiempos de depósito a temperatura ambiente (25°C)

Tiempo de depósito (minutos)	Rugosidad (Ra) (nm)
60	3.5
120	6.0

180	7.2
240	9.2
300	13.8

Tabla 3. Rugosidad de las películas de PbS depositadas a diferentes tiempos por CBD

Podemos observar como al aumentar el espesor de las películas también aumenta la rugosidad de ellas.

El análisis estructural de las películas de PbS se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando el equipo marca Rigaku, modelo D/MAX-2000, utilizando una lámpara de Cobalto (Co-K α). El promedio de tamaño de cristalita fue calculado utilizando el software JADE, que utiliza la fórmula de Scherrer.

Con los difractogramas obtenidos con XRD pudimos comprobar que las películas de PbS realmente correspondían a este material en su fase cúbica, esto se realizó utilizando el software JADE, comprobándolo con el PDF 05-0592 correspondiente al mineral galena.

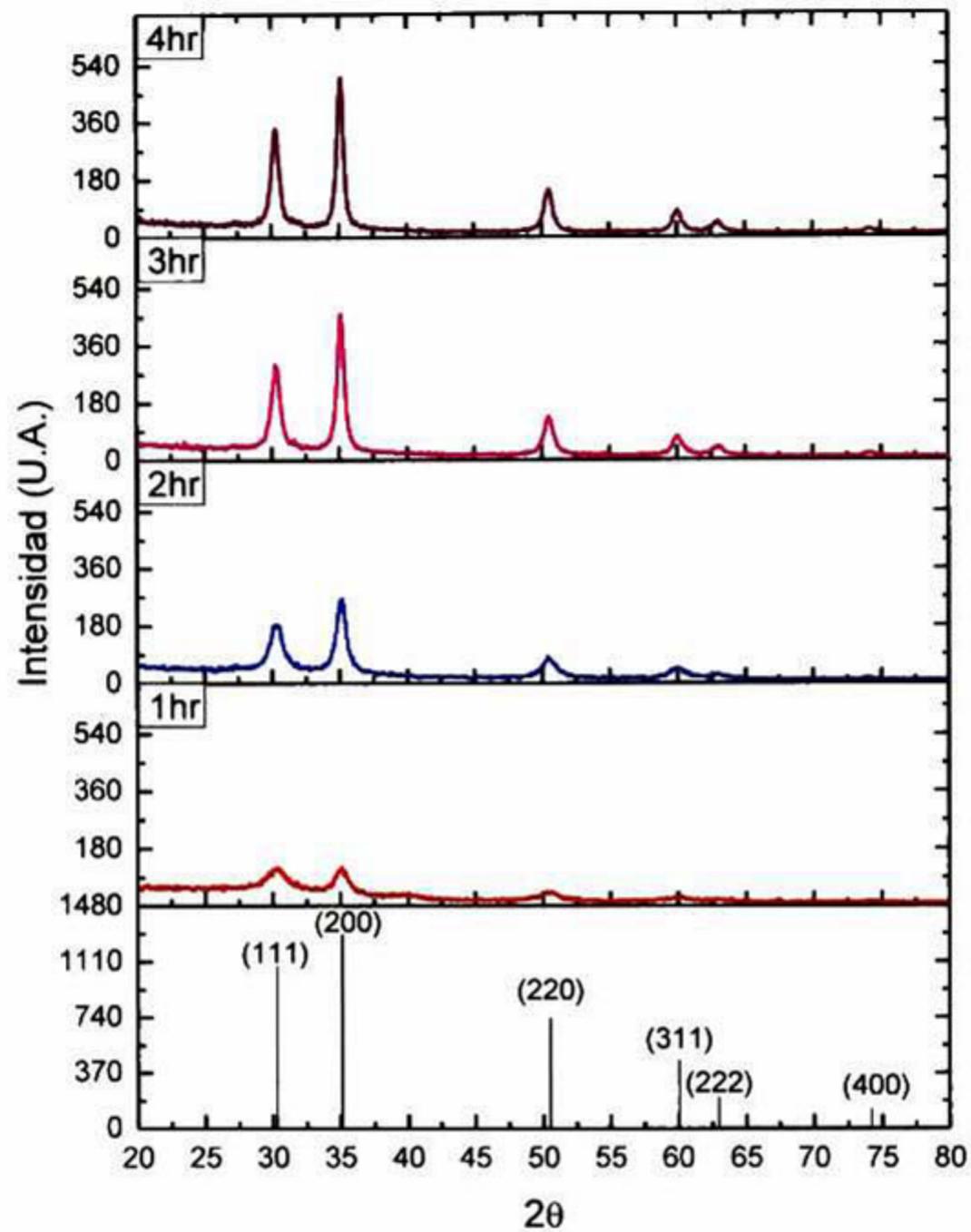


Figura 23. Difractogramas de las películas de PbS depositadas por CBD a diferentes tiempos

Con el programa Jade pudimos obtener lo que fue el tamaño de cristalita de las películas de PbS, observando que estas aumentaba conforme aumentaba el espesor de las películas, figura

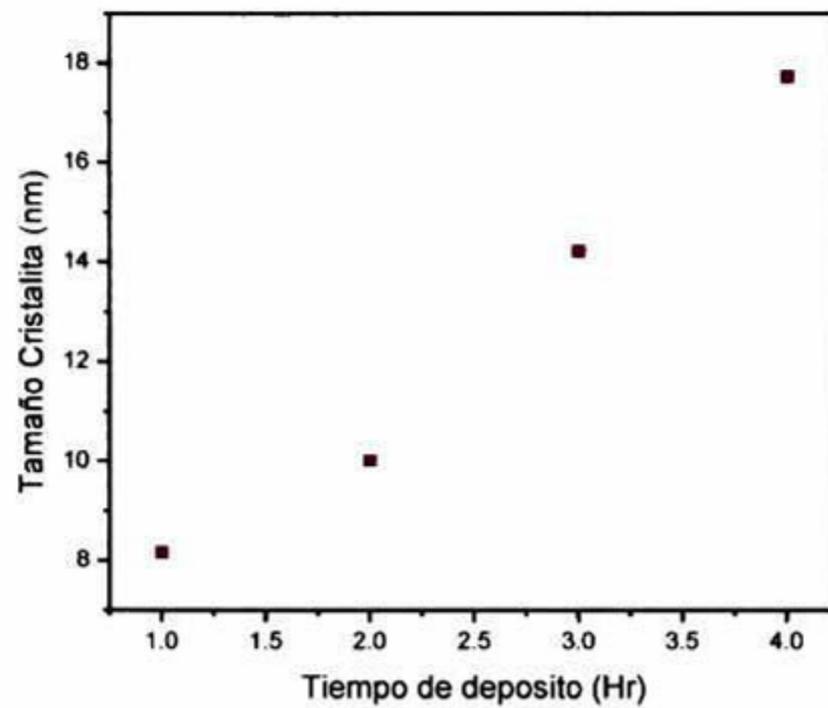


Figura 24. Tiempo de depósito vs tamaño de cristalita para los depósitos de PbS por CBD

5.6 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las celdas se realizó utilizando el espectrofotómetro Film-Tek modelo TM-3000 en un rango de 230 a 800nm correspondiente a la región UV del espectro de donde se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia Figura 25. Con los ajustes del modelo del PbS se pudo obtener el espesor del material, la porosidad y la rugosidad. También se realizaron mediciones de IR con el objetivo de obtener el gap del material ya que no está dentro de la región UV-VIS del espectro, para esto se utilizaron los depósitos sobre Silicio transparente en el IR, estas mediciones se hicieron utilizando la técnica de transmisión en un rango de longitud de onda entre 400 a 7800 nm correspondiente a la región cercana (NIR) y media infrarroja, se utilizó un espectrómetro marca Perkin Elmer GX.

Con las curvas y los ajustes de los espectros de Transmitancia y Reflectancia (Figura 25) para las películas a diferentes horas, obtuvimos el espesor de las películas y su rugosidad, para

estos ajustes se utilizó el Film Wizard con el modelo SCI basado en el modelo de Lorentz-Drude, con una configuración para modelar de solo el substrato/película/aire. Y con los ajustes pudimos obtener las constantes ópticas n y k de las películas.

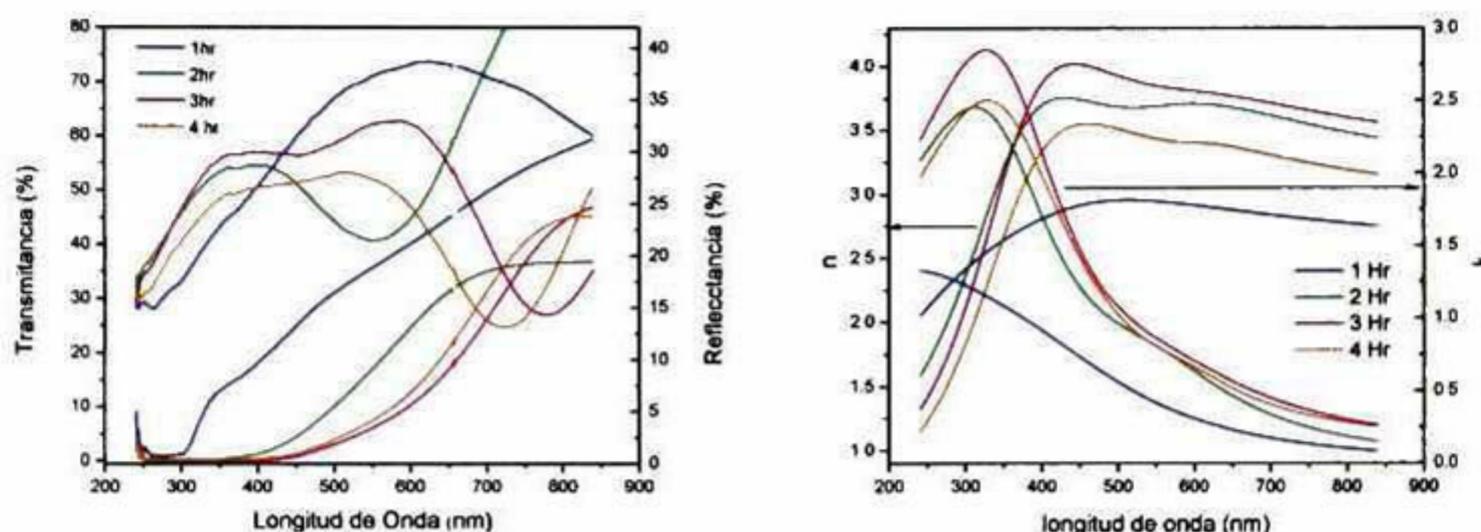


Figura 25. Espectros de Transmitancia y Reflectancia para las películas de PbS depositadas por CBD y de lado derecho las constantes ópticas n y k para las mismas películas.

Podemos observar que conforme aumenta el espesor de nuestras películas la transmisión de esta va disminuyendo, para ocuparse como material tipo absorbente dentro de la celda es un parámetro que buscamos vaya disminuyendo.

Tiempo de depósito (minutos)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
60	58	15.2
90	77	17
120	103	18.8

180	139	22
240	153	27
300	200	30

Tabla 4. Espesores y Rugosidad de las películas de PbS depositadas por CBD

Podemos observar como aumenta el espesor y la rugosidad de las películas conforme aumenta el tiempo de depósito de estas, llegando aun mayor espesor a las 5 horas y no habiendo tanta diferencia en el espesor en el depósito de 3 y 4 horas, obteniendo un máximo espesor a las 5 horas que son 200nm.

Como ya se mencionó en la sección 2.7, a partir del espectro de transmitancia se puede obtener el espectro de absorción (coeficiente de absorción α) en función de la longitud de onda λ [39]. Para obtener el gap del PbS se utilizaron las películas depositadas sobre Si transparente obteniendo el espectro de transmitancia de IR para el PbS, se tuvo que hacer en IR ya que es la región donde absorbe nuestro material con un gap de 0.42eV en bulto. Figura

26

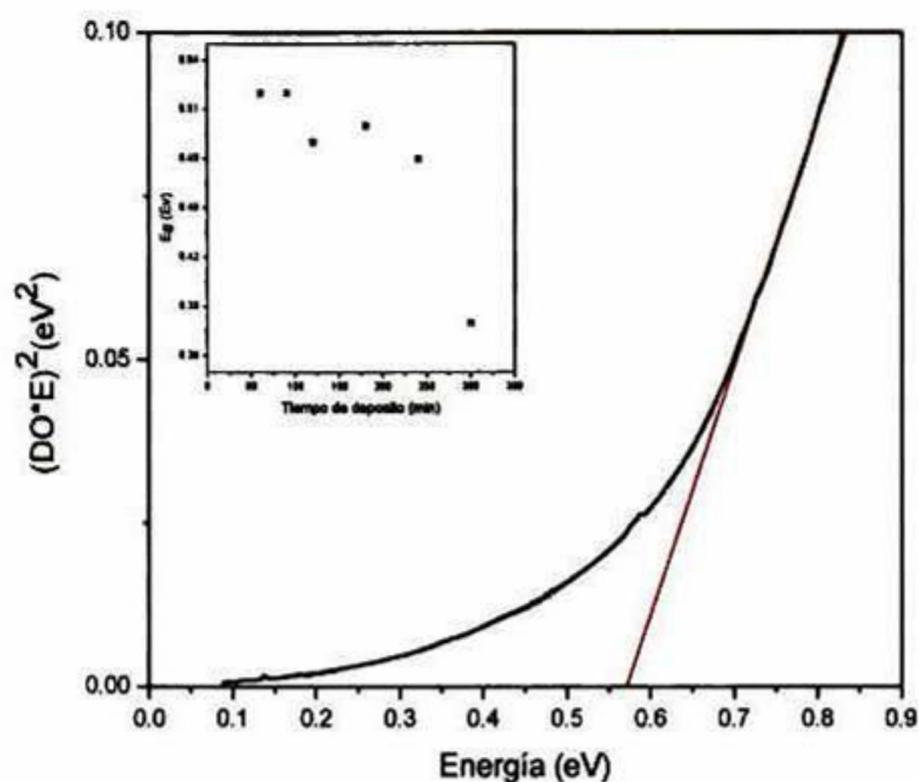


Figura 26. Curva de Energía contra densidad óptica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 60 minutos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta el tiempo de deposito, observamos que el gap disminuye.

En la tabla se pueden observar los valores de Gap de las películas de PbS depositadas a distintos tiempos utilizando la técnica de CBD, como podemos ver hay un corrimiento hacia menores longitudes de onda de la energía del gap, esto se debe a que entre mayor es el espesor la porosidad disminuye y la porosidad hace un efecto de confinamiento cuántico en los electrones y necesitan una mayor energía para poder saltar de la banda de valencia a la de conducción [40].

Tiempo de depósito (minutos)	Gap (eV)
60	0.52
90	0.52
120	0.49
180	0.50
240	0.48
300	0.38

Tabla 5. Valores de E_g para PbS depositado por CBD obtenidos de los espectros de IR.

Por la tabla 5 podemos ver que las muestras de mayor espesor tienen un gap menor por lo cual necesitan menos energía para desprender un electrón. Entre más porosa sea la muestra y por consiguiente más delgada más dificultad hay de que haya un flujo de huecos.

5.7 Caracterización Eléctrica

La resistividad de las películas de PbS se realizó con la curva I vs V (Fig. 27) utilizando un par de contactos de plata, esta se hizo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer Agilent 4155C.

Esta caracterización se hizo igual que la realizada en la sección 4.7 con la curva I vs V para las películas de CdS. (ver figura 27).

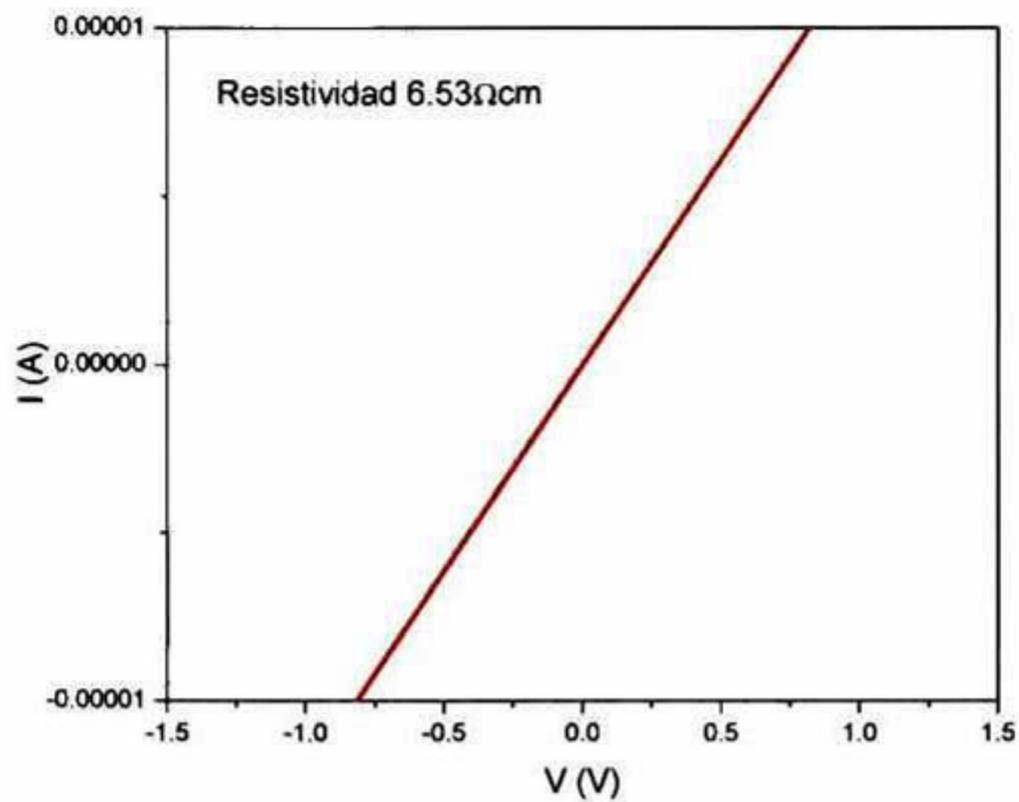


Figura 27. Curva I vs V para una muestra de 2 hr de depósito de PbS por CBD, en rojo se ve el ajuste lineal que se hizo para obtener la pendiente y así obtener la resistividad.

La resistividad en todas las muestras para los diferentes tiempos de depósitos del PbS por CBD está en el orden de 6 Ω-cm. La cual corresponde a la reportada por otros autores [41].

5.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)

La celda solar de CdS/PbS se realizó como se menciona en la sección 5.2 sobre substratos vidrio/ITO Delta Technologies LTD/CdS depositado por CBD. La primera serie de celdas se realizaron a diferentes tiempos de depósito del material de PbS por CBD a temperatura ambiente (25°C), figura 28. Se realizó una segunda serie de celdas por CBD en las cuales se probó darle un tratamiento térmico en aire a la película de CdS depositada por CBD a tres temperaturas, ya que se había reportado en trabajos anteriores del grupo, esperando con esto una mejora en la eficiencia de las mismas, se dieron tratamientos a 300°C, 400°C y 500°C durante 10 minutos, sobre esta se depositaron 5 capas de PbS de 4 hr cada capa, figura 29, con

el objetivo de tener un espesor mayor y esperar una mejor respuesta en la celda, también se depositó una sobre CdS sin tratamiento para comparar los resultados.

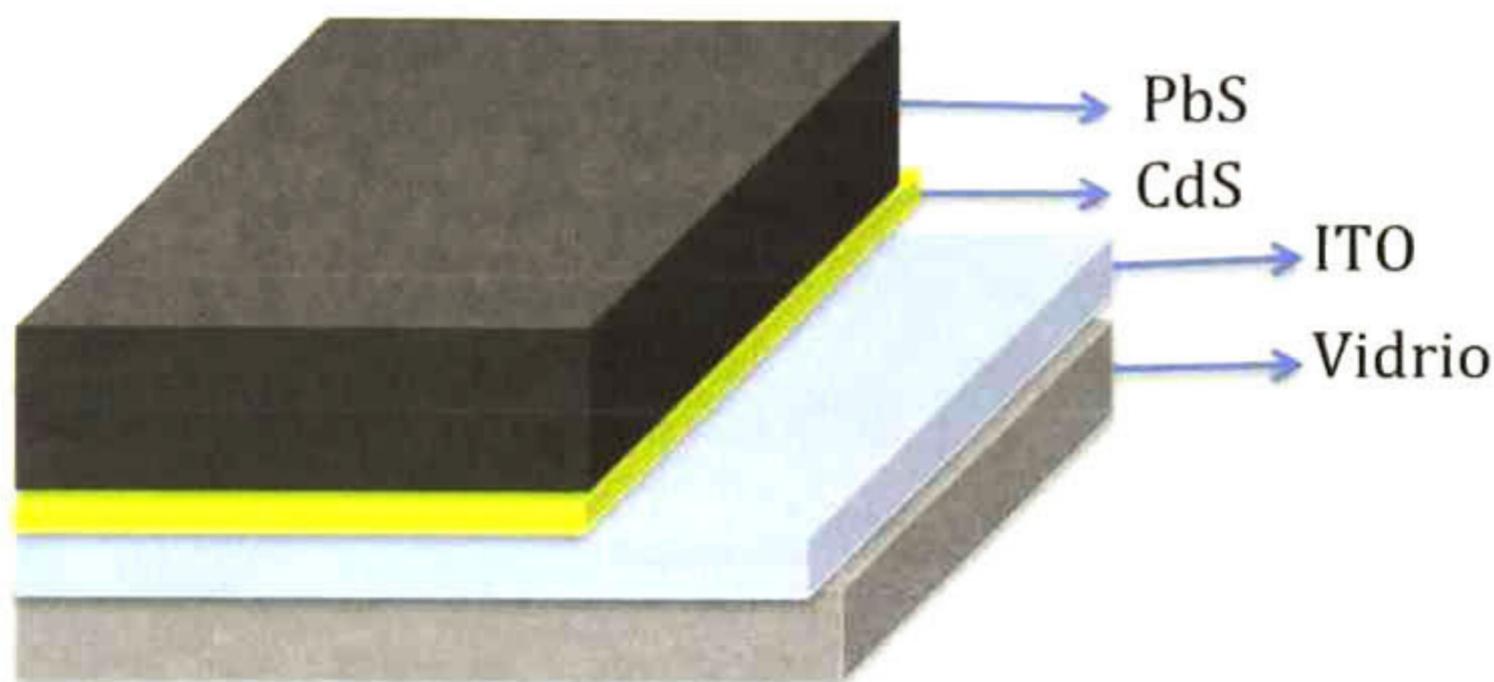


Figura 28. Configuración de la celda solar CdS/PbS por CBD

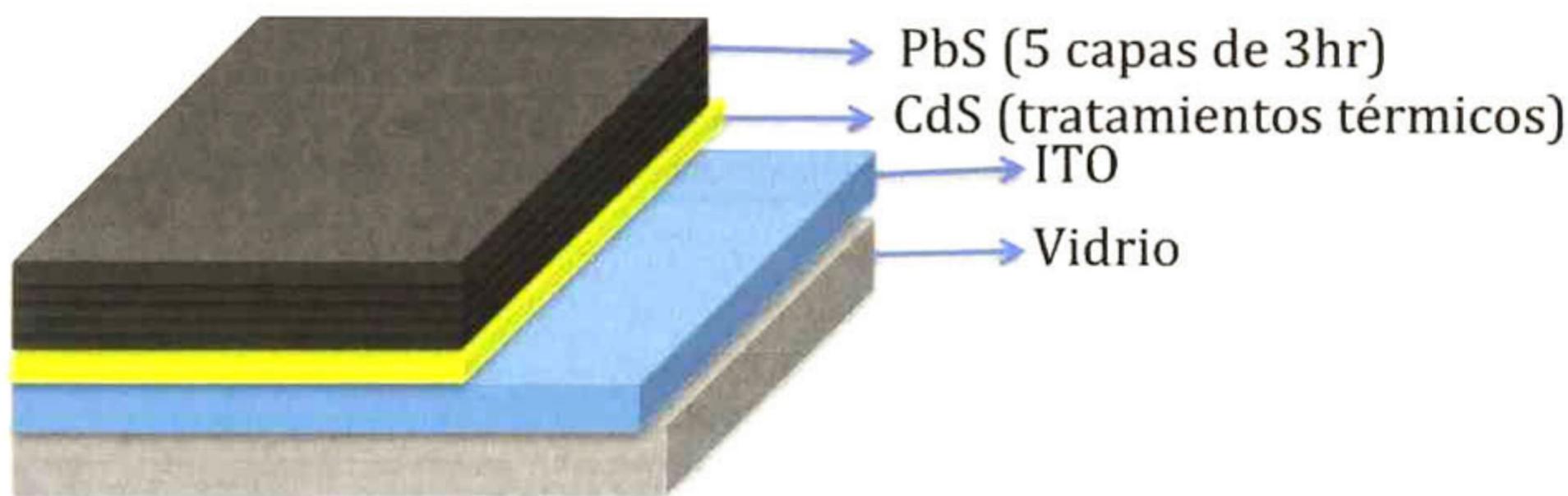


Figura 29. Configuración celda solar CdS/PbS por CBD con varias capas de depósito durante 3hr

5.9 Caracterización de la celda solar

La caracterización de la celda se llevó a cabo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer, marca Agilent, modelo 4155C, siguiendo el arreglo mostrado en la figura 30, primero se realizaron mediciones en oscuro con las cuales se pudo obtener la curva característica de un diodo, comprobando así que teníamos la unión pn de nuestros dos

materiales, después se le incidió luz LED con una intensidad de 300 W/m^2 por el material tipo ventana para así obtener la curva I vs V característica de una celda solar al ser iluminada.



Figura 30. Diagrama que muestra la configuración del equipo para la caracterización de la celda, Semiconductor parameter Analyzer

Con las curvas de I vs V obtenidas se pudieron obtener los parámetros principales de una celda solar como son el voltaje máximo, la densidad de corriente máxima, el voltaje circuito abierto, la densidad de corriente en corto circuito, el factor de llenado y por último la eficiencia de la celda.

Se hicieron varias configuraciones de contactos, primero se depositaron contactos de grafito sobre el PbS a estos se les dio un tratamiento térmico de 6 horas a 60°C , después a algunos de estos contactos se les depositó plata para lograr un contacto C-Ag y al mismo tiempo se depositaron algunos contactos de Ag sobre el PbS, también se colocó Ag sobre ITO. Teniendo así cuatro configuraciones de contactos para la recolección de medidas. (ver figura 31)

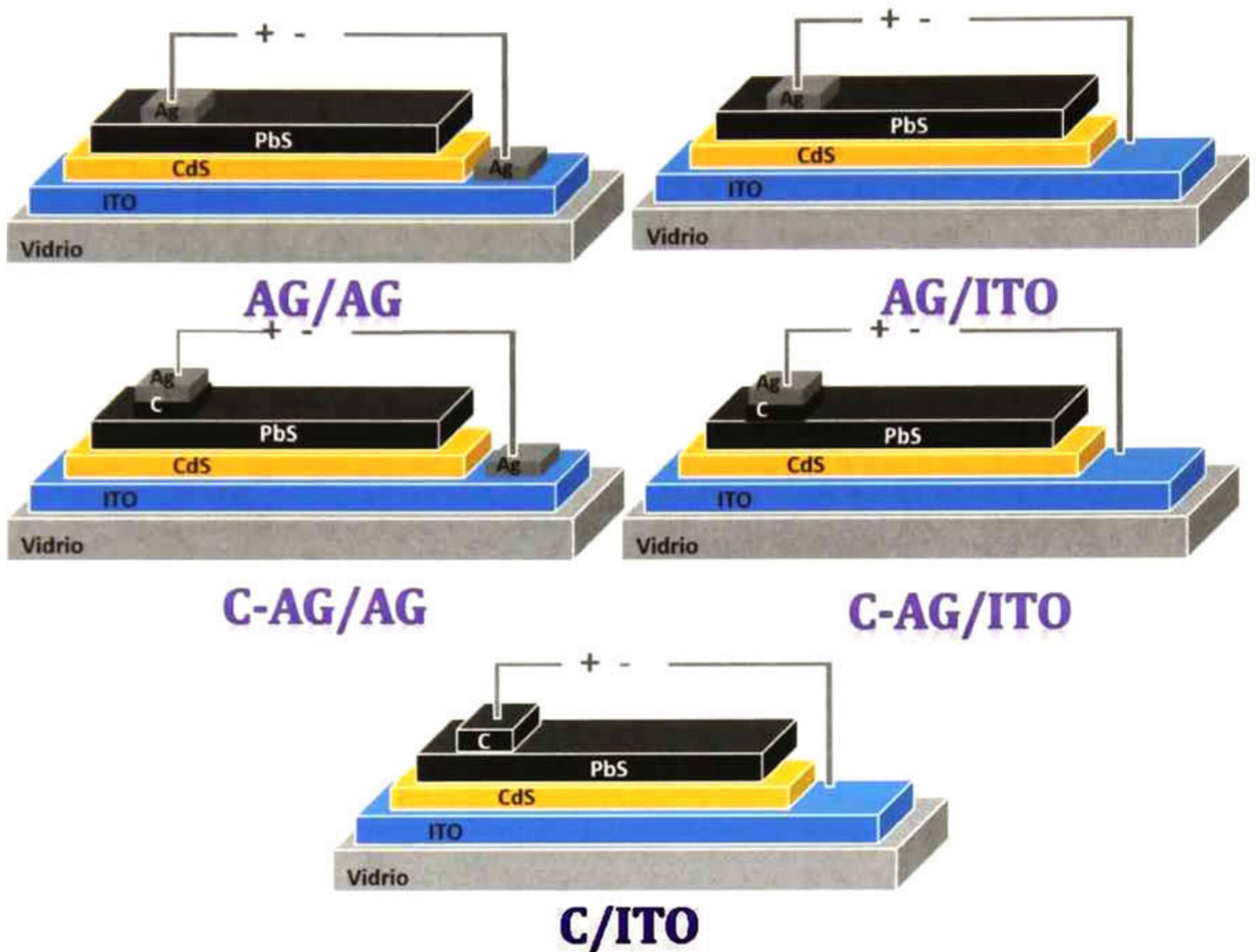


Figura 31. Configuración de los contactos utilizados para caracterizar las celdas

Se realizaron mediciones continuas cada mes para ver la vida que podían tener las celdas, llegando a un tiempo de vida de 6 meses aproximadamente un poco más que lo reportado, esto se puede deber a que los depósitos se realizaron a temperatura ambiente.

En la figura 32 se observan las curvas I vs V en luz para muestras de 2 3 y 4 horas de deposito y en la tabla se muestran los parámetros principales obtenidos para los diferentes tiempos de depósito de PbS por CBD.

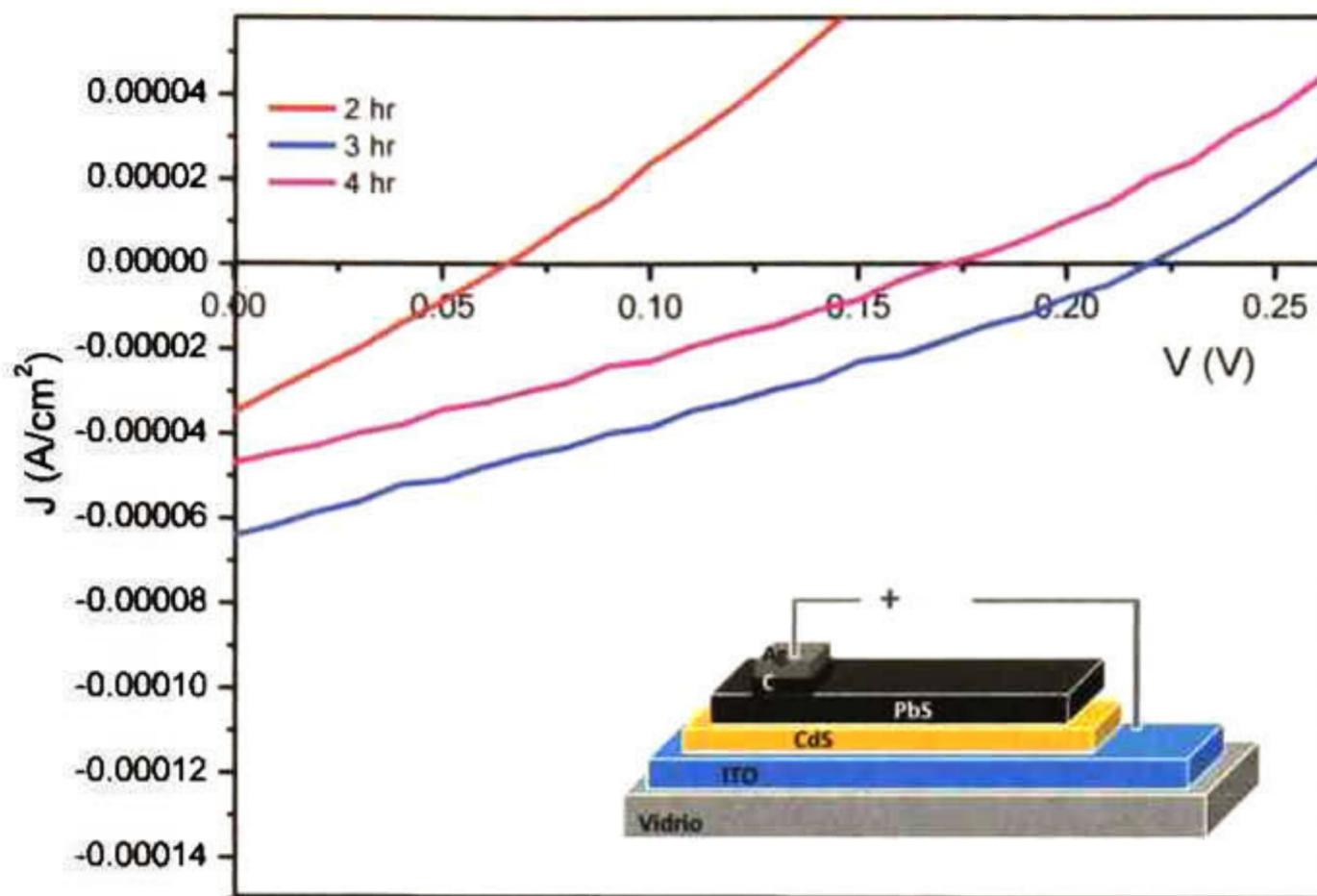


Figura 32. Grafica I vs V donde se muestra la rectificación de la curva al momento de incidirle luz, se puede ver que estas se recorren a valores negativos, dejando claro que existe efecto fotovoltaico.

Celda tiempo de depósito (min)	Contacto	V _m (V)	J _m (A/cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (A/cm ²)	Potencia máxima (W/cm ²)	FF	η (%)
90	C-Ag/Ag	0.05	-1.73E-04	0.09	-3.88E-04	-8.66E-06	0.25	0.02789

120	Ag/ITO	0.01	-6.02E-06	0.005	-2.30E-05	-6.02E-08	0.26	2.01E-04
180	C-Ag/ITO	0.1	-6.37E-04	0.19	-6.36E-04	-6.37E-05	0.53	0.21248
240	C-Ag/Ag	0.11	-4.70E-04	0.19	-6.40E-04	-5.17E-05	0.43	0.17243
300	C/ITO	0.07	-1.32E-05	0.14	-2.48E-05	-9.24E-07	0.27	0.00308

En la tabla 6 se muestran los resultados de las celdas realizadas a diferentes tiempos de deposito, como se observa el mejor resultado de eficiencia fue para la de 3 horas con 0.21 % de eficiencia.

Tabla 6 Parámetros obtenidos para las celdas depositadas por CBD a diferentes tiempos de deposito

En la figura 33 se puede observar la curva de I vs V para la celdas realizadas con 5 capas de el material tipo absorbente en este caso PbS depositado durante 4 horas cada capa y con tratamiento térmico en la capa ventana (CdS).

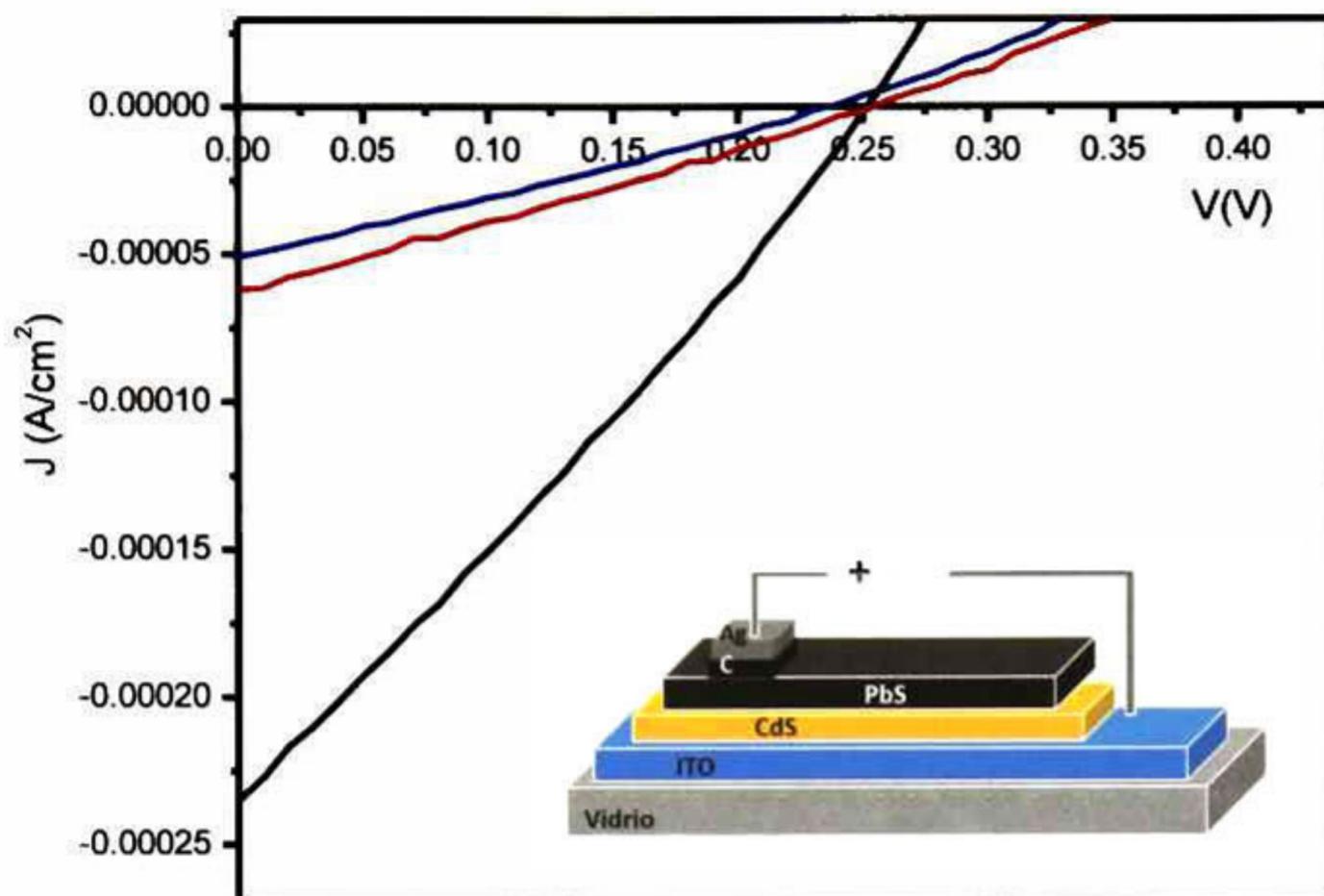


Figura 33. Se muestran las curvas en iluminación de la curva I vs V para muestras depositadas con 5 capas de PbS y sobre CdS con tratamiento térmico, en azul sobre CdS tratado a 300°C, en rojo para CdS tratado a 400°C y en negro para CdS sin tratamiento

Los resultados obtenidos de estas muestras en el cual obtuvimos un espesor de la capa absorbente de 973nm y un Gap de 0.8 eV, fueron los mostrados en la tabla 7.

Celda tipo de tratamiento térmico (°C)	Contacto	V _m (V)	J _m (A/cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (A/cm ²)	Potencia máxima (W/cm ²)	FF	η (%)
Sin tratamiento	C-Ag/ITO	0.14	-3.84E-04	0.232	-4.08E-04	-5.37E-05	0.5679	0.17906

300	Ag-C/ITO	0.04	-1.12E-04	0.078	-2.18E-04	-4.47E-06	0.26278	0.01491
400	C-Ag/Ag	0.14	-7.29E-05	0.262	-1.44E-04	-1.02E-05	0.27067	0.24304
500	C-Ag/ITO	0.06	-1.05E-04	0.113	-2.09E-04	-6.29E-06	0.26595	0.34947

Tabla 7. Resultados de parámetros de caracterización de las celdas de CdS/PbS para verificar su eficiencia poniendo 5 capas de PbS sobre CdS con tratamientos térmicos.

Como se puede observar en la tabla la máxima eficiencia se alcanza con la celda depositada sobre CdS sin ningún tratamiento térmico, por lo cual todas las celdas siguientes se recomiendan no realizar ningún tratamiento térmico a la capa ventana.

5.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por CBD

Por ultimo se analizó la reacción que ocurre durante el deposito del baño químico de la película de PbS, en la literatura mencionan que existen dos tipos de mecanismos de reacción que se llevan acabo [42], el primero es el mecanismo llamado cluster by cluster, este se da principalmente por la formación de un hidróxido de plomo al momento de estar en un medio básico, como es nuestro caso, al momento de encontrarse el ion Pb^{2+} en la solución este se enlaza rápidamente con los OH del medio NaOH que tenemos en la solución, el $Pb(OH)_2$, los hidróxidos de plomo tienden a precipitar fácilmente, y aquí es donde entra el papel de la trietanolamina, ya que esta permite que los hidróxidos de plomo se mantengan en solución aumentando su constante de solubilidad y permitiendo así que estos permanezcan en la mezcla sin precipitar, los $Pb(OH)$ tienen la fuerza necesaria para romper el doble S=C de la Tiourea liberando de esta forma el ión S y pudiendo combinarse con el ión Pb del hidróxido de plomo, dando así lugar a la formación del PbS, cuando el PbS en la mezcla supera la constante

de solubilidad empieza a precipitar colocándose sobre el substrato, el vaso de precipitado y otra parte en el fondo del vaso de precipitado, ver figura 34.

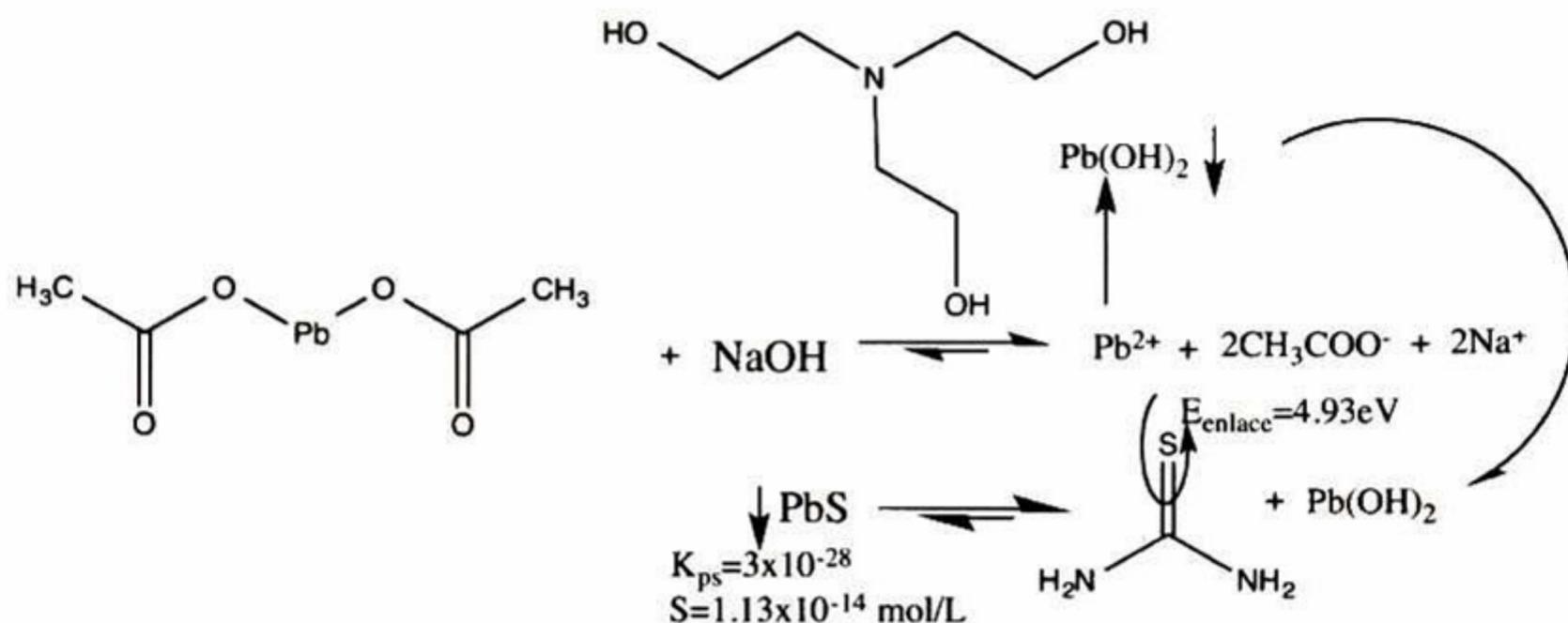


Figura 34. Mecanismo cluster by cluster para la formación de PbS en medios básicos.

El segundo mecanismo de reacción y uno de los que menos se da acabo en pH básicos es el mecanismo llamado ion by ion, a pesar de que estamos en un medio básico el carácter anfótero del agua, o sea que puede actuar como ácido o como base, en el que esta la mezcla nos permite que ocurra en parte este tipo de reacción llamada ion by ion, el cual consta de la hidrólisis de la tiourea [43], este mecanismo ocurre cuando la tiourea se hidroliza hasta llegar a la formación del HS^- el cual es un ácido de Lewis, y este se al ponerse en contacto con el ión plomo que se forma en la reacción prefiere formar el PbS y se rompe así el enlace H-S que esta presente en la hidrolisis de la tiourea, dando lugar a la formación del PbS y cuando se sobrepasa su constante de solubilidad empieza a precipitar igual que en el mecanismo cluster by cluster. (ver figura 35).

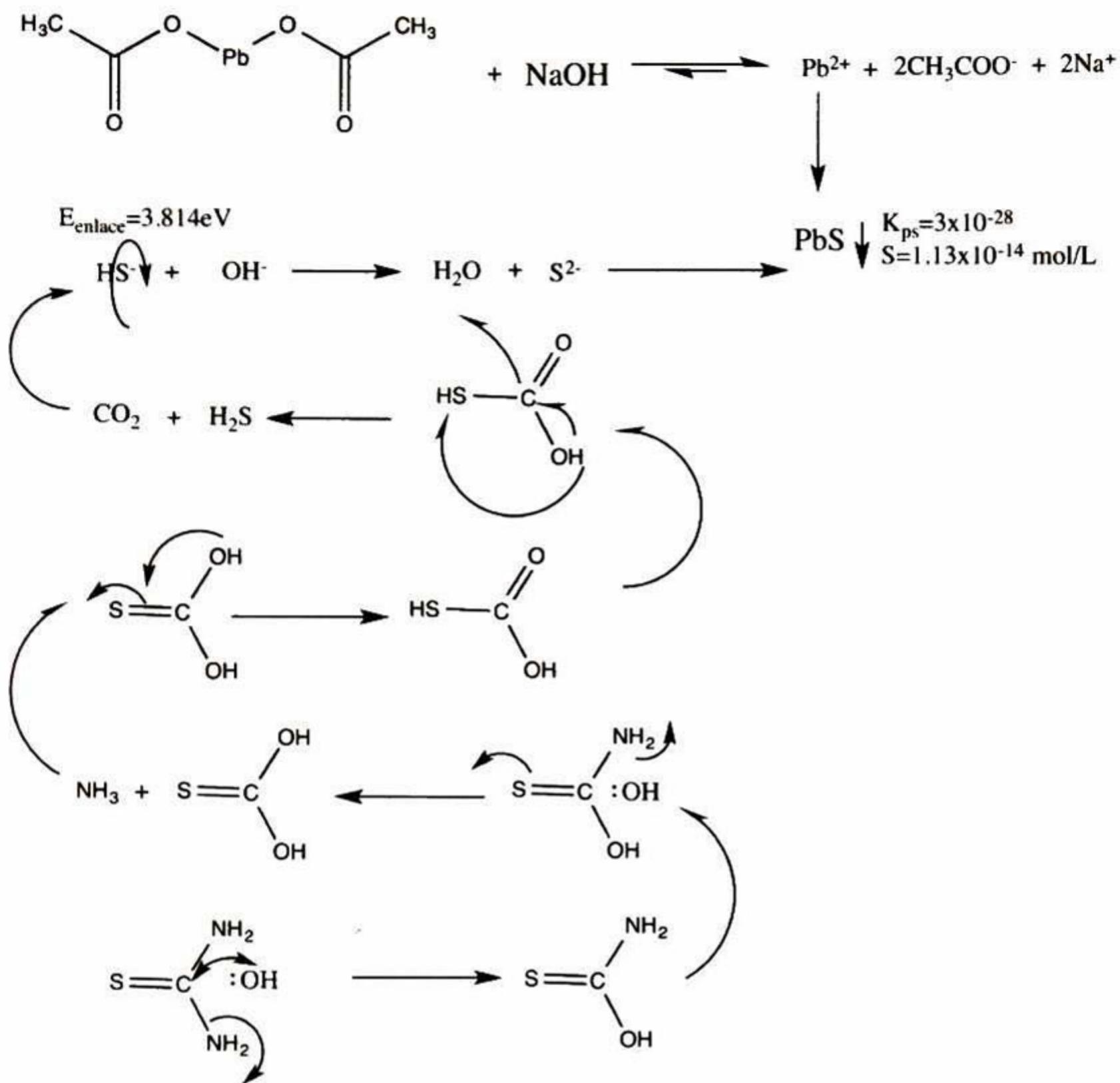


Figura 35. Mecanismo de reacción ion by ion, que se da por la hidrólisis de la tiourea.

5.11 Conclusiones

En este capítulo nosotros obtuvimos con éxito la formación de películas de PbS utilizando la técnica de CBD y se caracterizaron para después proceder a la creación de la celda CdS/PbS.

Se logró la realización de la celda de CdS/PbS por el método de baño químico obteniendo un máximo de eficiencia para la celda con un tiempo de depósito de 3 horas, teniendo una

eficiencia de 0.21%, la cual no es muy buena, pero tenemos una capa de material realizada a temperatura ambiente y con un espesor de 100 nm el cual es relativamente delgado, ya que el espesor deseado para la capa absorbente generalmente es en el orden de micras.

Se realizó la caracterización de celdas solares de CdS/PbS con la variante de que se le dio tratamiento térmico al CdS y para lograr un mayor espesor en la celda se depositaron 5 capas de PbS de 4 horas, logrando así un espesor de 973nm para la capa absorbente, que se acerca más a los espesores deseados para el material tipo p, pudimos concluir que darle tratamiento térmico a la capa ventana no nos daba mejores resultado, ya que la mayor eficiencia lograda fue con la celda realizada con CdS sin tratamiento, logrando una eficiencia máxima de 1.27%, la cual es buena ya que compite con la reportada en otros artículos[11], [44].

Por último se logró proponer un mecanismo de reacción, en donde se observo que se necesitan energías en el orden de la región UV para la ruptura de los enlaces S=C y H-S, lo cual abrió el panorama para la realización de el crecimiento bajo iluminación UV.

Capítulo 6. Material de PbS por SILAR y su aplicación en la celda solar CdS/PbS

El PbS fue depositado utilizando la técnica de SILAR, con el objetivo de obtener películas más compactas y con menos defectos que las realizadas por CBD.

6.1 Depósito por SILAR

El SILAR o llamado por sus siglas en inglés Successive ionic layer absorption and reaction, es una técnica para producir películas delgadas, El método SILAR fue utilizado por primera vez en 1985 en un entorno de laboratorio, con el nombre SILAR utilizado por primera vez en las revistas científicas de ese mismo año. El método de producción de películas delgada conocido como SILAR requiere que la película se sumerja en los productos químicos necesarios para la creación de una solución química sobre el sustrato. Entre cada inmersión de la película en los productos químicos, esta se enjuaga con agua purificada para crear el recubrimiento deseado sobre la misma[45]–[49]. (ver figura)

Una de las ventajas del método SILAR para el recubrimiento de películas delgadas es el número de diferentes materiales que se pueden utilizar para crear una película para una aplicación deseada. Los materiales que se pueden utilizar en el método incluyen sustratos sensibles a la temperatura, tales como poliéster, porque el método SILAR se completa cerca de la temperatura ambiente, lo que significa que el daño no es causado por las temperaturas extremas de otros métodos de película delgada. Materiales tales como los semiconductores

que pueden ser dañados en otros métodos se pueden crear en el método SILAR de fabricación de películas delgadas.

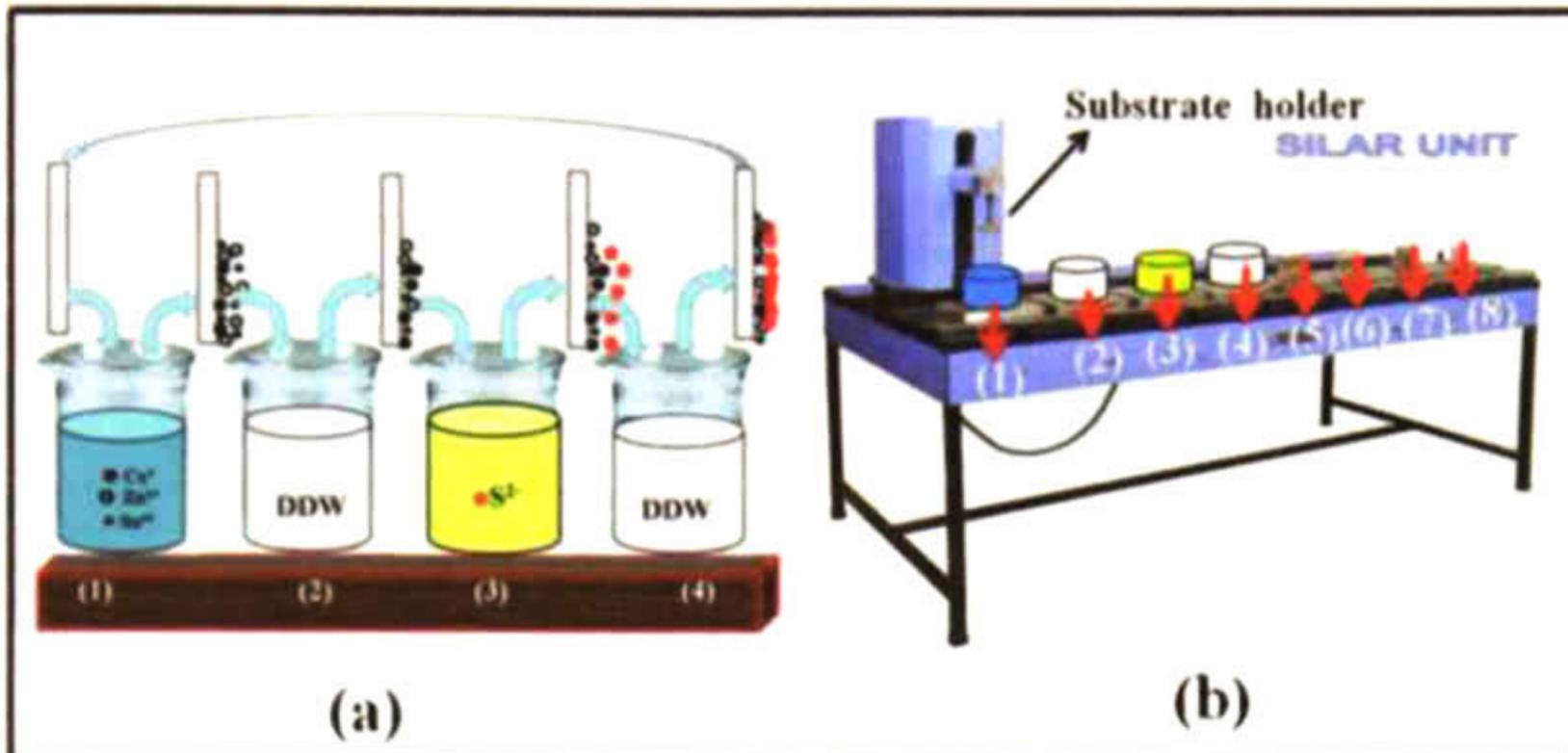


Figura 36. Proceso de depósito de SILAR los vasos blancos son los que contienen el agua, el vaso número (1) contiene la solución precursora de iones metálicos y el vaso número (3) contiene la solución precursora de iones S²⁻. Obtenida de [50]

Una de las muchas ventajas que presenta este método de depósito es que se puede realizar un enjuague entre capa y capa lo cual hace que aquellos montones de material en exceso que se presentan puedan ser eliminados dando lugar a superficies más homogéneas que en el depósito por baño químico.

Se pueden realizar una cantidad enorme de semiconductores o conductores de películas delgadas por esta técnica [51], [52].

6.2 Material utilizado para el depósito del PbS

Se hicieron depósitos sobre vidrio Corning (75mm x 25mm con 2 mm de espesor), para caracterizar la película, para la obtención del gap se realizaron depósitos sobre obleas de

silicio transparentes en el Infrarojo (IR) (Si [100], 3" dia x 0.35mm, MTI corp, Tipo N, dopado con fosforo (P), Resistividad <math><0.01 \Omega\text{-cm}</math>, pulido ambas caras)y para la realización de la celda se depósito sobre substratos vidrio/ITO marca Delta Technologies LTD/CdS depositado por CBD.

6.3 Formulación para PbS por SILAR

- Vaso 1: 40 ml de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5M + 40 ml de Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)1M
- Vaso 2: Agua (H_2O)
- Vaso 3: 80ml Tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) 0.4M
- Vaso 4: Agua (H_2O)

6.4 Deposito por SILAR de las películas de PbS

Las películas de PbS se crecieron por SILAR utilizando la formulación mencionada en el punto 6.3.

Dado que la técnica de depósito (SILAR) adsorción y reacción de capas iónicas sucesivas, nosotros denominamos "ciclos" en los cuales el sustrato es puesto dentro de la solución en cada vaso por tiempos definidos para el depósito de las películas, los tiempos en que se realizaron los depósitos fueron los siguientes:

Se sumergió el sustrato dentro de la solución de acetato de plomo y triethanolamida durante un periodo de 30 segundos, después se pasó a un enjuague de 5 segundos en agua desionizada, el cual tiene la función de retirar el exceso de iones depositados en el primer paso,

despues se pasa al vaso 3 que contiene la solución de tioacetamina durante 10 segundos, se saca y deja secar durante 60 segundos, y finalmente es sumergida en el ultimo vaso que contiene agua des-ionizada por 30 segundos (ver figura 37).

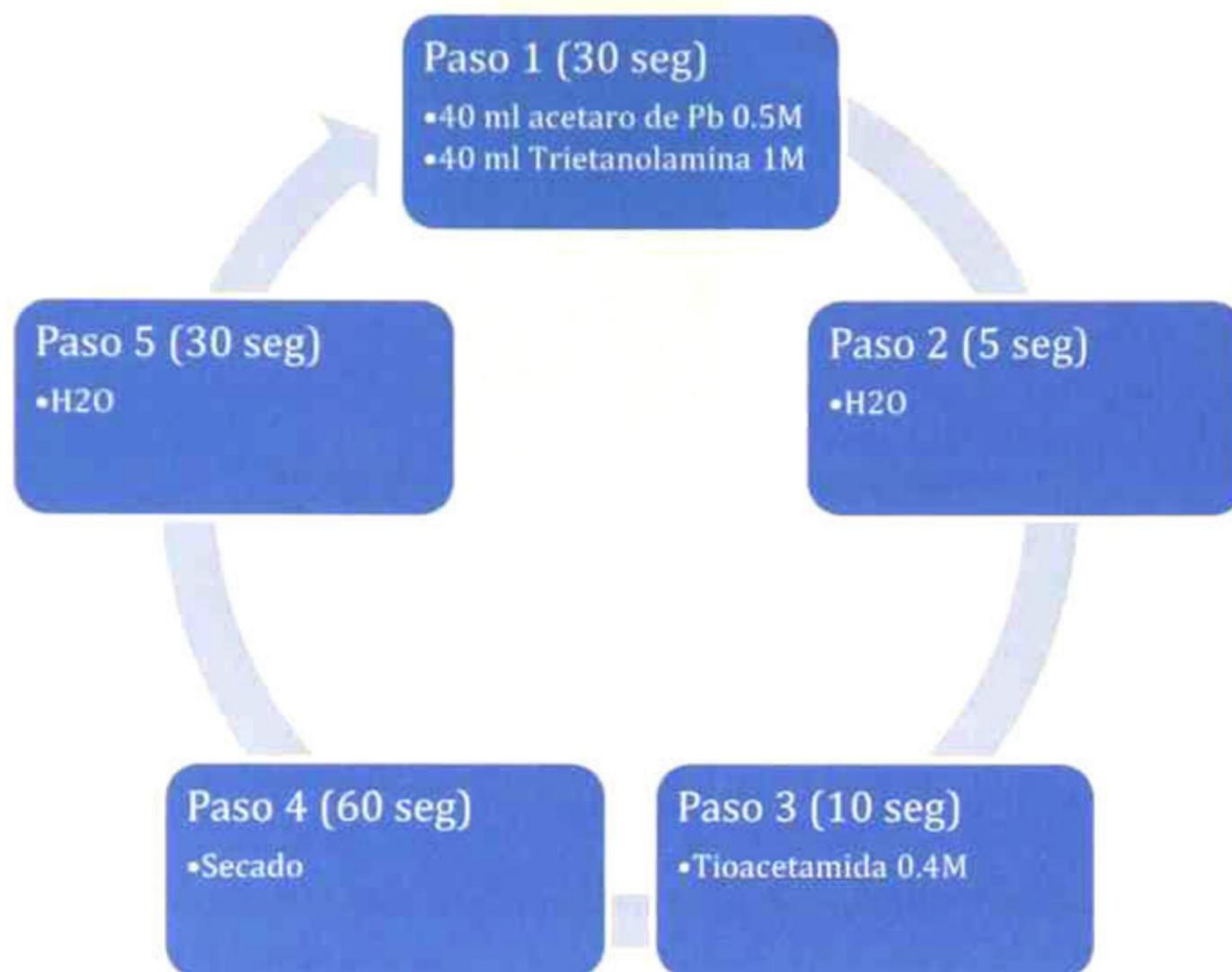


Figura 37 Diagrama de el deposito en SILAR

A esto se le denomina un ciclo, para el crecimiento de las películas se realizaron más de un ciclo, aunque cabe mencionar que desde el primer ciclo el substrato ya presentaba una coloración gris. Para alcanzar espesores más grandes que son los deseados para el material tipo-p de la celda solar se realizaron películas con 15, 20, 30, 40 y 50 ciclos. En la figura 38 se muestra una película obtenida despues de 15 ciclos por SILAR.



Figura 38 Película obtenida por 15 ciclos de SILAR

6.5 Caracterización Morfológica y Estructural.

La caracterización morfológica de la superficie de las películas de PbS se realizó utilizando el Microscopio electrónico de barrido (SEM) , marca Philips, modelo FEG-XL30, utilizando la misma técnica detallada en el capítulo 5. Se realizaron mediciones para las películas realizadas de 15, 30 y 40 ciclos, a aumento de 5000x y 50000x . También con se realizaron mediciones en el microscopio de fuerza atómica (AFM) utilizando la misma técnica que en el capítulo 5, para muestras de 15, 30 y 40 ciclos.

En la figura 39 se puede observar las mediciones de SEM para las muestras de PbS depositadas por SILAR con diferentes ciclos.

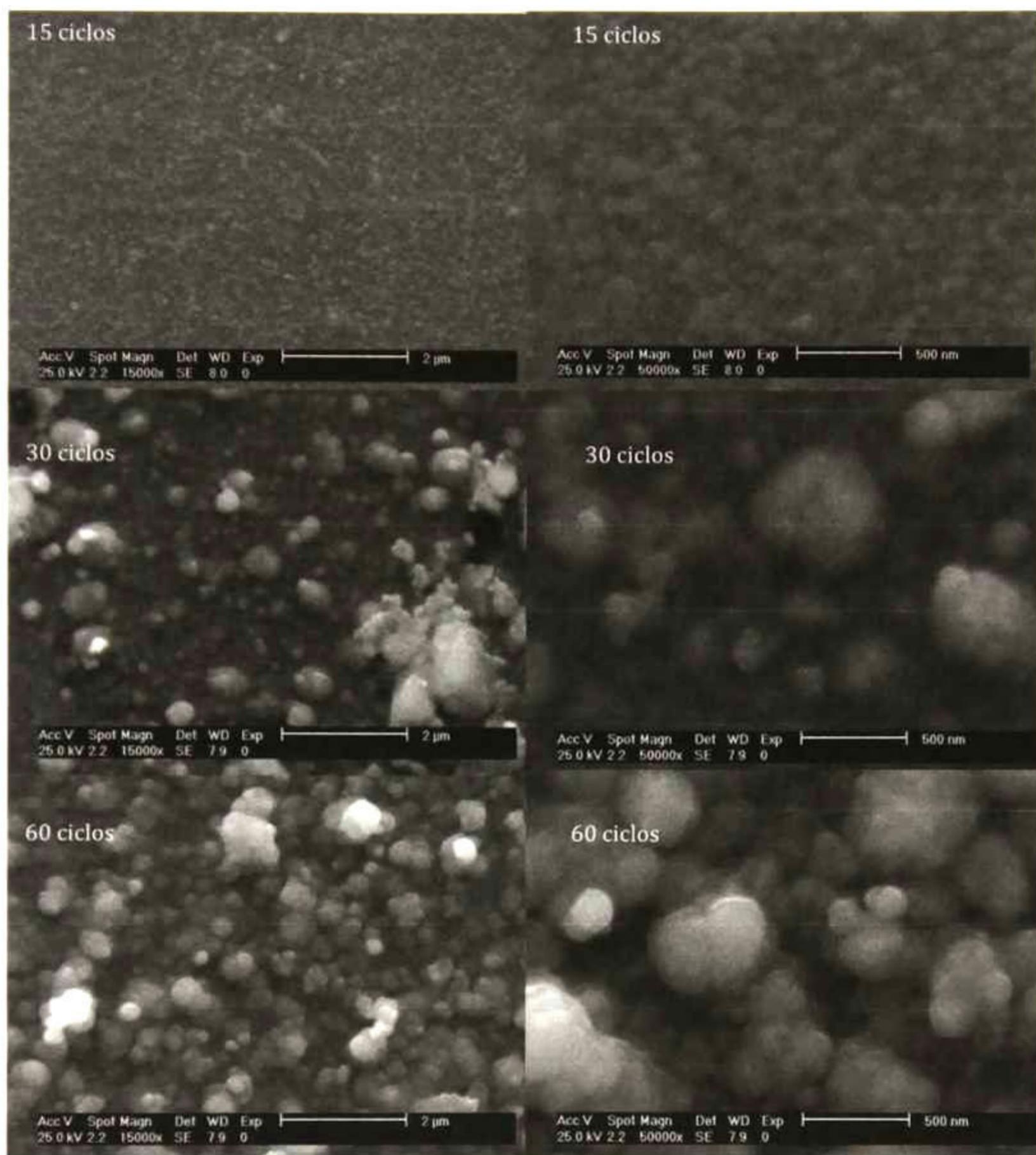


Figura 39. Imágenes de SEM para las películas de SILAR de 15, 30 y 60 ciclos de lado izquierdo a 15000x y de lado derecho a 50000x.

Como podemos observar las películas de 15 ciclos presentan una morfología bastante uniforme sin presentar poros como las depositadas por CBD, esta es una ventaja, pero las películas de 30 y 60 ciclos presentan una gran cantidad de aglomerados, por lo tanto una mayor rugosidad que se puede confirmar con las imágenes de AFM.

En la figura 40 se presentan las imágenes de AFM para las películas depositadas por SILAR , para 15 ciclos, 30 ciclos y 40 ciclos.

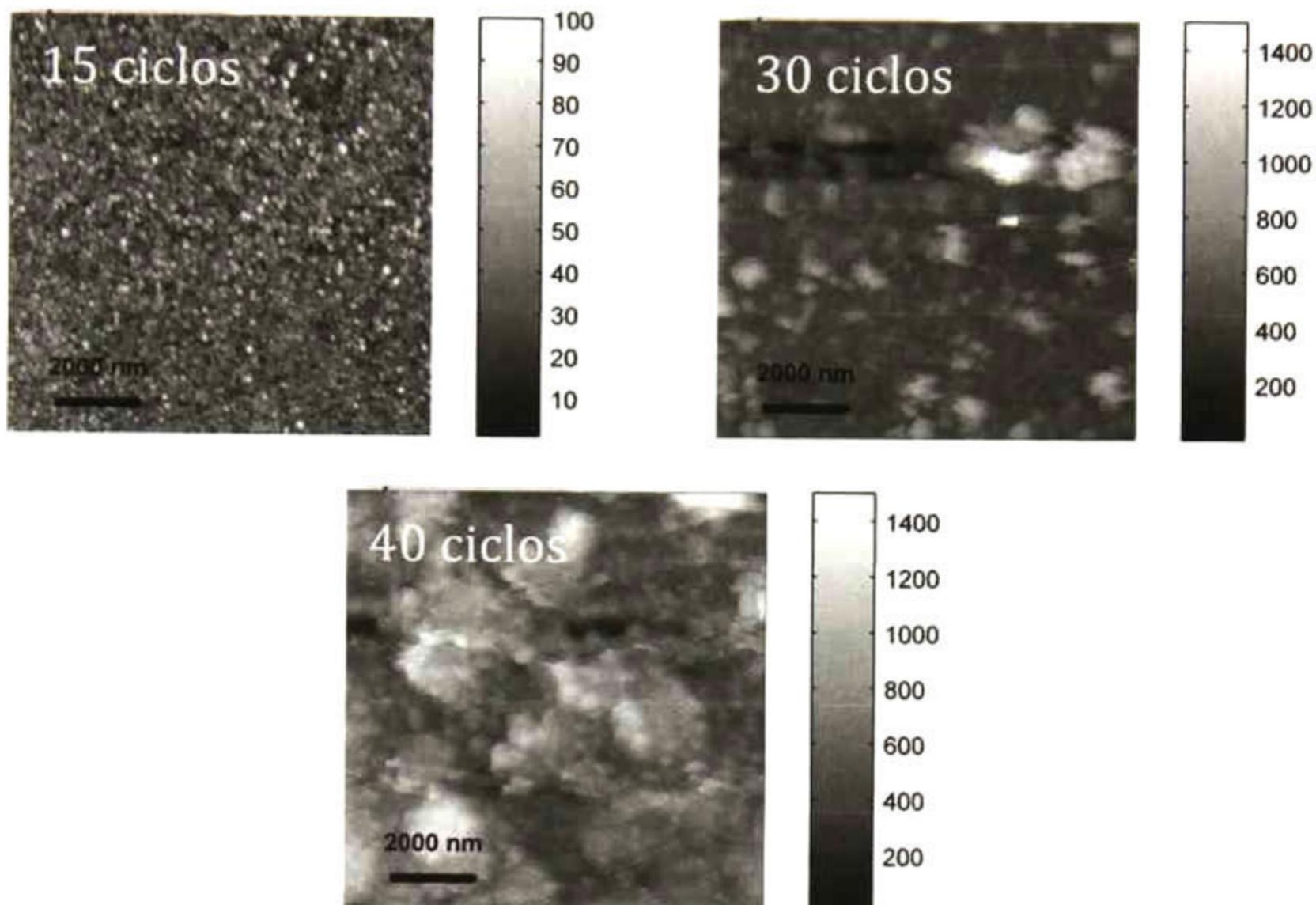


Figura 40. Imágenes de AFM para películas por SILAR

En estas imágenes podemos observar como para las películas de más de 15 ciclos igual que en las imágenes de SEM se observan películas muy rugosas y con agregados, en la tabla podemos observar la rugosidad de las películas obtenidas por AFM.

Ciclos de depósito	Rugosidad (Ra) (nm)
--------------------	---------------------

15	10
20	31.5
30	108
40	162

Tabla 8. Rugosidad de las películas de PbS depositadas por SILAR, obtenidas de las imágenes de AFM

Podemos observar como la rugosidad aumenta conforme aumenta los ciclos de deposito y por lo tanto el espesor.

El análisis estructural de las películas de PbS se realizo utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando el equipo marca Rigaku, modelo D/MAX-2000, utilizando una lámpara de Cobre (Cu-K α).

Con los difractogramas obtenidos con XRD pudimos comprobar que las películas de PbS realmente correspondían a este material en su fase cubica, esto se realizo utilizando el software JADE, comprobándolo con el PDF 05-0592 correspondiente al mineral galena.

Al igual que en las películas depositadas por CBD se observa un aumento en la intensidad de los picos conforme aumenta el espesor de las películas (Ver figura 41)

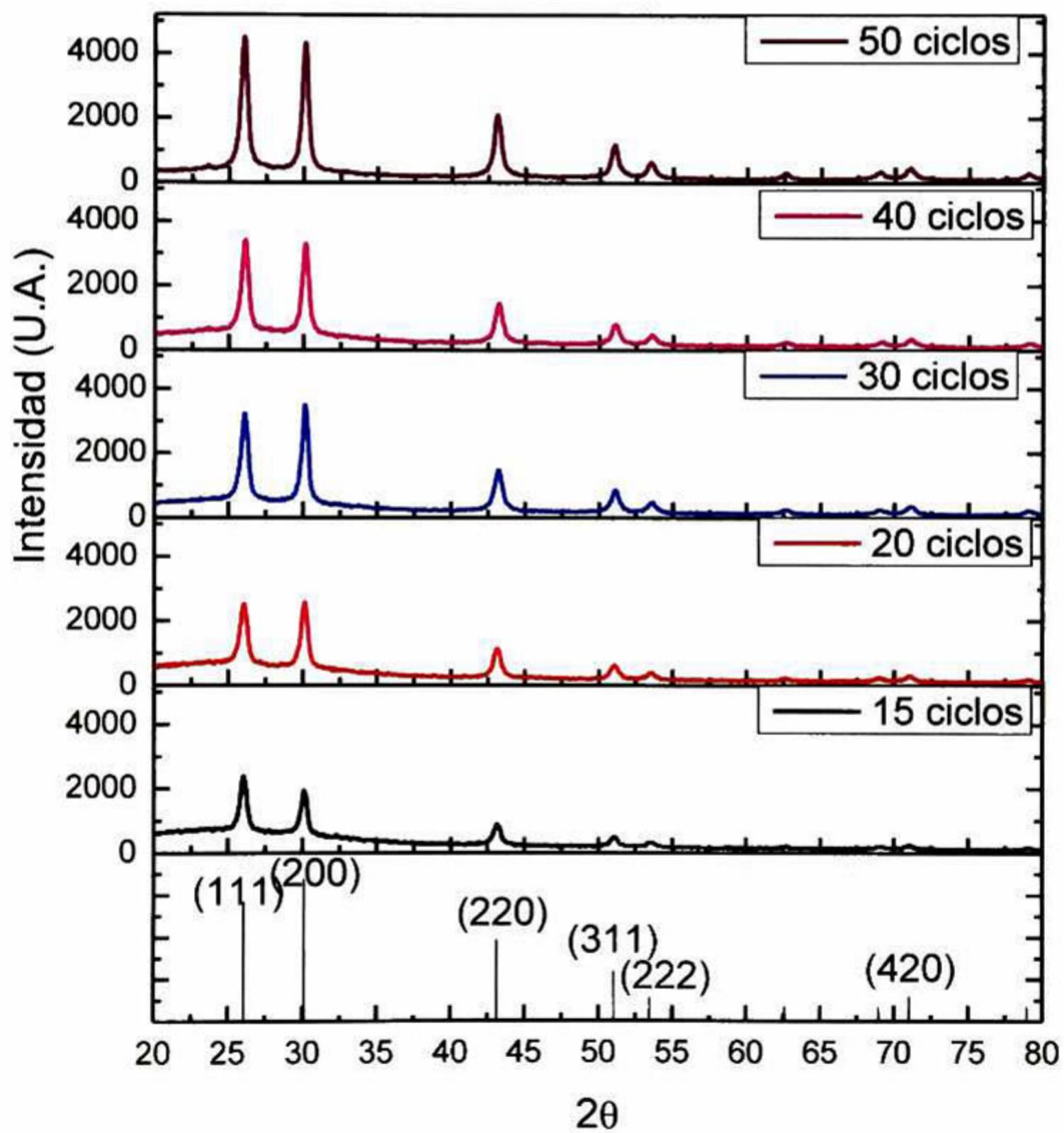


Figura 41. Patrones de difracción de las películas de PbS depositadas por SILAR a diferentes ciclos de deposito.

El tamaño de cristalita se calculo con el software Jade y la que se obtuvo en promedio para todos los casos fue de 29 nm.

6.6 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las películas se realizó utilizando el espectrofotómetro Film-Tek modelo TM-3000 en un rango de 230 a 800nm correspondiente a la región UV-Vis del espectro de donde se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia, Figura 42. Con los ajustes del modelo del PbS se pudo obtener el espesor del material, la porosidad y la rugosidad. También se realizaron mediciones de IR con el objetivo de obtener el gap del material ya que no esta dentro de la región UV-VIS del espectro, para esto se utilizaron los depósitos sobre Silicio transparente en el IR, estas mediciones se hicieron utilizando la técnica de transmisión en un rango de longitud de onda entre 400 a 7800 nm correspondiente a la región cercana (NIR) y media infrarroja, se utilizo un espectrómetro marca Perkin Elmer GX.

Con las curvas y los ajustes de los espectros de Transmitancia y Reflectancia (Figura 42) para las películas a diferentes ciclos, obtuvimos el espesor de las películas y su rugosidad, para estos ajustes se utilizo el Film Wizard con el modelo SCI basado en el modelo de Lorentz-Drude, con una configuración para modelar de solo el substrato/película/aire. Y con los ajustes pudimos obtener las constantes ópticas n y k de las películas.

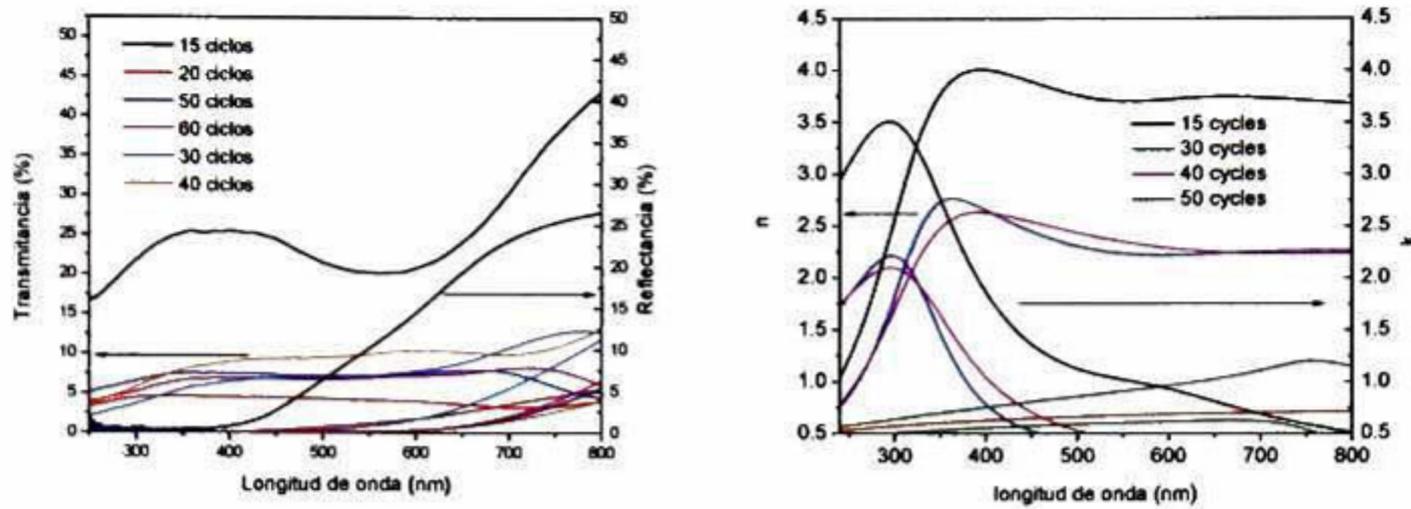


Figura 42. A la izquierda tenemos los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de PbS depositadas por SILAR y a la derecha tenemos las graficas de las constantes ópticas n y k.

Con los espectros de transmisión podemos observar que las películas de 40 y 60 ciclos son las que menos transmiten, lo cual era de esperarse ya que la película de 60 ciclos en este caso se realizó dando primero 30 ciclos y al terminar los 30 ciclos se volvieron a cambiar las soluciones y se dieron otros 30 ciclos. Ya que veamos más adelante en el mismo capítulo los espesores, comprenderemos porque se realizó así la película de 60 ciclos.

Para la celda solar podríamos pensar que vamos a obtener mejores resultados con las películas de 40 ciclos, aunque si regresamos a las imágenes de AFM y SEM no sabríamos que efecto puede tener la rugosidad de las muestras en la eficiencia de las celdas.

Ciclos de depósito (ciclos)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
15	72	23.8

20	918	22
30	415	26.6
40	631	33.3
50	400	20
60	318.6	30

Tabla 9. Espesores y rugosidades obtenidas con las mediciones de los espectros de transmitancia y reflectancia.

Los resultados obtenidos para espesor y rugosidad para esta técnica (tabla 9) aunque el modelo hiciera un buen ajuste, no son reales ya que el modelo esta basado en películas menores a 200nm, por lo cual para películas tan gruesas como las que tenemos no es confiable con este modelo sacar la rugosidad y el espesor, por lo que para obtener el espesor real de las películas por SILAR se recurrió a utilizar el perfilometro 3D Bruker que es un perfilometro óptico. Obteniendo los siguientes espesores. Tabla 10

Ciclos de depósito (ciclos)	Espesor (nm)
15	90
20	127
30	329

40	2000
50	658

Tabla 10. Espesores reales de las películas de PbS depositadas por SILAR, medidas con el perfilómetro óptico.

Con el perfilómetro óptico pudimos obtener los espesores reales de estas películas, observando que para 50 ciclos en lugar de aumentar el espesor este disminuía, lo cual asumimos a que las soluciones ya habían reaccionado en su totalidad, y en lugar de formar más sulfuro de plomo lo estábamos quitando, esta es la razón por la que la película de 60 ciclos se realizó como se menciona anteriormente.

Como ya se mencionó en la sección 2.7, a partir del espectro de transmitancia se puede obtener el espectro de absorción (coeficiente de absorción α) en función de la longitud de onda λ y con este calcular la E_g [39]. Para obtener el gap del PbS se utilizaron las películas depositadas sobre Si transparente obteniendo el espectro de transmitancia de IR para el PbS, se tuvo que hacer en IR ya que es la región donde absorbe nuestro material con un gap de 0.42 eV en bulto. Figura

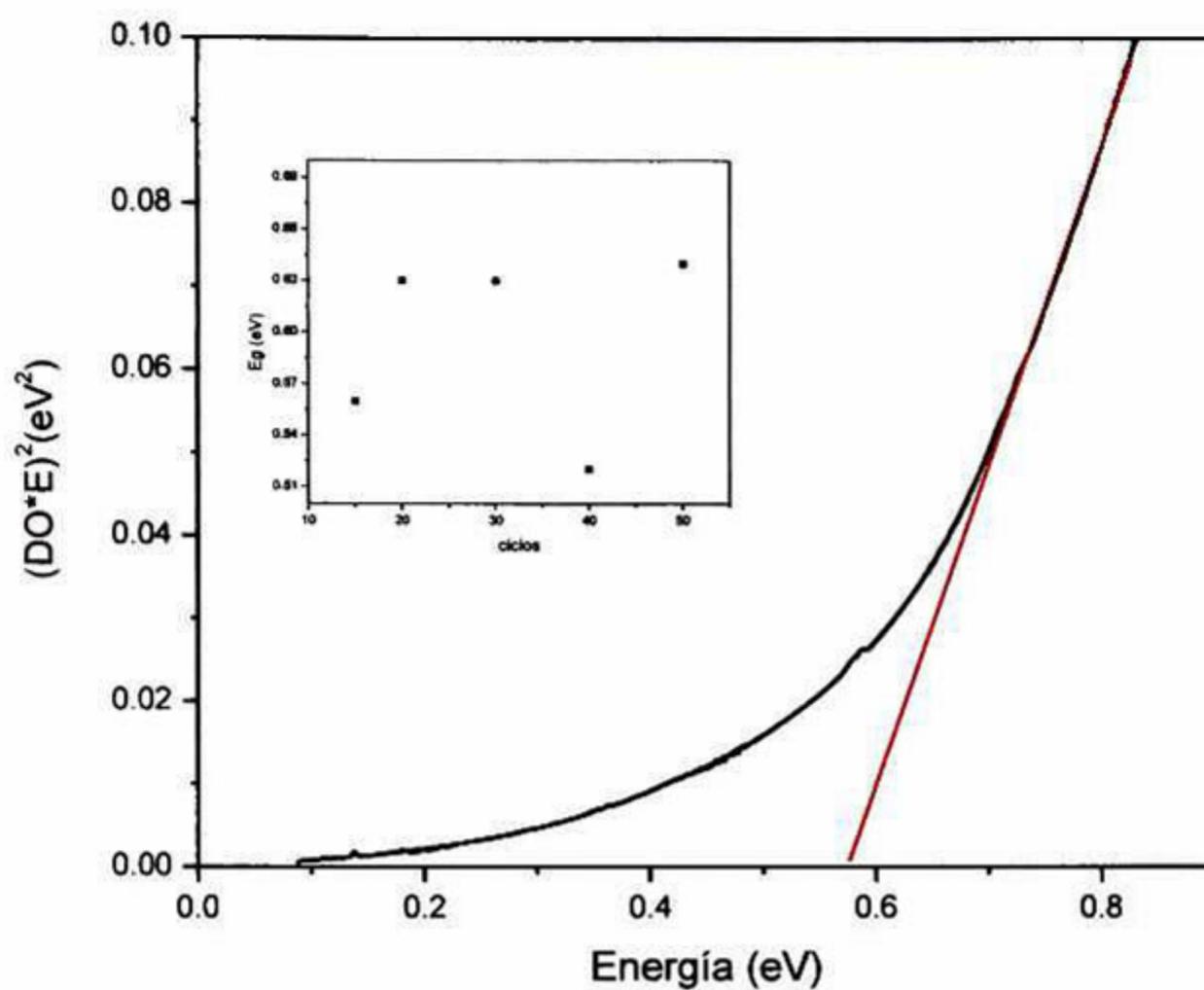


Figura 43. Curva de Energía contra densidad óptica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 30 ciclos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta los ciclos de deposito, podemos observar que el gap se mantiene entre 0.52 y 0.64eV, cambiando solo para la película de 40 ciclos

Ciclos de depósito (ciclos)	Gap (eV)
15	0.56
20	0.63
30	0.63

40	0.52
50	0.64

Tabla 11. Valores del Gap, obtenidos de los espectros de transmisión por IR

En la tabla 11 podemos observar los valores del gap para las películas de PbS depositadas por SILAR, en esta observamos que el gap se mantiene casi constante cambiando solamente para las películas de 40 ciclos que son las que tienen un espesor de 2 micras, teniendo un gap de 0.52 eV.

Entonces nosotros podemos concluir que el gap prácticamente permanece constante en la técnica de SILAR oscilando entre 0.52 a 0.64 eV.

6.7 Caracterización Eléctrica

La resistividad de las películas de PbS se realizó con la curva I vs V (Fig.) utilizando un par de contactos de plata, esta se hizo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer Agilent 4155C.

Esta caracterización se hizo igual que la realizada en la sección 4.7 con la curva I vs V para las películas de CdS.

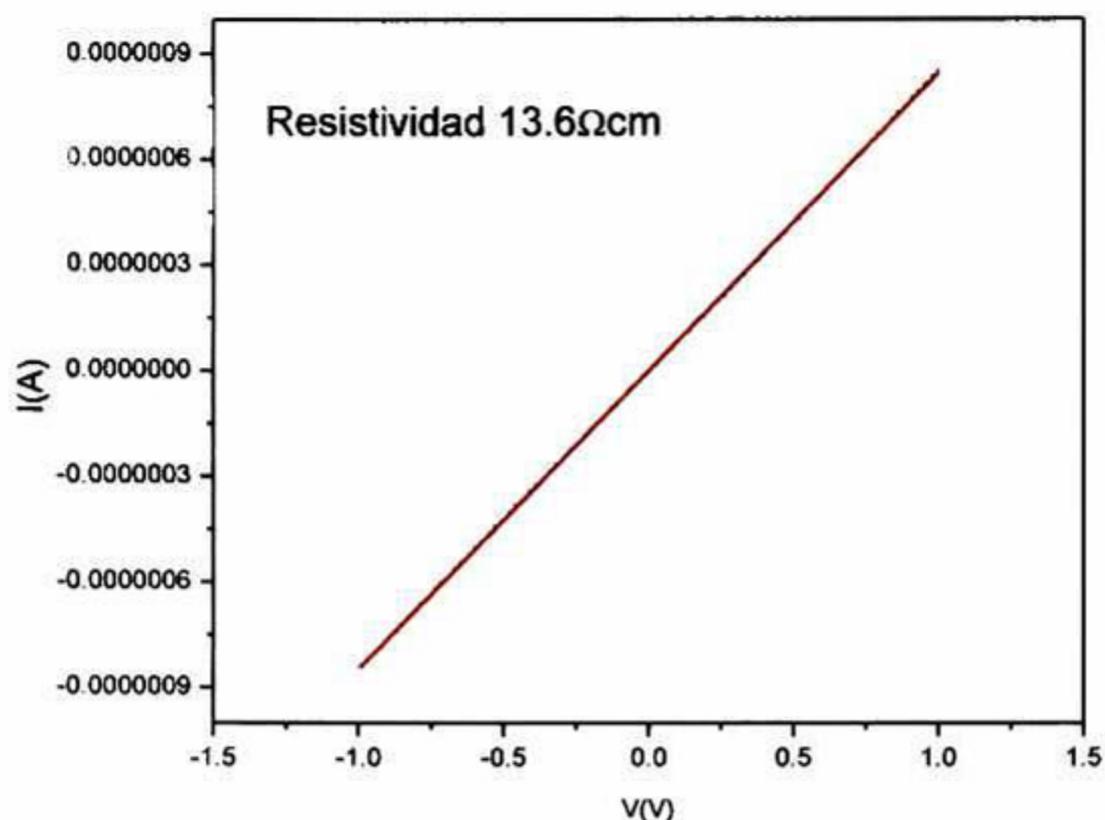


Figura 44. Curva corriente vs Voltaje para la película de 15 ciclos de PbS depositada por SILAR

La resistividad obtenida para las películas depositadas por SILAR fue de $13 \Omega\text{-cm}$, la cual igual que en capítulo 5 es la reportada para este tipo de material.

6.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)

La celda solar de CdS/PbS se realizó como se menciona en la sección 6.2 sobre substratos =vidrio/ITO Delta Technologies /CdS depositado por CBD=. Se depositó PbS por SILAR a temperatura ambiente (25°C), figura 45, utilizando 15, 20, 30, 40 y 50 ciclos.

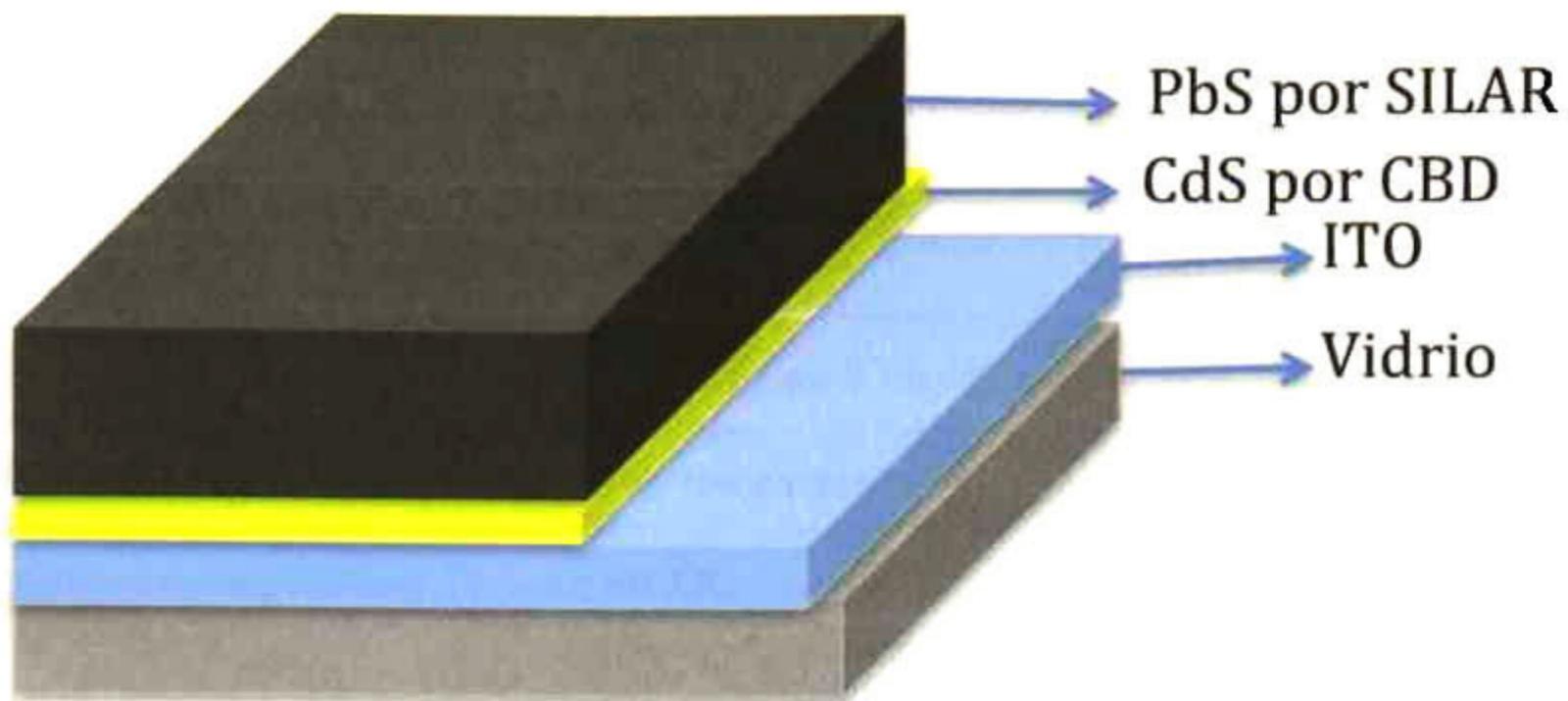


Figura 45. Configuración de la Celda depositada por SILAR

6.9 Caracterización de la celda solar

La caracterización de la celda se llevo acabo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer, marca Agilent, modelo 4155C, siguiendo el arreglo mostrado en la figura 30, en el capitulo 5 sección 5.9, de igual manera primero se realizaron mediciones en obscuro con las cuales se pudo obtener la curva característica de un diodo, comprobando así que teníamos la unión p-n de nuestros dos materiales, después se le incidió luz LED con una intensidad de 300 W/m² por el material tipo ventana para así obtener la curva I vs V característica de una celda solar al ser iluminada.

Al igual que en para las celdas depositadas por CBD se hicieron varias configuraciones de contactos. Teniendo de igual manera cuatro configuraciones de contactos para la recolección de medidas. (Ver figura 31)

Se realizaron mediciones continuas cada mes para ver la vida que podían tener las celdas, llegando a un tiempo de vida de 6 meses aproximadamente, un poco más que lo reportado, esto se puede deber a que los depósitos se realizaron a temperatura ambiente.

En la figura 46 se observan las curvas I vs V en luz para muestras de 15, 30 y 40 ciclos de depósito y en la tabla se muestran los parámetros principales obtenidos para los diferentes tiempos de depósito de PbS por SILAR.

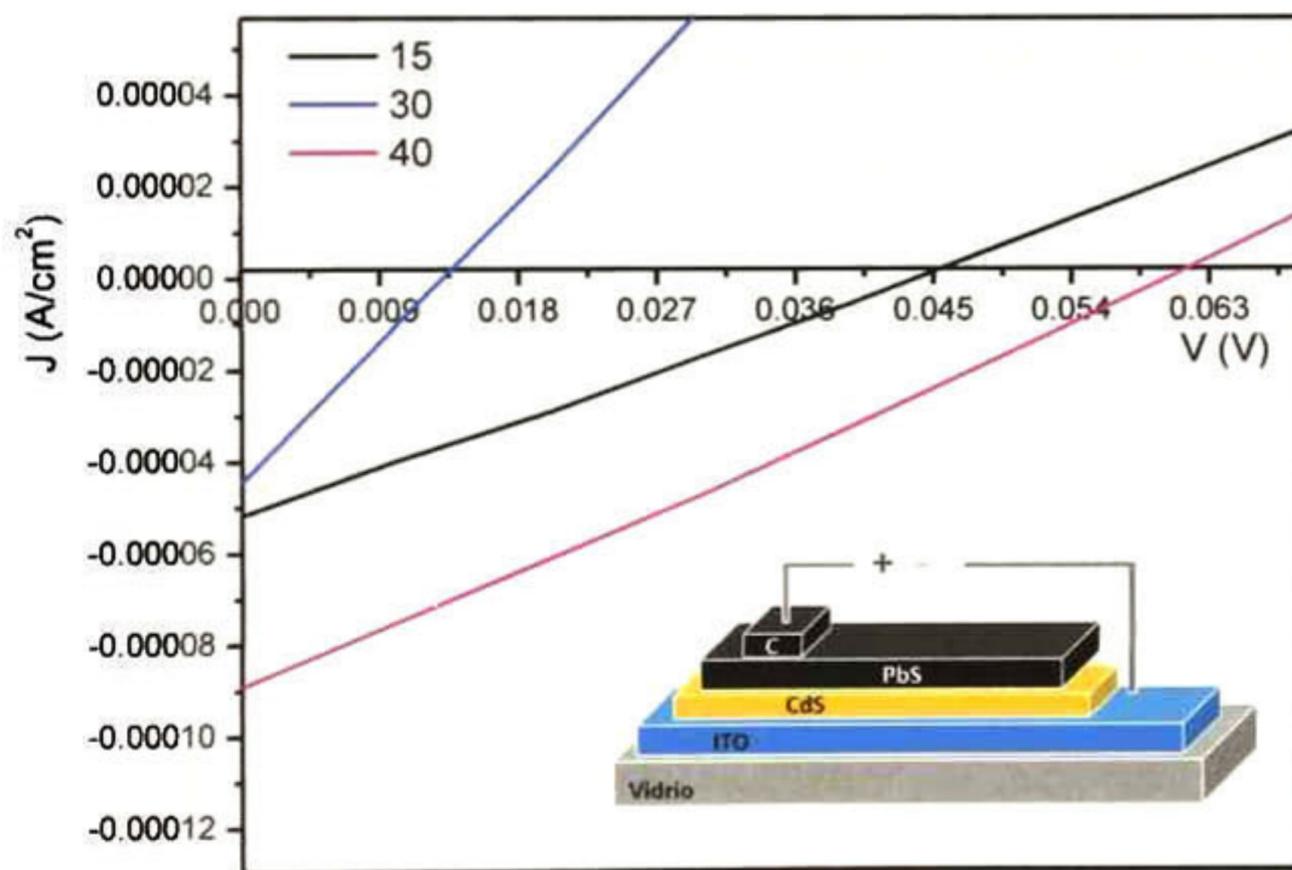


Figura 46. Curvas I vs V para las celdas depositadas por SILAR

Celda (ciclos)	Contacto	Vm (V)	Jm (A/cm ²)	Voc (V)	Jsc (A/cm ²)	Potencia máxima (W/cm ²)	FF	η (%)
15	C-Ag/ITO	0.03	-4.72E-05	0.06	-8.91E-05	-1.42E-05	0.26472	0.00472
20	C/ITO	0.03	-2.32E-04	0.07	-4.30E-04	-6.97E-06	0.23165	0.02323
30	C /ITO	0.01	-5.79E-05	0.01	-1.91E-04	-5.79E-07	0.30308	0.00193
40	C /ITO	0.08	-4.79E-04	0.14	-8.72E-04	-3.38E-05	0.31421	0.12782
50	C/ITO	0.02	-3.28E-04	0.05	-5.59E-04	-6.55E-06	0.23428	0.02184

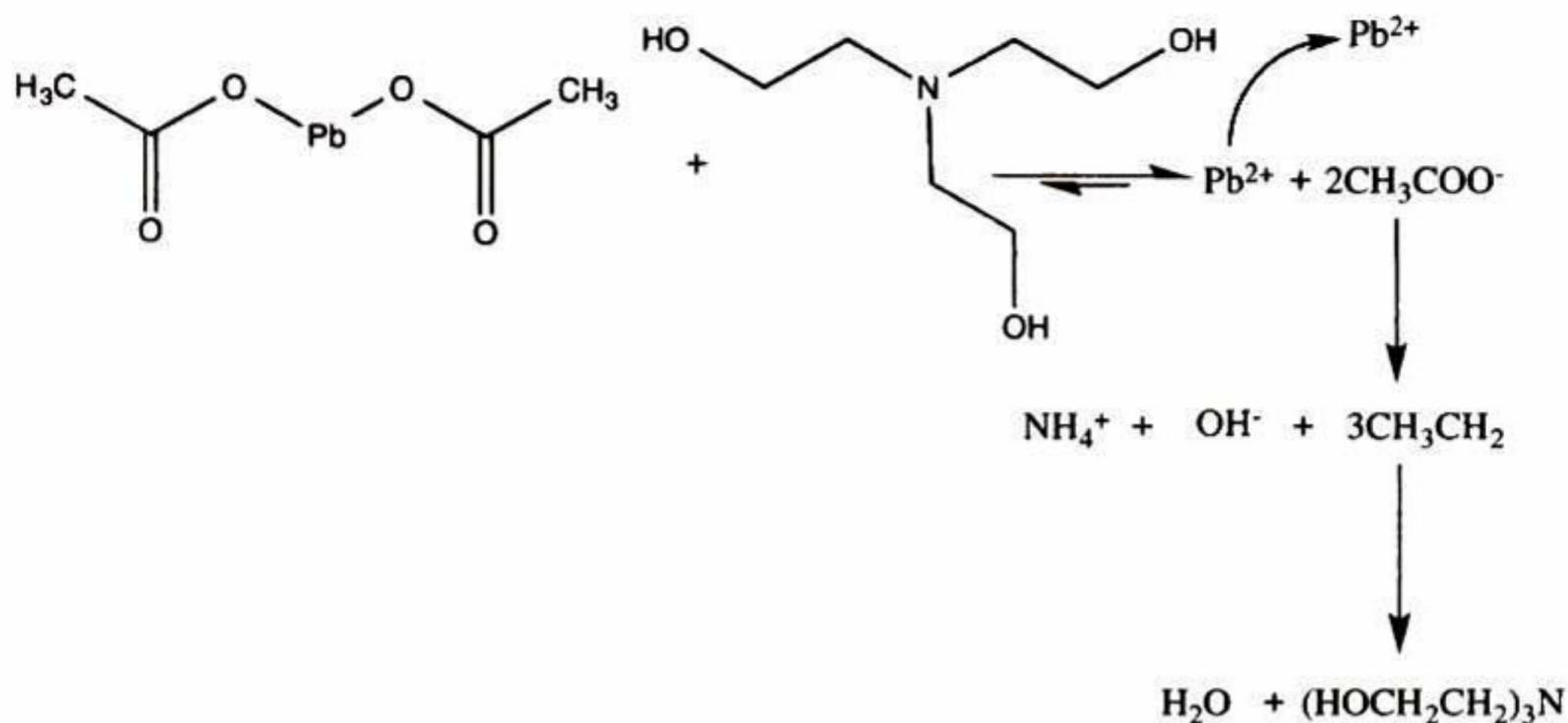
Tabla 12. Parámetros principales de las celdas de CdS/PbS depositadas por SILAR

En la tabla podemos observar que como era de esperarse la mayor eficiencia la da la celda depositada por SILAR durante 40 ciclos, debido a que es la más gruesa, aunque esta no da mejor eficiencia que la depositada por CBD dando varias capas.

6.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por SILAR

Por último se propuso el mecanismo de reacción que se lleva a cabo en el método de depósito por SILAR, este ocurre en dos pasos uno es el que se lleva a cabo en el vaso número uno, en este vaso ocurre lo que es la liberación del ión plomo, liberando el acetato pudiendo este acomplejarse con la TEA que se encuentra presente, para que la liberación no se de tan rápido. Y el segundo paso ocurre en el vaso número 3 en donde ya tenemos en nuestro sustrato depositado el ión Pb²⁺ y al momento de contacto con la Tioacetamida esta libera el ión Azufre dando lugar a la formación del PbS. (ver Figura 47)

Vaso 1



Vaso 3

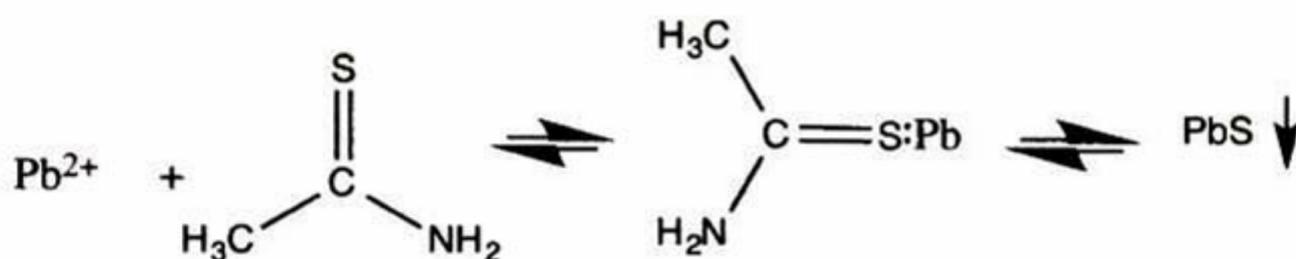


Figura 47. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de el PbS por SILAR

6.11 Conclusiones

Se realizaron las películas de PbS utilizando la técnica de SILAR, para esto se realizaron varias formulaciones hasta obtener la que mejor resultado daba.

Se obtuvieron películas de PbS mucho más gruesas que las obtenidas en largos tiempos de depósitos por CBD.

Se realizaron las celdas solares depositando el material tipo p por SILAR y se pudo obtener la curva característica de la unión p-n.

Se logro una eficiencia de 0.3% la cual no es muy buena ya que hay mayores reportadas.

El tiempo que se ocupo para lograr una película de 2 micras es de aproximadamente 93 minutos, mientras que en baño químico en 90 minutos logramos apenas un espesor de 77 nm.

Capítulo 7. Material de PbS por PCBD y su aplicación en la celda solar CdS/PbS

El PbS fue depositado utilizando la técnica de foto baño químico, por sus siglas en inglés Photo Chemical Bath Deposition

7.1 Depósito del PbS por PCBD

Como mencionamos en el capítulo 4 el CBD es una de las técnicas más utilizadas para el crecimiento de películas semiconductoras, se han realizado dos estudios en los que se le da energía con luz solar a la mezcla de CBD reportando sus propiedades ópticas de las películas, esto con el objetivo de acelerar la reacción [53], otro autor reporta hacer la aceleración de la reacción con una lámpara de arco de mercurio de alta presión ya que esta da energía en el UV, pero hacen una solución en medio ácido [54], a diferencia de nosotros que irradiamos la mezcla de CBD con luz UV de una lámpara comercial utilizada generalmente para el secado de uñas, ya que esta es económica y fácil de conseguir. Ver figura 48

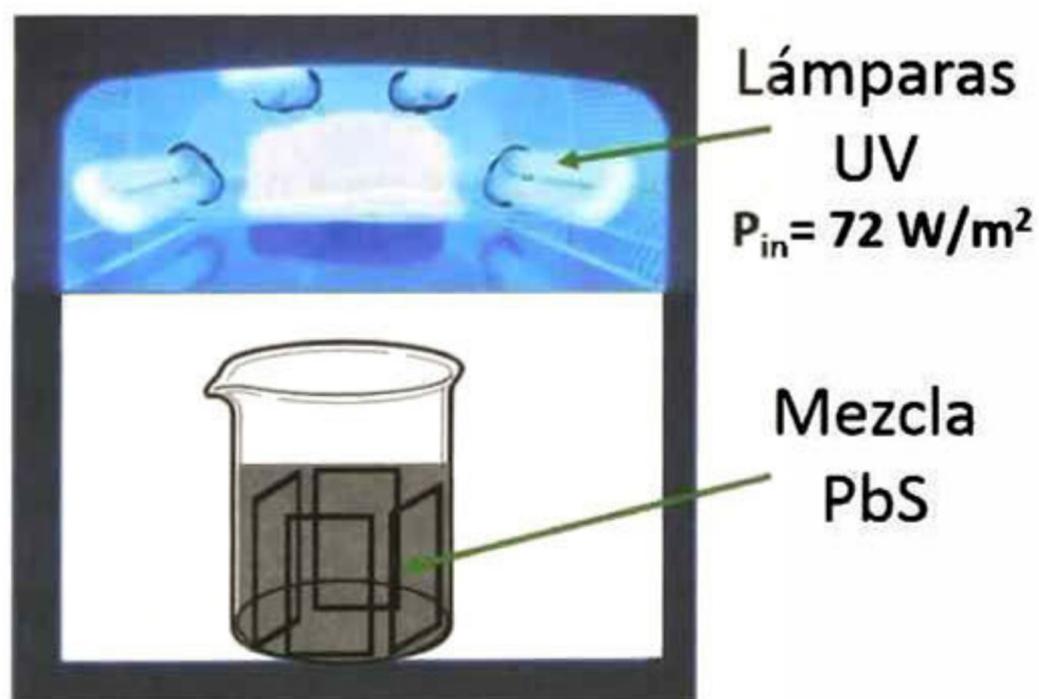


Figura 48. Depósito de PbS por PCBD utilizando una lámpara UV

7.2 Material utilizado para el depósito del PbS

Se hicieron depósitos sobre vidrio Corning (75mm x 25mm con 2 mm de espesor), para caracterizar la película, para la obtención del gap se realizaron depósitos sobre obleas de silicio transparentes en el Infrarrojo (IR) (Si [100], 3" dia x 0.35mm, MTI corp, Tipo N, dopado con fosforo (P), Resistividad <0.01 Ω -cm, pulido ambas caras) y para la realización de la celda se deposito sobre substratos vidrio/ITO Delta Technologies LTD/CdS depositado por CBD.

7.3 Formulación para PbS por PCBD

- 5 ml de acetato de plomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) 0.5M
- 5 ml Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M
- 6 ml Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 1M
- 2 ml de Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)2M
- 82 ml de Agua desionizada (H_2O)

7.4 Depósito por CBD de las películas de PbS

Las películas de PbS se crecieron por baño químico poniendo bajo radiación UV, después de que todos los reactivos se pusieron en un vaso de precipitado de 100 ml se agito la mezcla y se colocaron dentro del vaso de precipitado con la mezcla los substratos de forma vertical, una vez colocadas las muestras se coloco dentro de la lámpara UV para radiar la mezcla, sacando las muestras en diferentes tiempos.

Pasado el tiempo deseado se obtuvieron películas de un color gris oscuro platinado con acabado tipo espejo como las obtenidas por CBD sin radiación UV.

7.5 Caracterización Morfológica y Estructural.

La caracterización morfológica de la superficie de las películas de PbS se realizó utilizando el Microscopio electrónico de barrido (SEM). Se realizaron mediciones para las películas realizadas de 15, 0 y 60 minutos, a aumento de 50000x. También con el objetivo de obtener morfología y el promedio de rugosidad, se realizaron mediciones en el microscopio de fuerza atómica (AFM) las mediciones se realizaron en un ambiente con 2% de humedad relativa y a una temperatura de 15°C utilizando la misma metodología que para las películas realizadas por CBD, mencionada en el punto 5.5 del capítulo 5.

En la figura 49 se puede observar las mediciones de SEM para las muestras de PbS depositadas por PCBD a diferentes tiempos y temperatura ambiente. En esta se puede observar que tenemos una superficie compacta desde los 90 minutos a comparación de las películas depositadas sobre CBD.

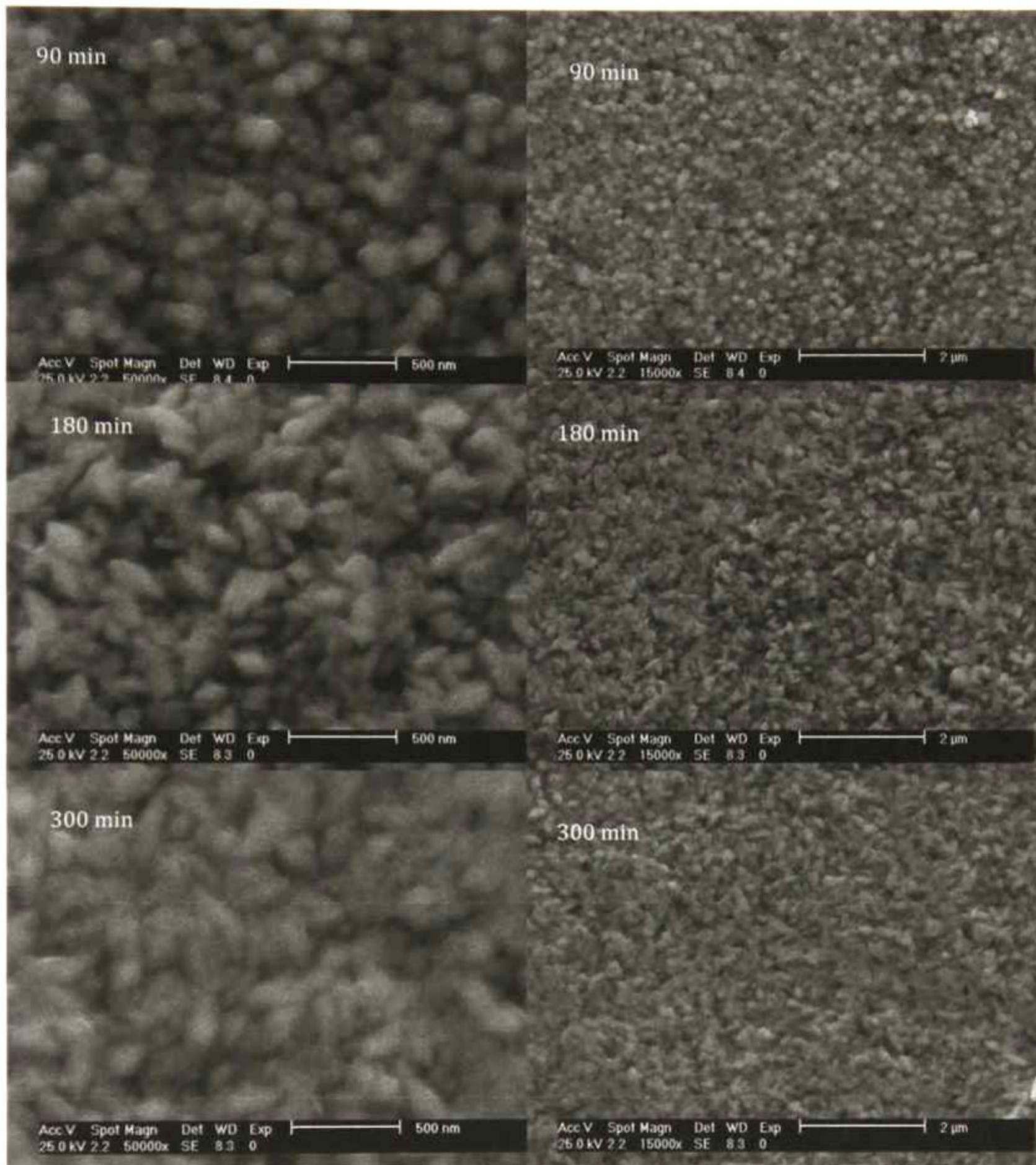


Figura 49. Imágenes de SEM para las películas preparadas por PCBD durante 90 minutos, 3 y 5 horas de depósito.

También para las mediciones de la figura 49 se observa que a mayores tiempos de depósito se tiene una morfología diferente a la observada en SILAR y en CBD, ya que se aprecian un grano

tipo hojuela, esto ocurre también en las películas de PbS depositadas a altas temperaturas [55]

En la figura 50 se puede observar las imágenes obtenidas por AFM donde se puede ver una superficie que va aumentando en rugosidad conforme aumenta el tiempo de deposito de las películas, en la tabla 3 se muestran los resultados de rugosidad conforme aumenta el espesor de las películas

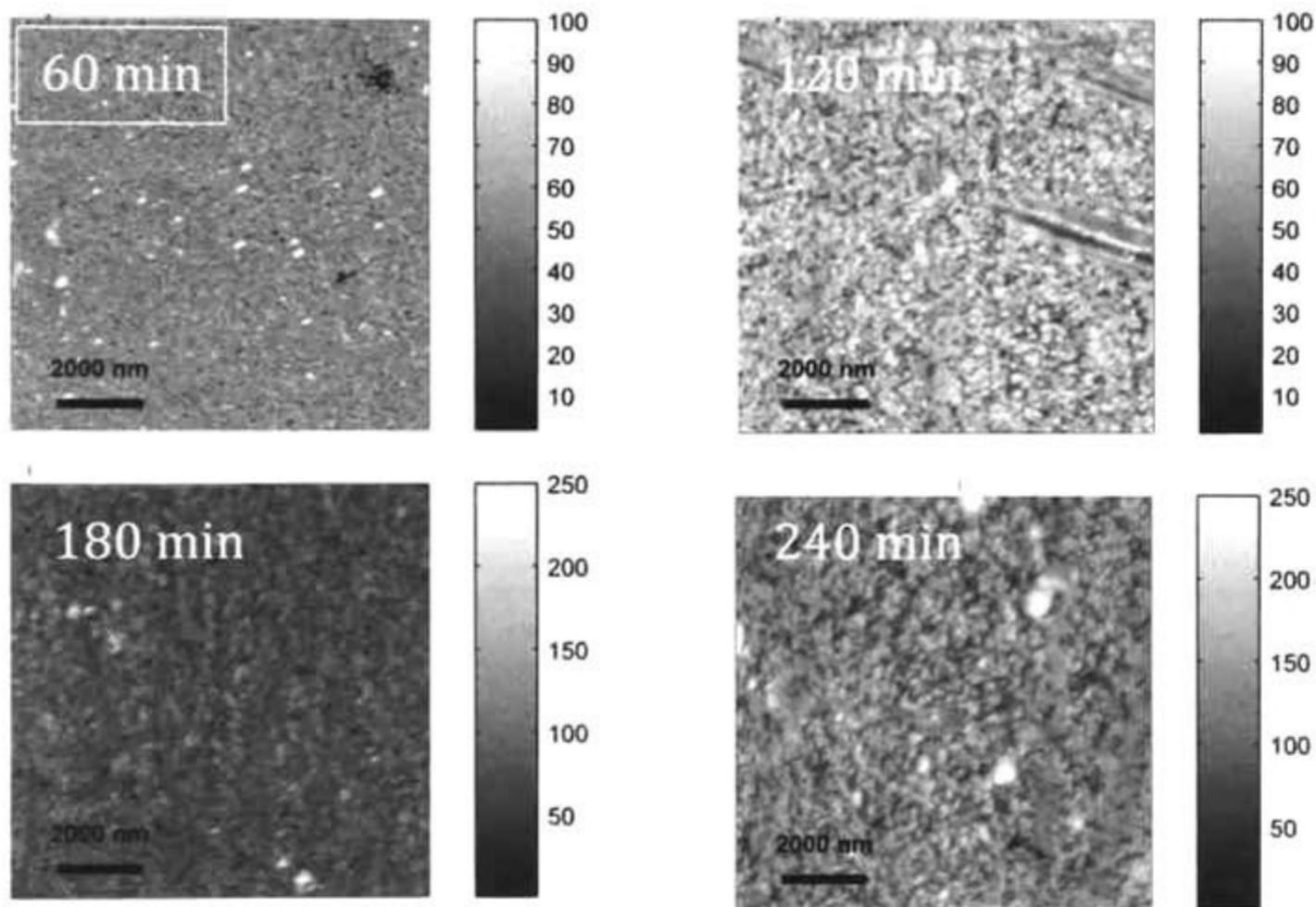


Figura 50 . Imágenes de AFM de PbS para diferentes tiempos de deposito a temperatura ambiente por el método de PCBD, durante 1 , 2, 3 y 4 horas de deposito.

Tiempo de depósito (minutos)	Rugosidad (Ra) (nm)
60	6.9
90	11.7
120	12.5
180	13.5
240	23.4
300	14.1
360	18.9

Tabla 13. Rugosidad de las películas de PbS depositadas a diferentes tiempos por PCBD

Podemos observar como al aumentar el espesor de las películas también aumenta la rugosidad de ellas como en todos los métodos de depósito.

El análisis estructural de las películas de PbS se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD), utilizando el equipo marca Rigaku, modelo D/MAX-2000, utilizando una lámpara de Cobre (Cu-K α). El promedio de tamaño de cristalita fue calculado utilizando el software JADE, y el promedio de tamaño de cristalita para todas las muestras analizadas con este software fue de 29.5nm

Con los difractogramas obtenidos con XRD pudimos comprobar que las películas de PbS realmente correspondían a este material en su fase cubica, comprobándolo con el PDF 05-0592 correspondiente al mineral galena.

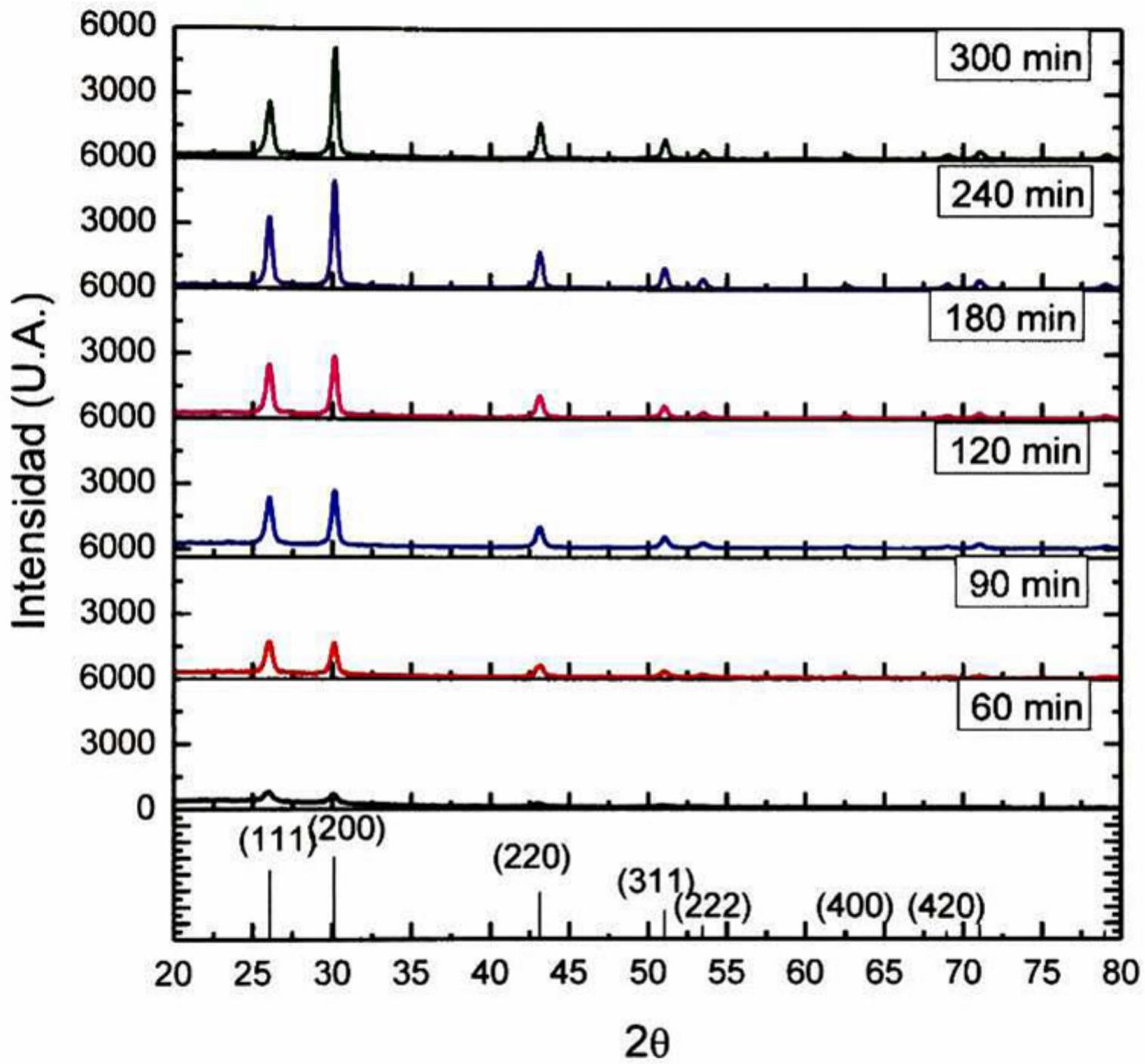


Figura 51. Difractogramas de las películas de PbS depositadas por PCBD a diferentes tiempos

Podemos observar como va aumentando la intensidad de los picos de difracción conforme aumenta el tiempo de deposito y por lo tanto el espesor de las películas.

7.6 Caracterización Óptica

La caracterización óptica de las celdas se realizó utilizando el espectrofotómetro Film-Tek modelo TM-3000 en un rango de 230 a 800nm correspondiente a la región UV-VIS del espectro de donde se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia Figura 52. Con los ajustes del modelo del PbS se pudo obtener el espesor del material, y la rugosidad. También se realizaron mediciones de IR con el objetivo de obtener el gap del material ya que no esta dentro de la región UV-VIS del espectro, para esto se utilizaron los depósitos sobre Silicio transparente en el IR, estas mediciones se hicieron utilizando la técnica de transmisión en un rango de longitud de onda entre 400 a 7800 nm correspondiente a la región cercana (NIR) y media infrarroja, se utilizo un espectrómetro marca Perkin Elmer GX.

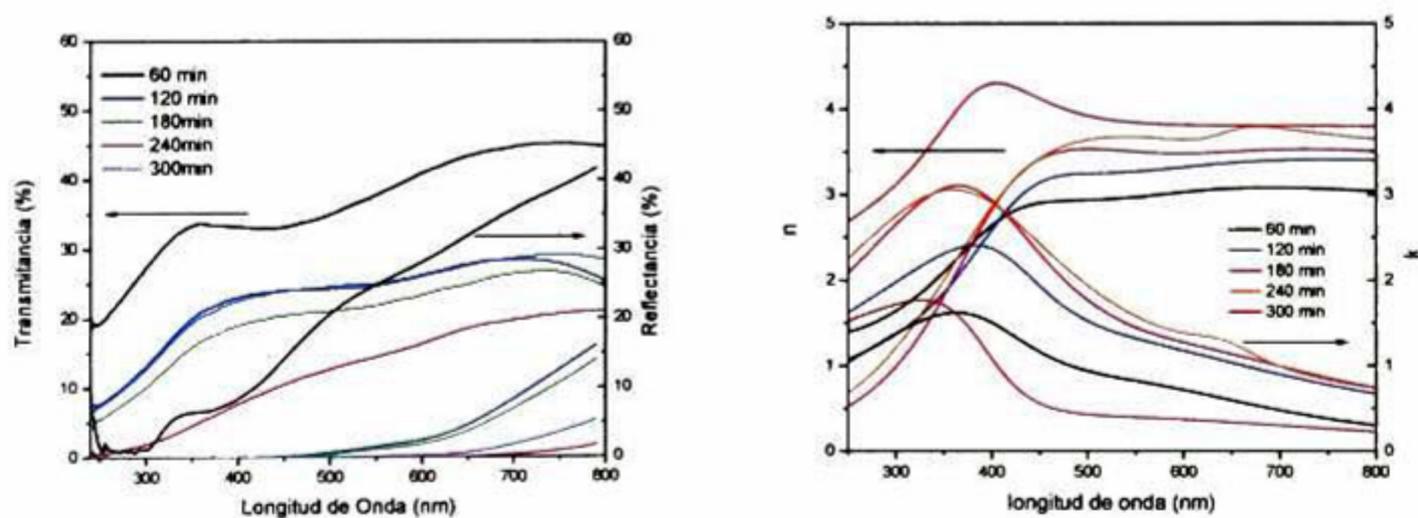


Figura 52. Espectros de Transmitancia y Reflectancia para las películas de PbS depositadas por PCBD y de lado derecho las constantes ópticas n y k para las mismas películas.

Podemos observar que conforme aumenta el espesor de nuestras películas la transmisión de esta va disminuyendo, para ocuparse como material tipo absorbente dentro de la celda es un parámetro que buscamos vaya disminuyendo y se ocupa la película con menos transmisión que para este caso es la de 4 horas.

Tiempo de depósito (minutos)	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
60	53	10
90	119.4	32
120	142	30
180	200	32
240	348	35
300	747	36
360	698	35

Tabla 14. Espesores y Rugosidad de las películas de PbS depositadas por PCBD obtenidas de los espectros de T y R

Podemos observar como aumenta el espesor y la rugosidad de las películas conforme aumenta el tiempo de depósito de estas, llegando a un mayor espesor a las 5 horas y no obteniendo un máximo espesor a las 5 horas que son 747 nm.

Como ya se mencionó en la sección 2.7, a partir del espectro de transmitancia se puede obtener el espectro de absorción (coeficiente de absorción α) en función de la longitud de onda λ , con este espectro se puede calcular la (E_g) [39]. Para obtener el gap del PbS se utilizaron las películas depositadas sobre Si transparente obteniendo el espectro de transmitancia de IR para el PbS, se tuvo que hacer en IR ya que es la región donde absorbe nuestro material con un gap de 0.42 eV en bulto. Figura 53

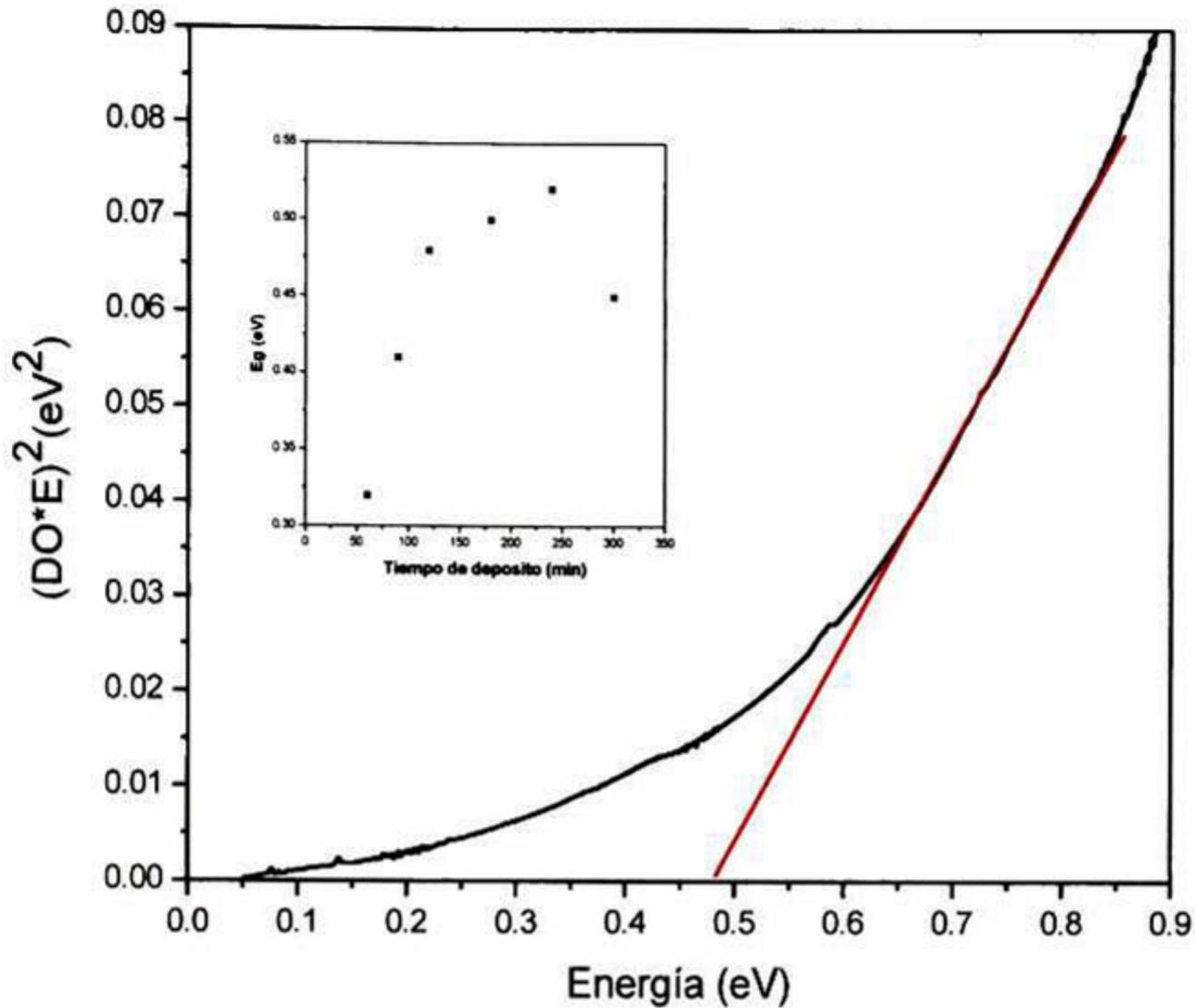


Figura 53. Curva de Energía contra densidad óptica por energía al cuadrado, donde la línea roja muestra el ajuste en el borde de absorción para obtener el gap del material, en este caso es para una muestra de 60 minutos, la grafica pequeña muestra la tendencia conforme aumenta el tiempo de depósito,

En la tabla se pueden observar los valores de Gap de las películas de PbS depositadas a distintos tiempos utilizando la técnica de PCBD, como podemos ver hay un corrimiento hacia menores longitudes de onda de la energía del gap, esto se debe a que entre mayor es el espesor la porosidad disminuye y la porosidad hace un efecto de confinamiento cuántico en los electrones y necesitan una mayor energía para poder saltar de la banda de valencia a la de conducción [40].

Tiempo de depósito (minutos)	Gap (eV)
60	0.32
90	0.41
120	0.48
180	0.50
240	0.52
300	0.45

Tabla 15. Valores de E_g para PbS depositado por PCBD obtenidos de los espectros de IR.

Para estas películas tenemos un gap entre 0.4 y 0.5 excepto para el tiempo de depósito de 60 minutos en el cual obtuvimos una E_g de 0.32eV.

7.7 Caracterización Eléctrica

La resistividad de las películas de PbS se realizó con la curva I vs V (Fig. 55) utilizando un par de contactos de plata, esta se hizo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer Agilent 4155C.

Esta caracterización se hizo igual que la realizada en la sección 4.7 con la curva I vs V para las películas de CdS.

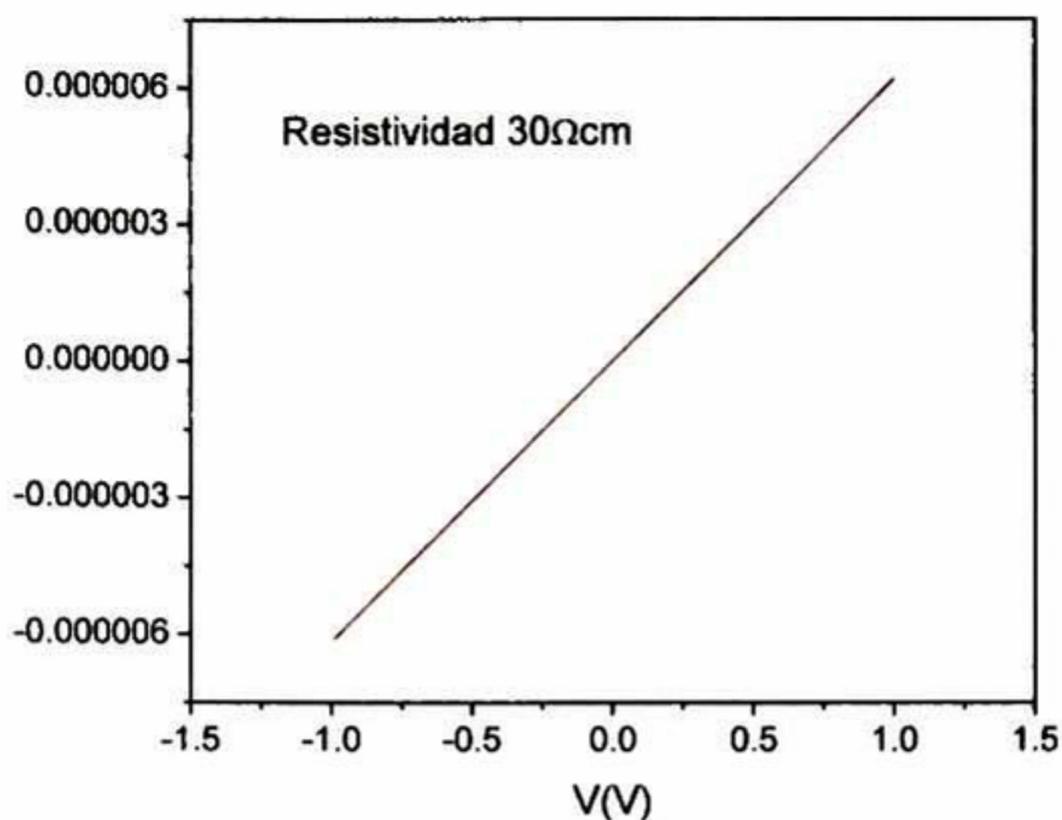


Figura 54. Curva I vs V para una muestra de 2 hr de depósito de PbS por PCBD, en rojo se ve el ajuste lineal que se hizo para obtener la pendiente y así obtener la resistividad.

La resistividad en todas las muestras para los diferentes tiempos de depósitos del PbS por PCBD está en el orden de 30 Ω-cm. La cual corresponde a la reportada por otros autores[41].

7.8 Elaboración de la celda solar (CdS/PbS)

La celda solar de CdS/PbS se realizó como se menciona en la sección 7.2 sobre substratos =vidrio/ITO Delta Technologies/CdS depositado por CBD=. En esta parte se realizaron celdas a espesores delgados para ver si había efecto fotovoltaico usando poco tiempo de depósito logrando un bajo espesor en la película.

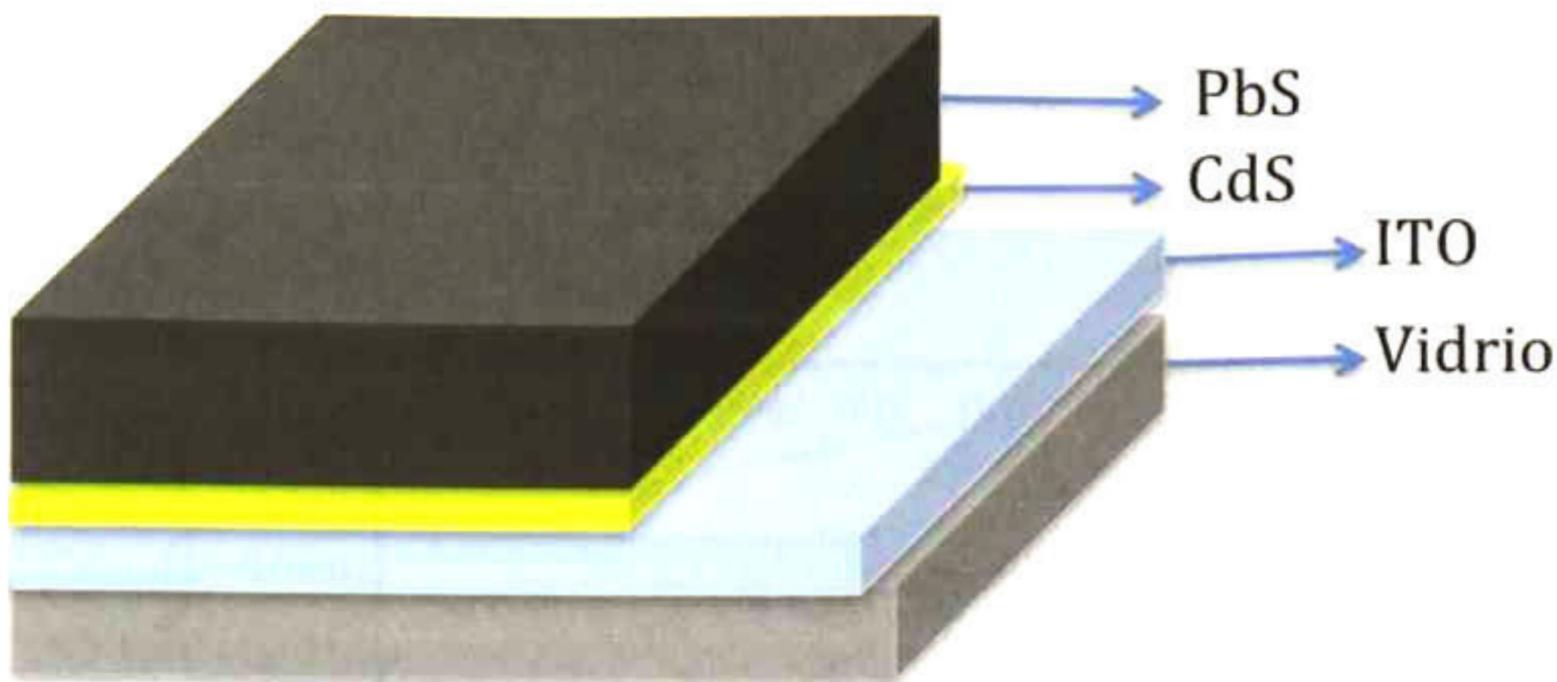


Figura 55. Configuración de la celda solar CdS/PbS por PCBD

7.9 Caracterización de la celda solar

La caracterización de la celda se llevo a cabo utilizando el equipo Semiconductor Parameter Analyzer, marca Agilent , modelo 4155C, siguiendo el arreglo mostrado en la figura 30 de la sección 5.9 del capítulo 5, primero se realizaron mediciones en obscuro con las cuales se pudo obtener la curva característica de un diodo, comprobando así que teníamos la unión pn de nuestros dos materiales, después se le incidió luz LED con una intensidad de 700 W/m^2 por el material tipo ventana para así

Con las curvas de I vs V obtenidas se pudieron obtener los parámetros principales de una celda solar como son el voltaje máximo, la densidad de corriente máxima, el voltaje circuito abierto, la densidad de corriente en corto circuito, el factor de llenado y por último la eficiencia de la celda.

En la figura 56 se observan las curvas I vs V en luz para muestras de 60 nm y 100 nm de espesor y en la tabla se muestran los parámetros principales obtenidos para estos dos espesores crecidos por PCBD.

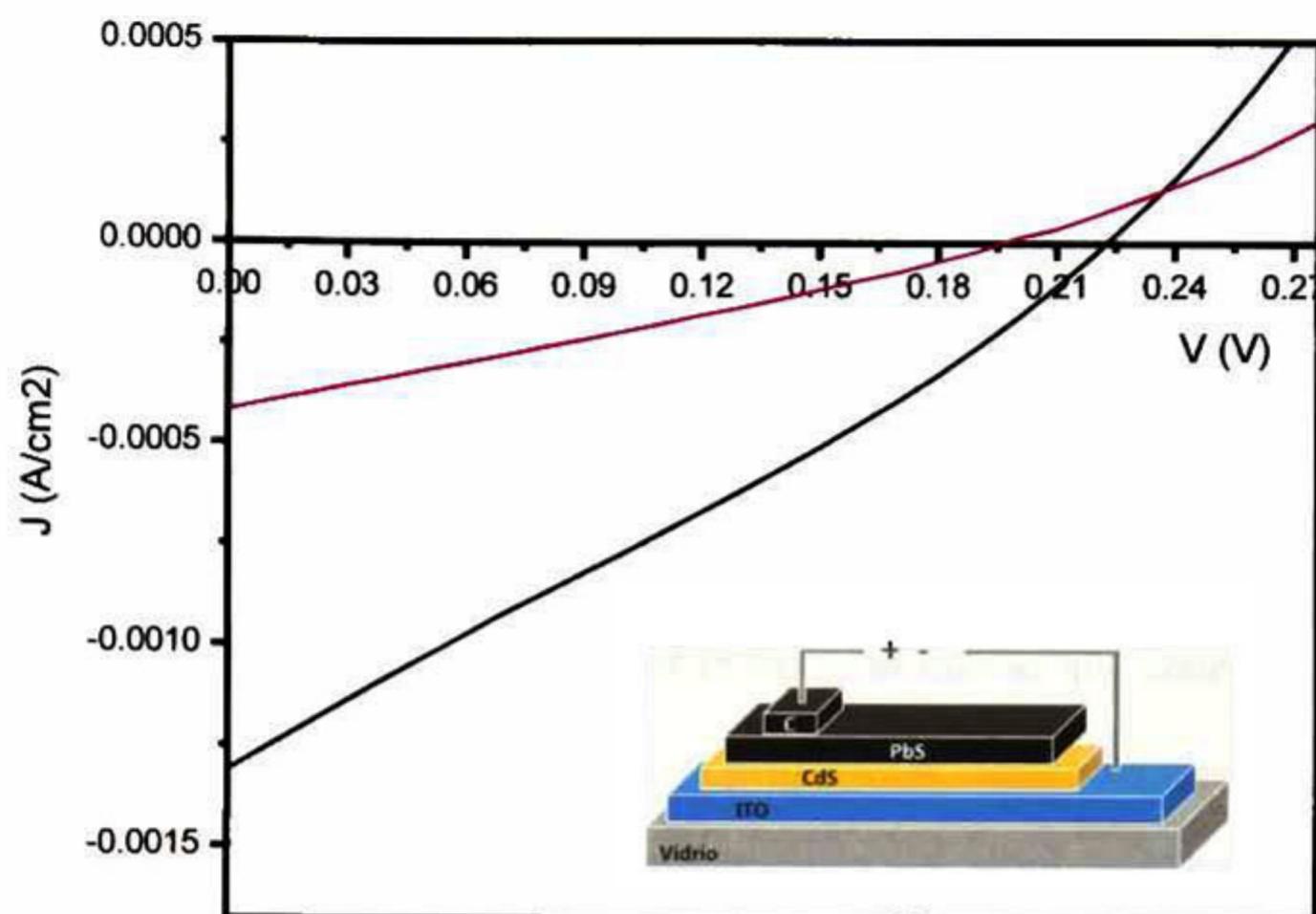


Figura 56. Grafica I vs V donde se muestra la rectificación de la curva al momento de incidirle luz, se puede ver que estas se recorren a valores negativos, dejando claro que existe efecto fotovoltaico.

En la tabla 16 se muestran los resultados de las celdas realizadas a diferentes tiempos de deposito, como se observa el mejor resultado de eficiencia fue para la celda con un espesor de 100 nm , donde obtuvimos un 0.10% de eficiencia.

Espesor (nm)	Contacto	V _m (V)	J _m (A/cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (A/cm ²)	Potencia máxima (W/cm ²)	FF	η (%)
60	C/ITO	0.07	8.93E-06	0.145	-8.39E-04	6.25E-07	0.00514	8.33E-04
100	C/ITO	0.12	-6.66E-04	0.225	-0.00131	-8-00E-05	0.27101	0.10662

Tabla 16. Parámetros obtenidos para las celdas depositadas por PCBD a dos tiempos de depósito por lo tanto dos espesores diferentes

Esta eficiencia aun siendo baja, se logro con un espesor delgado, lo cual nos hace pensar que con el depósito de PCBD a espesores mayores pudiéramos tener una mejor respuesta y así una mayor eficiencia.

7.10 Reacción ocurrida durante el depósito de PbS por PCBD

El mecanismo de reacción que ocurre en el PCBD es el mismo que ocurre en la reacción de CBD que son los dos mecanismos, siendo el principal el cluster by cluster y ocurriendo al mismo tiempo en menor cantidad el mecanismo ion by ion, ver figura 34 y 35 del capítulo 5.

7.11 Conclusiones

En este capítulo nosotros obtuvimos con éxito la formación de películas de PbS utilizando la técnica de PCBD y se caracterizaron.

Se logró la realización de la celda de CdS/PbS por el método de foto baño químico, logrando un máximo de eficiencia para la celda de 100 nm de espesor, teniendo una eficiencia de 0.10 %, la cual no es muy buena, pero tenemos una capa de material realizada a temperatura ambiente y con un espesor de 100 nm el cual es relativamente delgado, ya que el espesor deseado para la capa absorbente generalmente es en el orden de micras.

Por último se logró aumentar el espesor reduciendo el tiempo significativamente del depósito por CBD por lo cual confirmamos que al poner la mezcla para la reacción de CBD bajo iluminación UV, esta lámpara provee de energía a la reacción ayudando a que la reacción

ocurra más rápido reduciendo así los tiempos de deposito si lo que nos interesa es tener películas con mayores espesores en menores tiempos.

No se lograron las mejores propiedades eléctricas y ópticas comparadas con el deposito en CBD, por lo que no esperamos pueda tener mejores eficiencias que el deposito de CBD a temperatura ambiente. Por lo que se podría recomendar la iluminación con luz UV si lo que nos interesa es tener mayores espesores en un menor tiempo.

Conclusiones generales

- Se logró la obtención de Sulfuro de Plomo utilizando técnicas de depósito económicas (CBD, SILAR, PCBD), y a bajas temperaturas de procesamiento.
- La implementación de una lámpara UV a la técnica de depósito por Baño Químico (CBD) dio como resultado la aceleración de la cinética de crecimiento de las películas de Sulfuro de plomo.
- A partir de la técnica Photo Chemical Bath Deposition (PCBD) se obtuvieron películas de Sulfuro de Plomo con una reducción considerable de aglomerados y uniformidad en la superficie de las películas.
- Utilizando la técnica de Successive Ionic Absorption and Reaction (SILAR) se logró obtener películas con espesores de hasta 2 micras en un tiempo de 95 minutos.
- Considerando la película con espesores más grandes de PbS obtenida por cada técnica de depósito se encontró un porcentaje de transmitancia del orden del 10% para las técnicas de PCBD y SILAR mientras que se obtuvo 35% para la técnica de CBD.
- Se obtuvieron películas de PbS con una resistividad de 30 Ωcm con la técnica de PCBD contra una de 6.53 Ωcm utilizando la técnica de CBD.
- Se logró obtener la respuesta de diodo utilizando las tres técnicas de depósito del semiconductor tipo-p.
- La mayor eficiencia encontrada en la celda solar bicapa fue de 0.21% para la celda solar con capa absorbente depositada por la técnica de baño químico (CBD) durante 3 horas.
- La eficiencia de las celdas solares bicapa no mostró grandes cambios al modificar el espesor de la capa absorbente como se esperaba.

Perspectivas

- Realizar depósitos multicapa utilizando la técnica de depósito de PCBD para el material absorbente sobre una capa ventana de CdS.
- Incorporar materiales orgánicos (almidón o acetato de celulosa) a las mezclas de PbS durante el depósito de baño químico para homogenizar la superficie y espesor de las películas.
- Realizar tratamientos térmicos de la celda solar en atmósferas controladas como Nitrógeno o Argón o combinación de estos.
- Probar distintas configuraciones de contactos, pudiendo ser C-Au.
- Realizar la caracterización de las celdas solares utilizando un simulador solar.
- Implementar las películas de PbS obtenidas por las técnicas de depósito en dispositivos como: capacitores y transistores de películas delgadas.
- Implementar la técnica de depósito de foto baño químico para el depósito de películas calcogenuras (CdS, CuS, ZnS)

- [1] H. Moreno-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi₂S₃/PbS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 7, pp. 2287–2295, Jan. 2011.
- [2] R. a. Orozco-Terán and M. Sotelo-Lerma, "Pbs-Cds bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 343–344, pp. 587–590, Apr. 1999.
- [3] K. K. Ng, *Complete guide to semiconductor devices*. J Wiley & Sons, 2002.
- [4] K. Tanaka and K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [5] S. Kumar, T. P. Sharma, M. Zulfequar, and M. Husain, "Characterization of vacuum evaporated PbS thin films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 325, pp. 8–16, 2003.
- [6] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, "Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 9, pp. 1099–1104, Sep. 2008.
- [7] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, and a. B. Amara, "Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 97, no. 1, pp. 71–80, May 2006.
- [8] J. Akhtar, M. A. Malik, P. O'Brien, and M. Helliwell, "Controlled synthesis of PbS nanoparticles and the deposition of thin films by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition (AACVD)," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 6116, 2010.
- [9] a. S. Obaid, M. a. Mahdi, Z. Hassan, and M. Bououdina, "PbS nanocrystal solar cells fabricated using microwave-assisted chemical bath deposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. Cvd, pp. 807–815, 2013.
- [10] S. Watanabe and Y. O. H. Mita, "ELECTRICAL PROPERTIES OF CdS-PbS," *Solid. State. Electron.*, vol. 15, pp. 5–10, 1972.
- [11] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev, and R. Ramírez-Bon, "Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1882–1888, Jul. 2011.
- [12] N. Zhou, G. Chen, X. Zhang, L. Cheng, Y. Luo, D. Li, and Q. Meng, "Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution," *Electrochem. commun.*, vol. 20, no. 1, pp. 97–100, 2012.
- [13] M. M. Abbas, a. A.-M. Shehab, a-K. Al-Samuraee, and N. Hassan, "Effect of Deposition Time on the Optical Characteristics of Chemically Deposited Nanostructure PbS Thin Films," *Energy Procedia*, vol. 6, pp. 241–250, 2011.

- [14] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1, pp. 65–70, 2002.
- [15] W. Schottky, "Semiconductor Theory of the Blocking Layer," *Z. Phys. Chem*, vol. 113, pp. 367–371, 1939.
- [16] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, and R. E. Marburger, "Photovoltaic effect in cadmium sulfide," *Phys. Rev.*, vol. 96, pp. 533–534, 1954.
- [17] J. A. Bragagnolo, A. M. Barnett, J. E. Phillips, R. B. Hall, A. Rothwarf, and J. D. Meakin, "The design and fabrication of thin-film CdS/Cu₂S cells of 9.15-percent conversion efficiency," *Electron Devices, IEEE Trans.*, vol. 27, no. 4, pp. 645–651, 1980.
- [18] D. A. Cusano, "CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II–VI compounds," *Solid. State. Electron.*, vol. 6, no. 3, pp. 217–218, 1963.
- [19] Y.-S. Tyan and E. A. Perez-Alburne, "Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells," in *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf.:(United States)*, 1982, no. CONF-820906-.
- [20] J. Britt and C. Ferekides, "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 22, pp. 2851–2852, 1993.
- [21] X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, and P. Sheldon, "16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell," in *Proceedings of the 17th European photovoltaic solar energy conference*, 2001, vol. 995.
- [22] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, and others, "Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 11, no. 4, pp. 225–230, 2003.
- [23] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, "19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 16, no. 3, pp. 235–239, 2008.
- [24] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, "New world record efficiency for Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cells beyond 20%," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 19, no. 7, pp. 894–897, 2011.
- [25] I. D. I. L. D. S. D. La República, "Nuevas energías renovables: una alternativa energética sustentable para México (Análisis y propuesta)," 2004.
- [26] Y. Matsumoto, J. A. Urbano, J. Agredano, and A. Sánchez-Juárez, "PV STATUS IN MEXICO."
- [27] A. Morales-Acevedo, "Diseño óptimo y realización de celdas solares de silicio para producción industrial. Estado del arte de la investigación en México," *Rev. Mex. física*, vol. 50, no. 5, pp. 431–442, 2004.
- [28] A. Leaver and A. Rawlings, "Ciencia de los materiales serie coleccion de los materiales coleccion textos politecnicos," *México, Limusa*, 1998.

- [29] T. Markvart and L. Castaner, *Solar cells: materials, manufacture and operation*. Elsevier, 2004.
- [30] C. Honsberg and S. Bowden, *Photovoltaics: devices, systems and applications PVCDROM 1.0*. 1999.
- [31] K. V Shalímová and A. Grdian, *Física de los Semiconductores*. 1975.
- [32] O. Vigil-Galán, L. Hernández, and G. Santana-Rodríguez, *Fotovoltaicos: Fundamentos y aplicaciones*. México, D.F.
- [33] C. Honsberg and S. Bowden, "Photovoltaics: Devices, systems and applications [CDROM]," *Sydney, Aust. Univ. new south wales*, 1998.
- [34] S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, "Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 45–102, 2014.
- [35] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [36] R. A. Smith, "Semiconductors Cambridge Univ," *Press. Cambridge*, 1959.
- [37] A. Morales-Acevedo, "Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells?," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2213–2220, 2006.
- [38] G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*. New York, USA: CRC press, 2002.
- [39] G. Sasikala, P. Thilakan, and C. Subramanian, "Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of CdS semiconducting thin films for photovoltaic applications," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 62, no. 3, pp. 275–293, 2000.
- [40] Y. V Vorobiev, P. P. Horley, J. Hernández-Borja, H. E. Esparza-Ponce, R. Ramírez-Bon, P. Vorobiev, C. Pérez, and J. González-Hernández, "The effects of porosity on optical properties of semiconductor chalcogenide films obtained by the chemical bath deposition," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 483, 2012.
- [41] F. Goto, M. Ichimura, and E. Arai, "A new technique of compound semiconductor deposition from an aqueous solution by photochemical reactions," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 36, 1997.
- [42] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O. S. Joo, and C. D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 2, pp. 117–161, 2011.
- [43] H. Lima-Lima and O. Portillo-Moreno, "Análisis de reacciones en la transición de CdS (semiconductor) a CdCO₃ (aislante) en formato de películas delgadas obtenidas mediante DBQ," *Superf. y Vacío*, vol. 21, no. 2, pp. 21–26, 2008.
- [44] Y. Li, L. Wei, X. Chen, R. Zhang, X. Sui, Y. Chen, J. Jiao, and L. Mei, "Efficient PbS / CdS co-sensitized solar cells based on TiO₂ nanorod arrays," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 1, 2013.

- [45] T. Kanniainen, J. Ihanus, and M. Leskela, "Growth of strongly orientated lead sulfide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique," vol. 6, no. 2, pp. 161–164, 1996.
- [46] M. A. Yildirim and A. Ateş, "Structural, optical and electrical properties of CdO/Cd(OH)₂ thin films grown by the SILAR method," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 272–277, 2009.
- [47] B. Guzeldir, M. Saglam, and a. Ates, "Deposition and characterization of CdS, CuS and ZnS thin films deposited by SILAR method," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 121, no. 1, pp. 33–35, 2012.
- [48] K. C. Preetha, K. V. Murali, a. J. Ragina, K. Deepa, and T. L. Remadevi, "Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 12, no. 1, pp. 53–59, 2012.
- [49] R. R. Salunkhe and C. D. Lokhande, "Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films," *Sensors and Actuators, B: Chemical*, vol. 129, no. 1, pp. 345–351, 2008.
- [50] N. M. Shinde, P. R. Deshmukh, S. V. Patil, and C. D. Lokhande, "Aqueous chemical growth of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films: Air annealing and photoelectrochemical properties," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 5, pp. 1760–1766, 2013.
- [51] Z. Su, K. Sun, Z. Han, F. Liu, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, "Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 32, p. 16346, 2012.
- [52] S. B. Kulkarni, S. S. Joshi, and C. D. Lokhande, "Facile and efficient route for preparation of nanostructured polyaniline thin films: Schematic model for simplest oxidative chemical polymerization," *Chem. Eng. J.*, vol. 166, no. 3, pp. 1179–1185, 2011.
- [53] P. K. Nair, V. M. Garcia, a B. Hernandez, and M. T. S. Nair, "Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 24, no. 8, pp. 1466–1472, 2000.
- [54] M. Ichimura, T. Narita, and K. Masui, "Synthesis of PbS in aqueous solutions by photochemical reactions," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 96, no. 3, pp. 296–299, 2002.
- [55] S. Thangavel, S. Ganesan, S. Chandramohan, P. Sudhagar, Y. S. Kang, and C. H. Hong, "Band gap engineering in PbS nanostructured thin films from near-infrared down to visible range by in situ Cd-doping," *J. Alloys Compd.*, vol. 495, no. 1, pp. 234–237, 2010.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. CLAUDIA ELENA PÉREZ GARCÍA TITULADA: "OBTENCIÓN DE PbS POR EL MÉTODO DE BAÑO QUÍMICO, SILAR Y FOTO BAÑO QUÍMICO PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES CdS/PbS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 3 DÍAS DEL MES DE JULIO DEL AÑO 2015.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN

DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES

DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL

DR. JORGE HERNÁNDEZ BORJA



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013274