



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S. C. POSGRADO**

Deposito de películas de CdS en substrato de área
grande. Efecto del pH.

Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en
Ciencias en Energías Renovables presenta:

Nombre del Alumno: Carlos Alberto Ventura de la Paz

Director de Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

Ciudad y fecha: Cuitláhuac, Ver., Octubre del 2014

Agradecimientos

A DIOS

Por la vida, la familia y la salud que me ha dado, porque a pesar de todos mis errores me ha guiado los pasos para poder lograr terminar este proyecto de mi vida profesional.

A MI ESPOSA

Por el gran apoyo que me ha brindado para poder seguir estudiando, por las angustias que ha pasado en este periodo, por ser padre y madre en los días que no he estado presente, por estar a mi lado a pesar de todo.

A MIS HIJOS CARLOS, HANNAH Y MAYA

Por ser esa inspiración que me hace levantar todos los días para seguir adelante, por soportar los días que no he estado con ustedes y a pesar de eso recibirme con cariño.

A MIS PADRES

Por la vida y la educación que me pudieron dar, por los ejemplos de vida que aprendí de ellos que me ha hecho lo que soy, por el esfuerzo de dar todo lo que son para ver a sus hijos ser unos profesionistas.

Por todo eso y más, gracias.

Reconocimientos

Al **Dr. Rafael Ramírez Bon**, por la oportunidad y los conocimientos que me compartió para poder terminar este trabajo. Usted es un gran ejemplo de vida, DIOS lo bendiga.

A la **Dra. Lorena Armenta Villegas**, por las horas y desvelos que dedicó para ayudarnos.

Al **MC Eneftali Flores García**, por toda su ayuda, por explicarme y enseñarme lo necesario para poder llevar a buen término este trabajo.

A la **MC Susana Meraz Dávila**, por el apoyo brindado en la realización de las pruebas.

Al **CINVESTAV QUERÉTARO** por la oportunidad y por proporcionarme los medios para la realización de este trabajo.

Índice de contenido

Agradecimientos	i
Índice de contenido	iii
Índice de figuras	v
Índice de tablas	viii
Resumen.....	1
Capítulo 1.	2
1. Introducción.	2
1.1 Hipótesis.....	11
1.2 Objetivo principal	11
1.3 Objetivos particulares.....	11
1.4 Justificación	12
Capitulo 2.	16
2. Materiales y métodos	16
2.1 Deposito de cds	18
2.2 Perfilometría	21
2.3 Transmitancia	23
2.4 Energía de banda prohibida.....	24
2.5 Difracción de rayos x (xrd).....	25
2.6 Microscopia electronica de barrido (sem)	27
Capitulo 3	30
3. Resultados y discusión	30
3.1 Deposito de cds	30
3.2 Perfilometría	31
3.3 Transmitancia	34

3.4 Energía de banda prohibida (E_g)	43
3.5 Difracción de rayos x (XRD)	46
3.6 Microscopía electrónica de barrido (sem)	54
Capítulo 4.	63
4. Conclusiones	63
Bibliografía	65

Índice de figuras

Figura 1.1 Precio de petróleo. 1861 – 2007 (Fuente. Energy information administration). ..	2
Figura 1.2. Costo por watts pico de los sistemas fotovoltaicos. (Fuente: earth policy institute 2007).....	3
Figura 1.3. Producción (MW) de energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. (Fuente: earth policy institute 2007). ..	4
Figura 1.4. Elementos, en porcentaje en masa en la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera) (Brown, 2004)	5
Figura 1.5. Porcentaje de producción de energía eléctrica por dispositivos fotovoltaicos. ..	6
Figura 1.6. Histórico de la eficiencia de las celdas de silicio.....	6
Figura 1.7. Eficiencias limites máximas de conversión de energías para las celdas fotovoltaicas con unión simple p-n.....	7
Figura 1.8. Costo de producción de obleas de silicio de alta pureza.....	8
Figura 2.1. Izq. portaobjetos con cinta kapton sobre la base de naylamid. Der. Recipientes utilizados para el baño químico. Inf. Dimensiones (en mm) de la base de Naylamid.	17
Figura 2.2. Izq. portaobjetos dentro de alcohol etílico 96%. Der. Secado de portaobjetos con nitrógeno.....	18
Figura 2.3. Colocación de cinta kapton sobre ambas caras del portaobjetos.	19
Figura 2.4. Medición de pH de la solución de CdS.	19
Figura 2.5. Izq. Recipiente de baño colocada sobre parrillas eléctricas. Der. Recipiente con solución, base de naylamid y portaobjetos, dentro del baño.	20
Figura 2.6. Izq. Base de naylamid con substratos después del depósito. Centro. Lavado de portaobjetos. Der. Ultrasonido. Inf. Películas de CdS después del secado con gas nitrógeno.	20
Figura 2.7. Retiro de la cinta kapton.	21
Figura 2.8. Etiquetas de las películas.	22
Figura 2.9. Perfilómetro Contour GT-K de BRUKER.....	22
Figura 2.10. Geometría de un equipo que mide transmitancia.	23
Figura 2.11. Diagrama de tubo generador de rayos X.	25

Figura 2.12 Gráfica de XRD simulada para películas de CdS.	26
Figura 2.13. Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM).	28
Figura 3.1. Imágenes de las películas de las serie, a. X, b. Y, c. Z.	31
Figura 3.2. Gráfica de espesores promedios de las series X, Y y Z, medidos en ambas caras, inferior y superior.	33
Figura 3.3. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie X a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	35
Figura 3.4. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie X a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	36
Figura 3.5. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie Y a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	38
Figura 3.6. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie Y a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	39
Figura 3.7. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie Z a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	40
Figura 3.8. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie Z a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.	41
Figura 3.9. Gráfica $(OD \cdot E)^2$ Vs E, para obtener el E_g en la posición 3b de cada serie inferior.	43
Figura 3.10. Gráfica $(OD \cdot E)^2$ Vs E, para obtener el E_g en la posición 3b de cada serie superior.	44
Figura 3.11. Gráfica de promedio de E_g de las series de películas de CdS X, Y y Z.	46
Figura 3.12. Gráficas de XRD de las películas superior (a) e inferior (b), de las muestras X, Y y Z, en el punto 3b de cada película depositada.	47
Figura 3.13. Gráficas de XRD de las películas superiores (a) e inferiores (b) de las series X, Y y Z de CdS depositadas.	49
Figura 3.14. Gráficas de XRD de las películas inferiores de las series X, Y y Z por punto de muestra.	51
Figura 3.15 Gráficas XRD de las películas superiores de las series X, Y y Z por punto de muestra... ..	52
Figura 3.16. Imágenes de SEM con aumentos de 10000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).	55

Figura 3.17. Imágenes de SEM con aumentos de 20000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).	56
Figura 3.18. Imágenes de SEM con aumentos de 50000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).	58
Figura 3.19. Imágenes de SEM con aumentos de 10000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18).....	59
Figura 3.20. Imágenes de SEM con aumentos de 20000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18).....	61
Figura 3.21. Imágenes de SEM con aumentos de 50000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18).....	62

Índice de tablas

Tabla 2.1 Cantidad de reactivos para la solución de CdS.....	18
Tabla 3.1. Tabla de espesores de las películas superiores de las series X, Y y Z.	31
Tabla 3.2. Tabla de espesores de las películas inferiores de las series X, Y y Z.....	32
Tabla 3.3. Espesores inferiores y superiores promedios de las películas de CdS para las muestras X, Y y Z.	32
Tabla 3.4. Promedio de E_g de las películas inferiores y superiores de CdS (X, Y y Z), con sus respectivas desviaciones estandar.....	45

Resumen

En el presente trabajo se estudia el depósito de película delgada de CdS por el método de baño químico libre de amoníaco y colocando los portaobjetos en posición horizontal. Para el estudio se depositaron 3 series de depósitos de CdS variando el valor del pH: X (pH 10.93), Y (pH 11.58) y Z (pH 12.18). Los depósitos se realizaron con un volumen de 200 ml de solución, a una temperatura de 70 °C, sobre un área de 6" x 4" (8 portaobjetos de 1" x 3" y 1 mm de espesor). Los portaobjetos se colocaron a una altura de 2 mm sobre el fondo del recipiente del baño químico. Al área total de las películas depositadas se les colocaron 24 puntos de medición en la cara inferior y superior de la misma, para la caracterización de las películas depositadas.

A cada punto de muestra se le midió el espesor para determinar la homogeneidad en el crecimiento de la película. Se obtuvieron las gráficas de transmitancia y reflectancia de cada punto de muestra de las películas, parte inferior y superior, con el objetivo de determinar el porcentaje de fotones que deja pasar la película y calcular el valor de banda de energía prohibida (E_g). De cada película depositada, se obtuvieron las gráficas de difracción de rayos X (XRD) en los 8 puntos centrales de cada cara inferior y superior, con el fin de determinar el tipo de orientación de la película de CdS. Finalmente se obtuvieron las imágenes de cada película depositada utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM).

El análisis de los depósitos muestra que se obtienen películas en la parte inferior de mayor espesor que las encontradas en la parte superior correspondiente. Además, se obtienen las películas de mayor espesor, mejor adherencia, y mayor orientación hexagonal de CdS con el depósito realizado a un nivel de pH de 11.58.

Capítulo 1.

1. Introducción.

El físico francés Becquerel, en 1839, observó que en una celda electrolítica circulaba una corriente cuando se exponía a la luz solar. No fue hasta que Einstein detallara la teoría fotovoltaica en el año 1905, donde realiza la explicación del efecto fotoeléctrico que había observado Becquerel en el electrolito y H. Hertz en un sólido de selenio. Con lo anterior se dio inicio a la creación de celdas solares, los cuales son dispositivos pasivos que transforman la energía luminosa del sol en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico.

La carrera espacial y la idea de traspasar la superficie terrestre permitieron que los gobiernos destinaran muchos recursos económicos para ampliar el estudio de las celdas solares, una vez que Laboratorios Bell anunciara, en 1954, un significativo aumento en las características eléctricas de salida de las celdas solares (D.M.Champin, 1954). Sin embargo, la aplicación de la celda solar solo era exclusiva de la rama espacial por ser una tecnología muy cara en esos momentos.

La investigación y aplicación de las celdas fotovoltaicas tuvo un auge exponencial a partir de la crisis del petróleo en 1973, donde el precio del petróleo se multiplicó por problemas con los países del medio oriente. A partir de esta fecha los países desarrollados destinaron recursos económicos a la exploración de nuevas fuentes de energía para reducir el nivel de dependencia que se tenía del petróleo, impactando positivamente en la investigación y desarrollo de celdas solares de silicio para uso terrestre.

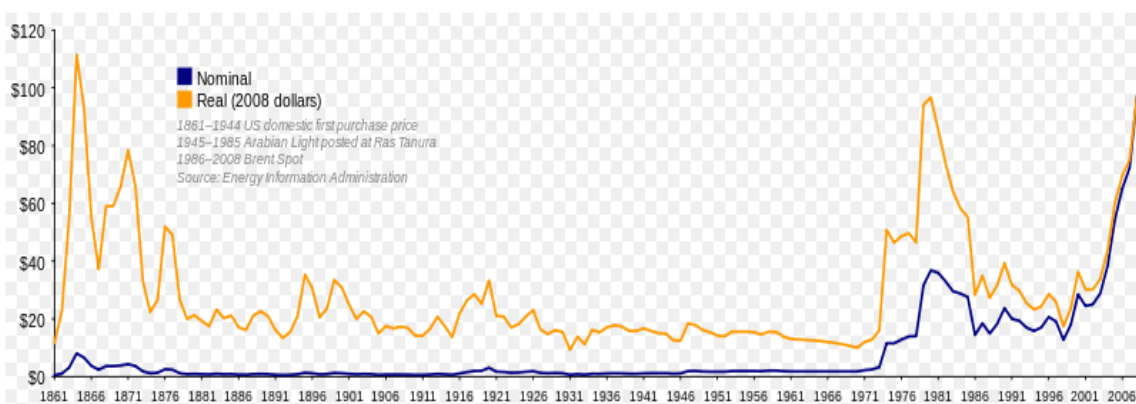


Figura 1.1 Precio de petróleo. 1861 – 2007 (Fuente. Energy information administration).

En la figura 1 se observa el histórico de los precios del petróleo. La gráfica muestra los años gloriosos del petróleo (llamado el oro negro), donde se consumían enormes cantidades de energía porque el combustible era muy barato. Sin embargo, desde los años 70's se ha empezado a observar el encarecimiento de estos combustibles fósiles. La crisis del petróleo en 1973 fue el primer gran pico en el costo del petróleo a causa del embargo de los países del oriente medio por la guerra con Israel. Sin embargo, en la gráfica se puede observar que a partir del año 2000 el precio del petróleo sigue en aumento por escases del mismo. Por lo anterior, en todo el mundo se ha multiplicado la investigación y desarrollo de nuevas formas de convertir la energía solar en energía eléctrica para satisfacer las demandas energéticas de la población.

Para el año 1958 el precio del watt producido por los sistemas fotovoltaicos oscilaba en 1500USD/watt pico. En la fecha de la crisis del petróleo, 1973, el precio era cerca de los 200 USD \$/watt pico. Para los años posteriores, el precio de los sistemas fotovoltaicos cayó drásticamente llegando a oscilar los 4 USD \$/watt pico para el año 2007 (Pagliaro, 2008). Lo anterior muestra el avance tecnológico y científico que se ha logrado, a lo largo de los años, para mejorar y optimizar los sistemas de conversión de energía solar en energía eléctrica. Se han logrado eficiencias mayores de conversión de energía; se han encontrado diferentes materiales útiles para la conversión de energía; se han desarrollado nuevas técnicas de fabricación de celdas fotovoltaicas. Todo esto ha llevado a la reducción del costo de energía eléctrica por medio de los dispositivos solares.

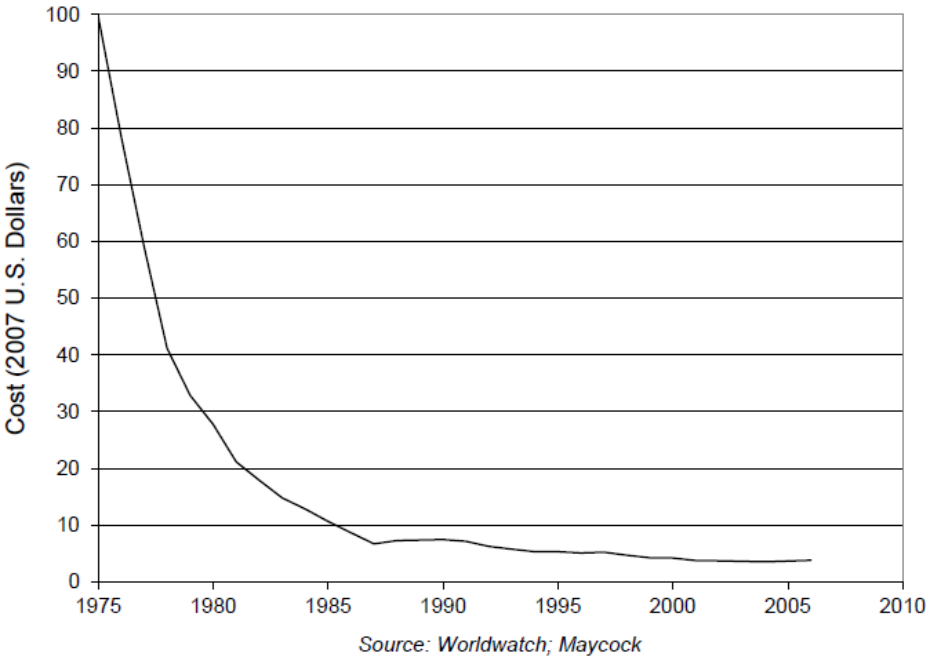


Figura 1.2. Costo por watts pico de los sistemas fotovoltaicos. (Fuente: earth policy institute 2007)

En la figura 2 se muestra el avance que se ha logrado en la reducción de los costos de fabricación de las celdas solares desde el año de la crisis del petróleo, donde los países se empezaron a dar cuenta de la alta dependencia que se tenía del petróleo.

Con la alta inversión para la investigación de la tecnología fotovoltaica, se obtuvo un aumento en la producción de energía eléctrica mediante estos dispositivos. Para los años 70's no se tenía producción considerable de energía eléctrica por medio de los dispositivos fotovoltaicos. Pero a partir de los años 80's se empieza a observar un crecimiento exponencial en su producción.

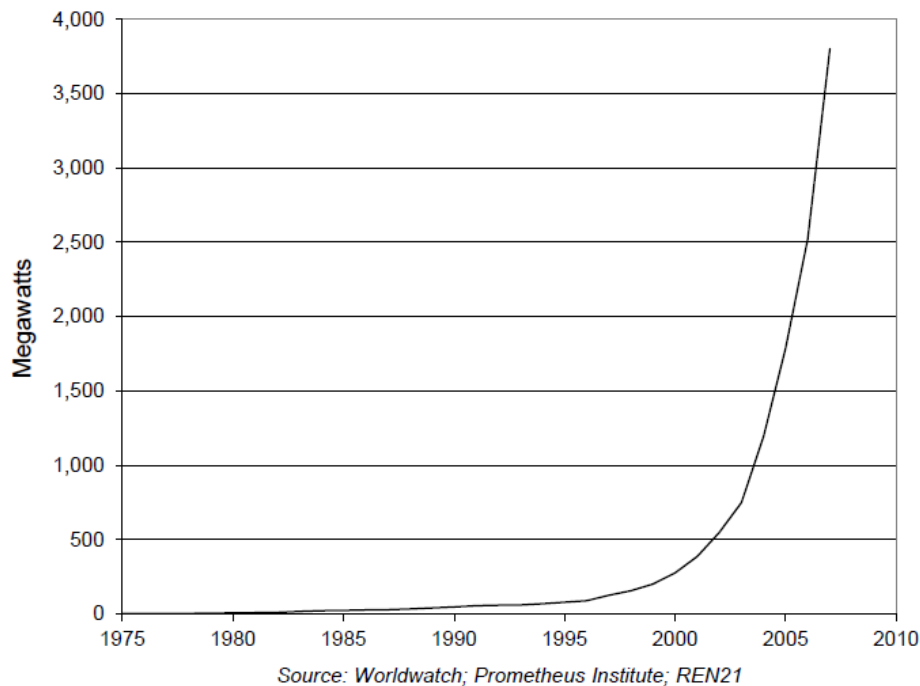


Figura 1.3. Producción (MW) de energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. (Fuente: earth policy institute 2007).

En la figura 3 se observa como se ha elevado la producción de celdas solares fotovoltaicas alrededor del mundo. Por ejemplo, del año 2000 al año 2005 se elevó la producción cerca de un 600 %, al pasar de 250 a 1500 Megawatts (1.5 GW) aproximadamente.

Celdas de silicio. Primera generación

En la actualidad, la mayor parte de la producción mundial de celdas solares es fabricada de silicio (mono cristalino, poli cristalino y/o amorfo). Uno de los motivos de la explotación del silicio en celdas solares es que es el segundo elemento de más abundancia en la corteza terrestre, detrás del oxígeno, Figura 4. Otras de los motivos de la utilización actual de las celdas a base de silicio es que, antes de la crisis del petróleo ya se trabajaban celdas de silicio para el área espacial, por lo que se llevaba un largo camino de investigación con este tipo de celdas (Matsumoto, 2010).

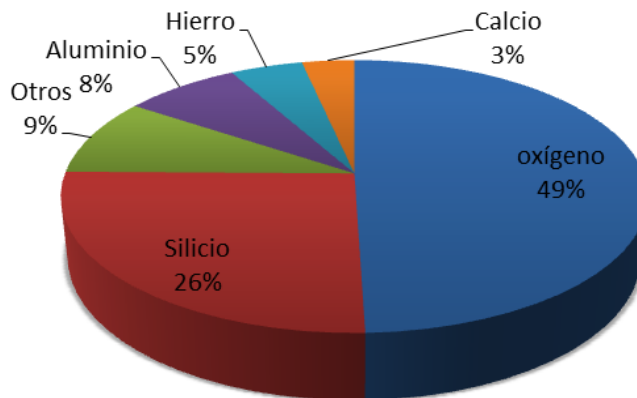


Figura 1.4. Elementos, en porcentaje en masa en la corteza terrestre (incluidos los océanos y la atmósfera) (Brown, 2004)

La producción mundial de celdas solares fotovoltaicas alcanzó los 23 GWp para el año 2011 (Photovoltaics report, 2012), de los cuales del 85 % al 90 % ha sido a base de celdas solares de silicio (mono cristalino, poli cristalino y amorfo).

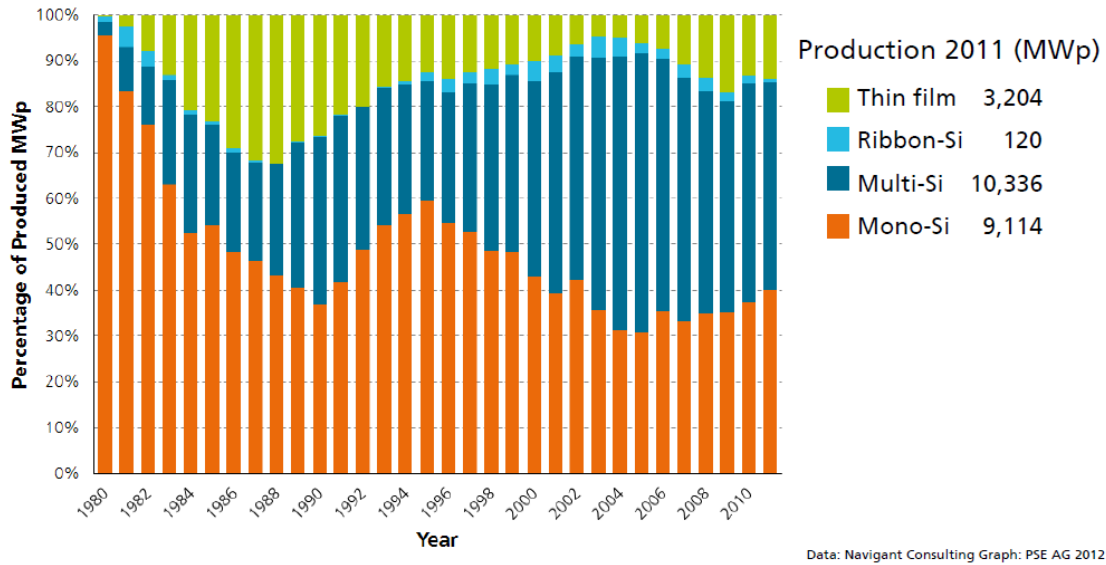


Figura 1.5. Porcentaje de producción de energía eléctrica por dispositivos fotovoltaicos.

De los años 50's a 60's se tuvo un incremento significativo de la eficiencia, de las celdas de silicio, al pasar de 3 % a 14 % de eficiencia aproximadamente, hasta alcanzar una eficiencia de laboratorio de 24.7 % (Matsumoto, 2010).

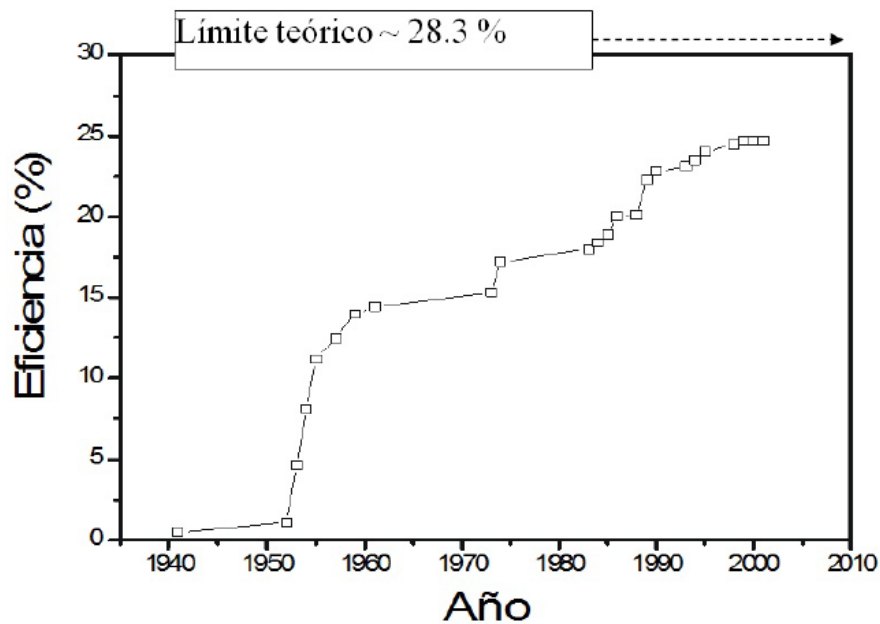


Figura 1.6. Histórico de la eficiencia de las celdas de silicio.

La Universidad de Nueva Gales del Sur (UNSW University of New South Wales) en Australia ha desarrollado celdas de silicio de alta calidad mediante la técnica de PERL (Passivated Emitter And Rear Locally diffused) que han alcanzado las eficiencias del 25 %, teniendo el record de mayor eficiencia para celdas solares fotovoltaicas de silicio a nivel laboratorio, como se puede leer en su página de internet(<http://www.pv.unsw.edu.au/info-about/our-school/products-services/purchase-unsw-solar-cells>). La eficiencia lograda por la UNSW en las celdas de silicio cierra la brecha del límite de eficiencia máxima, para celdas de unión simple p-n, estimada por W. Shockley y H.J. Queisser para éste material, que es de 29 – 30 % aproximadamente (Queisser, 1961).

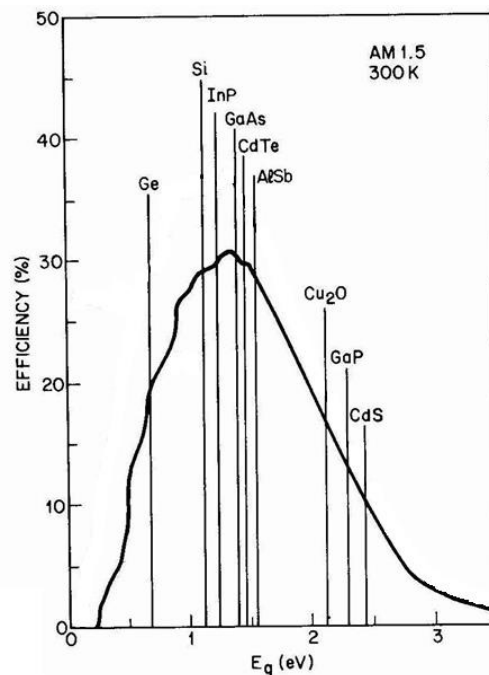


Figura 1.7. Eficiencias límites máximas de conversión de energías para las celdas fotovoltaicas con unión simple p-n.

La técnica utilizada por la UNSW para lograr la alta eficiencia en la celda de silicio implica un alto costo de producción por lo que resulta ineficaz para ser industrializado y comercializado.

... requieren procesos tales como foto-litografía de múltiples niveles, oxidación y difusión de impurezas en laboratorios ultra-limpios (clase micro-electrónica para fabricar circuitos integrados) y obleas de silicio de extrema calidad, de forma que no pueden industrializarse a costos de producción apropiados para su aplicación terrestre (Morales, 2004).

Las celdas industrializadas y comercializadas de silicio se fabrican mediante el método de Czochralski para purificar el silicio de grado metalúrgico a grado solar. El proceso para fabricar las obleas de silicio de alta pureza es muy caro, como se muestra en la siguiente imagen. Se debe lograr eliminar las impurezas a un nivel de 10 ppm para poder ser utilizadas en la fabricación de celdas solares fotovoltaicas (Matsumoto, 2010).

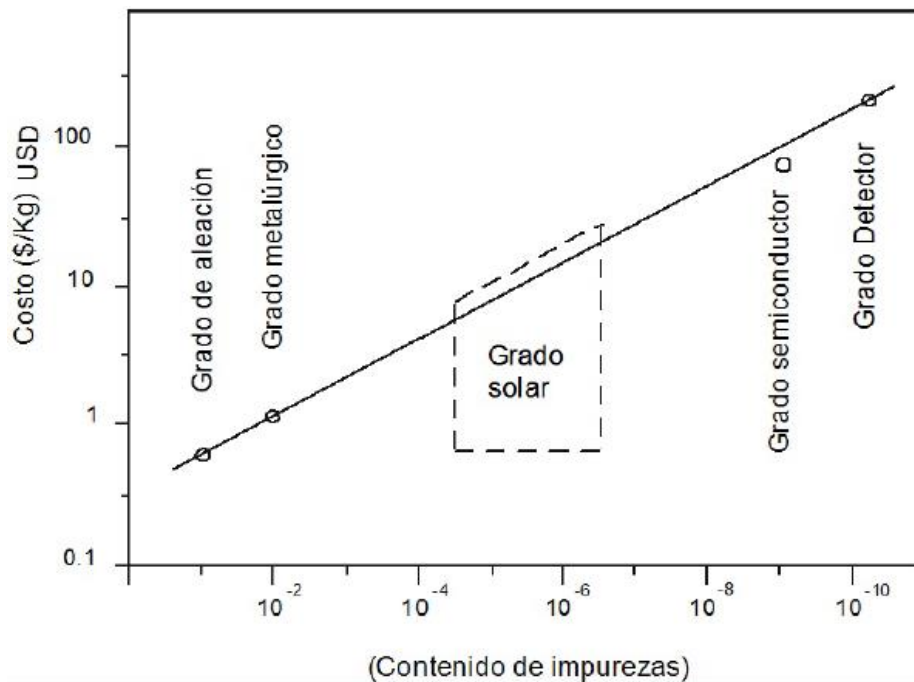


Figura 1.8. Costo de producción de obleas de silicio de alta pureza.

Por el método utilizado, las celdas solares de silicio industrializadas y comercializadas han logrado únicamente eficiencias de 13% al 15 % (Morales, 2004). Existen otros autores que presentan celdas solares de silicio cristalino comerciales con eficiencias de hasta el 17 % (Matsumoto, 2010).

Las celdas fotovoltaicas a base de silicio se les conocen como celdas de primera generación por ser las primeras estudiadas por su aplicación en dispositivos electrónicos y ser una tecnología madura. Estas celdas, como ya se mencionó, tienen alto costo de producción con eficiencias cercanas a 15% y para eficiencias del 25 % el costo es extremadamente alto por lo que no resulta factible comercializarlas.

Celdas de películas delgadas. Segunda generación

Por los altos costos de las celdas de silicio, se han estudiado nuevas tecnologías y materiales para la fabricación de celdas solares fotovoltaicas con eficiencias competitivas, con la de la primera generación, pero, con costos de producción menores. Con ello se establecieron las celdas de segunda generación a base de películas delgadas, como son: CdTe/CdS; Cu(In,Ga)Se₂/CdS; Si – amorfo. De este tipo de celdas, la más prometedora para alcanzar un alto nivel de comercialización es la CdTe (telurio de cadmio), por tener un costo de producción bajo y la eficiencia ideal cercana a la máxima de las celdas fotovoltaicas que es del 30 %, ver figura 7, con costos de 1 – 2 USD/ watt.

Celdas tipo tándem. Tercera generación.

Por otro lado, se están estudiando y desarrollando las llamadas celdas de tercera generación, las cuales buscan elevar la eficiencia de conversión y mantener los costos bajos. Para esto, se utilizan celdas tipo tándem (multi-unión) que al tener diferente energía de la banda prohibida (E_g), absorben mayor cantidad de radiación solar. Las celdas solares de películas delgadas de tercera generación tienen una eficiencia estimada ideal, dependiendo del material, del 31 % bajo un sol y de 41.8 % bajo máxima concentración solar (Queisser, 1961). Sin embargo, uno de los problemas de este tipo de celdas es que necesitan concentradores solares para poder obtener su eficiencia más alta, elevando el costo de producción.

Técnicas de depósito de películas delgadas.

Existen diferentes métodos para depositar las celdas solares de películas delgadas para ser utilizadas en la fabricación de las celdas solares de segunda y tercera generación. A continuación se describen las ventajas de algunas técnicas utilizadas para la fabricación de celdas solares de película delgada (CSPD):

- ***Erosión catódica magneto-planar de radio frecuencias (sputtering).*** Esta técnica presenta ventajas como bajo costo, alta confiabilidad, excelente control del espesor, uniformes en espesor y libres de poros en su superficie (Tufiño, 1999). La Universidad de Toledo en Ohio, han reportado un récord de eficiencia, utilizando esta técnica, del 11.6 %. Con esta técnica de depósito, el CdS presenta energía de banda prohibida (E_g) de 2.42 eV.

- **Chemical spray.**(Palafox, 1998) reporta valores de banda de energía prohibida de 2.38 eV en CdS puros utilizando la técnica de “spray pyrolysis” (mezcla de cloruro de cadmio, thiourea y agua). Esta técnica muestra una velocidad de crecimiento lineal (estable), es una técnica de bajo costo y bajo tiempo de depósito.
- **Galvanic.** (McCandless, 1995) reporta eficiencias del 8% en celdas CdS/CdTe utilizando esta técnica para depósito de CdS; depósitos en áreas grandes de CdS; se obtienen áreas uniformes libre de huecos.
- **Periodic pulse electrodeposition.**(Das, 1993) reporta eficiencias de 10.8% en celdas CdS/CdTe utilizando ésta técnica para depósito de las celdas CdS; minimiza el costo del material; equipo de producción barato; reutilización del material; reproducibilidad en la calidad de depósitos. Se reportan E_g de 2.42 eV para el CdS.
- **Deposito por baño químico (CBD).** “... ha demostrado ser un método muy eficaz, sencillo, de bajo costo y muy apropiado para depositar película con poco espesor y en forma controlada” (Oliva, 2000).

Nos centraremos en el método de deposición de baño químico (CBD), por ser el objeto de trabajo de esta tesis. El método CBD, es de los métodos más sencillos y que implican bajo costo para la producción de celdas solares de película delgadas, como en el caso de las películas de CdS. Sin embargo, esta técnica tiene inconvenientes como el uso de amoníaco como “complexing agent” en la solución. El amoníaco es una sustancia muy volátil y dañina para el medio ambiente, lo que limita la producción en masa de las películas CdS (Ochoa-Landín, 2010).

1.1 Hipótesis

Mediante baño químico (CBD), se depositará CdS sobre la parte inferior y superior de sustratos en áreas grandes (6 x 4 plg). Se cambiará la forma en que se colocan los portaobjetos en la forma convencional (vertical), colocándolos de forma horizontal sin tocar el fondo del recipiente. Se espera obtener crecimiento homogéneo, película fuertemente adherida al portaobjeto y que presente valores de espesores, transmitancia y rayos X adecuados para ser utilizada como capa ventana en las celdas de CdTe.

1.2 Objetivo principal

El objetivo del presente trabajo es optimizar el proceso de depósito por baño químico de las películas delgadas de CdS, mediante una mezcla libre de amoníaco en un depósito horizontal, para disminuir la cantidad de solución utilizada, aumentar el área de depósito y obtener una película con características adecuadas como capa ventana dentro de celdas solares de heterounión.

1.3 Objetivos particulares

- Obtener películas de CdS, con la técnica de CBD libre de amoníaco de forma horizontal, sobre un área grande de 6 x 4 pulgadas.
- Determinar el valor de pH óptimo, para depositar CdS con la técnica de CBD libre de amoníaco.
- Obtener los espesores, la reflectancia, la transmitancia, XDR y SEM a las películas de CdS sobre la parte superior e inferior.
- Calcular energía de banda prohibida E_g y espesores promedio de las películas de CdS en la parte superior e inferior.

1.4 Justificación

Para independizarnos del consumo desmedido de combustibles fósiles y disminuir las emisiones de los gases de efecto invernadero, se han buscado nuevas formas de generar energía de una manera más limpia y sin repercutir en el medio ambiente. La energía solar es la energía que más beneficios puede brindar: en su forma directa, puede ser captada para ser utilizada en sistemas térmicos o fotovoltaicos; y en su forma indirecta, se utiliza para degradar compuestos inorgánicos y generar biogás, aprovechar las corrientes del viento en los aerogeneradores, etc.

Como ya se mencionó, las celdas solares son dispositivos pasivos que generan energía eléctrica al exponerse a la radiación solar. Existen celdas fotovoltaicas de: primera generación (silicio cristalino principalmente), segunda generación (películas delgadas CdTe/CdS, Cu(In,Ga)Se₂/CdS, Si – amorfo), tercera generación (tipo tándem o multiunión) y cuarta generación (dispositivos con nanopartículas).

Las películas delgadas de CdTe/CdS muestran ser una alternativa para cambiar el uso del material de las celdas solares tradicionales (silicio cristalino), ya que su eficiencia teórica máxima estimada por (Queisser, 1961), para celdas de unión simple p-n, es de aproximadamente el 30 %. Las celdas de segunda generación CdTe y Cu(In,Ga)Se₂ se unen con una celda de CdS (sulfuro de cadmio), la cual es utilizada como una capa ventana para hacer más eficiente la conversión de energía solar en energía eléctrica (Calixto, 2011). Por lo que, generar celdas CdS tipo “n” con técnicas de bajo costo, depósitos en áreas grandes y eficiencias altas son necesarias para que puedan ser de utilidad en la fabricación e incorporación al mercado de las celdas de segunda generación.

La técnica de depósito por baño químico de CdS se logra con una precipitación controlada de los iones de Cd²⁺ y S²⁻ en una solución alcalina, mediante reacciones químicas. Sin embargo, estos iones son insolubles en el agua por lo que se precipitan de una manera rápida, impidiendo el depósito de CdS en los portaobjetos. Para evitar la precipitación, se adiciona un agente complejante el cual reduce la concentración de iones libres (Hodes, 2003). El agente complejante comúnmente utilizado en el depósito de CdS es el hidróxido de amonio (NH₃), el cual reacciona con el Cd²⁺ para formar Cd(NH₃)₄²⁺. Este compuesto formado es una disolución de liberación controlada de iones libres de Cd²⁺ que participa en la formación de CdS (R. Mendoza, 2007).

Oliva(2000) Reporta depósitos de CdS sobre portaobjetos de vidrio/ITO (indium tin oxide) mediante la técnica de CBD con amoníaco y dos formas de agitación: agitación magnética y vibración ultrasónica. En las muestras preparadas con agitación magnética se reportan rugosidades sobre cada grano y deformaciones en una sola dirección de los granos de CdS, como efecto de la agitación circular de la

solución e inmovilidad del portaobjetos. La energía E_g reportada para el CBD por agitación magnética es de 2.41 eV con un espesor de 18-20 nm. Por otro lado, utilizando una vibración ultrasónica en la solución, se reporta una energía de E_g de 2.42 eV (casi idéntica a la agitación magnética y a la reportada en la literatura para las películas de CdS), los granos del CdS aparecen con más simetría, más redondeados, espesor de 2–3 nm, libre de contaminantes y una superficie menos rugosa que con agitación magnética.

Otro reporte de las características de películas de CdS mediante la técnica de CBD con amoníaco la encontramos en Vigil(2007), el cual realiza la caracterización de películas modificando la proporción de thiourea/CdCl₂ en la solución. Se reporta eficiencia del 12.4 % en celdas CdS/CdTe, alta transmisión óptica (86.1 %), espesor de 81.8 nm, alta resistencia en la oscuridad, alta conductividad.

Otra variante de la técnica de CBD con amoníaco es la utilizada por Lo(2011) llamada “deposito por baño químico superficial de películas delgadas de CdS” (SCBD). La característica especial de esta técnica es la posición en la que se coloca el portaobjetos de 85 x 85 x 1 mm. Mientras que en la forma tradicional el portaobjetos se coloca de forma vertical, en el método SCBD es colocado de forma horizontal. La solución es depositada únicamente en la cara superior del portaobjeto, mientras que la cara posterior está en contacto directo con un plato caliente. Se reporta una estructura cúbica, espesores entre 35-50 nm, transmitancia entre 85 y 95 %, energía de banda prohibida entre 2.41 y 2.24 eV, cobertura del 100 % aproximadamente del material CdS. Esta técnica provoca una reducción significativa en la solución utilizada para el depósito, lo que reduce los costos de producción y pos-tratamiento.

Recientemente Hsu(2012) presenta resultados del depósito de CdS en portaobjetos de 370 x 470 mm utilizando la técnica SCBD con amoníaco. Se muestran películas de gran superficie libre de huecos y burbujas comparadas con una película de la misma dimensión depositada con la técnica tradicional de CBD. La transmitancia que se presenta con la técnica de SCBD se encuentra entre 78.6 – 75.7 % para radiación de 700 nm; un espesor promedio de 68.5 nm a una velocidad de depósito de 4.57 nm/min; E_g entre 2.29 – 2.33 eV y una estructura cúbica.

Por otro lado, diversos laboratorios y centros de investigación están estudiando sustancias que sustituyan al amoníaco dentro de la solución del CBD para el depósito de películas de CdS. Lo anterior, con el fin de reducir costos de post-tratamiento y evitar daños al medio ambiente, intoxicaciones y/o accidentes por el uso del amoníaco. El equipo de películas delgadas del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) unidad Querétaro, liderado por el Dr. Rafael Ramírez Bon, ha estudiado y experimentado con fórmulas para el depósito de películas de CdS, por la técnica de CBD, libre de amoníaco, sustituyéndolo por citrato de sodio.

Ortuño(2003) Presenta un estudio realizado para depositar CdS por la técnica de CBD con dos variantes en la solución: disminuyendo la cantidad de amoniaco y libre de amoniaco. En ambos casos el amoniaco es sustituido por el citrato de sodio. Se encontró una orientación hexagonal en su estructura; una banda de energía prohibida de 2.48 eV; superficie homogénea, dura, con buena adherencia al portaobjeto y una transmitancia elevada.

Estudios posteriores realizados en Ortuño M. S.(2004), reporta la variación de la banda de energía prohibida de la película de CdS mediante el método de CBD libre de amoniaco (sustituido por citrato de sodio) y variando la cantidad del cloruro de cadmio (CdCl_2) así como el tiempo de depósito. En este estudio se muestran valores de la banda de energía prohibida entre 2.50 y 2.26 eV. Además, todas las muestras se obtuvieron amarillentas, con superficie homogénea, duras, y muy buena adherencia al portaobjeto, excepto en la de menor cantidad de iones de cadmio y con mayor tiempo de depósito. Los valores de energía E_g muestran excelentes propiedades en las películas de CdS que se depositan con soluciones libres de amoniaco, lo que es muy importante en los costos y deterioro del medio ambiente.

Otro estudio realizado por (Sandoval-Paz, 2007), muestra resultados comparables y en algunos casos mejores entre los métodos de CBD en películas de CdS con soluciones que contienen amoniaco y las soluciones libres de amoniaco (utilizando citrato de sodio).

Un trabajo más de investigación del equipo del CINVESTAV, utilizando la técnica de CBD libre de amoniaco para películas de CdS es el que presenta Ochoa-Landín (2010). El objeto de este estudio es determinar las propiedades de la celda solar CdS/CdTe, utilizando películas de CdS con portaobjetos de ITO (indium tin oxide) y de FTO (fluorine doped tin oxide). Se reportan datos como: transmitancia entre 70-80 % utilizando ITO y valores entre 60-70% para el FTO; energía de banda de energía prohibida entre 2.53-2.38 eV para el ITO y 2.51-2.35 eV para el FTO; eficiencias de la celda solar preparada con ITO oscila entre 7-8.7 % y las que utilizan FTO se encuentran entre 5.7-7%; un factor de llenado para el ITO entre 53-58 % y para el FTO entre 50-54 %.

Estudios como los mencionados, muestran que la técnica de CBD que utiliza citrato de sodio, en sustitución del amoniaco, para el depósito de las películas de CdS es muy prometedora por su bajo costo de producción, sencillez, buena calidad en el depósito, industrialización y gastos de post-tratamiento del amoniaco. Por otro lado, Lo (2011) y Hsu(2012) han experimentado el deposito de CdS con la tecnica de deposito de baño químico superficial (SCBD), logrando reducir los costos de producción al utilizar menor cantidad de solución. Sin embargo, con la tecnica de SCBD se expone a que la película crezca de forma no uniforme por el precipitado que se presenta sobre la superficie del portaobjeto.

En notorio que día con día se encuentran nuevas formas de hacer más eficientes los procesos de fabricación de las celdas solares. La técnica de fabricación de las películas delgadas de CdS por CBD no es la excepción. De la técnica convencional de depósito de las películas delgadas de CdS, que consta en colocar los portaobjetos de forma vertical, se ha pasado a colocarlos de forma horizontal (SCBD). De la utilización de amoníaco como agente complejante, se ha pasado a utilizar diversas soluciones como el citrato de sodio, minimizando los riegos y los costos que conlleva la utilización del amoníaco. De realizar depósitos en áreas pequeñas se tiene que pasar a depositar CdS en áreas de mayor área para que realmente se puedan aplicar para la fabricación de las celdas solares.

Con el afán de seguir buscando nuevas formas y/o variantes del depósito de películas de CdS, para optimizar su proceso de fabricación, se realizarán: depósitos en las caras inferior y superior del portaobjeto colocándolo de forma horizontal (a diferencia de la técnica de SCBD que solo deposita en la parte superior del portaobjeto); se utilizará el citrato de sodio como agente complejante en vez del amoníaco; y se depositará en áreas grandes (6plg x 4plg).

Este trabajo tiene como propósito lograr depósitos de CdS sobre áreas grandes con la técnica de CBD, colocando los substratos de forma horizontal y utilizando citrato de sodio como agente complejante en vez de utilizar amoníaco. La mayoría de los estudios realizados con las celdas de CdS se restringen a depósitos en áreas pequeñas, y cuando se realizan los depósitos en áreas más grandes, las películas de CdS no muestran buenas propiedades de homogeneidad y adherencia. Nuestro trabajo busca obtener un depósito de CdS con buena adherencia y un crecimiento homogéneo sobre un área grande. Se colocaron 8 portaobjetos en dos filas, obteniendo un área de 6 plg x 4 plg (152.4 mm x 101.6 mm). En los depósitos realizados para este trabajo, se variaron los valores de pH en la solución, obteniendo 10.93, 11.58 y 12.18 de pH.

Capítulo 2.

2. Materiales y métodos

Uno de los objetivos de este trabajo es minimizar los costo de producción de películas delgadas de CdS, sin perder eficiencia, reduciendo la cantidad de solución que se utiliza en el baño químico. La primer idea era colocar los portaobjetos de forma horizontal sobre una base de naylamid, que pudiera elevarse sobre el fondo del recipiente que contendría la solución, hasta encontrar la distancia minima adecuada (entre el fondo y el portaobjeto) para obtener las características adecuadas de la película de CdS, en la cara superior del portaobjeto. Estas pruebas se realizarían variando unicamente la distancia entre el fondo y el portaobjeto y manteniendo constante las variables de pH, temperatura, concentración de Cd y S, tiempo de deposito.

Al realizarse los primeros depositos, se observo que en la parte inferior del portaobjeto, al igual que en la parte superior, se deposito película de CdS. Al medir espesores sobre ambas caras, se encontró que la película de la cara inferior mostraba mayor espesor que la cara superior. Se realizaron mas pruebas y todas demostraban el mismo comportamiento, mayor espesor en la película inferior. Los resultados anteriores cambiaron el rumbo de este trabajo de tesis. Ahora, nos concentrariamos en estudiar el comportamiento y calidad de la película de CdS que se deposita en la parte inferior comparada con la película superior. En un primer momento, se deposito la película de CdS variando únicamente el pH de la solución y manteniendo constante la temperatura, la concentración de Cd y S, tiempo de deposito y la distancia entre el fondo del recipiente y el portaobjeto. Cuando se determine el nivel de pH ideal para el deposito de CdS, se propone variar la distancia entre el fondo del recipiente y el portaobjeto, para minimizar la cantidad de solución a utilizar.

Se realizó el deposito de CdS por baño químico utilizando las siguientes sustancias químicas:

- Cloruro de cadmio (CdCl_2) a 0.05 M
- Citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 0.5 M
- Hidróxido de potasio (KOH) a 0.5 M
- Solución reguladora (borato) con pH 10
- Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) a 0.5 M
- Agua desionizada

Las especificaciones de los reactivos utilizados son:

- Cloruro de cadmio (CdCl_2), powder, con pureza de 99.3 %, FW 183.31, marca J.T. Baker, 500 gr.
- Citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), granular, con pureza de 99.9 %, FW 294.10, marca J.T. Baker, 2.5 Kg.
- Hidróxido de potasio (KOH), pellets, con pureza de 87.4 %, FW 56.11, marca J.T. Baker, 500 gr.
- Solución reguladora (borato) pH 10, marca J.T. Baker, 1 litro.
- Tiourea (NH_2CSNH_2), con pureza de 99.6 %, FW 76.12, marca J.T. Baker, 500 gr.

Se estudiaron 3 series de películas delgadas de CdS en función del nivel de pH que mostró la solución, denominadas: X (pH 10.93), Y (pH 11.58) y Z (pH 12.18). El depósito se realizó dentro de un recipiente de cristal durante un tiempo de 90 min., a 70 °C de temperatura, con 200 ml de solución de CdS, y una distancia entre el fondo del recipiente y el portaobjetos de 2 mm. Se colocaron 8 portaobjetos sobre una estructura de nylamid, los cuales fueron totalmente cubiertos por la solución de CdS. Para poder medir espesores, transmitancia y reflectancia, a cada portaobjetos se le colocaron pequeños discos de cinta kapton, 3 sobre la parte superior y 3 sobre la parte inferior del portaobjetos. La figura 2.1 muestra la forma en que se colocaron los portaobjetos, el recipiente utilizado para el baño químico y las dimensiones de la base de nylamid.

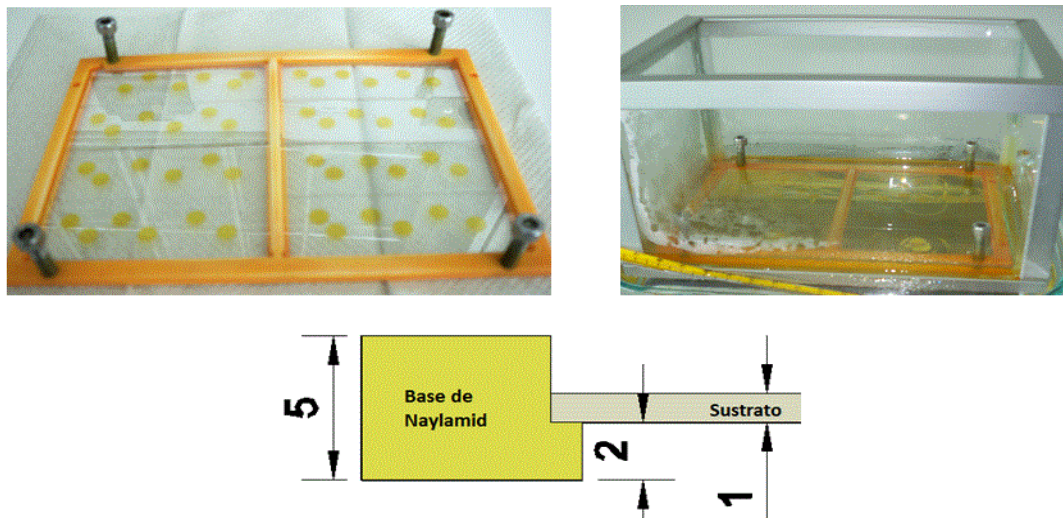


Figura 2.1. Izq. portaobjetos con cinta kapton sobre la base de nylamid. Der. Recipientes utilizados para el baño químico. Inf. Dimensiones (en mm) de la base de Naylamid.

Los cantidad (ml) de reactivos que se empleo para obtener los diferentes niveles de pH en la solución del baño químico, se muestra en la siguiente tabla2.1:

Serie	Cloruro de cadmio	Citrato de sodio	Hidróxido de potasio	Borato	Tiurea	Agua desionizada	pH
X	30 ml	30 ml	5 ml	10 ml	15 ml	110 ml	10.93
Y	30 ml	30 ml	10 ml	10 ml	15 ml	105 ml	11.58
Z	30 ml	30 ml	15 ml	10 ml	15 ml	100 ml	12.18

Tabla 2.1 Cantidad de reactivos para la solución de CdS.

En la tabla 2.1 se observa que se mantuvieron constantes las concentraciones de Cd y S en cada una de las series depositadas. Únicamente se vario la cantidad de KOH para aumentar el nivel de pH en la solución, ajustando la cantidad de agua desionizada para obtener 200 ml de solución.

2.1 Deposito de cds

El primer paso es el marcado de los portaobjetos para reconocer la posición que ocupan dentro de la base de naylamd. Se usaron portaobjetos CORNING con dimensiones de 26 x 76 x 1 mm (1 plg x 3 plg x 1mm de espesor). Posterior al marcado, se lavaron los portaobjetos con agua y jabón, despues se dejarón dentro alcohol etilico de 96 % durante 10 minutos. Finalmente se eliminó el exceso de humedad de los portaobjetos utilizando gas nitrógeno, ver figura 2.2.

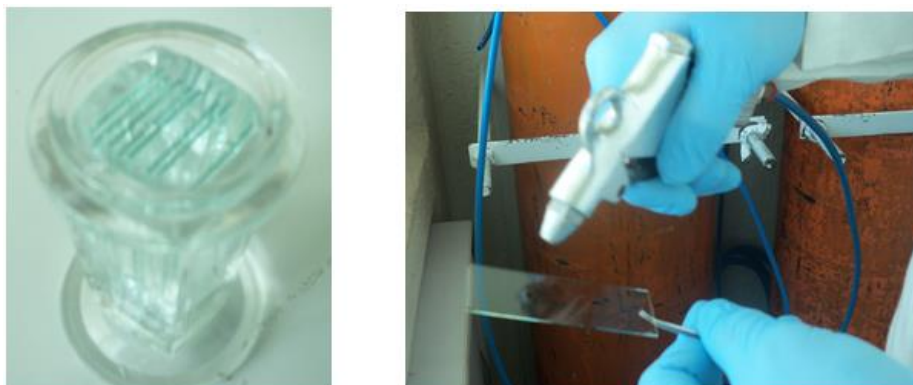


Figura 2.2. Izq. portaobjetos dentro de alcohol etilico 96%. Der. Secado de portaobjetos con nitrógeno.

Una vez secos los portaobjetos, se colocó cinta kapton, 3 en la cara superior y 3 en la cara inferior del portaobjetos, figura 2.3. La cinta kapton fue utilizada con el fin de poder medir espesores, transmitancia y reflectancia en dichos lugares. Posteriormente, se colocaron los portaobjetos sobre la base de naylamid y ésta dentro del recipiente para el depósito.

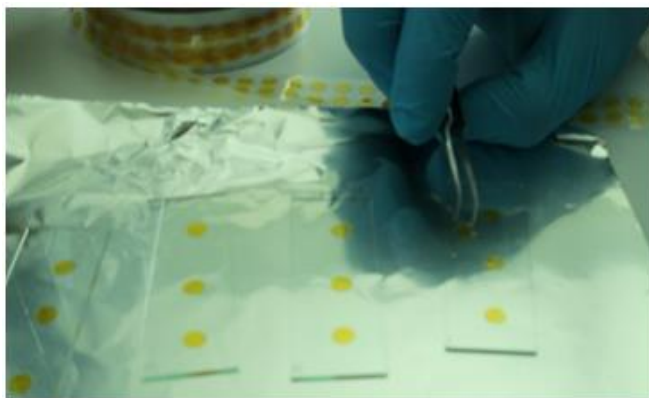


Figura 2.3. Colocación de cinta kapton sobre ambas caras del portaobjetos.

Se realizó la mezcla de CdS, en el orden siguiente: cloruro de cadmio (CdCl_2), citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), KOH, borato (pH 10), thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y agua desionizada, en las proporciones que se especifican en la Tabla 2.1, para obtener las diferentes series, según el pH deseado.

Una vez obtenida la solución de CdS se determinó el nivel de pH con un medidor CONDUCTRONIC PC-45 previamente calibrado, figura 2.4.



Figura 2.4. Medición de pH de la solución de CdS.

Obtenido el valor del pH, se vertió la solución de CdS dentro del recipiente con la base de naylamid y los portaobjetos colocados en su posición. El recipiente con la solución de CdS fue colocado en el baño a temperatura de 70°C durante un tiempo de 90 min, ver figura 2.5.

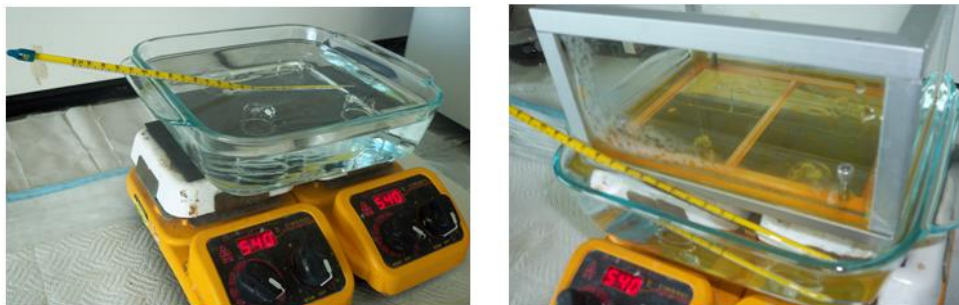


Figura 2.5. Izq. Recipiente de baño colocada sobre parrillas eléctricas. Der. Recipiente con solución, base de naylamid y portaobjetos, dentro del baño.

Pasado el tiempo del depósito (90 min.), se retira la base de naylamid con las portaobjetos para limpiarlos con un algodón y agua desionizada. Posteriormente se colocan dentro de un recipiente con agua desionizada y se ubican en ultrasonido durante 2 minutos para retirar los excesos de CdS que quedaron. Finalmente se secan las substratos con gas nitrógeno. Figura 2.6.

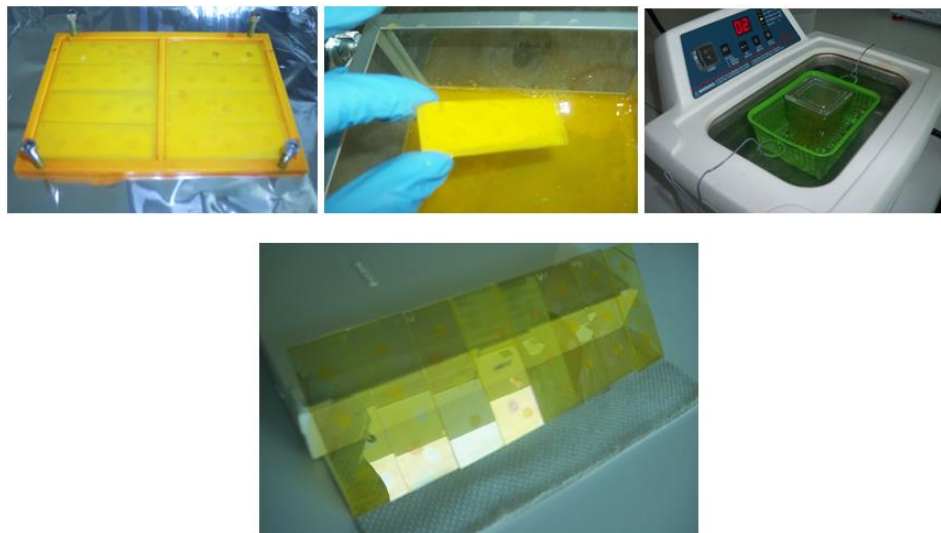


Figura 2.6. Izq. Base de naylamid con substratos después del depósito. Centro. Lavado de portaobjetos. Der. Ultrasonido. Inf. Películas de CdS después del secado con gas nitrógeno.

Antes de que se almacenen las películas delgadas de CdS se les quita la cinta kapton y limpian con alcohol el exceso de pegamento que deja la cinta sobre el portaobjeto, figura 2.6.



Figura 2.7. Retiro de la cinta kapton.

2.2 Perfilometría

El estudio de perfilometría sin contacto, consiste en la medición de espesor y rugosidad de superficies mediante el uso de un rayo luminoso. El cual, pasa por un divisor de rayos que lo dirige simultáneamente a la superficie de la muestra y a un espejo de referencia integrado. La luz reflejada tanto por la superficie de la muestra como por el espejo de referencia se vuelve a unir generando un patrón de interferencia de franjas. Este patrón proporciona una medida para la posición vertical relativa de las áreas observadas en la muestra y, por tanto, una información muy precisa sobre la superficie. En función del nivel de resolución vertical requerido, el usuario tan sólo tiene que pulsar un botón para efectuar una medición VSI (interferometría de escaneado vertical) o PSI (interferometría de desplazamiento de fase).

Se realizaron la medición de espesores a las películas de CdS, X, Y y Z, con el perfilometro Countour GT-K de BRUKER, figura 2.9. Las mediciones de espesores se tomaron a cada uno de los ocho punto de muestra que se colocó en ambas caras del portaobjeto, con cinta kapton. En la figura 2.8 se muestra la forma en que se etiqueto cada marca que dejo la cinta kapton para los fines de mediciones.

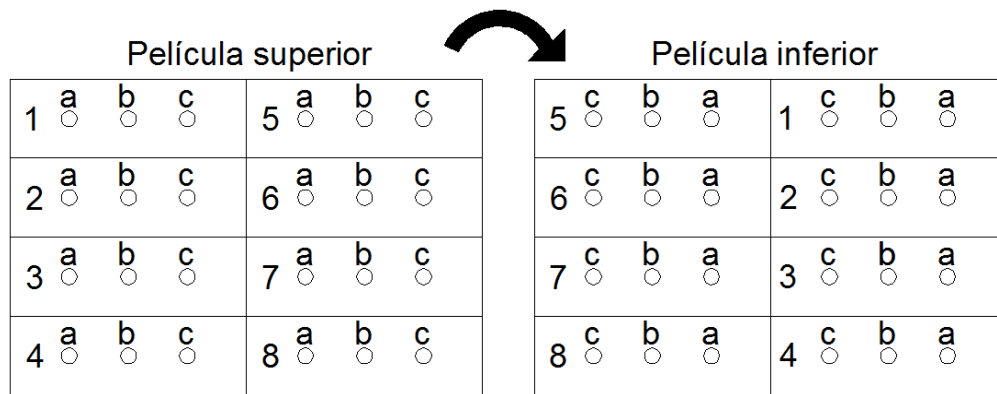


Figura 2.8. Etiquetas de las películas.



Figura 2.9. Perfilometro Contour GT-K de BRUKER

La figura 2.9 muestra el equipo Countour GT-K utilizado para medir los espesores de las celdas de películas delgadas de CdS. Una vez tomadas las imágenes con el equipo, éstas se analizaron con el software gwyddion para obtener los espesores. Posteriormente su promediaron y graficaron respecto al pH de cada serie.

Para las celdas de películas delgadas de CdS depositadas por CBD libre de amoníaco, (Ortuño M. V., 2003) presenta espesores de 150 nm aproximadamente, y (Sandoval - Paz, 2011) muestra resultados de espesores aproximadamente de 170 nm, ambos resultados son para depositos de 90 min y sustituyendo el amoníaco por el citrato de sodio como agente acomplejante.

2.3 Transmitancia

La espectrometría de la transmitancia implica la medida de la fracción de luz de una longitud de onda dada que pasa a través de una muestra. La geometría del equipo que mide la transmitancia se muestra en la figura 2.10.

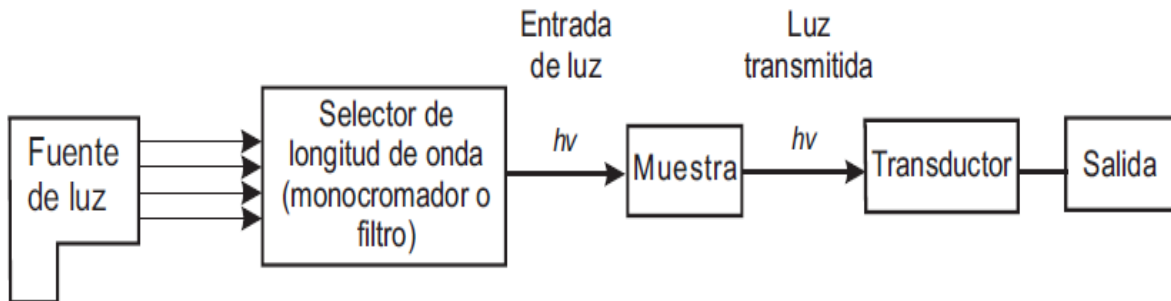


Figura 2.10. Geometría de un equipo que mide transmitancia.

La reflectancia y transmitancia fueron determinadas con el equipo Film Tek 3000 SCI, con un intervalo espectral de 240 a 840 nm. Con la transmitancia, se conoce el valor de la irradiación que se transmite por la película delgada de CdS, que será captada por la celda de CdTe, en una celda solar. Además, con los datos de transmitancia que se obtienen, se calcula el valor de la energía de banda prohibida (E_g) que posee la celda CdS.

Se determinó el valor de la transmitancia (T) y la reflectancia (R) en los mismos puntos que se tomaron para el espesor (el hueco que dejó la cinta kapton). En total se tomaron 24 puntos en la parte superior del substrato (3 por cada uno de los ocho portaobjetos), y 24 puntos en la parte inferior de cada serie.

Los depósitos de CdS libre de amonico (90 min de depósito), realizados por (Ortuño M. V., 2003), (Ortuño M. S., 2004), (Sandoval - Paz, 2011), muestran niveles de transmitancia entre 70 y 90 % para longitudes de onda mayores a 500 nm, y longitudes de onda cercanas a 800 nm es de aproximadamente 80 %. Por otro lado, los valores de reflectancia encontrados por estos autores muestran niveles aproximadamente de 5 – 30 % para toda la longitud de onda examinada, entre 240 a 840 nm.

2.4 Energía de banda prohibida

Los materiales conductores, aislantes y semiconductores, se denominan en función del nivel de energía que necesitan para que un electrón deje la banda de valencia y pase a la banda de conducción. A este nivel de energía necesario para que los electrones “brinquen” de una banda a otra se le denomina energía de banda prohibida, E_g . En las celdas fotovoltaicas, la banda de energía prohibida necesaria para que se produzca corriente eléctrica, es proporcionada por la energía de la radiación electromagnética que proviene del sol en forma de fotones. Esta energía de los fotones transmiten su energía a los electrones, y si la energía transmitida es igual o mayor a la energía de banda prohibida de la celda, el electrón “saltará” a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia.

Con los datos obtenidos de la transmitancia se obtuvo la energía de la banda prohibida (E_g), graficando $(OD \cdot E)^2$ contra la energía del fotón (E).

La energía del fotón se obtuvo con la siguiente con la siguiente expresión:

$$E = hc/\lambda = 1240 / \lambda$$

Donde:

E = energía del fotón, eV.

h = Constante de Planck, 4.1357×10^{-15} eV·s.

c = Velocidad de la luz, 2.99792×10^{17} nm/s.

λ = longitud de onda, nm.

La OD se determinó con la siguiente ecuación:

$$OD = -\log (T/100)$$

Donde:

OD = Densidad óptica, u.a.

T = Transmitancia, %.

La literatura muestra una banda de energía prohibida para las celdas de CdS depositadas por CBD con amoníaco con un valor de 2.5 eV, (Sze, 2007). Para depósitos de CdS libres de amoníaco y sustituido por citrato de sodio, tenemos: en (Ortuño M. V., 2003) una E_g de 2.48 eV con 30 min de depósito; Ortuño M. S., (2004) se obtienen una E_g de 2.43 para concentraciones de CdCl_2 similares a las utilizadas en este trabajo, con 30 min. de depósito; Sandoval - Paz, (2011)

obtiene valores de E_g entre 2.43 eV y 2.52 eV para celdas películas delgadas que alterna su concentración de $CdCl_2$ y un tiempo de depósito de 60 min.; Ochoa-Landín, (2010) obtiene resultados de 2.45 eV para películas de CdS sobre portaobjetos con ITO (óxido de estaño dopado con indio) y 2.39 eV sobre portaobjetos con FTO (óxido de estaño dopado con flúor).

2.5 Difracción de rayos x (xrd)

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda en el rango de 0.1 angstrom a 100 angstrom. Los rayos X se producen cuando alguna partícula cargada eléctricamente de energía es rápidamente desacelerada. La radiación se produce en un tubo que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, figura 2.11.

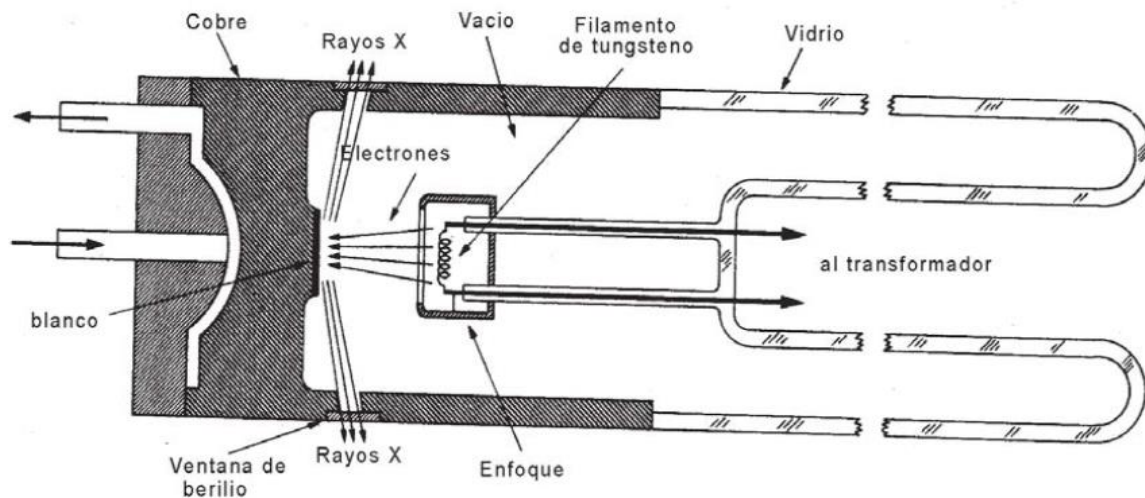


Figura 2.11. Diagrama de tubo generador de rayos X.

El alto voltaje mantenido a través de los electrodos, rápidamente transfiere electrones al ánodo cuando estos chocan a alta velocidad. Los rayos X se producen en el punto de impacto e irradian en todas direcciones.

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la **Ley de Bragg**.

$$2d\sin\theta=n\lambda$$

Donde

λ es la longitud de onda del haz incidente,

d es la distancia interplanar,

θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión

n es un número entero, denominado orden de difracción

Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg, son capaces de 'reflejar' fotones en fase y dar lugar a un haz difractado.

La ley de Bragg permite hallar las distancias entre los planos de la red cristalina (índices de Miller: h, k, l). El conjunto de haces difractados por un cristal constituye su *patrón de difracción*. Dado que cada sustancia tiene una característica distancia interplanar que la hace única, en esto reside la clave de la determinación de la composición de un material a priori desconocido.

Para el caso de las películas de CdS, la estructura cristalina del material puede estar orientada preferentemente en forma cúbica (zincblende) y/o en forma hexagonal (wurtzite). En la figura 2.12 se muestran las gráficas de XRD para películas de CdS orientadas en forma hexagonal y cúbica, igualmente se pueden observar los índices de Miller característicos de cada una de las orientaciones de los cristales en el CdS.

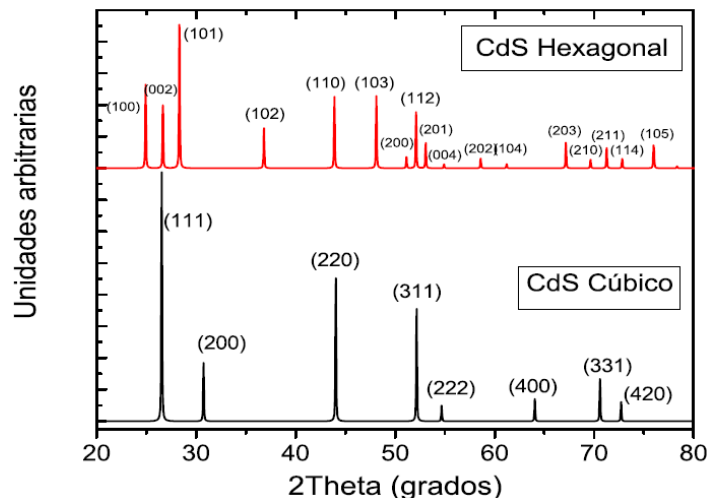


Figura 2.12 Gráfica de XRD simulada para películas de CdS.

Para la obtención de las gráficas de XRD de las películas de CdS que se depositaron, se utilizó el X-Ray Diffractometer Rigaku Dmax 2100 localizado en el Cinvestav Querétaro. Se utilizó la radiación proveniente de un ánodo de Cu, a un voltaje de 20 kV y una corriente de 20 mA. Las películas se colocaron sobre el porta-muestra de aluminio, midiendo las películas inferior y superior de los 8 portaobjetos de cada serie. En un primer momento se midieron únicamente la película marcada con la etiqueta “3b” de cada serie depositada, por la parte inferior y superior, en un rango de 2θ de 10-70°. Posteriormente se midieron todas las películas sobre un rango 2θ de 24-30°. En ambos casos, se realizó la medición a un barrido por pasos de 0.04° y un tiempo de medición por paso de 0.6 segundos.

2.6 Microscopia electronica de barrido (sem)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización que proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

La figura 2.13 muestra el esquema de un microscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones. El microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector de rayos X.

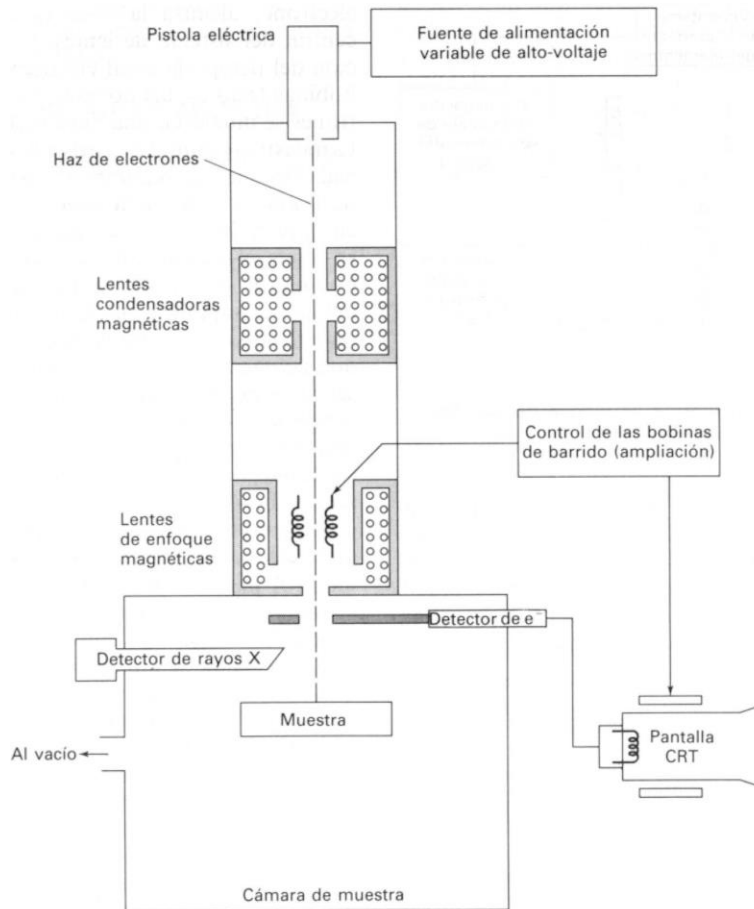


Figura 2.13. Esquema de microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones que consiste en un filamento caliente de tungsteno, de diámetro de 0.1 mm aproximadamente. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en el cañón. Rodeando el filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en el cañón es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro d_0 .

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, que se muestra en la figura 2.12 sirven para reducir la imagen en la zona de paso ($d_0 = 10 - 50 \mu\text{m}$) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensador, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra.

La microscopía de barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo (véase figura 2.12); uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, las bobinas X), el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y en este caso) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X. Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones.

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.

Las muestras se colocan sobre unos soportes especiales de superficie circular. Las muestras deben estar convenientemente adheridas a dicho soporte, para ello se suele emplear una cinta de carbono (para hacerla conductora) con doble cara adhesiva. Si se utiliza otro tipo de adhesivo, éste debe ser: conductor, no gasificar en vacío, de fácil uso y rápido secado. Una vez colocada la muestra, si no es conductora será necesario recubrirla con una capa conductora.

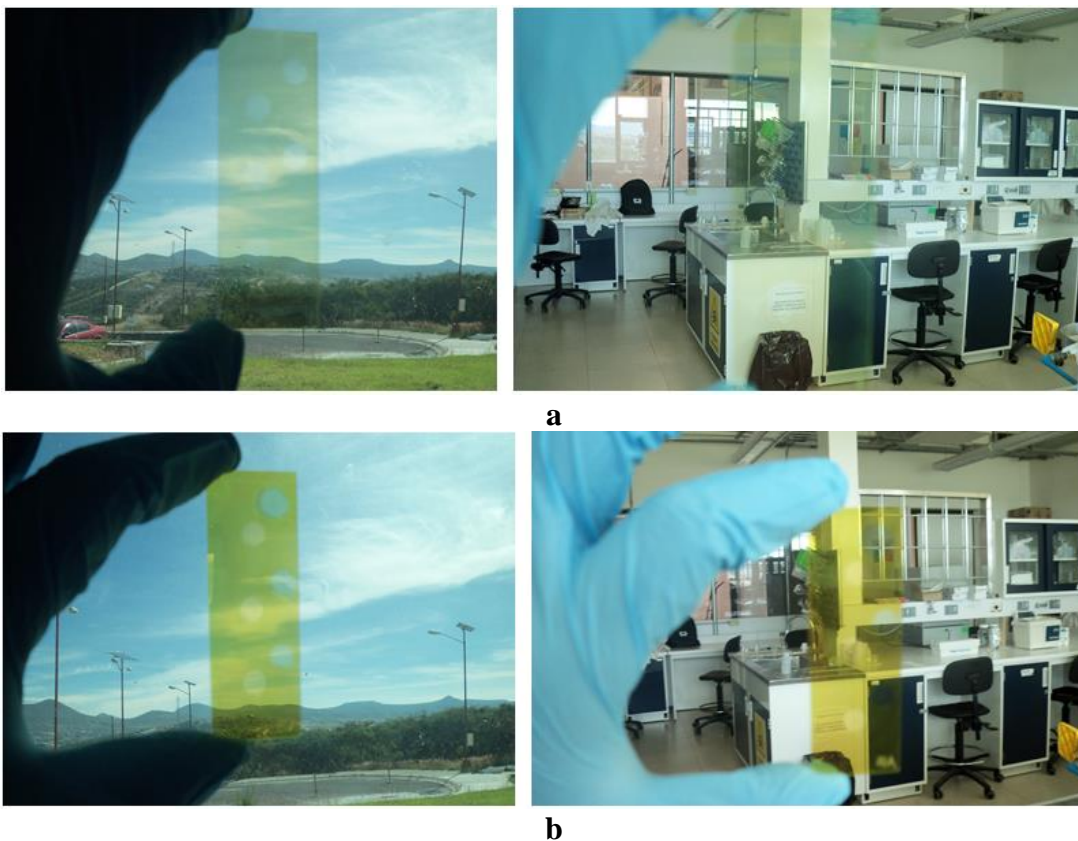
El equipo de SEM que se utilizó para la toma de imágenes es la Microsonda Electrónica para Microanálisis (EPMA) JXA – 8530F que se encuentra en las instalaciones del Cinvestav – Querétaro.

Capítulo 3

3. Resultados y discusión

3.1 Deposito de cds

Las películas de CdS de la serie X se observan delgadas y con un color amarillo verdoso, no presentan desprendimiento de película. Las películas de la serie Y, se observan más gruesas que las anteriores, presentan un color amarillo opaco y no presenta desprendimiento de película. Las películas de la serie Z, se observan gruesas pero presentan area de CdS desprendida. Ver figura 3.1.



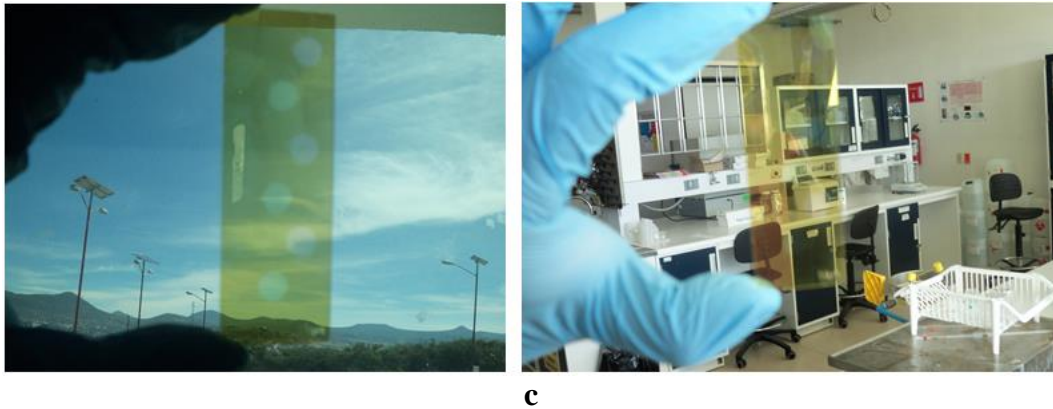


Figura 3.1. Imágenes de las películas de las serie, a. X, b. Y, c. Z.

3.2 Perfilometría

Después de medir los espesores y obtener las imágenes con el equipo Countour GT-K, se analizaron los resultados con el software de gwyddion, obteniéndose los resultados de los espesores. Los resultados de espesores de la película superior, de las series (X, Y y Z) en función de su posición, se muestra en la tabla 3.1. Mientras que los resultados de los espesores de la película inferior se muestran en la tabla 3.2. En las tablas se pueden observar las diferencias de espesores que muestra cada película.

PELÍCULA	ESPESOR (nm)			PELÍCULA	ESPESOR (nm)				
	Punto a	Punto b	Punto c		Punto a	Punto b	Punto c		
1	X	55	50	49	5	X	55	51	52
	Y	100	85	85		Y	62	61	62
	Z	43	49	52		Z	52	55	52
2	X	47	40	38	6	X	50	50	52
	Y	63	88	90		Y	61	64	62
	Z	55	51	59		Z	50	52	57
3	X	58	58	58	7	X	54	55	57
	Y	62	64	61		Y	70	64	60
	Z	55	51	53		Z	52	53	59
4	X	66	64	60	8	X	61	54	56
	Y	62	66	64		Y	86	87	86
	Z	52	55	54		Z	80	53	54

Tabla 3.1. Tabla de espesores de las películas superiores de las series X, Y y Z.

PELÍCULA	ESPESOR (nm)			PELÍCULA	ESPESOR (nm)				
	Punto a	Punto b	Punto c		Punto a	Punto b	Punto c		
1	X	52	60	50	5	X	52	59	55
	Y	160	155	150		Y	162	170	188
	Z	56	118	114		Z	56	61	65
2	X	55	47	44	6	X	50	55	50
	Y	165	156	155		Y	153	190	150
	Z	79	101	79		Z	55	70	91
3	X	60	62	58	7	X	53	51	55
	Y	178	180	185		Y	120	60	160
	Z	93	93	118		Z	71	106	83
4	X	67	57	52	8	X	59	59	62
	Y	182	178	180		Y	162	137	165
	Z	84	85	100		Z	93	127	132

Tabla 3.2. Tabla de espesores de las películas inferiores de las series X, Y y Z.

En las tablas 3.1 y 3.2 se puede observar que la película Y crece más que las otras películas, tanto en la parte inferior y superior.

Los promedios de los espesores de cada película delgada de CdS, inferior y superior, y sus respectivas desviaciones estándar, se muestra en la tabla 3.3.

MUESTRA	Espesor superior	Desviación estándar $\sigma_{sup.}$	Espesor inferior	Desviación estándar $\sigma_{inf.}$
X	54.32	5.55	55.14	4.33
Y	70.68	11.42	163.23	16.50
Z	53.41	2.59	89.14	19.51

Tabla 3.3. Espesores inferiores y superiores promedios de las películas de CdS para las muestras X, Y y Z.

En todas las muestras, se observa que los espesores promedios son más grandes en la parte inferior de las películas que en la parte superior. También se observa que la serie Y, con pH de 11.58, es la que mayor espesor presenta en la parte inferior de la película, 163.23 nm. De igual manera, la serie Y presenta mayor espesor en la parte superior de la película, 70.68 nm. En la figura 3.2 se muestran las gráficas de los espesores promedios de las series de películas de CdS, inferior y superior.

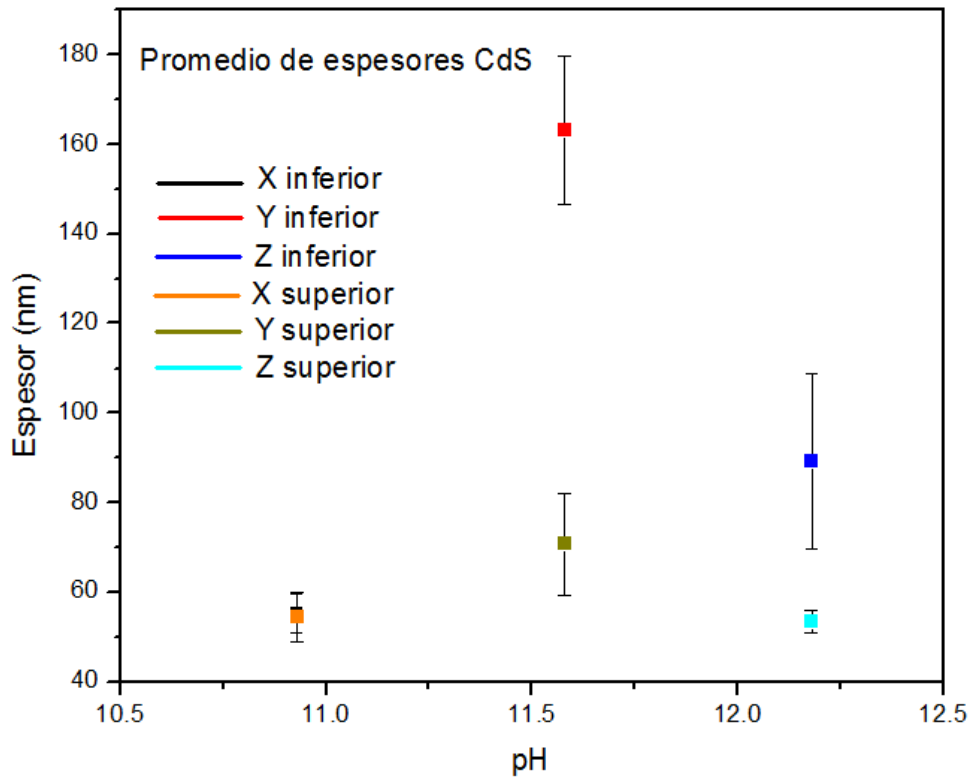


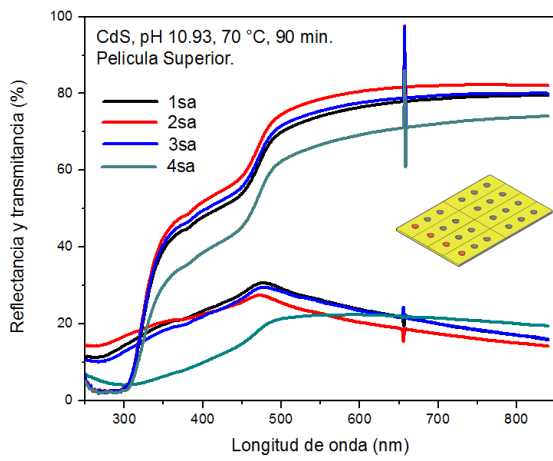
Figura 3.2. Gráfica de espesores promedio de las series X, Y y Z, medidos en ambas caras, inferior y superior.

En la figura 3.2 se observa de mejor forma la diferencia de espesor que existe entre las películas depositadas a diferentes pH. El pH de 11.58 es el que mayor espesor presenta para estos depósitos realizados.

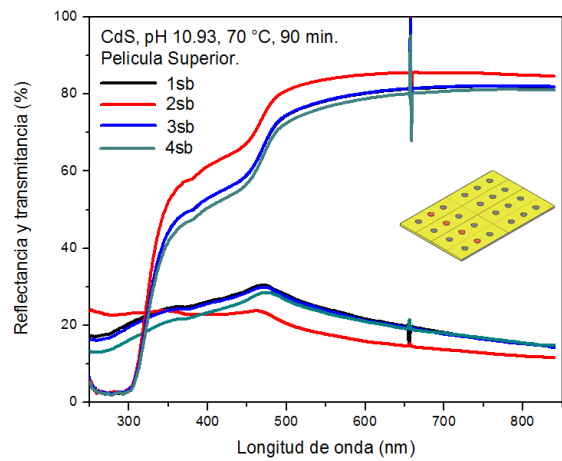
Como ya se había mencionado en el capítulo anterior, los espesores de las películas de CdS crecidas por baño químico libre de amoníaco, con tiempo de depósito de 90 min., oscilaban entre 150 y 170 nm aproximadamente. Por lo tanto, la película inferior de la serie Y (pH 11.58) está dentro del rango de espesores mencionado, con un espesor promedio de 163.23 nm.

3.3 Transmitancia

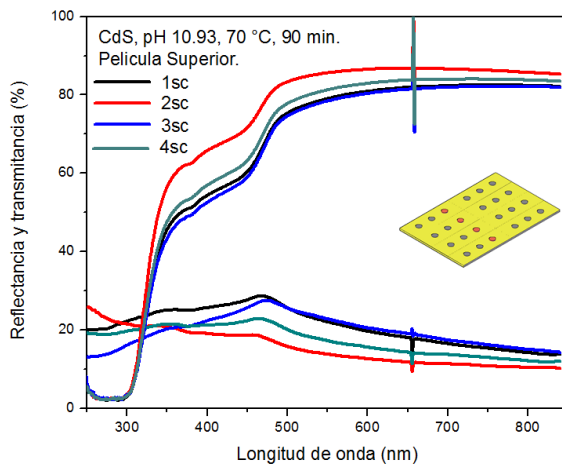
Los datos arrojados por el equipo Film Tek 3000 se analizaron con el software de OriginPro 8, para obtener las gráficas de reflectancia & transmitancia versus longitud de onda. En la figura 3.3 se muestran las gráficas de transmitancia y reflectancia de las ocho películas superiores de la muestra X (pH 10.93). Cada imagen muestra 4 gráficas de T&R tomadas en alineación sobre los puntos a, b y c, como se ve en la figura de los portaobjetos mostrada.



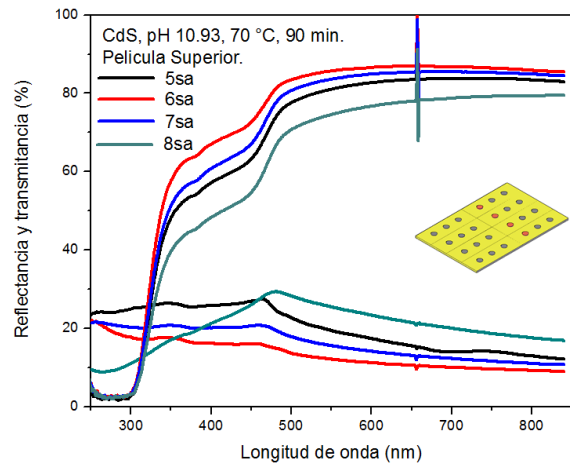
a



b



c



d

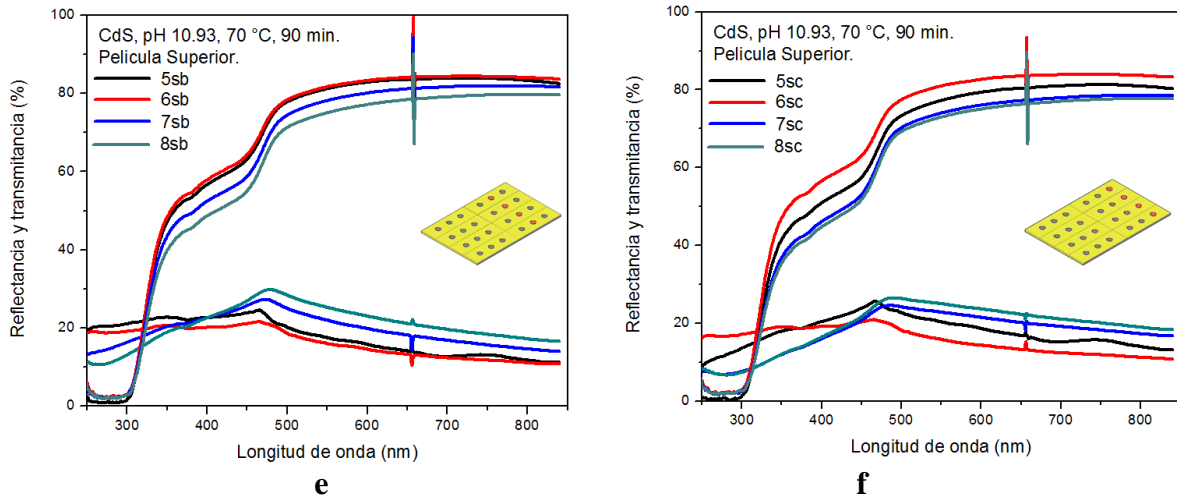
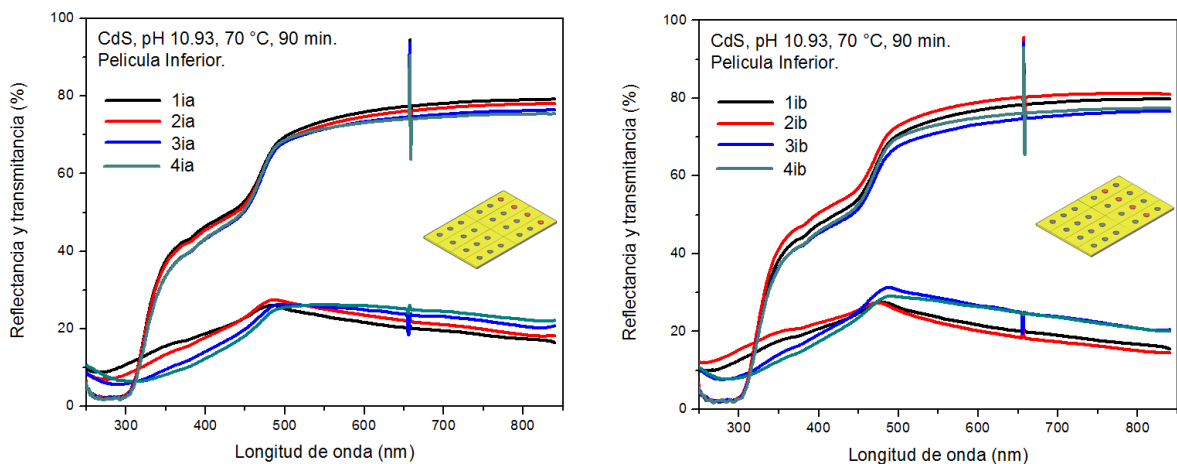


Figura 3.3. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie X a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.

Las gráficas de las películas de CdS de la serie X, muestran una transmitancia entre el 60 y 80 % para una longitud de onda mayor a los 500 nm, que es el nivel de longitud de onda con el que las películas de CdS realizan la captación solar. Para el nivel de longitud de onda que necesita la celda de CdTe, mayor a 800 nm, las celdas muestran una transmitancia entre el 70 y 85 %. Por otro lado, las gráficas de la figura 3.3 muestran una reflectancia entre 10 y 30 % a lo largo de la longitud de onda mostrada (240 a 840 nm).

En la figura 3.4 se muestran las gráficas de transmitancia y reflectancia de las películas inferiores de la serie X.



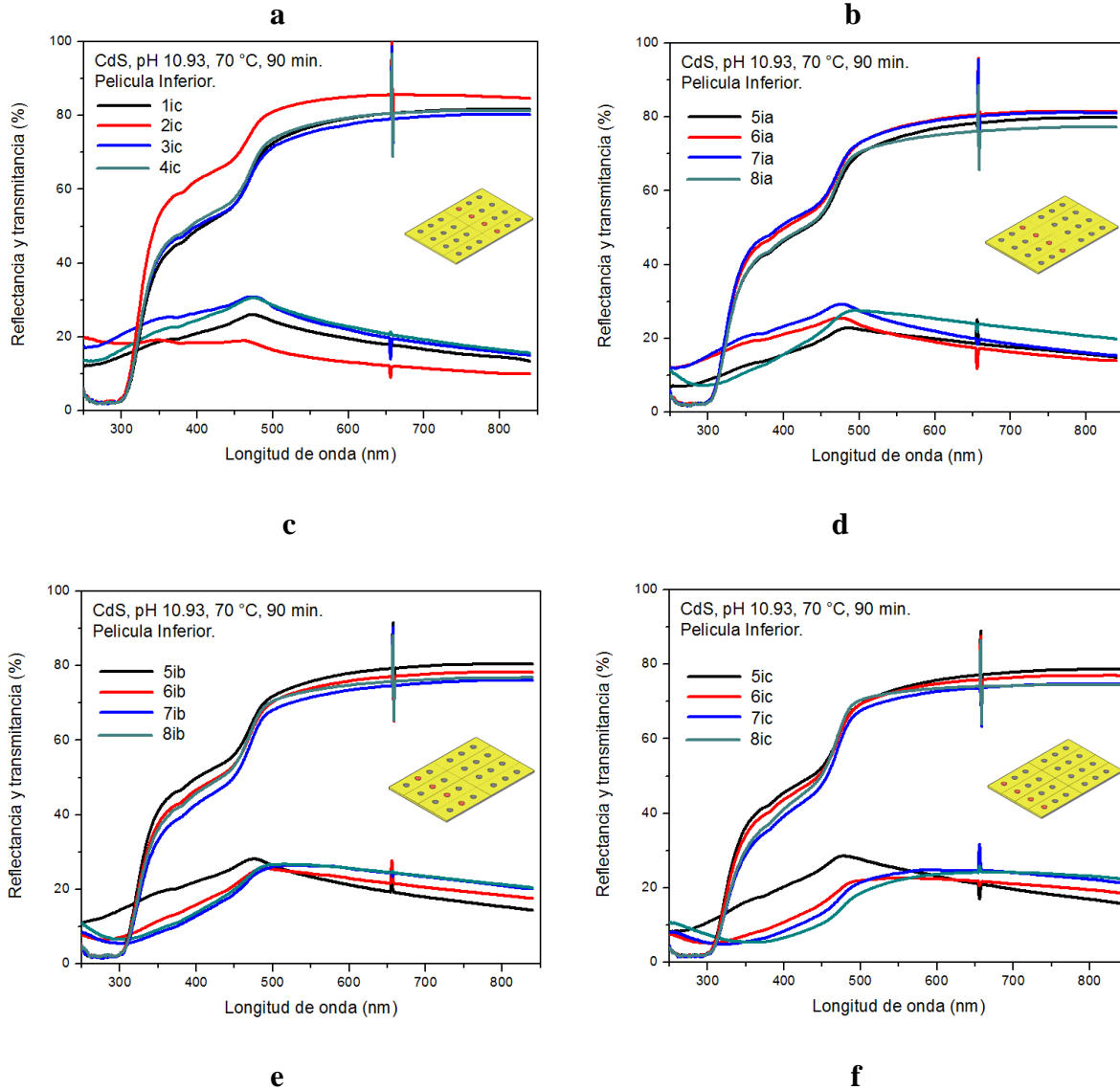


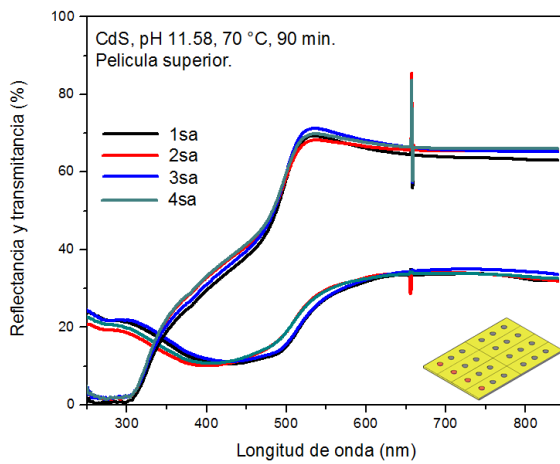
Figura 3.4. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie X a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.

Las gráficas muestran una transmitancia entre el 70 y 80 % de radiación para una longitud de onda mayor a los 500 nm y entre 70 y 85 % para una longitud de onda de 800 nm. La reflectancia oscila entre 5 y 30 % a lo largo de la longitud de onda de la gráfica que es de 240 a 840 nm.

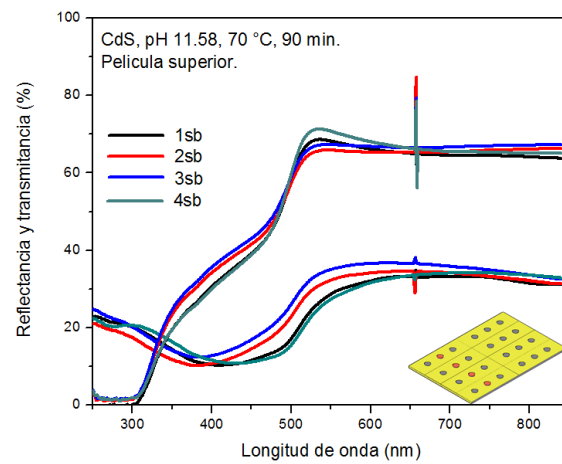
Tanto en las gráficas de transmisión y reflexión, de las películas inferior y superior de la serie X, se observan características homogéneas. Las gráficas muestran el mismo comportamiento en la curva de absorción y un valor de transmitancia

semejante. Ambas películas, inferior y superior son comparables con los resultados de otros trabajos que utilizan CBD libre de amoníaco. Como ya se mencionó anteriormente, los niveles de transmitancia oscilan entre 70 y 90 % para longitud de onda cercana a los 500 nm y de 80 % para la longitud de onda de 800 nm y de 5 a 30 % de reflectancia para el rango de 240 a 840 nm. Los resultados de la serie X, muestra niveles de 60 a 80 % de transmitancia cerca de los 500 nm de longitud de onda, y de 70 a 85 % para valores de 800 nm. La reflectancia de la serie X oscila entre 5 y 30 % a lo largo del rango de 240 a 840 nm de longitud de onda.

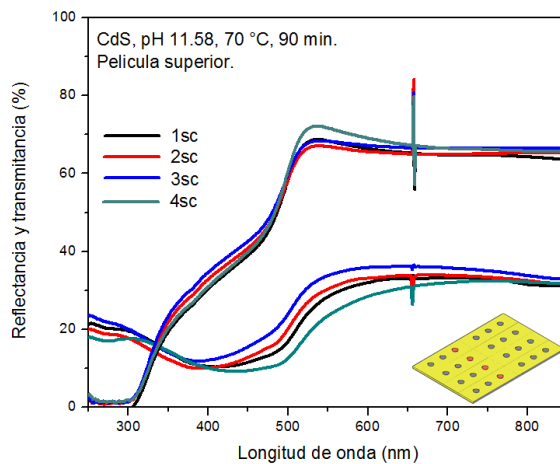
En la gráfica 3.5 y 3.6 se muestran los valores de transmitancia superior e inferior, respectivamente, de la serie Y.



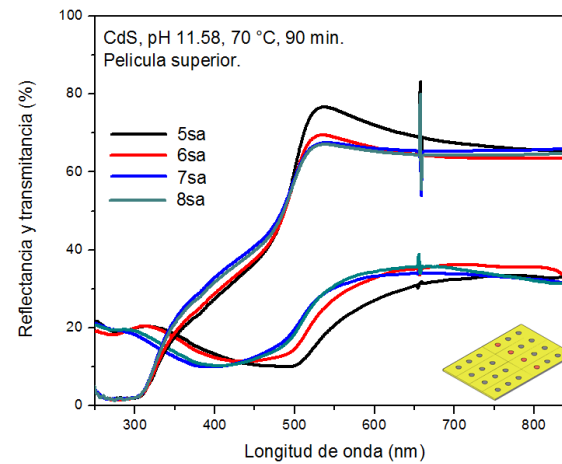
a



b



c



d

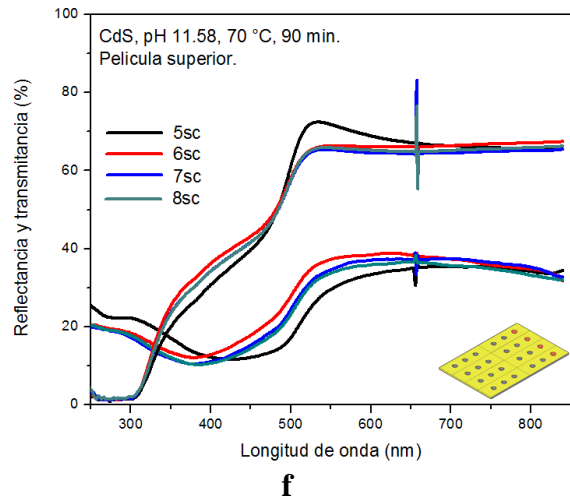
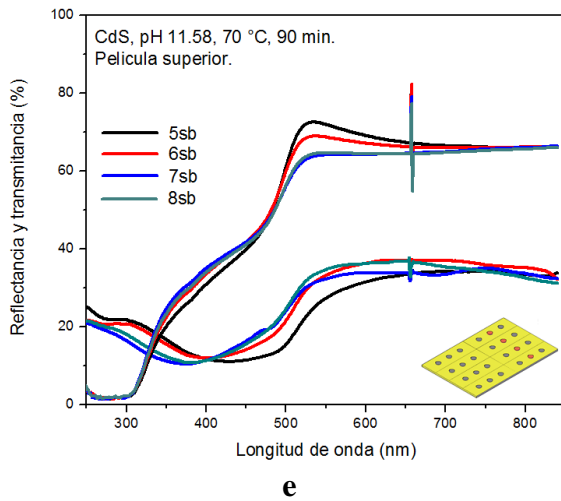
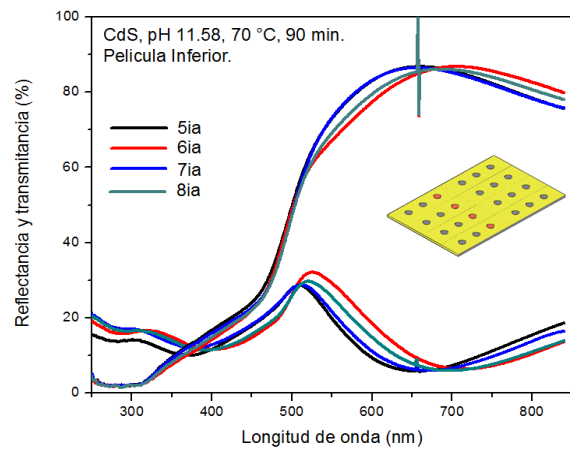
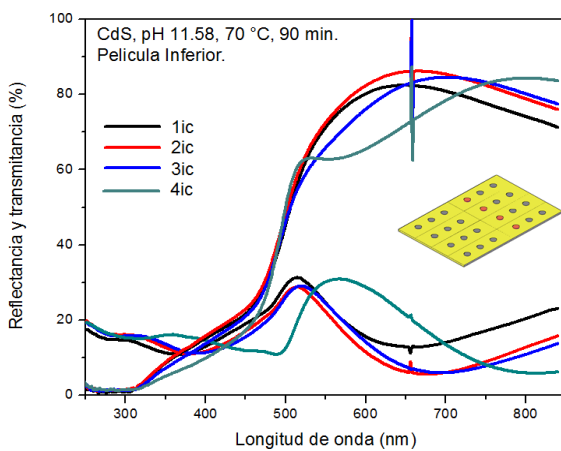
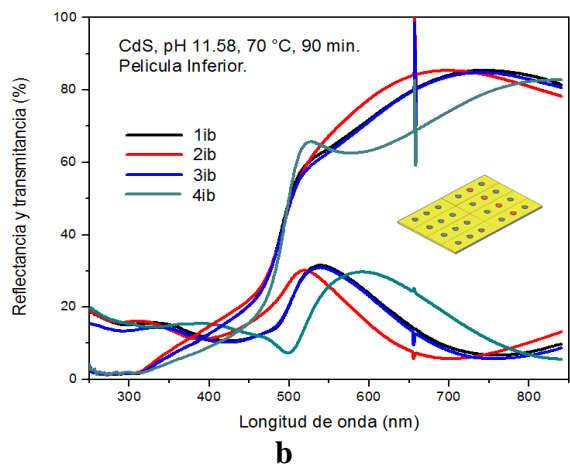
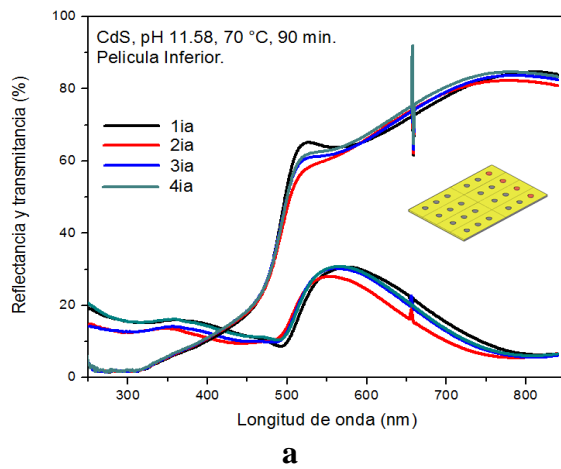


Figura 3.5. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie Y a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.



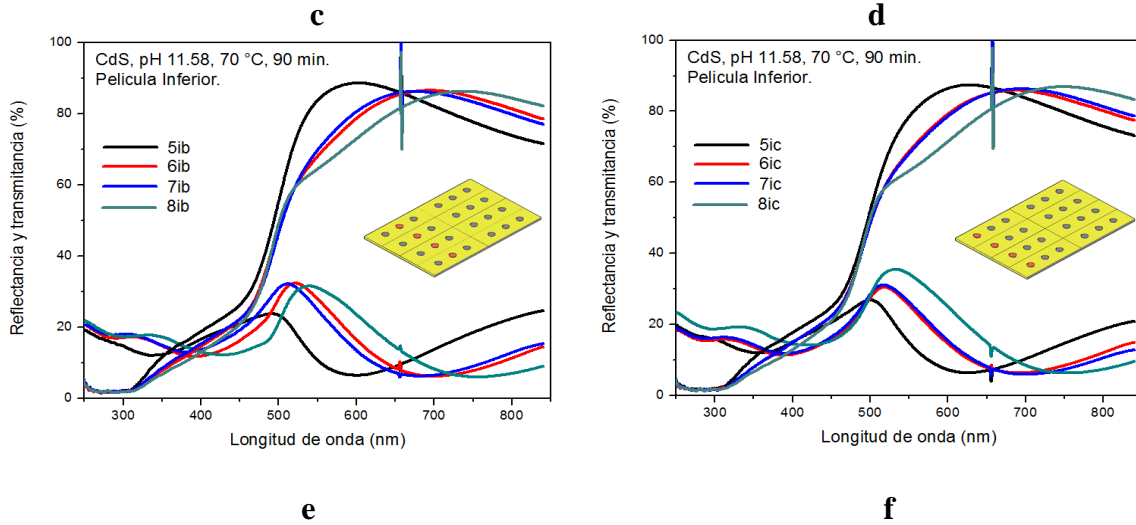


Figura 3.6. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie Y a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.

Las gráficas de la figura 3.5 muestran una rampa de absorción, para la película superior de la serie Y, cercana a los 500 nm de 60 a 75% de transmitancia; y un valor, para la longitud de onda cerca de los 800 nm, entre el 60 y 70 %. Por otro lado, las películas de la parte inferior de la serie Y, figura 3.6, muestran una transmitancia, para una longitud de onda de 800 nm, que oscila entre el 75 y 85 %, y una rampa de absorción ceca de los 500 nm con una transmitancia de 60 a 70 % aproximadamente. La película superior de la serie Y, presenta una reflectancia entre 10 y 35 %, mientras que la película inferior es entre 5 a 35 % en el rango de 240 a 840 nm de longitud de onda. Los resultados obtenidos para esta película están apenas por debajo de los mencionados en el capítulo anterior, por otros trabajos que utilizan la misma técnica de depósito.

En las gráficas 3.7 y 3.8 muestran las gráficas de transmitancia y reflectancia de las películas de CdS, inferior y superior, de la serie Z.

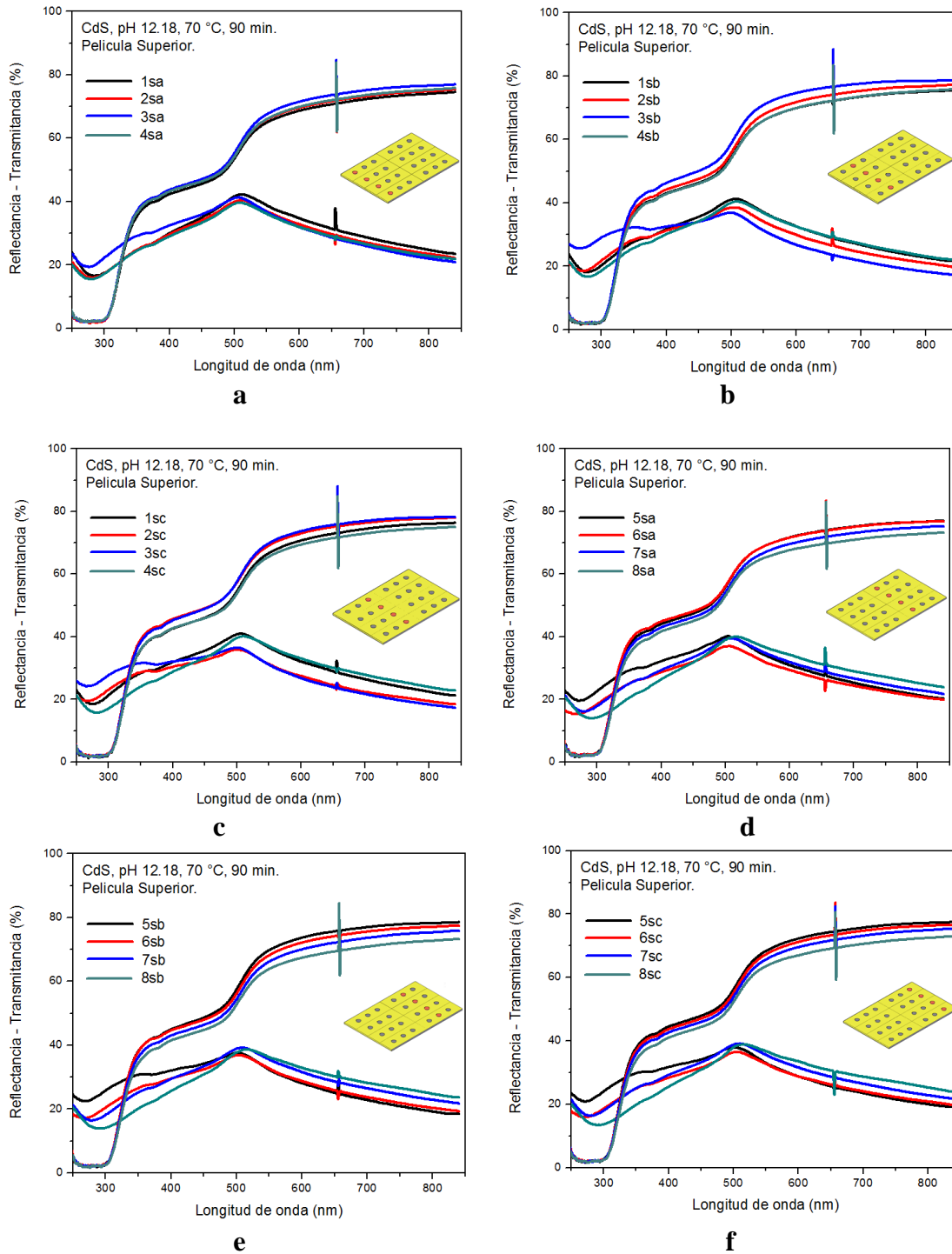


Figura 3.7. Gráficas de T&R de películas superiores de la serie Z a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.

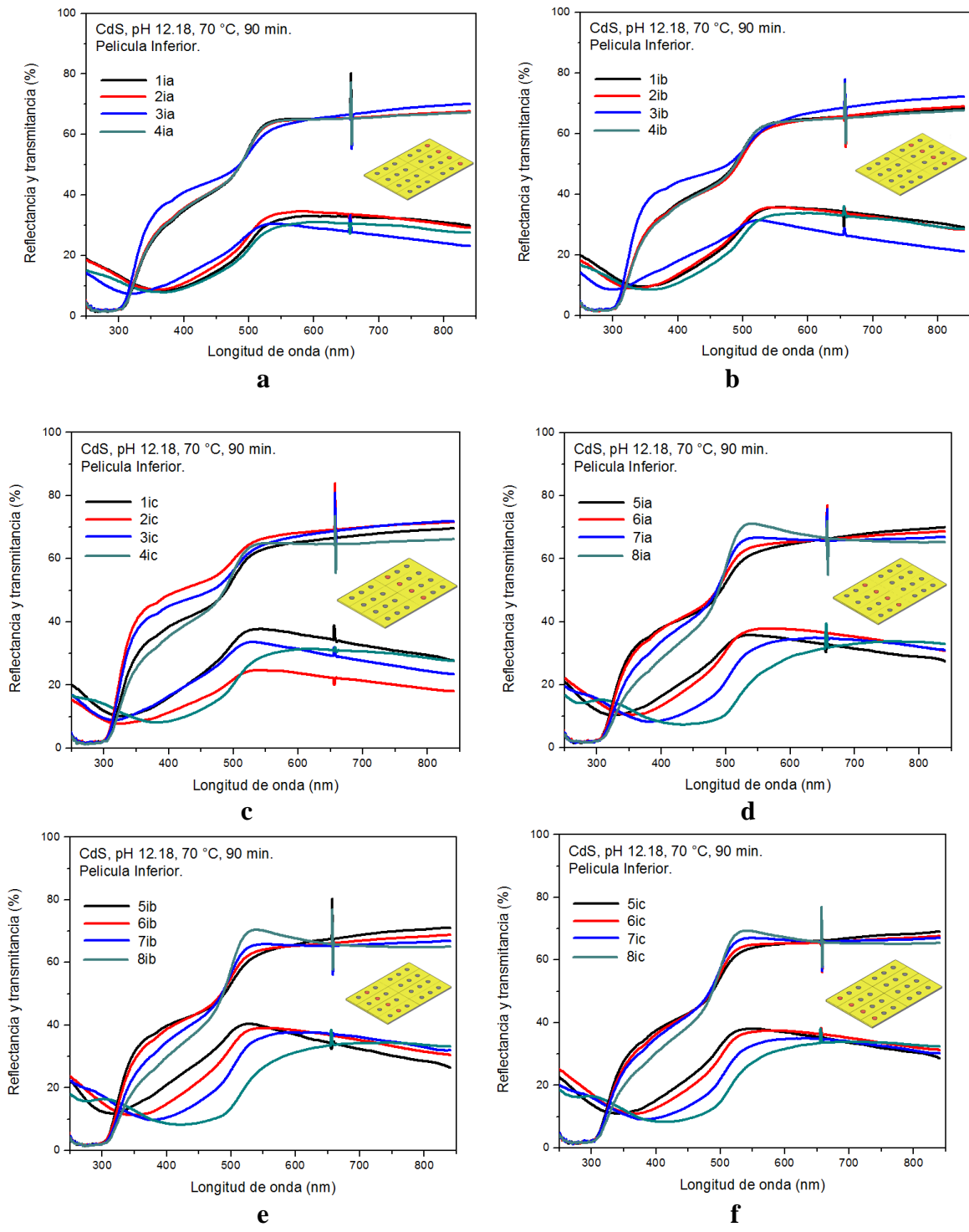


Figura 3.8. Gráficas de T&R de películas inferiores de la serie Z a. 1a, 2a, 3a y 4a. b. 1b, 2b, 3b y 4b. c. 1c, 2c, 3c y 4c. d. 5a, 6a, 7a y 8a. e. 5b, 6b, 7b y 8b. f. 5c, 6c, 7c y 8c.

Las gráficas de transmitancia y reflectancia de la película de CdS de la serie Z, muestran una curva de absorción superior a los 500 nm, lo que genera una banda de energía prohibida menor que las películas de la serie X y Y. La película superior muestra una transmitancia, cercana a los 800 nm, entre el 70 y 80 %, sin embargo, para la película inferior se observan transmitancias entre 60 y 70 %, menor que las mostradas en las películas inferiores de las series X y Y. La transmitancia cerca de la absorción (superior a 500 nm) oscila entre 60 y 70 %. Por otro lado, la reflectancia que se observa para la película superior de la serie Z es de 15 a 40 %, y para la película inferior oscila entre 5 a 35 %, para el rango de 240 a 840 nm de longitud de onda.

3.4 Energía de banda prohibida (E_g)

Con los valores obtenidos de transmitancia, se determino la densidad optica para poder obtener la gráfica $(OD \cdot E)^2$ Vs E , como se explico en el capitulo anterior. Con la grafica $(OD \cdot E)^2$ Vs E , se determino el valor de la banda de energía prohibida en cada uno de los punto colocados sobre los portaobjetos.

Tomando como referencia a la muestra con la etiqueta 3b, de cada serie depositada, se presentan las graficas obtenidas $(OD \cdot E)^2$ Vs E , con los ajustes para la obtención de la banda de energía prohibida de las películas correspondientes.

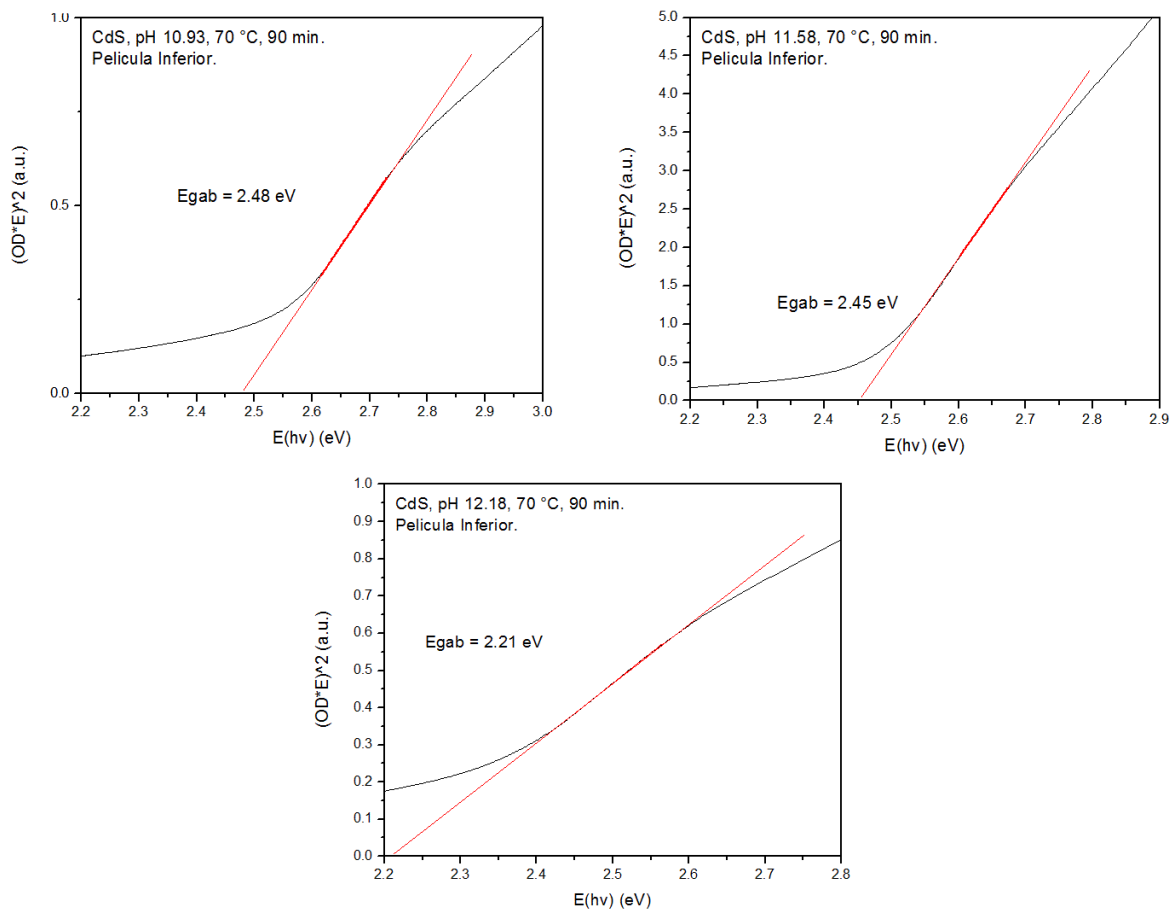


Figura 3.9. Gráfica $(OD \cdot E)^2$ Vs E , para obtener el E_g en la posición 3b de cada serie inferior.

Las graficas del E_g muestran a la serie X (pH de 10.93) con un valor de la banda de energía prohibida de 2.48 eV, la serie Y (pH de 11.58) un valor de 2.45 eV y la serie Z (pH 12.18) un valor de 2.21 eV, todos los valores medidos en la película inferior de cada serie depositada. Los valores de la banda de energía prohibida, mostrados en la literatura (Sze, 2007), para las películas delgadas de CdS son de 2.5 eV. Por lo anterior, las muestras X y Y están muy cercanas a los valores obtenidos en otros trabajos de investigación. Sin embargo, la muestra Z, que tiene el mayor nivel de pH, muestra un valor de la banda de energía prohibida pequeña.

A continuación se muestran las graficas $(OD \cdot E)^2$ Vs E, correspondientes a las películas delgadas depositadas en la parte superior del porta objetos (posición 3b).

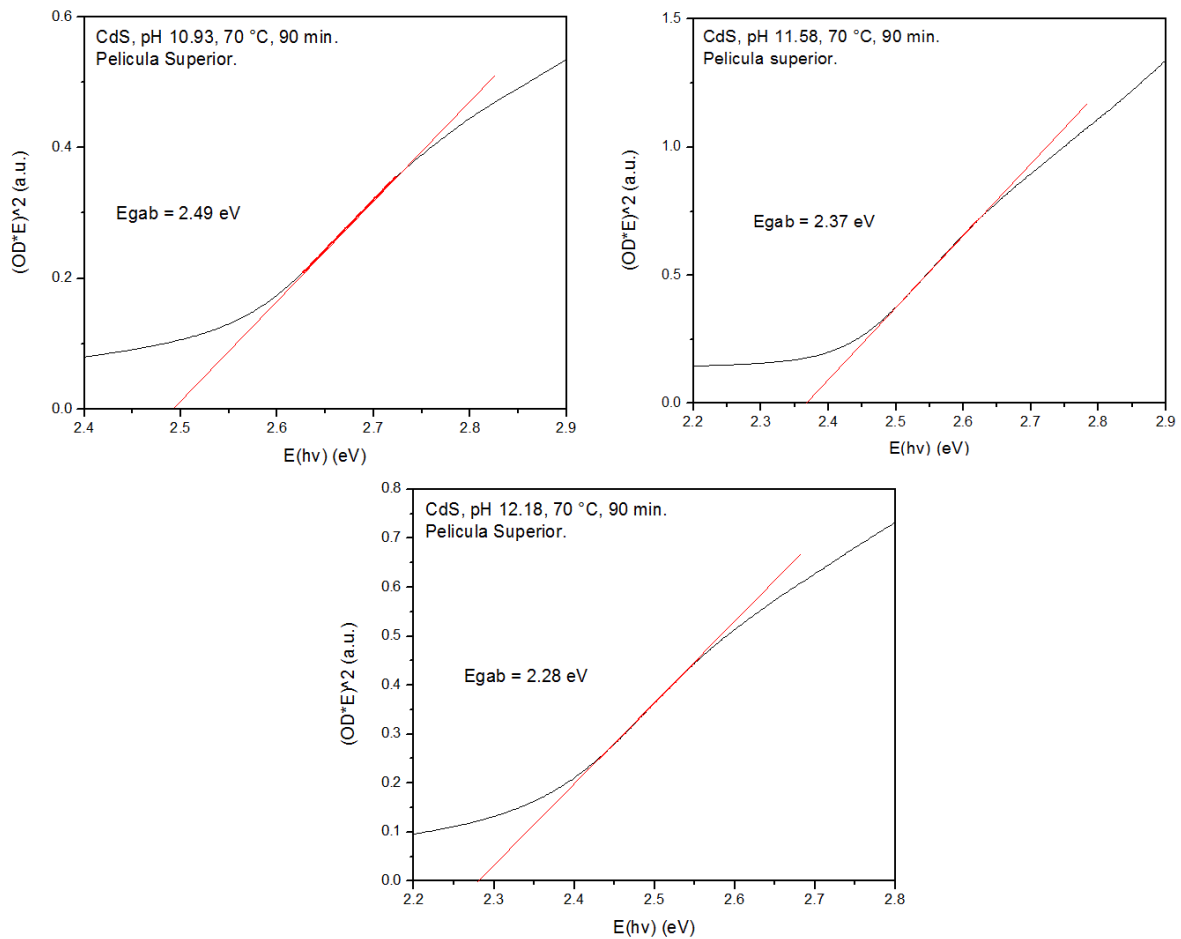


Figura 3.10. Gráfica $(OD \cdot E)^2$ Vs E, para obtener el E_g en la posición 3b de cada serie superior.

Los resultados obtenidos en las películas delgadas de la parte superior, muestran que la serie X se encuentra dentro de los valores de E_g obtenidos en otros trabajos de películas de CdS. Sin embargo, las películas Y y Z se encuentran por debajo de los valores que muestra la literatura para la banda de energía prohibida.

En todas las gráficas de la banda de energía prohibida se observa que el valor de E_g va disminuyendo cuando el valor del pH de la solución es mayor, resultados similares a los encontrados por (Kariper, 2011).

Los valores obtenidos (en cada posición de la película delgada depositada) se promediaron para obtener la banda de energía prohibida promedio para la parte inferior y superior de cada película, de cada serie. Los promedios y las desviación estandar que presentan, se muestran en la tabla 3.4.

Serie	pH	E_g superior	Desviación estandar $E_{g_{superior}}$	E_g inferior	Desviación estandar $E_{g_{inferior}}$
X	10.93	2.49	0.01	2.49	0.01
Y	11.58	2.39	0.02	2.45	0.01
Z	12.18	2.27	0.01	2.31	0.04

Tabla 3.4. Promedio de E_g de las películas inferiores y superiores de CdS (X, Y y Z), con sus perspectivas desviaciones estandar.

La desviación estandar, muestra que los valores a lo largo de todas las mediciones realizadas son muy parecidos. En la serie X, las películas superior e inferior tienen el mismo nivel de banda de energía prohibida. Para el caso de la serie Y, la película superior presenta un valor más bajo de E_g que la película inferior. La película de la serie Z es la que muestra un valor de E_g menor que las demás series, eso se corrobora con el rango de absorción de las gráficas de transmitancia que se observaron para esta película. La figura 3.9 muestra la gráfica de los promedios de la banda de energía prohibida para todas las series de películas.

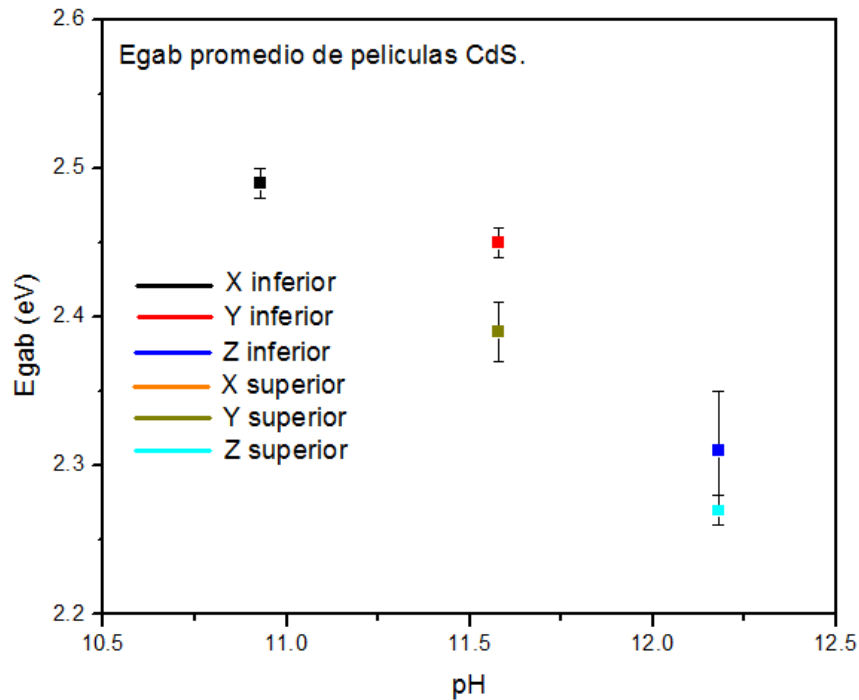


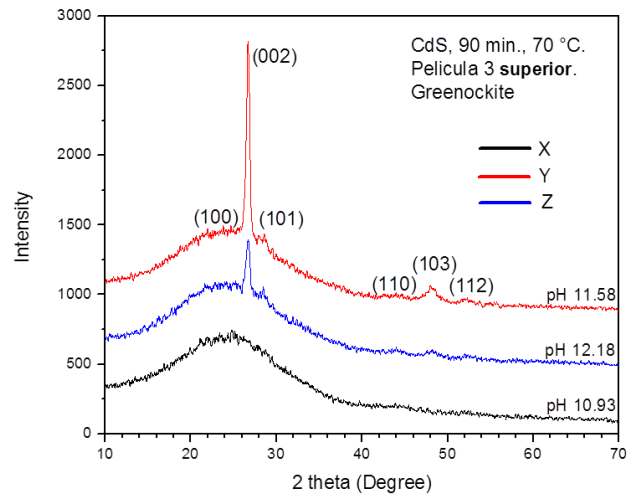
Figura 3.11. Gráfica de promedio de E_g de las series de películas de CdS X, Y y Z.

En la figura 3.11, se observa que los valores de E_g de las películas inferiores, son mayores o iguales a los valores de E_g de las películas superiores.

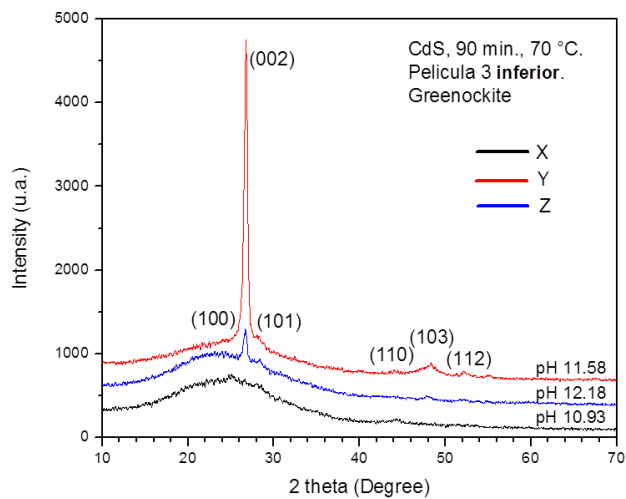
Como se menciona en el capítulo anterior, los valores de la banda de energía prohibida que se han obtenido para las películas de CdS crecidas por CBD libre de amoníaco oscilan entre 2.43 a 2.52 eV. Por lo tanto, las películas inferior y superior de la serie X, y la película inferior de la serie Y, son las que están dentro del rango de E_g que se obtiene para estas películas. La película superior Y y las películas inferior y superior de la serie Z, están por debajo de este rango de banda de energía prohibida que presentan otros trabajos realizados para el depósito de CdS por CBD.

3.5 Difracción de rayos x (XRD)

Se tomaron mediciones de XRD en el punto marcado como 3b de cada película depositada (tanto parte inferior como parte superior), obteniéndose un total de 6 mediciones. Las mediciones en el punto 3b se tomaron con un rango de medición de 10° a 70° y una velocidad de 3 deg/min. Las gráficas encontradas se muestran en la figura 3.12.



a

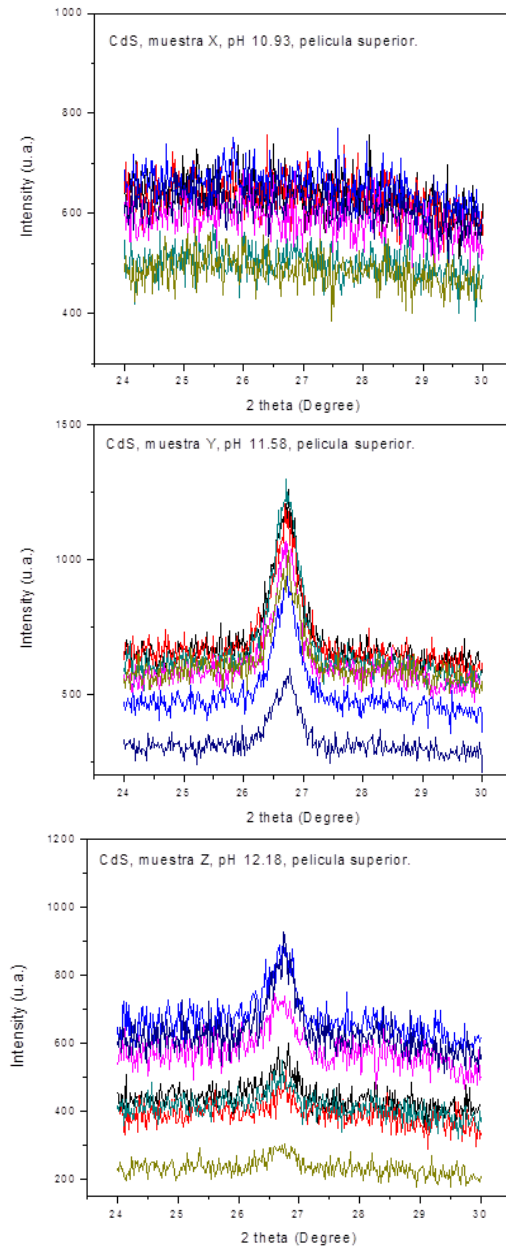


b

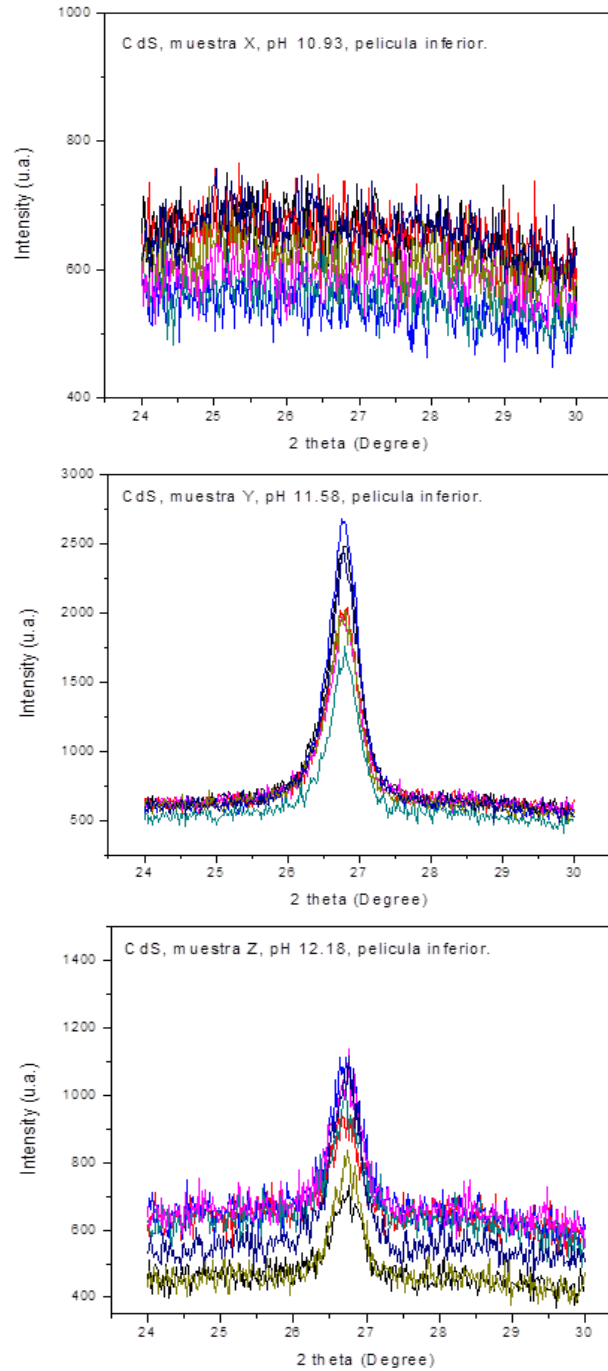
Figura 3.12. Gráficas de XRD de las películas superior (a) e inferior (b), de las muestras X, Y y Z, en el punto 3b de cada película depositada.

Las gráficas de XRD de las películas de CdS depositadas (figura 3.12) muestran una preferencia hexagonal en su estructura cristalina. La película inferior de cada depósito muestra una mejor respuesta en la magnitud de XRD. De las tres series que se depositarán, las películas de la serie Y (pH 11.58) muestran una mayor magnitud de difracción.

Adicional a las pruebas de XRD que se realizaron a los puntos 3b de cada película, también se determinó la XRD para todos los puntos centrales (puntos b) de cada película. Dicha prueba se realizó solamente al rango de 24° a 30°. La figura 3.13 muestra los resultados obtenidos en las películas inferior y superior de cada serie depositada.



a

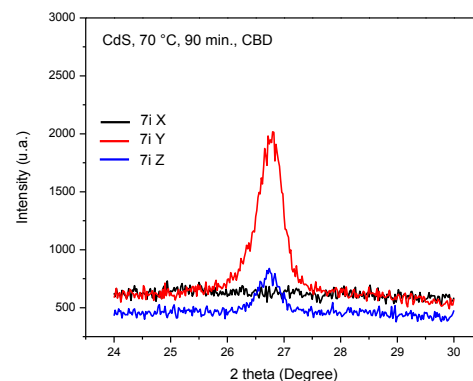
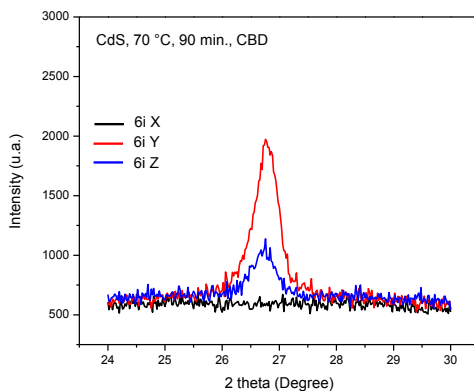
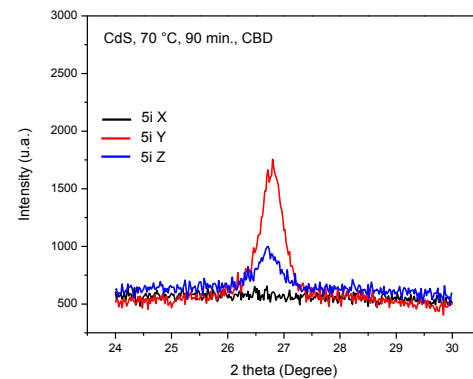
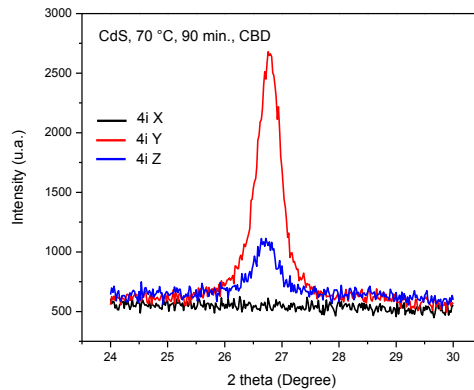
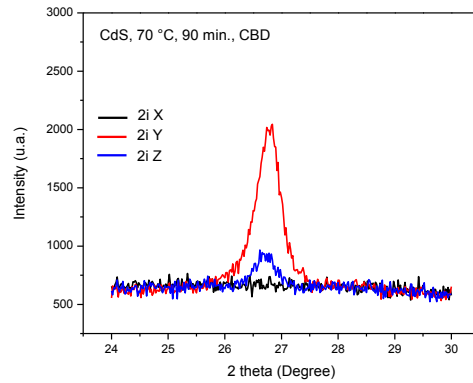
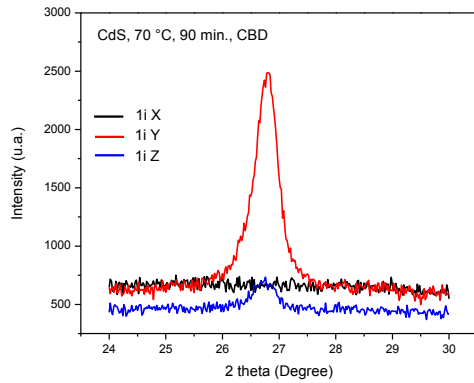


b

Figura 3.13. Graficas de XRD de las películas superiores (a) e inferiores (b) de las series X, Y y Z de CdS depositadas.

La figura 3.13 muestra una mayor intensidad del pico hexagonal (0 0 2) de la película inferior en la serie Y son pH de 11.58. La película que muestra menos intensidad en el pico hexagonal, es la película de la serie X, con pH de 10.93.

En la figura 3.14 y 3.15 se muestran los as gráficas de las series X, Y y Z por cada punto de muestra colocado en las películas inferiores y superiores, respectivamente.



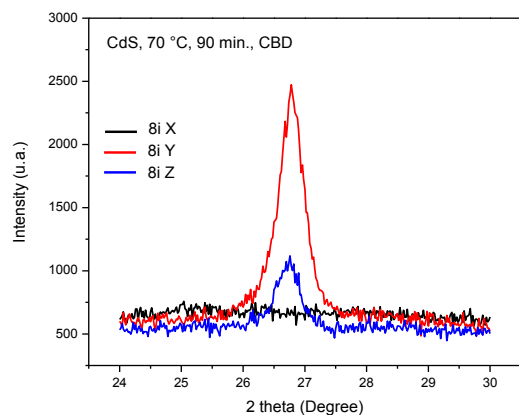
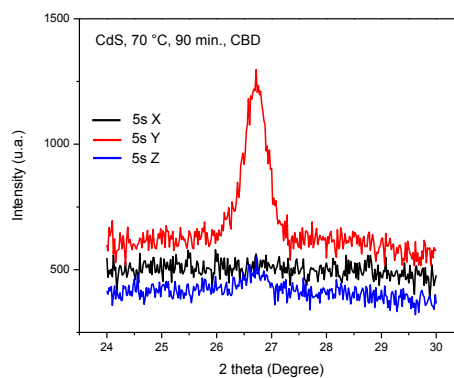
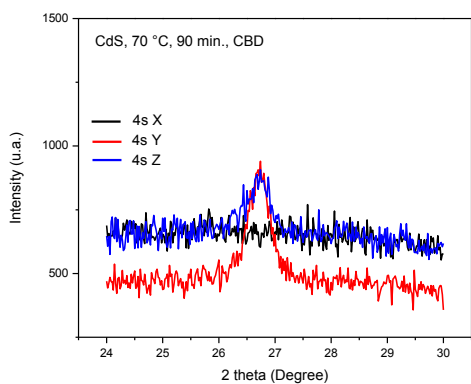
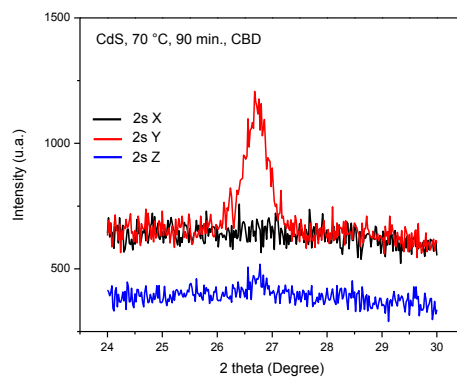
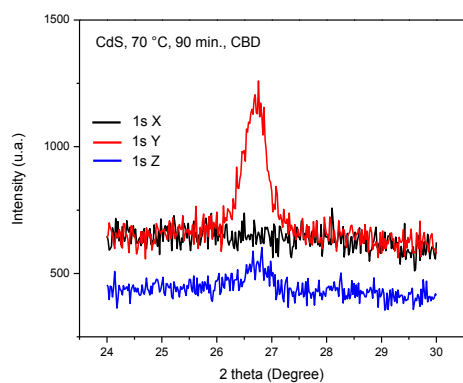


Figura 3.14. Gráficas de XRD de las películas inferiores de las series X, Y y Z por punto de muestra.



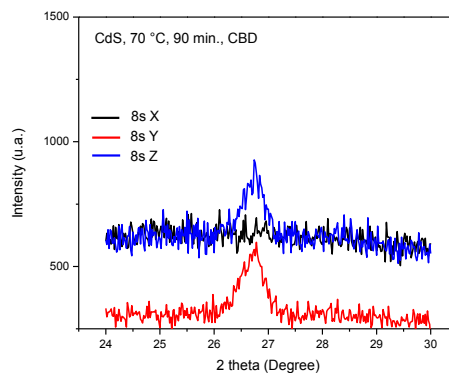
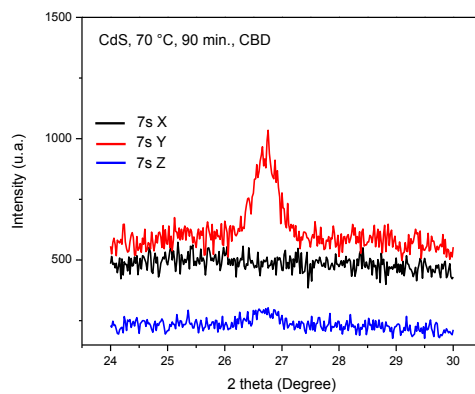
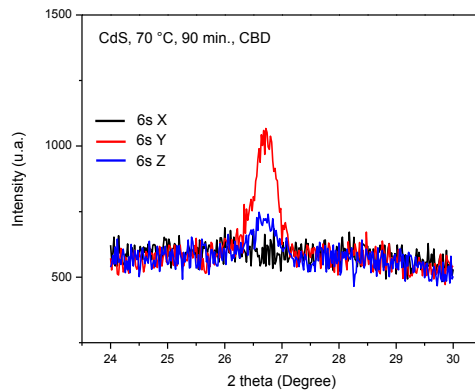


Figura 3.15 Gráficas XRD de las películas superiores de las series X, Y y Z por punto de muestra.

Los datos de XRD obtenido muestran una orientación hexagonal en la estructura cristalina de las películas delgadas de CdS. Estos resultados son comparables con los obtenidos en los trabajos que utilizan el citrato de sodio como agente acomplejante en sustitución del amoniaco, (Ortuño M. V., 2003).

De los resultados obtenidos de XRD, se observa que el pH de 11.58 es el que genera una mayor orientación hexagonal en su estructura cristalina, por encima de las películas con pH de 10.93 y 12.18, como se observa en (Kariper, 2011).

TAMAÑO DE GRANO

Con los resultados obtenidos de la difracción de rayos X se determina el tamaño de grano del CdS depositado, utilizando la fórmula Debye - Sherrer la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del mismo pico.

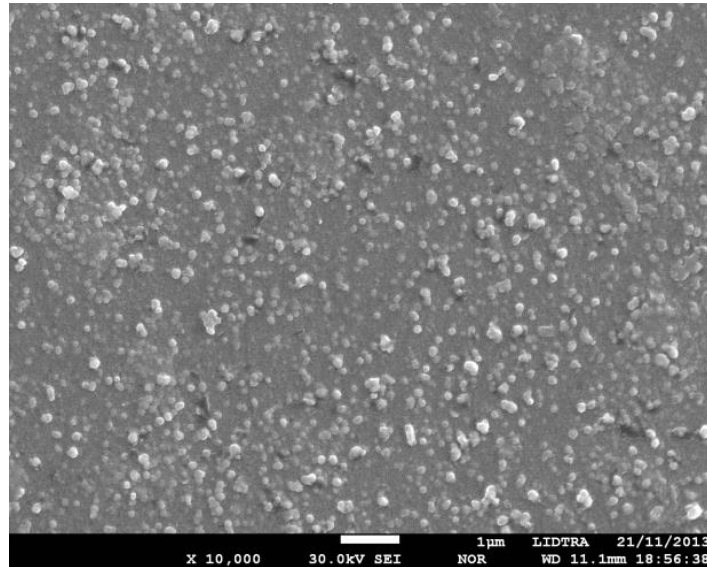
$$D = \frac{k * \lambda}{B * \cos\theta_B}$$

Se obtuvieron los siguientes resultados.

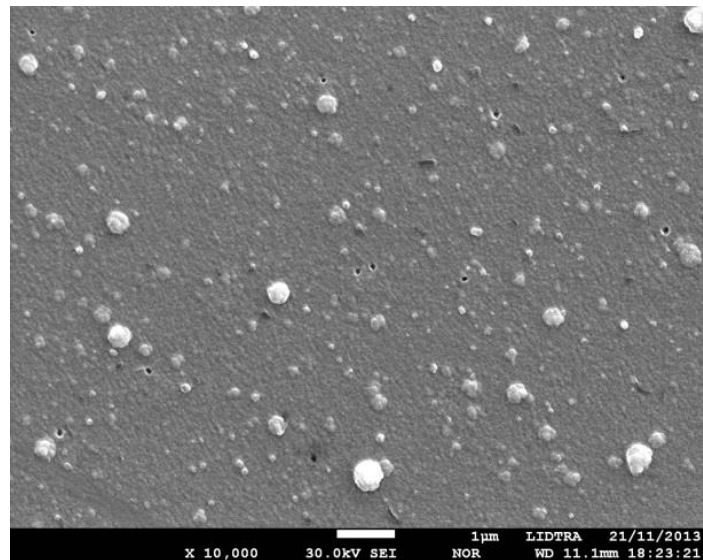
Muestra	pH	Tamaño de grano inferior	Tamaño de grano superior
X	10.93	---	---
Y	11.58	18.57 nm	17.76 nm
Z	12.18	16.67 nm	14.33 nm

3.6 Microscopía electrónica de barrido (sem)

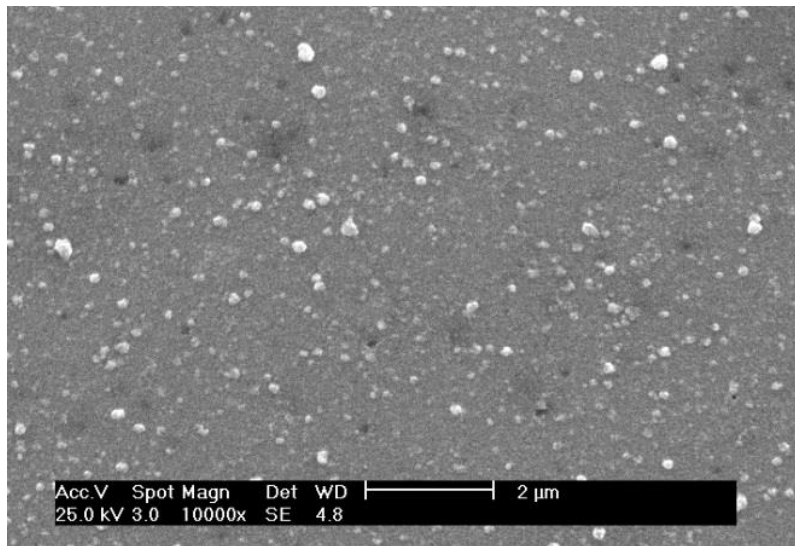
La morfología superficial de las películas depositadas fueron tomadas por la Microsonda Electrónica para Microanálisis (EPMA) JXA – 8530F. Se tomaron imágenes de SEM, de cada serie de película depositada, sobre el punto 3b, a los aumentos de 10000X, 20000X y 50000X. Las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 muestran las imágenes de SEM tomadas en la parte inferior a los aumentos 10000X, 20000X y 50000X respectivamente.



a

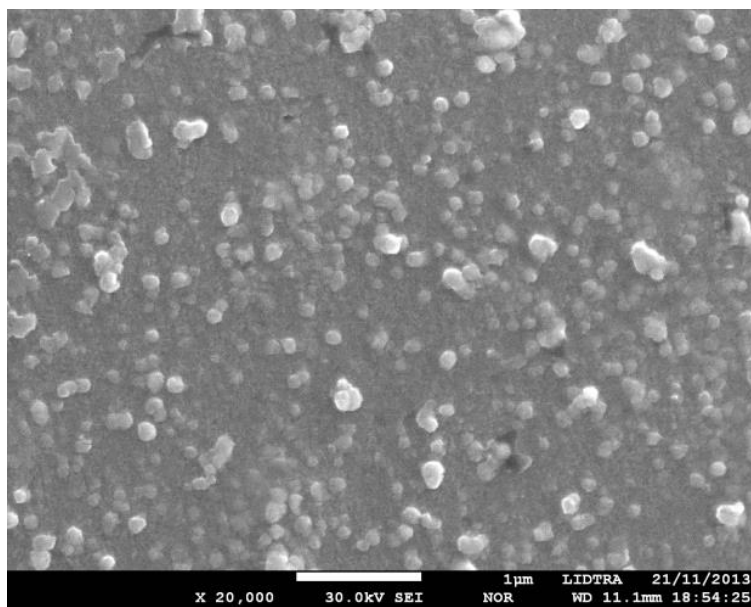


b

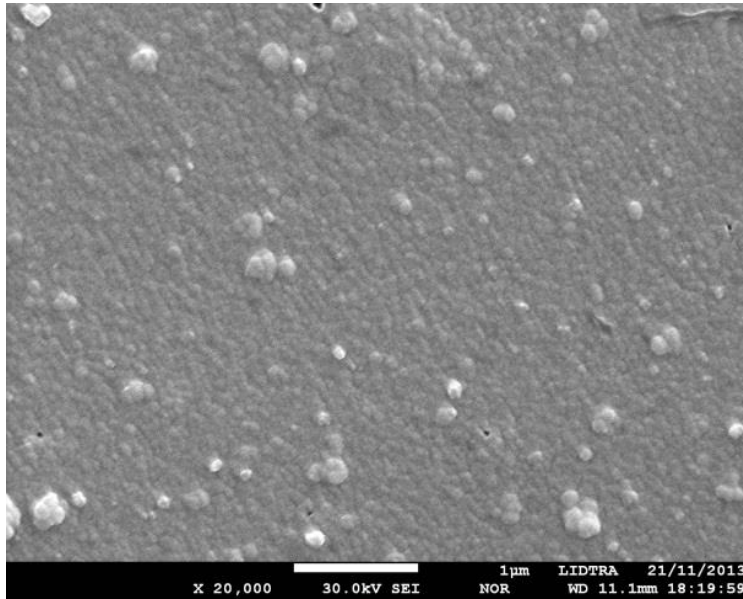


c

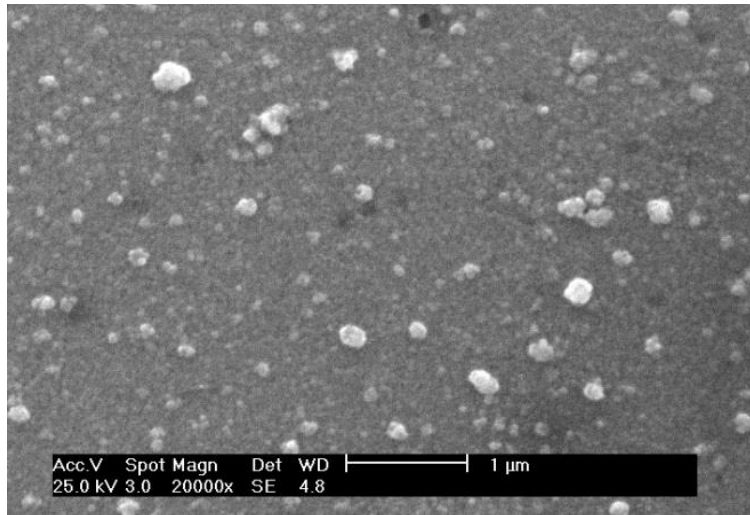
Figura 3.16. Imágenes de SEM con aumentos de 10000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).



a

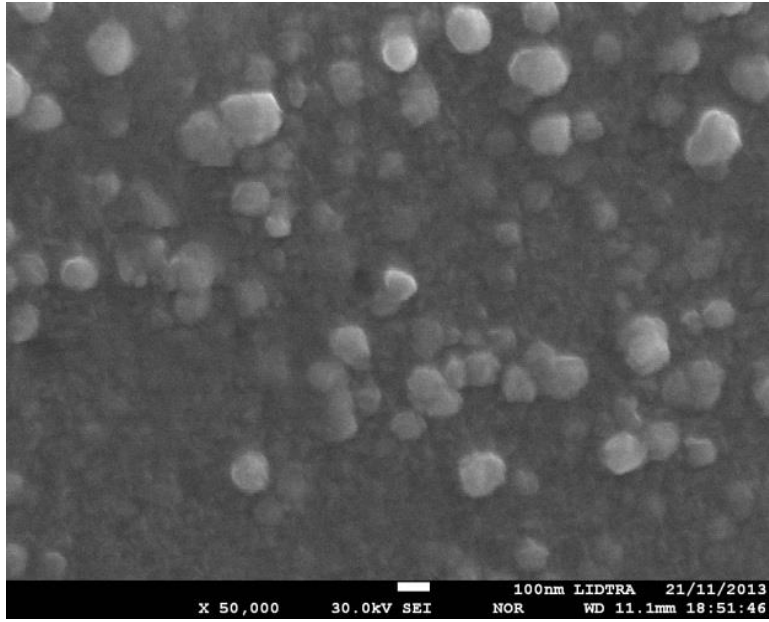


b

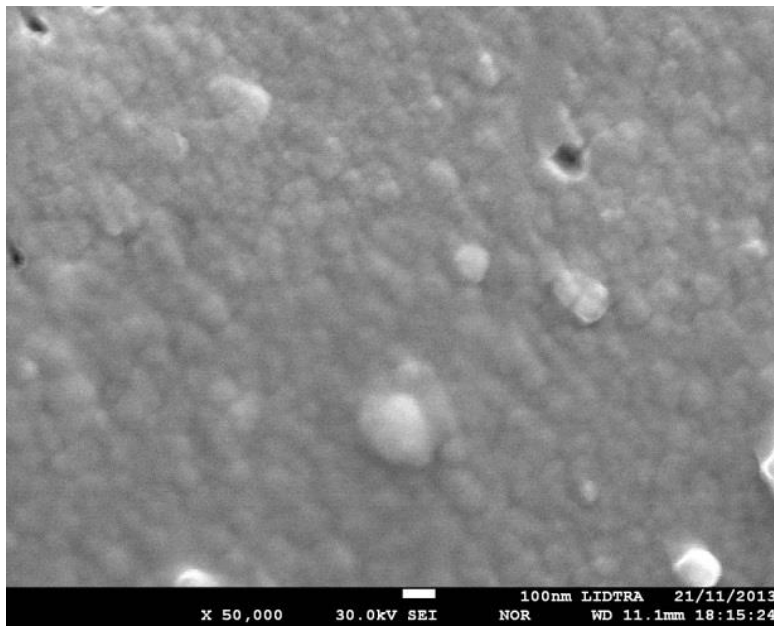


c

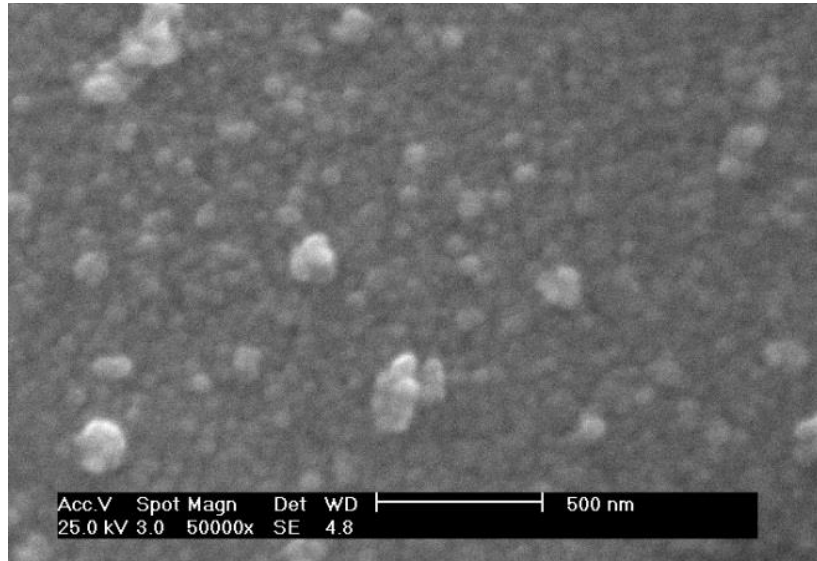
Figura 3.17. Imágenes de SEM con aumentos de 20000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).



a



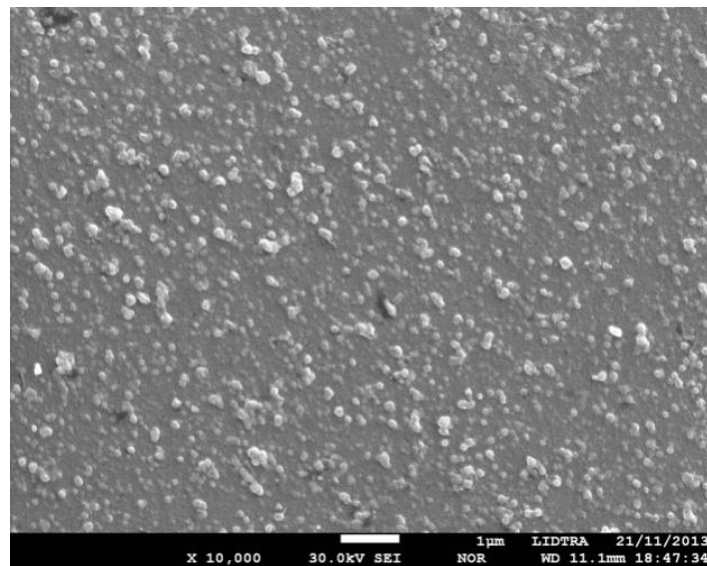
b



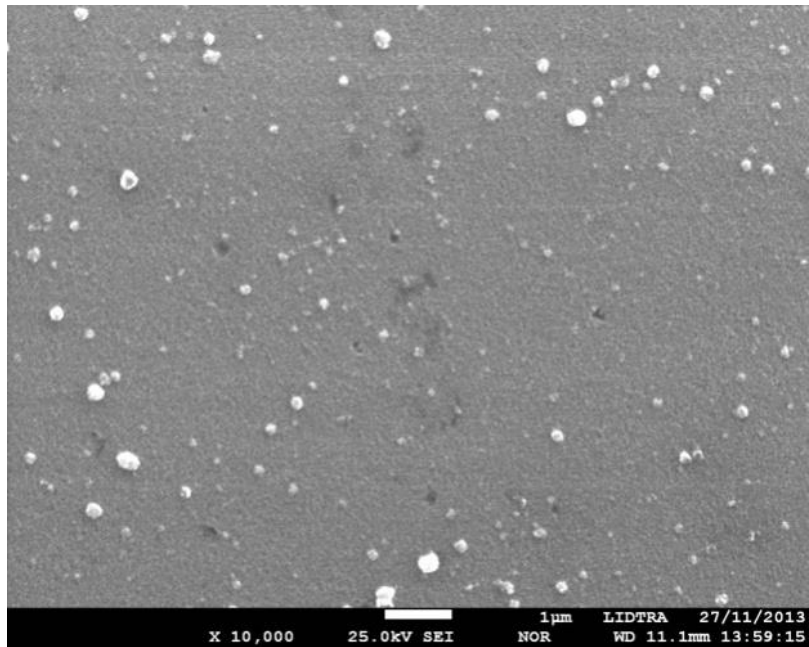
c

Figura 3.18. Imágenes de SEM con aumentos de 50000X de la película INFERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58), c) Z (pH 12.18).

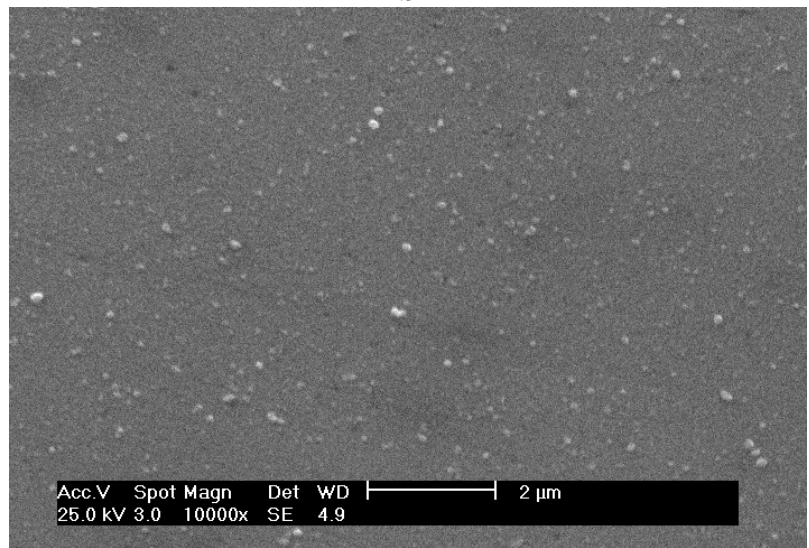
En las figuras 3.19, 3.20 y 3.21 se muestran las imágenes de SEM que se obtuvieron sobre las películas superiores con aumentos de 10000X, 20000X y 50000X.



a

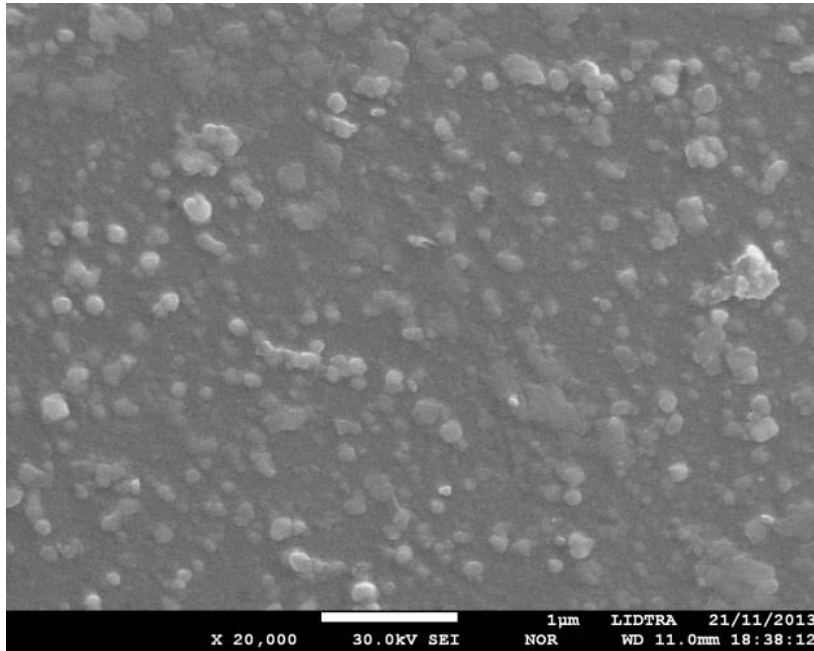


b

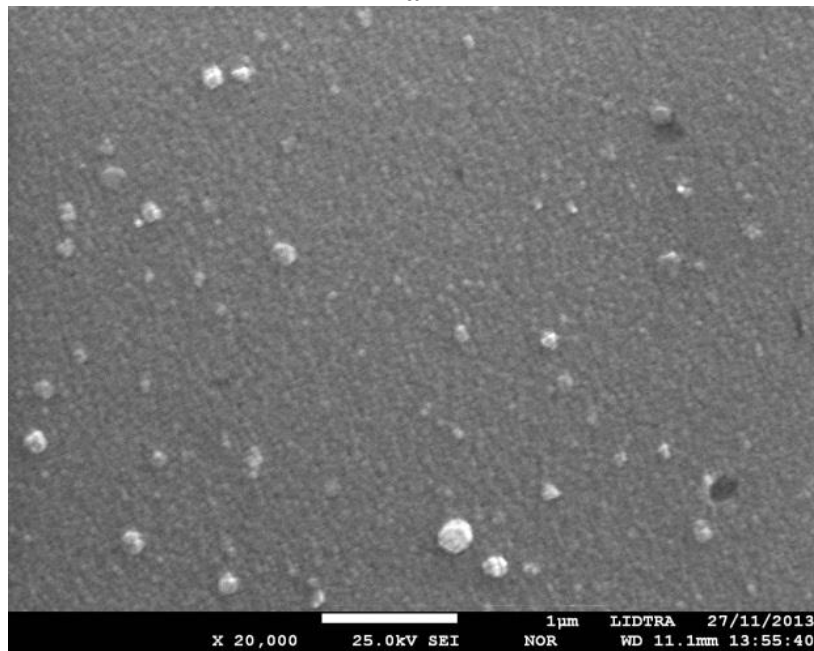


c

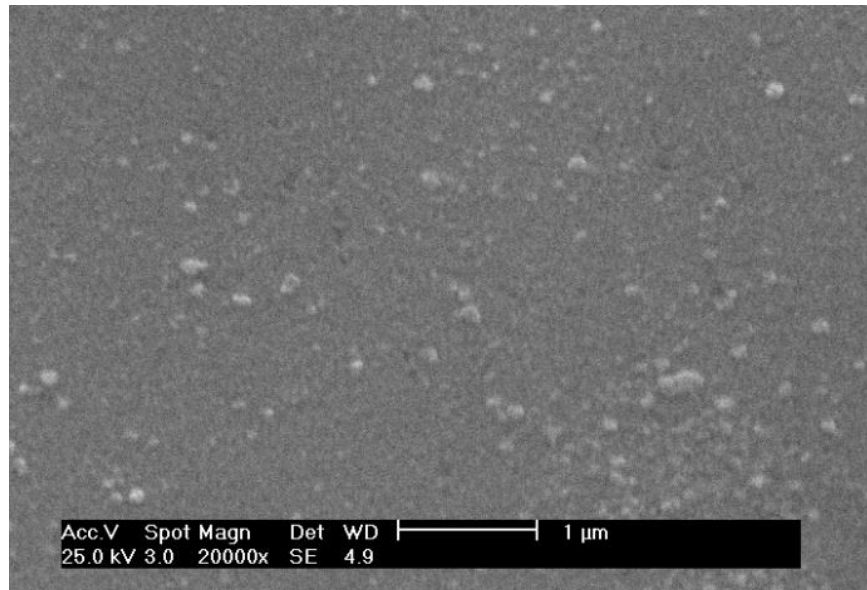
Figura 3.19. Imágenes de SEM con aumentos de 10000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18)



a

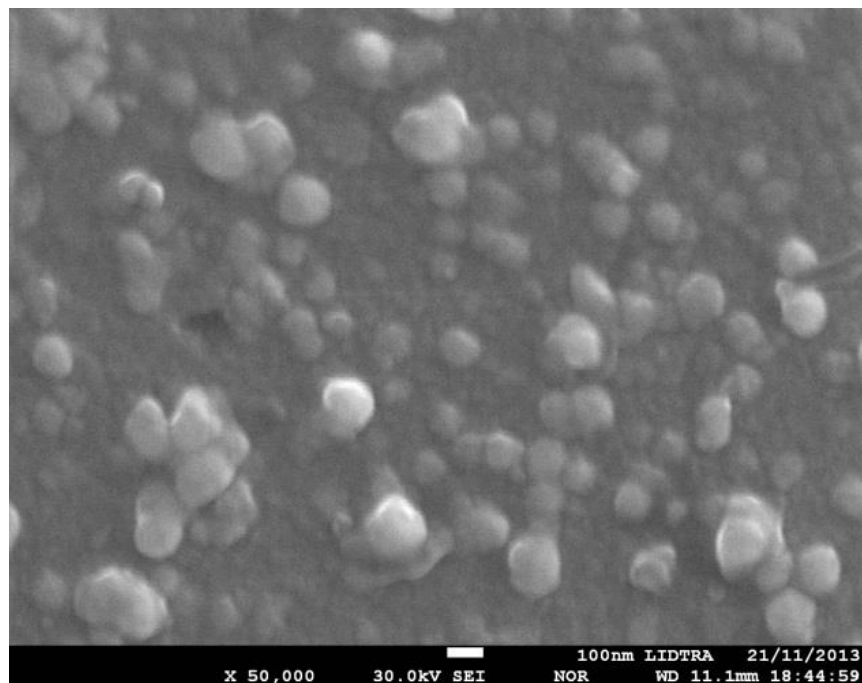


b

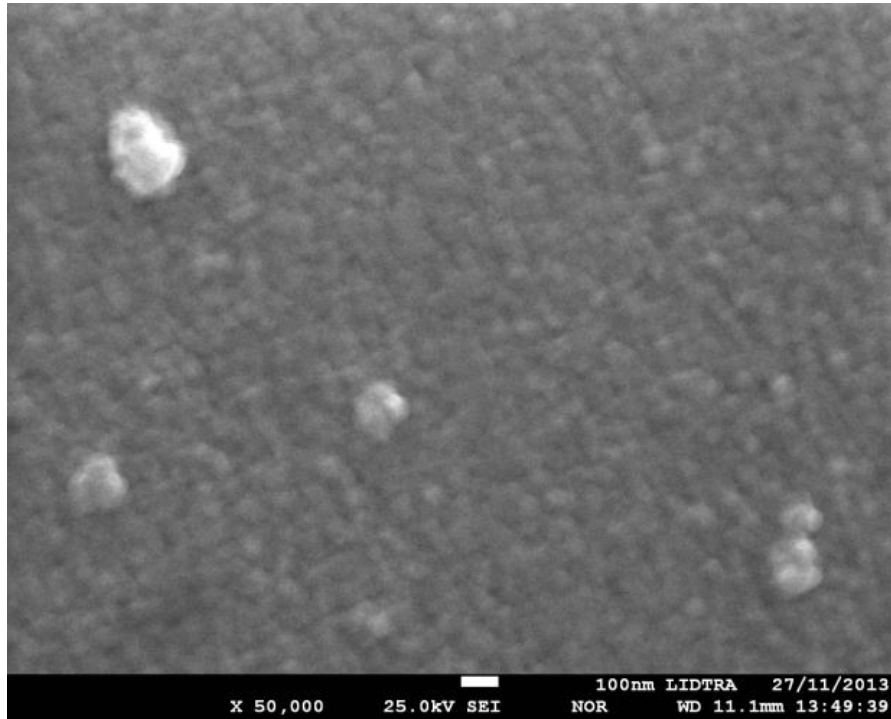


c

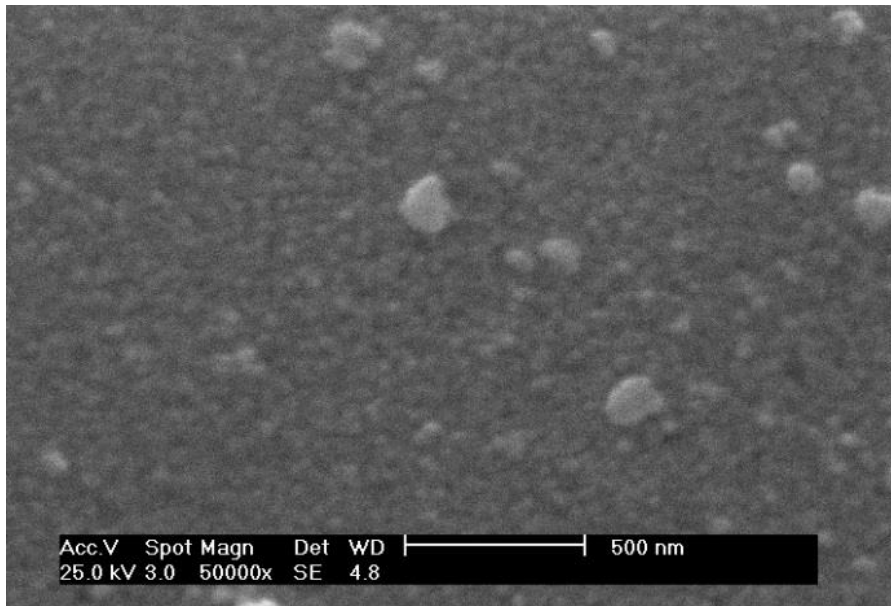
Figura 3.20. Imágenes de SEM con aumentos de 20000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18)



a



b



c

Figura 3.21. Imágenes de SEM con aumentos de 50000X de la película SUPERIOR 3b de la serie: a) X (pH 10.93), b) Y (pH 11.58) y c) Z (pH 12.18).

Capítulo 4.

4. Conclusiones

A pesar de la posición horizontal de los sustratos, sí es posible obtener depósito, en áreas grandes (6 plg x 4 plg), de película de CdS sobre la cara inferior del mismo por el método de depósito de CBD libre de amoníaco. En cada uno de los depósitos realizados se obtuvo película en ambas caras del sustrato, siendo el depósito de la serie Y (pH 11.58) que mostró la mejor adherencia de la película al sustrato y mejores condiciones para ser usado como capa ventana. El área depositada de CdS en la parte inferior, presenta buena adherencia para las series X y Y (pH 10.93 y 11.58, respectivamente). Sin embargo, las películas depositadas en la parte superior del sustrato, de cada una de las series, presentan desprendimiento de CdS.

Los resultados encontrados de espesores, transmitancia, reflectancia, energía de banda prohibida (E_g), XRD, y SEM, para cada una de las series depositadas, muestran mejores características para la serie Y. Por lo anterior el pH óptimo para lograr el depósito de CdS libre de amoníaco colocando los sustratos en posición horizontal, es el valor de 11.58.

Los trabajos realizados con CBD libre de amoníaco para CdS muestran espesores de 150-170 nm en un tiempo de 90 minutos de depósito. En el trabajo realizado los mayores espesores se presentan sobre la película delgada de CdS depositada en la parte inferior de los sustratos para la serie Y (pH 11.58), con un espesor promedio de 163 nm en un tiempo de 90 minutos. Por otro lado, los depósitos en la parte inferior y superior de la serie X y Z y los superiores de la serie Y no alcanzan los 100 nm de espesor.

Los resultados de los depósitos muestran valores de la banda de energía prohibida E_g comparables con los que se encuentran en la literatura para el CdS (2.5 eV) y otros trabajos realizados mediante la técnica de CBD libre de amoníaco (2.39 – 2.52 eV). Se obtuvieron valores de banda de energía prohibida entre 2.39 y 2.49 eV para las series X y Y en ambas caras. Sin embargo, para la serie Z (pH 12.18) el valor de E_g para el depósito de la parte superior es de 2.27 eV y para la parte inferior es de 2.31 eV, ambos por debajo de los resultados mostrados en otros trabajos.

Los resultados de XRD muestran una orientación hexagonal (0 0 2) en la película, siendo la película inferior de la serie Y la que muestra mayor orientación. Estos resultados son comparables con los encontrados en los trabajos realizados para el depósito de CdS con la técnica de CBD con amoníaco y libre de amoníaco.

Una vez que se ha determinado el nivel de pH óptimo, los futuros trabajos constan de realizar depositos sin variar el valor de pH y empezar a disminuir la altura a la que se encuentra el portaobjeto, para obtener los valores optimos de deposito a la menor altura, y así minimizar la cantidad de solución que se utiliza para el deposito.

Bibliografía.

- (2012). *Photovoltaics report*. Freiburg: FRAUNHOFER INSTITUTE FOR SOLAR ENERGY SYSTEMS ISE.
- Brown, T. L. (2004). *Química. La ciencia central (Novena edición)*. Mexico: Pearson. Prentice Hall.
- Calixto, M. A. (2011). Chemical Bath Deposited CdS for CdTe And Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells processing. En L. Kosyachenko, *Solar Cells. Thin-Film Technologies* (págs. 237 - 252). Rijeka: INTECH.
- D.M.Champin, S. F. (1954). Journal of Applied Physics. *Journal of Applied Physics* 25, 676.
- Das, S. &. (1993). Preparation and properties of CdS/CdTe thin film solar cell produced by periodic pulse electrodeposition technique. *Solar energy materials and solar cells*, 107-118.
- Hsu, W. R. (2012). N.type CdS layer prepared by shallow chemical bath deposition on a 370 x 470 mm² glass sbstrate. *thin solid films*.
- Lo, Y. C. (2011). Shallow bath chemical deposition of CdS thin film. *Thin Solid Films*, 217-223.
- Matsumoto, Y. (2010). Celdas solares de silicio: fundamento y tendencia. *Caos Conciencia*, 32-44.
- McCandless, B. M. (1995). Galvanic deposition of cadmium sulfide thin film. *Solar energy materials and solar cells*, 369-379.
- Morales, A. (2004). Diseño óptimo y realización de celdas solares de silicio para producción industrial. Estado del arte de la investigación en México. *Revista mexicana de física*, 431 - 442.
- Ochoa-Landín, R. S.-H.-G.-B. (2010). Chemically deposited CdS By an ammonia-free process for solar cells window layers. *Solar Energy*, 208-214.
- Oliva, A. S. (2000). Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de deposito. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*, 15-19.
- Ortuño, M. S. (2004). Optical band gab tuning and study of strain in CdS thin films. *Vacuun*, 181-184.
- Ortuño, M. V. (2003). Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method. *Thin solid films*, 34-39.

- Pagliaro, M. P. (2008). *Flexible solar cells*. Weinheim: WILEY-VCH.
- Palafox, A. R. (1998). Physical properties of CdS and CdS:In thin films obtained by chemical spray over different substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 31-41.
- Queisser, W. S. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cell. *Journal of Applied Physics* 32, 510.
- sandoval-Paz, M. S.-L.-G.-B. (2007). Optical properties and layer microstructure of CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process. *Thin solid films*, 3356-3362.
- Tufiño, M. C. (1999). Celdas solares de heterounión de CdS/CdTe. Parte 2. Celdas solares procesadas por las técnicas de erosión catódica magneto-planar y GREG. *Revista mexicana de física*, 61 - 66.
- Vigil, O. M. (2007). Characterization of CBD-CdS layers with different S/Cd ratio in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 6085-6088.