

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
(UNIDAD MONTERREY)**



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS SEMICONDUCTORAS PARA POTENCIALES
APLICACIONES EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS**

**TESIS COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS DE MATERIALES QUE PRESENTA:**

ING. LIDIA PEÑA CABRERA

DIRECTORES DE TESIS:

**DRA. ANA MARÍA ARIZMENDI MORQUECHO
DR. PAVEL VOROBIEV**

Dedicatoria

A mis padres Martha A. Cabrera Saldaña y Alberto Peña Flores por todo su apoyo además de Edgar Arellano quien estuvo conmigo a lo largo de esta aventura.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, que en todo momento me ha dado un apoyo incondicional. A todos mis amigos, compañeros de clase y personas que he conocido en estos años lejos de casa, quiero agradecer las enseñanzas que me han brindado. Por último, y no menos importante, a mis asesores y sinodales, quienes en todo momento me guiaron en mi formación académica.

También, quisiera agradecer a CONACYT por el apoyo económico brindado.

Mi agradecimiento a todos es igual, pues todos fueron parte importante en esta aventura que hoy llega a su fin, cada una de las personas que se cruzaron en mi camino me dejan buenos recuerdos de lo que fue mi estancia en CIMAV.

Índice

RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	4
CONCEPTUALIZACIÓN DEL PROYECTO	7
1.1 Planteamiento del problema.....	7
1.2 Justificación	8
1.3 Hipótesis	9
1.4 Objetivo General	10
1.5 Objetivos Particulares	10
MARCO TEÓRICO.....	12
2.1 La celda solar. Descripción y funcionamiento	12
2.2 La unión P-N.....	15
2.2.1 Unión P-N en polarización directa.....	16
2.3 Interfaces en celdas solares	18
2.3.1 Homouniones.....	18
2.3.2 Heterouniones	19
2.4 Circuito equivalente de la celda solar.....	21
2.5 Curvas I-V y parámetros de la celda solar	22
2.6 Eficiencia y pérdidas de la celda solar	23
2.7 Materiales Semiconductores de interés fotovoltaico.....	25
2.7.1 Sulfuro de Cadmio	26
2.7.2 Sulfuro de Plomo	27
DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	30
3.1 Películas delgadas.....	30
3.2 Técnicas de depósito de películas delgadas de CdS y PbS.....	31
3.2.1 Depósito por baño químico	32
3.3 Estudio del estado del arte.....	34
3.4 Proceso de fabricación de la celda solar.....	37
3.5 Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	41
3.5.1 Espectroscopia de Transmisión y de reflexión UV-VIS.....	42
3.5.2 Microscopia de fuerza atómica.....	44
3.5.3 Difracción de rayos X.....	45

3.5.4 Microscopia electrónica de barrido.....	47
3.5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X	49
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
4.1 Determinación de los componentes del sistema de depósito	51
4.2 Determinación de Materiales para síntesis de películas delgadas	52
4.3 Sustrato	52
4.4 Desarrollo de semiconductor tipo N	54
4.4.1 Primera serie de depósitos	55
4.4.2 Segunda serie de depósitos.....	58
4.4.3 Tercera serie de depósitos.....	60
4.5 Incorporación de plata a semiconductor tipo N	61
4.6 Desarrollo de semiconductor tipo P	62
4.6.1 Concentraciones y formulaciones	63
Formulación 1 (F1)	63
Formulación 2 (F2)	64
4.7 Desarrollo de contacto posterior	66
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
5.1 Caracterización de sustrato	67
5.1.1 Medición de espesores	67
5.1.2 Medición de resistividad.....	68
5.1.3 Caracterización morfológica.....	69
5.1.4 Caracterización óptica.....	70
5.1.5 Caracterización estructural	72
5.2 Resultados de caracterizaciones del semiconductor tipo N.....	73
5.2.1 Medición de espesores	73
5.2.2 Caracterización morfológica.....	76
5.2.3 Caracterización óptica.....	77
5.2.4 Caracterización estructural	79
5.2.5 Caracterización superficial	83
5.2.6 Análisis elemental	84
5.3 Caracterización de películas de CdS dopadas con plata	85
5.3.1 Caracterización morfológica	85
5.3.2 Caracterización óptica	87
5.3.3 Caracterización estructural	88

5.3.4 Análisis de composición química	89
5.4 Caracterización de Película de sulfuro de plomo	93
5.4.1 Medición de espesores a través de microscopía electrónica de barrido	93
5.4.2 Medición de rugosidad utilizando microscopía de fuerza atómica	95
5.4.3 Caracterización óptica.....	98
5.4.4 Caracterización estructural	101
5.4.5 Caracterización superficial	104
5.4.6 Análisis elemental de espectroscopia por dispersión de energía.....	106
5.5 Caracterización de contacto posterior	108
5.5.1 Caracterización estructural	108
5.5.2 Análisis elemental espectroscopía por dispersión de energía	109
5.6 Caracterización de la celda solar	110
5.6.1 Caracterización de Celda solar CdS/PbS.....	111
5.6.2 Estudio de efectos causados por dopaje.....	115
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO	124
BIBLIOGRAFÍA.....	128

Índice de Figuras

Fig. 2. 1 Estructura de una celda solar de heterounion	12
Fig. 2. 2 A: esquema del funcionamiento de una celda solar al incidir fotones en su superficie, B: movimiento de electrones en bandas de valencia y conducción	15
Fig. 2. 3 Esquema y diagrama de bandas de la Unión P-N	15
Fig. 2. 4 Unión P-N en polarización directa	17
Fig. 2. 5 Unión P-N en polarización inversa	18
Fig. 2. 6 Parámetros relevantes en semiconductores tipo P y N	19
Fig. 2. 7 Diagrama de bandas de una heterounión	20
Fig. 2. 8 Circuito equivalente A) ideal y B) real de una celda solar.....	21
Fig. 2. 9 Curva I-V característica para una celda solar.....	23
Fig. 2. 10 Causas de pérdidas en celdas solares.....	24
Fig. 3. 1 Sistema de depósito de baño químico.....	33
Fig. 3. 2 Material para depósito por baño químico	37
Fig. 3. 3 Proceso de depósito de CdS.....	39
Fig. 3. 4 Proceso de depósito de PbS.....	40
Fig. 3. 5 Espectro electromagnético.....	42
Fig. 3. 6 Reflexión, transmisión y absorción de la luz.....	43
Fig. 3. 7 Esquema de funcionamiento de AFM.....	45
Fig. 3. 8 Difracción de rayos X en un cristal	47
Fig. 3. 9 Diferencias entre microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico	48
Fig. 3. 10 Esquema de energías registradas en XPS.....	50
Fig. 4. 1 Componentes y equipo de laboratorio para depósito de películas delgadas.	51
Fig. 4. 2 Vidrio e ITO utilizados como sustratos	53
Fig. 4. 3 Baño químico de CdS	55
Fig. 4. 4 Películas de CdS depositadas a 60°C durante 15, 30, 45, 60 y 75 minutos	56
Fig. 4. 5 Películas de CdS depositadas a 60 °C durante 7, 9, 11, 13 y 15 minutos	57
Fig. 4. 6 Películas de CdS (F2) depositadas a 60°C durante 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.....	57
Fig. 4. 7 Películas de CdS después de tres baños consecutivos	60
Fig. 4. 8 Películas de CdS depositadas sobre vidrio recubierto con ITO con 1, 2 y 3 baños	61
Fig. 4. 9 Películas de CdS con NP de Ag y Nitrato de plata	62
Fig. 5. 1 Imágenes de AFM de películas de ITO A: antes de lavado B: después de lavado	70
Fig. 5. 2 Espectros de transmitancia de película delgada de ITO.....	71
Fig. 5. 3 Espectro de rayos X de película de ITO	72
Fig. 5. 4 Grafica de espesores Vs tiempo de depósito de películas de CdS.....	74
Fig. 5. 5 Espesor respecto al Tiempo de depósito de películas de CdS.....	75
Fig. 5. 6 Espesores de películas de CdS a partir de 60 minutos de inmersión con 1, 2 y 3 depósitos a 30 °C	75
Fig. 5. 7 Imágenes de AFM de películas de CdS A: sustrato vidrio B: sustrato vidrio recubierto con ITO	76
Fig. 5. 8 Imágenes topográficas 2D AFM de películas de CdS sobre ITO con 1, 2 y 3 baños.....	77

Fig. 5. 9 [A] Espectro de transmitancia de películas de CdS con 1, 2 y 3 baños. [B] Grafica típica para cálculo de E_g	77
Fig. 5. 10 Espectro de rayos X de película de CdS depositadas sobre vidrio	80
Fig. 5. 11 Espectros de rayos X obtenidos de películas de CdS realizadas mediante uno, dos y tres depósitos.....	81
Fig. 5. 12 Comparación de espectros de rayos X de películas depositadas sobre vidrio y sobre vidrio recubierto con ITO.....	82
Fig. 5. 13 Micrografías de SEM tomadas a películas de CdS depositadas sobre ITO A) 1 000X B) 50 000X C) 100 000X.....	83
Fig. 5. 14 Espectros e imágenes de EDS de películas de CdS	84
Fig. 5. 15 Imágenes de AFM, Valores de RMS e histogramas de películas dopadas con plata.....	86
Fig. 5. 16 Espectros de transmisión y aproximaciones lineales para cálculo de E_g en películas de CdS dopadas	87
Fig. 5. 17 Espectros de Rayos-X correspondientes a películas de CdS dopadas con plata	89
Fig. 5. 18 Perfil de concentración de película de CdS dopada a través de electrodeposición con NP de plata	90
Fig. 5. 19 Perfil de concentración de película de CdS dopada a través de intercambio iónico	91
Fig. 5. 20 Concentraciones atómicas de películas de CdS antes y después de ser dopadas.....	92
Fig. 5. 21 Imágenes de SEM de sección transversal de PbS para medición de espesor .	93
Fig. 5. 22 Imágenes de SEM de PbS depositado sobre CdS	94
Fig. 5. 23 Imágenes de AFM de películas delgadas de PbS utilizando formulaciones 1 y 2 con 1,2 y 3 depósitos.....	95
Fig. 5. 24 Imágenes de AFM de PbS depositado a diferente temperatura	97
Fig. 5. 25 Imágenes de AFM de PbS depositado sobre CdS	98
Fig. 5. 26 Espectros de transmitancia obtenidos de películas de PbS en función de la longitud de onda	99
Fig. 5. 27 Espectro de transmitancia de celda solar utilizando PbS con formulaciones F1 y F2	101
Fig. 5. 28 Patrón de Rayos X de películas de PbS F1 Y F2	102
Fig. 5. 29 Patrones de difracción de rayos x de películas de PbS F1 con diferentes tiempos de depósitos.....	103
Fig. 5. 30 Patrón de rayos X comparativo entre PbS F1 y F2.....	103
Fig. 5. 31 Micrografías de SEM tomadas a superficie de películas de PbS.....	105
Fig. 5. 32 Espectros e imágenes de EDS de películas delgadas de PbS sintetizadas mediante F1.....	106
Fig. 5. 33 Espectros e imágenes de EDS de películas delgadas de PbS sintetizadas mediante F1.....	107
Fig. 5. 34 Difracción de rayos-X de pasta y polvo de grafito utilizados como contacto en celda solar	109
Fig. 5. 35 Espectros e imágenes de EDS de pasta seca de grafito	109
Fig. 5. 36 Montaje para medición de curvas I-V	111
Fig. 5. 37 Curva I-V de celda solar ITO/CdS/PbS sin contacto.....	112
Fig. 5. 38 Curva I-V de celda con contacto de plata	112

Fig. 5. 39 Curva I-V de celda con Grafito en polvo como contacto	113
Fig. 5. 40 Curvas I-V de celdas solares con diversos contactos.....	114
Fig. 5. 41 Curvas I-V de celdas solares	116
Fig. 5. 42 Curvas I-V de celdas solares bajo condiciones de iluminación de 1000 y 1500 W/m ²	118
Fig. 5. 43 Curvas I-V de celdas solares con ajustes en oscuridad y luz	122

Índice de tablas

Tabla 3. 1 Algunas técnicas para la deposición de películas delgadas de CdS y PbS para aplicaciones en celdas solares.	31
Tabla 3. 2 Datos de sustrato proporcionados por fabricante	38
Tabla 4. 1 Precursores para depósito de CdS	52
Tabla 4. 2 Precursores para depósito de PbS.....	52
Tabla 4. 3 Formulaciones empleadas en la síntesis de CdS.....	54
Tabla 4. 4 Formulaciones empleadas para síntesis de PbS.....	63
Tabla 5. 1 Datos de espesor de película de ITO	68
Tabla 5. 2 Valor de resistividad obtenida de una película de ITO sin lavar.....	68
Tabla 5. 3 Valor de resistividad obtenida de una película de ITO lavada	69
Tabla 5. 4 Valores de resistencia de hoja de películas de ITO.....	69
Tabla 5. 5 Valores de transmitancia nominal de películas de ITO.....	72
Tabla 5. 6 Espesores de películas de CdS en 5, 6, 7,.....	74
Tabla 5. 7 Valores de energía de banda prohibida de películas de CdS	78
Tabla 5. 8 Espesor de película de CdS calculado utilizando espectro de transmisión.....	79
Tabla 5. 9 Valores de ancho de banda prohibida de películas de CdS dopadas.....	88
Tabla 5. 10 Concentraciones atómicas de Cd, S y Ag en películas de CdS.....	92
Tabla 5. 11 Valores de RMS de películas de PbS obtenidas de dos diferentes formulaciones	96
Tabla 5. 12 Valores de ancho de banda prohibida de películas de PbS de 1 a 3 depósitos	99
Tabla 5. 13 Parámetros estructurales de las películas de PbS	104
Tabla 5. 14 Porcentajes de material encontrado en pasta de grafito.....	110
Tabla 5. 15 Principales parámetros de celdas solares con diversos contactos	115
Tabla 5. 16 Parámetros principales de la celda solar.....	117
Tabla 5. 17 Parámetros principales de celdas solares obtenidos a través de dos condiciones de iluminación	119
Tabla 5. 18 Valores de Resistencia en serie de la celda solar	120
Tabla 5. 19 Resumen de parámetros obtenidos de los ajustes realizados a las celdas solares.....	123

RESUMEN

La heterounión de n-CdS/p-PbS para celdas solares de película delgada fue preparada vía un proceso de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) variando factores como temperatura, tiempo de depósito y valor de pH de las soluciones. El sustrato utilizado fue vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés). Este material funge como contacto transparente en la celda solar debido a que es muy buen conductor. El material utilizado como ventana fue sulfuro de cadmio (CdS) con un espesor de aproximadamente 300 nm, espesor que se logró a través de varios baños consecutivos con una temperatura de depósito de 30°C. En la estructura cristalina del material prevaleció la fase hexagonal, mientras que la morfología de la película presenta un valor cuadrático medio (RMS por sus siglas en inglés) de rugosidad de 4.6 nm. Así mismo, la transmitancia del material es superior al 70% nominal en una longitud de onda de 500 nm. El ancho de banda prohibida es de 2.4 eV. Una vez optimizado el proceso de depósito, se incorporó plata a la capa ventana mediante dos métodos. Primero, se incorporaron nanopartículas de plata (NP Ag) vía electrodeposición y segundo, las películas fueron dopadas con iones de plata mediante un proceso químico utilizando una solución molar de nitrato de plata (AgNO_3), tratando de modificar las características ópticas, estructurales y eléctricas de la película delgada, con el fin de mejorar el rendimiento de la celda solar. La estructura de las películas no se vio afectada por el dopaje ya que la concentración utilizada fue pequeña (0.002 M). El valor de RMS aumentó en ambos casos de 4.6 nm a 13.2 y 12.9 para el método químico y electrodeposición respectivamente. La transmitancia de las películas no se vio fuertemente afectada en ningún caso, mientras que el valor del ancho de banda prohibida disminuyó ligeramente en el caso de las muestras dopadas con AgNO_3 a un valor de 2.33 eV.

La capa absorbidora de sulfuro de plomo (PbS) fue crecida sobre ITO/CdS para fabricar una unión P-N. Se observó que al variar la temperatura del baño es posible modificar la morfología de la película. El espesor de la capa absorbidora fue de aproximadamente 1 μm , el cual se obtuvo a través de más de un baño con una

temperatura de 50 °C. La fase cristalina del material es cúbica, con un valor de RMS de 72.3 nm. La celda solar que mostro mejor desempeño, fue la dopada mediante el proceso químico, aumentando el valor de la corriente de circuito cerrado y por ende la eficiencia de la celda solar.

ABSTRACT

The n-CdS/p-PbS heterojunction for solar cells was prepared via chemical bath deposition (CBD) process, varying factors like temperature, deposition time and pH of the solutions. The used substrate was a glass covered with Indium Tin Oxide (ITO). Being good conductor, this material will function as the front contact of the cell. A cadmium sulfide (CdS) was used as the window layer with the thickness of about 300nm achieved by several consecutive depositions at 30°C temperature. The crystal structure remained of hexagonal phase while film's morphology presented a root mean square (RMS) value of 4.6 nm for rugosity. Also, material's transmittance is above 70% of the nominal level for the wavelength of 500 nm and the band gap of 2.4 eV. Once the deposition method was optimized, silver was incorporated to the window layer by two methods. First, nanoparticles of silver (NP Ag) were incorporated via Electrophoretic Deposition (EDP) method and second, the films were doped with Ag ions by a chemical process using a molar solution of silver nitrate (AgNO₃), trying to modify the optical, structural and electrical characteristics of the thin film in order to improve the overall solar cell performance. The film's structure wasn't modified by the doping because of the small concentration used (0.002M). The RMS value of 4.6 nm incremented in both cases: to 13.2 nm for chemical method and to 12.9 nm for EDP. Neither of methods seemed to affect transmittance, while the band gap value slightly decremented (to 2.33 eV) in the samples doped with AgNO₃. The lead sulfide (PbS) absorber layer was grown on ITO/CdS to fabricate a p-n junction. It was observed that by varying the temperature of the bath it is possible to modify the morphology of the film. The absorber layer's thickness of 1 μm was obtained during the deposition at 50°C. The solar cell that showed a better

performance was the one doped with ions and not the one doped with NP Ag showing an increment of short circuit current and, thus, of its efficiency.

INTRODUCCIÓN

Actualmente han surgido una gran cantidad de investigaciones enfocadas al desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, lo que ha sido posible gracias a todas aquellas áreas relacionadas con la búsqueda y caracterización de nuevos materiales, las cuales están introduciendo gran actividad científica. La investigación de los materiales necesarios para la elaboración de nuevos y mejores dispositivos es crucial hoy en día, ya que se buscan mejoras en todos los aspectos, además de nuevas aplicaciones que ofrezcan buena eficiencia a bajo costo.

Una de las aplicaciones que se han desarrollado es el uso de materiales semiconductores para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (celdas solares), las cuales ayudan a aprovechar la energía que nos brinda de manera gratuita el sol. El aprovechamiento de esta energía, puede algún día llegar a ser la solución a los problemas energéticos que hoy en día enfrenta la humanidad. La importancia del desarrollo de estas soluciones radica en la generación de energía eléctrica en forma limpia, es decir, no involucrando la quema de combustibles ya que esto involucra daños al medio ambiente. Además esta tecnología debe ser fácil de implementar y de bajo costo, lo que permitirá su integración de forma efectiva.

Por el momento, las celdas solares más habituales son manufacturadas a partir de Silicio y Germanio de alta pureza química, lo que incrementa en gran medida los costos de fabricación de ese tipo de dispositivos. Sin embargo, recientemente se han encontrado de manera experimental materiales semiconductores formados de compuestos de no muy alta pureza que han presentado eficiencias comparables con su bajo costo de fabricación.

Dentro de este proyecto, se busca desarrollar materiales con propiedades tales que sean utilizados en celdas solares, por lo que para el depósito de las películas semiconductoras se utilizó la técnica de baño químico, también conocida como CBD. Se eligió esta técnica debido a que no requiere equipo muy costoso y la realización de los procesos involucrados es muy sencilla, necesitando solamente la infraestructura de un laboratorio de química básica. Este método es, fácil de

desarrollar ya que aprovecha las cualidades de las reacciones de precipitación, que son controladas mediante el uso de agentes químicos estabilizadores de pH y catálisis lenta que gobiernan los mecanismos de formación de las películas.

La reacción es asistida por calentamiento de la solución en baño controlado químicamente, donde la temperatura dependerá del material a sintetizar y será constante a lo largo de todo el proceso así como la presión dado que se trabaja a presión atmosférica.

Como la capa del material es muy delgada, del orden de nanómetros, es posible aprovechar gran parte de la solución para cubrir enormes extensiones de sustrato, pudiendo así formar películas semiconductoras sobre grandes superficies, lo que resulta atractivo a nivel tecnológico en la elaboración de celdas fotovoltaicas de mayor tamaño.

Los materiales que se busca sintetizar son sulfuro de Cadmio y sulfuro de Plomo, mismos que pueden ser desarrollados mediante el método de depósito CDB. Cada una de las películas fue caracterizada mediante distintas técnicas para conocer las propiedades individuales de los materiales sintetizados.

El sulfuro de cadmio ha sido elegido para diversas investigaciones debido a que es un excelente candidato para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Su energía de ancho de banda prohibida es de 2.42 eV, que lo hace un excelente candidato para aplicación en celdas solares [1]. Sin embargo sus características no siempre serán las ideales para todas las aplicaciones y es por eso que se han buscado diferentes formas de cambiar y mejorar algunas características del CdS.

Debido a la toxicidad de compuestos que contienen amoníaco y cadmio, se ha buscado utilizar una formulación que sea un poco más amigable con el ambiente, es por ello que para llevar a cabo este estudio, se evaluó el uso de una formulación libre de amoníaco como la reportada por Hernández-Borja [2] además de buscar utilizar la menor concentración de la fuente de iones de cadmio, los cuales, al unirse al azufre disminuyen su toxicidad. Otro factor importante dentro de la investigación

fue cambiar las características ópticas, eléctricas y estructurales del CdS mediante el uso del dopaje y para lograrlo se doparon las películas con plata (Ag) mediante un proceso químico y eléctrico, para posteriormente evaluar estos cambios en un dispositivo fotovoltaico. El método de dopaje por intercambio iónico ha sido reportado anteriormente [3-5], sin embargo, el dopaje con nanopartículas fue propuesto por el equipo de trabajo para comparar los efectos de ambos métodos en una celda solar. Las películas de CdS dopadas fueron utilizadas en una celda solar para estudiar las propiedades eléctricas de los materiales unidos formando una heterounión P-N. Los resultados fueron positivos, pues se aumenta el valor de la corriente de circuito cerrado en ambos casos, no obstante, el mayor aumento en corriente se dio mediante el método de intercambio iónico.

En general, la tesis se estructura en 5 capítulos. En el primer capítulo, se busca conceptualizar el proyecto, es aquí donde se plantea un problema, del cual partimos para proponer una solución a través de un objetivo general que se desglosa en objetivos particulares que a su vez llevarán a la comprobación de una hipótesis planteada. El capítulo 2 aborda los conceptos elementales sobre una celda solar así como los materiales de interés para este trabajo. En el tercer capítulo, se establece el desarrollo experimental, el cual se divide en elaboración de películas delgadas de CdS y PbS, y en una breve introducción de los procesos de caracterización de los materiales, como son: difracción de rayos-X, Análisis de superficie utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica AFM (Atomic Forces Microscopy), espectroscopia UV/Visible, entre otras cosas. El capítulo cuatro indica todo lo referente al desarrollo experimental, donde se describen todos los pasos llevados a cabo para la obtención de las muestras. En el quinto capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental propuesto, presentando las gráficas de comportamiento y la discusión sobre dichos resultados. Por último, se dan las conclusiones sobre los experimentos realizados y las perspectivas que se sugieren para trabajos futuros.

CONCEPTUALIZACIÓN DEL PROYECTO

1.1 Planteamiento del problema

Hoy en día el mundo afronta problemas energéticos debido al agotamiento de las reservas mundiales de petróleo, el cual es ampliamente utilizado, ya que a través de él se generan diversos tipos de energías. Hasta el momento las energías no renovables han sido las más explotadas por el hombre, dejando de lado el uso y aprovechamiento de las energías renovables que nos brinda la naturaleza.

Frente a esta crisis ha surgido la necesidad de aprovechar de mejor forma los recursos energéticos disponibles, y para ello se han diseñado dispositivos eléctricos y electrónicos con los que se puede aprovechar de manera más eficiente la energía. Así mismo se han planteado nuevas alternativas para el aprovechamiento de las energías limpias, esto a través del estudio y desarrollo de dispositivos que ayuden a la transformación de estas energías para su uso en labores cotidianas del ser humano. Dentro de este tipo de energías se encuentran por ejemplo: la energía solar, eólica, mareomotriz, geotérmica, etc.

El uso eficiente de la energía es algo que es primordial en los últimos años, dado que se han hecho más evidentes los problemas que día a día enfrenta el planeta debido al uso excesivo de los recursos no renovables con los que contamos hasta el momento. Con el fin de disminuir el daño que se ha hecho al planeta, el ser humano ha buscado la manera de aplicar diversas áreas de conocimiento para plasmarlas en dispositivos eficientes que hagan posible el uso de las energías renovables que anteriormente eran poco utilizadas.

La energía solar se perfila actualmente como una posible solución definitiva al problema de electrificación. Dadas sus características, esta energía puede ser aprovechada mediante el uso de celdas solares, las cuales convierten la energía

solar en energía eléctrica, brindando gran cantidad de ventajas debido a su simplicidad de uso, una de estas ventajas es que no poseen partes móviles que requieran ser reemplazadas o ensambladas de manera frecuente.

El uso de estos dispositivos, presenta una clara ventaja sobre otras alternativas para proveer una solución a problemas de electrificación dado que anteriormente, las celdas solares eran utilizadas principalmente en determinados sectores debido a su alto costo, por ejemplo en el campo o lugares de difícil acceso para las instalaciones de energía eléctrica convencional. Sin embargo hoy en día los costos han disminuido considerablemente, lo que hace que las celdas solares sean mayormente aceptadas.

Cada vez es más común observar celdas solares en conjunto con dispositivos que son utilizados en la vida diaria, desde cosas muy sencillas hasta muy elaboradas tales como, relojes, calculadoras, alumbrado público, automóviles, entre otras aplicaciones. A pesar de esto, existen todavía áreas de oportunidad para mejorar tanto los materiales como los procesos empleados en la elaboración de una celda solar reduciendo costos y aumentando eficiencias siendo esto un motivo para ampliar los campos en que están siendo utilizadas.

1.2 Justificación

Las celdas solares han sido objeto de diversas investigaciones, sin embargo, debido a que nuestro país no cuenta con un mercado grande, ni dinámico de estos dispositivos, los precios a los cuales se comercializan los sistemas fotovoltaicos son distintos a los de otros países. En la etapa actual, el problema más importante es el costo de producción, el cual incluye el costo de los materiales y de las tecnologías involucradas, así como el consumo de energía en los procesos tecnológicos y las bajas eficiencias logradas en celdas solares una vez que estas son escaladas para su producción a nivel comercial.

Es bien sabido que el desarrollo de una celda solar a nivel laboratorio es algunas veces muy costoso, siendo además poco factible la idea de llegar a escalar este tipo

de celdas debido al equipo tan sofisticado que se necesita para elaborarlas. Aunado a esto, debido a las bajas eficiencias que algunas celdas alcanzan no es nada redituable económicamente para la industria el hecho de llegar a comercializarlas. Por otro lado, se sabe también que se han dado grandes pasos hacia el desarrollo de nuevos y mejores materiales que pueden ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas, así como en los métodos para la obtención de celdas solares con mejores eficiencias y bajos costos de producción.

Mientras más se abaraten los costos del sistema, más usos se van a encontrar a esta posibilidad energética.

Debido a todos estos aspectos, es posible visualizar a las celdas solares como una gran área de oportunidad en la que existen aspectos que se pueden explotar para así obtener mejoras en estos dispositivos. Es de gran importancia el continuar desarrollando conocimiento para la implementación de más y mejores celdas pues de esta manera se estará atacando no solo un problema sino todo aquel aspecto negativo ligado directa o indirectamente al uso desmedido de los recursos.

El proyecto propuesto en esta investigación busca no solo desarrollar y estudiar materiales que puedan ser empleados en dispositivos fotovoltaicos, sino también aplicar un método experimental mediante el cual se obtengan buenos materiales, a bajo costo y de manera sencilla, pensando que dicho método en un futuro pueda ser escalable. Así mismo, se busca realizar mejoras a los materiales, las cuales se vean reflejadas al implementar un dispositivo fotovoltaico.

1.3 Hipótesis

Se sintetizarán películas delgadas semiconductoras mediante el proceso económico de baño químico a baja temperatura, sin afectar la cristalinidad y pureza del material aun después de una secuencia de baños, con el fin de obtener películas de suficiente espesor para el funcionamiento como capa ventana y absorbidora de una celda solar.

Utilizando técnicas de intercambio iónico y/o electrodeposición se podrá incorporar plata a la película semiconductor de CdS utilizada como capa ventana en una celda solar. La incorporación del metal en forma de iones o nanopartículas a la película de CdS modificará las propiedades ópticas y eléctricas de la capa ventana y consecuentemente de la celda solar.

La variación de la temperatura de depósito así como la experimentación con distintos agentes complejantes modificará la morfología de la película de PbS sintetizada que desempeña la función de capa absorbadora de una celda solar.

1.4 Objetivo General

Desarrollar y caracterizar películas delgadas semiconductoras CdS y PbS por técnicas de baja temperatura así como estudiar los efectos de incorporación de plata en la película CdS con la finalidad del uso potencial de estos materiales en un convertidor fotovoltaico económico.

1.5 Objetivos Particulares

- Especificar la metodología para el desarrollo de celdas solares de CdS y PbS basada en un proceso estable previamente reportado.
- Incorporar plata a las películas de CdS sintetizadas.
- Obtener las características físicas y químicas de los materiales sintetizados en forma de películas utilizando las Técnicas:
 - (i) Composición Química: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)
 - (ii) Propiedades Ópticas: Espectroscopia UV-vis.
 - (iii) Estructura: Difracción de Rayos X (XRD).
 - (iv) Morfología: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).
- Desarrollar y optimizar una segunda capa de contacto en el sistema de películas delgadas una vez que estas fueron sintetizadas.

- Llevar a cabo un estudio óptico y de eficiencia de la celda solar de heterounión.

Capítulo 2

MARCO TEÓRICO

2.1 La celda solar. Descripción y funcionamiento

Una celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz en energía eléctrica en forma directa, es decir, sin ningún proceso intermedio, siendo el efecto fotovoltaico la base del proceso para que esta conversión suceda, el cual fue observado por primera vez en el año de 1839 por un físico francés de nombre Edmund Becquerel. Dicho descubrimiento se llevó a cabo mientras Becquerel realizaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica.

El efecto fotovoltaico, se produce en materiales conocidos como semiconductores, los cuales son materiales cuya conductividad puede ser modificada, además generan una corriente eléctrica, es decir, generan la circulación de cargas positivas (huecos) o negativas (electrones) a través de un circuito eléctrico.

La figura 2.1 muestra la estructura de una celda solar, la cual consta de dos materiales, uno tipo N y otro tipo P, que al estar unidos forman una heterounión.

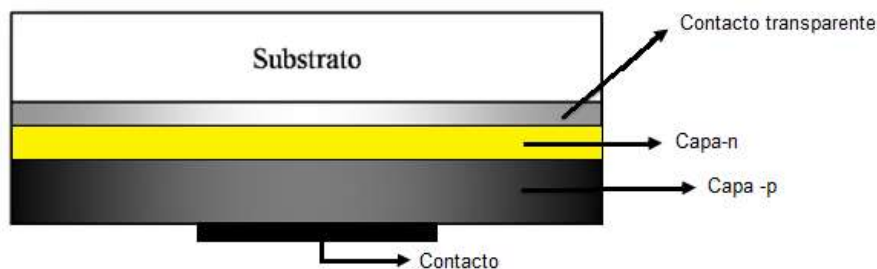


Fig. 2. 1 Estructura de una celda solar de heterounion

El contacto superior transparente es generalmente un óxido metálico, el cual además actúa como sustrato empleado para el depósito de las películas que forman la celda.

Las características requeridas para que este óxido sea un buen contacto son [6]:

- 1.- Alta transparencia, superior al 85% en un intervalo de longitudes de onda de luz visible.
- 2.- Baja resistividad, se debe encontrar en el orden de $2 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ o una resistencia de hoja menor a $10 \Omega/\text{sq}$.
- 3.- Buena adherencia al sustrato, y buena estabilidad a la máxima temperatura a la que las películas de la celda son preparadas. Lo que significará que no exista difusión del contacto a las películas depositadas subsecuentemente.

Algunos ejemplos de estos óxidos son, el óxido de Estaño (SnO_2), el Óxido de estaño dopado con flúor y el óxido de estaño dopado con Indio, conocidos como FTO e ITO, respectivamente [7-12]. De acuerdo a la literatura, el contacto inferior es donde existen más variaciones, es decir que se han reportado una gran variedad de conductores siendo los más comunes de oro y cobre.

El material seleccionado como capa ventana debe tener un valor alto de ancho de banda de energía prohibida (E_g) con un mínimo de absorción y una máxima de transmitancia en el espectro solar. La E_g ideal de un material a ser usado como capa ventana debe ser mayor de 2.5 eV tal que este pueda transmitir una máxima cantidad de luz absorbente. Debe de ser un material con una conductividad tipo n y tener buena afinidad con la capa absorbente. Para minimizar la absorción de la luz y disminuir la resistencia eléctrica, la capa ventana debe hacerse tan delgada como sea posible. Además se debe buscar el ancho de banda de energía prohibida adecuado así como el acoplamiento de sus parámetros de red con la capa absorbente buscando la disminución del número de defectos interfaciales en la unión p-n.

Los materiales utilizados como capa absorbidora deben tener una banda prohibida directa para que la luz pueda ser absorbida eficientemente. Su espesor dependerá del coeficiente de absorción del material. El valor de E_g , de los materiales absorbentes determina el voltaje de salida de la celda. Altos valores de E_g resultan en altos voltajes de salida, pero con bajas corrientes. Los materiales usados como capa absorbente deben tener altos tiempos de vida de cargas minoritarias para que puedan ser colectadas antes de que se recombinen. Películas entre 1 y 2 micras de espesor son suficientes para una buena conversión de la luz solar en electricidad.

Ahora bien, el funcionamiento de una celda solar consiste en 4 pasos:

- Absorción de fotones
- Generación de portadores de carga
- Separación de portadores de carga
- Colección de portadores por los contactos de la celda

Al incidir los rayos del sol en un semiconductor, parte de la energía será absorbida por algunos electrones de valencia que se encuentran presentes en los semiconductores, creándose un electrón y por consecuencia un hueco foto generados. Estos portadores de carga foto generados viajan dentro de la estructura hacia la unión de los semiconductores que forman la celda, bajo un gradiente de concentración. Para que los electrones y huecos generados por la luz solar no se recombinen dentro del semiconductor se debe contar con un campo eléctrico interno. En general, este campo eléctrico es producido por una unión del diodo semiconductor, siendo éste campo el responsable de separar los electrones y huecos foto generados.



Fig. 2. 2 A: esquema del funcionamiento de una celda solar al incidir fotones en su superficie, B: movimiento de electrones en bandas de valencia y conducción

2.2 La unión P-N

La unión P-N se constituye al unir dos semiconductores extrínsecos, cada uno está formado por impurezas de un solo tipo (tipo donador o tipo aceptor) con una distribución completamente homogénea y en equilibrio termodinámico.

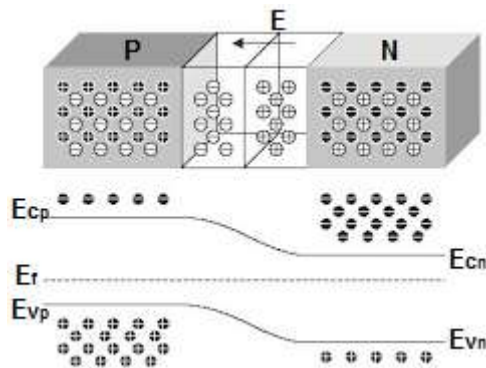


Fig. 2. 3 Esquema y diagrama de bandas de la Unión P-N

Durante la formación de la unión, la diferencia en la concentración de portadores de cada lado da lugar a que existan corrientes de difusión para alcanzar el equilibrio termodinámico. Los electrones libres en el lado n se dispersan en cualquier dirección, incluso, algunos de ellos logran difundirse y atravesar la unión. Lo que da como resultado una difusión de electrones del lado n hacia el lado p y una difusión de huecos en sentido opuesto. Cuando un electrón libre entra en la región p se convierte en un portador minoritario y el electrón cae en un hueco, el hueco desaparece y el electrón libre se convierte en electrón de valencia. Cuando un

electrón se difunde a través de la unión crea un par de iones, en el lado n con carga positiva y en el p con carga negativa.

Las parejas de iones positivo y negativo se llaman dipolos. Al aumentar la concentración de los dipolos la región cercana de la unión se vacía de portadores y se crea la llamada "zona de agotamiento". El proceso de difusión continúa hasta que el campo eléctrico debido a la carga espacial se opone al movimiento de carga ocasionado por difusión.

La intensidad del campo eléctrico aumenta con cada electrón que cruza hasta llegar al equilibrio. En conjunto se puede decir que una vez alcanzado el equilibrio los electrones del lado n y los huecos del lado p quedan confinados en las denominadas regiones neutras de cada lado de la unión, separados por la región de carga espacial en la cual existe una barrera de potencial de altura debida al campo eléctrico entre los iones.

Desde el punto de vista cuántico, el diagrama de bandas de energía de la unión P-N adopta la forma que se indica en la figura 2.3, recordando que a temperatura ambiente el nivel de Fermi (E_f) tiene un valor próximo al valor de energía de la banda de conducción (E_c) en un semiconductor tipo n, mientras que se acerca al valor de la energía de la banda de valencia (E_v) en el semiconductor tipo p, al existir la unión, el nivel de Fermi de ambos semiconductores se alinea, provocando un desplazamiento de las bandas tanto de valencia como de conducción formando una curvatura, formando la barrera de potencial para los portadores. Por analogía, se pueden considerar a los electrones como partículas pesadas, por lo que tienden a ocupar los niveles inferiores de la banda de conducción, mientras que los huecos pueden asimilarse a burbujas dentro de un líquido, por lo que tienden a ocupar los estados superiores de la banda de valencia.

2.2.1 Unión P-N en polarización directa

Se dice que la unión P-N se encuentra polarizada de manera directa al utilizar una tensión positiva en el lado P y una negativa en el lado N, lo que significa que, tanto

los huecos del lado P, como los electrones del lado N adquieren mayor energía potencial, por lo que la altura de la barrera se reduce y al mismo tiempo disminuye la anchura de la zona de agotamiento. La distribución en energía de los electrones y de los huecos también es modificada, dando lugar a que una mayor fracción de electrones y huecos mayoritarios puedan pasar al lado opuesto por difusión, mientras que el movimiento de arrastre de los portadores minoritarios en sentido opuesto, debido al campo eléctrico presente en la unión, queda prácticamente inalterado. Dadas estas circunstancias, la corriente de difusión de los portadores mayoritarios aumenta en relación a la corriente de arrastre. Obteniéndose así una corriente grande de electrones hacia el electrodo positivo y de huecos hacia el electrodo negativo. La figura 2.4 muestra un dibujo esquemático de una unión p-n en polarización directa.

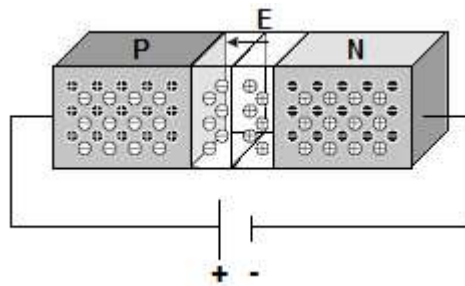


Fig. 2. 4 Unión P-N en polarización directa

2.2.2 Unión P-N en polarización inversa

Si el voltaje externo que se aplica a la unión tiene signo opuesto, es decir, la tensión positiva en el lado N y la negativa en el lado P se dice que existe una polarización inversa, ocurriendo un fenómeno similar al descrito anteriormente, aunque en este caso se produce un desplazamiento de las bandas en sentido opuesto al anterior, disminuyendo la energía de los electrones en el lado N y la de los huecos en el lado P. Los huecos en el lado n se ven obligados a moverse a la izquierda, mientras que los electrones en el lado p se ven obligados a moverse a la derecha. La terminal negativa de la batería atrae a los huecos y la terminal positiva atrae a los electrones libres, así los huecos y los electrones libres se alejan de la unión y la zona de agotamiento se ensancha. Esto se traduce en una zona vacía alrededor de la unión

p-n que está libre de portadores de carga, a mayor anchura de esta zona, mayor diferencia de potencial, la zona de agotamiento deja de aumentar cuando su diferencia de potencial es igual a la tensión inversa aplicada, entonces los electrones y huecos dejan de alejarse de la unión. Esta región de agotamiento tiene una calidad aislante que impide el flujo de corriente a través del diodo. La figura 2.5 muestra un dibujo esquemático de una unión p-n en polarización inversa.

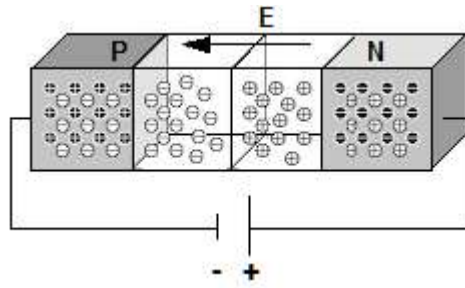


Fig. 2. 5 Unión P-N en polarización inversa

2.3 Interfaces en celdas solares

Según los materiales que constituyen una celda solar, se pueden encontrar dos tipos de interfaces distintas llamadas homounión y heterounión, si bien el principio de funcionamiento es similar, al formar una heterounión se utilizan materiales diferentes lo que introduce algunos efectos que si bien no cambian el principio general de funcionamiento de la celda, si pueden introducir cambios en los mecanismos que intervienen en el mismo.

2.3.1 Homouniones

Homouniones (semiconductor A – semiconductor A)

Las celdas solares basadas en un mismo semiconductor, con conductividad tipo N y tipo P se clasifican como homounión. Lo que se hace es dopar el elemento para obtener la conductividad deseada. Un ejemplo de este tipo de unión es por ejemplo SnS y SnS:Bi

2.3.2 Heterouniones

Heterouniones (semiconductor A – semiconductor B)

Una heterounión es la unión de dos semiconductores donde los materiales tipo P y N son diferentes.

De acuerdo a la figura 2.6, son tres los parámetros relevantes en este tipo de unión:

- Función trabajo (ϕ_s): Se define como la diferencia entre el nivel de vacío y nivel de Fermi.
- Afinidad electrónica(χ_s): Energía que necesita adquirir un electrón de conducción para ser emitido del semiconductor.
- Ancho de banda prohibida (E_g): El ancho de banda prohibida de un semiconductor, es el mínimo de energía requerida para excitar un electrón que se encuentra enlazado y que éste pase a un estado libre donde puede participar en la conducción.

En el caso de las heterouniones éstas cantidades pueden ser todas diferentes.

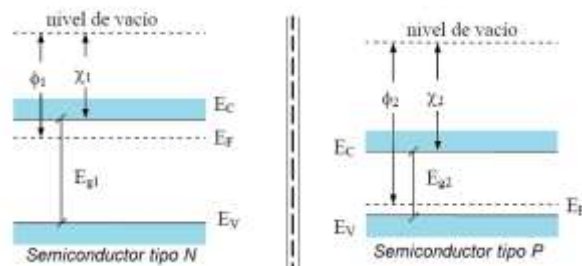


Fig. 2. 6 Parámetros relevantes en semiconductores tipo P y N

En la figura 2.6 se observa que el nivel de Fermi es más alto en el semiconductor tipo N que en el tipo P, lo cual significa que hay electrones ocupando estados de mayor energía en el lado N que en el lado P, esto ocurre dado que el semiconductor tipo N tiene más electrones en la banda de Conducción que el tipo P. Ahora, al unir el Semiconductor tipo N con el semiconductor tipo P habrá electrones del lado N que pueden pasar al lado P porque están ocupando estados de mayor energía. Esto sucede hasta que el nivel de Fermi se iguala en los dos semiconductores.

El nivel de Fermi debe ser el mismo en ambos semiconductores por que se encuentran en equilibrio térmico. Por lo tanto el diagrama de bandas se modifica como indica la figura 2.7.

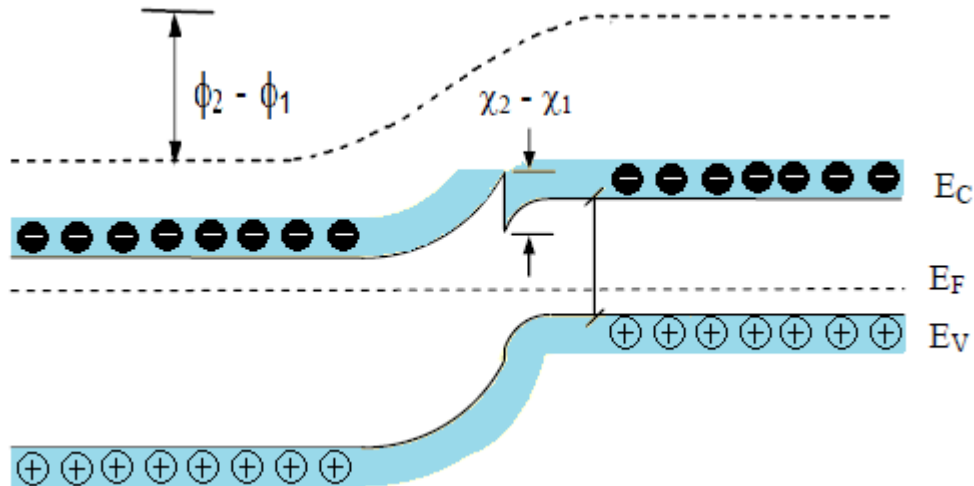


Fig. 2. 7 Diagrama de bandas de una heterounión

La barrera que se observa en la banda de conducción no es conveniente para dispositivos fotovoltaicos ya que puede bloquear los electrones que fluyen de la zona P a la zona N.

Otro punto de importancia a considerar es el hecho de que pueden existir diferencias en la estructura cristalina de los dos semiconductores, formándose defectos a causa del desajuste entre las constantes de las dos redes. Estos defectos introducen niveles en el gap que pueden actuar como centros de recombinación. Por lo tanto, para producir una heterounión con buenas propiedades electrónicas es esencial utilizar semiconductores con estructura cristalina y parámetro de red similares.

Como se mencionó anteriormente, el principio de funcionamiento es similar al de una homounión, sin embargo es posible destacar algunas diferencias favorables:

- i) Aumento de la respuesta espectral en la zona de longitudes de onda cortas. En efecto, al usarse un material ventana de ancho de la banda prohibida (gap) grande, se permite el paso hacia el material absorbente de fotones de mayor energía.

- ii) Posibilidad de disminución de la resistencia en serie al poder usar un material ventana dopado de baja resistividad.
- iii) Alta tolerancia a la radiación al poder usar un material ventana relativamente grueso por ser altamente transparente y con un ancho de la banda prohibida grande.

Una manera de elaborar una heterounión es mediante el crecimiento epitaxial de un semiconductor sobre el otro [13].

2.4 Circuito equivalente de la celda solar

En la práctica, generalmente es muy conveniente poder describir el comportamiento de una celda solar a través de circuitos electrónicos básicos, por lo que dicho comportamiento puede ser descrito a través del circuito equivalente mostrado en la figura 2.8. Mismo que se encuentra constituido por un diodo de unión $p-n$ y por un generador de corriente, de valor I_f [14].

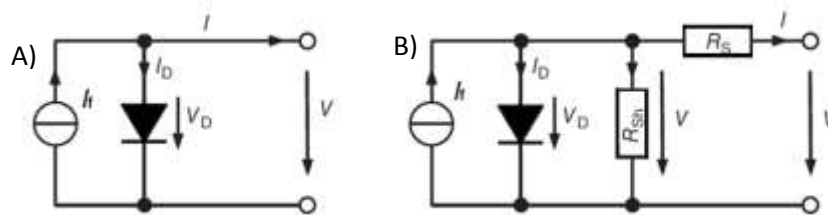


Fig. 2. 8 Circuito equivalente A) ideal y B) real de una celda solar

Donde:

R_s : Resistencia en serie. Proviene principalmente de la resistividad del emisor n y de la base p , de las resistencias de contacto entre el semiconductor y los contactos metálicos. Es decir, representa la resistencia del contacto entre la celda y las terminales.

R_{sh} : Resistencia en paralelo. Representa las pérdidas debidas a defectos estructurales en la celda. Ocurre esencialmente debido a pérdidas en los bordes y a la presencia de defectos cristalinos y precipitado de impurezas en la zona de la unión.

En una celda ideal, $R_s = 0$ y $R_{sh} = \infty$, es decir, no hay pérdidas por contacto ni corrientes de fuga.

I_L : Corriente generada por la incidencia de los fotones en la superficie de la celda solar (fotocorriente).

I_D : Corriente del diodo.

V : Voltaje externo de la celda solar.

2.5 Curvas I-V y parámetros de la celda solar

Una medición corriente-voltaje, es aquella en la que se aplican una o más diferencias de potencial (o voltajes) y se mide la corriente I que pasa por el material o dispositivo. Si se hace una medición I-V aplicando varios potenciales y midiendo sus respectivas corrientes, se obtiene la “curva I-V” del material como la mostrada en la figura 2.9. Por lo tanto, es en estas curvas donde se ven representadas las características eléctricas de una celda solar.

Los principales parámetros obtenidos a través de estas gráficas son:

- Voltaje de circuito abierto (V_{OC}): Tensión obtenida sin que exista alguna carga conectada a la celda solar. El valor de corriente en este punto es cero
- Corriente a corto circuito (I_{SC}): Esta corriente se obtiene al cortocircuitar las terminales de la celda solar, lo que corresponde a una tensión nula, es decir, $V=0$
- Voltaje a potencia máxima (V_M)
- Corriente a potencia máxima (I_M)
- Potencia máxima (P_M): Esta dada por el producto entre el voltaje y corriente máximos. Para cualquier otro punto de la gráfica, el valor de la potencia será menor

$$P_M = I_M V_M \quad (2.1)$$

- Factor de llenado (FF): proporciona una idea de la calidad de las celdas fotovoltaicas, comparando la potencia máxima con el producto de la intensidad en cortocircuito y la tensión en circuito abierto, el cual representa la cuadratura de la curva I-V.

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{P_M}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2.2)$$

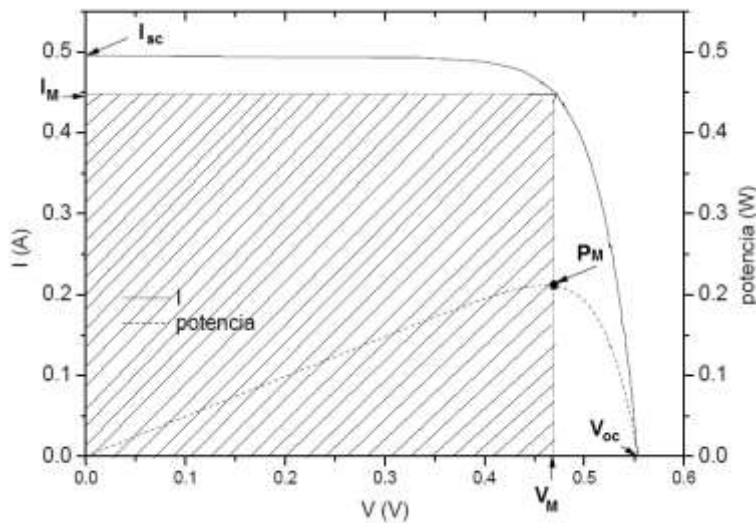


Fig. 2. 9 Curva I-V característica para una celda solar

2.6 Eficiencia y pérdidas de la celda solar

La eficiencia de una celda solar corresponde al porcentaje de energía eléctrica generada en relación a la cantidad de energía luminosa recibida desde el sol cuando esta se encuentra conectada a un circuito eléctrico. Dado que la eficiencia se define como el cociente entre la potencia eléctrica máxima que puede entregar al circuito y la potencia luminosa que incide sobre la superficie de la propia celda, es posible expresar esta relación a través de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{I_M V_M}{P_i} 100\% = \frac{P_M}{P_i} 100\% = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_i} 100\% \quad (2.3)$$

Donde:

η = eficiencia de la celda solar

P_i = Potencia de la luz que incide sobre la celda

Según el tipo de material y proceso de fabricación empleado en el desarrollo de una celda solar, es posible obtener eficiencias teóricas mayores a las obtenidas en la práctica, debido a pérdidas que son provocadas por diversos factores, los cuales se muestran en la figura 2.10:

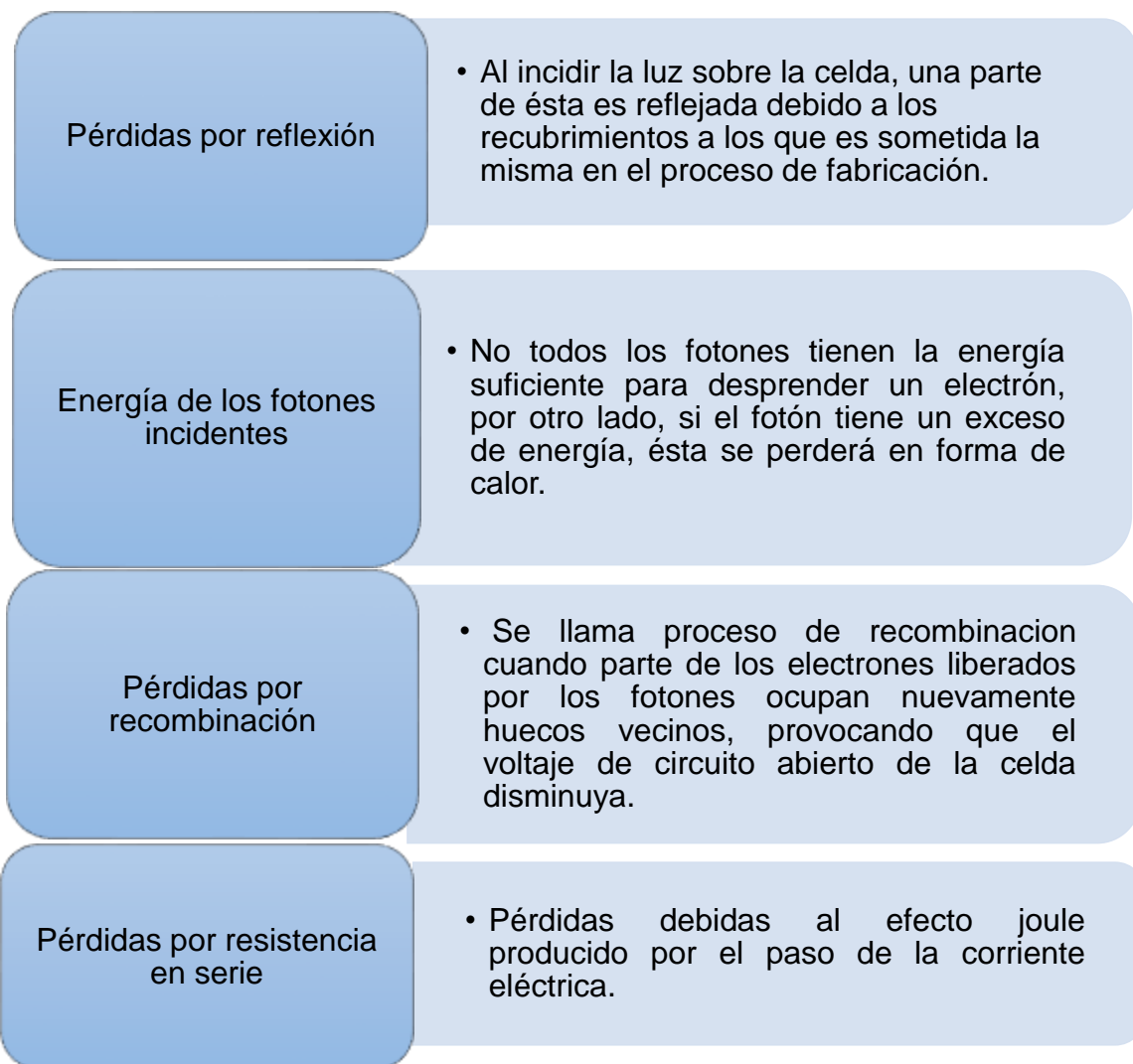


Fig. 2. 10 Causas de pérdidas en celdas solares

2.7 Materiales Semiconductores de interés fotovoltaico

En el mundo existe una gran diversidad de materiales, de los cuales, cada uno posee características y propiedades muy particulares. De manera general es posible mencionar tres tipos de materiales importantes en el desarrollo de dispositivos electrónicos, conductores, semiconductores y aislantes. La propiedad que cuantifica el grado en que un material es o no conductor es llamada conductividad (σ), teniendo su recíproco correspondiente que lleva por nombre resistividad ($1/\sigma=\rho$).

Los materiales conductores son aquellos que presentan poca resistencia al paso de la corriente eléctrica debido a que la conductividad con la que cuentan es mayor a $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

En los materiales semiconductores, sus característica principal es la de conducir o no corriente solo bajo determinadas circunstancias. Estos materiales poseen un nivel de conductividad que se localiza entre los extremos de un aislante y de un conductor, es decir, $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} < \sigma > 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Finalmente, los materiales aislantes cuentan con la peculiar característica de impedir el paso a la corriente eléctrica y poseen una conductividad que se encuentra alrededor de $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [15].

Hoy en día, los materiales semiconductores son de mucha ayuda ya que a partir de ellos se elaboran infinidad de dispositivos para diversas aplicaciones como celdas solares, diodos emisores de luz, pantallas, sensores, transistores, entre otros [2, 3, 16-19]. De esta manera, existen distintos tipos de dispositivos dependiendo de las características y la naturaleza del material semiconductor.

Entre los semiconductores comunes se encuentran el silicio, el germanio, el selenio, el arseniuro de galio, el seleniuro de zinc, el telururo de plomo, sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo, siendo estos dos últimos en lo que se centra esta investigación.

2.7.1 Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio (CdS) es un compuesto semiconductor de ancho de banda directo del grupo II-VI [20-22] y de ancho de banda prohibida (E_g) a temperatura ambiente de 2.5 eV en monocristales y de 2.45 eV para películas delgadas[23-25]. Cabe mencionar que la investigación de materiales II-VI es reciente debido a que estos materiales son abundantes y menos costosos que los materiales III-V, siendo este un motivo para enfocar estudios relacionados en materiales II-VI [4].

Este compuesto cuenta con un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, debido a su valor de E_g que se incluye en la región visible del espectro electromagnético, además de su alto coeficiente de absorción con un tipo directo de transiciones permitidas y su alta fotosensibilidad. Algunos ejemplos de los dispositivos que pueden ser implementados utilizando este semiconductor son, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares (como material ventana), etc. [26, 27].

Una de las propiedades por la cual el CdS se utiliza como material ventana en las celdas solares es por su buena transmitancia promedio, otra de las cuestiones importantes de este material es su morfología y buena calidad como película delgada [2].

Para la obtención de Sulfuro de Cadmio en forma de película delgada se han utilizado diferentes técnicas como

- Deposito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) [28].
- Evaporación-sublimación en espacio reducido [29]
- Litografía [30]
- Electrodeposición en solución acuosa [17]
- Depósito fotoquímico [31]
- SILAR [32]

Una de las propiedades de este compuesto de gran relevancia para esta investigación es su insolubilidad en agua, ya que presenta una constante de solubilidad (K_{ps}) de 2×10^{-28} g/L. Así, la precipitación del CdS ocurrirá cuando el producto iónico del Cd^{+2} y S^{-2} exceda el valor de su K_{ps} , por lo tanto, dado que esta constante es muy pequeña, el depósito del material puede darse, incluso a muy bajas concentraciones de los iones reactivos. La importancia de esta propiedad radica en que la síntesis de este material se realizara mediante baño químico en donde se emplea una solución acuosa para el depósito [33].

Las películas resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas y toman colores desde el amarillo hasta el naranja, estas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato.

El CdS cristaliza fundamentalmente en la fase hexagonal (wurzita) pero también en forma de películas policristalinas en la fase cúbica (zincblenda), siendo ésta metaestable o en la combinación de ambas fases.

La fase wurzita tiene constantes de red $a=4.14 \text{ \AA}$ y $c=6.71 \text{ \AA}$ y la fase zincblenda tiene una constante de red $a=5.82 \text{ \AA}$. La fase hexagonal es más estable que la fase cúbica y en ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300K es de $210 \text{ cm}^2/V\text{-seg}$. Posee una masa molecular de 144.46 g/mol, tiene una densidad promedio de 4.826 g/cm^3 . En el caso de la fase zincblenda presenta un punto de fusión de 1477°C mientras que para la fase wurzita de 1750°C [34, 35].

2.7.2 Sulfuro de Plomo

El sulfuro de plomo (PbS) es un material semiconductor obtenido mediante la combinación de los elementos correspondiente a los grupos IV-VI de la tabla periódica. Este material en forma de película delgada ha sido ampliamente

estudiado desde los años 50s debido a su propiedad única de detección en el dominio del infrarrojo [36].

El PbS en “bulk” (bulto) es un cuerpo oscuro que cristaliza en el sistema cúbico [30], al igual que el CdS, este material es insoluble en agua, lo cual, tal como se mencionó anteriormente es de suma importancia en el proceso de síntesis empleado en esta investigación. No obstante, éste compuesto es soluble en HCl concentrado.

En relación al PbS en películas delgadas, es policristalino, con un color café negruzco observándose la formación de agregados o conjuntos de granos. La estructura cristalina que presenta es cúbica centrada en las caras, teniendo en su base dos átomos y una constante de red $a=5.936\text{Å}$ [37]. Su banda prohibida fundamental es de 0.37 eV, aproximadamente a 300 K; su constante dieléctrica es de 170 y su movilidad a temperatura ambiente es de $550\text{ cm}^2/\text{V-s}$ para los electrones y de $600\text{ cm}^2/\text{V-s}$ para los huecos. Su masa molecular es de 239.26 g/mol, su densidad de 7.61 g/cm^3 y su punto de fusión es de 1663°C [38-40].

Se ha encontrado que las propiedades eléctricas, ópticas, morfológicas y estructurales de películas de PbS depositadas por el método CBD tienen una alta dependencia de las condiciones de crecimiento, además de obtener películas de muy buena calidad y adherencia. En este momento es aceptado que las películas delgadas de PbS depositadas por el método del baño químico son de tipo p debido a los procesos de oxidación que tienen lugar después de remover las películas del baño de depósito [36].

2.7.3 Oxido de indio y estaño

El óxido de indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) es uno de los más importantes y ampliamente utilizados óxidos semiconductores transparentes. La presentación de este material en forma de película es ampliamente utilizado como electrodo transparente en diversos dispositivos optoelectrónicas, entre los que es

posible destacar las celdas solares, pantallas de cristal líquido, diodos emisores de luz orgánicos, entre otros [9-12, 41].

Dentro de sus propiedades se encuentra su valor de energía de banda prohibida, el cual se localiza entre 3.3 y 4.3 eV, lo que permite que tenga una alta transmisión en las regiones del visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético [12].

Este tipo de películas pueden ser depositadas sobre sustratos de vidrio, algunos polímeros y semiconductores. Su transmisión en el visible y movilidad de electrones dependen del contenido de Sn y de las vacancias de O en su estructura. Dependiendo del método en que este material sea depositado, es posible modificar algunas de sus propiedades tales como su transparencia, conductividad y su morfología [42].

Capítulo 3

DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Películas delgadas

Las películas delgadas son capas de materiales con espesores que van desde algunos nanómetros hasta unos micrómetros. Estos espesores tan delgados se pueden lograr a través de la condensación del material, átomo por átomo o molécula por molécula empleando diversos métodos los cuales logran que esto sea posible.

Hoy en día, la fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida, siendo considerablemente aceptada y distinguida como una tecnología tradicional ya establecida en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores y circuitos CMOS.

Existen películas delgadas que se forman de elementos naturales, no obstante en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de dos o más elementos empleando diferentes técnicas de fabricación, entre las que se pueden mencionar: Deposito por baño químico o CBD por sus siglas en inglés (Chemical Bath Deposition), deposito por vapores químicos o CVD (Chemical Vapor Deposition), evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, recubrimiento por giro y pulverización catódica son algunas de las técnicas usadas para este propósito. Así mismo es posible depositar estas películas sobre una variedad de sustratos según la aplicación para la que se desarrolla el material.

Una característica en las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y microestructura, es que pueden ser controladas simplemente al modificar las condiciones de depósito o utilizar métodos de síntesis distintos. Algunos ejemplos de las

condiciones que son posibles de modificar son: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, la composición química, etc. Los resultados obtenidos se ven reflejados en el tamaño de grano, efectos cuánticos, espesor, orientación cristalina, cambios en la resistividad, efectos de tensión, morfología superficial, etc.

3.2 Técnicas de depósito de películas delgadas de CdS y PbS

La elaboración de películas delgadas tanto de CdS como de PbS se puede llevar a cabo a través de diversos métodos, los cuales han sido reportados en literatura [8, 24, 43-52].

En la Tabla 3.1 se presentan algunos de dichos métodos con los que es posible obtener estos tipos de películas delgadas.

Tabla 3. 1 Algunas técnicas para la deposición de películas delgadas de CdS y PbS para aplicaciones en celdas solares.

PbS	CdS
<ul style="list-style-type: none"> • Depósito por baño químico • Depósito químico de vapor • Sputtering • Spray pirolisis • Electrodeposición • Calentamiento por microondas • Depósito químico fotoacelerado 	<ul style="list-style-type: none"> • Depósito por baño químico • Evaporación-sublimación en espacio reducido • Litografía • Electrodeposición en solución acuosa • Depósito fotoquímico • SILAR • Sales fundidas a altas temperaturas

El depósito por baño químico (CBD) es conocido por ser un método de síntesis bastante simple y económico, el cual requiere bajas temperaturas de depósito y permite la obtención de películas sobre sustratos de gran tamaño.

Así mismo, este método es adecuado para el depósito de películas delgadas tanto de CdS como PbS.

Lo que hace a esta técnica atractiva para el depósito de películas delgadas es el hecho de poder modificar las propiedades de las películas simplemente con el ajuste y control de los parámetros experimentales de depósito [53].

3.2.1 Depósito por baño químico

El depósito por baño químico o CBD, es una técnica sencilla para preparar películas delgadas semiconductoras de compuestos inorgánicos, principalmente sulfuros y seleniuros, sobre un sustrato sólido. Este procedimiento se lleva a cabo a presión atmosférica y a relativamente bajas temperaturas, las cuales por lo general son menores a los 100°C.

A esta técnica también se le conoce como crecimiento en disolución, precipitación controlada o simplemente deposición química.

Se diferencia de los demás métodos tanto físicos como químicos debido a que la reacción ocurre en una solución acuosa de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener misma que no requiere un equipo sofisticado por lo que puede llevarse a cabo en cualquier laboratorio químico.

Para lograr llevar a cabo el depósito del material, es necesario que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica. La figura 3.1 ejemplifica de manera esquemática un sistema de depósito por baño químico.

Básicamente es necesario contar con cuatro tipos de reactivos:

- Fuente de iones metálicos: generalmente es utilizada una sal del metal utilizado en el compuesto.
- Fuente de iones hidroxilo: regularán el pH de la solución ya que las soluciones por baño químico tienen lugar en soluciones básicas con valores de pH típicos de 9-12.
- Fuente de iones no metálicos: se emplean sulfuros y seleniuros principalmente.
- Agente complejante: tiene la función de ir depositando los iones metálicos de una manera controlada y constante, la falta de este control provocaría que no se forme un depósito de la película.

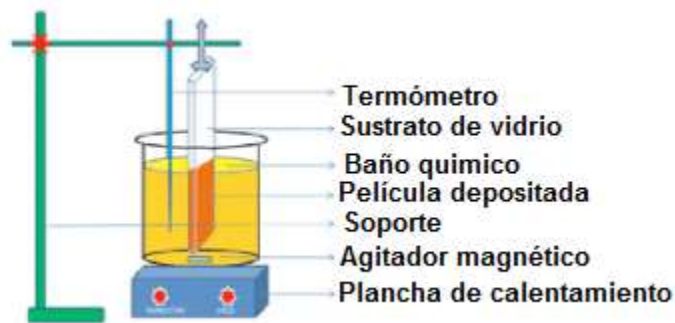


Fig. 3. 1 Sistema de depósito de baño químico

La formación de la película es el resultado de la competencia entre el crecimiento heterogéneo y homogéneo. El proceso se realiza en cuatro etapas de crecimiento del material:

- Incubación
- Nucleación
- Crecimiento
- Finalización

Cada etapa se caracteriza por diferentes reacciones químicas y por distintos parámetros de reacción.

En la etapa de incubación todos los reactivos participantes en la solución entran en contacto por primera vez y llegan a un equilibrio químico y térmico, así mismo, es en esta misma etapa donde los iones de azufre son liberados.

La etapa de nucleación consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de iones no metálicos, misma que funciona como superficie catalítica para que el crecimiento de la película continúe.

La etapa de crecimiento da pie al aumento en el espesor de la película con el depósito gradual de los iones metálicos y no metálicos (sulfuro o Selenuro), sobre la capa primaria formada en la etapa de nucleación.

Por último, en la etapa de finalización, el aumento en el espesor de la película será más lento hasta que se detenga por completo, indica la detención del crecimiento de la película por agotamiento de los iones en la solución y formación de polvo fino que se deposita sobre la película recién creada, que impide que continúe la precipitación de los iones metálicos y no metálicos en la solución [54].

Dado que método CBD ha sido ampliamente estudiado, ya es conocido como ciertos parámetros de depósito utilizados están involucrados con la calidad y las propiedades que presentan películas sintetizadas por este método [20, 55-57].

Los parámetros que pueden controlarse para realizar modificaciones son:

- Química del baño: dentro de este parámetro es posible contemplar que la naturaleza de la sal, puesto que la fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua, además, el tipo de agente acomplejante debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ion metálico, otro aspecto a controlar es el valor del pH, ya que este puede afectar el depósito de la película.
- Temperatura: el efecto de este parámetro se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película.
- Tiempo: éste se encuentra relacionado con el espesor de la película, ya que por lo general existe un tiempo óptimo para el crecimiento.
- Sustrato: la naturaleza de este puede afectar o no el depósito según su limpieza previa, rugosidad, etc.

3.3 Estudio del estado del arte

Existen en literatura muchos trabajos realizados sobre depósito por baño químico debido a su simplicidad y factibilidad para la síntesis de películas delgadas. En este apartado se realiza un resumen del estado del arte, donde se tomaron en cuenta

alrededor de sesenta artículos científicos, de los cuales, algunos son mencionados más adelante.

Los primeros trabajos reportados datan del siglo XIX con el depósito de películas de plata (1835) y sulfuro de plomo (1884) [58].

En el año de 1998, O. A. Ileperuma, et al. [31], realizan un estudio donde comparan 3 métodos para la preparación de películas delgadas de CdS, buscando obtener las propiedades requeridas para que las películas de CdS funcionen como capa ventana en una celda solar. Los métodos empleados para el depósito de las películas fueron: baño químico, electrodeposición en un medio acuoso a 80°C y electrodeposición en un medio no acuoso a 170°C. Una vez hecho el depósito, las películas se sometieron a un recocido en presencia de aire a una temperatura de 400°C durante 15 minutos. Habiendo terminado, el proceso de recocido, las muestras obtenidas fueron caracterizadas por lo que se concluyó que las películas obtenidas por electrodeposición en un medio no acuoso tienen mejor cristalinidad y propiedades eléctricas superiores a los otros recubrimientos estudiados.

Al pasar 5 Años más tarde, J.J. Valenzuela, et al [59], realizaron un estudio sobre propiedades ópticas de sulfuro de plomo depositadas por baño químico a diferentes temperaturas. Observando a través de las técnicas empleadas para el análisis de las películas que existen cambios significativos de acuerdo a la temperatura de depósito. Fue posible evaluar espesor, rugosidad y la fracción de huecos.

En el año 2009, M.G. Sandoval-Paz y R. Ramírez-Bon [60] emplean la técnica de elipsometría espectroscópica para analizar el mecanismo de crecimiento de las capas de CdS sintetizadas a través del método de CBD libre de amoníaco con una concentración de 1.89 mg/ml de cadmio en la solución de reacción. Los resultados mostraron que la solución libre de amoníaco promueve el crecimiento ion por ion en las primeras etapas, así mismo se desarrolla una microestructura de doble capa, donde la primera capa se forma durante los primeros 15 minutos de reacción alcanzando un espesor de 80 nm y teniendo una buena compactación, mientras que la segunda capa se forma después de la primera aumentando el grosor conforme

pasa el tiempo pero con una configuración porosa. Este mismo año, H. Komaki, *et al.* [61], desarrollan películas de CdS como buffer en celdas solares de alta eficiencia sintetizadas empleando el mismo método de síntesis libre de amonio, alcanzando eficiencias de 17.2%.

Para el año 2010, D. G. Diso, *et al.* [13], investigan la obtención de películas de CdS a través de electrodeposición. Esto tiene como objetivo realizar una comparación con el método de CBD y así conocer las diferencias de las películas sintetizadas con cada método. Se observó que la principal diferencia entre los dos tipos de deposición es la estructura cristalina del material, en el caso de los depósitos realizados por electrodeposición la estructura es hexagonal en cambio cuando se usa baño químico la estructura presenta una combinación de las fases cúbica y hexagonal. En lo que respecta a otros parámetros tales como, energía de banda prohibida, tipo de semiconductor (N) y tamaño de grano los valores son muy similares.

Por su parte G. Arreola-Jardón, *et al.* [22], emplearon el método de baño químico libre de amoníaco para el depósito de una película delgada de CdS utilizada como capa activa en un transistor de película delgada.

Más recientemente se han desarrollado investigaciones sobre celdas solares donde se emplean el CdS y PbS para formar una heterounión, siendo el caso de J. Hernández-Borja, *et al.* [2] quienes construyeron una celda solar empleando dichas películas elaboradas a través de CBD comparando las películas de CdS sintetizadas con amonio y sin él. El resultado mostró que el método libre de amoníaco logra películas con propiedades muy similares a las obtenidas por los métodos tradicionales en las que el amoníaco está presente, siendo que la ausencia de este no demerita la eficiencia cuando se emplea la película en una celda solar. La celda solar reportada por este grupo de trabajo es de 1.63%.

Continuando con el estudio de este tipo de celdas, en el año 2012 A.S. Obaid *et al.* [62] propone la fabricación y caracterización de la heterounión de CdS y PbS en celdas solares utilizando CBD asistido por microondas. Se desarrolla una capa ventana de CdS con un espesor de 340 nm la cual fue depositada sobre un sustrato

de vidrio recubierto de óxido indio y estaño (ITO por sus siglas en inglés). Subsecuentemente, se deposita una capa absorbadora de PbS (985 nm de espesor) utilizando diferentes concentraciones molares. La heterounión de la celda solar logro una eficiencia que va desde 0.35% a 1.68% bajo radiaciones de 30 kW/cm².

Finalmente, en el año 2014, Adnan Nazir et al [4] estudia el efecto del dopaje de películas de CdS con plata, observando efectos en las propiedades ópticas de la película. Se logró disminuir la resistencia eléctrica de las películas así como modificar la rugosidad de las mismas.

3.4 Proceso de fabricación de la celda solar

El método seleccionado para el desarrollo de celdas solares dentro de esta investigación es el depósito por baño químico, pues dicho proceso de fabricación es bastante sencillo, económico y da como resultado películas de buena calidad.

Los materiales necesarios para la realización del depósito son los siguientes mostrados en la figura 3.2:



Fig. 3.2 Material para depósito por baño químico

El depósito por baño químico se lleva a cabo por la adición consecutiva de disoluciones acuosas en un vaso de precipitado, siendo los siguientes reactivos los necesarios para realizar las disoluciones con las que se sintetizan las películas de CdS:

- CdCl₂ (0.05 M)
- C₆H₅O₇Na₃ (0.5 M)
- KOH (0.5 M)
- Buffer de boratos pH 10
- CS(NH₂)₂ (0.5 M)
- H₂O (desionizada)

Los reactivos utilizados se seleccionaron en base a literatura, mientras que la concentración molar se estableció de acuerdo a experimentación previa enfocada en emplear la menor cantidad de precursores sin dejar de lado la calidad de la película. Una vez que se han preparado las soluciones, se toman las cantidades necesarias para llevar a cabo el depósito. Posteriormente el vaso que contiene las soluciones se introduce en el cristizador de vidrio, el cual cuenta con agua como medio de calentamiento a una temperatura constante.

Por último, se coloca el sustrato dentro del vaso de forma vertical hasta cubrir la mitad del sustrato, este se quedará inmerso durante algunas horas, por lo que debe ser sujetado por unas pinzas y así quedar fijo durante todo el depósito.

El sustrato sobre el cual se crecerá el semiconductor es empleado como contacto frontal de la celda, dado que se trata de un vidrio recubierto de un óxido transparente, óxido de indio y estaño ITO, el cual fue adquirido en una presentación de 2.5 cm x 2.5 cm. Los datos otorgados por el fabricante se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3. 2 Datos de sustrato proporcionados por fabricante

Óxido de indio y estaño (ITO)	
Espesor	150-300 Å
Resistividad	70-100 Ω/sq
Transmitancia	86% nominal a 550 nm

Una vez transcurrido el tiempo de depósito, el vidrio ya recubierto es retirado para ser lavado con abundante agua desionizada, posterior a esto, la película es introducida al baño ultrasónico durante 2 minutos para remover los residuos

adheridos a la superficie que fueron generados en la etapa de finalización del depósito.

Finalmente la película es secada con hidrógeno y resguardada en un desecador para prevenir posible oxidación de las muestras.

A continuación se muestra de manera ilustrativa el proceso descrito anteriormente para el depósito de CdS, donde el producto final es una película transparente y de color amarillo, tal como se aprecia en la figura 3.3.

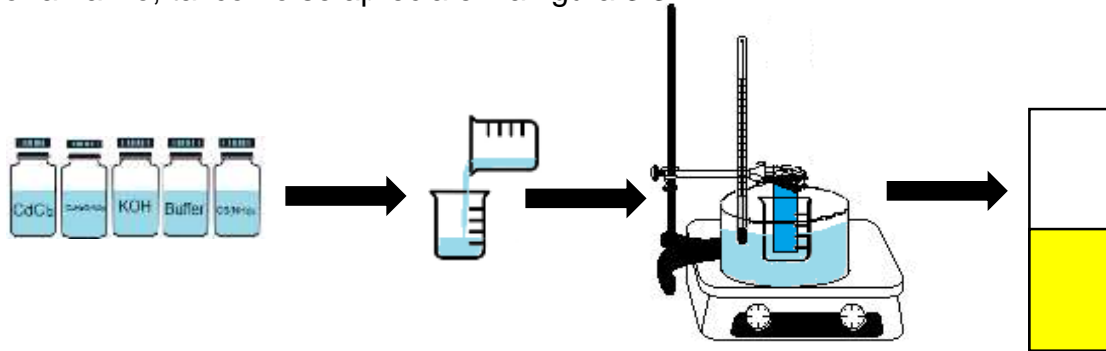


Fig. 3. 3 Proceso de depósito de CdS

El siguiente paso en la construcción de la celda solar es el depósito de la película de sulfuro de plomo (PbS) sobre la película de CdS. De la misma manera en que se prepararon las películas de CdS, el PbS es sintetizado por CBD, por lo tanto es necesario preparar soluciones molares con los precursores correspondientes, los cuales se listan a continuación:

- Pb(C₂H₃O₂)₂ 0.5M
- NaOH 2M
- CS(NH₂)₂ 1M
- C₆H₁₅NO₃ 2M
- H₂O (desionizada)

Dado que objetivo del trabajo no es la optimización de la capa absorbadora, tanto los precursores como las concentraciones fueron seleccionadas en base a lo reportado en literatura [2, 44, 59, 63]. Teniendo las nuevas soluciones preparadas, se procede de la misma manera que con las películas de CdS incorporando de manera secuencial cada una de las soluciones preparadas. El vaso con las

soluciones, es introducido en el cristizador de vidrio, y posterior a ésto, se coloca el sustrato dentro del vaso de forma vertical, procurando sumergir el sustrato cubriendo solo la parte en donde se encuentra depositado el CdS, de tal manera que se evite el contacto entre PbS e ITO. Esta reacción es fotodegradable, por lo tanto es necesario que se lleve a cabo en un lugar donde no se interactúe de manera directa con la luz durante el tiempo del depósito.

La figura 3.4 esquematiza el proceso de depósito de PbS mediante baño químico, donde a diferencia del depósito de CdS, se obtiene una película de color gris oscuro con muy poca transparencia.

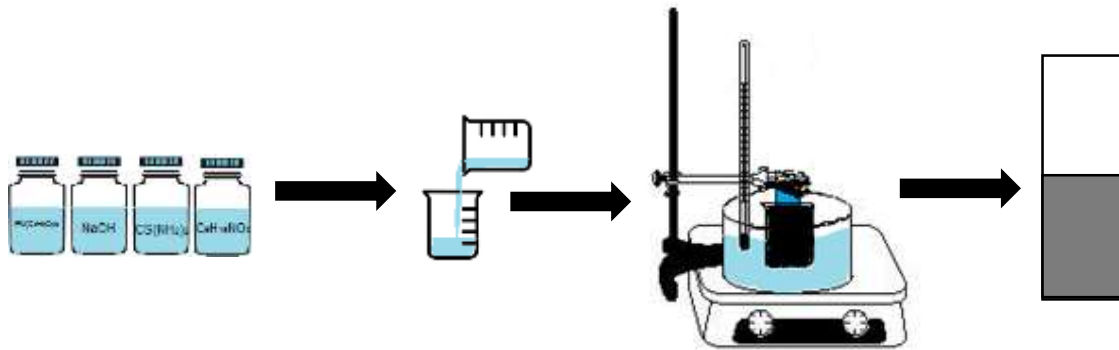


Fig. 3. 4 Proceso de depósito de PbS

Al terminar el depósito, se retira el vidrio y se limpia la superficie con agua desionizada, finalmente la película se seca utilizando hidrógeno.

Para concluir el proceso de fabricación de la celda solar, se coloca el contacto posterior sobre la película de PbS previamente depositada, el cual consiste en una pasta de grafito, mismo que es colocado de manera manual con ayuda de una pequeña brocha. El área en donde se aplica este contacto es delimitada por una máscara, la cual mide 1 cm x 1 cm, con el fin de delimitar un área de 1 cm² para la celda solar. Posterior a la colocación del contacto sobre la celda, esta se somete a 6 horas dentro de un horno a una temperatura de 60°C con el fin de eliminar los líquidos contenidos en la pasta y lograr una mejor adhesión del contacto con la celda.

Cabe mencionar que este contacto fue seleccionado después de una serie de pruebas en las que se emplearon algunos contactos tales como aluminio y plata, depositados mediante sputtering y de manera manual, respectivamente. Los mejores resultados en base a las corrientes y voltajes obtenidos se lograron al utilizar la pasta de grafito, sin embargo esto será planteado más detalladamente en la sección de resultados.

3.5 Técnicas de caracterización de películas delgadas

La medición de las propiedades de las películas delgadas es indispensable para su estudio ya sea de manera individual o acoplada en un dispositivo. Las técnicas de caracterización son herramientas muy útiles y necesarias para conocer las propiedades de un determinado material.

Debido a que hasta ahora no existe una técnica de caracterización que nos ofrezca toda la información necesaria para conocer a fondo un material, es necesario utilizar varias técnicas que en conjunto aportan toda la información posible. Estas caracterizaciones nos permiten ver la correlación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de fabricación.

Es por ello que en este apartado se describirá brevemente las principales técnicas de caracterización implementadas.

3.5.1 Espectroscopia de Transmisión y de reflexión UV-VIS

Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con los fenómenos que ocurren al interactuar con radiaciones electromagnéticas en formas de ondas o partículas (fotones). La figura 3.5 muestra el espectro electromagnético mediante el cual se puede identificar el tipo de radiación respecto a su longitud de onda.

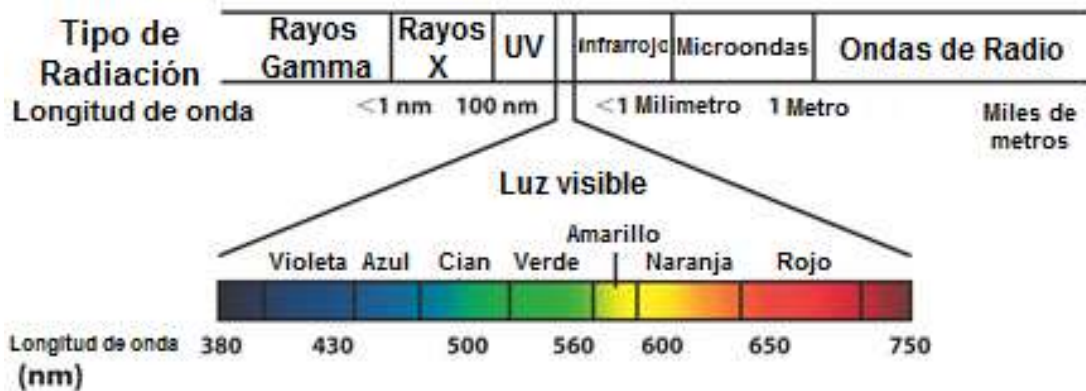


Fig. 3. 5 Espectro electromagnético

La energía del fotón puede ser expresada de la siguiente forma

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3.1)$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s), ν la frecuencia, c la velocidad de la luz (3×10^8 m/s) y λ la longitud de onda, esta ecuación permite considerar al fotón como una partícula de energía “E” o como una onda con longitud y frecuencia características. Cuando la radiación interactúa con la materia, pueden ocurrir varios procesos los cuales variarán según la superficie, la constitución de dicha materia e inclinación de los rayos que inciden sobre ella. De acuerdo al esquema de la figura 3.6, los fenómenos que pueden ocurrir son la absorción, transmisión y reflexión, donde la intensidad de la luz incidente (I_0) en la superficie del material es

igual a la suma de las intensidades de la luz transmitida (I_T), luz absorbida (I_A) y luz reflejada (I_R), es decir:

$$I_0 = I_T + I_A + I_R \quad (3.2)$$

Otra manera de escribir la ecuación anterior es:

$$T + A + R = 1 \quad (3.3)$$

Siendo T, A y R las fracciones transmitidas (I_T/I_0), absorbida (I_A/I_0) y reflejada (I_R/I_0), respectivamente y por lo tanto la sumatoria igual a 1.

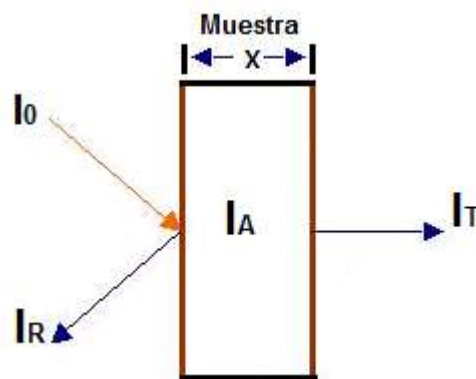


Fig. 3. 6 Reflexión, transmisión y absorción de la luz

La transmitancia T de una película se encuentra directamente relacionada a su coeficiente de absorción (α) por la ley de Lambert-Beer [64], la cual se expresa a través de la siguiente ecuación, donde d es el espesor de la película.

$$T = e^{(-\alpha d)} \quad (3.4)$$

En semiconductores con banda prohibida de energía directa, α puede ser expresada como:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{N/2} \quad (3.5)$$

Siendo A una constante, E_g es el valor de la banda prohibida y N dependerá del tipo de transición.

Entonces, al graficar α contra $h\nu$ se obtiene una estimación del valor de E_g del material.

La técnica UV-vis no destruye la muestra y tiene una alta sensibilidad para la detección de compuestos orgánicos. Sin embargo, la luz difusa puede ser un problema para los espectrómetros UV-vis.

3.5.2 Microscopia de fuerza atómica

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es uno de los microscopios de más alta resolución para el estudio de la forma superficial de un material, es un instrumento mecano-óptico capaz de medir fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante punta afilada de forma piramidal o cónica. Dicha punta va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible llamada cantiléver de sólo unos 200 μm de longitud. La figura 3.7 muestra un esquema del principio del funcionamiento de un AFM.

El funcionamiento básico de este equipo consiste en recorrer la superficie de una muestra con la punta que se encuentra al final del cantiléver, el cual sufre ligeras deflexiones debidas a las fuerzas existentes entre la punta y la muestra. Simultáneamente, en la parte opuesta a la punta incide un haz láser, el cual es reflejado especularmente hacia un detector el cual asigna niveles cromáticos correspondientes a profundidades y levantamientos en la superficie, lo que origina una micrografía de la muestra.

Son diversos los tipos de fuerzas que están presentes cuando una punta se aproxima a la superficie de un material, sin embargo, la generación de señales en el AFM se basa esencialmente en fuerzas repulsivas interatómicas (del tipo Van Der Walls) que son de una naturaleza extremadamente de corto alcance.

Además de las fuerzas de corto alcance, pueden ser encontradas fuerzas a gran escala, tales como fuerzas de Coulomb entre cargas, interacciones dipolo dipolo, fuerzas de polarización, fuerzas de dispersión y las fuerzas capilares debido a adsorción de películas entre la punta y el material, todas las cuales pueden ser atractivas o repulsivas.

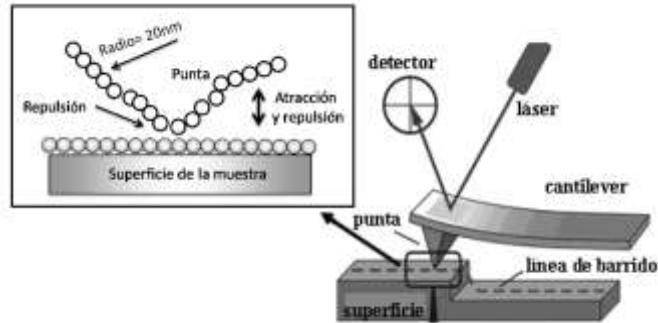


Fig. 3. 7 Esquema de funcionamiento de AFM

Existen diferentes modos en los que puede operar este equipo tales como:

- Modo contacto: La punta permanece en contacto durante el barrido de la muestra obteniendo la imagen por causa de las fuerzas repulsivas existentes, las cuales predominan es este modo de operación
- Modo no contacto: La punta se mantiene ligeramente alejada de la superficie durante el barrido. De modo que la imagen se obtiene debido a las interacciones atractivas entre la punta y la superficie.
- Modo Tapping: El cantilever se hace oscilar tocando intermitentemente la superficie, detectando el cambio en la amplitud de la oscilación al cambiar la distancia entre el cantilever y la muestra.

Entre los datos obtenidos por medio de este instrumento se encuentran medidas de rugosidad, evaluación de la formación de agregados, además, algunas veces es posible observar contornos cristalinos a escala nanométrica.

Entre los materiales que se pueden analizar por medio de esta técnica se encuentran: recubrimientos gruesos y delgados, cerámicos, compósitos, vidrios, membranas biológicas y sintéticas, metales, polímeros y semiconductores.

3.5.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X (DRX), es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, u otros compuestos orgánicos e

inorgánicos. Esta caracterización es de gran utilidad en la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos. Básicamente, el estudio se lleva a cabo comparando las posiciones e intensidades de los picos del espectro de difracción obtenido de la muestra con alguna referencia documentada o en bancos de datos debido a que cada uno de ellos tiene su propio espectro de difracción.

Para observar la difracción en los sólidos es necesario utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor que el espacio entre los átomos del material (d). Dado que la separación entre los átomos en una red cristalina y las dimensiones de los átomos son del orden de los angstrom (Å), es preciso utilizar Rayos-X para estudiar la estructura de los materiales.

En el año de 1913 se deduce una ecuación de gran importancia, la cual debe cumplirse en cada cristal en particular, para que se lleve a cabo el fenómeno de difracción, esta ecuación fue propuesta por W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg y lleva por nombre “Ecuación de Bragg” [15].

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (3. 6)$$

Cuando se incide un haz de rayos X sobre un material, y a su vez se cumple la ecuación de Bragg, se obtiene una señal en el detector, que en caso de ser un material elemental se registrará como un único pico con determinada intensidad relativa.

Mediante a esta ecuación es posible calcular las distancias entre las familias de planos atómicos, d , que conforman la red. Para esto es necesario conocer los ángulos donde ocurren difracciones (θ) llamado ángulos de Bragg y la longitud de onda de los rayos-X (λ).

De esta forma, la posición de los picos depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción.

Para estructuras cúbicas, es posible utilizar el valor de d para obtener la constante de red [61].

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3. 7)$$

Donde:

- a : es la constante de red
- d : distancia interplanar
- h, k y l : índices de Miller

La constante de red nos indica que tan separados se encuentran los átomos entre sí en la red cristalina.

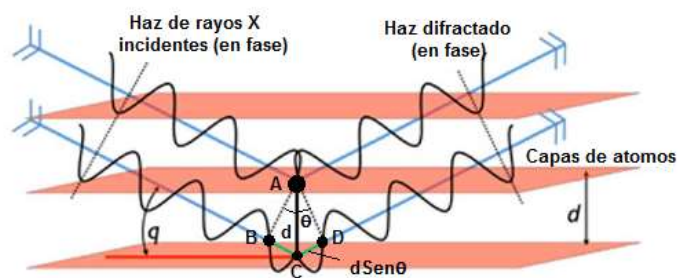


Fig. 3. 8 Difracción de rayos X en un cristal

Una aplicación frecuente de la técnica DRX es la determinación de la estructura cristalina de un material, pues esta técnica nos proporciona información sobre la composición y fases cristalográficas, tamaño de grano, parámetros (tamaños) de red, tensión de red, fronteras de grano, entre otras.

3.5.4 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), inventado en 1931 por Ernst Ruska, es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. El SEM utiliza un haz de electrones para formar una imagen.

Al realizar una comparación entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico fundamentalmente la luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y algunas muestras requieren de una preparación para poder ser

observadas, aunque la preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. Algunas diferencias significativas entre estas dos técnicas se presentan esquemáticamente en la figura 3.9.

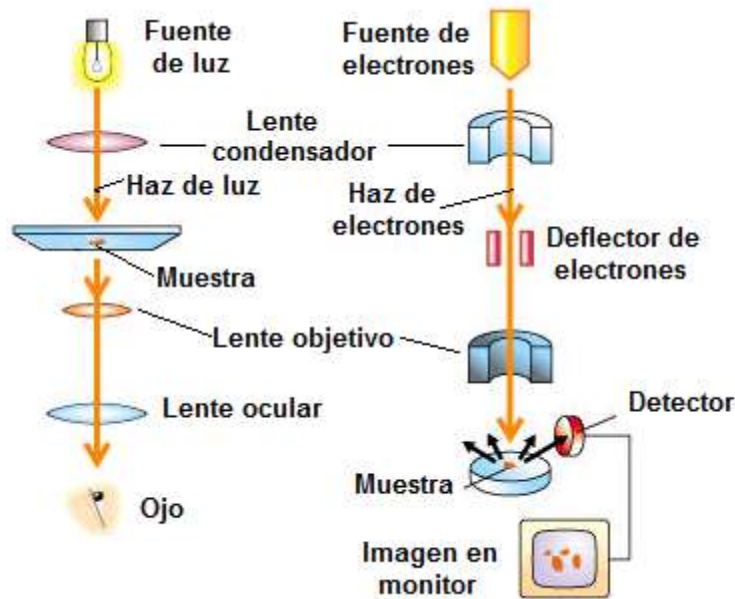


Fig. 3. 9 Diferencias entre microscopio electrónico de barrido y microscopio óptico

La manera en que se genera una imagen en un microscopio electrónico de barrido es algo muy diferente a la correspondiente a la visión humana. En el SEM, los electrones de alta energía se focalizan en un fino haz, el cual barre la superficie de la muestra, debido a esto, una amplia variedad de señales son producidas, dado que existen interacciones complejas entre el haz de electrones y los átomos del espécimen.

La mezcla de las señales producidas por electrones secundarios (ES) y electrones retrodispersados (ER), son registradas por el detector fotomultiplicador, el cual posee una caja de Faraday que puede polarizarse entre -100V y 300V según se desee rechazar o atraer a los electrones secundarios. Luego, los electrones de baja energía son acelerados con un potencial aproximado de 12kV. Dichos electrones inciden sobre un material centellador, el cual produce luz ante el bombardeo de electrones de alta energía.

La luz creada es llevada por una guía de luz hasta la ventana de un fotomultiplicador, que consiste en una serie de dinodos metálicos, cada uno de los cuales producen una cascada de electrones. Este sistema produce una ganancia en amplificación muy grande con un mínimo de contribución del ruido. Finalmente, la señal resultante es amplificada y visualizada.

3.5.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Este fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico, descrito inicialmente por Einstein en 1905. Gracias a esta técnica es posible realizar análisis cuantitativos y cualitativos de todos los elementos, excepto el hidrógeno.

El XPS se refiere a una forma especial de fotoemisión, es decir, la expulsión de un electrón de un nivel cercano al núcleo por un fotón de rayos-X de energía $h\nu$. Posteriormente, la energía de los fotoelectrones emitidos es analizada por un espectrómetro de electrones y los datos se presentan como un gráfico de intensidad (normalmente se expresan como cuentas) contra la energía de enlace de los electrones.

Al encontrarse un fotón con un átomo es posible que ocurran diferentes sucesos, entre ellos, que el fotón atraviese el átomo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico, lo que lleva a una pérdida de energía, o que interactúe con un electrón de un orbital atómico ocurriendo una transferencia total de la energía lo que provoca la emisión del electrón del átomo.

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía igual a la energía de enlace. Pudiendo describir este proceso a través de la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (3. 8)$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, es decir, identifica el electrón específicamente, tanto en términos de su elemento primario y nivel de

energía atómica, representa la diferencia en energía entre el átomo ionizado y el neutro, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X y la energía cinética del electrón E_k es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero esta depende de la energía de los fotones de los rayos X empleadas y no es por tanto una propiedad intrínseca del material.

W , es la función de trabajo del espectrómetro. Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

Dado que las tres cantidades en el lado derecho de la ecuación 3.8 son conocidas o medibles, calcular la energía de enlace del electrón es un asunto sencillo, pues en la práctica, esta tarea es realizada por un control electrónico o sistema de datos asociado con el espectrómetro y el operador simplemente selecciona una escala de energía de enlace o cinética que se considere la más apropiada para el estudio. La figura 3.10 presenta un esquema general de las energías que son usadas por la técnica de XPS.

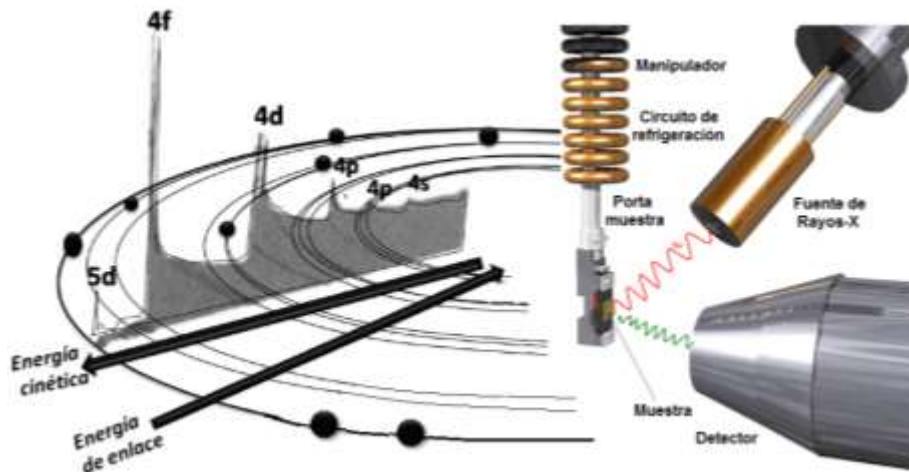


Fig. 3.10 Esquema de energías registradas en XPS

Capítulo 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Determinación de los componentes del sistema de depósito

Todas y cada una de las películas desarrolladas en esta investigación se sintetizaron en el laboratorio de películas delgadas de CIMAV Unidad Monterrey. El método de síntesis empleado fue depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) debido a que éste método es simple, barato y se pueden obtener películas delgadas de buena calidad.

El equipo utilizado para el depósito se muestra en la figura 4.1 y consistió básicamente en dos planchas de calentamiento, termómetros para el monitoreo de la temperatura de los baños, un pHmetro, multímetro, osciloscopio, así como fuentes de poder de corriente directa y corriente pulsada para el dopaje de las películas posterior al CBD. En cuanto a material de laboratorio, se emplearon vasos de precipitado de diferentes volúmenes, probetas, pipetas y matraces de aforo.



Fig. 4. 1 Componentes y equipo de laboratorio para depósito de películas delgadas.

4.2 Determinación de Materiales para síntesis de películas delgadas

De acuerdo a las revisiones exhaustivas de la literatura se seleccionaron los precursores químicos necesarios para llevar a cabo la experimentación. En la adquisición de éstos materiales se tomó en cuenta la pureza, métodos de solución y/o dispersión, etc. La concentración de las soluciones se determinó en base a experimentación previa.

Los reactivos con los que se sintetizaron las películas de sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo por baño químico son listados en las Tablas 4.1 y 4.2 donde además se encuentran las concentraciones seleccionadas para ser utilizadas a lo largo de la investigación. Tal como se comentó en el capítulo anterior, los precursores fueron seleccionados en base a literatura, así como con pruebas preliminares, se establecieron los volúmenes de cada solución para emplearse en cada uno de los baños para la síntesis de ambas películas.

Tabla 4. 1 Precursores para depósito de CdS

Precursor (Concentración)
CdCl ₂ (0.05 M)
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ (0.5 M)
KOH (0.5 M)
Buffer de boratos
CS(NH ₂) ₂ (0.5 M)
H ₂ O (desionizada)

Tabla 4. 2 Precursores para depósito de PbS

Precursor (Concentración)
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (0.5M)
NaOH (2M)
CS(NH ₂) ₂ (1M)
C ₆ H ₁₅ NO ₃ (2M)
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (0.5M)
H ₂ O (desionizada)

4.3 Sustrato

Una parte integral de todo el proceso de depósito de películas es acondicionar la superficie para promover la buena adhesión de la película a depositar, por lo tanto, la preparación del sustrato es de suma importancia en cualquier proceso de depósito, esta preparación involucra diferentes puntos, por ejemplo, remover impurezas y residuos que no se desean.

Los sustratos utilizados en este trabajo fueron vidrio marca Corning de $75 \times 25 \times 1$ mm³ y vidrio recubierto con oxido de indio y estaño (ITO) marca Sigma-aldrich $25 \times 25 \times 1$ mm³. La figura 4.2 muestra los vidrios utilizados como sustratos.

A continuación se describe brevemente el procedimiento de limpieza para los sustratos utilizados, el cual fue reportado anteriormente por Junfeng Han et al [26]:

Primeramente, los sustratos fueron colocados en un cristizador que contenía acetona, posterior a esto, el cristizador se introdujo en un baño ultrasónico durante 20 minutos. Al término de este tiempo, los sustratos se enjuagaron y se colocaron en otro cristizador que contenía isopropanol y se repite el procedimiento anterior. Seguido de esto, los sustratos fueron nuevamente desplazados del cristizador, colocándolos ahora en uno que contenía agua desionizada el cual fue sometido a vibración sónica durante 20 minutos más. Finalmente, los substratos limpios fueron secados utilizando nitrógeno. Este procedimiento fue empleado para el lavado de ambos sustratos y fue seleccionado debido a que solamente se busca la remoción de polvo o impurezas adheridas a la superficie.

Cabe mencionar que se realizaron pruebas con el método de limpieza propuesto por Obaid et al [62], sin embargo, debido al ataque que sufre el ITO por causa del ácido empleado en este método, el espesor se ve fuertemente afectado. Dado a que la superficie no presentaba un alto grado de suciedad, no fue necesaria la aplicación de este método. No obstante, no se descarta el uso de este método, ya que puede ser utilizado en películas de ITO con espesores superiores a los 100 nm, pues realmente la disminución es de solo unos cuantos nanómetros (~10 nm), sin embargo, el espesor del ITO empleado en este proyecto es de alrededor 20 nm.



Fig. 4. 2 Vidrio e ITO utilizados como substratos

4.4 Desarrollo de semiconductor tipo N

En la síntesis de películas delgadas de CdS se observaron los efectos de los parámetros de depósito a través de 4 formulaciones distintas. Las formulaciones empleadas se encuentran detalladas en la tabla 4.3. Tal como se mencionó antes, los reactivos fueron seleccionados en base a la literatura, sin embargo, las formulaciones fueron propuestas con el fin de utilizar la menor cantidad de reactivos posible, tratando de aminorar costos de producción sin dejar de lado la calidad de las películas. En cada formulación se aumentó el porcentaje del agua utilizada, disminuyendo la cantidad en volumen de las soluciones molares de cloruro de cadmio (CdCl_2), citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) y thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$).

Los parámetros estudiados fueron la temperatura y el tiempo. El estudio realizado se basó en la observación del comportamiento del depósito en relación a las temperaturas aplicadas en tiempos dados.

Tabla 4. 3 Formulaciones empleadas en la síntesis de CdS

Reactivo	Formulación 1 (ml)	Formulación 2 (ml)	Formulación 3 (ml)	Formulación 4 (ml)
CdCl_2 (0.05 M)	10	7.5	6.75	5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (0.5 M)	10	7.5	6.75	5
KOH (0.5 M)	2.5	2.5	2.5	2.5
Buffer de boratos	2.5	2.5	2.5	2.5
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (0.5 M)	5	3.75	3.35	2.5
H_2O (desionizada)	20	26.25	28.15	32.5

Con el fin de identificar los efectos que se tienen según el parámetro que se modifica, la síntesis de las películas de CdS se dividió en etapas, mismas que son descritas a detalle a continuación.

4.4.1 Primera serie de depósitos

La primera serie de depósitos consistió en el análisis de temperaturas y tiempos de depósito, además de la selección de una de las 4 formulaciones anteriormente descritas. Para esta serie, el sustrato empleado fue el vidrio Corning debidamente lavado. La figura 4.3 muestra el baño utilizado para la síntesis de películas de CdS, evidenciando así el equipo básico de laboratorio que se necesita.



Fig. 4. 3 Baño químico de CdS

Los primeros depósitos se realizaron empleando la formulación 1 (F1), de los cuales, en el primer experimento se aplicó una temperatura de 70 °C durante 1.5 horas, dando como resultado el desprendimiento total de la película. Al observarse esto, se optó por identificar el tiempo en que se presentaban cambios visibles en la solución, dado que ésta es inicialmente transparente y al cabo de algunos minutos cambia su coloración a amarillo. Para esto, se realizó un baño de 50 ml, utilizando las cantidades mostradas en la tabla 4.3. En este baño, se sumergió 1 sustrato y se midió el tiempo en que la solución comenzó a cambiar de color y a formarse la película sobre el sustrato así como en las paredes del vaso que contenía la solución. El vidrio fue sacado parcialmente conforme transcurría el tiempo para observar los cambios en la película. Esto se realizó nuevamente a una temperatura de 70°C. Se observó que la película comenzaba a formarse a partir de los primeros 10 minutos

y después de 26 minutos de estar inmerso el vidrio, la película comenzó a desprenderse.

Debido a que la película se desprendía rápidamente, se consideró la disminución de 10°C en la temperatura de depósito y un tiempo de depósito no mayor a una hora. El experimento que se realizó con estos nuevos parámetros y consistió en un baño de 50 ml donde se sumergieron 5 substratos sacando cada uno de ellos cada 15 minutos completando 75 minutos de depósito. En el primer substrato (15 minutos de depósito) se depositó una película la cual comenzaba a mostrar desprendimiento en los bordes, al paso del tiempo cada sustrato mostró menor adherencia hasta quedar completamente desprendida la película en el último substrato como se observa en la figura 4.4, donde es evidente el desprendimiento de la película a partir de los 15 minutos de depósito.

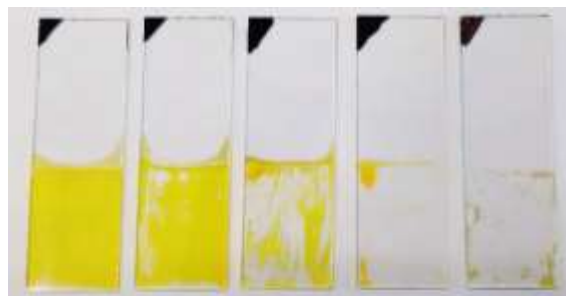


Fig. 4. 4 Películas de CdS depositadas a 60°C durante 15, 30, 45, 60 y 75 minutos

En base a esto, se propone la disminución del tiempo de depósito. Se realizó un baño de 50 ml donde se sumergieron 5 sustratos sacando cada uno de ellos cada 2 minutos a partir del minuto 5 sumando un tiempo de depósito de 15 minutos. La temperatura fue de 60°C la cual se mantuvo constante a lo largo del depósito. El primer y segundo sustrato mostraron adherencia de la película, la cual sufrió cambio de tonalidad, el tercer sustrato con 11 minutos de inmersión mostró un ligero desprendimiento de la película en uno de los bordes, mientras que el cuarto y quinto sustrato, tras 13 y 15 minutos de inmersión mostraron mayor desprendimiento de la película (ver figura 4.5).

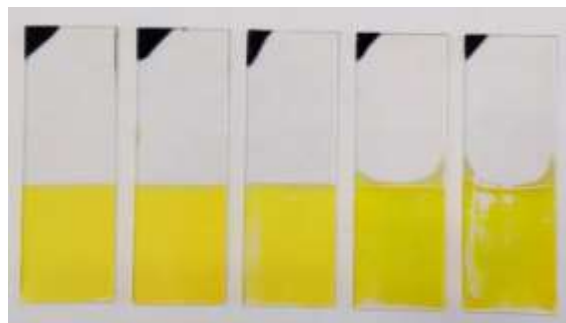


Fig. 4. 5 Películas de CdS depositadas a 60 °C durante 7, 9, 11, 13 y 15 minutos

Con esto se identificó que el tiempo de depósito óptimo a 60°C es menor a los 11 minutos por lo que se lleva a cabo un experimento para conocer los espesores que se obtienen. En un baño de 50 ml se sumergieron 5 sustratos sacando cada uno de ellos cada minuto a partir del minuto 5, a una temperatura de 60°C. Todos los sustratos mostraron buena adherencia, solo existió un cambio de tonalidad en la película respecto al tiempo.

Para el resto de las formulaciones se llevó a cabo el mismo experimento, donde se observaron algunas diferencias. Para la formulación 2 (F2), Todos los sustratos mostraron buena adherencia. Al utilizar la formulación 3 (F3) los cuatro primeros sustratos mostraron buena adherencia, sin embargo el quinto sustrato comenzó a tener desprendimiento de la película. Finalmente al utilizar la formulación 4 (F4) los primeros tres sustratos mostraron buena adherencia, sin embargo el cuarto y quinto sustrato comenzaron a mostrar desprendimiento de la película. En la figura 4.6 se observan las películas depositadas mediante la formulación 2, las cuales presentan un color amarillo a lo largo de toda la película y una buena adherencia.

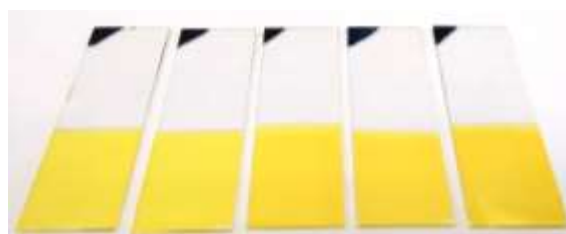


Fig. 4. 6 Películas de CdS (F2) depositadas a 60°C durante 6, 7, 8, 9 y 10 minutos

4.4.2 Segunda serie de depósitos

De acuerdo con los resultados de las mediciones realizadas a las muestras obtenidas en la primera serie de depósitos, la formulación con la que se logró un mayor espesor fue la F2, por lo que se le consideró a esta formulación la óptima para continuar con la experimentación. Los resultados se detallan más adelante en el capítulo 5 de este trabajo.

Para la nueva serie de depósitos se disminuyó la temperatura de depósito, ya que los espesores obtenidos en la primera serie no sobrepasaron los 20 nm. Se realizó un baño de 50 ml donde se sumergieron 5 sustratos, a una temperatura de 30°C. El objetivo de este experimento fue observar el comportamiento de la solución con la nueva temperatura de depósito. De aquí se concluyó que el cambio en la coloración de la solución sucedió más lentamente, siendo que hasta después de 30 minutos la solución ya es completamente amarilla. Sin embargo, en el sustrato existe una película muy delgada que apenas puede ser detectada a simple vista.

Continuando con el depósito de las películas a 30°C, se realizó un baño de 50 ml donde se sumergieron 5 sustratos. Sin embargo, esta vez los sustratos se retiraron de la solución cada 20 minutos a partir de 60 minutos de inmersión. Con esto se obtuvieron películas con buena adherencia y espesores desde 46 hasta 93 nm. En base estos resultados, se observa que después de 2 horas y 40 minutos de inmersión la solución todavía se puede seguir depositando, ya que aún todavía no tiene precipitados y la película formada en las paredes del vaso de precipitado no muestra desprendimiento.

Se opta por hacer más largo el tiempo de los depósitos para lograr identificar cual es el tiempo en que la película deja de depositarse. Para identificar si el depósito continúa después del tiempo mencionado, se sumergieron 5 sustratos en un nuevo baño, sacándolos cada 20 minutos a partir 2 horas y 40 min de depósito, la temperatura se mantuvo constante a 30°C, pudiéndose observar que efectivamente se continúa con el depósito y por consiguiente se aumenta el espesor de la película. A pesar de que el último sustrato se sustrajo luego de poco más de 4 horas de depósito, las películas seguían mostrando buena adherencia, haciendo pensar que

todavía era posible continuar con el depósito un poco más de tiempo, por ello es que se sumergieron 5 nuevos sustratos en un nuevo baño sacando cada uno de ellos cada 20 minutos a partir de 4 horas 20 minutos de haberse comenzado el depósito, manteniendo la temperatura de 30°C. Como resultado se obtuvieron películas con buena adherencia, ninguna de ellas presentó desprendimiento. La última tuvo un tiempo de depósito de 6 horas, logrando un espesor de 133 nm.

Al no existir desprendimiento ni demasiados precipitados en el vaso, se pretendió que el tiempo de depósito se pudiera llevar más allá de 6 horas.

Por lo que se consideró el realizar un depósito más, utilizando 5 sustratos y sacando el primero después de 4 horas de inmersión, posteriormente se sacó un sustrato cada hora, así hasta cumplir 8 horas de depósito continuas. Una vez hecho esto, el máximo espesor que se obtuvo fue de 160 nm, mostrando que a partir de 4 horas de depósito la tasa de crecimiento disminuye considerablemente.

En base a literatura, se consideró el dar más de un baño a las películas tal como lo hizo Gutiérrez-Lazos et al [25] donde indicaron que el espesor incrementa conservando la orientación preferencial de las películas depositas teniendo cambio en el valor de la banda prohibida en un intervalo de 2.35 a 2.42 eV.

Hasta este momento, se había estudiado el crecimiento de una película de CdS sobre vidrio en un baño desde que comienza el depósito de la película hasta 8 horas de depósito, encontrándose que dentro de las primeras dos horas y media aproximadamente se tiene el mayor crecimiento de espesor. Por lo tanto, este tiempo el que se consideró óptimo para evaluar el crecimiento al dar más de un baño a las películas.

El nuevo depósito se realizó empleando 50 ml de solución donde se sumergieron 5 sustratos sacando cada uno de ellos después de 2.5 horas para posteriormente dar un baño más. Cabe mencionar que entre cada baño no se realizó ningún tipo de limpieza del sustrato, pues solo se cambió de solución. El espesor obtenido después de dos baños fue de alrededor 200 nm. Al dar un tercer baño se logaron espesores de 350 nm, las cuales mostraron buena adherencia y homogeneidad.

Considerando la información recabada hasta este punto, se llegó a la conclusión de que la mejor manera de crecer una película de CdS de aproximadamente 300 nm

es dando tres baños de 2.5 horas cada uno, ya que, de esperar más tiempo en cada baño solo se obtienen unos cuantos nanómetros más, debido a que la tasa de crecimiento disminuye después de este tiempo.

Una vez tomada esta consideración, se pretendió crear un conjunto de películas para estudiar la reproducibilidad de las mismas. Para dichas películas se pretendía obtener valores de espesor al menos 300 nm.

Se realizaron tres experimentos de manera simultánea utilizando tres planchas de calentamiento distintas. En cada baño se sumergieron 5 sustratos, a los cuales se les dio tres baños, para en total cubrir 7.5 horas de depósito. Como resultado se logró obtener 15 películas de CdS, con espesores entre 260 y 380 nm.

La diferencia de espesores se debe a que las temperaturas de cada baño variaron en algún momento del depósito, dejando ver que la temperatura es un parámetro importante en el desarrollo de la película delgada. Después de tres baños consecutivos, las películas no mostraron cambio en la coloración tal como se muestra en la figura 4.7.



Fig. 4. 7 Películas de CdS después de tres baños consecutivos

4.4.3 Tercera serie de depósitos

Básicamente, la tercera serie de depósitos consistió en reproducir los resultados obtenidos sobre vidrio, empleando en lugar de este, vidrio recubierto con ITO. Dado que el tamaño del sustrato es menor, se empleó un baño con 25 ml de solución, empleando solamente la mitad de las cantidades mencionadas en la tabla 4.3 y respetando las concentraciones molares anteriormente utilizadas. Se esperó obtener al menos 300 nm de espesor siguiendo con la metodología de tres baños continuos de 2.5 horas cada uno. La temperatura utilizada fue de 30 °C.

Se obtuvieron tres películas, las cuales mostraron adherencia. A la primer película solamente se le dio un baño, con lo que se obtuvo un espesor de alrededor de 100 nm, la segunda película fue sometida a dos baños lográndose un espesor de aproximadamente 200 nm y finalmente la tercera película, a la que se le aplicaron tres baños consecutivos obtuvo un espesor de 310 nm. En la figura 4.8 se observa el cambio de color que presentan las películas de CdS al ser depositadas sobre ITO con uno, dos y tres baños.



Fig. 4. 8 Películas de CdS depositadas sobre vidrio recubierto con ITO con 1, 2 y 3 baños

4.5 Incorporación de plata a semiconductor tipo N

Las películas de CdS presentan una alta resistencia eléctrica, lo que tiende a limitar su desempeño en dispositivos fotovoltaicos [65]. Sin embargo, las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas semiconductoras, como el CdS, pueden ser moduladas a través del dopaje [4, 66]. Varios metales han sido utilizados para el dopaje de películas de CdS mostrando mejoras en conductividad [3, 5]. Dentro de este contexto, la plata actúa como un dopante aceptor el cual desarrolla significativamente las propiedades de transporte de las películas semiconductoras II-VI [4].

Se han propuesto dos métodos de dopaje de las películas obtenidas mediante baño químico. El primero consiste en utilizar nitrato de plata (AgNO_3), para esto, se prepara una solución molar, en la cual se sumerge la película de CdS previamente sintetizada. El segundo método se basa en el electrodeposición de nanopartículas de plata, el cual consiste en dispersar las NP en agua para posteriormente sumergir una película de CdS con un contra electrodo de plata y aplicar una diferencia de potencial para propiciar el movimiento de las NP y que estas se adhieran de manera aleatoria a la película.

Para el primer método empleado, se utilizó una concentración de 0.002 M y un tiempo de inmersión de 60 segundos a temperatura ambiente. Lo ocurrido en este depósito es que la película de CdS cambia de un color amarillo a un café ligeramente oscuro, formando precipitados en la solución de AgNO_3 cuando la película es sumergida.

En el segundo método se emplea la misma concentración de NP cambiando el tiempo a 120 segundos, de igual manera se realizó a temperatura ambiente. En este caso, la película no sufre ningún cambio en la coloración de la película. En la figura 4.9 se observan películas de CdS dopadas con cada uno de los métodos propuestos. Es evidente que existe un cambio de coloración al dopar las películas mediante nitrato de plata.



Fig. 4. 9 Películas de CdS con NP de Ag y Nitrato de plata

4.6 Desarrollo de semiconductor tipo P

Al igual que la síntesis de las películas de CdS, las películas de PbS fueron sintetizadas mediante el método de depósito por baño químico. Se estudiaron los efectos de los parámetros de depósito en las películas para encontrar las condiciones óptimas de depósito y así poder incorporar estas películas para formar en conjunto con el CdS una unión P-N.

4.6.1 Concentraciones y formulaciones

En la tabla 4.2 presentada anteriormente, se encuentran los precursores empleados para los depósitos de PbS, así como las concentraciones utilizadas, las cuales fueron determinadas en base a experimentaciones preliminares.

Las pruebas realizadas para el depósito de PbS se llevaron a cabo con temperaturas desde 30 hasta 70°C sobre sustratos de vidrio en baños de 50 ml. En este caso, el depósito se realizó bajo condiciones de oscuridad, debido a que esta reacción se ve afectada al estar en contacto directo a la luz.

Se contó dos formulaciones distintas, las cuales se encuentran identificadas en la tabla 4.4 que se muestra a continuación.

Básicamente la única diferencia entre cada una de las formulaciones es la sustitución de uno de los reactivos, pues todos los demás permanecen iguales tanto el reactivo como la concentración empleada en la solución.

Tabla 4. 4 Formulaciones empleadas para síntesis de PbS

Reactivo	Formulación 1 (ml)	Formulación 2 (ml)
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ (0.5M)	2.5	2.5
NaOH (2M)	2.5	2.5
CS(NH ₂) ₂ (1M)	3	3
C ₆ H ₁₅ NO ₃ (2M)	1	-
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (0.5M)	-	2
H ₂ O (desionizada)	41	40

Formulación 1 (F1)

Las pruebas realizadas para el depósito de PbS comenzaron utilizando la formulación 1, en la cual los precursores de la formulación 1 y 2 fueron obtenidos en base a literatura. Sin embargo, se planteó como objetivo el disminuir las temperaturas de

depósito modificando las cantidades de las soluciones empleadas así como el tiempo de depósito. Al igual que en las pruebas preliminares de sulfuro de Cadmio, los depósitos se llevaron a cabo sobre sustratos de vidrio, esto con el fin de encontrar las condiciones óptimas de depósito y una vez identificadas reproducir los resultados en los sustratos recubiertos ITO y CdS.

Los espesores reportados en la literatura para el caso de PbS son desde 900 a 1400 nm [43], en este trabajo, se realizaron pruebas con espesores desde 500 a 1500 nm, los cuales fueron medidos mediante microscopia electrónica de barrido realizando un corte transversal a las muestras. Para la obtención de dichos espesores se emplearon diferentes tiempos de depósito, encontrando que el óptimo es de 2 horas para obtener un espesor de alrededor 350 nm, después de transcurridas las dos horas, las películas mostraron desprendimiento y antes de este tiempo, la película fue casi transparente. Una vez transcurridas dos horas de depósito se obtuvieron películas con buena adherencia, homogéneas con un color gris oscuro, las cuales, a simple vista no permiten el paso de la luz. La temperatura empleada para esta formulación fue de 50°C y un volumen de 50 ml.

La temperatura que se utilizó inicialmente fue de 70°C sin embargo al depositar sobre la película de CdS esta comenzaba a sufrir desprendimiento, por lo que fue necesario disminuir esta temperatura de depósito aplicando 50°C.

Formulación 2 (F2)

La diferencia entre la formulación 1 y 2 es la temperatura de depósito, así como el uso del citrato de sodio (NaCit) reemplazando la trietanolamina (TEA) la cual había sido utilizada en la formulación 1, ambos reactivos son utilizados en la solución como agentes complejantes.

Debido a que se puede depositar a temperatura ambiente con esta formulación, no se uso calentamiento para realizar dichas pruebas dado que hasta éste punto se habían tenido dificultades con el depósito de PbS sobre CdS. La temperatura empleada fue de 30°C con un tiempo de depósito de 2 horas. Este procedimiento se realizó para comparar el crecimiento de ambas formulaciones en un lapso de dos

horas. De la misma manera, el espesor fue medido a través de SEM obteniendo un valor de 370 nm.

La razón por la que se experimentó con dos formulaciones diferentes fue la temperatura a la que se lleva a cabo cada una, además de las morfologías reportadas, mismas que ayudan en la captación de la luz. Sin embargo en base a los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas, se eligió continuar la experimentación con la formulación 1, los detalles por los que se tomó esta decisión son discutidos a continuación.

Las Caracterizaciones realizadas a las muestras que corresponden a las formulaciones 1 y 2 son las siguientes:

- Medición de rugosidad utilizando microscopia de fuerza atómica (MFA)
- Morfología utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Uv-vis (transmitancia)
- Identificación de fases por haz rasante (Rayos X)

4.7 Desarrollo de contacto posterior

Una vez constituida la unión P-N, se estudiaron algunos materiales como posibles candidatos para ser empleados como contacto posterior de la celda solar.

Entre los materiales que se contemplaron como contactos de manera separada fueron la plata, aluminio y grafito en pasta y en polvo. Los métodos de aplicación fueron manuales para el caso de la plata y el grafito, sin embargo, para el aluminio se empleó la técnica de depositación física de vapor (sputtering). Se realizaron dos pruebas con el contacto de aluminio, una de ellas se basó en la aplicación de aluminio solamente, mientras que la otra prueba consistió en depositar primero una capa de cromo de algunos cuantos nanómetros con el objetivo de mejorar la adherencia del contacto de aluminio y después depositar la película de aluminio.

Cada uno de estos materiales fue aplicado sobre la película de PbS para poder obtener las curvas I-V de la celda solar. Los mejores resultados se obtuvieron al utilizar la mezcla del grafito en pasta con grafito en polvo. Siendo estos resultados muy similares a los obtenidos con las películas de cromo y aluminio. A pesar de esto, se eligió el grafito como contacto debido a la simplicidad del método de aplicación.

El proceso de elaboración del contacto consistió en realizar una mezcla de pasta de grafito con grafito en polvo con una relación 5:1, es decir, por cada 0.5 gramos de pasta, se incorporó 0.1 gramos de polvo. Una vez homogeneizada la pasta, esta fue tomada para ser aplicada sobre la celda solar. La manera de aplicación se realizó empleando una pequeña brocha cuidando aplicar solamente un contacto de 1 cm².

Inmediatamente después de la aplicación del contacto, la celda fue introducida a un horno a una temperatura de 60°C durante 6 horas, con el fin de evaporar los líquidos presentes en la pasta, logrando una mejor adherencia del contacto con la celda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de sustrato

Primeramente con el fin de corroborar los datos proporcionados por el fabricante respecto al sustrato, se realizaron las caracterizaciones pertinentes para situar al material dentro de las especificaciones necesarias para fungir como contacto de la celda solar. El sustrato fue caracterizado antes y después de ser lavado, dado que es necesario corroborar que las propiedades del material no fueran modificadas o afectadas debido al procedimiento de limpieza al cual se somete antes de comenzar con el primer depósito. Dicho procedimiento de limpieza se realiza con el fin de preparar la superficie para el depósito de la primer película, pues se busca la remoción de pequeñas impurezas tales como polvo que pueda estar adheridas a la superficie, las cuales podrían afectar el proceso de depósito, propiciando poca adherencia o contaminación de la película de sulfuro de cadmio. El procedimiento de lavado se encuentra descrito en el capítulo 4 de este documento.

5.1.1 Medición de espesores

La primer caracterización que se llevó a cabo en el sustrato, fue la medición del espesor, lo cual fue determinado con un reflectómetro Filmetrics modelo F20-2-LR-UV. Este valor es necesario para la obtención de la resistividad, propiedad que será descrita más adelante.

El valor de espesor marcado por el fabricante oscila entre 15 y 30 nm, mientras que el valor obtenido de las mediciones en las películas de ITO antes y después del procedimiento de lavado fue de alrededor 18 nm para ambas muestras, quedando este valor dentro del rango especificado anteriormente. La tabla 5.1 muestra los valores obtenidos en cada muestra así como el marcado por el fabricante.

Tabla 5. 1 Datos de espesor de película de ITO

Muestra	Espesor
Fabricante	15-30 nm
ITO sin lavar	18.58 nm
ITO lavado	18.11 nm

5.1.2 Medición de resistividad

Uno de los factores más importantes en las películas delgadas de óxidos metálicos como conductores transparentes es su resistividad, la cual es obtenida tomando en cuenta la resistencia superficial de una pulgada cuadrada de película transparente y su espesor.

Esta medición se llevó a cabo utilizando el método de 4 puntas a través un multímetro digital de precisión Tektronix DMM4050. La tabla 5.2 muestra los resultados de las mediciones realizadas a un sustrato que no fue lavado previo a la medición.

Tabla 5. 2 Valor de resistividad obtenida de una película de ITO sin lavar

Resistencia promedio (Ω)	Factor de corrección	Resistencia de hoja (Ω/sq)	Espesor (nm)	Resistividad (Ω/cm)
19.545	4.294	83.92623	18.1	1.52E-04

El procedimiento que se efectuó para llevar a cabo esta medición consistió en hacer un promedio de 4 mediciones de resistencia. Después, el valor promedio es multiplicado por un factor de corrección que depende de la separación de las puntas con las que se hace la medición, para este caso 4.294, con esta multiplicación se obtiene la resistencia de hoja de la película, la cual es especificada por el fabricante. Este valor, al ser multiplicado por el espesor da como resultado el valor de resistividad, $1.52\text{E}-04 \Omega/\text{cm}$ para esta muestra.

La tabla 5.3 muestra los resultados de las mediciones realizadas a un sustrato que fue lavado, siendo estos valores semejantes a los de una muestra que no fue previamente lavada.

Tabla 5. 3 Valor de resistividad obtenida de una película de ITO lavada

Resistencia promedio (Ω)	Factor de corrección	Resistencia de hoja (Ω/sq)	Espesor (nm)	Resistividad (Ω/cm)
20.88	4.294	89.65872	18.58	1.67E-04

La tabla 5.4 resume los valores obtenidos, los cuales indican que la resistencia de hoja se encuentra dentro del rango especificado por el fabricante. Lo cual revela que esta característica no fue modificada debido al proceso de limpieza que se le dió al sustrato.

Tabla 5. 4 Valores de resistencia de hoja de películas de ITO

Resistencia de hoja	
Fabricante	70-100 Ω/sq
ITO sin lavar	88.45 Ω/sq
ITO lavado	89.65 Ω/sq

5.1.3 Caracterización morfológica

La morfología superficial de las películas delgadas de ITO antes y después de ser lavadas fue observada utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés) de la marca Asylum Research modelo MFP3DSA. El modo de operación empleado para la obtención de las imágenes fue “tapping”, modo mediante el cual el cantiléver se encuentra tocando de manera intermitente la muestra.

En la figura 5.1 se observan áreas de 2×2 y 1×1 μm donde es evidente que la película de ITO posee una superficie lisa antes y después de ser lavada, pues la rugosidad y morfología no cambia de manera drástica. Esto se debe a que el método de lavado presenta una nula agresividad, dado que solamente se utiliza acetona, isopropanol y agua para limpieza.

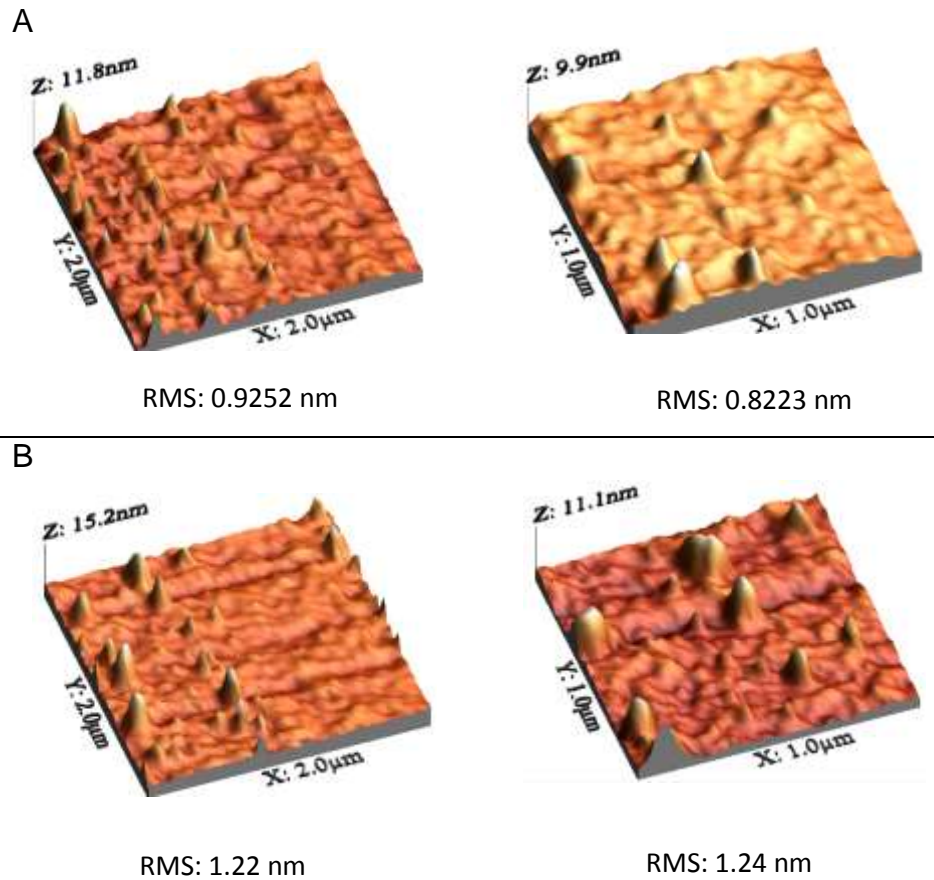


Fig. 5. 1 Imágenes de AFM de películas de ITO A: antes de lavado B: después de lavado

5.1.4 Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de las películas delgadas conductoras se obtuvieron en el intervalo espectral de 300 a 900 nanómetros. Para llevar a cabo ésta caracterización se utilizó un espectrómetro Uv- Vis marca Agilent Technologies modelo Cary 5000, empleando corrección de línea base, a temperatura ambiente.

La información concerniente a la transmisión óptica de un material es muy importante al evaluar el rendimiento óptico de un óxido conductor transparente. Ya que una alta transmitancia óptica en la región del visible es necesaria para el desarrollo de dispositivos con aplicaciones optoelectrónicas.

Los resultados de transmitancia se muestran en la figura 5.2, donde se aprecia que la transmitancia de un sustrato sin lavar se mantiene muy similar a la transmitancia

del sustrato lavado. Ambas películas muestran buena transparencia (~85%) en la región del visible, tal como lo indica el fabricante en sus especificaciones, lo cual es suficientemente alta para uso del material como conductor transparente.

La energía de banda prohibida (E_g) no está dada como dato proporcionado por el fabricante, sin embargo, este valor fue calculado a través de la fórmula de Tauc [43].

$$(\alpha h\nu) = A * (h\nu - E_g)^m \quad (5.4)$$

Donde A es una constante, α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía incidente del fotón y el parámetro m depende del tipo de transmisión (1/2 para transmisión directa).

Las películas de ITO poseen un valor nominal de E_g de 4.16 eV. Lo cual indica que a longitudes de onda mayores a 300 nm el material comienza a aumentar su transmitancia. Esto sucede por causa que cuando la luz visible, con longitud de onda mayor a 300 nm, irradian las películas de ITO los electrones de la banda de valencia no reciben la suficiente energía para ser excitados y subir a la banda de conducción, por consiguiente, las películas exhiben una considerable transparencia. Los valores de E_g nominales a 550 nm se encuentran reportados en la tabla 5.5.

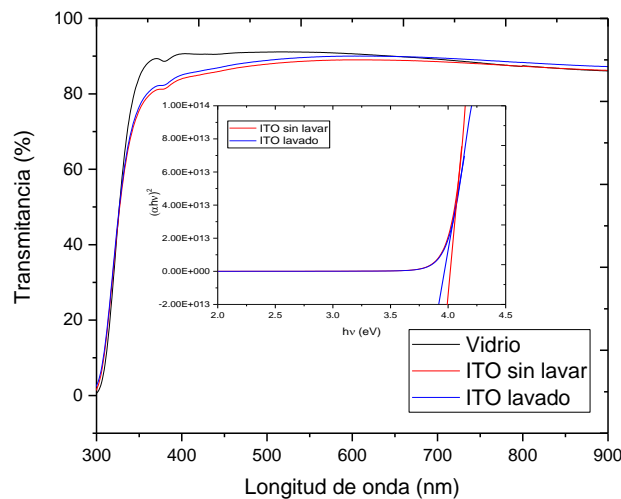


Fig. 5. 2 Espectros de transmitancia de película delgada de ITO

Tabla 5. 5 Valores de transmitancia nominal de películas de ITO

Muestra	Transmitancia
Fabricante	86% nominal a 550 nm
ITO sin lavar	87% nominal a 550 nm Banda prohibida: 3.91 eV
ITO lavado	88% nominal a 550 nm Banda prohibida : 3.99 eV

5.1.5 Caracterización estructural

Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó un difractómetro Panalytical Empryam y los programas Match y X'Pert High Score Plus, con las bases de datos cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), la cual cuenta con 124,335 compuestos y la PDF-2 de la ICDD (International Centre for Diffraction Data) con 230,346 compuestos. La figura 5.3 presenta el espectro obtenido de la superficie de la muestra del ITO y en la misma figura en la parte inferior se presenta la carta cristalográfica de la principal fase encontrada. La película de ITO utilizada como sustrato presenta una fase cubica según la ficha cristalográfica con numero de referencia 01-089-4598. Se observa una orientación preferencial en el plano (222).

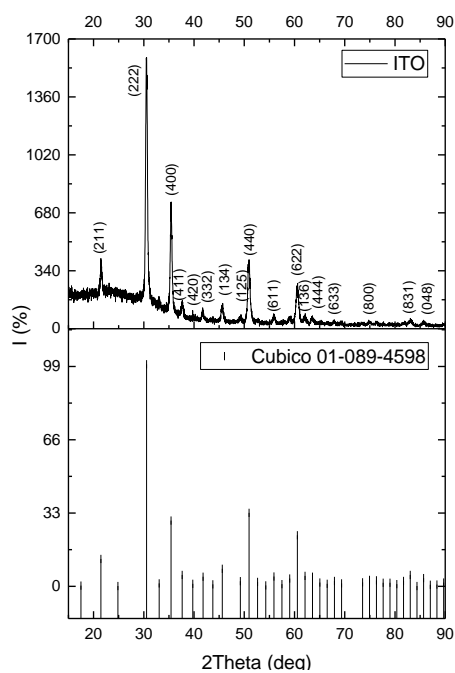


Fig. 5. 3 Espectro de rayos X de película de ITO

5.2 Resultados de caracterizaciones del semiconductor tipo N

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación de tesis, correspondientes a las caracterizaciones ópticas, morfológico-superficial, estructural y composición química superficial medido mediante XPS del material fundamental investigado, el sulfuro de cadmio.

Este material es empleado como capa ventana de la celda solar, siendo este el semiconductor tipo N de la unión P-N.

5.2.1 Medición de espesores

El espesor de las películas fue determinado utilizando un reflectómetro óptico (Filmetrics F20). Tal como se describió en el capítulo 4 de este trabajo, el depósito de las películas de CdS se dividió en 3 series de depósitos, con el fin de estudiar el desarrollo del material por etapas.

La medición de espesor fue clave en la primera serie de depósitos, pues fue ésta medición la base para conocer como estaba siendo depositado el material sobre el sustrato de vidrio.

En esta parte de la experimentación, se buscaron los parámetros óptimos de depósito tales como temperatura, tiempo y formulación (recordando que fueron 4 las formulaciones empleadas previamente).

De esta serie de depósito se concluyó que es necesario emplear temperaturas de depósito menores a los 70°C, pues al trabajar a esta temperatura las películas tendían a desprenderse rápidamente.

Al disminuir la temperatura de depósito a 60°C fue posible realizar las primeras mediciones de espesor. Los valores recabados de las mediciones se encuentran registrados en la tabla 5.6, donde se puede estimar que, a 60°C el tiempo óptimo de depósito se encuentra entre 5 y 8 minutos. Después de este tiempo se comienza a observar desprendimiento de la película depositada tanto en las paredes del vaso que contiene la solución como en el sustrato de vidrio. Los valores de tiempo contra

espesor de las películas de CdS se muestran graficados en la figura 5.4. Como puede apreciarse en todas las formulaciones experimentadas existe una tendencia clara de crecimiento del espesor conforme se aumenta el tiempo de depósito.

Tabla 5. 6 Espesores de películas de CdS en 5, 6, 7, 8 y 9 minutos de depósito a 60°C

Tiempo (min)	F1 Espesor (nm)	F2 Espesor (nm)	F3 Espesor (nm)	F4 Espesor (nm)
5	2.13	5.41	5.8	2.84
6	6.22	8.32	8.09	3.71
7	10.75	11.48	11.2	5.97
8	14.2	17.6	13.71	8.44
9	15.56	18.28	14.92	9.23
Temperatura: 60 °C				

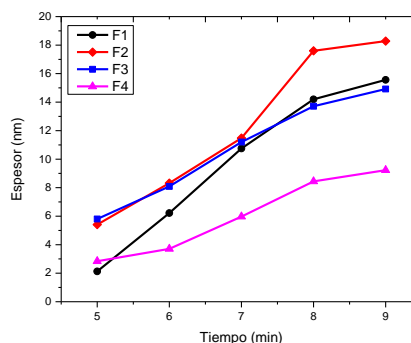


Fig. 5. 4 Grafica de espesores Vs tiempo de depósito de películas de CdS

La formulación que mostró un mayor crecimiento de espesor en cada uno de los tiempos en que se realizaron mediciones fue la formulación 2, por lo que se consideró a esta como la mejor para continuar con la experimentación en las etapas posteriores. Sin embargo, los espesores no superan los 20 nm, motivo por el cual, se disminuye aún más la temperatura de depósito.

La segunda serie de depósitos fue útil como referencia para establecer el tiempo de depósito de las películas de CdS. En base a los resultados de espesores que se obtuvieron de películas depositadas a 30 °C se realizó la gráfica mostrada en la figura 5.5, la cual presenta los espesores de las películas fabricadas a partir de los primeros 20 minutos de depósito. Se observa claramente que el mayor crecimiento de la película se da entre las 3 primeras horas de depósito, ya que después de este tiempo, la tasa de crecimiento disminuye considerablemente, por lo tanto es preferible realizar más de un depósito dentro del tiempo en que el crecimiento es todavía rápido, es decir, realizar tres baños de 2.5 horas cada uno, equivaldría a obtener alrededor de 300 nm, mientras que en dos baños, esperando obtener por baño 160 nm, nos llevaría alrededor de 16 horas de depósito, para obtener los mismos 300 nm. Para corroborar que es posible continuar con el crecimiento de la

película después del primer baño, se realizaron mediciones a películas con 1, 2 y 3 baños con duración de poco más de 2.5 horas cada uno como se observa en los resultados de la figura 5.6.

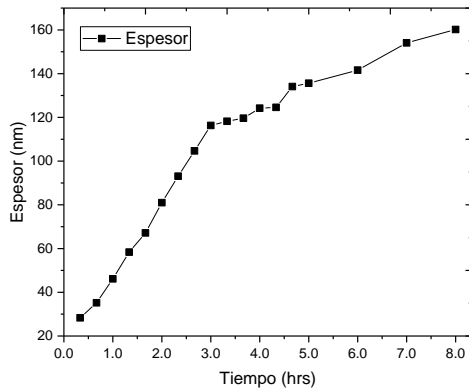


Fig. 5. 5 Espesor respecto al Tiempo de depósito de películas de CdS

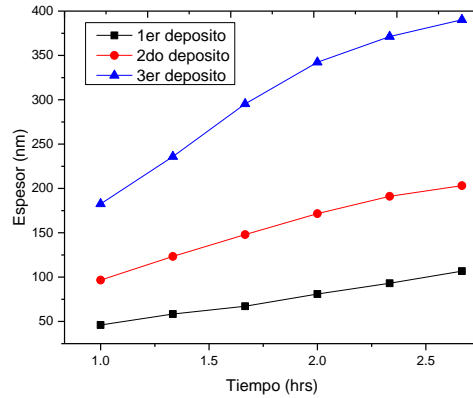


Fig. 5. 6 Espesores de películas de CdS a partir de 60 minutos de inmersión con 1, 2 y 3 depósitos a 30 °C

Al realizar tres depósitos, el espesor continuó aumentando. En el primer depósito se alcanzan a obtener cerca de 100 nm, mientras que en el segundo depósito, esta cantidad es casi el doble. Mientras que en el tercer depósito el espesor logra alcanzar un valor de casi 400 nm. Sin embargo, es posible observar que en segundo y tercer depósito, la tasa de crecimiento inicial es un poco mayor respecto al primer depósito, esto debido a que ya se tiene una alta cantidad de centros de nucleación, por lo que es más fácil que la película se forme.

Para los depósitos realizados en la tercera serie mediante el método de baño químico, se logró obtener un espesor poco mayor a los 300 nm, esto al utilizar tres baños consecutivos de 2.5 horas cada uno.

5.2.2 Caracterización morfológica

La morfología de las películas de CdS fue estudiada a través de imágenes de AFM, desde el depósito de las películas sobre vidrio hasta el depósito de las películas sobre vidrio recubierto con ITO. Así mismo, se observó el cambio en la superficie a través del número de baños a los que fueron sometidas las películas.

La figura 5.7 muestra la morfología de películas de CdS depositadas mediante baño químico sobre vidrio e ITO. Es posible decir que el recubrimiento de ITO no modifica drásticamente la morfología de la película de CdS, ya que ambas películas presentan morfologías similares. Por otro lado, el valor de RMS obtenido para el área de $2 \times 2 \mu\text{m}$ sufre un sutil incremento lo cual puede ser debido al sustrato, el cual, a pesar de presentar una morfología muy lisa posee algunas irregularidades.

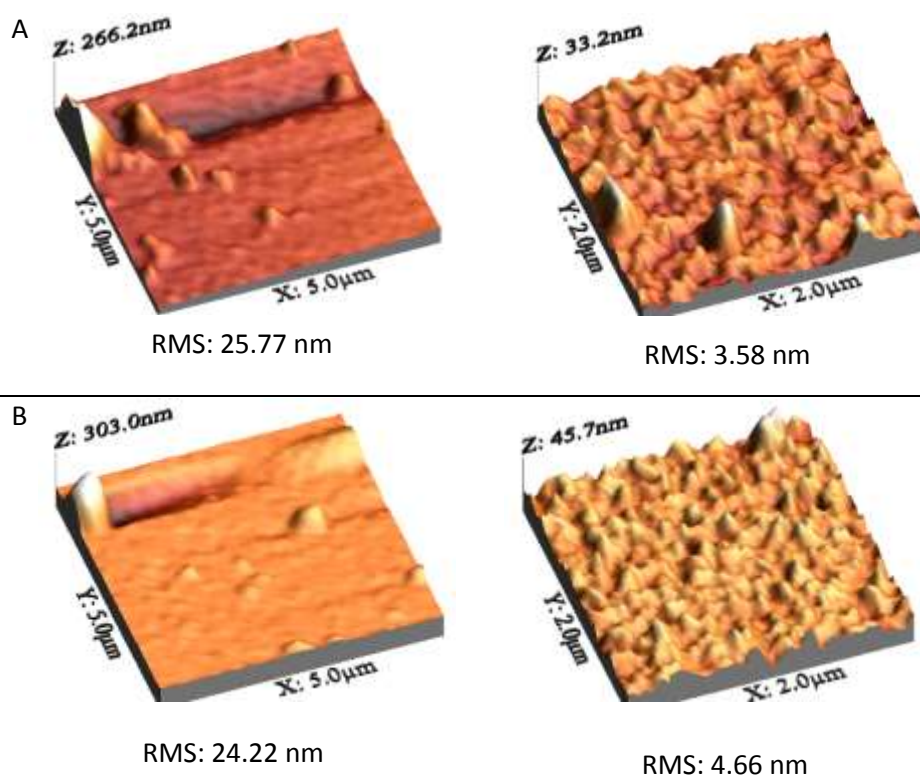


Fig. 5. 7 Imágenes de AFM de películas de CdS A: sustrato vidrio B: sustrato vidrio recubierto con ITO

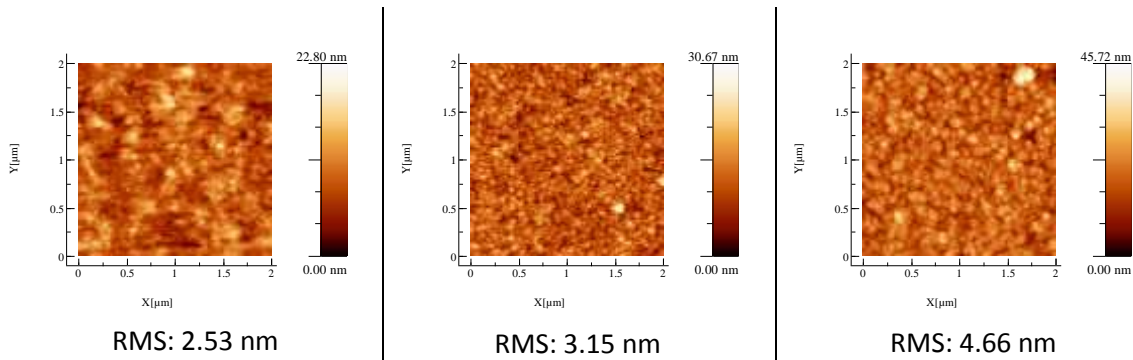


Fig. 5. 8 Imágenes topográficas 2D AFM de películas de CdS sobre ITO con 1, 2 y 3 baños

5.2.3 Caracterización óptica

El estudio de las propiedades ópticas tales como la transmitancia y el valor del ancho de banda prohibida es de gran importancia para el estudio de un material utilizado como capa ventana en una celda solar. Es por ello que estos estudios se encuentran detallados en esta sección.

Las mediciones ópticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro Uv-Vis marca Agilent Technologies. El estudio se realizó para longitudes de onda desde 300 hasta 900 nm con corrección de línea base. La figura 5.9 [A] presenta los espectros obtenidos de las pruebas de transmitancia.

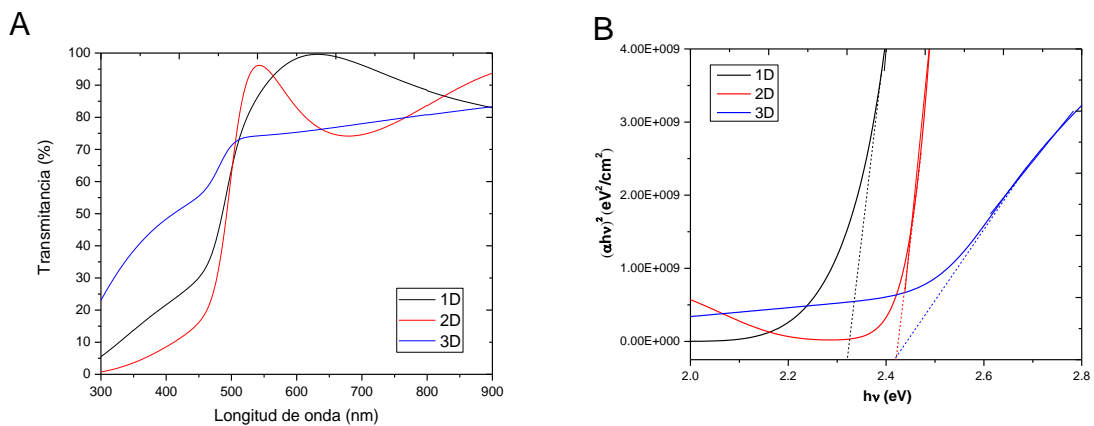


Fig. 5. 9 [A] Espectro de transmitancia de películas de CdS con 1, 2 y 3 baños. [B] Grafica típica para cálculo de E_g

Las muestras que se analizaron consisten en películas delgadas de CdS depositadas sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO, cada espectro pertenece a una muestra distinta, cuya diferencia radica en el número de baños que se le dio a la muestra. Sin embargo es posible identificar que todas las películas exhiben una alta transmitancia en la región del visible, lo cual hace a este material idóneo para ser empleado como ventana en una celda solar.

Cada una de las películas presenta el borde de absorción característico del material cercano a los 500 nm, lo que corresponde a la energía del ancho de banda prohibida. De igual manera, todas las películas presentan una transmitancia mayor al 70%, en el rango de las longitudes de onda cercanas al borde de absorción. Sin embargo es notorio el hecho de que al aumentar el espesor de la película, la transmitancia se ve afectada, pues las muestras que recibieron tres baños consecutivos y por consiguiente el espesor es mayor, presentan menor porcentaje de transmitancia en comparación con las otras dos muestras. Existen oscilaciones en el espectro que son atribuidas a múltiples reflexiones internas del material [25] así como a la transición de fases entre hexagonal y cúbica [17].

El aumento en el tamaño de grano mostrado en las caracterizaciones realizadas a través de AFM ayuda a explicar la disminución en la transmitancia del material, pues se observó que al incrementar el espesor de la película, aumento el tamaño de grano lo que provoca una reducción en la transparencia.

La figura 5.9 [B] muestra la gráfica típica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, la cual permite estimar de manera experimental el valor del ancho de banda prohibida del material. Dicho valor fue determinado tomando la extrapolación de la porción lineal a través del eje x. Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados en literatura y se enlistan en la tabla 5.7.

Tabla 5. 7 Valores de energía de banda prohibida de películas de CdS

Muestra	Banda prohibida (eV)
1D	2.32
2D	2.42
3D	2.42

Basado en el modelo de Swanepoel [67], el espesor de las películas depositadas (d) fue calculado de los espectros de transmisión de las películas de CdS.

$$d = \frac{1}{4n} \frac{\lambda_M \lambda_m}{\lambda_M - \lambda_m} \quad (5.5)$$

Donde n es el índice de refracción efectivo de la película y λ_M y λ_m son los valores de la longitud de onda correspondiente a los valores de transmisión máximo (T_M) y mínimo (T_m) respectivamente.

El valor de n puede ser obtenido de la fórmula 5.3, el cual depende del índice de refracción del sustrato (S) y del parámetro M.

$$n = \frac{M + (M^2 - 4S^2)^{1/2}}{2} \quad (5.6)$$

$$M = 1 + S^2 + 4S \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad (5.7)$$

En la tabla 5.8 se muestran los valores de los espesores obtenidos, los cuales se encuentran cercanos a los datos obtenidos mediante filmetrics.

Tabla 5. 8 Espesor de película de CdS calculado utilizando espectro de transmisión

identificación	d (nm)	λ_M	λ_m	T_M	T_m
1D	96.4070148	629	454	99.5	31.1
2D	190.085416	542	466	96.16	21.67
3D	323.534815	502	458	71.6	57.1

5.2.4 Caracterización estructural

El CdS es conocido por existir en dos diferentes orientaciones cristalográficas, la hexagonal (Wurzita) y la cubica (Zincblenda). Dependiendo de las condiciones y parámetros del método de depósito empleado, la fase de la película de CdS puede variar de cúbica a hexagonal o encontrarse en una mezcla de ambas [21]. Es por ello que en este trabajo, se identificaron las fases cristalinas empleando un difractómetro Panalytical Empyrean siendo el mismo equipo utilizado para el análisis de las películas de ITO utilizado como sustrato.

Los primeros análisis se llevaron a cabo en películas depositadas sobre vidrio, con el fin de identificar las fases presentes. Los patrones de difracción obtenidos revelan que el material presenta una estructura policristalina con una combinación de las fases cúbica y hexagonal.

Los picos de difracción observados en 2θ de 26.58° , 47.83° y 72.67° corresponden a los planos (002), (103) y (114) de la fase hexagonal, mientras que los observados en 44.07° y 52.17° pertenecen a los planos (220) y (311) de la fase cúbica. Lo cual concuerda con las fichas cristalográficas cuyos códigos de referencia son 00-001-0780 y 01-075-0581 para la fase hexagonal y cúbica, respectivamente. La figura 5.10 muestra el espectro de rayos-X de una película de CdS depositada sobre vidrio, así como los patrones de difracción de las fases cúbica y hexagonal presentes en la muestra.

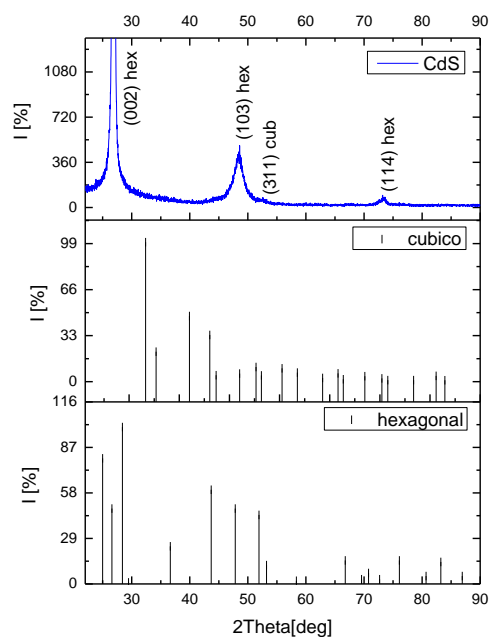


Fig. 5. 10 Espectro de rayos X de película de CdS depositadas sobre vidrio

Una vez que se identificaron las fases presentes, se analizó si estas prevalecen a pesar del número de depósitos que se le da al sustrato. En la figura 5.11 se hace una comparación entre películas con 1, 2 y 3 depósitos, donde es claro que las películas poseen una naturaleza policristalina. Sin embargo, al aumentar el número de baños, así como el espesor de la película, la ubicación de los picos no muestra cambios significativos. En el caso de los picos relacionados a la fase hexagonal presente, estos comienzan a ser más intensos mientras que los picos correspondientes a la fase cúbica tienden a disminuir, lo que indica que la fase hexagonal predomina. El aumento en intensidad se relaciona a la mejora en la cristalinidad, así como al aumento del tamaño de grano y espesor [62].

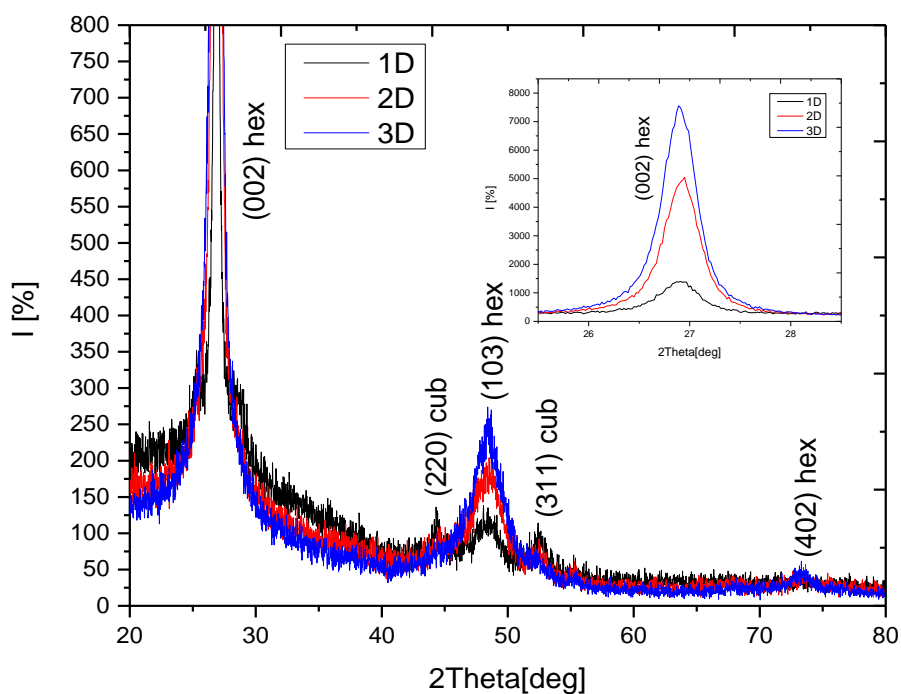


Fig. 5. 11 Espectros de rayos X obtenidos de películas de CdS realizadas mediante uno, dos y tres depósitos

De acuerdo a las observaciones realizadas en los patrones de difracción, se concluye que las fases presentes en las películas de CdS son independientes del número de baños a los que se somete la muestra, ya que todas ellas presentan patrones similares. Además de presentarse aumento en la intensidad de los picos, se observa un ligero aumento en la anchura de los picos, lo que indica que también

el tamaño de grano sufre un pequeño aumento al incrementar el espesor de la película.

Finalmente se realizó una comparación respecto a las películas depositadas sobre vidrio e ITO, tratando de identificar si se presentan cambios significativos tanto en las fases como en las orientaciones preferenciales de la película debido al sustrato.

Los espectros mostrados en la figura 5.12 muestran que las películas, a pesar de ser depositadas sobre ITO, prevalece su naturaleza policristalina, siendo ligeramente evidente que el uso de un sustrato con estructura cristalina como el ITO ayuda a mejorar las propiedades estructurales del material depositado, pues los patrones correspondientes a las películas depositadas sobre ITO presentan picos ligeramente más angostos.

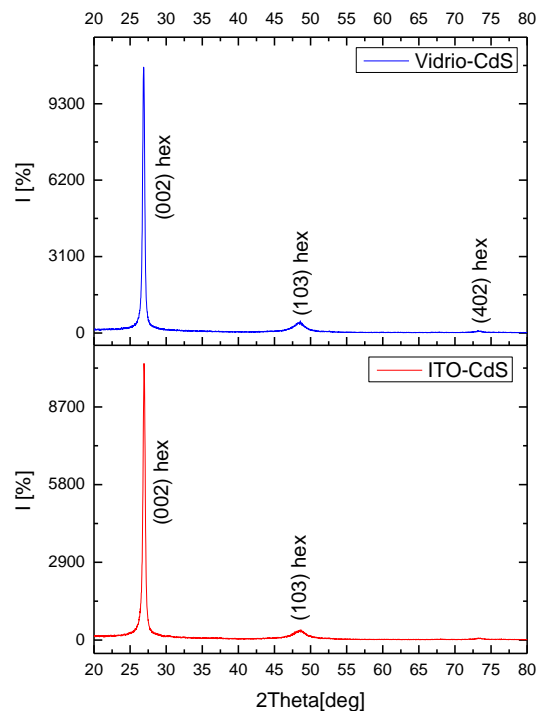


Fig. 5. 12 Comparación de espectros de rayos X de películas depositadas sobre vidrio y sobre vidrio recubierto con ITO

5.2.5 Caracterización superficial

Para evaluar la morfología de las películas de CdS en la superficie, además de utilizar AFM, se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 marca FEI. Para lo cual no se requirió alguna preparación para la muestra.

La figura 5.13 muestra micrografías tomadas a una película de CdS depositada sobre ITO, la cual fue sometida a tres baños consecutivos. Se observa que la superficie de la película es lisa y cubre bastante bien el sustrato. Se puede notar una uniformidad a lo largo de la muestra sin la presencia de huecos o grietas.

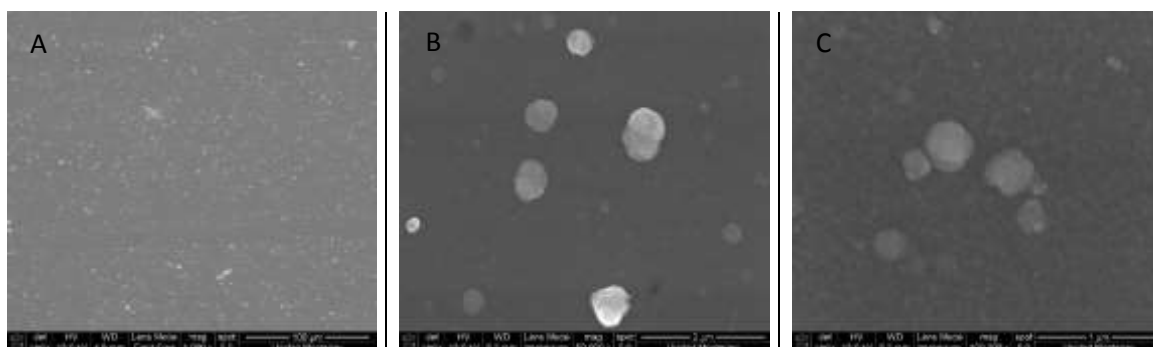


Fig. 5. 13 Micrografías de SEM tomadas a películas de CdS depositadas sobre ITO A) 1 000X B) 50 000X C) 100 000X

El uso de bajas temperaturas de depósito facilita la nucleación inicial propiciando una alta densidad de núcleos que como resultado darán un tamaño de grano pequeño. Siendo estos pequeños granos los que forman la película de CdS que se muestra en las imágenes.

Además de los pequeños granos en la película, es posible apreciar, algunos aglomerados a lo largo de la superficie lo que corresponde al tipo de crecimiento desarrollado por este método de depósito. A pesar de esto, la película es continua y compacta con una estructura granular con fronteras de grano bien definidas, lo cual tiene una buena influencia al utilizar esta película en celdas solares. Pues las características de estas películas tales como el tamaño de grano y lo liso de la

superficie promueven efectivamente la absorción de la luz según lo indica H. Zhan et al. en su artículo [68].

5.2.6 Análisis elemental

El estudio composicional fue realizado con la ayuda de un Sistema de Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS o EDX) Marca Oxford Modelo INCA X-Sight. Los resultados obtenidos de tres áreas distintas se muestran en la figura 5.14.

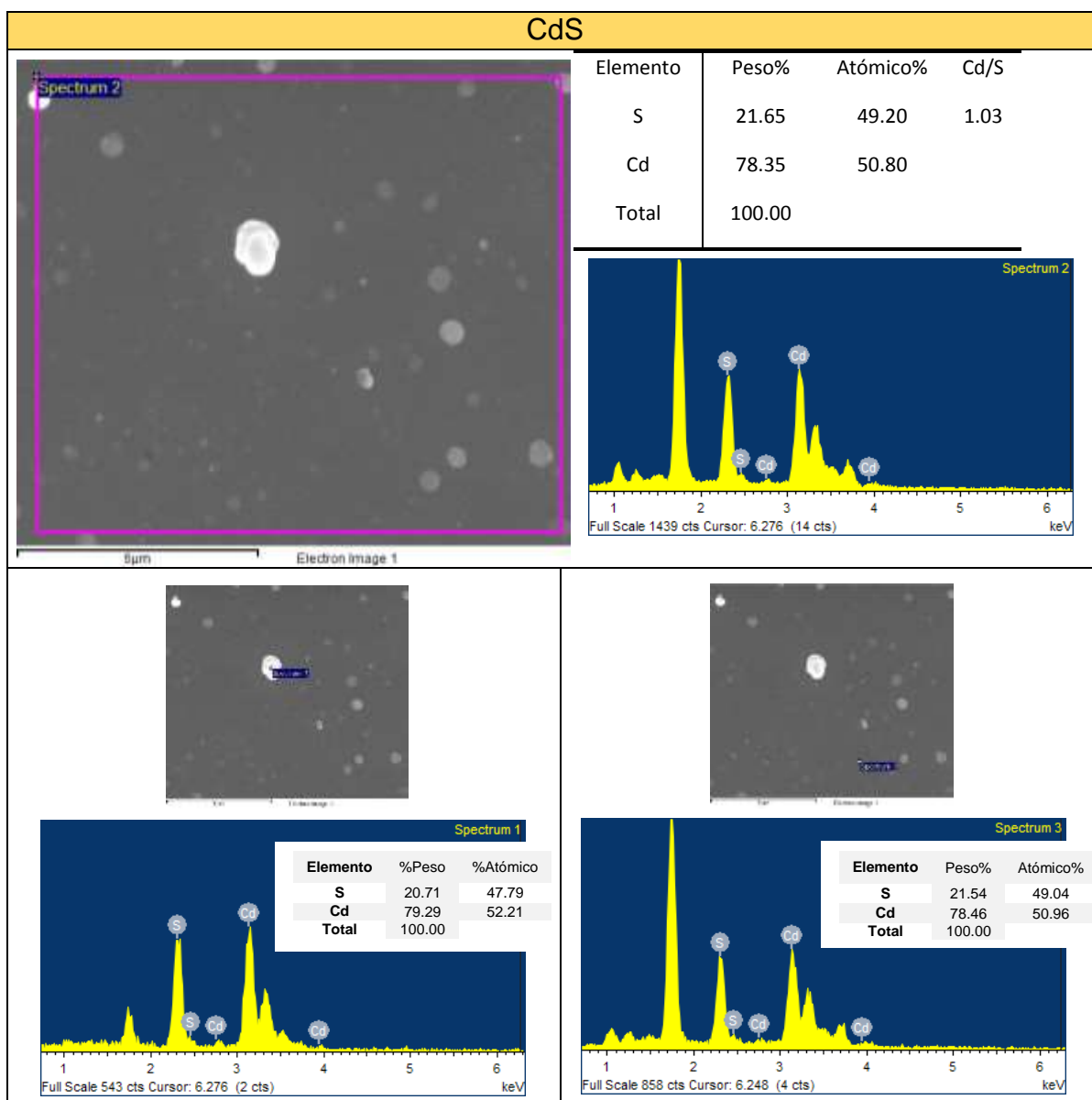


Fig. 5. 14 Espectros e imágenes de EDS de películas de CdS

Los espectros de EDX revelan la presencia de Cd y S, tal como se mostró en los resultados de rayos-X. El valor de la relación Cd/S se encuentra entre 1.09 y 1.03. Este aspecto es crítico desde el punto de vista de la cinética química, por el hecho de que los iones de cadmio y azufre puedan reaccionar ya sea homogénea o heterogéneamente, lo cual determina la calidad fina de la película resultante [32]. En este caso las mediciones muestran que las películas tienen buena estequiometría, por lo tanto esta técnica permite la obtención de películas de CdS con buena estequiometría a pesar de que la muestra es sometida a más de un baño para lograr espesores mayores a los 300 nm.

Es posible concluir que las películas depositadas no fueron contaminadas, pues no se observan señales que indiquen lo contrario, lo cual concuerda con los patrones de difracción obtenidos anteriormente, donde no se observan señales ajenas al CdS.

5.3 Caracterización de películas de CdS dopadas con plata

Una vez que el método de depósito fue optimizado y las películas de CdS fueron obtenidas, se incorporó plata en dos modalidades distintas. Primeramente, nanopartículas de plata (Ag) fueron agregadas mediante electrodeposición. Lo cual consistió en dispersar nanopartículas (NP) en agua y aplicar una diferencia de potencial de 0.7 V durante 2 minutos, aplicando un tren de pulsos de 50 μ s de tiempo en alto y en bajo. La segunda manera en que se incorporó Ag a las películas sintetizadas fue mediante intercambio iónico, donde básicamente lo que se hace es utilizar una solución de nitrato de plata (AgNO_3) en donde las películas son sumergidas durante 1 minuto. Ambas soluciones empleadas, tanto de NP como de AgNO_3 fueron utilizadas con una concentración de 0.002M.

5.3.1 Caracterización morfológica

Se realizaron mediciones a las muestras antes y después del dopaje, de las cuales, resalta el hecho del aumento en la rugosidad de las películas. Las mediciones se llevaron a cabo en áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}$, en donde se obtuvieron los valores de la raíz

cuadrada media (RMS) en cada superficie, así mismo, se muestran los histogramas donde se aprecia la distribución de la rugosidad.

Es notoria una distribución uniforme en el tamaño y forma de los granos para cada una de las películas de CdS. Después del dopaje para ambos casos, los granos presentan mayores alturas, siendo menos poli-dispersas en el caso de la película dopada mediante nitrato de Ag, ya que la campana del histograma es más estrecha y encierra valores entre 0 y 40 nm. La rugosidad superficial cambia, tal vez no drásticamente, sin embargo existe un aumento de más de 8 nm en ambos casos. Antes del dopaje el valor de RMS se encuentra en 4.660 nm, siendo que después este valor aumenta hasta 12 y 13 nm para las muestras dopadas con NP y nitrato respectivamente. Este comportamiento puede ser atribuido a que la plata forma estructuras adicionales dado que durante el proceso de dopaje parte de la plata se mantiene dispersa en la superficie de la muestra, lo que provoca un aumento en la rugosidad. La figura 5.15 muestra las imágenes obtenidas, los valores de RMS y los histogramas correspondientes a cada una de las muestras analizadas.

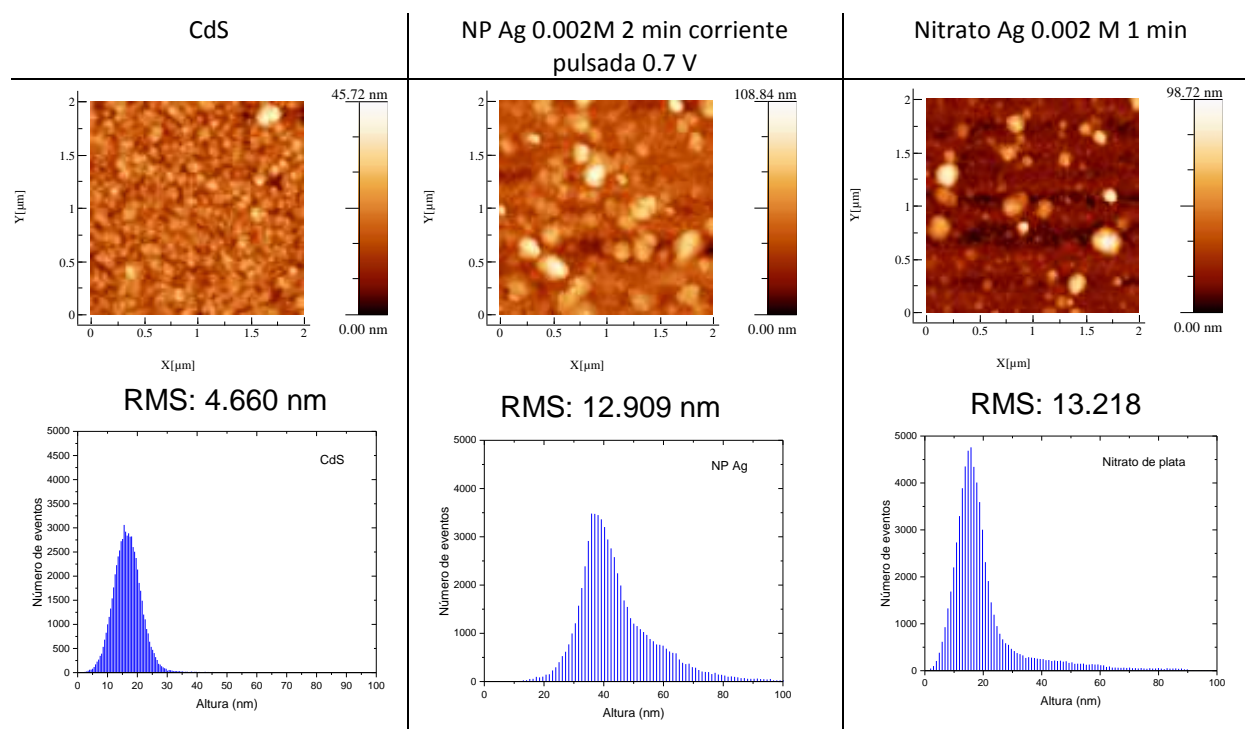


Fig. 5. 15 Imágenes de AFM, Valores de RMS e histogramas de películas dopadas con plata

5.3.2 Caracterización óptica

Los estudios de transmitancia realizados a las películas que fueron dopadas mostraron que la transmitancia de la película tiene cambios en ambas muestras, sin embargo, el borde de absorción se sigue presentando alrededor de los 500 nm de acuerdo a la estructura de bandas del CdS.

Después de haber sido dopados, las películas muestran una reducción en los espectros de transmisión en la región entre 300 y 600 nm, debido a la excitación plasmónica introducida por los agregados de Ag [4]. La mayor transmitancia encontrada corresponde a la película dopada con nitrato de Ag con un valor poco más del 80% en longitudes de onda cercanas a los 700 nm. Los valores del ancho de banda prohibida fueron extrapolados de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente ($h\nu$) (figura 5.16) encontrando un punto en particular donde la función incrementa su valor abruptamente.

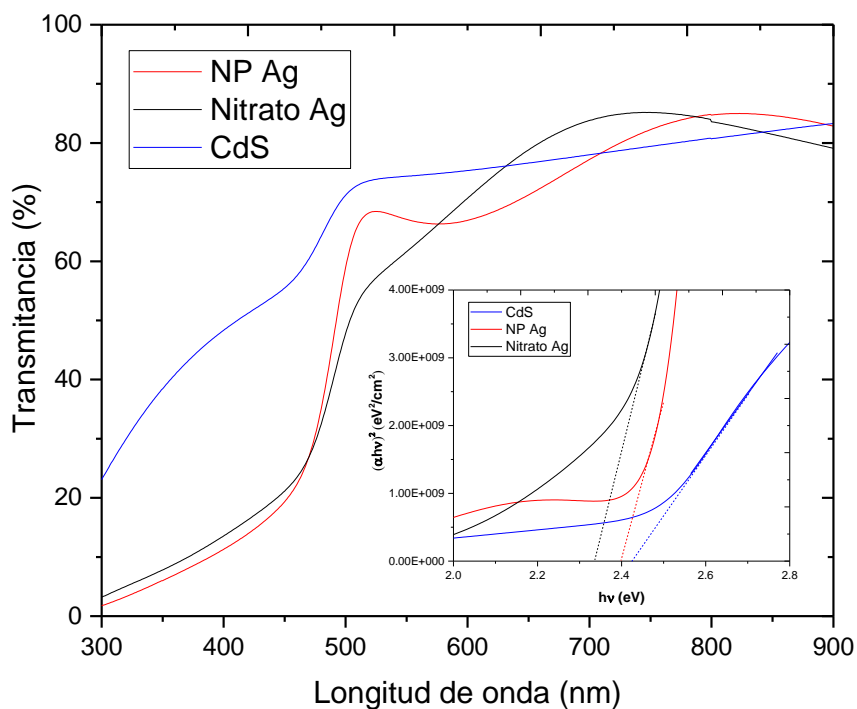


Fig. 5. 16 Espectros de transmisión y aproximaciones lineales para cálculo de E_g en películas de CdS dopadas

El valor de E_g a pesar de que se mantiene muy cercano para las tres muestras, se observa una disminución de 0.09 y 0.03 eV para la muestra dopada mediante nitrato de Ag y NP de Ag, respectivamente.

Los valores de ancho de banda prohibida, tanto para muestras dopadas y sin dopar se encuentran listados en la tabla 5.9. La disminución en el valor de energía de la banda prohibida del semiconductor se puede deber a la inclusión del material dopante, ya que este puede crear niveles de energía cerca de las bandas de valencia o conducción. Al introducir estos niveles se crean estados continuos al igual que las bandas induciendo a una disminución del ancho de banda prohibida del material.

Tabla 5. 9 Valores de ancho de banda prohibida de películas de CdS dopadas

Muestra	Banda prohibida (eV)
NP Ag	2.39
Nitrato Ag	2.33
CdS	2.42

5.3.3 Caracterización estructural

Todos los picos de los patrones de difracción encontrados cuentan con características de propias de CdS puro. Conservándose la existencia de las fases cúbicas y hexagonal. No obstante, la intensidad de los picos disminuye en el caso de las películas dopadas. La mayor reflexión se encuentra alrededor de los $2\theta=26^\circ$, la cual corresponde a la fase hexagonal del material, así como la orientación preferencial en el plano (002).

Se puede entonces concluir que la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de plata no implica cambios en la estructura cristalina de las películas sintetizadas, tal como se muestra en la figura 5.17.

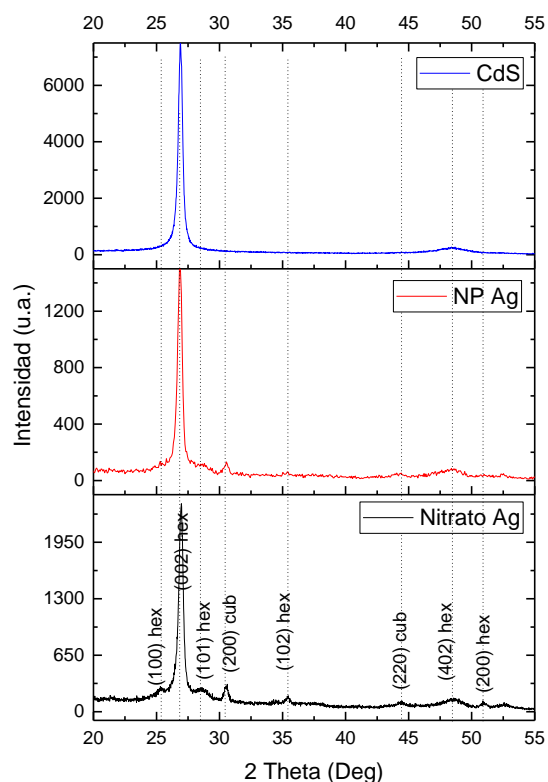


Fig. 5. 17 Espectros de Rayos-X correspondientes a películas de CdS dopadas con plata

5.3.4 Análisis de composición química

Debido a que no se cuenta con evidencia clara sobre la existencia de plata a través de los resultados de rayos-X o EDS, este estudio se complementó con un análisis de composición química, el cual se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS por sus siglas en inglés). El equipo utilizado para esta caracterización fue un ESCALAB 250Xi marca Thermo Scientific, cuya cámara de análisis se encuentra a una presión base menor a 4.3×10^{-10} mbar. La fuente de rayos-X monocromática Al $K\alpha$ (1486,7 eV) cuenta con una anchura de línea de 0.20 eV; los fotoelectrones fueron separados con un analizador semi-esférico con energía de pase de 20 eV. Cada uno de los espectros fue obtenido a una temperatura de 300K.

El perfil de concentración en profundidad fue hecho por la erosión de la superficie de la película por un haz de iones de argón (Ar^+) con una energía de 3 keV y una densidad de corriente de $4\text{-}5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Los estudios fueron simplemente cuantitativos para evidenciar la presencia de plata en las películas, dado que las muestras dopadas no se sometieron a tratamientos térmicos, se estimó que la presencia de la plata sería solamente superficial, lo cual se hace evidente en las figuras 5.18 y 5.19 donde se muestra el perfil de concentración en profundidad correspondiente a una película de CdS dopada a través de electrodeposición con nanopartículas de plata y a través de intercambio iónico, respectivamente.

En ambas figuras es posible identificar tres secciones, primeramente la película de CdS, después la película de ITO usada como contacto y finalmente el vidrio donde se encuentran depositadas las películas anteriormente mencionadas.

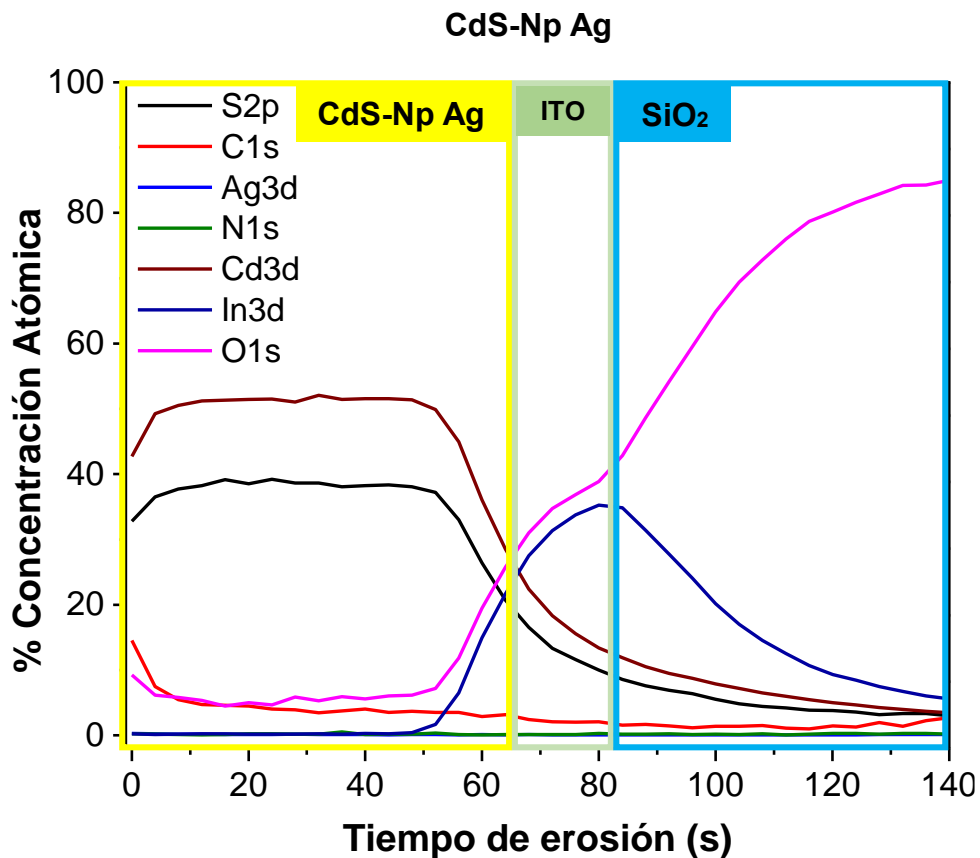


Fig. 5. 18 Perfil de concentración de película de CdS dopada a través de electrodeposición con NP de plata

Los perfiles muestran los siguientes elementos: cadmio (Cd), oxígeno (O), azufre (S), carbono (C), plata (Ag), indio (In) y nitrógeno (N). Los elementos importantes que deben ser identificados son el Azufre (S), el Cadmio (Cd) y la plata (Ag), que corresponden al CdS dopado. La existencia de los demás elementos como el In se debe al sustrato ya que la película se analizó con todo y sustrato; el carbono C se debe a la posible contaminación de la muestra debido al contacto físico con personas y el oxígeno por posibles óxidos producidos en la muestra.

Se puede observar que al aumentar el tiempo de erosión la concentración de azufre y cadmio disminuyen, evidenciando el término de la película de CdS y el inicio del ITO. Este decremento tanto del azufre como del cadmio se presenta antes en la muestra dopada por intercambio iónico, lo que manifiesta un menor espesor de la película de CdS que contiene nanopartículas.

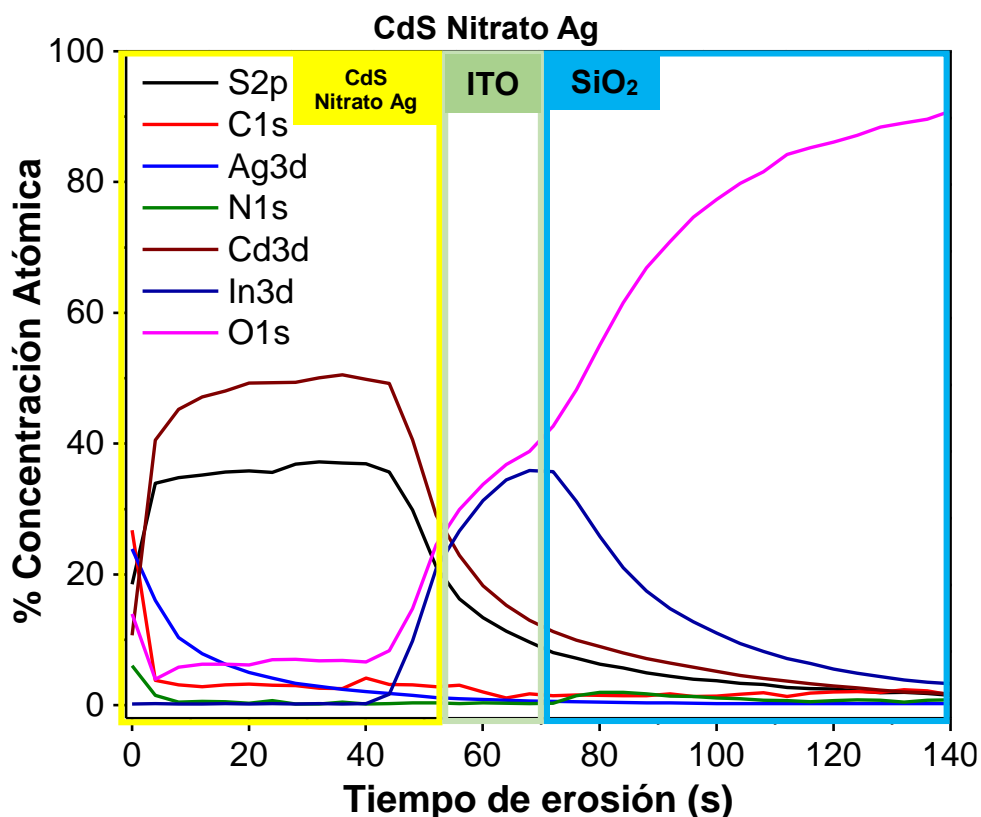


Fig. 5. 19 Perfil de concentración de película de CdS dopada a través de intercambio iónico

Los resultados de los análisis cuantitativos se basaron en los espectros de XPS tomando cada una de las intensidades de los picos de cada elemento Cd3d, S2p y Ag3d considerando el factor de sensibilidad del espectrómetro, el cual es proveído por el distribuidor del equipo. Estos resultados se observan graficados en la figura 5.20, donde se muestra que la película de CdS puro y la película con NP son muy similares, tal vez debido a la baja concentración de plata presente en la muestra.

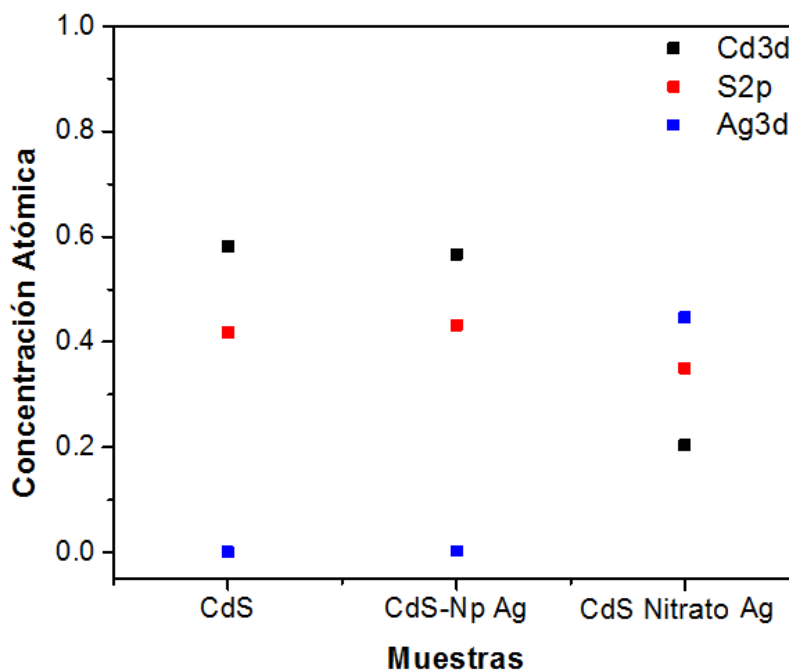


Fig. 5. 20 Concentraciones atómicas de películas de CdS antes y después de ser dopadas

De acuerdo con el perfil de concentración realizado a las muestras dopadas, es evidente que la plata se encuentra solamente de manera superficial, así mismo, en el caso de la película dopada mediante intercambio iónico, la concentración de la plata en la superficie de la muestra es muy alto, lo que sugiere la presencia de un material ternario. No obstante, los resultados de rayos-X no mostraron la presencia de fases distintas al CdS.

Tabla 5. 10 Concentraciones atómicas de Cd, S y Ag en películas de CdS

Elemento	Factor de sensibilidad	% concentración atómica		
		CdS	CdS-Np Ag	CdS Nitrato Ag
Cd3d	20.22	58.1	56.5	20.4
S2p	1.67	41.8	43.1	34.9
Ag3d	18.14	0	00.2	44.6

5.4 Caracterización de Película de sulfuro de plomo

Las caracterizaciones realizadas a las películas de PbS se realizaron empleando el mismo equipo de caracterización utilizado para el estudio de las películas de CdS. En el caso de la capa absorbidora (PbS) se estudiaron dos formulaciones distintas, tal como se especifica en el capítulo 4 de este trabajo. Las caracterizaciones empleadas abarcan propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y composición química.

5.4.1 Medición de espesores a través de microscopia electrónica de barrido

El espesor de las películas de PbS, obtenidas mediante la formulación 1 y 2, se midió por medio de SEM. Se realizó un corte transversal a la muestra para obtener las micrografías mostradas en la figura 5.21, en las cuales se realizaron las mediciones correspondientes.

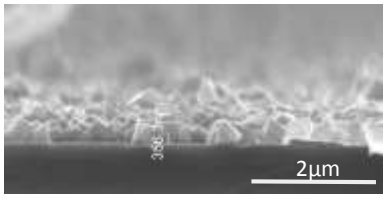
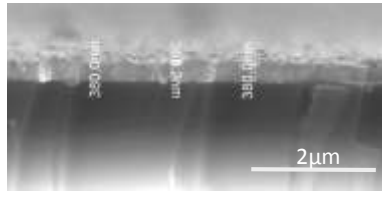
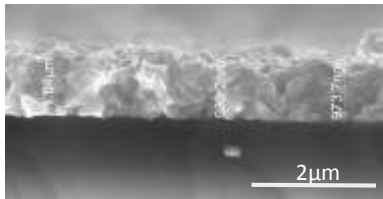
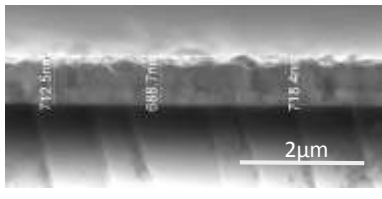
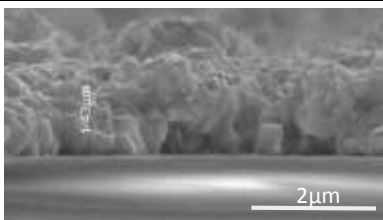
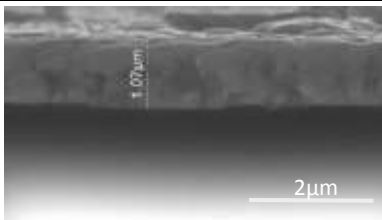
Tamaño	PbS F1	Tamaño	PbS F2
1D (356.3 nm)		1D (376 nm)	
2D (969.9 nm)		2D (706.5 nm)	
3D (1430 nm)		3D (1070 nm)	

Fig. 5. 21 Imágenes de SEM de sección transversal de PbS para medición de espesor

Las películas desarrolladas se depositaron sobre sustratos de vidrio, para valorar su crecimiento. Se estima que en el primer baño de dos horas ambas muestras

poseen un crecimiento similar, menor de los 400 nm, sin embargo para los baños posteriores, las muestras depositadas mediante F1 logran crecer más que las muestras de F2.

Durante el segundo baño, la muestra de F1 crece aproximadamente 600 nm, mientras que la muestra correspondiente a F2 crece solamente 330 nm, siendo esto casi la mitad del crecimiento de la muestra F1. Finalmente, en el último baño, la muestra F1 logra crecer 470 nm más, cuando la muestra F2 solamente logró crecer 230 nm. Habiéndose dado 6 horas de depósito a la muestra F2, solamente alcanza un espesor similar a una muestra de F1 con 4 horas de crecimiento. Esto se puede atribuir a la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, recordando que F1 se deposita a 50°C, mientras que para F2 se utilizan solamente 30°C.

Para conocer si este crecimiento se mantiene a pesar del sustrato, se realizó una medición similar a películas depositadas sobre CdS, donde se puede observar que el espesor de la película de CdS es cercano a los 300 nm de espesor. Sin embargo, el crecimiento de la película de PbS se ve un poco comprometido, dado a que se disminuye algunos nanómetros para ambas formulaciones. En la figura 5.22 es posible apreciar las tres películas que conforman lo que será la celda solar, de abajo hacia arriba, la zona más clara y delgada corresponde a la película de ITO, siguiendo con la capa ventana (CdS) y por último la capa absorbidora, la cual corresponde al PbS, así mismo, es posible identificar el cambio de la morfología de las muestras, lo que concuerda con los resultados mostrados por AFM mostrados en el siguiente apartado.

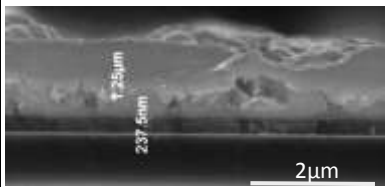
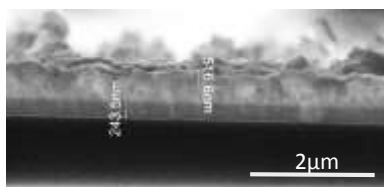
Tamaño	F1	Tamaño	F2
PbS 1250 nm		PbS 516.6 nm	
CdS 237 nm		CdS 243 nm	

Fig. 5. 22 Imágenes de SEM de PbS depositado sobre CdS

5.4.2 Medición de rugosidad utilizando microscopia de fuerza atómica

Las imágenes superficiales de las películas delgadas de PbS fueron tomadas en áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}$, las cuales se muestran en la figura 5.23. Se puede observar que las superficies de las películas son muy lisas ya que los valores de rugosidad van de 58 a 72 nm y de 19 hasta 31 nm para la formulación 1 y 2 respectivamente, tal y como se muestra en la tabla 5.10. Sin embargo las muestras realizadas con la formulación 2 son notoriamente más lisas. Para ambas formulaciones se tiene una distribución de tamaño de grano estrecha a pesar de la diferencia en la morfología. En el caso de las películas desarrolladas a través de F2 los granos son más definidos, los cuales cuentan con esquinas redondeadas, mientras que los granos de las películas de F1 son más grandes. Se puede concluir que la rugosidad aumenta conforme aumenta el tiempo de depósito para ambas formulaciones, manteniéndose constante para el segundo y tercer baño de F2.

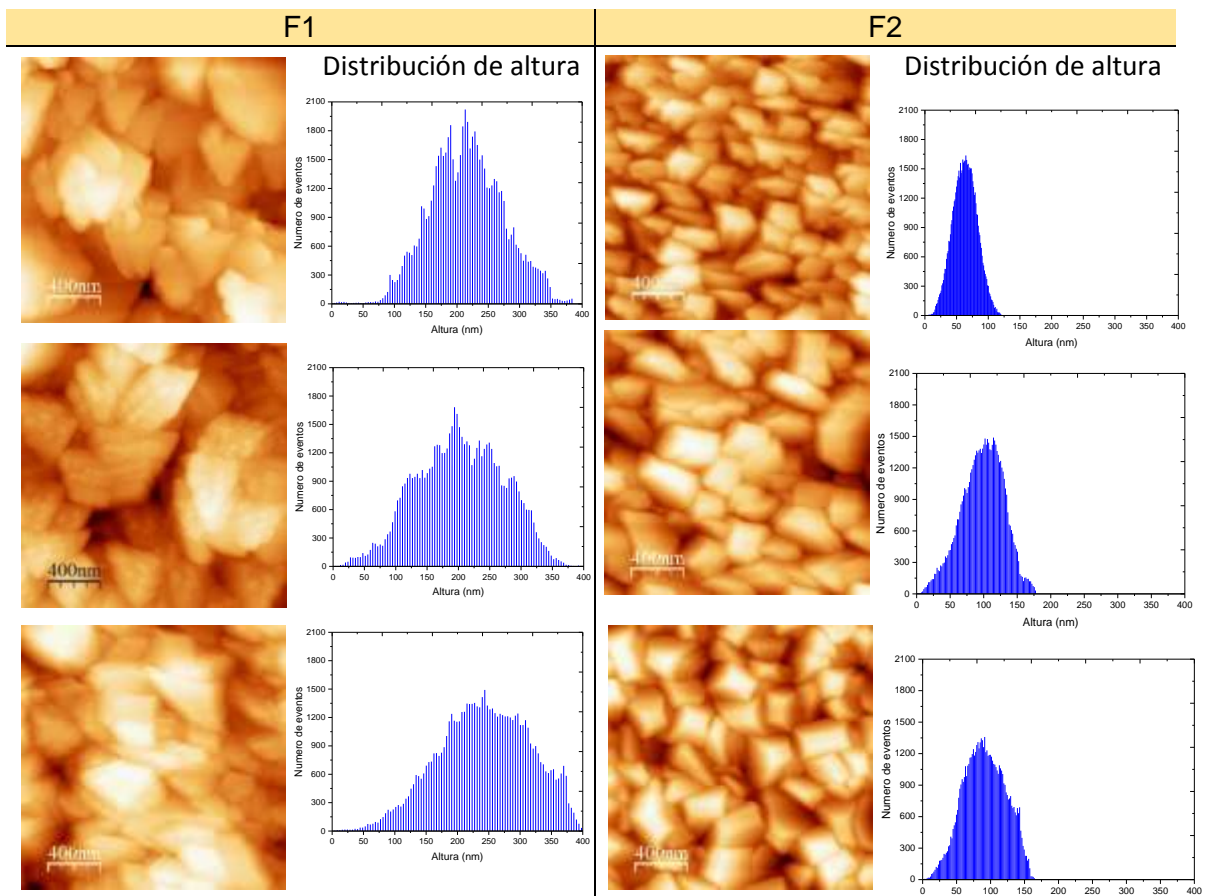


Fig. 5. 23 Imágenes de AFM de películas delgadas de PbS utilizando formulaciones 1 y 2 con 1, 2 y 3 depósitos

Los histogramas mostrados se encuentran en los mismos rangos de valores en los ejes x-y, para fines comparativos. Para las muestras sintetizadas empleando F1 se cuenta con un rango más amplio en los valores de las alturas de los granos, lo que origina un valor más elevado de RMS en estas películas. Es claro que la diferencia de alturas es menor en el caso de la formulación 2, pues se presentan campanas más estrechas en un intervalo de 0 a 200 nm. La diferencia entre la morfología de cada formulación se puede deber tanto al agente acomplejante como a la temperatura empleada en cada una de las formulaciones. Los valores de RMS obtenidos en uno, dos y tres depósitos para cada formulación se encuentran en la tabla 5.11 donde los valores para la formulación 1 presentan un aumento de 14.32 nm pues en el primer baño se tiene un valor de 58.06 que aumenta a 72.38 nm al recibir tres baños. Por otro lado, la formulación 2 genera un aumento de 11.65 nm comenzando con un valor de RMS de 19.07 nm y finalizando con 30.72 luego de tres baños consecutivos. A pesar de que el aumento es muy similar para ambas formulaciones, la formulación 2 es más lisa que la formulación 1.

Tabla 5. 11 Valores de RMS de películas de PbS obtenidas de dos diferentes formulaciones

Numero de depósitos	F1			F2		
	1	2	3	1	2	3
RMS (nm)	58.063	68.523	72.383	19.074	31.1823	30.723

Con el fin de homogeneizar e identificar cambios derivados de la temperatura de los baños, se realizaron pruebas con la formulación F2 aumentando la temperatura de depósito de 30 a 50°C.

Estas pruebas se realizaron sobre sustratos de vidrio, de donde fue posible obtener las imágenes mostradas en la figura 5.24, siendo evidente el cambio en la morfología de la película, así como en la rugosidad. Sin embargo al intentar reproducir este resultado sobre un sustrato recubierto con CdS, existía desprendimiento del CdS desde el primer depósito de PbS. Por otro lado, para el caso de F1 si fue posible depositar a 50°C sobre CdS.

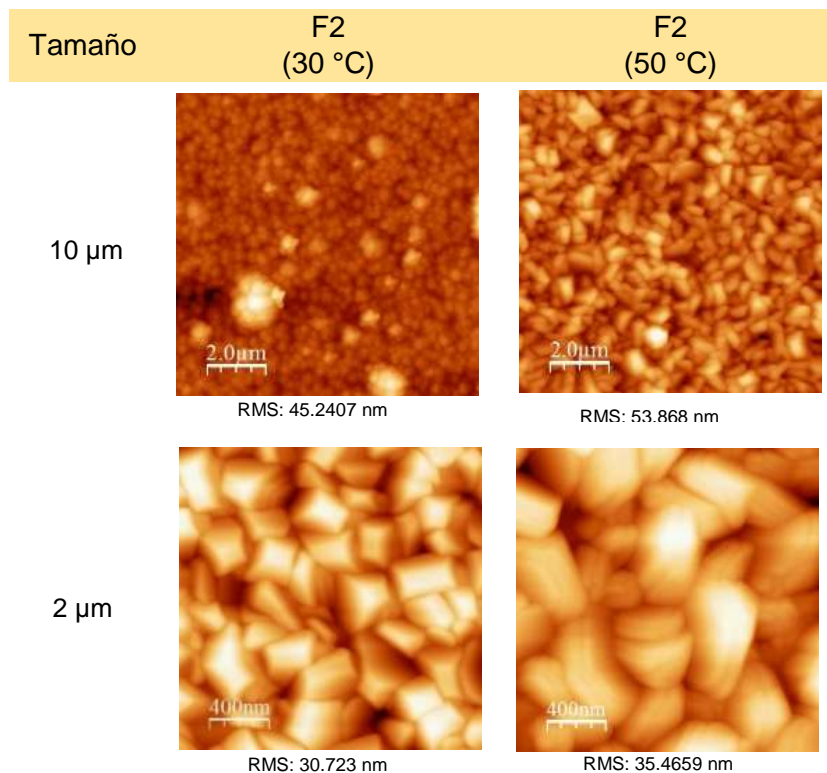


Fig. 5. 24 Imágenes de AFM de PbS depositado a diferente temperatura

Una vez establecidas las temperaturas de depósito, se buscó crecer una película de PbS sobre un sustrato donde ya existía una película de CdS depositada previamente. Los resultados son mostrados en la figura 5.25, en la cual se consideran las imágenes correspondientes a películas de PbS con un tiempo de depósito de 6 horas las cuales se llevaron a cabo en tres sesiones de dos horas cada una con una temperatura de 50 y 30°C para F1 y F2, respectivamente.

Se observa que los valores de la rugosidad disminuyeron en ambas formulaciones, debido a que la morfología del CdS es muy lisa, propiciando una disminución de la rugosidad de la película depositada sobre este material. En cuanto a la morfología se refiere, a diferencia de las muestras depositadas sobre vidrio, cuando el PbS se deposita sobre CdS, las morfologías son muy similares en ambas formulaciones.

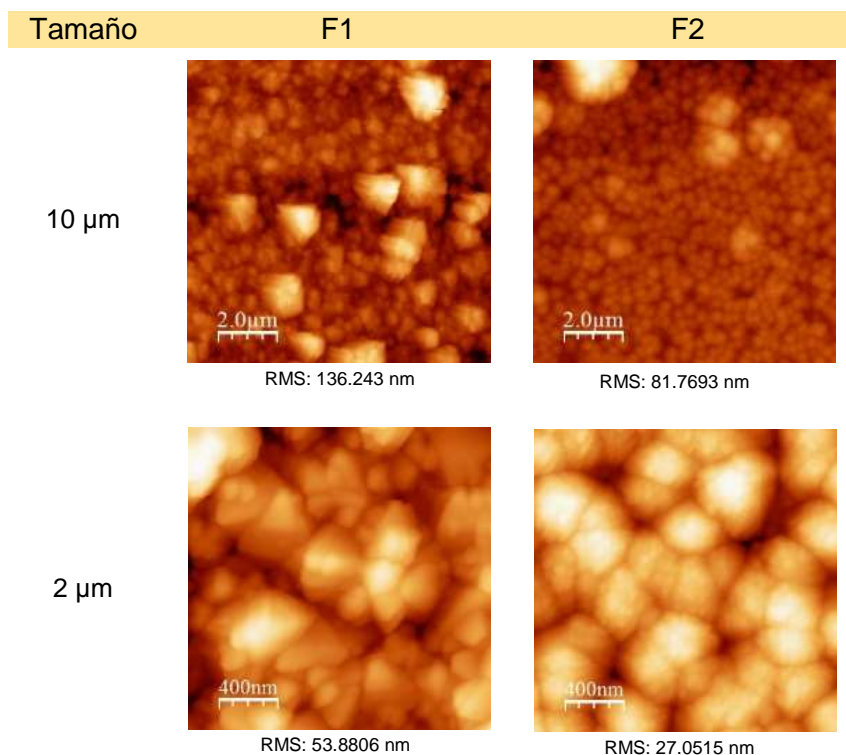


Fig. 5. 25 Imágenes de AFM de PbS depositado sobre CdS

5.4.3 Caracterización óptica

Los espectros de transmisión de UV-Vis derivados de las películas sintetizadas de PbS fueron obtenidos en un rango de 400 a 2000 nm a temperatura ambiente.

Las películas analizadas se depositaron sobre sustratos de vidrio, utilizando como blanco para la corrección de línea base un sustrato limpio. Los espectros obtenidos corresponden a películas las cuales se sometieron a 1, 2 y 3 baños consecutivos, aumentando así el valor de espesor y esperando disminuir la transmitancia de las películas. Los resultados son reportados en la figura 5.26, así como los valores de energía de ancho de banda prohibida de cada película en la tabla 5.12.

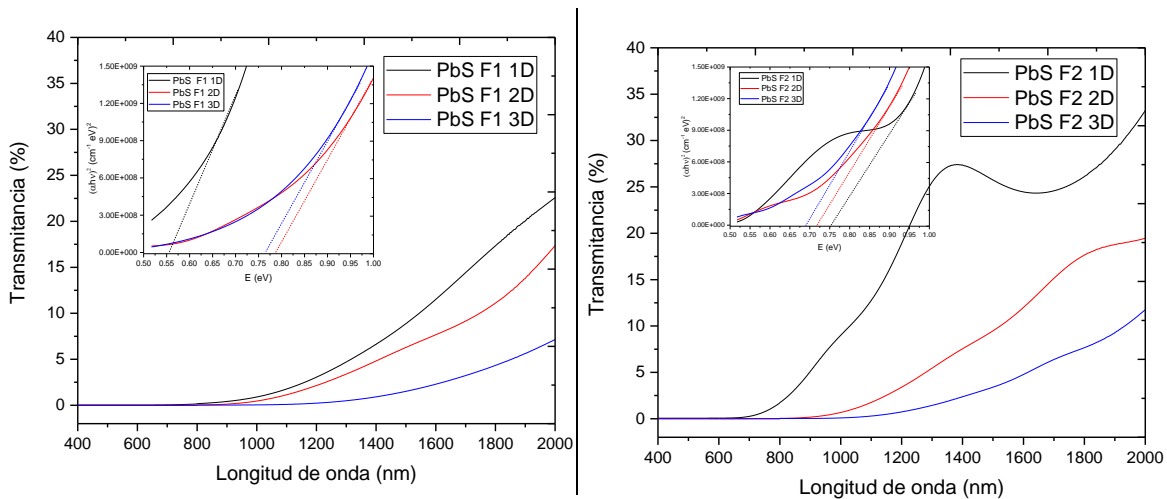


Fig. 5. 26 Espectros de transmitancia obtenidos de películas de PbS en función de la longitud de onda

Es claro que existe cambio de la transmitancia en ambas formulaciones, además de existir un ligero aumento en el valor de la energía de banda prohibida respecto al tiempo y número de depósitos. La energía de banda prohibida de las películas de PbS fue determinada empleando la fórmula de Tauc, ecuación 3.5 en este documento. En la figura 5.26 se muestran las típicas graficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, las cuales permiten estimar experimentalmente el valor del ancho de banda de energía prohibida (E_g), el cual es determinado tomando la extrapolación de la porción lineal.

Tabla 5. 12 Valores de ancho de banda prohibida de películas de PbS de 1 a 3 depósitos

F1	E_g (eV)	F2	E_g (eV)
1D	0.55	1D	0.75
2D	0.78	2D	0.71
3D	0.76	3D	0.68

La transparencia de la película disminuye según aumenta el espesor, hecho que es posible percibir a simple vista conforme pasa el tiempo de depósito, pues a diferencia de las películas de CdS, el PbS comienza a cambiar la tonalidad de la película de un café claro a un gris oscuro y opaco, el cual poco a poco permite menos el paso de la luz, lo cual permite un decremento en pérdidas por dispersión de la luz.

Los resultados pueden ser mejor explicados a través de la morfología de la película, pues al incrementarse el espesor de la película, aumenta el tamaño de grano y por consiguiente la rugosidad de la superficie aumenta, tal como se muestra en los resultados obtenidos mediante AFM, con este incremento se propicia una disminución en la transmisión. Así mismo, es posible identificar que todas las películas cuentan con baja transmitancia en región del ultravioleta, lo que se debe a la alta absorbancia en esta región. De igual manera se observa que la transmisión se incrementa al incrementar la longitud de onda a valores cercanos al infrarrojo.

Se puede concluir que las películas de PbS tienen una naturaleza altamente absorbadora para longitudes de onda que se encuentran debajo de los 800 nm en ambas formulaciones. La diferencia en el valor de transmitancia entre la formulación 1 y 2 puede ser atribuido a la diferencia entre espesores existentes, lo que concuerda con las mediciones realizadas en SEM.

Se analizaron los espectros de transmitancia de la unión P-N formada por una película de CdS y una película de PbS. Se utilizaron las formulaciones 1 y 2 para la síntesis de las películas de PbS e identificar si se mantiene el comportamiento óptico previamente visto, donde la formulación 1 presenta menor transmitancia que la formulación 2. Los espectros correspondientes a las películas analizadas se presentan en la figura 5.27 revelando que la celda fabricada utilizando la formulación 1 cuenta con una transmitancia menor, siendo este el resultado esperado dado los resultados de SEM y transmitancia de las películas de manera individual.

En ambos casos se presenta el cambio en la transmitancia en una longitud de onda mayor a 800 nm.

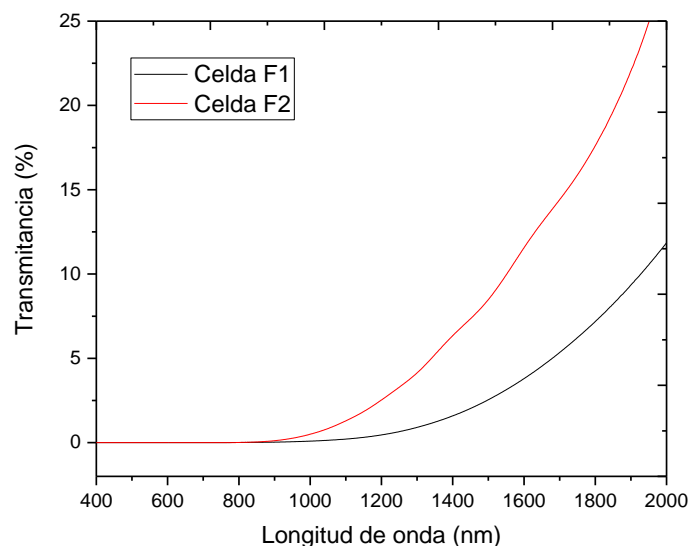


Fig. 5. 27 Espectro de transmittancia de celda solar utilizando PbS con formulaciones F1 y F2

5.4.4 Caracterización estructural

La caracterización por difracción de rayos-X permite determinar la estructura cristalina, las direcciones preferenciales y el tipo de material (monocristalino, policristalino o amorfo) con el que se está trabajando.

La figura 5.28 muestra los patrones de difracción de las películas de PbS obtenidas mediante baño químico haciendo uso de las formulaciones 1 y 2. Las películas sintetizadas por ambas formulaciones presentan policristalinidad y exhiben una estructura cúbica. Los picos de difracción observados fueron indexados como los planos (111), (200), (220), (311), (222), según las cartas cristalográficas mencionadas en la figura.

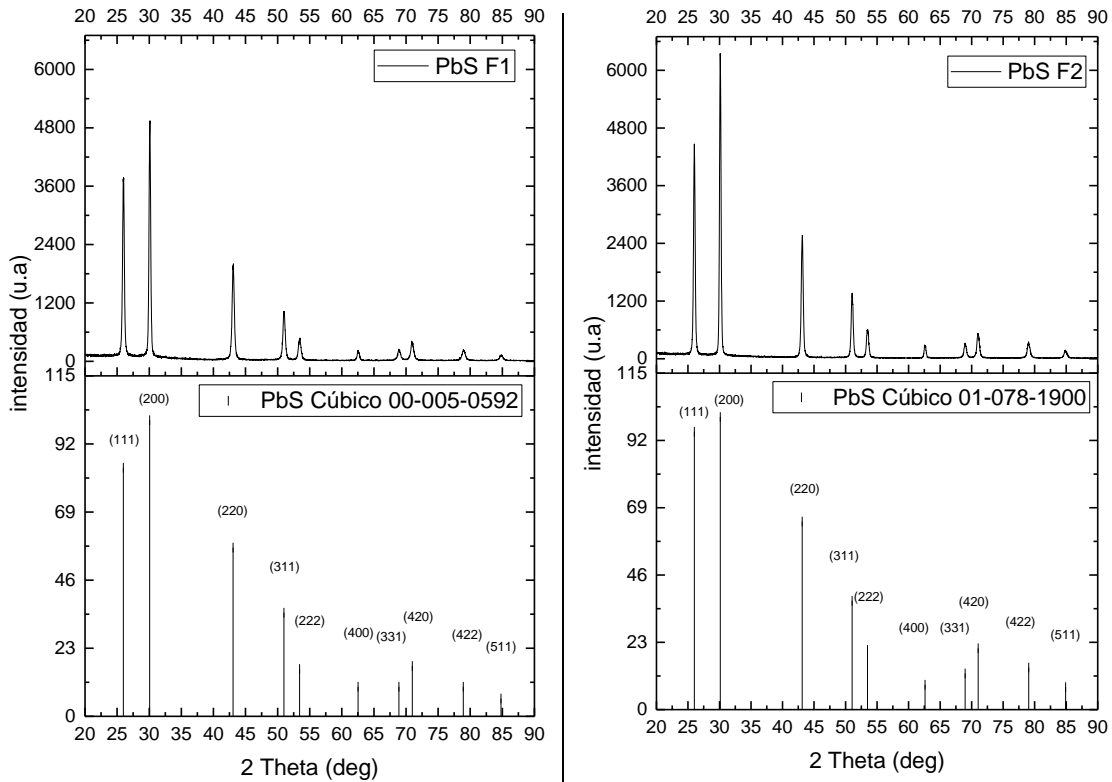


Fig. 5. 28 Patrón de Rayos X de películas de PbS F1 Y F2

Los picos bien definidos indican que las películas preparadas poseen buena cristalinidad. Así mismo, los patrones no indican la presencia de picos relacionados a impurezas, lo que concuerda con los análisis de EDS previamente descritos. La figura 5.26 muestra los difractogramas correspondientes a películas de PbS sintetizadas de uno a tres baños con cada una de las formulaciones estudiadas. Es evidente que los picos principales son muy similares, existiendo cambios en la intensidad de los mismos, hecho que puede ser atribuido al cambio del espesor de las capas. Sin embargo, a pesar de dar hasta tres baños a una película, no existen indicios de alguna transformación de fase u oxidación ocurrida a lo largo del depósito, lo que revela una buena calidad en las películas sintetizadas.

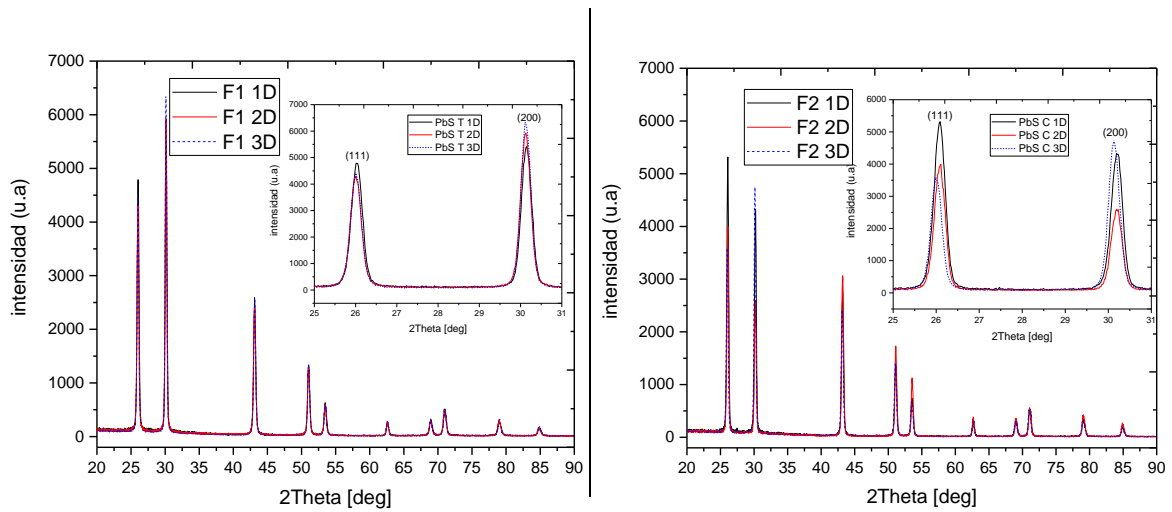


Fig. 5. 29 Patrones de difracción de rayos x de películas de PbS F1 con diferentes tiempos de depósitos

Al comparar los patrones de las formulaciones 1 y 2, se observa en la figura 5.30 que ambas presentan un crecimiento preferencial a lo largo de las direcciones (111) y (200). Se presenta mayor intensidad en las reflexiones de los picos correspondientes a la formulación 1, siendo esta película la que presenta mayor espesor según las mediciones realizadas con SEM.

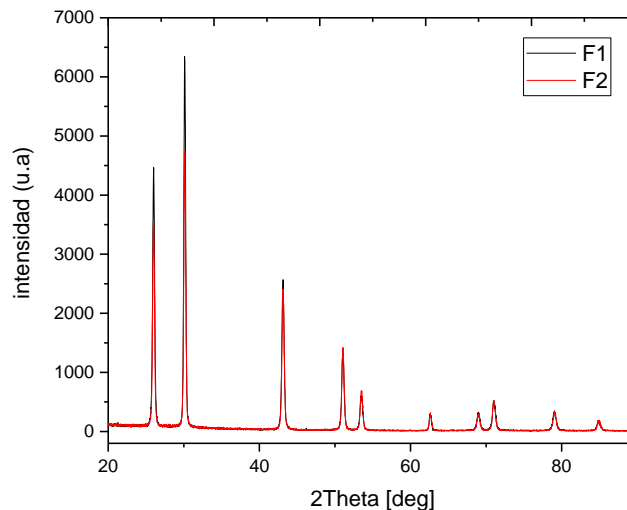


Fig. 5. 30 Patrón de rayos X comparativo entre PbS F1 y F2

El tamaño de cristal fue estimado utilizando la fórmula de Debye-Scherrer [69]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5. 8)$$

Donde k es una constante (0.94), λ es la longitud de onda de rayos-X (0.15418 nm) y β es la anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) de un pico de difracción definido y θ es el ángulo de Bragg. El tamaño del cristal indica la nanocrystalinidad de las películas, este tamaño es un poco menor para las películas realizadas con F1, lo que concuerda con las imágenes de SEM obtenidas en este estudio. Otro parámetro calculado fue la constante de red para ambas formulaciones siendo estas muy semejantes. La fórmula empleada para calcular la constante de red es la ec. 5.6 [43], donde h , k y l son los índices de Miller, y d es la distancia interplanar. Estos resultados se muestran en la tabla 5.13.

$$a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (5.9)$$

Tabla 5. 13 Parámetros estructurales de las películas de PbS

Muestra	2 θ [°]	Tamaño de cristal D (nm)	hkl	Constante de red a[Å]
PbS F1	25.9524	56.34	(111)	5.1456
	30.1244	57.73	(200)	5.9284
PbS F2	26.01.4	61.97	(111)	5.1344
	30.2073	48.11	(200)	5.9125

5.4.5 Caracterización superficial

La morfología de las películas de PbS fue observada a través de SEM. Se obtuvieron micrografías de la superficie de las películas de PbS sintetizadas mediante las formulaciones 1 y 2. Las magnificaciones a las que se tomaron las imágenes fueron 1000 y 50,000 aumentos. Las películas sintetizadas no muestran orificios o fracturas a lo largo de sus superficies. Lo que indica buena calidad del depósito.

Las imágenes mostradas en la figura 5.31 revelan ligeros cambios morfológicos ocurridos por el cambio de agente complejante en cada una de las formulaciones empleadas. En ambos casos es posible identificar la presencia de algunos aglomerados a lo largo de la película, siendo estos más evidentes para la muestra elaborada utilizando F1. Dichos aglomerados están constituidos por granos nanocrystalinos con forma cúbica, lo cual indica la naturaleza nanocrystalina de las

películas de PbS. La muestra elaborada con F2 muestra granos con los bordes más redondeados, tal como se observó en las imágenes de AFM mostradas anteriormente.

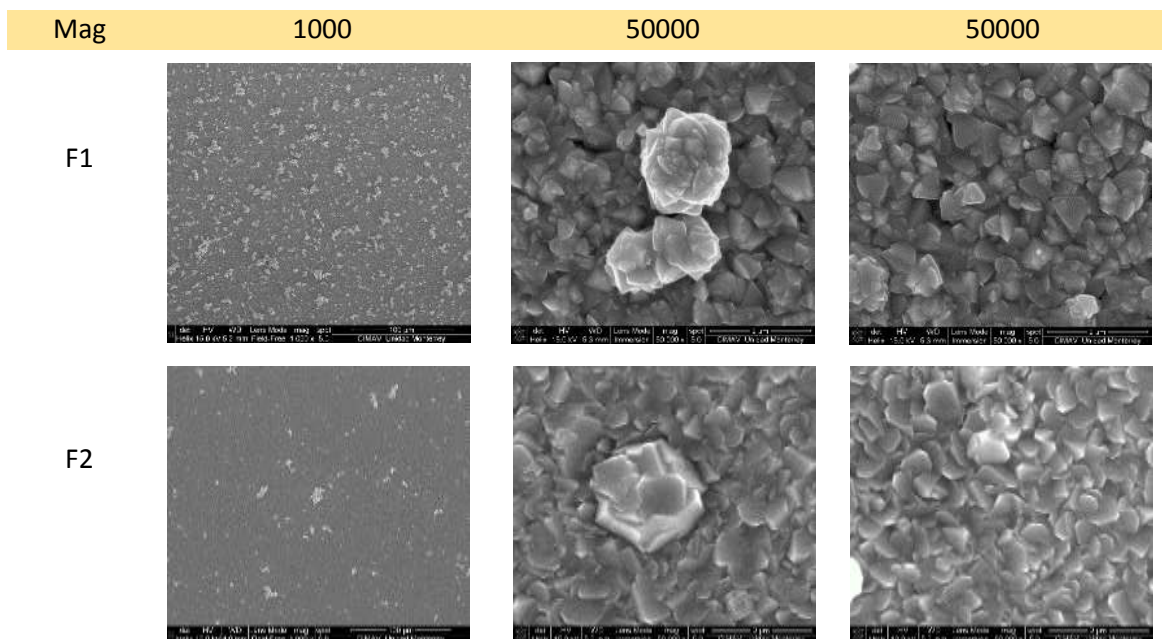


Fig. 5. 31 Micrografías de SEM tomadas a superficie de películas de PbS

5.4.6 Análisis elemental de espectroscopia por dispersión de energía

En la figura 5.32 se encuentran los resultados del análisis de EDS de las muestras elaboradas utilizando la formulación 1, donde se confirma la presencia tanto de Pb como S.

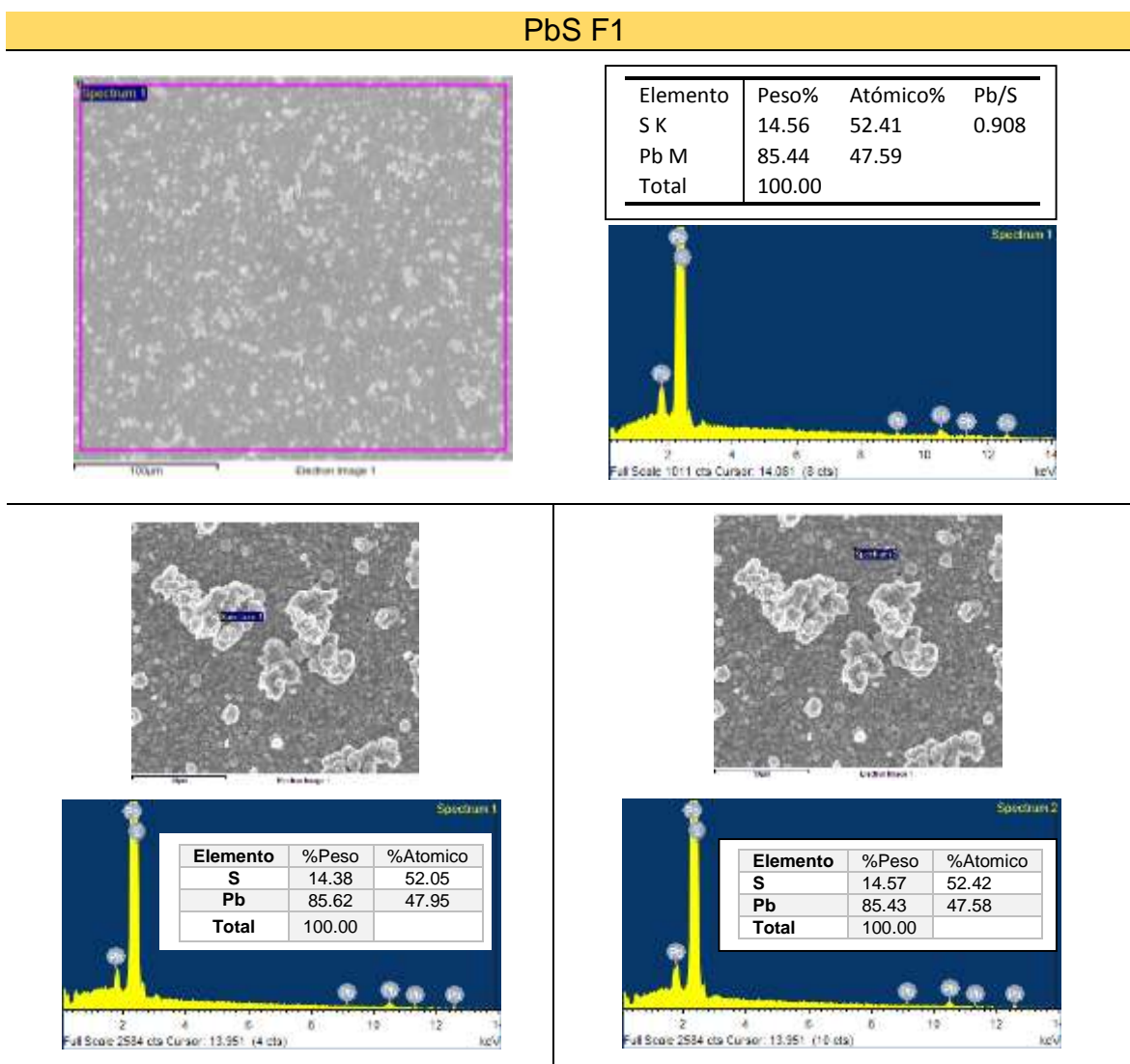


Fig. 5. 32 Espectros e imágenes de EDS de películas delgadas de PbS sintetizadas mediante F1

Los aglomerados presentes a lo largo de la película corresponden a PbS, ya que el crecimiento de la película se da primeramente ion por ion para posteriormente presentarse un crecimiento clúster por clúster. A diferencia de la muestra sintetizada por F2, la razón encontrada de Pb/S es de 0.908. No se identifican picos pertenecientes a impurezas o contaminación dentro de la película.

Los resultados de los análisis de EDS para las películas de PbS depositadas utilizando la formulación 2 se encuentran resumidos en la figura 5.33, donde se puede observar la presencia de los elementos Pb y S además de una razón Pb/S de 1, tanto a lo largo de la película como en los aglomerados.

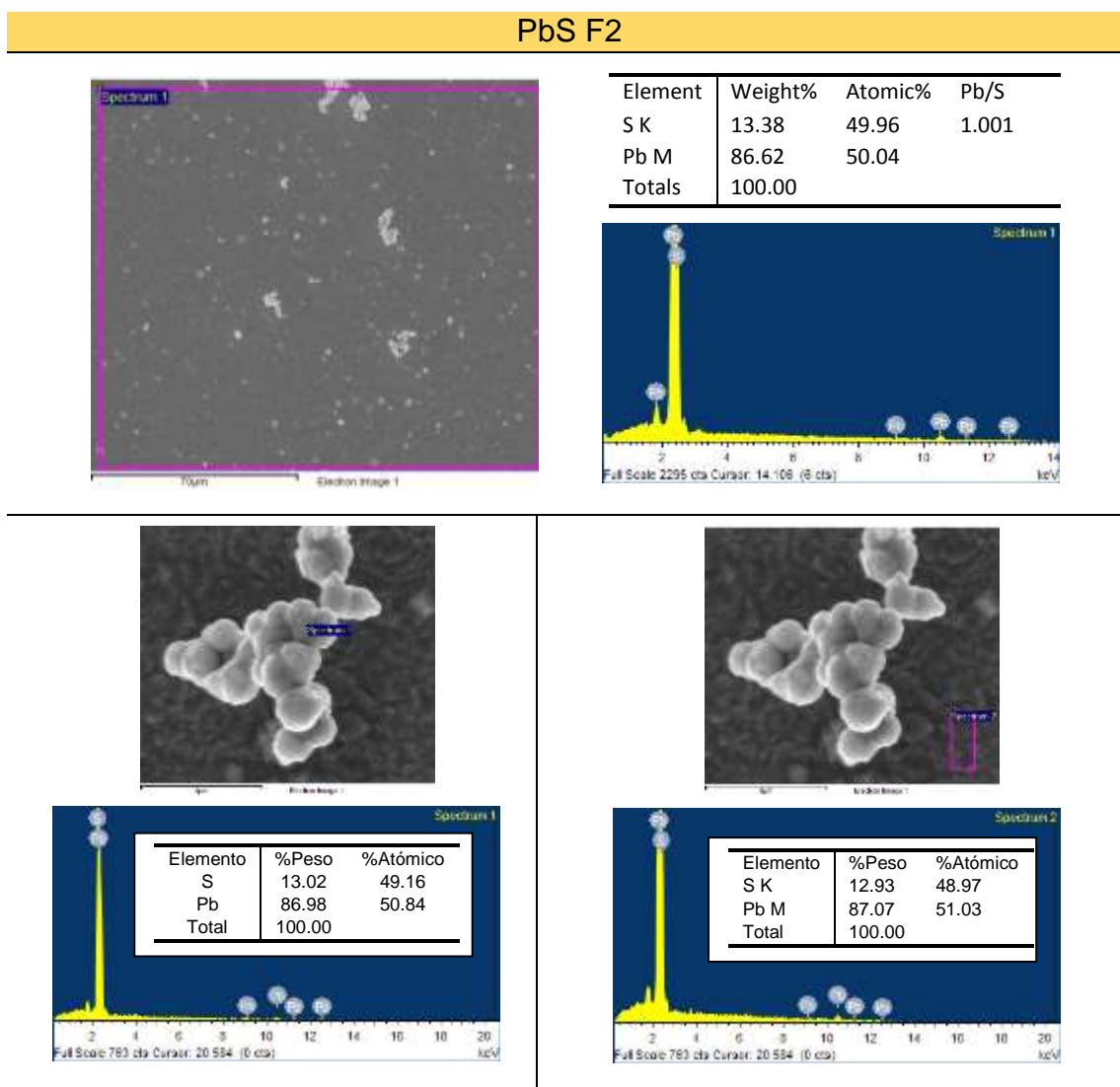


Fig. 5. 33 Espectros e imágenes de EDS de películas delgadas de PbS sintetizadas mediante F1

Es notorio que al utilizar esta formulación, más aglomerados se encuentran a lo largo de la película, sin embargo estos, al igual que en la muestra analizada anteriormente, corresponden a aglomerados de PbS. Así mismo es importante notar que no se encuentran picos adicionales atribuidos a impurezas o contaminación en la película, concordando esto con la pureza mostrada en los resultados de rayos-X.

5.5 Caracterización de contacto posterior

Se realizaron pruebas con diversos contactos, sin embargo, el que finalmente fue seleccionado para ser implementado en la celda solar fue una mezcla de una pasta de grafito con grafito en polvo. Una vez que el contacto fue aplicado a las celdas, este se dejó secar a 60°C durante 6 horas. Teniendo en cuenta que dicha mezcla se efectuó con una razón de 1:1, las caracterizaciones se realizaron a cada material por separado para evaluar la estructura y composición.

5.5.1 Caracterización estructural

En esta sección se presenta la gráfica de intensidades de rayos-X con respecto al parámetro 2θ el cual es el ángulo que hay entre el haz difractado respecto al haz incidente. Los resultados de esta caracterización tanto para la pasta como para el polvo fueron similares, se mostró que se trata de un material policristalino que presenta una fase hexagonal, altamente orientada en la dirección preferencial (200) según las cartas cristalográfica 00-056-0159 y 00-041-1487. En el caso de la pasta de grafito, se encontraron picos de pequeñas intensidades que no corresponden al grafito, por lo que fue necesario realizar un análisis elemental e identificar las impurezas presentes en la pasta.

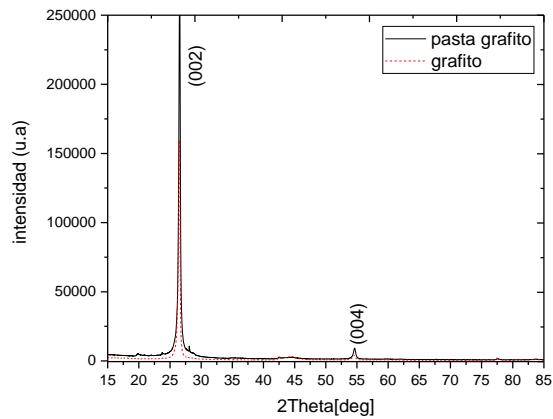


Fig. 5. 34 Difracción de rayos-X de pasta y polvo de grafito utilizados como contacto en celda solar

5.5.2 Análisis elemental espectroscopía por dispersión de energía

Para complementar los resultados de rayos-X e identificar las impurezas presentes en la pasta de grafito, se realizó un análisis elemental por dispersión de energía, donde se encontraron los resultados mostrados en la figura 5.35.

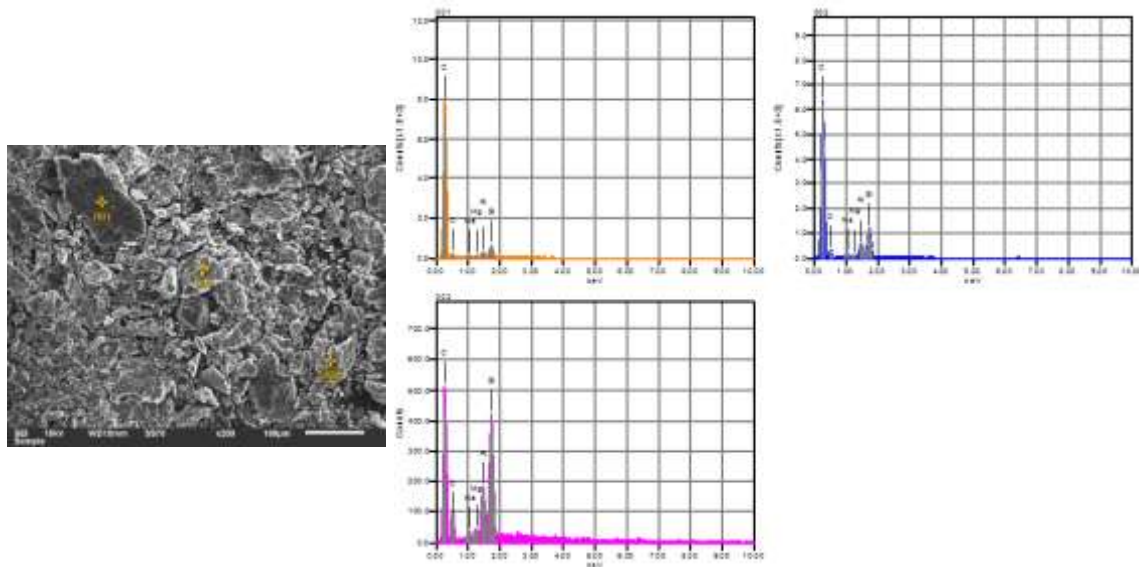


Fig. 5. 35 Espectros e imágenes de EDS de pasta seca de grafito

Se realizaron tres mediciones en las cuales se tuvieron resultados muy similares. Ciertamente y tal como se mostró mediante rayos-X, la mayor parte del material corresponde a carbono, por lo que los picos indexados anteriormente corresponden

a este material, sin embargo, en menor porcentaje, se encuentran oxígeno, silicio, aluminio, sodio y magnesio en orden descendiente, siendo todos estos materiales cerca del 20% del total del material. Los valores se encuentran detallados en la tabla 5.14, donde se encuentra un promedio de cada elemento.

Tabla 5. 14 Porcentajes de material encontrado en pasta de grafito

No. Medición	O%	C%	Na%	Mg%	Al%	Si%
001	6.23	89.35	0.45	0.18	1.03	2.78
002	7.56	84.51	0.51	0.27	2.00	5.15
003	12.67	70.46	0.80	0.57	4.01	11.49
PROMEDIO	8.82	81.44	0.58	0.34	2.34	6.47

5.6 Caracterización de la celda solar

Mediante el uso del sistema de caracterización de semiconductores Keithley 4200-SCS es posible realizar la caracterización de dispositivos a nivel laboratorio. Por lo que a través de este se obtuvieron diversas curvas corriente-voltaje (curvas I-V) de las celdas implementadas, con estas mediciones se obtuvieron los principales parámetros de interés de una celda solar como lo son: corriente de circuito cerrado, voltaje de circuito abierto, eficiencia y factor de llenado. Se realizaron algunas pruebas preliminares para establecer las condiciones en que se realizarían las mediciones, primeramente se identificó el tipo de foco, inicialmente se utilizó un foco incandescente, sin embargo, este tipo de foco no corresponde al espectro solar, por lo que se buscó otra opción que se asemejara lo más posible al espectro del sol. Se implementó un sistema de iluminación con una lámpara de xenón con una temperatura de color de 5000 K. No obstante, a la par se realizaron pruebas con un foco de halógeno observándose mejores resultados con el foco de halógeno, esto se atribuyó a que el dispositivo aprovecha gran parte del espectro en el rango del infrarrojo, lo que indica que estos materiales pueden ser utilizados en dispositivos que busquen aprovechar o identificar la presencia de esta longitud de onda. Finalmente, el foco que se utilizó para iluminar las celdas fue un foco de halógeno marca Philips. La figura 5.36 muestra el acomodo experimental que se implementó para la medición de las curvas I-V, lo cual consta de la lámpara y la base para

colocar la celda que se encuentran dentro de una caja negra que sirve para realizar mediciones en condiciones de oscuridad.



Fig. 5. 36 Montaje para medición de curvas I-V

Para evitar problemas de calentamiento, se estableció una distancia de 15 cm entre el foco y la celda además de incorporar un ventilador dentro de la caja, el cual ayudo a mantener una temperatura no mayor a los 35 °C durante las mediciones que se realizaron en un tiempo de aproximadamente 2 minutos.

5.6.1 Caracterización de Celda solar CdS/PbS

Una vez obtenidas las celdas se realizó una medición sin colocar algún contacto posterior en la celda para identificar si existía algún cambio al hacer incidir luz, así como identificar si esta mostraba las curvas características. Las curvas resultantes se asemejaron un poco a las curvas características, sin embargo el desplazamiento al incidir la luz es insuficiente, lo cual es atribuido a la ausencia de un contacto en la celda. Este comportamiento se observa en la figura 5.37, donde en la parte izquierda se observa la gráfica completa de -2 a 2 V, mientras que en la parte derecha se observa un acercamiento para apreciar el desplazamiento que se tiene al incidir luz.

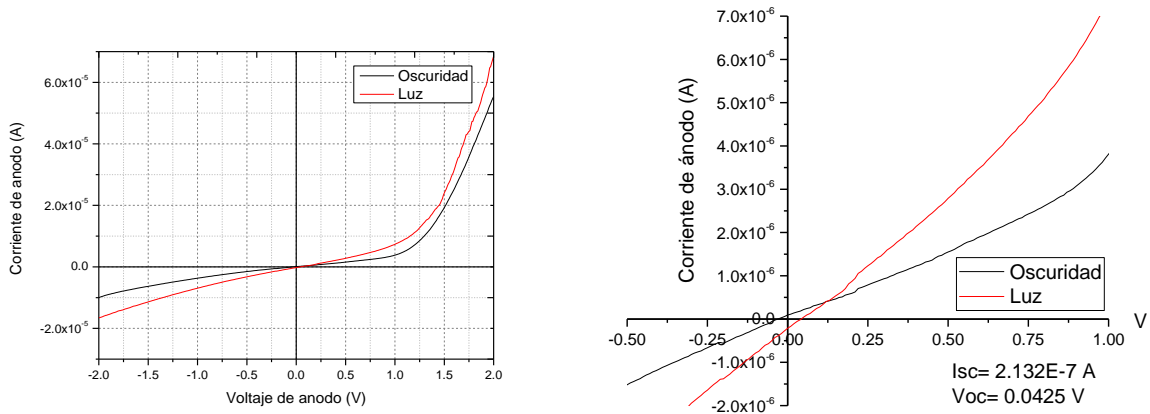


Fig. 5. 37 Curva I-V de celda solar ITO/CdS/PbS sin contacto

Los espesores establecidos para ésta y el resto de las celdas caracterizadas fueron aproximadamente de 300 y 1000 nm para CdS y PbS respectivamente, debido a que son los espesores reportados para este tipo de celdas solares.

En la figura 5.38 se muestra la curva I-V de la misma celda mostrada anteriormente, sin embargo, esta vez se colocó un contacto de plata coloidal, con lo que se observó un cambio en la corriente de circuito cerrado. No obstante, este valor continúa siendo muy cercano a cero. Debido a que se mostró un ligero aumento debido al contacto, se prefirió experimentar con otro contacto. Hasta este momento se obtuvo un aumento de 98 μ A, mientras que el voltaje de circuito abierto se mantuvo prácticamente constante.

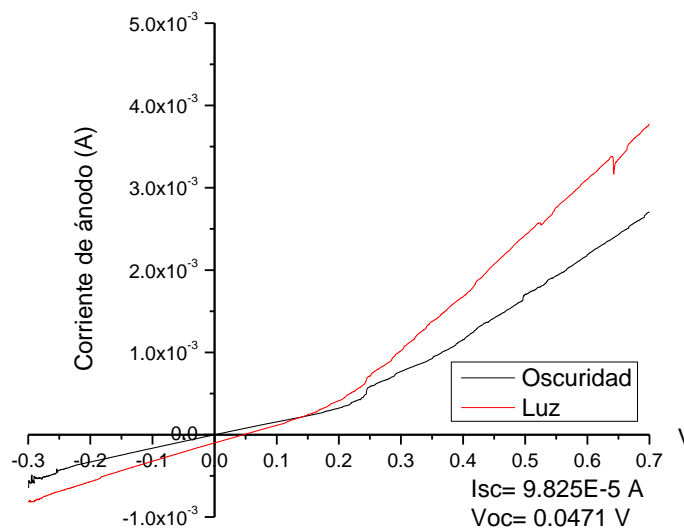


Fig. 5. 38 Curva I-V de celda con contacto de plata

El siguiente contacto que se empleó fue grafito en polvo. Se colocó un poco de polvo sobre el sustrato y sobre él se situó parte del contacto que se encuentra conectado al aparato de medición, el cual abarca un área de aproximadamente 25 mm². Se obtuvo un resultado mejor respecto al contacto de plata coloidal. Sin embargo, el problema con este nuevo contacto fue la presentación, pues no existía adherencia alguna al sustrato. Se consideró la manera en que se pudiera adherir a la superficie. Los resultados tanto de voltaje como de corriente se muestran en la figura 5.39, donde es notorio que la curva presenta ruido en la medición, lo cual es atribuido al contacto que se encuentra solo sobrepuesto al sustrato.

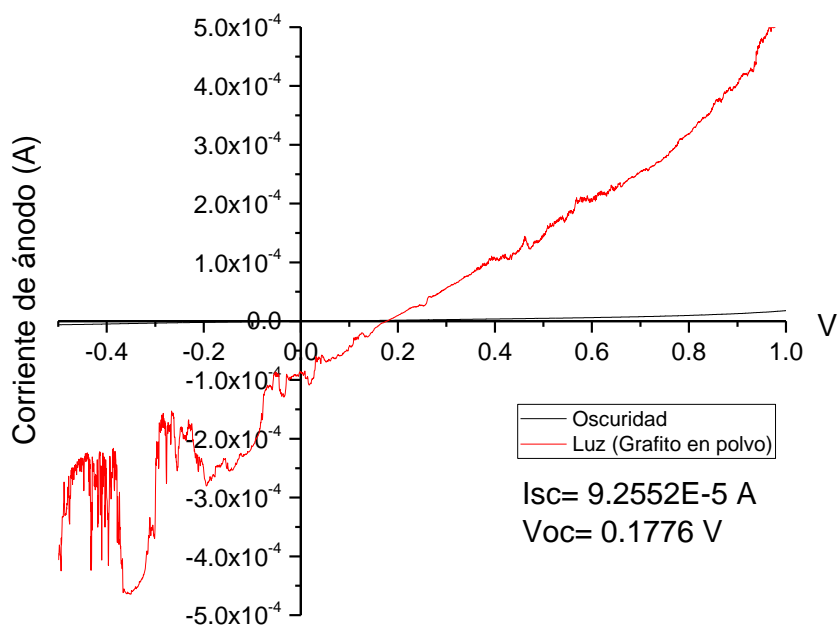


Fig. 5. 39 Curva I-V de celda con Grafito en polvo como contacto

Dado que se observó una mejora utilizando grafito como contacto, se aplicó un contacto el cual consistió en una pasta de grafito, esto con el fin de corregir la nula adherencia del contacto anterior. Para este contacto se obtuvo una corriente menor a las dos anteriores, conservándose el valor del voltaje de circuito abierto que se obtuvo con el grafito en polvo. Al notar un cambio poco significativo, se elaboró una

mezcla utilizando el polvo de grafito y la pasta, para observar si al colocar esta nueva pasta, los resultados mejoraban. Cabe mencionar que en ambos casos la pasta se secó a temperatura ambiente con el uso de gas nitrógeno y posterior a esto se realizó la medición.

La última variante que se realizó a la pasta fue el calentar a 60°C durante 6 horas una vez que esta fue aplicada sobre la celda, esto con el fin de eliminar el solvente que se encuentra en la pasta y mejorar la adhesión sobre el sustrato.

Dejando de lado el uso de grafito como contacto, se implementó adicionalmente un contacto de aluminio depositado mediante depósito físico de vapor (sputtering), para observar si había un aumento tanto en la corriente de circuito cerrado como en el voltaje de circuito abierto.

Las gráficas obtenidas se muestran en la figura 5.40, donde se observa el cambio tanto en voltaje como en corriente dependiendo el tipo de contacto implementado en las celdas.

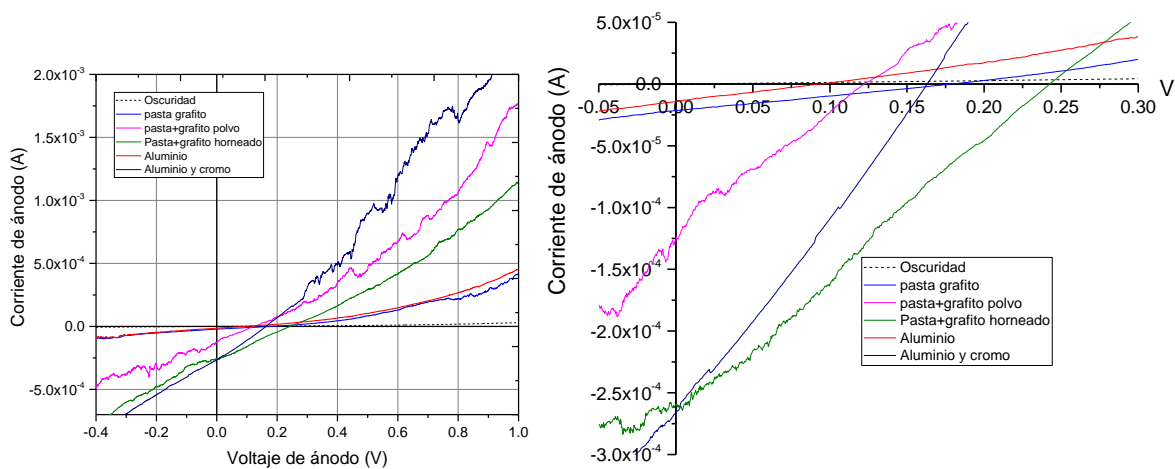


Fig. 5. 40 Curvas I-V de celdas solares con diversos contactos

Los valores de corriente de circuito cerrado (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), y los principales parámetros de las celdas solares se encuentran reportados en la tabla 5.15 que se muestra a continuación.

Tabla 5. 15 Principales parámetros de celdas solares con diversos contactos

Celda	I_m (A)	V_m (V)	P_m (W)	I_{sc} (A)	V_{oc} (V)	P_{tot} (W)	FF (%)
Plata	5.05E-05	3.65E-05	1.8468E-09	9.83E-05	0.0471	4.6276E-06	0.03990829
Grafito	5.06E-05	0.09707	4.9079E-06	9.26E-05	0.1776	1.6437E-05	29.8584158
Pasta de grafito	9.62E-06	0.10147	9.7629E-07	2.07E-05	0.179	3.6974E-06	26.4046696
Pasta +grafito en polvo	5.46E-05	0.06813	3.718E-06	1.26E-04	0.1223	1.5413E-05	24.1215649
Sputtering Al	7.24E-06	0.04579	3.3135E-07	1.43E-05	0.0928	1.3287E-06	24.9379686
Pasta + grafito Horneado 6 hrs	1.37E-04	0.11868	1.6241E-05	2.07E-04	0.2435	5.0336E-05	32.264741
Sputtering Al y Cr	1.41E-04	0.08242	1.1603E-05	2.66E-04	0.1632	4.3353E-05	26.7652436

5.6.2 Estudio de efectos causados por dopaje

Se realizaron estudios con cuatro tipos de celdas, dos de ellas fueron estudiadas en el apartado anterior, observando el efecto del contacto. Es con estas celdas que se obtuvieron mayores valores tanto en corriente como en voltaje, mientras que las otras dos celdas analizadas en esta sección serán las que fueron modificadas a través de la incorporación de plata. Para fines de identificación se llamará a cada celda con la letra C y un número. La celda C1, consiste en una celda formada por ITO/CdS/PbS/grafito, el grafito, como se mencionó anteriormente, es una mezcla que después de ser colocado en la celda se calentó en un horno a presión atmosférica. C2 se refiere a una celda ITO/CdS/PbS/Cr-Al, esta celda posee valores cercanos a la anterior, por tal motivo fue seleccionada para evaluar su eficiencia, parámetro que no fue evaluado en el apartado 5.5.1. La celda C3 hace referencia a una celda con la estructura ITO/CdS-NP Ag/PbS/grafito, la cual fue modificada al incorporarse nanopartículas y finalmente C4 corresponde a la celda formada por ITO/CdS-Ag/PbS/grafito, donde la plata fue agregada a través de intercambio iónico.

Primeramente, los datos de las celdas solares se obtuvieron directamente de los datos obtenidos por el equipo “Agilent Semiconductor Analyzer” sin ninguna

atenuación. Las áreas de las celdas C1-C4 se encuentran entre 0.78 y 1.44 cm² con espesores similares en cada una de las películas que conforman la celda.

Se sabe que una película de CdS sin dopaje especial, usualmente posee una conductividad tipo n, mientras que el PbS, igualmente, sin ningún tipo de dopaje, es un semiconductor tipo p. De acuerdo con esto, las curvas obtenidas a través de la unión de estos materiales no presentan un comportamiento óhmico, ya que se debe presentar una característica rectificadora. Es evidente que las curvas obtenidas no exhiben esta característica de manera muy marcada, lo que puede atribuirse a los valores de resistencias obtenidas en la celda, mismas que serán discutidas más adelante. La figura 5.37 muestra las curvas obtenidas de las celdas C1-C4, tanto en condiciones de oscuridad como de eliminación de 1000 W/m² empleando una lámpara de tungsteno-halógeno.

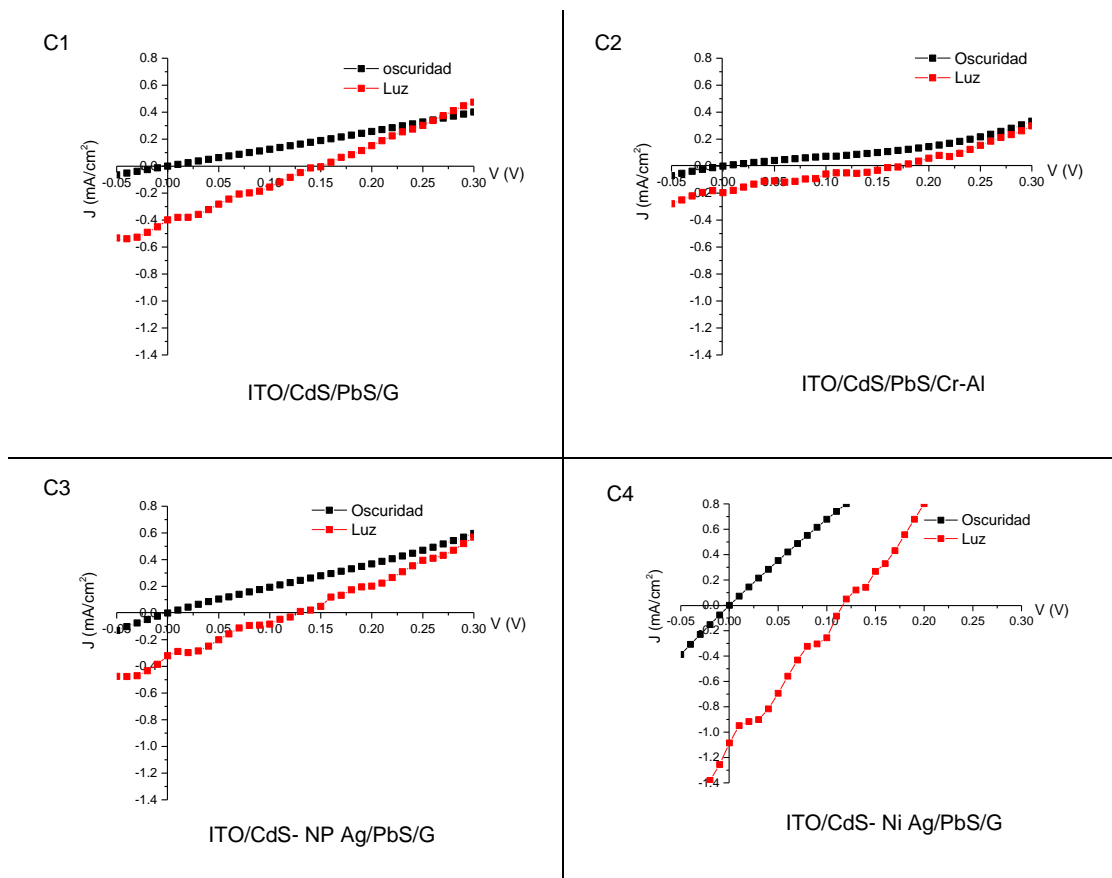


Fig. 5. 41 Curvas I-V de celdas solares

Los resultados obtenidos a través de las gráficas fueron los parámetros típicos de una celda solar, tales como corriente de circuito cerrado (I_{sc}), densidad de corriente de circuito cerrado (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}), potencia máxima (P_{max}), voltaje a potencia máxima (V_{max}), corriente a potencia máxima (I_{max}), factor de llenado (FF) y eficiencia (η). Los valores de estos parámetros se encuentran descritos en la tabla 5.16.

La celda que mostro mejor desempeño fue C4, corresponde a la celda formada por ITO/CdS-Ag/PbS/grafito, la cual presentó valores de $I_{sc}= 85.2$ mA, $J_{sc}= 1.085$ mA/cm², $V_{oc}= 0.11$ V, $P_{max}= 26.3$ μ W, $V_{max}= 0.6$ V, $I_{max}= 43.9$ mA, FF= 28.07 % y $\eta= 0.0335\%$.

Tabla 5. 16 Parámetros principales de la celda solar

Iluminación	Celda	I_{sc} A	J_{sc} mA/cm ²	V_{oc} V	P_{max} W	V_{mp} V	I_{mp} A	F.F. %	η %	Área cm ²
1000 W/m ²	C1	4.51E-04	0.39867	0.15	1.89E-05	0.09	2.10E-04	27.91	0.0166	1.1309
1000 W/m ²	C2	2.83E-04	0.19667	0.17	1.19E-05	0.09	1.32E-04	24.748	0.008	1.44
1000 W/m ²	C3	3.04E-04	0.32036	0.12	9.52E-06	0.05	1.90E-04	26.064	0.01	0.9503
1000 W/m ²	C4	8.52E-04	1.08508	0.11	2.63E-05	0.06	4.39E-04	28.07	0.0335	0.7853

La celda con menor eficiencia fue C2 lo cual puede deberse a que estas pruebas se realizaron después de más de un mes de fabricado el dispositivo, mientras que los demás fueron sometidos a pruebas después de pocos días de ser realizados.

Para la obtención de los parámetros del circuito se basó en el artículo (Pysch, Mette, & Glunz, 2007), el cual es un estudio de métodos de obtención de la resistencia en serie [70]. Estos parámetros se analizaron por dos métodos; "Computation of the area A under an IV-curve" y "Comparison of two or more IV-curves measured at different illumination intensities Measuring" y en base a este parámetro se realizó un ajuste final para refinar los resultados obtenidos.

Se realizó el estudio a dos intensidades diferentes a 1000 W/m² y 1500 W/m² apoyado en el método sugerido por Wolf en 1963 [71]. Este método es basado en el hecho de que la curva J_{sc} - V_{oc} está libre de efectos de resistencia en serie. Haciendo posible calcular la resistencia en serie utilizando la ecuación 5.7, donde

se tiene la relación de la diferencia de potencial (ΔV) y densidad de corriente en corto circuito (ΔJ_{sc}) en el punto de máxima potencia.

$$R_{s,dif.} = \left| \frac{\Delta V}{\Delta J_{sc}} \right| = \left| \frac{V_{mp,1500W/m^2} - V_{mp,1000W/m^2}}{J_{sc,1500W/m^2} - J_{sc,1000W/m^2}} \right| \quad (5.10)$$

Las gráficas obtenidas al utilizar dos fuentes de iluminación son mostradas en la figura 5.42, donde es evidente un mayor desplazamiento de la curva al hacer incidir una mayor intensidad de luz. Al realizar curvas con dos diferentes niveles de iluminación, resultan dos cambios entre ellas. El primer cambio es en voltaje, el cual es causado por la pequeña pérdida de resistencia en serie a bajas intensidades de luz $\Delta V = R_{s,light} \Delta J_{sc}$, con ΔJ_{sc} como la diferencia en las dos densidades de corriente de circuito cerrado. El segundo cambio es en la densidad de la corriente, debido a que la iluminación incidente es proporcional a la corriente fotogenerada [71-73].

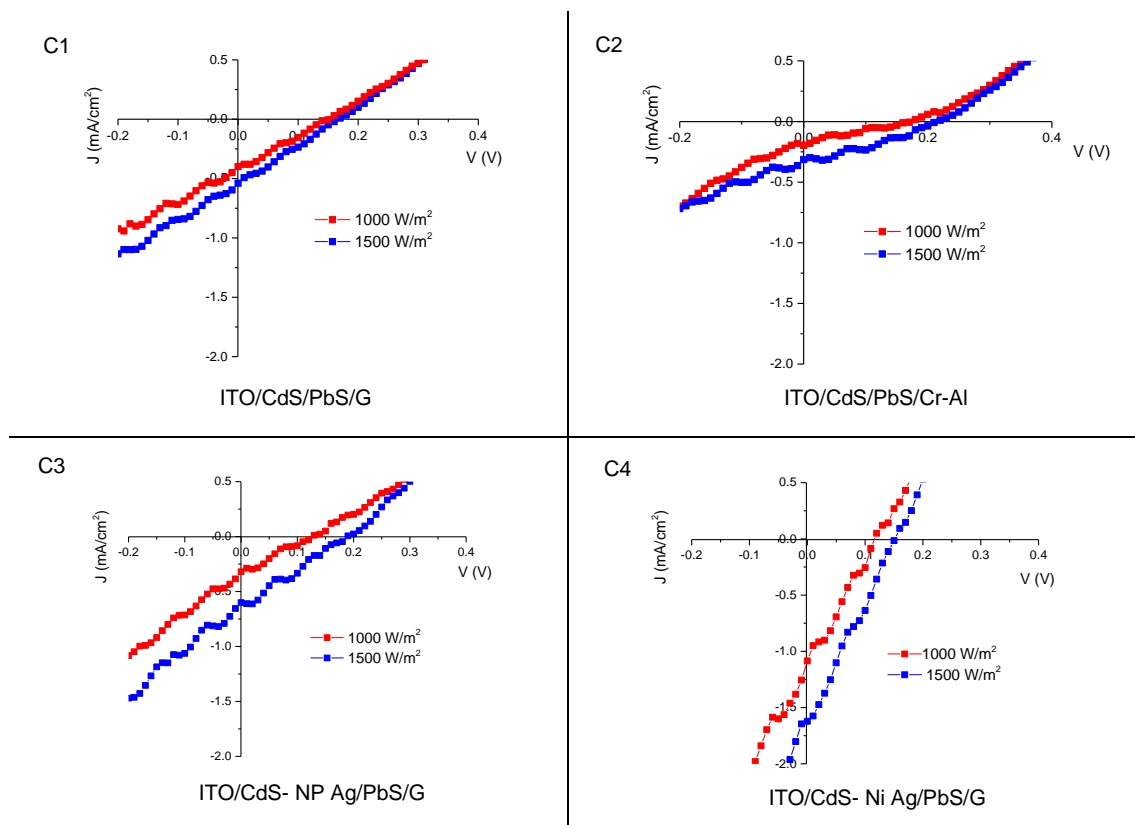


Fig. 5. 42 Curvas I-V de celdas solares bajo condiciones de iluminación de 1000 y 1500 W/m²

Empleando este método fue posible calcular el valor de R_s en cada una de las celdas, siendo estos valores altos, recordando que idealmente el valor de esta resistencia debe tender a cero. La tabla 5.17 muestra los resultados obtenidos de las gráficas mostradas anteriormente.

Tabla 5. 17 Parámetros principales de celdas solares obtenidos a través de dos condiciones de iluminación

Iluminación	Celda	Isc A	Jsc mA/cm ²	Voc V	Pmax W	Vmp V	Imp A	F.F. %	η %	R_s Ω -cm ²
1000 W/m ²	C1	4.51E-04	0.39867	0.15	1.89E-05	0.09	2.10E-04	27.91	0.0166	69.9
1500 W/m ²	C1	6.09E-04	0.53873	0.16	2.66E-05	0.01	2.66E-04	27.28	0.0156	
1000 W/m ²	C2	2.83E-04	0.19667	0.17	1.19E-05	0.09	1.32E-04	24.748	0.008	161.04
1500 W/m ²	C2	4.52E-04	0.31374	0.21	3.42E-05	0.11	3.11E-04	36.08	0.0158	
1000 W/m ²	C3	3.04E-04	0.32036	0.12	9.52E-06	0.05	1.90E-04	26.064	0.01	219.41
1500 W/m ²	C3	5.71E-04	0.60116	0.18	3.27E-05	0.09	3.64E-04	31.83	0.0229	
1000 W/m ²	C4	8.52E-04	1.08508	0.11	2.63E-05	0.06	4.39E-04	28.07	0.0335	177.44
1500 W/m ²	C4	1.27E-03	1.6218	0.15	5.14E-05	0.09	5.71E-04	26.99	0.0387	

Para obtener un valor más exacto de R_s se llevó a cabo el método propuesto por Araujo en 1982 [74]. Este modelo está basado en la ecuación simplificada del diodo:

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{e \cdot (I + V R_s)}{n \cdot K_B \cdot T} \right) - 1 \right) - I_l \quad (5. 11)$$

Donde I es la intensidad de corriente que atraviesa el diodo, e es la carga eléctrica del electrón, V es la diferencia de tensión entre las terminales, I_0 es la corriente de saturación, n es el coeficiente de emisión, siendo K_B la constante de Boltzman con un valor de 1.38×10^{-23} y T la temperatura en grados K, finalmente I_l es la corriente fotogenerada.

Primero se obtiene el área bajo la curva de la celda bajo iluminación mediante análisis numérico realizado por software (Origin lab 8.0) de la siguiente integral, donde V_{oc} es el voltaje de circuito abierto.

$$A = \int_0^{V_{oc}} I(v) dv \quad (5. 12)$$

Ahora, teniendo el valor de A que es el área, se utiliza la siguiente expresión para obtener el valor de la Resistencia en serie bajo iluminación $R_{s,light}$.

$$R_{s,light} = 2 \left(\frac{V_{oc}}{J_{sc}} - \frac{A}{(J_{sc})^2} - \frac{k_B T}{e J_{sc}} \right) \quad (5. 13)$$

Los valores obtenidos a partir de la ecuación 5.10 se listan en la tabla 5.18 para cada una de las celdas estudiadas. En esta tabla se resumen los valores de resistencia R_s obtenidas a través del método de comparación y área bajo la curva.

Tabla 5. 18 Valores de Resistencia en serie de la celda solar

Iluminación	Celda	R_s	
		Ω -cm2 Comp.	Ω -cm2 Integral
1000 W/m ²	C1	69.9	223
1500 W/m ²	C1		180.77
1000 W/m ²	C2	161.04	684.68
1500 W/m ²	C2		343.737
1000 W/m ²	C3	219.41	184.04
1500 W/m ²	C3		256.09
1000 W/m ²	C4	177.44	40.5068
1500 W/m ²	C4		56.4803

Para obtener todos los parámetros del circuito de la celda se realizó un ajuste numérico con software en base a los parámetros obtenidos anteriormente. Para el ajuste se tomaron en cuenta las resistencias en serie obtenidas por el método de área bajo la curva debido a que el método de comparación no presenta el sentido de la pendiente presentado en el artículo de referencia.

Para el modelo de ajuste para la celda en oscuro se utilizó la siguiente ecuación

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{e \cdot (I + V R_s)}{n \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) \quad (5. 14)$$

Mientras que para el ajuste para la celda bajo iluminación a 1000 W/m² se utilizó

$$I = I_0 \left(\exp \left(\frac{e \cdot (I + V R_s)}{n \cdot k \cdot T} \right) - 1 \right) + \frac{(I + V R_s)}{R_{sh}} - I_L \quad (5. 15)$$

Para el ajuste en el software se utilizaron como constantes los valores de $e=1.602 \times 10^{-19} \text{C}$, $K_B=1.380 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$, $T=300 \text{K}$, introduciendo como parámetro inicial para la búsqueda de convergencia la resistencia en serie R_s obtenida por el método descrito en [70] con lo cual el software pudo encontrar convergencia hacia el resultado numérico.

Los ajustes muestran buena concordancia con datos obtenidos experimentalmente. A continuación se muestra la figura 5.43 donde se observan las gráficas de los ajustes realizados a cada una de las celdas.

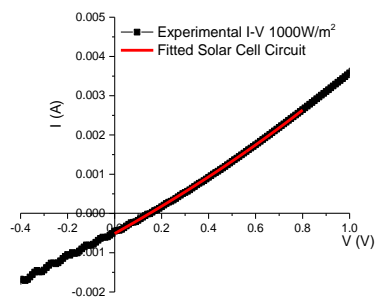
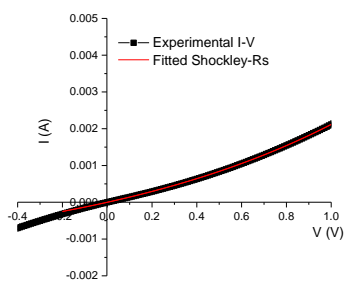
Es evidente que tanto el factor de llenado como la eficiencia de las celdas son bajos, sin embargo, el método de dopaje modifica los valores de corriente y voltaje de la celda, y por ello, el valor de la eficiencia también se ve afectado con un ligero aumento. Por ende, se encuentra un campo abierto para la optimización de dichos parámetros, a expensas de las características eléctricas obtenidas.

Los altos valores de resistencia en serie, explican el bajo valor del factor de llenado y bajo flujo de corriente, pues es este valor de resistencia el que afecta principalmente el paso de la corriente entre el emisor y la base. El alto valor de esta resistencia se debe a la resistencia entre el semiconductor y el contacto, de ahí que se observen cambios en los valores de corriente al cambiar el tipo de contacto. Por otro lado, los altos valores de resistencia en paralelo (R_{sh}) indican que las fugas o cortocircuitos por fotocorriente son mínimos, ya que los valores de voltaje obtenidos en la celda no son tan bajos en comparación con lo reportado en literatura.

Oscuridad

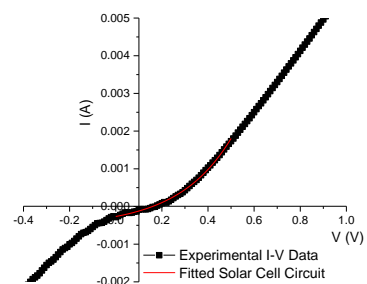
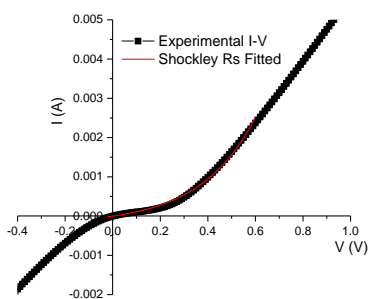
Luz

C1



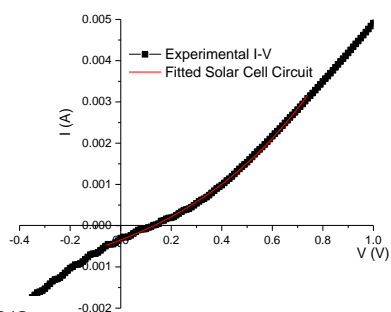
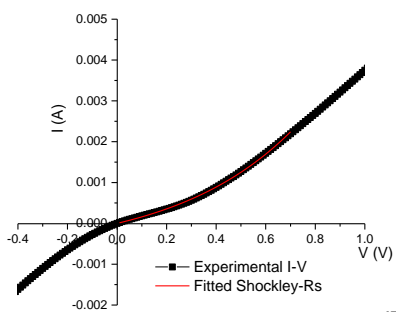
ITO/CdS/PbS/G

C2



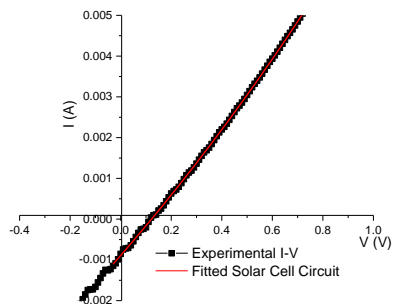
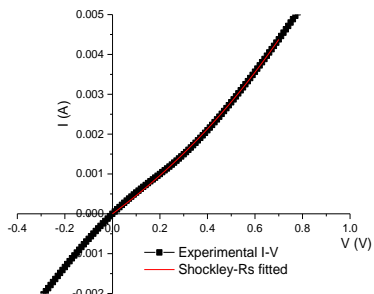
ITO/CdS/PbS/Cr-Al

C3



ITO/CdS- NP Ag/PbS/G

C4



ITO/CdS- Ni Ag/PbS/G

Fig. 5. 43 Curvas I-V de celdas solares con ajustes en oscuridad y luz

Finalmente, en la tabla 5.19 se muestra el resumen obtenido de los ajustes, de donde se obtienen parámetros como resistencia en serie y paralelo R_s y R_{sh} respectivamente.

Tabla 5. 19 Resumen de parámetros obtenidos de los ajustes realizados a las celdas solares

Iluminación	Celda	R_s $\Omega\text{-cm}^2$ Comparación	R_s $\Omega\text{-cm}^2$ Integral	R_{sh} $\Omega\text{-cm}^2$ Fit	n	I_0 A	I_L A	A cm^2
1000 W/m ²	C1	69.9	223	390.86	1.197	0.00162	5.12E-04	1.1309
1000 W/m ²	C2	161.04	684.68	1.28E+24	0.2303	2.67E-04	2.66E-04	1.44
1000 W/m ²	C3	219.41	184.04	1.08E+19	0.583	0.00137	3.45E-04	0.9503
1000 W/m ²	C4	177.44	40.5068	1.17E+25	2.5831	0.01843	8.91E-04	0.7853

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

El enfoque del proyecto propuesto en esta investigación fue no solo en desarrollar y estudiar materiales que puedan ser candidatos para ser empleados en dispositivos fotovoltaicos, sino también aplicar un método experimental mediante el cual se obtuvieran materiales con propiedades necesarias a bajo costo y de manera sencilla, con la idea de que dicho método sea fácilmente escalable. Así mismo, se investigó la modificación de uno de los materiales sintetizados (CdS), se estudiaron las propiedades del material al ser implementado en una celda solar de heterounión (n-CdS/p-PbS). Algunos factores como temperatura, tiempo de depósito y valor de pH de las soluciones fueron modificados para lograr películas de buena calidad.

El método de depósito por baño químico resultó ser una técnica de elaboración de películas sencilla, al igual que el equipo requerido para realizar este proceso fue económico. Mediante este método, fue posible elaborar materiales semiconductores, los cuales pudieron ser utilizados en la elaboración del prototipo fotovoltaico experimental. Para la síntesis de los materiales fue necesario llevar a cabo más de un baño en cada película, sin embargo, tanto la cristalinidad como la pureza del material no se vio afectada, lo cual es un indicador de que el método propuesto es efectivo para la elaboración de los materiales estudiados.

El material utilizado como capa ventana fue sulfuro de cadmio con un espesor de aproximadamente 300 nm, espesor que se logró a través de varios baños de 2.5 horas cada uno, siendo la mejor temperatura de depósito de 30 °C. En la estructura cristalina del material prevaleció la fase hexagonal, mientras que la morfología de la película presentó un valor cuadrático medio (RMS por sus siglas en inglés) de rugosidad de 4.6 nm. Así mismo, la transmitancia del material fue superior al 70%

nominal en una longitud de onda de 500 nm con un ancho de banda prohibida de 2.4 eV.

Debido a la toxicidad de compuestos que contienen amoníaco y cadmio, se buscó utilizar una formulación libre de amoníaco, además de utilizar una menor concentración de la fuente de iones de cadmio.

Se logró la incorporación de plata en las películas de CdS sintetizadas, dicha incorporación se llevó a cabo mediante dos procedimientos distintos. El primer proceso consistió en la incorporación de nanopartículas de plata vía electrodeposición mientras que el segundo proceso fue un proceso químico donde se utilizó una solución molar de nitrato de plata (AgNO_3). Ambos procesos se desarrollaron a temperatura ambiente y en un tiempo no mayor a dos minutos, siendo esto un proceso sencillo, el cual no daña la película previamente sintetizada.

De acuerdo con los resultados de XPS se lograron fabricar películas de CdS con un contenido de plata de entre 0.002 y 0.446 del porcentaje atómico para el dopaje por electrodeposición e intercambio iónico respectivamente, dichos resultados también mostraron que la plata se encuentra incorporada de manera superficial y homogénea en las películas. A pesar de que la transmitancia de las películas no se vio fuertemente afectada en ningún caso, debido a este dopaje, sí se observó un cambio en las características eléctricas de las películas, como lo visto en los cálculos del ancho de banda prohibida. En el caso de las muestras dopadas con AgNO_3 se obtuvo un valor de 2.33 eV, mientras que las muestras en las que se incorporaron NP el valor de energía fue de 2.39 eV.

También se obtuvieron efectos morfológicos en la película ya que se puede observar que la rugosidad presentó un aumento de 4.6 nm a 13.2 y 12.9 para el método químico y electrodeposición, respectivamente.

En cuanto a la estructura cristalina de las películas, se concluye que bajas concentraciones de plata no tienen un efecto notable en la estructura cristalina del CdS ya que, como se observa en el análisis de XRD, la fase del CdS aparece muy bien definida y ninguna otra fase es detectada en las mediciones.

El método de dopaje por medio de un proceso de intercambio de iones o electrodepósito, involucra procesos que no requieren de equipo extra al equipo de depósito, salvo por la fuente empleada en el caso del electrodepósito. Por lo tanto el proceso de fabricación propuesto en este trabajo en particular, es escalable, permanece barato.

Las películas de CdS dopadas fueron utilizadas en una celda solar para estudiar las propiedades eléctricas de los materiales unidos al crear una heterounión P-N.

Para formar la celda solar, se implementó una capa absorbidora de sulfuro de plomo, la cual fue crecida sobre ITO/CdS para fabricar una unión P-N. Se observó que al variar la temperatura del baño, así como el agente complejante, fue posible modificar la morfología de la película pero no su estructura cristalina. El espesor de la capa absorbidora fue de aproximadamente $1\mu\text{m}$, el cual se obtuvo a través de tres baños con una temperatura de 50°C . La fase cristalina del material analizado fue cúbica. El valor RMS de la rugosidad fue 72.3 nm .

Se utilizaron diversos contactos en la celda solar experimental implementada, debido a que cada uno de ellos modificó los valores tanto de corriente de circuito cerrado como de voltaje de circuito abierto. Este efecto se atribuyó a la variación de la resistencia formada entre el contacto y la celda solar, obteniendo el mejor resultado al utilizar un contacto de grafito.

Otro factor que influyó en los valores de eficiencia de las celdas fue la iluminación, por tal motivo se realizaron pruebas para establecer las condiciones en que se realizarían las mediciones. Inicialmente se utilizó un foco incandescente, sin embargo, este tipo de foco brinda un espectro de luz muy reducido, respecto al espectro solar, por lo que se buscó otra opción que se asemejara lo más posible al espectro del sol, siendo lo más cercano un sistema de iluminación con una lámpara de xenón con una temperatura de color de 5000 K . No obstante, a la par se realizaron pruebas con un foco de halógeno observándose mejores resultados con el foco de halógeno, esto se atribuyó a que el dispositivo experimental aprovecha gran parte del espectro en el rango del infrarrojo. Cabe mencionar que esto indica

la aplicación potencial de estos materiales en sensores para el intervalo correspondiente de estas longitudes de onda.

Los resultados de la incorporación de plata en la celda experimental fueron positivos, ya que aumentó el valor de la corriente de circuito cerrado y por ende la eficiencia de la celda. El dopaje que mostro mejores resultados fue el intercambio iónico, si bien no se obtuvieron eficiencias cercanas a las reportadas, las celdas desarrolladas en esta investigación mostraron una mejora en sus parámetros principales. El valor de I_{sc} se incrementó de 0.451 a 0.852 mA, mientras que V_{oc} sufrió una disminución de 0.15 a 0.11 V, obteniendo finalmente eficiencias de 0.016 y 0.033 % para la muestra sin dopar y la dopada, respectivamente.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

En base a los resultados obtenidos en esta investigación, se pueden plantear algunas recomendaciones para trabajo futuro, tales como brindar un tratamiento térmico a las películas una vez que estas fueron dopadas, para de esta manera estudiar cómo es que difunde este material a lo largo de la película y qué efectos puede ocasionar esto en las propiedades estructurales y eléctricas del material. Así mismo, sería interesante considerar más concentraciones del material dopante, así como cambios en el tiempo de dopaje tanto en electrodeposición como en el intercambio iónico. Finalmente se recomienda el uso de más contactos, además de estudiar el efecto que tendría utilizar un contacto de grafito depositado por algún método más sofisticado y limpio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Oliva, A.I., et al., *Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques*. Thin Solid Films, 2001. **391**: p. 28-35.
2. Hernández-Borja, J., Y.V. Vorobiev, and R. Ramírez-Bon, *Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(7): p. 1882-1888.
3. Ferrá-González, S.R., et al., *Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2014. **125**(4): p. 1533-1536.
4. Nazir, A., et al., *Effect of Ag doping on opto-electrical properties of CdS thin films for solar cell applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **609**: p. 40-45.
5. Ristova, M. and M. Ristov, *XPS Profile analysis on CdS thin film modified with Ag by an ion exchange*. Applied Surface Science, 2001. **181**: p. 68-77.
6. Romeo, N., et al., *Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells*. Solar Energy, 2004. **77**(6): p. 795-801.
7. Rubio, S., J.L. Plaza, and E. Diéguez, *Influence of CdS deposition technique for CdS/CdTe solar cells applications*. Journal of Crystal Growth, 2014. **401**: p. 550-553.
8. Saikia, D. and P. Phukan, *Fabrication and evaluation of CdS/PbS thin film solar cell by chemical bath deposition technique*. Thin Solid Films, 2014. **562**: p. 239-243.
9. Ali, A.H., A. Shuhaimi, and Z. Hassan, *Structural, optical and electrical characterization of ITO, ITO/Ag and ITO/Ni transparent conductive electrodes*. Applied Surface Science, 2014. **288**: p. 599-603.
10. Kim, D. and S. Kim, *AFM observation of ITO thin films deposited on polycarbonate substrates by sputter type negative metal ion source*. Surface and Coatings Technology, 2003. **176**(1): p. 23-29.
11. Liu, J., D. Wu, and S. Zeng, *Influence of temperature and layers on the characterization of ITO films*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(8): p. 3943-3948.
12. Raoufi, D., *Morphological characterization of ITO thin films surfaces*. Applied Surface Science, 2009. **255**(6): p. 3682-3686.
13. Diso, D.G., et al., *Growth of CdS Layers to Develop All-Electrodeposited CdS/CdTe Thin-Film Solar Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(6): p. H647.
14. Lorenzo, E., G. Araújo, and P. Davies, *Solar electricity. Engineering of photovoltaic systems*. 1994, Sevilla, España: PROGENSA. 316.
15. D.R., A. and F. P.P., *Ciencia e ingeniería de materiales*. 2012, Mexico, D.F.: Cengage Learning. 1003.
16. Mazón-Montijo, D.A., et al., *AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin films on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free chemical process*. Applied Surface Science, 2010. **256**(13): p. 4280-4287.
17. Sasikala, G., R. Dhanasekaran, and C. Subramanian, *Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass*. Thin Solid Films, 1997. **302**: p. 71-76.
18. Li, Z.-h. and D.-y. Ren, *Fabrication and structure characterization of ITO transparent conducting film by sol-gel technique*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007. **17**(3): p. 665-668.

19. Chun, S., et al., *The analysis of CdS thin film at the processes of manufacturing CdS/CdTe solar cells*. Journal of Crystal Growth, 2011. **326**(1): p. 152-156.
20. Ortuño-López, M.B., et al., *Optical band gap tuning and study of strain in CdS thin films*. Vacuum, 2004. **76**(2-3): p. 181-184.
21. Alexander, J.N., et al., *Deposition and characterization of cadmium sulfide (CdS) by chemical bath deposition using an alternative chemistry cadmium precursor*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. **125**: p. 47-53.
22. Arreola-Jardón, G., et al., *Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors*. Thin Solid Films, 2010. **519**(1): p. 517-520.
23. Cortes, A., *Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004. **82**(1-2): p. 21-34.
24. Garcia, L.V., et al., *CdS thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition*. Applied Surface Science, 2015. **336**: p. 329-334.
25. Gutiérrez-Lazos, C.D., et al., *Multiple dip deposition of CdS films prepared by oscillating chemical bath*. Thin Solid Films, 2010. **518**(19): p. 5387-5390.
26. Han, J., et al., *An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(17): p. 5285-5289.
27. Mendoza-Pérez, R., et al., *CdTe solar cell degradation studies with the use of CdS as the window material*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(1): p. 79-84.
28. Liu, Q.Q., et al., *Morphological and stoichiometric study of chemical bath deposited CdS films by varying ammonia concentration*. Physica B: Condensed Matter, 2010. **405**(20): p. 4360-4365.
29. Zhou, N., et al., *Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution*. Electrochemistry Communications, 2012. **20**: p. 97-100.
30. Sadovnikov, S.I. and A.I. Gusev, *Structure and properties of PbS films*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **573**: p. 65-75.
31. ILEPERUMA, O.A., et al., *Comparison of CdS thin films prepared by different techniques for applications in solar cells as window materials*. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, 1998. **9**: p. 367-372.
32. Yao, P.-C. and C.-Y. Chen, *Effect of protic solvents on CdS thin films prepared by chemical bath deposition*. Thin Solid Films, 2015. **579**: p. 103-109.
33. Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors*. 1971, New York: Dover Publications. 422.
34. Guillén, C., M.A. Martínez, and J. Herrero, *Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters*. Thin Solid Films, 1998. **335**: p. 37-42.
35. Nair, R.M., et al., *Effect of N⁺ ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2007. **254**(1): p. 131-138.
36. Pentia, E., et al., *Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS films*. Thin Solid Films, 2003. **434**(1-2): p. 162-170.
37. Nascu, C., et al., *The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films*. Materials Science and Engineering: B, 1996. **41**(2): p. 235-240.
38. Alanyalıoğlu, M., F. Bayrakçeken, and Ü. Demir, *Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(26): p. 6554-6559.

39. Joshi, R.K. and H.K. Sehgal, *Density of states near Fermi level in PbS nanoparticle films*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2004. **23**(1-2): p. 168-170.
40. Joshi, R.K., A. Kanjilal, and H.K. Sehgal, *Solution grown PbS nanoparticle films*. Applied Surface Science, 2004. **221**(1-4): p. 43-47.
41. Maknys, K., et al., *Analysis of ITO thin layers and interfaces in heterojunction solar cells structures by AFM, SCM and SSRM methods*. Thin Solid Films, 2006. **511-512**: p. 98-102.
42. Schlaf, R., H. Murata, and Z.H. Kafafi, *Work function measurements on indium tin oxide film*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2001. **120**: p. 149-154.
43. Obaid, A.S., et al., *Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell*. Superlattices and Microstructures, 2012. **52**(4): p. 816-823.
44. Seghaier, S., et al., *Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition*. Materials Chemistry and Physics, 2006. **97**(1): p. 71-80.
45. Obaid, A.S., et al., *PbS nanocrystal solar cells fabricated using microwave-assisted chemical bath deposition*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(2): p. 807-815.
46. Abd-Elkader, O.H. and A.A. Shaltout, *Characterization and antibacterial capabilities of nanocrystalline CdS thin films prepared by chemical bath deposition*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015. **35**: p. 132-138.
47. Fujisawa, K., et al., *Elucidating the local interfacial structure of highly photoresponsive carbon nanotubes/PbS-QDs based nanohybrids grown by pulsed laser deposition*. Carbon, 2016. **96**: p. 145-152.
48. Ghosh, B., et al., *Growth of CdS thin films on indium coated glass substrates via chemical bath deposition and subsequent air annealing*. Applied Surface Science, 2014. **320**: p. 309-314.
49. Islam, M.A., et al., *Comparison of Structural and Optical Properties of CdS Thin Films Grown by CSVT, CBD and Sputtering Techniques*. Energy Procedia, 2013. **33**: p. 203-213.
50. RaviShankar, S., et al., *Influence of precursor molar concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of PbS thin films deposited by spray pyrolysis technique using perfume atomizer*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2015. **126**(20): p. 2550-2555.
51. Yilmaz, S., *The investigation of spray pyrolysis grown CdS thin films doped with fluorine atoms*. Applied Surface Science, 2015. **357**: p. 873-879.
52. Yücel, E., Y. Yücel, and B. Beleli, *Process optimization of deposition conditions of PbS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method using response surface methodology*. Journal of Crystal Growth, 2015. **422**: p. 1-7.
53. Pentia, E., et al., *Chemically prepared nanocrystalline PbS thin films*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2001. **3**(2): p. 525-530.
54. Jáuregui, J.J.V., *Estudio de películas de PbS depositadas por baño químico bajo diferentes condiciones de temperatura, exposición a un campo magnético, adición de buffer y exposición a la luz*. 2000, Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV): Querétaro, Querétaro, México.
55. Lee, J.-H., *Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films*. Thin Solid Films, 2007. **515**(15): p. 6089-6093.
56. Pradhan, B., A.K. Sharma, and A.K. Ray, *Conduction Studies on Chemical Bath Deposition Nanocrystalline CdS Thin Films*. Journal of Crystal Growth, 2007. **304**(2): p. 388-392.
57. Kostoglou, M., N. Andritsos, and A.J. Karabelas, *Incipient CdS thin film formation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **263**(1): p. 177-189.
58. Hodes, G., *Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition* Phys. Chem. Chem. Phys., 2007. **9**(18): p. 2181-2196.

59. Valenzuela-Jáuregui, J.J., et al., *Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures*. Thin Solid Films, 2003. **441**(1-2): p. 104-110.
60. Sandoval-Paz, M.G. and R. Ramírez-Bon, *Analysis of the early growth mechanisms during the chemical deposition of CdS thin films by spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 2009. **517**(24): p. 6747-6752.
61. Komaki, H., et al., *CIGS solar cell with CdS buffer layer deposited by ammonia-free process*. physica status solidi (a), 2009. **206**(5): p. 1072-1075.
62. Obaid, A.S., et al., *Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition*. Solar Energy, 2013. **89**: p. 143-151.
63. Preetha, K.C. and T.L. Remadevi, *Optimization of PbS thin films using different metal ion sources for photovoltaic applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012. **24**(2): p. 489-498.
64. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. 2001, Massachusetts: Prentice Hall. 664.
65. Chaure, N.B., et al., *Investigation of electronic quality of chemical bath deposited cadmium sulphide layers used in thin film photovoltaic solar cells*. Thin Solid Films, 2003. **437**: p. 10-17.
66. Wu, C., et al., *Chlorine-doped n-type CdS nanowires with enhanced photoconductivity*. Nanotechnology, 210. **21**(505203): p. 7.
67. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983. **16**(12): p. 1214.
68. Zhan, H., J.K. Li, and Y.F. Cheng, *Preparation and properties of CdS thin films deposited by chemical bath deposition*. Optik - International Journal for Light and Electron Optics, 2015. **126**(15–16): p. 1411-1414.
69. Altiokka, B., M.C. Baykul, and M.R. Altiokka, *Some physical effects of reaction rate on PbS thin films obtained by chemical bath deposition*. Journal of Crystal Growth, 2013. **384**: p. 50-54.
70. Pysch, D., A. Mette, and S.W. Glunz, *A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007. **91**(18): p. 1698-1706.
71. Wolf, M. and H. Rauschenbach, *Series resistance effects on solar cell measurements*. Advanced Energy Conversion, 1963. **3**(2): p. 455-479.
72. Sinton, R.A. and A. Cuevas, *A quasi-steady-state open-circuit voltage method for solar cell characterization*. Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2000. **384**: p. 1152-1155.
73. Handy, R.J., *Theoretical analysis of the series resistance of a solar cell*. Solid-State Electronics, 1967. **10**(8): p. 765-775.
74. Araujo, G.L. and E. Sanchez, *A new method for experimental determination of the series resistance of a solar cell*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1982. **29**(10): p. 1511-1513.