



Reporte Final de Estadía

Nicolás Hernández López

Estudio de películas delgadas de CdS para su uso potencial
en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia



Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz

Programa Educativo
Energías Renovables

Reporte para obtener el título de
Ingeniero en Energías Renovables

Proyecto de estadía realizado en la empresa
Centro de Investigación y Estudios Avanzados del
Instituto Politécnico Nacional

Nombre del proyecto
“Estudio de películas delgadas de CdS para su uso potencial en celdas
fotovoltaicas de alta eficiencia”

Presenta
Nicolás Hernández López

Cuitláhuac, Ver., a 15 de abril de 2018



Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz

Programa Educativo
Energías Renovables

Nombre del Asesor Industrial
Arturo Morales Acevedo

Nombre del Asesor Académico
Delia Cristina Altamirano Juárez

Jefe de Carrera
Enrique Castillo Zaragoza

Nombre del Alumno
Nicolás Hernández López

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Arturo Morales Acevedo y al CINVESTAV por aceptar mi proceso de Estadía y proporcionarme los medios para realizar un proyecto de investigación; a la Ingeniero Rosa María Nava Sánchez por la asistencia técnica durante mi estancia; a los compañeros, estudiantes de doctorado que de igual manera me apoyaron en esta etapa de aprendizaje y aplicación de mis conocimientos.

De igual manera agradezco a la Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz por ser parte fundamental de mi formación profesional.

Agradezco a la Doctora Delia Cristina Altamirano Juárez por el apoyo incondicional que me ha brindado desde el primer día.

Familia y amigos, soy incapaz de expresar en palabras cuánto les agradezco.

RESUMEN

A partir de los resultados publicados por Snolopas se desarrolló un diseño experimental para crecer películas delgadas de sulfuro de cadmio adicionando citrato de sodio en una solución de baño químico. Soluciones precursoras fueron preparadas empleando sulfato de cadmio, hidróxido de amonio y tiourea. Se introdujeron en la solución vidrios portaobjetos previamente desengrasados y se obtuvieron recubrimientos uniformes de CdS, los cuales fueron caracterizados con las técnicas de Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microanálisis por dispersión de energía de rayos X y espectroscopia de UV-Vis. Los resultados obtenidos permiten inferir que se ha desarrollado la fase hexagonal de sulfuro de cadmio con un tamaño de partícula promedio de 12 nm y un espesor de 200 nm. Debido al grosor del espesor no fue posible lograr una medición eléctrica confiable. Se espera que la continuidad de este trabajo permita conocer la concentración de portadores alcanzados y así poder determinar la efectividad de la adición de citrato de sodio como un reactivo de bajo impacto ambiental que logre mantener o mejorar la eficiencia de películas delgadas de sulfuro de cadmio.

ABSTRACT

From the results published by Snolopas an experimental design was developed to grow thin films of cadmium sulphide by adding sodium citrate in a chemical bath solution. Precursor solutions were prepared using cadmium sulfate, ammonium hydroxide and thiourea. Previously degreased glass substrates were introduced into the solution and uniform CdS coatings were obtained, which were characterized with the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, microanalysis by dispersion of X-ray energy and UV-Vis spectroscopy. The results obtained allow us to infer that the hexagonal phase of cadmium sulfide has been developed with an average particle size of 12 nm and a thickness of 200 nm. Due to the thickness of the thickness it was not possible to achieve a reliable electrical measurement. It is expected that the continuity of this work allows to know the concentration of carriers reached and thus to determine the effectiveness of the addition of sodium citrate as a reagent of low environmental impact that manages to maintain or improve the efficiency of thin films of cadmium sulfide.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	2
Contenido	3
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 Estado del Arte	5
1.2 Planteamiento del Problema	5
1.3 Objetivos	7
1.4 Definición de variables	7
1.5 Hipótesis.....	7
1.6 Justificación del Proyecto.....	7
1.7 Limitaciones y Alcances.....	7
1.8 Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional	8
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	10
2.1 Depósito por baño químico.....	10
2.2 Difracción de Rayos X (XRD)	11
2.3 Cálculo del tamaño de grano y parámetros de red.....	14
2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	15
2.5 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (XDS)	17
2.6 Espectrofotómetro de ultravioleta-visible	18
2.7 Banda de energías prohibidas	19
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
3.1 Depósito de películas delgadas de CdS por método de baño químico	21
3.1.1 Preparación de sustratos.....	21
3.1.2 Depósito por baño químico.....	22
3.1.3 Preparación del baño químico.	22
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES	24
4.1 Características físicas de las películas delgadas de CdS	24
4.2 Caracterización microestructural	25
4.3 Tamaño de grano y parámetros de red.....	26
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido	27

4.5 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (XDS)	28
4.6 Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible	28
4.7 Energía de banda prohibida	29
4.8 Conclusiones.....	29
4.10 Recomendaciones para trabajos futuros	30
BIBLIOGRAFÍA.....	31

Tabla de ilustraciones

Figura 1. Departamentos que componen la estructura académica del CINVESTAV.....	8
Figura 2. Componentes del proceso de depósito en baño químico.	10
Figura 3. Esquema de un equipo generador de Rayos X.....	11
Figura 4. Patrones de difracción representativos del sulfuro de cadmio para fases cúbica (a) y hexagonal (b).....	12
Figura 5. Expresiones que involucran los parámetros de red para la distancia interplanar de cada sistema cristalino.	13
Figura 6. Esquema del microscopio electrónico de barrido.....	15
Figura 7. Principio de operación del sistema XDS.	17
Figura 8. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de Uv-Vis.	18
Figura 9. Espectro de transmisión mostrando en su cresta diversas características asociadas a las propiedades ópticas representativas de una muestra.....	19
Figura 10. Esquemización de las bandas de energías de un semiconductor a) de gap directo, y b) de gap indirecto.	20
Figura 11. Difractogramas de las películas delgadas de CdS mostrando concordancia con la fase hexagonal.	25
Figura 12. Imágenes representativas de las partículas de CdS a) y b) obtenidas a 75°C y 60 minutos, vistas a 10,000 y 25,000 aumentos, c, d) obtenidas a 92°C y 60 minutos.	27
Figura 13. Valores de transmitancia para las muestras 1 y 10.....	28
Figura 14. Gráficas para obtener el E_g en las películas de CdS.	29

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Estado del Arte

El uso descontrolado de combustibles fósiles entre los países de medio oriente se ha visto reflejado en daños irreversibles a la capa de ozono y al medio ambiente en general, además de la alza de precios de productos básicos para el consumo humano debido a los costos de transporte. La investigación y aplicación de las celdas fotovoltaicas tuvo un auge exponencial a partir de la crisis del petróleo en 1973, donde el precio del petróleo se multiplicó debido a problemas de control político y comercial. A partir de entonces los países desarrollados destinaron recursos económicos a la exploración de nuevas fuentes de energía para reducir el nivel de dependencia en el petróleo, impactando positivamente en la investigación y desarrollo de celdas solares para uso terrestre.

En la actualidad, la mayor parte de la producción mundial de celdas solares se lleva a cabo con silicio (mono cristalino, poli cristalino y/o amorfo). Uno de los motivos de la explotación del silicio para la producción de celdas solares es que es el segundo elemento de más abundancia en la corteza terrestre, detrás del oxígeno. Desde antes de la crisis del petróleo ya se manufacturaban celdas de silicio para área espacial, por lo que ya se ha logrado un largo camino de investigación con este tipo de celdas.

1.2 Planteamiento del Problema

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

Un dato importante para mejorar las celdas solares es que el material ventana y los electrodos se acoplen perfectamente entre las superficies de contacto reduciendo las imperfecciones y de esta manera evitar acumulaciones o pérdidas. Así, el sulfuro de cadmio viene a ser una alternativa no sólo menos costosa, sino promisoría para una mejor unión entre los materiales que conformarán la célula fotovoltaica. El sulfuro de cadmio es un semiconductor tipo N del grupo II-VI con un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos como material ventana. Las películas resultantes por baño químico son policristalinas y presentan colores desde el amarillo hasta el naranja y una morfología uniforme. El ancho de banda prohibida reportado para películas delgadas de CdS va desde 2.18 hasta 2.5 eV; por ejemplo, Manikandan y colaboradores en 2015 reportaron películas de CdS obtenidas por baño químico con un E_g de 2.18 eV, uno de los más bajos encontrados en la revisión bibliográfica, asociado a una estructura cristalina cúbica alcanzada a temperatura ambiente. Cabe resaltar que se encontró una mayor cantidad de información reportada para la fase cúbica que para la fase hexagonal.

Balasubramanian reportó en 2006 que las transformaciones de fase obtenidas en procedimientos llevados a cabo a temperaturas por arriba de la ambiental estaban asociadas a la fase hexagonal del carbonato de cadmio, mientras que Oliva y colaboradores reportaron la fase cúbica de CdS a 75°C.

Khomane en 2011 y Slonopas en 2016 han reportado la fase hexagonal atribuida al sulfuro de cadmio obtenido ambos por baño químico. Cabe mencionar que los resultados de Khomane se produjeron a temperatura ambiente mientras que los de Slonopas se lograron incrementando la temperatura hasta 95°C.

Así, una de las interrogantes que se plantearon y dieron origen a este proyecto fue la verificación de los resultados obtenidos por Slonopas, quien usó citrato de sodio como acomplejante, como una propuesta para disminuir el impacto ambiental en la deposición de residuos sólidos.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Conocer las características y propiedades de las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) utilizando citrato de sodio e hidróxido de amonio como complejantes.

1.3.2 Objetivos específicos

- Obtener películas delgadas mediante depósitos de baño químico empleando CdSO_4 como precursor de cadmio.
- Evaluar las características y propiedades de las películas mediante diversas técnicas.

1.4 Definición de variables

Variables dependientes	Variables independientes
Concentración de portadores	Temperatura
Proporción atómica de los elementos presentes	Energía de retrodispersión
Coefficiente de absorbancia	Energía de banda prohibida
Transmitancia	Longitud de onda

1.5 Hipótesis

El citrato de sodio usado como complejante en depósitos de baño químico producirá películas delgadas de sulfuro de cadmio de alta eficiencia.

1.6 Justificación del Proyecto

Las películas delgadas de CdTe/CdS son ser una alternativa para cambiar el uso del material de las celdas solares tradicionales (silicio cristalino), debido a eficiencia teórica máxima estimada para celdas de unión simple p-n, es de aproximadamente el 30% [Queisser, 1961]. El proyecto se fundamenta en las publicaciones recientes que documentan el uso del citrato de sodio como un complejante apropiado para mejorar la eficiencia de películas delgadas de sulfuro de cadmio a un bajo costo [Slonopas, 2016].

1.7 Limitaciones y Alcances

El proyecto se limitó a la reproducibilidad de las condiciones de síntesis de las películas delgadas de CdS por baño químico utilizando citrato de sodio como complejante en la solución precursora. Inicialmente se planteó evaluar la concentración de portadores de las películas delgadas obtenidas, sin embargo, esto no fue posible debido a que los procesos de medición se retrasaron de acuerdo a lo programado. Al terminar el experimento, los resultados fueron caracterizados y éstos alimentan el acervo científico del grupo de trabajo del Dr. Morales.

1.8 Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

El CINVESTAV fue creado en 1961 por decreto presidencial, como un organismo público descentralizado con una personalidad jurídica y patrimonio propios.

Su director fundador, el Dr. Arturo Rosenblueth, impulsó una exigencia académica que ha resultado en el éxito de la institución.

Misión

Contribuir de manera destacada al desarrollo de la sociedad mediante la investigación científica y tecnológica de vanguardia y la formación de recursos humanos de alta calidad.

Visión

Ser la institución líder en la formación de investigadores de alto nivel y generación de conocimiento científico y tecnológico de frontera, con un creciente impacto nacional e internacional que contribuya en forma visible y relevante a la solución de problemas del país ampliando nuestra presencia en la sociedad y en la cultura contemporánea.

Cuenta con veintiocho departamentos de investigación que se encuentran distribuidos por los nueve planteles a la largo de la República Mexicana.

En el CINVESTAV se llevan a cabo 583 investigaciones divididas en los diferentes departamentos.

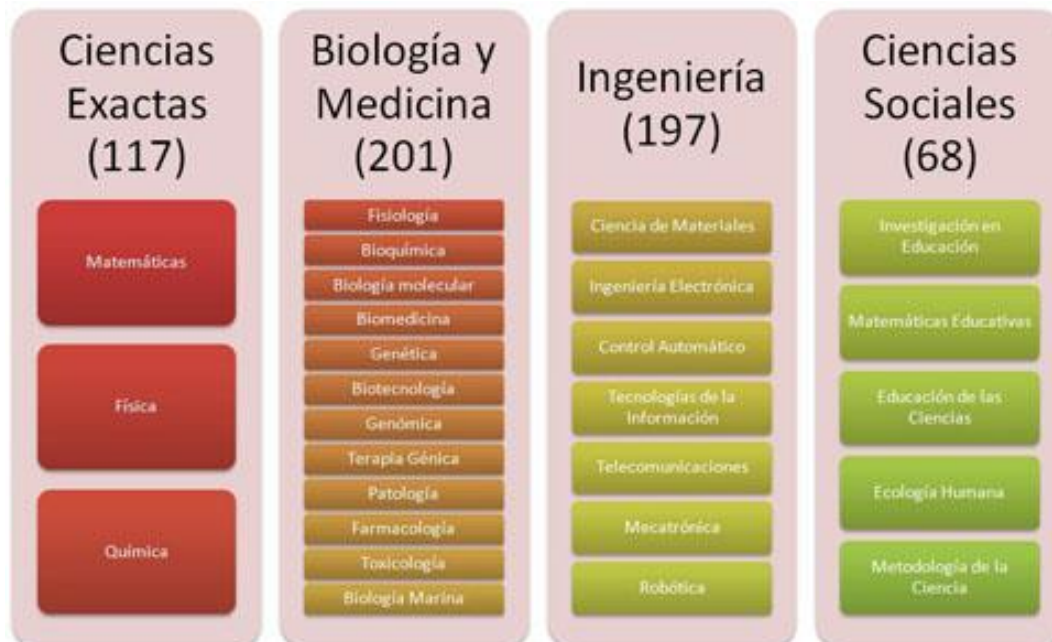


Figura 1. Departamentos que componen la estructura académica del CINVESTAV.

El Dr. Arturo Morales Acevedo es miembro del Sistema Nacional de Investigadores (SIN-III). Es un editor asociado del Solar Energy Journal (Elvesier) y del Journal of Electronic Materials (Springer). Ha organizado dos conferencias internacionales y un taller internacional, además de tres conferencias científicas nacionales. Ha trabajado en tecnología para celdas solares por más de 30 años, convirtiéndose en un investigador líder en la investigación de energía solar fotovoltaica. Actualmente es investigador en la Sección de Electrónica del Estado Sólido en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV del IPN).

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Depósito por baño químico

La técnica de baño químico consiste en la inmersión de un sustrato limpio en una solución acuosa donde se han disuelto sales de los elementos precursores del compuesto que desea obtener. El depósito puede llevarse a cabo con o sin incremento de la temperatura; en el caso de un incremento de la temperatura, supone el incremento de la velocidad de las reacciones para alcanzar la estequiometría requerida (Figura 2). Entre las ventajas de esta técnica se encuentra la relativa simplicidad del proceso para formar películas de buena adherencia al sustrato. Una de sus desventajas es la deposición de los residuos después de cada depósito.

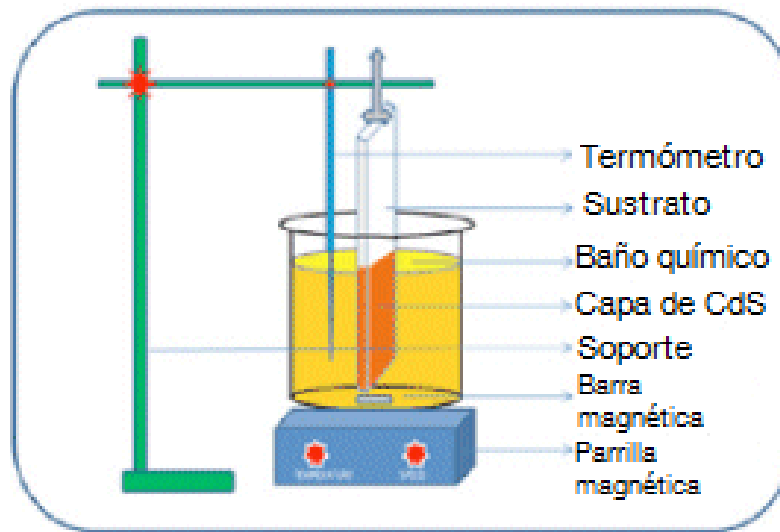


Figura 2. Componentes del proceso de depósito en baño químico.

2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda de entre 0.1 y 100 angstroms; se producen cuando alguna partícula con carga eléctrica es rápidamente desacelerada. La radiación se produce en un tubo que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos.

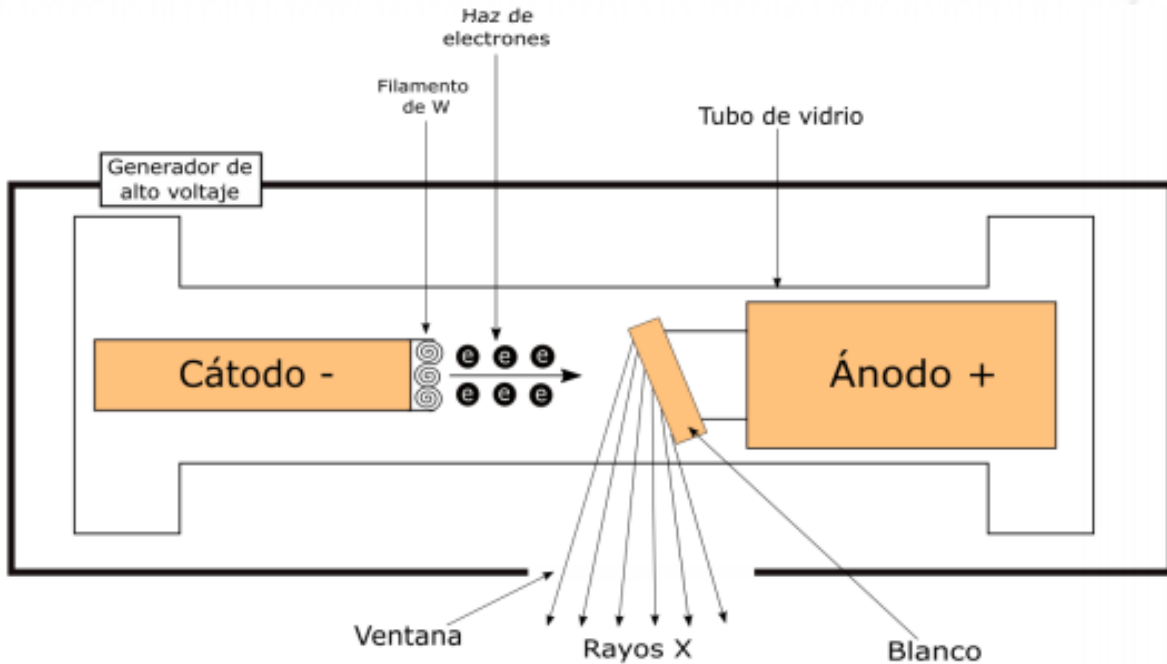


Figura 3. Esquema de un equipo generador de Rayos X.

La técnica de difracción de Rayos X se fundamenta en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con la radiación. La estructura cristalina está presente en muchos sólidos tanto naturales como sintéticos y consiste en la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman el sólido en las tres direcciones del espacio. Cuando el haz de rayos X incide en la estructura cristalina, los átomos que la forman comienzan a vibrar en una frecuencia en armonía con la de la radiación incidente, sufriendo una aceleración. Las cargas aceleradas, entonces, irradian energía electromagnética en función de su frecuencia de vibración. Debido a la frecuencias de los rayos X, la longitud de onda incidente es comparable al espaciamiento interatómico y se puede observar la difracción de la radiación de los átomos del cristal [Mckelvey, 1996]

Las direcciones en que los haces de radiación se refuerzan están determinadas por la Ley de Bragg:

$$2d_{(hkl)}\text{sen}\theta_{(hkl)} = n\lambda$$

donde:

- λ es la longitud de onda del haz incidente
- $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar, entre planos tipo (hkl)
- $\theta_{(hkl)}$ es el ángulo entre el haz incidente y los planos (hkl) de dispersión
- n es un número entero, denominado orden de difracción

Las diferentes estructuras cristalinas tienen diferentes distancias entre planos (d) entre átomos que dan lugar a familias de planos distintas. Los planos cristalográficos se localizan a diferentes ángulos, de acuerdo al tipo de estructura, lo que permite identificar fases que componen la muestra, como picos en posiciones específicas que en realidad representan la difracción del haz en los planos de cada fase [Klug, 1962]. Para identificar la estructura se cuenta con bases de datos externas con las que se comparan los resultados obtenidos.

Algunos compuestos, como el CdS, pueden contener más de una estructura cristalina. En la Figura 4 se muestran las diferencias entre la fase cúbica y la hexagonal.

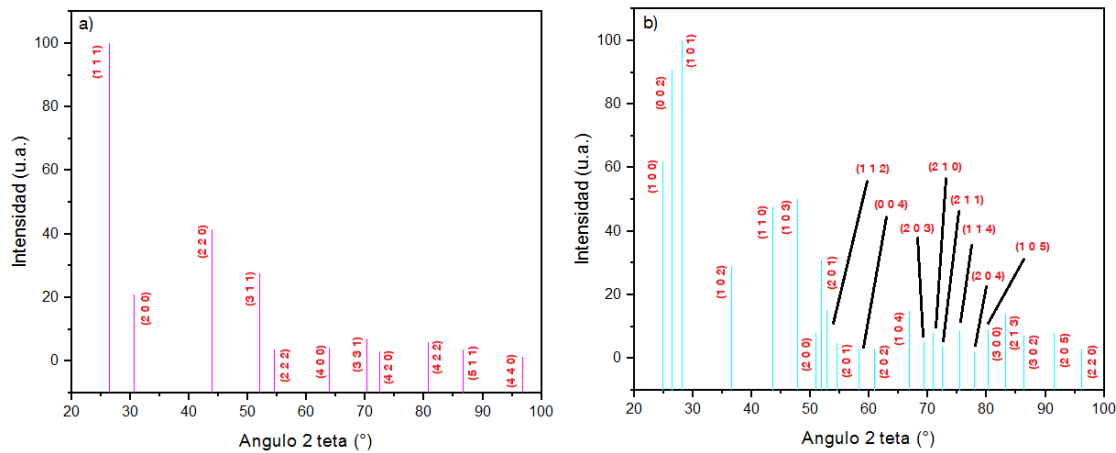


Figura 4. Patrones de difracción representativos del sulfuro de cadmio para fases cúbica (a) y hexagonal (b).

La importancia de la técnica radica en que es posible conocer detalles de la microestructura como los parámetros de red (a , b , c) se puede realizar desde el espaciamiento interplanar aportado por los patrones de difracción. Las expresiones matemáticas para este cálculo se obtienen de las expresiones generales de Van Laue, ajustada a las posiciones atómicas de alguna de las 14 redes de Bravais, introduciendo un factor geométrico.

La Figura 5 muestra las diferentes relaciones matemáticas entre espaciamiento interplanar y los parámetros (a , b , c) de las redes.

Ortorrómico	Tetragonal	Cúbico
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$
Monoclínico		Hexagonal
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{b^2 \sin^2 \gamma} - \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2}$		$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$
Triclínico		
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \frac{k}{b} & \frac{l}{c} \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma \\ \cos \beta & \cos \alpha \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}^{-1}$		
Trigonal (romboédrico)		
$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{[(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh) (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)]}{A^2 (1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha)}$		

Figura 5. Expresiones que involucran los parámetros de red para la distancia interplanar de cada sistema cristalino.

2.3 Cálculo del tamaño de grano y parámetros de red

Los patrones de difracción de rayos X son útiles para calcular el tamaño de grano y los parámetros de red, una vez que se han identificado las fases. La expresión matemática donde se incorporan los datos que proporciona el patrón de difracción para el cálculo del tamaño de grano se denomina 'Ecuación de Debye-Scherrer'

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

D es el tamaño de grano

k es la constante de Scherrer

λ es la longitud de onda de los Rayos X

β es el ajuste instrumental del ancho del pico de difracción a la altura media

θ es el ángulo de difracción

La constante **k** asume varios valores numéricos dependiendo de

- la forma del cristal
- los índices (h, k, l) de los planos de reflexión
- la definición particular que adopta **β** para la corrección instrumental de la rejilla de difracción y
- la particular definición de la dimensión del cristalito D, que es adoptada.

En la práctica **k** se aproxima a la unidad 0 a 0.9 como valor de referencia, lo que facilita la comparación entre datos publicados y generalmente de tamaño relativo sobre los absolutos (Klug, 1962).

2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos. Disponen de un cañón que expulsa a los electrones para que choquen con el objeto en concreto y así crear una imagen aumentada, se emplean lentes magnéticas, que crean campos para dirigir a los electrones; para evitar el desplazamiento de los electrones a causa de la presencia de moléculas gaseosas en la atmósfera de la cámara se realiza un vacío en el interior.

El SEM usa diversos sistemas optoelectrónicos que nos permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor, fotografías, espectros de elementos, etc.

La técnica para observar la imagen consiste en incidir un haz de electrones sobre la muestra; el bombardeo produce que los electrones de la muestra se exciten por los detectores y la variación de energía proporciona un mapa de claros y oscuros.

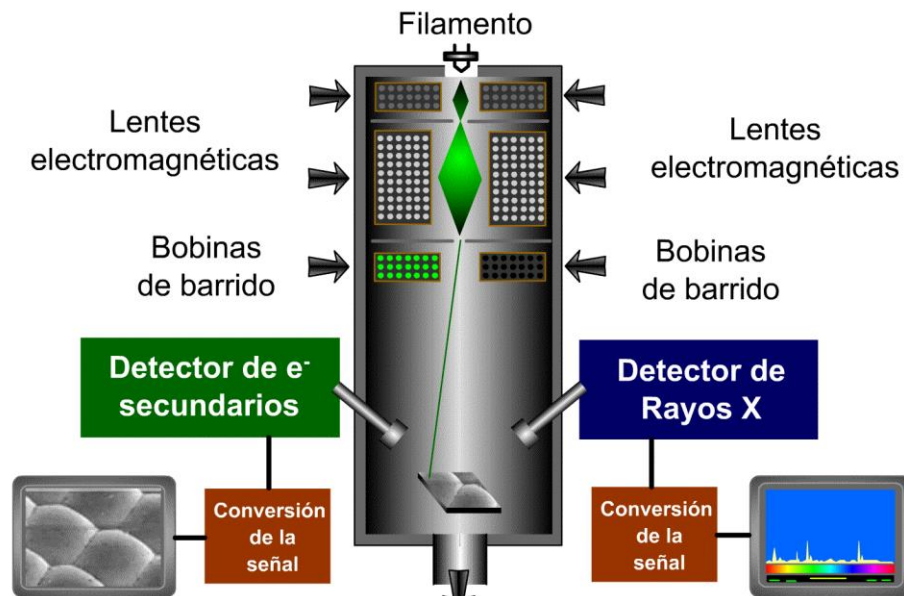


Figura 6. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

Todos los microscopios de estas características cuentan con un sistema que registra o guarda las imágenes generadas por los electrones; la principal diferencia entre este nuevo microscopio y el óptico es el uso de electrones en lugar de haces de luz para aumentar la capacidad de visión. De esta manera, con el microscopio electrónico se logra distinguir la estructura interna de una célula o visualizar virus.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial

es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-12} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} A supone una emisión de 10^{15} e-/seg, mientras que en la definitiva, de 10^{-12} A, es de $6 \cdot 10^6$ e-/seg.

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e- secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada e- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquél, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e-. Los e- secundarios, finalmente, previo paso por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

Concretando, se puede decir que una de las principales características de este instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos informa sobre la apariencia cúbica de material en estudio.

2.5 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (XDS)

Acoplado al microscopio electrónico de barrido es común encontrar un sistema dispersor de energías de Rayos X (XDS). El principio de funcionamiento de un detector de estado sólido es el siguiente: Los fotones de rayos X de la muestra pasan a través de la ventana, que aísla al detector del ambiente de la cámara de muestra, y llegan al cristal de Si(Li) p—i—n (tipo p, intrínseco, tipo n) que se encuentra enfriado y sometido a un potencial. La absorción de cada fotón de rayos X individual provoca la expulsión de un fotoelectrón que cede la mayoría de su energía a la formación de pares electrón—hueco. Los electrones son atraídos por el campo aplicado y a la salida forman un pulso de carga, que es convertido en un pulso de potencial en el preamplificador. Este pulso es seguidamente amplificado y medido; finalmente, pasa al ordenador del analizador de rayos X donde los datos se representan en forma de histograma de intensidad frente a potencial.

En los sistemas actuales esta información puede emplearse posteriormente para identificar los picos automáticamente o hacer una cuantificación. La clave para comprender cómo trabaja un espectrómetro de dispersión de energías es que cada pulso de potencial es proporcional a la energía del fotón de rayos X entrante. El papel del ordenador es establecer esta relación y presentarla en una forma comprensible para el operador.

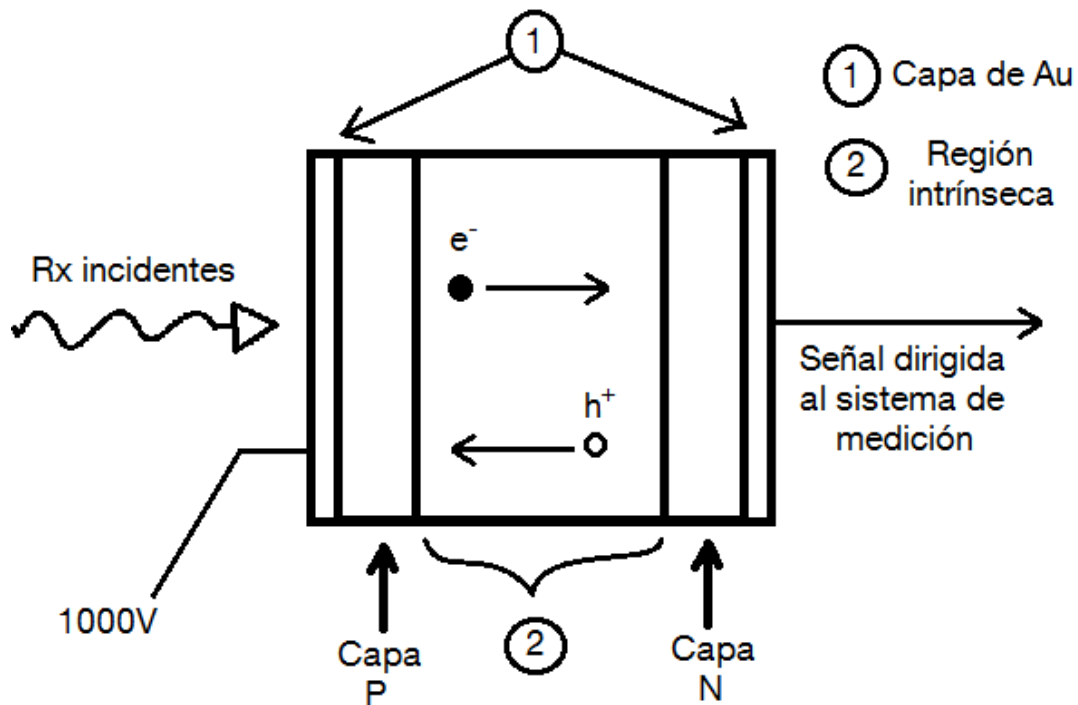


Figura 7. Principio de operación del sistema XDS.

2.6 Espectrofotómetro de ultravioleta-visible

El color que vemos en una muestra de solución se debe a la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de luz visible y transmitancia del resto longitudes de onda. Si una muestra absorbe todas las longitudes de onda en la región visible del espectro, aparecerá negro; si no absorbe ninguno de ellos, aparecerá blanco o incoloro. Vemos los distintos colores cuando las longitudes de onda radiante de la energía golpean nuestros ojos.

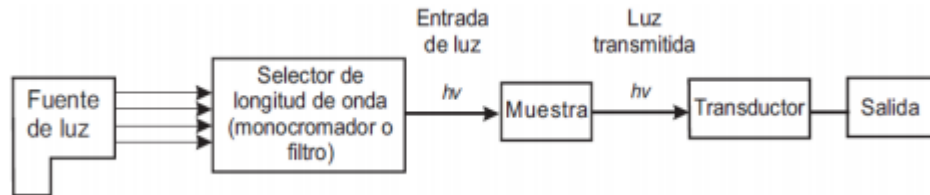


Figura 8. Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro de Uv-Vis.

La transmitancia T es la relación de la intensidad de la luz incidente sobre una muestra, entre la intensidad de la luz transmitida, que es captada por un detector, expresada como un cociente:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

T= Transmitancia

I=Intensidad de la luz transmitida

I₀= Intensidad de la luz incidente

La transmitancia se expresa a menudo como un porcentaje:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Un espectrofotómetro puede ser de uno o de doble haz. En un instrumento de un solo haz toda la luz pasa a través de la célula muestra. La intensidad inicial debe medirse retirando la muestra. Éste fue el primer diseño, y todavía está en uso en la enseñanza y laboratorios industriales.

En un instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra. Algunos instrumentos de doble haz tienen dos detectores (fotodiodos), y el haz de referencia y el de la muestra se miden al mismo tiempo. En otros instrumentos, los dos haces pasan a través de un bloqueador que impide el paso de un haz. El detector alterna entre la medida del haz de muestra y la del haz de referencia.

La transmitancia de un sólido está asociada con las propiedades ópticas de los mismos; la interacción de la materia con la luz permite conocer cómo y dónde se encuentran los electrones de la superficie de un semiconductor. Puede inferirse mediante cálculos, y con el apoyo del coeficiente de absorción el valor de su ancho de banda prohibida, el espesor de la película, la existencia de electrones débilmente ligados, entre otros fenómenos (Figura 8).

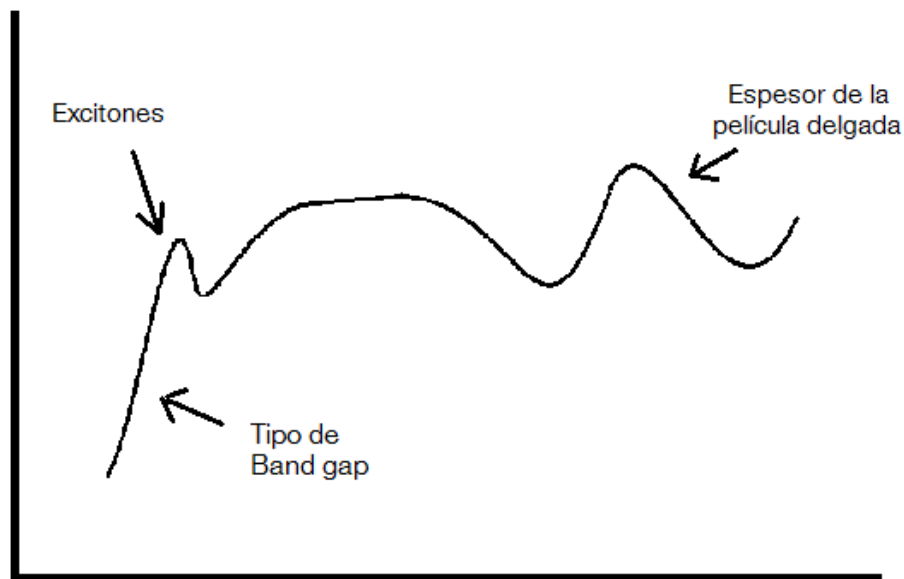


Figura 9. Espectro de transmisión mostrando en su cresta diversas características asociadas a las propiedades ópticas representativas de una muestra.

2.7 Banda de energías prohibidas

Los semiconductores son materiales que se caracterizan por tener una conductividad que es directamente proporcional a la temperatura, al contrario de los metales. Son menos conductores que estos últimos pero mejores que los aislantes. Se pueden describir como sólidos que poseen una región donde se localizan los electrones fuertemente ligados, que corresponden a los enlaces que dan sentido a la estructura del sólido y que se conoce como 'Región de energías de enlace' o 'Banda de valencia', y otra región donde es posible localizar electrones libres, llamada 'Banda de conducción.' La región que separa a las dos regiones es un espacio energético en el cual no pueden permanecer los electrones cuando se mueven de una banda a otra. Esta tercer región, conocida como 'Banda de energía prohibida', o 'Band Gap', es una consecuencia de la configuración y distribución espacial de los orbitales electrónicos y la amplitud de los estados energéticos no permitidos está en función de las energías de formación de cada compuesto. La distribución de las regiones de energía descrita puede visualizarse en la Figura 10.

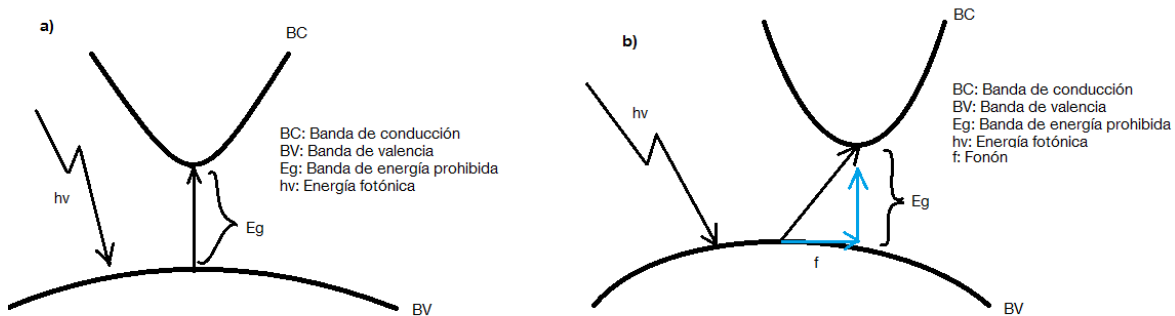


Figura 10. Esquematación de las bandas de energías de un semiconductor a) de gap directo, y b) de gap indirecto.

En las celdas fotovoltaicas, la banda de energía prohibida necesaria para que se produzca corriente eléctrica, es proporcionada por la energía de la radiación electromagnética que proviene del sol en forma de fotones.

Utilizando la base de datos de transmitancia que proporciona el espectrofotómetro de ultravioleta-visible es posible calcular por extrapolación el valor de la energía de la banda prohibida graficando el coeficiente de absorbancia en función de la energía del fotón $E_f (hv)$.

La energía del fotón se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde:

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

c = Velocidad de la luz, $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ = Longitud de onda, nm.

Para estimar el valor de ancho de banda de energías prohibidas se grafica la energía del fotón en función del coeficiente de absorbancia.

El coeficiente de absorbancia α se expresa mediante la siguiente ecuación cuando la banda de energía prohibida es directa, es decir, cuando el máximo de la banda de valencia queda justo encima del mínimo de la banda de conducción:

$$\alpha = \left(E_f * \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2 \quad \text{Ecuación 5}$$

donde:

T = Transmitancia, %.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Depósito de películas delgadas de CdS por método de baño químico

El experimento consistió en verificar los resultados reportados por Slonopas y colaboradores. Para el desarrollo se utilizaron materiales e insumos similares los sugeridos en el artículo.

3.1.1 Preparación de sustratos

Se utilizaron vidrios portaobjetos en cuadrados, los cuales fueron montados sobre una base de teflón que los mantiene en posición vertical durante el proceso. El montaje se coloca dentro de un vaso de precipitados previamente lavado.

Al vaso se adicionan 80 ml de una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por tres partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4), conocida como “solución piraña”.

Posteriormente se colocaron los vasos de precipitado y pipetas debajo de un chorro de agua por 3 minutos de tal manera que se garantizara que los residuos de solución se hubieran arrastrado al momento de la manipulación. Los vasos de precipitado finalmente se enjuagaron tres veces con agua desionizada y se dejaron secar.

Para la preparación de la solución a utilizar en el baño químico se emplearon los siguientes reactivos:

- Agua desionizada
- Sulfato de cadmio hidratado ($CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} H_2O$)
- Citrato de sodio ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$)
- Tiourea ($SC(NH_2)_2$)

3.1.2 Depósito por baño químico

Los depósitos de CdS se realizaron bajo el siguiente diseño experimental, en concordancia con los procedimientos realizados por Slonopas y su equipo de trabajo.

La tabla 1 muestra las proporciones entre reactivos y las condiciones de proceso establecidas.

Tabla 1. Datos para el depósito de CdS por baño químico

Para una solución 1M: 44% de agua desionizada 30% de sulfato de cadmio 12% de citrato de sodio 3.8% de hidróxido de amonio 10% de tiourea	
Tiempo de depósito	Temperatura de trabajo programada
30	75
60	85
	95
Número total de muestras: 6	

3.1.3 Preparación del baño químico.

Para preparar cada solución acuosa se usó un vaso de precipitado en el cual se colocó un agitador magnético y las cantidades de reacción mostradas en la Tabla 1.

Primero se agrega el agua desionizada, luego se vierten el sulfato de cadmio y el citrato de sodio.

El vaso es colocado en la parrilla eléctrica bajo agitación constante, a cada temperatura seleccionada para el experimento.

Se realizaron depósitos considerando primeramente la temperatura más baja utilizada; de 75°C; durante el proceso se pudo observar la evaporación de la solución acuosa debido a que, a diferencia del experimento de Slonopas, no se contaba con un sistema hermético para evitarla. Debido a estos sucesos, los tiempos de depósito fueron reducidos significativamente a los del experimento reportado, que duraban en promedio 180 minutos.

Las temperaturas de depósito programadas fueron difícil de controlar y durante el desarrollo experimental se aplicaron diversas propuestas para mantener la temperatura del baño. Para controlar el incremento de la temperatura se cambió la parrilla por una mantilla de calentamiento

con agitación magnética y a partir de la muestra 8 se modificó el medio de calentamiento sustituyéndolo por baño de aceite, con la finalidad de homogeneizar la temperatura del baño químico para toda la solución. Al llegar a 60°C, se adiciona el hidróxido de amonio y se coloca el sustrato con el soporte de teflón dentro del vaso de precipitado. Cuando la temperatura llega a 75°C, se añade la tiourea gota a gota. Se empieza a contar el tiempo de depósito.

Acabado el depósito, se preparó una solución 8:1 de agua y ácido clorhídrico en un vaso de precipitado, la que fue usada para remover la película delgada usando un algodón manejado con una pinza del lado que se marcó el sustrato. El motivo para hacer esto es que las caracterizaciones registren sólo una de las capas, ya que sólo es necesaria en uno de los lados para el uso de capa ventana que se le espera dar.

Es importante mencionar que debido a las dificultades que se presentaron durante los depósitos, la relación de muestras preparadas quedó de la siguiente manera:

Tabla 2

T (°C)	Muestras	T (°C)	Muestra
75	M1 a M4, M1-B	90	M8, M9
85	M6	92	M10, M10-B
88	M5, M7		

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Características físicas de las películas delgadas de CdS

Para la caracterización sólo se consideraron las muestras M1-B y M10-B, debido a las observaciones enlistadas a continuación.

M1.- La película resultó homogénea pero de adherencia pobre. Al introducirse en el microscopio electrónico de barrido con la manipulación se alcanzó a rayar, llegando a observar el sustrato. Para mejorar la adherencia se repitió su elaboración incrementando al doble el tiempo de depósito.

M2-4.- La solución del depósito se evaporó rápidamente sin alcanzar a recubrir el sustrato y por lo tanto no fueron uniformes.

A partir de esta experiencia se decidió aumentar el volumen de la solución para muestras posteriores.

M5-6.- Las películas resultaron heterogéneas, con grumos y pobre adherencia. En esta fase se utilizó una tapa para cerrar el sistema, ya que en los sistemas abiertos la evaporación induce problemas de estequiometría debido a que se presentan fenómenos fuera de equilibrio termodinámico, lo que hace que la concentración inicial de azufre en la solución varíe en el tiempo y por lo tanto, la estequiometría y la concentración de portadores esperada.

M7-9.- A partir de estos procesos las películas mejoraron la adherencia al sustrato pero la uniformidad no fue consistente.

M10.- La película resultó uniforme y con buena adherencia al sustrato, como en el caso de la muestra 1.

Las películas obtenidas por la técnica de baño químico presentaron el color amarillo característico del Sulfuro de Cadmio. Se pudo observar a simple vista que el depósito no resultó uniforme, ya que en el extremo inferior del sustrato se aprecian puntos de concentración y una alta precipitación.

4.2 Caracterización microestructural

Para conocer la identidad cristalográfica de las películas se utilizó un difractómetro de Rayos X marca Panalytical, modelo Xpert-Pro usando la línea espectral de Cu, y a 0.1 pasos en 2θ .

El sulfuro de cadmio puede cristalizar en dos fases, ya sea cúbica o hexagonal. Al indizar los patrones de difracción de las muestras con la base de datos del difractómetro, se pudo determinar la presencia de la fase hexagonal del compuesto esperado.

Tanto la M1-B como la M10-B presentaron la fase hexagonal; la intensidad de los planos de difracción es muy pequeña debido al espesor de la película que fue muy delgado. Se han asociado los planos (100), (002), (100), (110) y (201) característicos del CdS; como se muestra en la Figura 11.

Los parámetros de red que se obtuvieron directamente del software del equipo se muestran en la Tabla 2. El tamaño de grano se calculó utilizando la ecuación de Debye-Scherrer mostrada en la página 13.

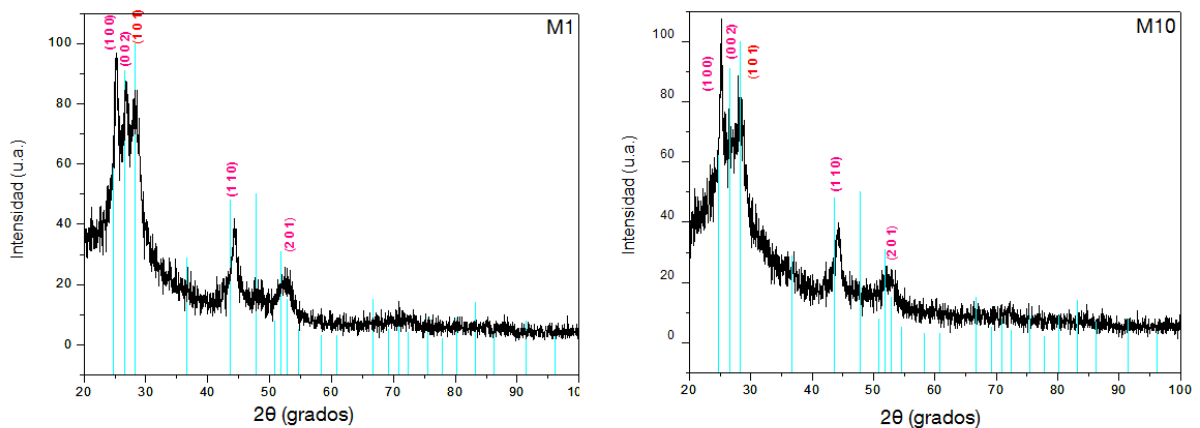


Figura 11. Difractogramas de las películas delgadas de CdS mostrando concordancia con la fase hexagonal.

4.3 Tamaño de grano y parámetros de red

Tabla 3

Muestra	Tamaño de grano D (nm)	Parámetro de red en estructura hexagonal experimental (Å)		Parámetro de red en estructura hexagonal en la literatura (Å)	
		a	c	a	c
M1-B	13	4.084	6.9099	4.1409	6.7198
M10-B	10	3.990	6.7870	4.1409	6.7198

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido

La captura de las micrografías se realizaron con un microscopio marca JEOL modelo JSM-7200F. En ellas se puede apreciar una proporción significativa de agregados atribuibles a impurezas. También es apreciable la presencia de poros o huecos sobre la superficie, los cuales podrían afectar los procesos de caracterización de las propiedades eléctricas.

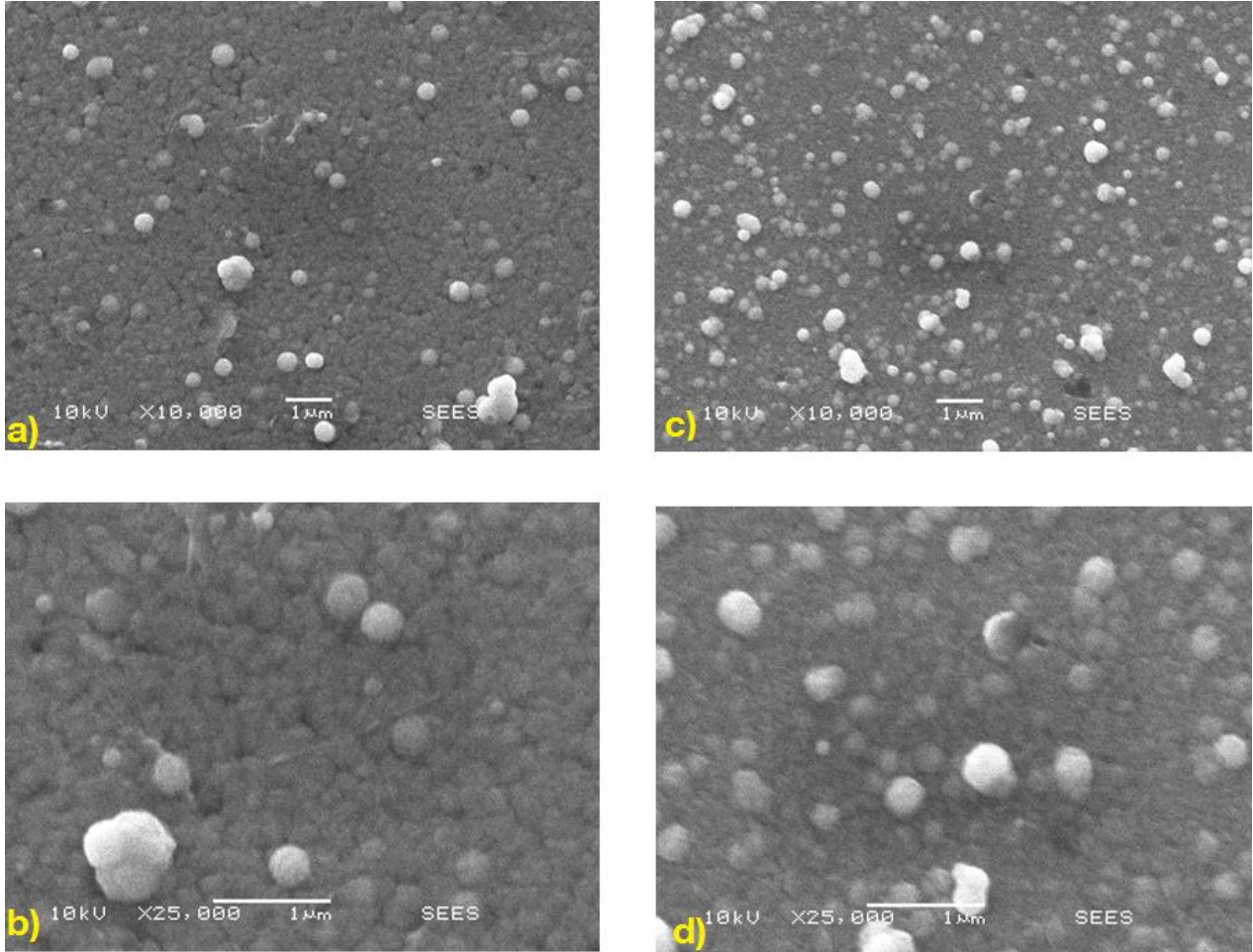


Figura 12. Imágenes representativas de las partículas de CdS a) y b) obtenidas a 75°C y 60 minutos, vistas a 10,000 y 25,000 aumentos, c, d) obtenidas a 92°C y 60 minutos.

Se puede observar que la película M10-B es menos porosa respecto a la película M1-B, ambas con el mismo tiempo de depósito; la temperatura a la que fue crecida M10-B puede ser un factor que determine la reducción de “pinholes”. Los cúmulos blanquecinos sobre la superficie generalmente se asocian con impurezas adheridas desde la solución del baño químico.

4.5 Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (XDS)

La proporción estequiométrica de las muestras quedó como se muestra a continuación:

Película de CdS-Citrato a 75 ° C M1-B	Película de CdS-Citrato a 92 ° C M10-B
$Cd^{+2} = 52.53\%$	$Cd^{+2} = 57.23\%$
$S^{-2} = 47.47\%$	$S^{-2} = 42.77\%$

Se podría esperar que la variación estequiométrica de la película M10-B produjera una mayor concentración de portadores, lo cual se debe asociar al ancho de la banda de energía prohibida que se presenta a continuación.

4.6 Espectrofotómetro de Ultravioleta-Visible

Las gráficas de las películas de CdS muestran una transmitancia de entre 82 y 88 por ciento para una longitud de onda mayor a los 500 nm, que es el valor de longitud de onda con el que las películas de CdS optimizan la captación solar.

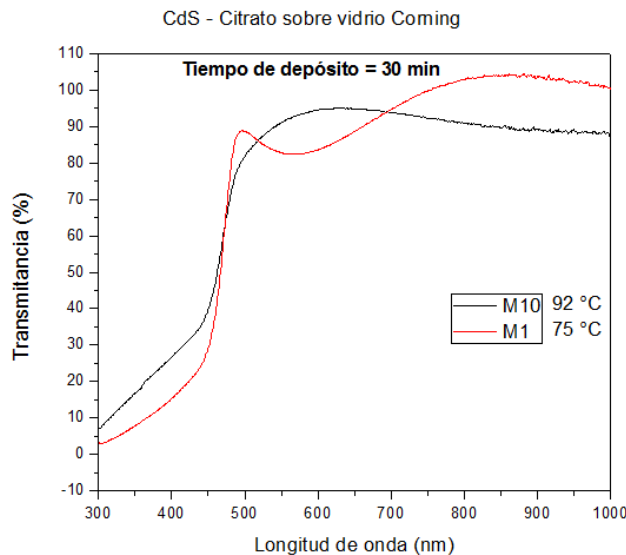


Figura 13. Valores de transmitancia para las muestras 1 y 10.

Se puede observar que por debajo de 450 nm la transmisión se atenúa suavemente, lo cual puede deberse a las impurezas presentes en la superficie de la película, como se observó en las imágenes de SEM. La alta transmitancia se asocia con un espesor reducido de la película.

4.7 Energía de banda prohibida

Con los datos de transmitancia y la energía asociada al coeficiente de absorción α , se proyectaron pendientes a las curvas $\alpha h\nu$ vs $h\nu$ (Figura 14), encontrando que la pendiente a las curvas proponen valores de E_g de 2.58 eV para la película M1-B y de 2.54 eV para la película M10-B, valores cercanos a los reportados por otros trabajos de investigación. Se puede observar que el ancho de la banda de energías prohibidas presenta poca variabilidad entre las dos películas, por lo que de existir un incremento de la concentración de portadores estaría relacionada a las variaciones estequiométricas inducidas por un incremento de la temperatura de proceso.

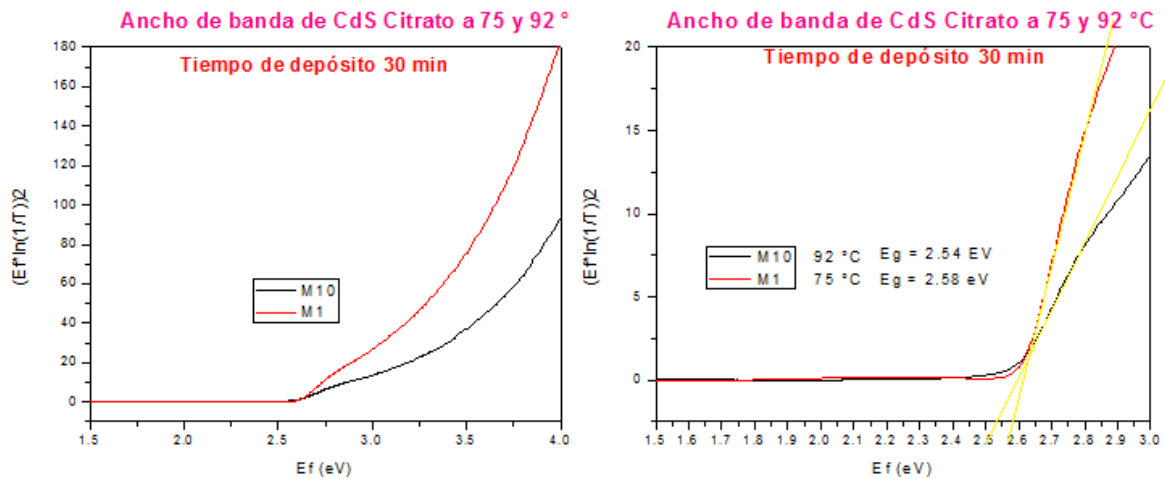


Figura 14. Gráficas para obtener el E_g en las películas de CdS.

4.8 Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de CdS a temperaturas de 75 y 92 °C de color amarillo y apariencia opaca, característicos de este material. La adherencia al sustrato fue buena, con morfología heterogénea y con presencia de pinholes. La transmitancia es cercana al 90% en ambas películas. El ancho de banda (2.54 y 2.58 eV, para 75 y 92 °C respectivamente) es ligeramente mayor al reportado para CdS (2.42), pero aún aceptable. Con los difractogramas obtenidos mediante Rayos X determinó la estructura hexagonal. Las proporciones estequiométricas de la muestra 1-B son comparables a las de otros trabajos académicos hechos a la misma temperatura. En el caso de la muestra 10-B, la composición estequiométrica no concuerda con otros datos, pero no puede haber punto de comparación debido a que no fue posible realizar el depósito a las mismas condiciones de proceso.

4.10 Recomendaciones para trabajos futuros

Se propone que en trabajos futuros se pueda contar con un sistema cerrado, apropiado para mantener en equilibrio a las soluciones de depósito por baño químico, garantizando así la estequiometría y la homogeneidad de las películas. Así mismo se requiere realizar pruebas de efecto Hall para conocer la concentración de portadores de carga y si es que el procedimiento sugerido puede eficientar tanto la concentración como la con la conductividad en películas delgadas de sulfuro de cadmio.

BIBLIOGRAFÍA

Slonopas, A. (2016). Growth mechanisms and their effects on the opto-electrical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing* 52 24-31.

Queisser, W. S. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cell. *Journal of Applied Physics*.

Moreno, M. (2016). Cadmium Sulfide Thin Films Deposited onto MWCNT/Polysulfone Substrates by Chemical Bath Deposition. *Advances in Materials Science and Engineering*.

Khomane, A. (2011). Crystallographic, morphological, optical, and electrical properties of CBD deposited cadmium sulphide thin films. *Archives of Applied Science Research*, 273-279.

Manikandan, K. (2015). Deposition and Characterization of CdS Nano Thin Film with Complexing Agent Triethanolamine. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*.

Calixto, M. A. (2011). Chemical Bath Deposited CdS for CdTe And Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells processing.

Balasubramanian, A. (2006). On the phase transformation of CdS to CdCO₃ by photoacoustics. *Superficies y Vacíos* 19 8-11.

Das, S. &. (1993). Preparation and properties of CdS/CdTe thin film solar cell produced by periodic pulse electrodeposition technique. *Solar energy materials and solar cells*.

Hsu, W. R. (2012). N.type CdS layer prepared by shallow chemical bath deposition on a 370 x 470 mm² glass substrate. *thin solid films*.

Lo, Y. C. (2011). Shallow bath chemical deposition of CdS thin film. *Thin Solid Films*.

McCandless, B. M. (1995). Galvanic deposition of cadmium sulfide thin film. *Solar energy materials and solar cells*.

Renau-Piqueras, J., Faura, M. (1994). Principios básicos del Microscopio de Barrido. Sección de Microscopía electrónica del Centro de Investigación del Hospital "La Fe" http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf recuperado el 30 de abril de 2018.

Oliva, A. S. (2000). Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de deposito. *Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío*.

Klug, H.P. (1962). X-Ray Diffraction Procedure For Polycrystalline and Amorphous Materials. John Wiley and Sons Inc. 125-160, 501-538.

Palafox, A. R. (1998). Physical properties of CdS and CdS:In thin films obtained by chemical spray over different substrates. Solar Energy Materials and Solar Cells.

Wu, D., Jiang, Y., Wang, L., Li, S., Wu, B., Lan, X., ... & Jie, J. (2010). Highperformance CdS: P nanoribbon field-effect transistors constructed with high- κ dielectric and top-gate geometry. Applied Physics Letters, 96(12), 123118