



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

Obtención y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio por electrodeposición con propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química adecuadas para su uso en celdas solares

Tesis presentada por

Ing. José de Jesús Cruz Bueno

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

En la especialidad de

Ciencia de Materiales

Dirigida por:

Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez

Puebla, México
Junio 2015

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi asesora, la Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez, por haber depositado en mí su confianza, por su paciencia y dedicación y por la inigualable experiencia que ha sido el trabajar con ella y aprender de ella. Un agradecimiento especial al Dr. Antonio Méndez Blas por todos sus consejos y toda la ayuda para la elaboración de éste trabajo.

Agradezco al Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”, especialmente al Laboratorio Central por todas las facilidades brindadas y por permitirme realizar este trabajo.

Al Dr. Kevin Dobson de la Universidad de Delaware de E.U., por su apoyo en la caracterización de XRD, SEM y EDS de esta tesis.

Al Dr. Bernabé Marí Soucase de la Universidad Politécnica de Valencia por su apoyo en la caracterización de SEM, EDS y rayos-X de esta tesis.

Al Dr. Alberto Cordero de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, BUAP, por su apoyo en la reducción del espesor del vidrio de los sustratos de TCO.

A CONACYT por la beca brindada durante el periodo agosto 2012 – agosto 2014.

Al CONACYT por la beca de tesis de maestría a través del proyecto de Ciencia Básica 167993.

A la VIEP por la beca terminal para terminar este trabajo de tesis.

*Dedicada a mis papas Carmen y Carlos,
a mis hermanos Karla y Carlos,
y a mi novia Cynthia.*

Resumen

El sulfuro de cadmio (CdS) es el semiconductor ideal para heterouniones de CuInSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2 y CdTe en el desarrollo de celdas solares de películas delgadas policristalinas, a pesar de las críticas relacionadas con la toxicidad del Cd. Por otro lado, se ha tratado de sustituir al CdS por materiales semiconductores menos tóxicos pero sus propiedades físicas y químicas no son adecuadas y por lo tanto no logran eficiencias de conversión competitivas. La investigación sobre películas delgadas policristalinas de CdS es todavía relevante, debido a que las mayores eficiencias de conversión de energía solar a energía eléctrica se han logrado con celdas solares de películas delgadas basadas en $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS} \sim 21\%$. El depósito de películas delgadas de CdS usualmente se realiza mediante la técnica de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés), sin embargo, esta técnica no permite un control adecuado durante el crecimiento de las mismas, ya que suelen crecer con un tamaño de partícula muy pequeño, o incluso con agregados en la superficie y vacíos (pinholes, en inglés), efecto perjudicial para las celdas solares. En este trabajo se propuso la obtención de CdS utilizando la técnica de electrodeposición (ED) que consiste en reacciones redox, la cual permite un mejor control sobre las propiedades físicas y químicas en función de los parámetros de depósito. De acuerdo a los resultados obtenidos de la preparación y caracterización de películas delgadas de CdS obtenidas por electrodeposición, se encontró que una vez determinadas las condiciones óptimas de composición molar de la solución electrolítica, temperatura de depósito y pH de la solución, el potencial de depósito de -600 mV vs. SCE , permite controlar la razón S/Cd logrando CdS rico en Cd, con $\text{S/Cd} = 0.74$, composición química adecuada para su uso en celdas solares. Con estas condiciones de depósito pueden obtenerse películas de CdS con recubrimiento homogéneo y tamaño de partícula ~ 0.25 y $0.5 \mu\text{m}$, una transmitancia óptica $\sim 80\%$ en la región visible, valor de banda de energía prohibida $E_g \sim 2.50 \text{ eV}$, espesores $\sim 60 \text{ nm}$ (con 45 minutos de depósito), y una conductividad, $\rho = 1.276 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$. Los análisis de DRX señalan que las películas de CdS obtenidas contienen las fases cristalinas cúbica y hexagonal.

Abstract

Cadmium sulfide (CdS) is the ideal semiconductor as heterojunction partner to CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe for the development of thin film polycrystalline solar cells, despite of the toxicity issues related to Cd. On the other hand, the research work focused to the substitution of CdS for another n-type alternative non-toxic semiconducting material has not succeeded because these materials have not fulfilled the required physical and chemical properties for their application in solar cells or even when they do, the energy conversion is inefficient. Therefore, the investigation of polycrystalline CdS thin films is still very relevant nowadays, in fact, the best conversion efficiency has been obtained for Cu(In,Ga)Se₂/CdS based thin film solar cells ~ 21%. CdS thin films are usually deposited by chemical bath deposition (CBD) technique; however, this technique does not allows an appropriated control during film growth, giving thus a non-homogeneous CdS film, with small grains and sometimes the formation of clusters occur over the surface, besides the formation of pin-holes, a detrimental effect for solar cells. In this work, the main objective is to obtain the CdS films by electrodeposition (ED), which consists in redox reactions; this technique, allows a better control on the physical and chemical properties by controlling the deposition parameters. According to the preparation and characterization results of CdS films by ED, it was found that once the optimal conditions of molar concentration, deposition temperature and pH of the solution have been reached, a deposition voltage of -600 mV vs. SCE, can be applied to control the S/Cd ratio, achieving a Cd rich CdS film (S/Cd = 0.74), a chemical composition appropriated for their use in solar cells. By using these deposition conditions, CdS films can be obtained with a very homogeneous growth and from SEM results a particle size of ~0.25 and 0.5 μm. Furthermore, their optical transmittance of ~ 80% in the visible region, a band gap value $E_g \sim 2.50$ eV, 60 nm thickness (for a deposition time of 45 min), and a conductivity value of $1.276 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$. XRD results indicate that CdS film have grown with cubic and hexagonal phases. All these optical, morphological, electrical and chemical composition properties make CdS films by ED appropriated for solar cell applications.

Contenido

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract	IV
Contenido	V
Lista de Tablas	IX
1 Introducción	1
1.1 Objetivo general.....	3
1.2 Objetivos particulares	3
2 Antecedentes	5
2.1 Materiales semiconductores	5
2.2 Celda solar	7
2.2.1 Efecto fotovoltaico	9
2.2.2 Películas delgadas de CdS.....	11
2.3 Características de los componentes que forman una celda solar.....	11
2.3.1 Sustrato	11
2.3.2 Película delgada de ZnO	12
2.3.3 Contacto superior (Rejilla metálica de NiAl)	12
2.3.4 Semiconductor tipo-p.....	12
2.3.5 Semiconductor tipo-n.....	13
2.4 Métodos de depósito de CdS.....	16
2.4.1 Erosión catódica (Sputtering).....	16
2.4.2 Depósito por baño químico (CBD)	17
2.4.3 Transporte de vapor en espacio cerrado (CSV).....	18
2.4.4 Electrodeposición.....	18
2.5 Técnica de electrodeposición	19
2.5.1 Electrodeposición en modo potencioestático.....	19
2.5.2 Proceso de depósito	21
3 Detalles experimentales	22

3.1	Generalidades	22
3.2	Preparación de la solución electrolítica	25
3.3	Potencial de reducción del CdS	25
3.4	Formación de películas delgadas de CdS	28
3.5	Técnicas de Caracterización	29
3.5.1	Morfología (SEM).....	29
3.5.2	Composición química (EDS)	30
3.5.3	Espesor (perfilometría)	31
3.5.4	Análisis estructural (DRX).....	31
3.5.5	Transmitancia	32
3.5.6	Resistividad (4 puntas)	33
4	Resultados y discusión	36
4.1	Voltametría lineal	36
4.2	Variación del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS	38
4.2.1	Composición química y morfología en función del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS	41
4.3	Matriz de experimentos de películas delgadas de CdS por electrodeposición	44
4.3.1	Resultados de transmitancia y cálculo del ancho de banda prohibida para películas delgadas de CdS	45
4.3.2	Composición química de películas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado	48
4.3.3	Morfología de películas delgadas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado	51
4.3.4	Propiedades estructurales de películas delgadas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado	55
5	Conclusiones	68
	Bibliografía.....	70

Lista de Figuras

Figura 2.1. Diagrama de bandas de energía de un metal, de un semiconductor y de un aislante.	6
Figura 2.2. Configuración esquemática de una celda solar de película delgada de CIS/CdS tipo (a) sustrato y (b) tipo superestrato.	8
Figura 2.3. Esquema representativo del efecto fotovoltaico. Generación de portadores de carga en un semiconductor mediante absorción de fotones.	9
Figura 2.4. Estructuras cristalinas del CdS.	14
Figura 2.5 Erosión de una superficie por iones.	16
Figura 2.6. Esquema del sistema de depósito por CBD.	17
Figura 2.7 Sistema de crecimiento CSVT y sus cuatro componentes principales. a) Sistema de vacío, b) Control de Flujo de Gases, c) Cámara de crecimiento y d) Sistema de control de temperatura.	18
Figura 2.8. Representación de un sistema de ED con tres electrodos.	20
Figura 3.1 Sistema experimental de tres electrodos para el electrodeposición de películas delgadas de CdS.	22
Figura 3.2. (a) Imagen de los electrodos y agitador magnético, (b) re-circulador con control de temperatura, (c) potencióstato equipo Voltalab PGZ301 y (d), celda electroquímica con tres electrodos.	24
Figura3.3. Soluciones base utilizadas para la preparación del baño de CdS: CdCl_2 1.0 M y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.5 M, se agregó HCl para control de pH.	26
Figura 3.4. Región de co-depósito de CdS utilizando el método de voltametría lineal.	27
Figura 3.5. Esquema de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido.	29
Figura 3.6. Dispersión elástica de los rayos X, ley de Bragg.	32

Figura 3.7. Esquema de un espectrofotómetro.	33
Figura 3.8. Diagrama de una sonda de 4 puntas. Las puntas externas aplican la corriente y las internas miden el voltaje.	33
Figura 4.1. Gráficas de VL para soluciones de (a) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 M, (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M y (c) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 M - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M, realizadas a una velocidad de barrido de 10 mV/s.	37
Figura 4.2 Arreglo de la configuración geométrica de los electrodos para el proceso de electrodeposición.	39
Figura 4.3. Fotografía de las películas de CdS obtenidas por ED variando el tiempo de depósito.	39
Figura 4.4. Espesor de películas delgadas de CdS en función del tiempo de depósito.	40
Figura 4.5. Espectros de EDS de películas delgadas de CdS depositadas variando el tiempo de depósito.	42
Figura 4.6. Micrografías SEM de películas delgadas de CdS obtenidas por a) CBD y b) - f) por electrodeposición a diferentes tiempos de depósito.	43
Figura 4.7. Matriz de experimentos. Los parámetros de depósito que se variaron fueron el pH y el potencial aplicado.	45
Figura 4.8. Transmitancia de películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de pH y potenciales.	47
Figura 4.9. Gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para películas delgadas de CdS obtenidas por electrodeposición a diferente valor de pH y potencial.	49
Figura 4.10. Espectros de EDS de películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de pH de la solución y diferentes valores de potencial.	50
Figura 4.11. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 1.50 a un	

potencial aplicado de -500 mV y -600 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μm) y 50000x (barra de 1 μm). **52**

Figura 4.12. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 2.00 a un potencial aplicado de -600 mV y -700 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μm) y 50000x (barra de 1 μm). **53**

Figura 4.13. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 3.00 a un potencial aplicado de -600 mV y -700 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μm) y 50000x (barra de 1 μm). **54**

Figura 4.14. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 1.50, a potenciales de depósito de -500 mV y -600 mV vs. SCE. **56**

Figura 4.15. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 2.00, a potenciales de depósito de -600 mV y -700 mV vs. SCE. **57**

Figura 4.16. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 3.00, a potenciales de depósito de -600 mV y -700 mV vs. SCE. **58**

Figura 4.17. Sistema de 4 puntas para medir la resistividad de las muestras de CdS. **62**

Figura 4.18. Micrografías SEM. Muestra de CdS obtenida por CBD y muestras obtenidas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S con pH de 2.00, a -600 mV y -700 mV vs. SCE. **66**

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Propiedades del Sulfuro de Cadmio. **14**

Tabla. 3.1. Condiciones utilizadas para el análisis de las muestras de CdS.	35
Tabla 4.1. Dependencia de espesores en función del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS.	41
Tabla 4.2 Resultados del cálculo de E_g .	49
Tabla 4.3 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 1.50 a diferente potencial de depósito.	60
Tabla 4.4 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 2.00 a diferente potencial de depósito.	61
Tabla 4.5 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 3.00 a diferente potencial de depósito.	61
Tabla 4.6. Resultados de resistividad de las películas delgadas de CdS por ED comparada con la obtenida por CBD.	63

Capítulo I

Introducción

Debido a la crisis energética que se deberá enfrentar a nivel mundial por el eventual agotamiento de las reservas de petróleo, es imperativo buscar, desarrollar y aprovechar las fuentes alternas de energía disponibles como la energía solar. La conversión directa de energía solar a energía eléctrica se realiza utilizando dispositivos fotovoltaicos o celdas solares.

A pesar de que la tecnología y los métodos de fabricación de celdas solares y sistemas fotovoltaicos han experimentado avances extraordinarios en los últimos años, para que esta tecnología se haga realmente viable y económicamente competitiva a gran escala, se requiere un aumento sustancial de la eficiencia de conversión y una reducción global del costo de producción. Con el fin de alcanzar estas dos metas fundamentales, las líneas de investigación se han concentrado principalmente en dos grandes áreas:

- a) la reducción del costo de las celdas solares, mediante la utilización de materiales y métodos de fabricación sencillos y eficientes en cuanto a consumo energético, que se traducirían a su vez en costos de producción bajos [1], y
- b) la elevación del rendimiento de las celdas solares, por medio del desarrollo y optimización de estructuras fotovoltaicas de alta eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica.

Las celdas solares de silicio mono- y poli-cristalino han sido la base para la producción industrial de celdas solares y módulos fotovoltaicos con gran éxito, aunque a un costo de producción y montaje relativamente alto comparado con los costos de generación eléctrica por métodos convencionales. Debido a esto, el desarrollo de celdas solares es un tema prioritario de investigación en todo el mundo.

Por otro lado, el desarrollo de celdas solares de película delgada es una alternativa viable para reemplazar el uso de celdas solares a base de Si. Las ventajas de utilizar películas delgadas son, además de la posibilidad de bajar los costos, el depósito sobre

áreas grandes usando solamente capas de unos cuantos micrómetros de espesor y la facilidad de fabricar módulos monolíticamente interconectados.

El primer paso en el desarrollo de un método de fabricación, es la selección de los materiales que formarán la celda solar. Para ello, es primordial el conocimiento de las posibles estructuras, sus alternativas y sus limitaciones. Es obvio que, además de intentar utilizar métodos de fabricación sencillos y baratos, la otra meta fundamental es producir celdas solares eficientes. Con respecto al aumento de la eficiencia de conversión de las celdas solares, se está trabajando intensamente en el desarrollo de heterouniones eficientes, en estructuras fotovoltaicas de alta concentración y en dispositivos modificadores del espectro solar.

Existe un gran número de compuesto binarios de los grupos III-V [2] y II-VI [3] y diversos ternarios y sus aleaciones que proporcionan numerosas alternativas de materiales para su aplicación en celdas solares. Entre los materiales semiconductores absorbedores (tipo-p) policristalinos que más se han venido utilizando están los II-VI, donde el CdTe [4] aparece como uno de los binarios más prometedores. Entre los compuestos del tipo I-III-VI₂, se destacan el CuInSe₂, el CuGaSe₂ [5], el CuIn_xGa_{1-x}Se₂, el CuInS₂ y el CuIn_xGa_{1-x}S_ySe_{1-y} [6]. De todos ellos, el CuInSe₂ [7], ya ha demostrado ampliamente sus posibilidades. Para compuestos absorbedores del tipo I-III-VI₂, pueden utilizarse el CdS, Zn_xCd_{1-x}S, ZnO, ZnO/CdS, ZnO/Zn_xCd_{1-x}S [8] como semiconductor tipo-n, conocido como material ventana, para la formación de la heterounión en las celdas solares de película delgada. El CuInSe₂ (CIS) tipo-p, forma una heterounión ideal con el CdS tipo-n, el desajuste de la red entre el CIS (con estructura cristalina tetragonal tipo calcopirita) y el CdS (con estructura cristalina hexagonal) es de aproximadamente un 1.2%, lo que minimiza efectos de recombinación en la interfase [9]. La configuración básica de la celda se compone de varias películas delgadas, cada capa con propiedades físicas y químicas bien especificadas, depositadas sobre un sustrato de manera secuencial.

Generalmente el depósito de películas delgadas de CdS se realiza por CBD, sin embargo en este trabajo de tesis se propone la obtención de CdS utilizando la técnica de electrodeposición (ED), partiendo de la premisa de que el ED permite un mejor control

sobre las propiedades físicas y químicas, controlando los parámetros de depósito. Hay varios estudios sobre el ED de películas delgadas de CdS, pero hasta ahora no hay informes sobre un dispositivo completo usando CdS por ED. Por lo que en esta tesis se propone obtener películas delgadas de CdS por ED con propiedades físicas y químicas apropiadas para posteriormente aplicarlas en la elaboración de celdas solares. Los parámetros que se decidió variar fueron el potencial aplicado, el pH y el tiempo de depósito; por lo que la concentración molar de la solución y la temperatura de depósito se mantuvieron constantes.

1.1 Objetivo general

Estudiar los efectos de la variación de los principales parámetros de depósito de la técnica de electrodeposición en la preparación de películas delgadas de CdS y analizar el efecto sobre sus propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y de composición química.

1.2 Objetivos particulares

- Implementar la técnica de depósito electroquímico para la obtención de películas delgadas de CdS.
- Optimizar los principales parámetros de depósito (pH, potencial de reducción aplicado y tiempo de depósito) de las películas delgadas de CdS de acuerdo al diseño previo de una matriz de experimentos.
- Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química, además de rugosidad y espesores de las películas delgadas de CdS obtenidas por ED y en base a los resultados determinar cuáles de ellas satisfacen los criterios previamente establecidos para su uso en celdas solares como buena adherencia al sustrato, homogeneidad en los espesores (30 - 50 nm), alta respuesta en su transmitancia óptica (> 70%) y baja resistividad.

La estructura de esta Tesis es la siguiente. En el Capítulo 1 se hace una introducción al

tema y se dan algunos antecedentes relevantes a este trabajo, en el Capítulo 2 se hace una breve introducción de las propiedades del CdS; así como de los métodos de depósito. Se plantea el método de electrodeposición como método para poder obtener las películas delgadas de CdS. En el Capítulo 3 se menciona los detalles experimentales y se da una pequeña descripción de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo. En el Capítulo 4 se muestra el análisis y discusión de los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas de CdS obtenidas por el método de electrodeposición. Finalmente, en el Capítulo 5 se exponen las conclusiones de este trabajo y se proponen algunos trabajos a futuro.

Capítulo II

Antecedentes

2.1 Materiales semiconductores

Un semiconductor se puede definir cómo un sólido cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y los aislantes, y su resistividad eléctrica se considera en el rango de 10^{-3} hasta $10^6 \Omega\text{cm}$ [10]; sin embargo la mejor manera de entender lo que es un semiconductor es introduciendo a la teoría de bandas [11].

Como ya se sabe la materia está constituida por átomos distribuidos de diferente manera según en el estado que se encuentre. Cuando la distribución de los átomos en un sólido es periódica se considera que éste es un cristal y si ocurre el caso contrario se considera que el sólido es amorfo. Esta característica tiene una influencia determinante en las propiedades ópticas y eléctricas de cada material. El semiconductor cuenta con bandas de energía permitidas separadas por regiones de energía prohibida, llamadas comúnmente bandas de energía prohibida (E_g). En la figura 2.1 se muestran los diagramas de bandas de energía para un metal, para un semiconductor y para un aislante. En el caso de los metales, la banda de valencia (E_v) se traslapa con la banda de conducción (E_c), evitando de esa manera la presencia de la banda de energía prohibida entre dichas bandas. En el caso de los aislantes la banda de energía prohibida que separa a la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que en condiciones normales es imposible que un electrón de valencia adquiriera la suficiente energía para pasar a otro nivel permitido, por lo tanto no habrá conducción. Un buen aislante a temperatura ambiente puede tener un ancho de banda de energía prohibida con un valor de $E_g = 10 \text{ eV}$. La representación de un semiconductor se encuentra en una posición intermedia en la escala de conductividades entre los conductores y los aislantes.

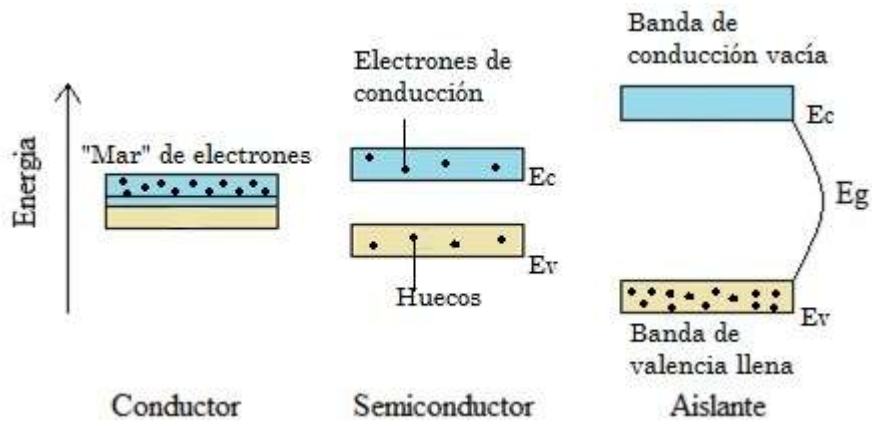


Figura 2.1. Diagrama de bandas de energía de un metal, de un semiconductor y de un aislante.

Por ésta razón es que en un semiconductor se puede inducir fácilmente una excitación mediante procesos térmicos u ópticos, en donde un electrón de E_v pasa a E_c , transformándose así en un electrón de conducción [12]. La excitación de un electrón deja un lugar vacante en E_v del cristal, el cual recibe el nombre de "hueco" que se considera como una partícula cargada positivamente. Tanto el electrón libre como el hueco son migratorios; el electrón libre puede moverse dentro del cristal en una forma aleatoria, debido a la energía térmica que pueda adquirir de la propia red. Del mismo modo, el hueco puede desplazarse debido a que un electrón de enlace covalente adyacente a éste puede moverse con suma facilidad hacia él, completando así la pareja de enlace en el sitio original del hueco: pero transfiriendo la ubicación del hueco al sitio de donde provino el electrón. Esta migración del hueco también puede producirse por una agitación térmica de la red. En base a lo anterior, se dice que la conducción de un semiconductor se debe tanto a los electrones de E_c como a los huecos de E_v .

Cuando la conducción de corriente en un semiconductor es debida a electrones excitados térmicamente desde E_v hasta E_c , se dice que el semiconductor es *intrínseco* [10,12], por lo tanto las concentraciones de electrones y huecos deben ser siempre las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco.

Si un cristal presenta imperfecciones, éstas perturbarán la periodicidad del sistema, afectando de esa manera las propiedades de conductividad eléctrica [10]. Las imperfecciones en un sólido cristalino pueden verse en átomos externos, sitios vacantes de la red, dislocaciones en el cristal, fronteras de grano, etc.

Las propiedades eléctricas de los semiconductores, por lo general pueden cambiarse agregando algunas impurezas. Controlando la cantidad de impurezas es posible crear un número predeterminado de niveles de energía permitidos dentro de E_g , formándose así semiconductores con mejores propiedades eléctricas en los cuales, la conducción sólo sea debida predominantemente a electrones o a huecos. Cuando la conductividad en un semiconductor es debida a impurezas, el material recibe el nombre de semiconductor *extrínseco* [10,12]. Si al introducir las impurezas la conductividad en el semiconductor es debida a los electrones, entonces el semiconductor se le llama tipo n, a la impureza introducida se le llama impureza donadora y entonces el número de electrones será mayor que el número de huecos. Si la conductividad en el material es debida a huecos, entonces al semiconductor se le llama de tipo p, a la impureza introducida se le llama aceptora y el número de huecos será mayor que el número de electrones.

El CdS es de conductividad tipo n, debido fundamentalmente a la vacancia de azufre o al exceso de cadmio en el depósito del material, lo que se conoce como deficiencia estequiométrica.

2.2 Celda solar

La conversión de energía solar a energía eléctrica se realiza utilizando celdas solares. La configuración básica de la celda se compone de varias películas delgadas, cada capa con propiedades físicas y químicas bien específicas, depositadas sobre un sustrato de manera secuencial.

Los dispositivos fotovoltaicos basados en película delgada de CuInSe_2 (CIS) pueden

fabricarse en configuración de sustrato (vidrio soda lima/Mo/CIS/CdS/ZnO/ZnO:Al/ rejilla de NiAl) y superestrato (vidrio soda lima/TCO/CdS/CIS/contacto metálico), como se ilustra en la figura 2.2. De acuerdo al diagrama mostrado, en la configuración de superestrato, generalmente se utiliza un sustrato de vidrio de soda lima con una capa de óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés) como contacto posterior, después una capa de CdS y para formar la heterounión una capa de CIS. Posteriormente, se deposita una doble capa de ZnO (una de alta resistividad y otra tipo-n) que al tener un valor de banda prohibida mayor que el CdS (~ 3.2 eV) se transmite una mayor cantidad de luz en la parte activa del dispositivo, traduciéndose en una ganancia de corriente. Finalmente, para completar el dispositivo fotovoltaico se deposita una rejilla metálica para la colección de la corriente fotogenerada.

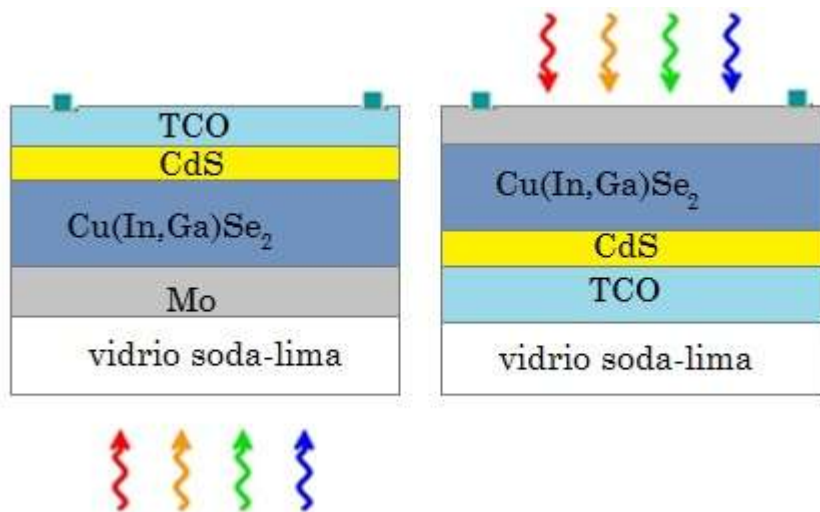


Figura 2.2. Configuración esquemática de una celda solar de película delgada de CIS/CdS tipo (a) sustrato y (b) tipo superestrato.

Las partes más importantes de la celda solar son las capas de semiconductores, ya que es donde se crea la corriente de electrones. Estos semiconductores son especialmente tratados para formar dos capas diferentemente dopadas (tipo p y tipo n) ó como en el caso de celdas solares de película delgada, se forma una heterounión entre dos semiconductores con diferente tipo de conductividad como el CdS tipo n y el CIS tipo p,

ambos en película delgada, para formar un potencial eléctrico, positivo en una terminal y negativo en la otra.

Cuando la luz solar incide en la celda se liberan electrones que pueden ser atrapados por el campo eléctrico, formando una corriente eléctrica como se muestra en la figura 2.3. Además de los semiconductores, las celdas solares están formadas por una malla metálica superior u otro tipo de contacto para recolectar los electrones y transferirlos a la carga externa y un contacto posterior para completar el circuito eléctrico. También en la parte superior de la celda hay un vidrio u otro tipo de material encapsulante transparente para sellarla y protegerla de las condiciones ambientales, y una capa anti-reflejante para evitar pérdidas por reflexión y aumentar el número de fotones absorbidos (doble capa de ZnO).

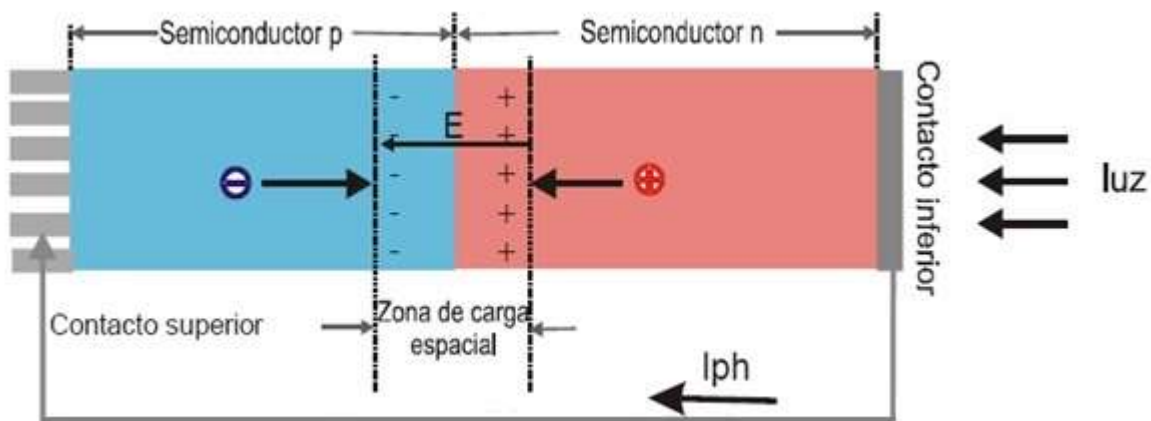


Figura 2.3. Esquema representativo del efecto fotovoltaico. Generación de portadores de carga en un semiconductor mediante absorción de fotones, figura tomada de [11].

2.2.1 Efecto fotovoltaico

Cuando a un material se le hace incidir luz, una parte de esta se refleja, otra se transmite y otra se absorbe. En el caso del semiconductor y para fines fotovoltaicos es

conveniente que la mayor parte de la luz incidente sea absorbida para que se lleve a cabo una mayor creación de pares electrón-hueco. Para que un electrón absorba un fotón de luz es necesario que la energía de éste sea mayor ó igual que el ancho de E_g del semiconductor. Si un electrón de E_v absorbe un fotón de energía $h\nu$ del orden de E_g , adquirirá energía para pasar dicha banda apareciendo en la de conducción y dejando un hueco en la banda de valencia; se crea un par electrón-hueco. Por el contrario si la energía del fotón es menor que el valor de E_g no habrá generación de pares electrón-hueco.

Al crearse un par electrón-hueco las cargas deben ser separadas físicamente y moverse hacia lados opuestos en el dispositivo para crear una diferencia de potencial y así producir una potencia útil a la salida. Si los portadores de carga no son separados se inducirá el fenómeno de recombinación y la energía extra dada al electrón por el fotón se perderá y no aparecerá una potencia útil. Para que se pueda llevar a cabo la separación de cargas, es necesario que exista un campo eléctrico interno en todo dispositivo fotovoltaico. Este campo eléctrico se produce mediante la unión p-n entre dos semiconductores [10,12] o mediante la unión de un metal con un semiconductor.

Existen dos tipos de unión p-n: *homounión*, que esencialmente es un semiconductor con dos regiones de diferente tipo de conductividad n y p. La unión está formada en la región donde cambia la conductividad de un tipo al otro; *heterounión*, es la unión de dos diferentes materiales semiconductores uno con conductividad p y otro con conductividad n. Si a una unión p-n se le ilumina con un haz ionizante, entonces en ambos lados ocurrirá el proceso de absorción, el cual dará como resultado la generación de pares electrón-hueco. En el semiconductor p, los electrones fotogenerados son minoritarios y pueden fácilmente pasar al lado n. en el semiconductor n los huecos son minoritarios y pueden pasar al lado p. Los portadores fotogenerados se moverán hacia los extremos de la unión bajo un gradiente de concentración.

Si en estas condiciones se conecta un voltímetro en los extremos de la unión se medirá un cierto voltaje. A la aparición de este voltaje debido a la absorción de luz solar en la

unión se le llama *efecto fotovoltaico*.

2.2.2 Películas delgadas de CdS

Por lo general, las películas delgadas de CdS se obtienen usando la técnica de CBD, debido principalmente a que es una técnica simple de implementar y de bajo costo que se puede escalar para realizar la producción en serie de dichas películas. Sin embargo, para su uso en celdas solares, las películas delgadas de CdS deben cumplir con requisitos específicos, tales como:

- buena adherencia al sustrato
- una alta respuesta de transmitancia óptica ($\geq 70\%$)
- ser uniformes y libres de cabezas de alfiler (“pinholes” en idioma Inglés)
- además de que se requieren espesores pequeños de entre 30 - 50 nm.

Obtener películas delgadas de CdS abriría la posibilidad de realizar el depósito de al menos tres de las capas que componen una celda solar utilizando solo la técnica de ED [13]; ya que se cuenta con la metodología para la obtención de películas delgadas de CIS y ZnO. En este sentido, en este trabajo se depositaron películas delgadas de CdS con propiedades ópticas, eléctricas y químicas adecuadas para su aplicación en celdas solares basadas en CIS/CdS utilizando la técnica de ED.

2.3 Características de los componentes que forman una celda solar

Daremos una breve explicación de los componentes que constituyen a una celda solar, enfocándonos principalmente en la película delgada de CdS que se obtuvo en el desarrollo de este trabajo de tesis.

2.3.1 Sustrato

Esencialmente el sustrato es vidrio corning 50 (soda-lima) de 3 mm de espesor [14,15]. En su composición contiene óxido de silicio (SiO_2), óxido de sodio (NaO), óxido de calcio (CaO) y óxido de magnesio (MgO). El vidrio tiene un recubrimiento de una

película delgada de óxido de estaño impurificada con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), la que proporciona la conductividad eléctrica al vidrio, usualmente es depositada por el método de Rocío Químico [16]. Algunas de sus características principales son:

- E_g de aproximadamente 4.5 eV.
- Alta transmitancia óptica entre 80 y 90 % (baja reflexión luminosa), en la región espectral de interés (400-860 nm) [17].
- Espesor y rugosidad del orden de 500 y 10 nm, respectivamente.
- Resistividad de $2\text{--}5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ [15,17].

2.3.2 Película delgada de ZnO

Las celdas solares requieren de un óxido conductor transparente, que tienen como función transmitir la mayor cantidad de luz solar como sea posible; así como conducir la corriente con un mínimo de pérdidas. El ZnO [18] es un material abundante y por lo tanto de bajo costo, tiene un ancho de banda de 3.3 eV y es un semiconductor de tipo n. Usualmente se deposita por el método de Rocío Químico.

2.3.3 Contacto superior (Rejilla metálica de NiAl)

El contacto superior [17] es un metal donde su función es recolectar la mayor cantidad de corriente que sea posible; sin embargo hay que colocarla apropiadamente para que no exista efecto de sombra y afecte la eficiencia de la celda. Además se debe reducir al mínimo las pérdidas por resistencia eléctrica de la rejilla al entrar en contacto con el semiconductor tipo p, un problema que desaparece utilizando una capa de óxido conductor transparente como puente entre el material y la rejilla.

2.3.4 Semiconductor tipo-p

El CIS es un material semiconductor tipo I-II-VI₂ compuesto por cobre, indio, galio y selenio. El material es una solución sólida de seleniuro de cobre e indio y seleniuro de galio cobre, con una fórmula química de $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, donde el valor de x puede

variar de 1 (seleniuro de cobre e indio puro) a 0 (selenuro de galio cobre puro). Es un semiconductor con fase tetragonal y estructura tipo calcopirita. La banda prohibida varía continuamente con x de aproximadamente 1.0 eV (por selenuro de cobre e indio) hasta aproximadamente 1.7 eV (por selenuro galio cobre) [19]. Por su valor de E_g , es utilizado como material absorbente, además que con el CdS tipo-n forma una heterounión ideal. Además, el CdS posee un alto valor de E_g (2.4 eV) en bulto y un alto coeficiente de transmisión óptica, de tal forma que una buena parte de la luz solar puede pasar sin mayores pérdidas de fotones, permitiendo así una alta absorción en el semiconductor tipo-p.

2.3.5 Semiconductor tipo-n

El CdS es usado como material emisor o también como material ventana en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos por su valor E_g de 2.4 eV en bulto y de 2.48 eV para películas delgadas [20]. El CdS es un material de banda directa y usualmente tipo-n debido al exceso de Cd ó a las vacancias de S en la preparación del compuesto (desviación estequiométrica) y otras propiedades ópticas y eléctricas [21] descritas en la Tabla 2.1. El CdS cristaliza fundamentalmente en la fase Hexagonal de la estructura tipo wurtzita con orientación preferencial en la dirección (002) (ver figura 2.4) pero también en forma de películas policristalinas en la fase cúbica o en la combinación de ambas fases. Otra de las propiedades por la cual el CdS se utiliza como material ventana en las celdas solares por su buena transmitancia (> 70 %) de la luz incidente.

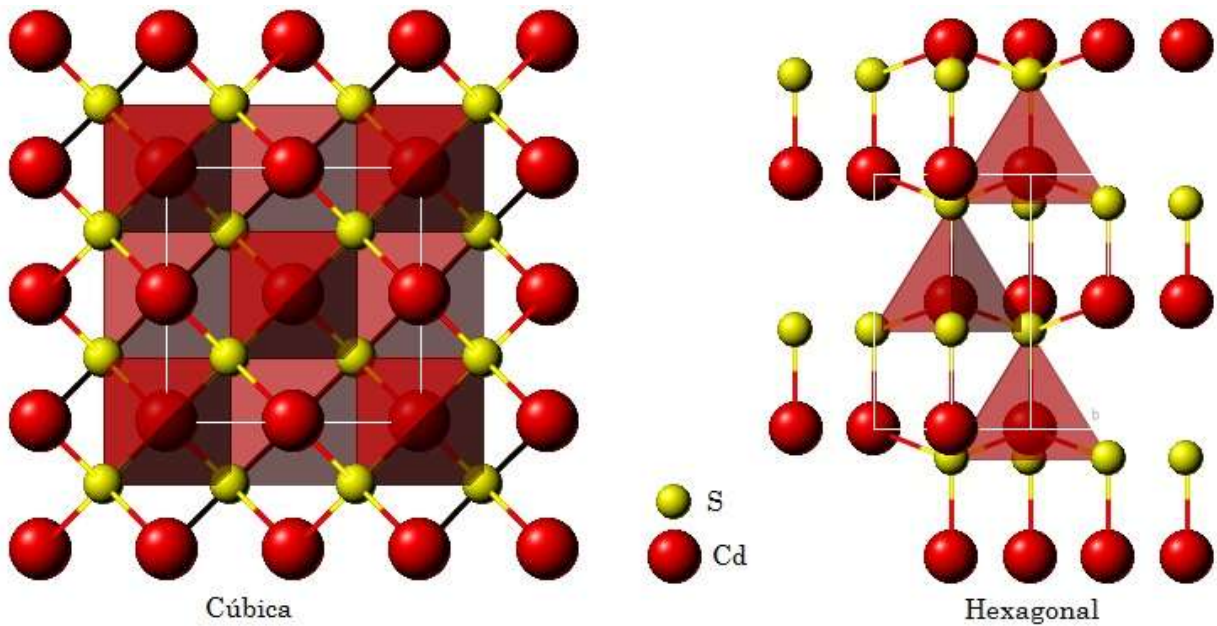


Figura 2.4. Estructuras cristalinas del CdS, figura tomada de [22].

Tabla 2.1. Propiedades del Sulfuro de Cadmio, tabla tomada de [23].

Sulfuro de Cadmio CdS	
<i>Propiedades físicas</i>	
Estructura Cristalina	Cristaliza en fase Hexagonal y fase Cúbica
Constante de Red (Å)	Hexagonal: $a = 4.136$ $c = 6.713$ Cúbica: $a = 5.82$
Banda Prohibida E_g (eV)	Volumen = 2.4 Película delgada = 2.48
Masa Efectiva de Electrones en la banda de Conducción	$0.21 m_e$
Masa Efectiva de Huecos en la banda de Valencia	$0.7 m_e$
Constante Dieléctrica: $\epsilon(0)$	9.12

Índice de refracción	2.3 – 2.7
Conductividad Térmica : κ ($WK^{-1}cm^{-1}$)	0.16 - 0.2
Temperatura de Debye : Θ_D (K)	210 – 219
Coefficiente de Absorción : α_0 (cm^{-1})	0.045
Densidad : d (gcm^{-3})	4.82
Susceptibilidad Magnética : X (cm^3g^{-1})	-3.2×10^{-6}
Afinidad Electrónica (eV)	4.5
Concentración Intrínseca de Portadores (cm^{-3})	$8.6 - 16.7 \times 10^{15}$
Movilidad Hall de electrones : $\mu_{H,n}$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Régimen de Oscuridad 0.056 Régimen de Iluminación 0.25
Movilidad Hall de huecos : $\mu_{H,p}$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	6 – 15
Movilidad de Difusión de electrones: $\mu_{dr,n}$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	286 – 350
Movilidad de Difusión de huecos : $\mu_{dr,p}$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	21 – 50
Tiempo de vida media de portadores	1×10^{-8} s
Concentración en la banda de conducción tipo n : N_C (cm^{-3})	1.8×10^{19}
Concentración de estados en la banda de conducción tipo n : N_V (cm^{-3})	2.4×10^{18}
Concentración de Donores: N_D (cm^{-3})	1×10^{17}
Resistividad (Ωcm)	$10^2 - 10^6$

2.4 Métodos de depósito de CdS

Durante las dos últimas décadas se ha realizado una amplia investigación sobre películas delgadas de CdS, debido principalmente a sus aplicaciones en dispositivos electrónicos como los transistores de efecto de campo y celdas solares. Existen diferentes técnicas de depósito para obtener las películas de CdS entre las que se incluyen: erosión catódica (sputtering, en inglés) [24], el depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) [25,26], transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT, por sus siglas en inglés) [27] y electrodeposición (ED) [28-30].

Las propiedades de las películas de CdS dependen de la técnica de depósito usada y de sus parámetros de crecimiento. Además, una variedad de métodos muestran buena reproducibilidad con películas uniformes y buena adherencia sobre diferentes sustratos, los cuales pueden adaptarse fácilmente para la manufactura de módulos fotovoltaicos.

2.4.1 Erosión catódica (Sputtering)

La erosión catódica es un proceso mediante el cual, se bombardea una superficie con partículas energizadas, provocando la erosión de dicha superficie, los átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie podrán ser expulsados del material formando una pulverización del mismo (ver figura 2.5).

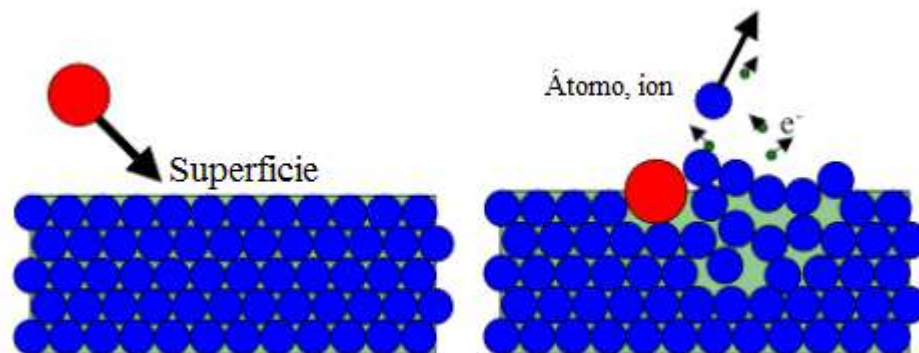


Figura 2.5 Erosión de una superficie por iones, figura tomada de [24].

Este material pulverizado al condensarse forma películas sobre los sustratos; éste proceso entre otras aplicaciones es uno de los más usados para el crecimiento de películas delgadas.

2.4.2 Depósito por baño químico (CBD)

La técnica consiste básicamente en reacciones de precipitación controladas en disoluciones acuosas, así dos o más reactivos químicos reaccionarán de manera homogénea para formar como producto un precipitado del compuesto deseado en toda la solución y no solo sobre el sustrato. Este precipitado dará lugar a la formación de una película sobre la superficie del sustrato y sobre la superficie del recipiente en contacto con la solución. A continuación se describen los componentes principales para el depósito por baño químico:

- Un contenedor que contenga una solución acuosa (electrolito).
- El sustrato en el cual se llevará a cabo el depósito.
- Un mecanismo para la agitación de la solución.
- Un termostato que mantenga una temperatura específica constante.

La figura 2.6 muestra un esquema del sistema de depósito.

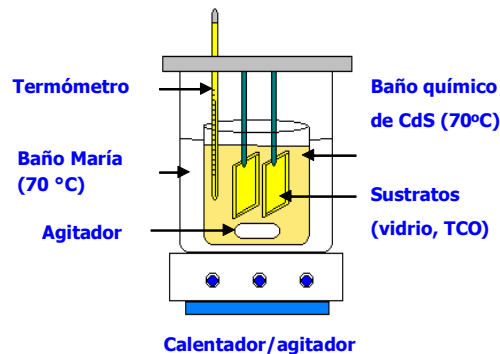


Figura 2.6. Esquema del sistema de depósito por CBD.

2.4.3 Transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT)

El sistema de crecimiento CSVT, consta de tres partes: sistema de vacío, donde se registra y controla el vacío y la presión de la atmósfera inerte bajo la cual se lleva a cabo el depósito; cámara de crecimiento y el sistema de control y medición de la temperatura.



Figura 2.7 Sistema de crecimiento CSVT y sus cuatro componentes principales. a) Sistema de vacío, b) Control de Flujo de Gases, c) Cámara de crecimiento y d) Sistema de control de temperatura, figura tomada de [27].

2.4.4 Electrodeposición

El electrodeposición (ED) está definido como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo mediante un proceso llamado electrólisis, que es el cambio inducido por el paso de corriente a través de un electrolito. Se basa en reacciones electroquímicas (reducciones y oxidaciones) sobre un electrodo usando una fuente de poder externa. La condición para que ocurran las reacciones redox es que ambos electrodos sean conductores. De esta manera el depósito ocurrirá solo sobre la superficie conductora que esté en contacto con la solución electrolítica.

2.5 Técnica de electrodeposición

El ED es una técnica de bajo costo debido a que puede realizarse el depósito de materiales en película delgada a temperatura ambiente, presión atmosférica y es además adecuada para el depósito en áreas grandes, porque puede ser escalable. Esta permite un buen control del espesor y composición química de la película y es autopurificante; así que pueden utilizarse materiales (reactivos) precursores de baja pureza. La técnica de ED considera parámetros de depósito tales como la concentración molar de las especies activas en el electrolito, el pH de la solución, el potencial aplicado, la temperatura, el tiempo de depósito entre otros. El control de todos estos parámetros se refleja en las propiedades físicas y químicas de las películas semiconductoras obtenidas.

Estudios recientes han demostrado que es posible obtener películas de CdS estequiométricas, con espesores <100 nm y con buena adhesión al sustrato utilizando la técnica de ED, utilizando las condiciones adecuadas [31], sin embargo, no hay reproducibilidad en cuanto a espesor, rugosidad y por consiguiente tamaño de partícula. Estos son puntos importantes que pueden atacarse y corregirse mediante la optimización de algunos de los parámetros de depósito de la técnica.

2.5.1 Electrodeposición en modo potencioestático

Para la preparación de las películas, se propone utilizar la técnica de ED en el modo potencioestático, es decir utilizando un sistema de tres electrodos: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia. Además de una celda electroquímica que contenga la solución electrolítica y una fuente de alimentación externa (ver figura 2.8). En el electrodo de trabajo, se lleva a cabo la reacción de interés (reducción), para ello debe de hacer contacto con la solución electrolítica, y aplicarse un potencial de una manera controlada para facilitar la transferencia de electrones desde y hacia la solución.

El electrodo de referencia, debe tener un potencial conocido para medir el potencial del

electrodo de trabajo. Uno de los problemas es que resulta difícil para un electrodo mantener un potencial constante mientras que pasa la corriente para hacer frente a las reacciones de reducción y oxidación del electrodo de trabajo. Para resolver este problema, el proveedor de electrones y el de potencial de referencia se ha dividido entre dos electrodos separados:

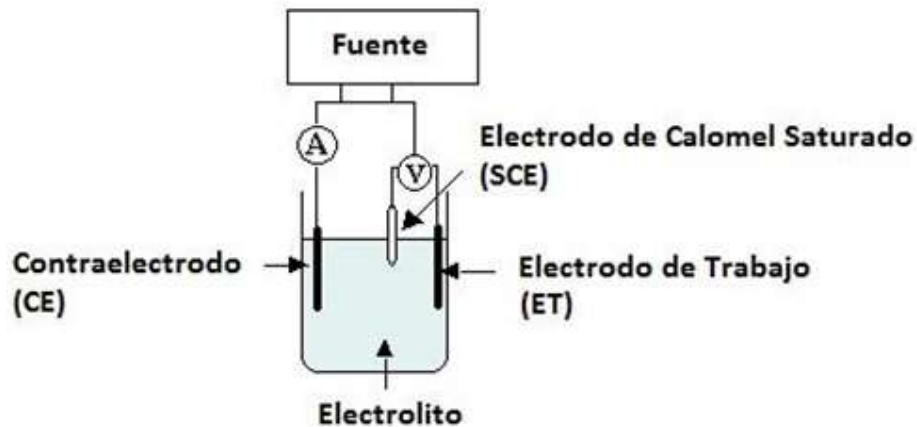


Figura 2.8. Representación de un sistema de ED con tres electrodos.

- 1. Electrodo de referencia:** debe actuar como referencia en la medición, su función principal es controlar el potencial del electrodo de trabajo y en ningún momento debe pasar corriente. Lo anterior permite conocer a que potencial ocurre la reacción de reducción u oxidación.
- 2. Contraelectrodo:** también conocido como electrodo auxiliar, tiene como función pasar toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo. Para lograr esta corriente, el contraelectrodo a menudo oscila a los potenciales extremos en los bordes de la ventana de disolvente, donde se oxida o reduce el solvente o electrolito de apoyo.

Con este sistema se realizan procesos electroanalíticos, que estudian una solución electrolítica mediante la medida del potencial eléctrico (volts) y/o la corriente eléctrica (Amperes) en una celda electroquímica que contiene dicha solución. Algunos métodos son: potenciometría, voltametría lineal, amperometría, cronoamperometría, etc.; sin

embargo, este trabajo se enfoca en los métodos de cronoamperometría y voltametría lineal; los cuales son de interés debido a que con estos métodos se determinan los potenciales de reducción del electrolito (voltametría lineal); consecuentemente este potencial se aplicara de forma constante sobre la solución electrolítica para causar la reacción electroquímica (cronoamperometría).

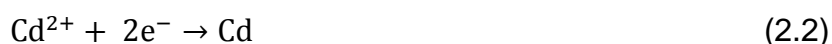
2.5.2 Proceso de depósito

La cronoamperometría [32, 33] es una técnica comúnmente utilizada para monitoreo de procesos (coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos); sin embargo, la función de interés de este método, fue aplicar al sistema un potencial constante suficiente para causar la reacción electroquímica. Para esto se necesita del sistema de tres electrodos, conectados a un potenciostato, el cual controla el potencial del electrodo de trabajo y registra la corriente resultante.

De [34], la reacción de S ocurre de la siguiente manera;



donde $2H^+$ viene al adicionar H_2SO_4 que es utilizado para controlar el pH. Mientras que la de Cd es:



donde H_2S , es principalmente formado en lugar de S^{2-} debido al bajo pH. Por lo tanto H_2S reacciona con el Cd^{2+} ; los cuales son atraídos a la superficie del sustrato:



y finalmente se precipitan sobre la superficie creando un recubrimiento. Otros parámetros de depósito importantes son el tiempo de depósito para controlar el espesor de las películas de CdS, el pH para control de los procesos de reacción y el potencial aplicado para control de la composición química de las películas, así como su morfología y uniformidad de las mismas.

Capítulo III

Detalles experimentales

3.1 Generalidades

En este trabajo se utilizó un potenciostato marca VoltaLab, modelo PGZ301 DYNAMIC-EIS, como fuente de corriente externa para el electrodeposición de CdS. El potenciostato se encuentra conectado a una celda electroquímica (celda experimental) por medio de electrodos, la figura 3.1 muestra el arreglo experimental utilizado.

La celda electroquímica para el ED en modo potenciostático cuenta con tres electrodos, un electrodo de referencia de Calomel Saturado, un contraelectrodo (CE) y un electrodo de trabajo (ET), a continuación se describen brevemente estos electrodos.

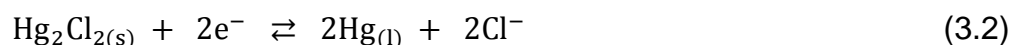


Figura 3.1 Sistema experimental de tres electrodos utilizado para el electrodeposición de películas delgadas de CdS.

Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado (SCE, por sus siglas en inglés). La cadena que representa a este electrodo es



donde x representa la molaridad de la solución de cloruro de potasio y el equilibrio presente en el electrodo es:



El potencial de este electrodo varía con la concentración de KCl y por lo tanto ésta debe especificarse al describir el electrodo. Su potencial a 25 °C es + 0.244 V referido al electrodo estándar de hidrógeno (vs. SHE).

Contraelectrodo: Malla de Platino, utilizada como el electrodo (ánodo) proveedor de electrones y como contacto eléctrico con la solución electrolítica para que la corriente pueda ser aplicada al electrodo de trabajo.

En este electrodo también ocurren los procesos de oxidación pero éstos no intervienen en la formación de las películas de CdS.

Electrodo de trabajo: Son los sustratos sobre los cuales se realiza el depósito de CdS (cátodo) y donde ocurren las reacciones de reducción y por consiguiente la formación y crecimiento de la película delgada de CdS. En este caso los sustratos son de vidrio soda-lima (marca Pilkington) con una capa de un óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés), $\text{SnO}_2:\text{F}$.

En la figura 3.2 se muestran los componentes utilizados: el electrodo de calomel saturado, un sistema re-circulador con control de temperatura en un intervalo de -15 °C a 200°C, marca PolyScience, el potenciostato y la celda electroquímica; la imagen muestra detalles del arreglo geométrico de los tres electrodos.



Figura 3.2. (a) Imagen de los electrodos y agitador magnético, (b) re-circulador con control de temperatura, (c) potenciostato equipo Voltalab PGZ301, y (d) celda electroquímica con tres electrodos.

El sustrato utilizado como electrodo de trabajo (vidrio/FTO) es limpiado con una gasa remojada con agua y jabón, a continuación el sustrato es lavado en baño ultrasónico en el equipo Branson 1500 por 20 minutos de la siguiente manera; 10 minutos con agua y jabón, 5 minutos con acetona seguida de otros 5 minutos más con etanol; posteriormente es secado con nitrógeno. La solución electrolítica es agitada de forma continua a 1200rpm durante el proceso de depósito y se mantiene a una temperatura de 60 °C.

3.2 Preparación de la solución electrolítica

Los reactivos químicos utilizados para la preparación de la solución electrolítica con las especies activas de Cd^{2+} generalmente son a base de cloruros, sulfatos o nitratos de cadmio. Para este trabajo se proponen aquellos a base de cloruros de cadmio y/o sulfatos de cadmio. Se usará también algún reactivo basado en azufre como la tiourea o el tiosulfato como fuente de iones de azufre (S^{2-}), la adición de algún agente complejante y/o la adición de ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H_2SO_4), según sea el caso, para regular el valor del pH de la disolución electrolítica, según se desee. Las concentraciones molares [31] del baño electrolítico utilizado para el depósito de CdS son: 0.02M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (pureza de 99.5%) y 0.2M para CdCl_2 (pureza de 99.6%); ambos reactivos de la marca J. T. Baker, los cuales se utilizaron tal como se recibieron. Para obtener la disolución de 50 ml con estas concentraciones molares se realizaron dos soluciones base de 100 ml, una de CdCl_2 a 1.0 M y otra de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0.5M como se puede observar en la figura 3.3. El siguiente paso fue tomar 10 ml de CdCl_2 a 1.0M y 2 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a 0.5M, posteriormente se aforó el volumen a 50 ml agregando 38 mL de agua desionizada. De esa manera se obtiene la solución electrolítica $\text{CdCl}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con concentraciones molares de 0.2M y 0.02M, respectivamente.

3.3 Potencial de reducción del CdS

Una vez preparada la solución, se realizaron estudios de voltametría lineal para evaluar los procesos de reducción de las especies iónicas activas de Cd^{2+} y S^{2-} de los sistemas individuales de CdCl_2 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, y del sistema binario $\text{CdCl}_2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ utilizando sustratos de vidrio/TCO. Con la información obtenida de la caracterización de la solución, se seleccionaron los potenciales que permiten el depósito de películas delgadas de CdS con diferente composición química.



Figura3.3. Soluciones base utilizadas para la preparación del baño de CdCl_2 1.0 M y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.5 M, se agregó HCl para control de pH.

En este trabajo lo que se busca es tener una película de CdS no estequiométrica, rica en Cd para mejorar sus propiedades eléctricas; es decir, con una menor resistividad. Para la elección de los parámetros se recurrió a la voltametría lineal; y dado que el potencial de reducción estándar del S (+ 0.144 V) en solución acuosa es mucho más positivo que el de Cd (- 0.402 V) [35], es probable que la reducción de S sea más fácil que la reducción de Cd.

Como ejemplo, observe el voltagrama [34] de la figura 3.4, la curva (a) muestra la región de reducción de Cd que inicia en -0.7 hasta aproximadamente -0.3 V. El incremento de la densidad de corriente arriba de -0.7 V potencial se debe a la alta concentración molar del Cd^{2+} (0.2M). La curva (b) similarmente da la reducción de los iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a -0.45 V. La curva (c) muestra la región de co-depósito del CdS, la cual ocurre a partir de -0.78 a -0.45 V. Los iones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reaccionan con los iones de Cd^{2+} y resultando en el electrodeposición de películas de CdS con el apropiado potencial aplicado.

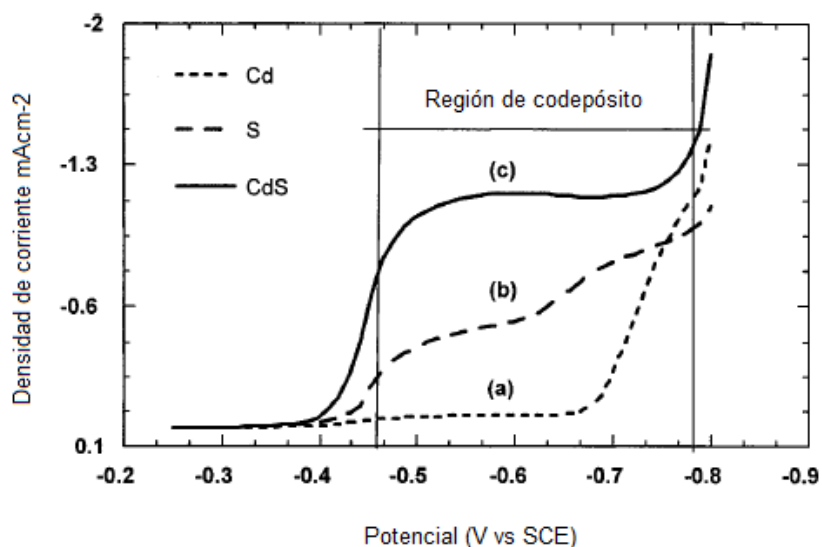


Figura 3.4. Región de co-depósito de CdS utilizando el método de voltametría lineal.

En la curva (c) se observa que a partir de -0.8 V, la densidad de corriente se incrementa rápidamente debido a la evolución de H_2 , el cual afecta negativamente la calidad de las películas; de ahí la importancia de éste análisis, ya que proporciona la región de potencial adecuada para garantizar el depósito de CdS.

Para encontrar la región de co-depósito de la solución electrolítica de CdS utilizada en este trabajo, se realizó una voltametría cíclica del sistema $CdCl_2$, $Na_2S_2O_3$ y $CdCl_2$ -- $Na_2S_2O_3$ como se describió anteriormente; para este estudio se seleccionó un intervalo de barrido de potencial desde 0 a -1.0 V, a una velocidad de barrido de 200mV/s.

Las condiciones utilizadas para este estudio de caracterización electroquímica por voltametría cíclica son:

- ✓ Concentración molar de la solución electrolítica: $CdCl_2$ 0.2 M, $Na_2S_2O_3$ 0.02 M
- ✓ Temperatura: 60 °C
- ✓ Agitación
- ✓ pH= 2.00

3.4 Formación de películas delgadas de CdS

Para el crecimiento de las películas delgadas de CdS por ED en modo potencioestático, como se describió anteriormente, es necesario aplicar un potencial de reducción, para ello se utilizó la plataforma de la cronoamperometría del potencioestado, en este caso se introducen manualmente los valores de potencial y el tiempo de depósito. Las condiciones experimentales para el depósito electroquímico de CdS son las siguientes:

- Electrodo de trabajo: Sustrato de vidrio soda-lima ($\text{SnO}_2\text{:F}$), vidrio/FTO.
- Electrodo de referencia: Electrodo de Calomel Saturado (SCE).
- Electrodo Auxiliar: Malla de platino.
- Solución electrolítica de 50 ml:
 - 10 ml de CdCl_2 – 2 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 38 ml de agua desionizada
- Potencial aplicado: -0.2 a -0.8 V vs SCE
- Tiempo de depósito: desde 15 – 90 min
- pH: 1.50 a 5.00
- Temperatura: 60 °C
- Agitación

Una vez obtenidas las películas delgadas de CdS por ED se procedió a realizar la caracterización de las propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química. Además, se realizaron mediciones de los espesores de las películas delgadas de CdS obtenidas por ED utilizando el perfilómetro, y se determinó la transmisión utilizando el espectrofotómetro. Posteriormente con los valores de absorbancia o transmitancia y los valores de espesor se realizaron los cálculos correspondientes para conocer el valor de E_g de las películas. Sus propiedades morfológicas se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), su composición química mediante Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X

(EDS por sus siglas en Inglés), sus propiedades estructurales mediante la técnica de Difracción de Rayos X (XRD por sus siglas en inglés) y se utilizó también la técnica de cuatro puntas para la determinación de la resistividad de las películas de CdS.

3.5 Técnicas de Caracterización

3.5.1 Morfología (SEM)

La morfología de la superficie de las películas de CdS por ED fue analizada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) [36], usando un microscopio marca Amray 1810 T a 20 kV con un sistema analítico de dispersión de energía por rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) Oxford Instrument Energy 200, para análisis de composición química. También se utilizó un microscopio modelo Dual Beam (FIB/SEM) FEI-Helios Nanolab 600. Como se puede observar en la figura 3.5, un haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento metálico. La corriente de electrones se enfoca en un punto de la superficie de la muestra por medio de un sistema de lentes electromagnéticas condensadoras.

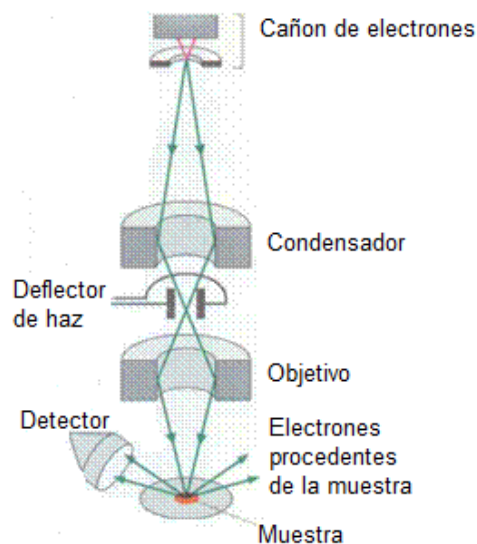


Figura 3.5. Esquema de funcionamiento de un Microscopio Electrónico de Barrido, figura tomada de [36].

El haz de electrones primarios sigue un recorrido a través de la columna de vacío del microscopio, esto, con el propósito, de evitar la dispersión de los electrones. El trayecto del haz de electrones es enseguida modificado por un conjunto de bobinas deflectoras (placas cargadas “deflectoras del haz o de corriente”) que lo hacen recorrer la muestra punto por punto y a lo largo de líneas paralelas (barrido), y a su vez atraviesa las lentes condensadoras que le permiten ser reenfocado o centrado hacia la muestra. Posteriormente, el diámetro del haz de electrones puede ser modificado al pasar por las lentes objetivas que controlan la cantidad de electrones dentro de éste.

Además, cuando los electrones colisionan con la muestra se producen varios fenómenos: emisión de rayos X, electrones Auger, electrones retrodispersados y secundarios; la detección de estos últimos es el más utilizado para formar imágenes ya que la señal es la más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución. Si los electrones primarios golpean la muestra y son emitidos electrones secundarios estos son atraídos por un colector. La imagen se genera entonces punto por punto, línea por línea en la pantalla al tiempo que el haz de electrones primarios va barriendo la muestra. La resolución depende del tamaño del punto (spot en inglés) de iluminación de electrones que barre la muestra 5-10 nm de diámetro.

3.5.2 Composición química (EDS)

La técnica de caracterización EDS [37] utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella. Bombardear al objeto con electrones primarios los cuales si tienen la energía apropiada generan la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo análisis. Cuando el haz de electrones interactúa con ésta, expulsa electrones de las capas internas dejando vacancias. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos.

Estas transiciones electrónicas en forma de fotones de rayos X corresponden a transiciones entre capas externas y la capa K. El detector de estado sólido produce por

cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector. Cada electrón expulsado consume una energía suministrada por el haz de rayos X; por lo tanto, un fotón de rayos X producirá una corriente, y así, la energía inicial de cada fotón de rayos X se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida. Con esta información, se podrá construir un histograma que cuenta el número de fotones de rayos X existentes en cada valor particular de energía. La energía e intensidad de los rayos X característicos del material, depende de la composición de la muestra.

3.5.3 Espesor (perfilometría)

Con el equipo de perfilometría (perfilómetro Veeco Dektak 150) pueden obtenerse mediciones de espesor y rugosidad de un material, mediante el movimiento electromecánico de una punta de prueba a través de la superficie del material. Las variaciones verticales detectadas por la punta de prueba se traducen a una señal eléctrica. Se realiza un barrido de 5 mm de longitud en tres ocasiones para a partir de ésta estadística sacar un promedio del espesor de las muestras.

3.5.4 Análisis estructural (DRX)

Cuando un haz de rayos X interactúa con un material, sus átomos dispersan los rayos X en todas las direcciones posibles. Sin embargo, en un sólido cristalino, los átomos se encuentran arreglados de forma periódica, y esto impone fuertes restricciones sobre el patrón de difracción resultante. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino [36,37]. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva (ley de Bragg [38]) como lo ilustra la figura 3.6, originando un patrón de difracción.

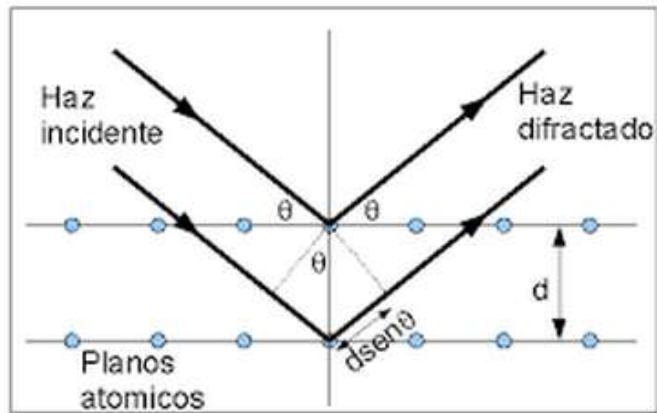


Figura 3.6. Dispersión elástica de los rayos X, ley de Bragg, figura tomada de [11].

Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados. El modo utilizado para el análisis de las películas delgadas de CdS fue de ángulo rasante. Los haces inciden con un ángulo pequeño, los rayos X recorren un camino largo sobre la película y los picos del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino. Se realiza un barrido asimétrico, con ángulo de incidencia fijo, típicamente entre 1-5°.

3.5.5 Transmitancia

La transmitancia [39] se determina con el espectrofotómetro Varian Cary 5000. Este está formado por una fuente luminosa que produce un haz que se enfoca a través de una lente hasta incidir sobre una red de difracción. El haz monocromático pasa por el divisor de haz; mientras una mitad del haz pasa a la referencia, la otra mitad incide sobre la muestra hasta llegar al fotodetector.

El valor de la transmitancia se determina con la siguiente expresión:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100 \% \quad , \quad (3.3)$$

donde, I es la cantidad de luz transmitida por la muestra e I_0 es la cantidad total de luz incidente. La figura 3.7 muestra el esquema de un espectrofotómetro.

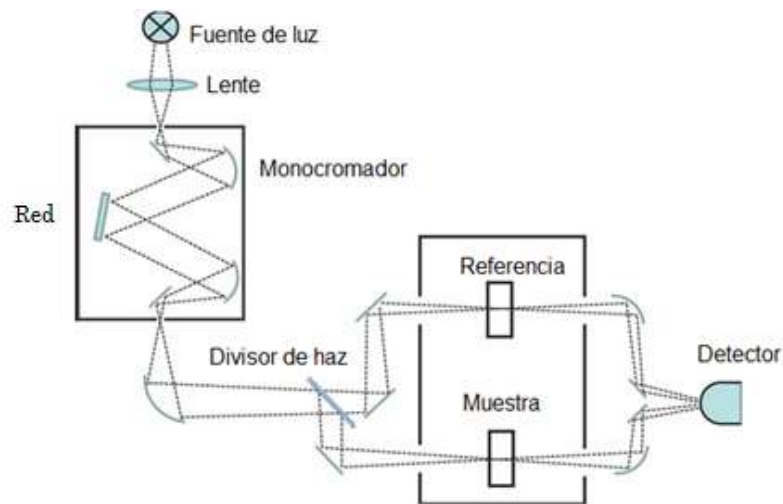


Figura 3.7. Esquema de un espectrofotómetro, figura tomada de [40].

3.5.6 Resistividad (4 puntos)

Una sonda de cuatro puntas [41, 42] es un aparato simple para determinar la resistividad de las muestras semiconductoras como se muestra en la figura 3.8. Haciendo pasar una corriente a través de las dos puntas exteriores y midiendo el voltaje a través de las puntas interiores permite precisar la resistividad del material analizado.

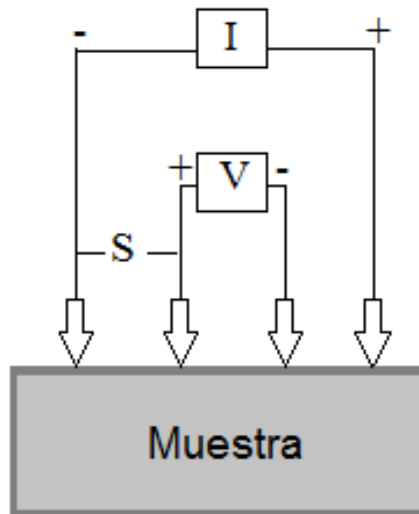


Figura 3.8. Diagrama de una sonda de 4 puntas. Las puntas externas aplican la corriente y las internas miden el voltaje.

Para el cálculo de la resistividad se utiliza la siguiente expresión:

$$\rho = 4.532t \frac{V}{I} \quad (3.4) \quad ,$$

donde I la corriente aplicada y V el voltaje medido.

Para esta técnica se utilizó el equipo JANDEL RM300, que da lectura de la resistividad en un rango de 10^{-3} a $10^6 \Omega\text{cm}$. El rango de corriente disponible es de 1nA a 100 mA, la separación entre las puntas es de 1mm y el espesor de la película no debe exceder los 650 μm . Además, se debe cumplir con la condición $d \gg s \gg t$, donde d es longitud de la muestra, S es la separación de las puntas y t el espesor, para tener un valor correcto de resistividad [42]. En caso contrario, debe usarse un coeficiente de corrección.

En la Tabla 3.1 se muestran las condiciones utilizadas de cada técnica de caracterización para el análisis de las muestras. Algunas muestras presentaron el efecto de acumulación de carga por lo que de 5 kV se redujo a 3 kV; adicionalmente para las muestras en las que se vario el pH y el potencial se obtuvieron micrografías con una amplificación de 50 000x para poder observar la superficie con mejor detalle. En el análisis EDS se utilizaron dos equipos, uno para las muestras en las que se vario el voltaje y el detector.

Tabla. 3.1. Condiciones utilizadas para el análisis de las muestras de CdS.

Técnica de Caracterización	Condiciones de trabajo
SEM	Distancia de trabajo: 4 mm Voltaje: 5 kV, 3 kV Amplificación: 5000x (10 μ m) 50000x (1 μ m)
Perfilometría	Tipo de escaneo: Estándar Longitud: 2000 μ m Duración: 60 s Fuerza: 5.00 mg Paso de medición: 65 μ m
EDS	Muestras obtenidas variando el tiempo: <ul style="list-style-type: none"> • Voltaje: 10kV • Detector tipo SUTW-Sapphire Muestras obtenidas variando pH y potencial: <ul style="list-style-type: none"> • Voltaje: 20kV • Detector Silicon
DRX	Ángulo de incidencia: 0.7° 2-theta: 20 °- 60° Paso: 0.02 °
Transmitancia	Longitud de onda: 1500 nm – 350 nm Velocidad de barrido: 300 nm/min Cambio de fuente: 350 nm Cambio de detector: 825 nm Cambio de red de difracción: 825 nm
Resistividad	Corriente: 10 nA Espesor: 60 nm Unidad de medida: Ω cm

Capítulo IV

Resultados y discusión

4.1 Voltametría lineal

Los datos de voltametría lineal (VL) aportan información sobre el mecanismo de reacción y la formación de CdS sobre los sustratos utilizados. En este caso, la VL se realizó para obtener una región óptima de co-depósito de las dos especies iónicas activas: Cd^{2+} y $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en solución, utilizadas para el electrodeposición de CdS. El depósito catódico de películas de CdS se logró mediante la electrorreducción de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en presencia de iones de Cd^{2+} .

La Figura 4.1 muestra los voltagramas obtenidos tanto para las especies individuales de Cd (0.2 M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y S (0.01 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), como para el co-depósito de CdS (0.2 M $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 0.02 M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), respectivamente, sobre sustratos de vidrio con un recubrimiento de FTO, con una solución de pH = 2.00, temperatura de 60 °C, con agitación y un intervalo de barrido de potencial de 0.0 a -1.0 V (vs. SCE). De la figura 4.1(a) se puede observar que la reducción de iones de Cd^{2+} ocurre en el intervalo de potencial -0.1 a -0.6 V (vs. SCE); mientras que la reducción de iones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se da en el intervalo de -0.2 a -0.8 V (vs. SCE) aproximadamente, de acuerdo a la figura 4.1 (b). Por otro lado, la figura 4.1(c) muestra la región de co-depósito de CdS en el rango de -0.1 a -0.7 V (vs. SCE).

La descomposición del ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ genera el ion de S^{2-} como es sugerido por [43, 44] por reducción del azufre elemental S, formado a partir de soluciones ácidas de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de acuerdo a la ecuación:



La reacción de media celda puede escribirse:



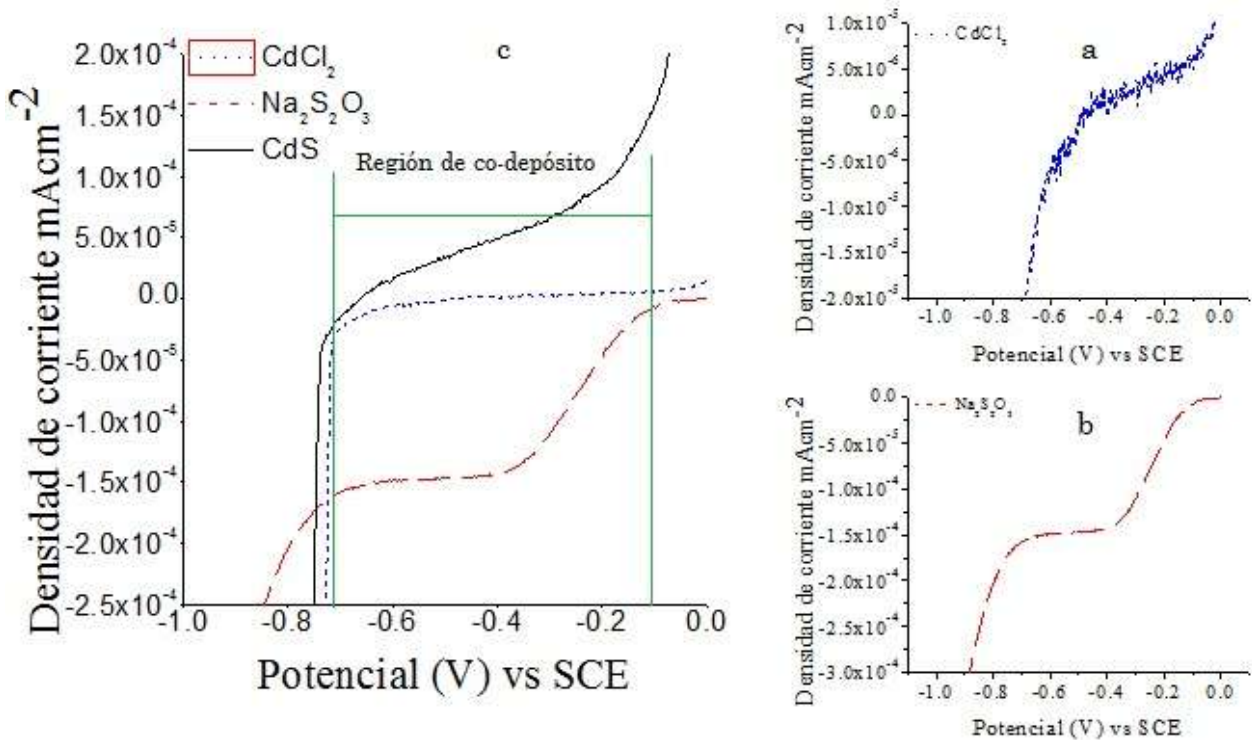
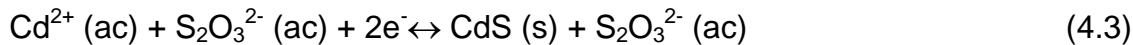


Figura 4.1. Gráficas de VL para soluciones de (a) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 M, (b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M y (c) $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.2 M - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M, realizadas a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

El potencial estándar de reducción de (4.2) es +0.08 V vs SHE, que es más positivo que el potencial de reducción del S a S^{2-} (-0.45 V vs. SHE), que podemos representarlo como S^{2-}/S . Así, los iones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reaccionan con los iones de Cd^{2+} , resultando en la formación de películas delgadas de CdS en el sustrato de vidrio/FTO, usado como cátodo a potenciales catódicos apropiados.

La reacción completa de co-deposito puede escribirse como sigue:



También de la figura 4.1 puede observarse que a potenciales más negativos que -0.8 V (vs. SCE) la densidad de corriente aumenta rápidamente debido a la evolución del H_2 , lo cual afecta la calidad de la película. La evolución del hidrógeno se debe a la

descomposición del agua a potenciales más negativos que -0.8 V (vs. SCE), en el cátodo.



En base a los resultados obtenidos por la VL se decidió proponer un intervalo de potenciales para el depósito de películas delgadas de CdS entre -0.2 y -0.8 V. Sin embargo, como el espesor de las películas de CdS es uno de los parámetros más importantes para aplicaciones en celdas solares, además de la composición química, se decidió realizar un estudio previo variando el tiempo de depósito; posteriormente, se realiza la cronoamperometría. Los experimentos iniciales siguieron las condiciones de [31], potencial de -600mV y un tiempo de 60 min. En la figura 4.2 se muestra una imagen del sistema experimental utilizado para realizar tanto los análisis de VL como el proceso de electrodeposición, en esta figura se pueden observar detalles de la configuración geométrica de los electrodos en la celda electroquímica y una fotografía mostrando algunas películas de CdS obtenidas por electrodeposición (figura 4.3).

4.2 Variación del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS

Uno de los parámetros importantes a considerar es el tiempo de depósito de las películas, ya que es necesario conocer la velocidad de crecimiento para determinar qué tiempos permitirán obtener películas delgadas de CdS con espesores iguales o menores a 50 nm. Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas de CdS tienen que cumplir con ciertos requisitos para ser usadas en aplicaciones de celdas solares y uno de ellos es que se requieren espesores pequeños de entre 30 y 50 nm.



Figura 4.2 Arreglo de la configuración geométrica de los electrodos para el proceso de electrodeposición.

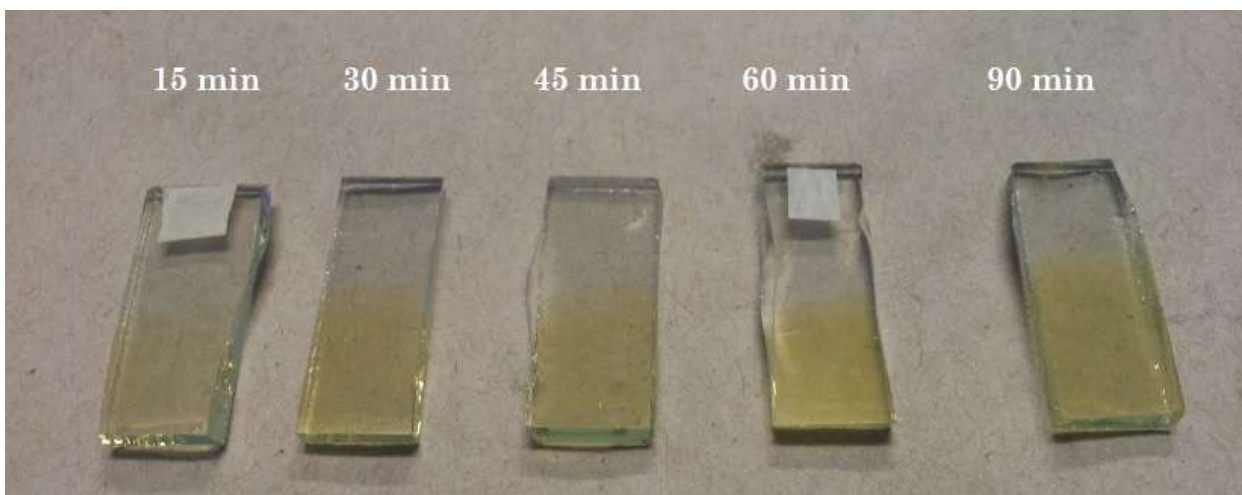


Figura 4.3. Fotografía de las películas de CdS obtenidas por ED variando el tiempo de depósito.

Para este objetivo se realizaron depósitos de películas delgadas de CdS por ED y para ello se utilizaron las siguientes condiciones:

- Concentración molar de la solución electrolítica: CdCl_2 0.2 M -- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M,
- pH de la solución = 2.00

- temperatura = 60 °C,
- un potencial de - 0.6 V (vs. SCE),
- y tiempos de depósito de 15, 30, 45, 60 y 90 min.

La figura 4.3 muestra una fotografía de las muestras de CdS, en ésta se puede observar cualitativamente la evolución del depósito de CdS en el tiempo, en donde al aumentarlo se incrementa la intensidad del color amarillo (color característico del CdS). Lo anterior puede explicarse si se toma en cuenta que a mayor tiempo de depósito mayor será el espesor de las películas delgadas depositadas de CdS sobre el sustrato de vidrio/FTO, esto queda demostrado en la figura 4.4.

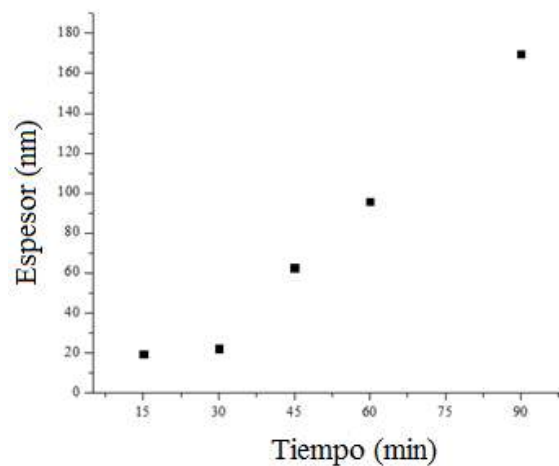


Figura 4.4. Espesor de películas delgadas de CdS en función del tiempo de depósito.

Esta figura muestra un comportamiento casi lineal del espesor de la película delgada de CdS con respecto al tiempo de depósito; sin embargo, se espera que ocurra una saturación del espesor conforme se aumenta el tiempo de depósito. Lo anterior puede entenderse si se considera que no es posible crecer una película indefinidamente, ya que conforme transcurre el tiempo se espera la disminución de especies iónicas en el baño debido al proceso de reducción de las mismas en el cátodo. Además conforme se va aumentando el espesor de la película, este recubrimiento de CdS irá cambiando sus propiedades eléctricas y a espesores muy grandes serán muy diferentes a aquellas que

tenía el sustrato de vidrio/FTO cuando se comenzó con el depósito a las obtenidas del mismo semiconductor que está siendo depositado

Los resultados de la variación del espesor con el tiempo de depósito están resumidos en la Tabla 4.1, de acuerdo a los resultados mostrados en la tabla, puede deducirse que para obtener espesores en el intervalo de 30 a 50 nm, deben utilizarse tiempos de depósito entre 30 y 45 min.

pH mV Tiempo	2 -600mV	Espesor (nm)
15	X	19
30	X	22
45	X	62
60	X	95
90	X	169

Tabla 4.1. Dependencia de espesores en función del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS.

4.2.1 Composición química y morfología en función del tiempo de depósito de películas delgadas de CdS

Para determinar tanto la composición de las películas de CdS como la morfología de las mismas en función del tiempo de depósito se realizaron los análisis de SEM y EDS. Es importante aclarar que debido a los espesores obtenidos, en el orden de nm, es difícil obtener un valor específico por que la señal dominante de la composición química será la correspondiente al sustrato de vidrio (principalmente al Si y O) y a la del FTO (Sn y O), como se muestra en la figura 4.5. De acuerdo a esta figura, se observan con una mayor intensidad los picos correspondientes al Cd que al S, además también como se mencionó anteriormente se observa la presencia de Si, o y Sn correspondientes al

sustrato de vidrio/FTO. La tabla de la figura 4.5 muestra claramente una razón $S/Cd < 1$, es decir que se tiene una mayor cantidad de Cd que S para todos los diferentes tiempos de depósito considerados. De la misma manera, en la figura 4.6 se muestran los resultados del análisis de SEM para este mismo grupo de muestras de CdS y se comparan con una micrografía de una muestra de CdS depositada por CBD bajo condiciones optimizadas, sobre el mismo tipo de sustrato de vidrio/FTO.

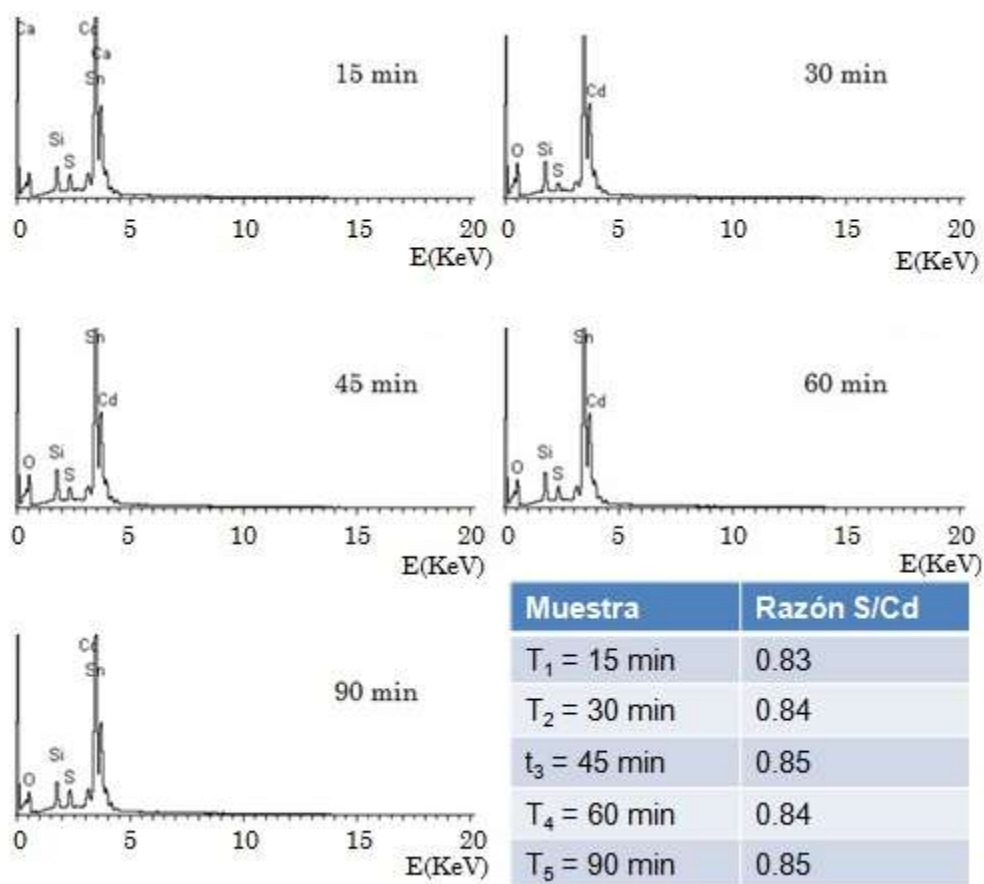


Figura 4.5. Espectros de EDS de películas delgadas de CdS depositadas variando el tiempo de depósito.

Películas delgadas
de CdS por CBD

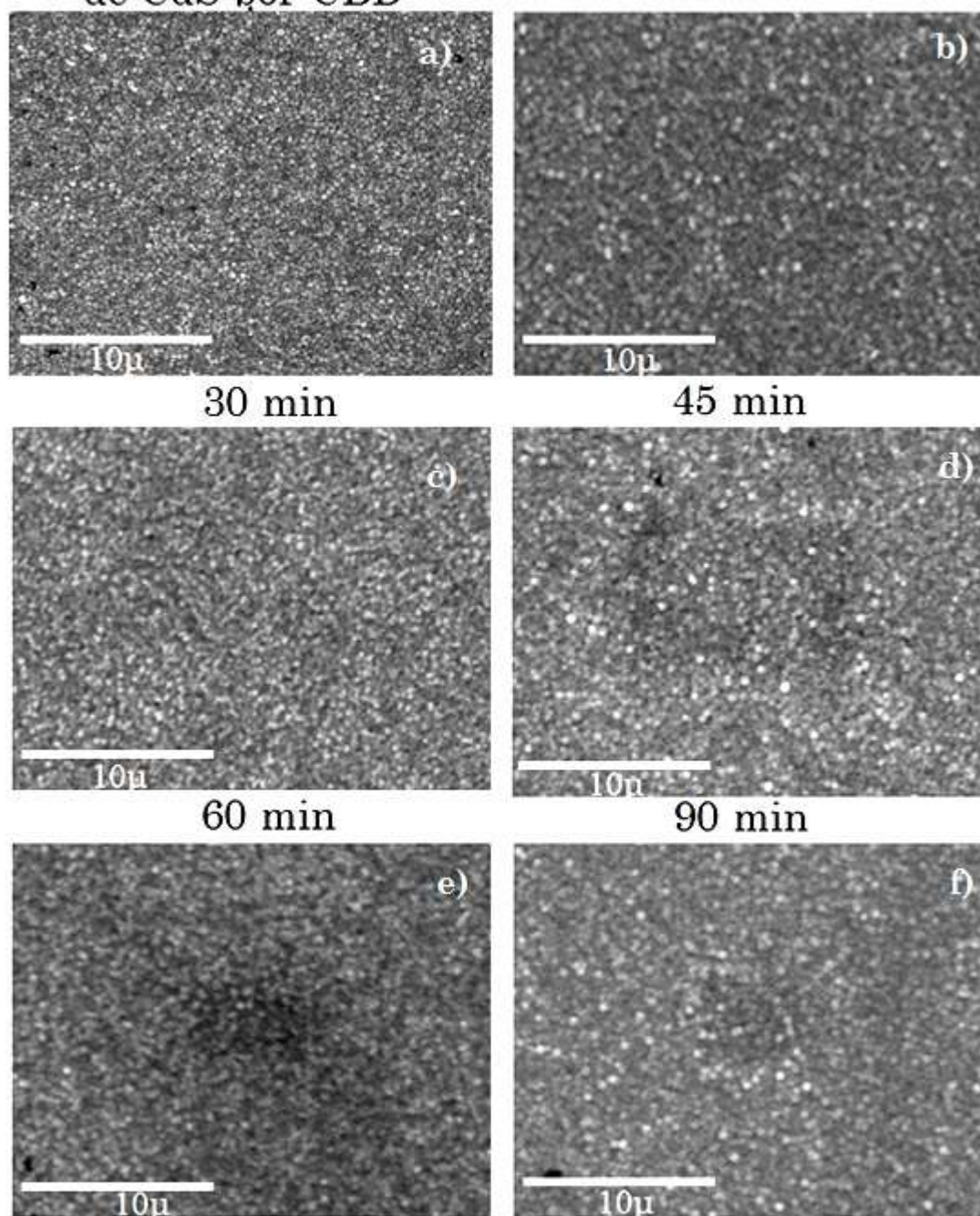


Figura 4.6. Micrografías SEM de películas delgadas de CdS obtenidas por a) CBD y b) – f) por electrodeposición a diferentes tiempos de depósito.

De acuerdo a estas imágenes de SEM, se observa una superficie uniforme, compacta, homogénea y con tamaños de partícula $< 0.25\mu\text{m}$ para la muestra crecida por CBD y un poco más grandes para las de ED $\leq 0.5\ \mu\text{m}$. Sin embargo, en la muestra de CdS obtenida por CBD puede observarse la formación de pequeños agregados en la superficie, que de acuerdo a [45] y al método de crecimiento corresponderían a $\text{Cd}(\text{OH})_2$, también puede observarse claramente la presencia de cabezas de alfiler (conocidos como pinholes en inglés) en la película.

En el caso de las películas de CdS obtenidas por electrodeposición, el tamaño de partícula mayor puede explicarse si se considera que la película delgada de CdS por ED, crece imitando las características morfológicas del sustrato de vidrio/TCO.

4.3 Matriz de experimentos de películas delgadas de CdS por electrodeposición

Utilizando la información extraída de la figura 4.1 del co-depósito de CdS comprendido en el intervalo de -0.2 a $-0.8\ \text{V}$ (vs. SCE), de la Tabla 4.1 donde se establece que se necesita tiempos de depósito de 45 min para obtener espesores cercanos a 50 nm, y la matriz de experimentos propuesta en el Capítulo 3, se decidió realizar depósitos de CdS variando el pH de la solución desde 1.50 a 5.00 como se observa en la figura 4.7.

Las muestras depositadas a valores de pH de 1.50 a 5.00 y potenciales de -0.2 a $-0.8\ \text{V}$ (vs. SCE) a simple vista exhibieron una diferencia notable entre ellas; por lo que se procedió a descartar algunas. Entre ellos se descartaron todas las películas depositadas a valores de pH 5.00 y a todos los valores de potencial, debido a que no presentaban ningún rasgo del depósito de CdS; es decir, no había un color amarillo característico de este material.

Por otro lado, a potenciales de -0.2 y $-0.4\ \text{V}$ en todos los valores de pH, no hubo depósito de una película delgada de CdS; mientras que a un potencial de $-0.8\ \text{V}$, las muestras resultaron tener un color oscuro entre gris y negro, muy alejado del color amarillo característico del CdS. Por tal razón se descartaron todas las muestras

depositadas a potenciales de - 0.2, - 0.4 y 0.8 V preparadas de soluciones con valores de pH 1.50 a 5.00.

pH mV	1.50	2.00	3.00	5.00
-200	X	X	X	X
-400	X	X	X	X
-500	X	X	X	X
-600	X	X	X	X
-700	X	X	X	X
-800	X	X	X	X

Figura 4.7. Matriz de experimentos. Los parámetros de depósito que se variaron fueron el pH y el potencial aplicado.

De esta manera, de la matriz de 24 muestras sólo se conservaron 9 de ellas para ser completamente caracterizadas. Estas 9 muestras seleccionadas (encerradas por un círculo rojo en la figura 4.7), de acuerdo a la matriz de experimentos propuesta quedaron alrededor de la muestra base [31].

4.3.1 Resultados de transmitancia y cálculo del ancho de banda prohibida para películas delgadas de CdS

Las 9 películas delgadas de CdS seleccionadas de la matriz de experimentos, se analizaron experimentalmente con el espectrofotómetro Varian Cary 5000 en el rango de 350 nm a 1500 nm, obteniéndose así su respuesta de transmitancia. En la figura 4.8 se observan los resultados del análisis de transmitancia de las muestras de CdS

depositadas a pH 1.50, 2.00 y 3.00 y a potenciales de - 0.5, - 0.6 y -0.7 V (vs. SCE), respectivamente, durante 45 min. De acuerdo a los resultados mostrados en esta figura, a valores de pH altos, es decir menos ácidos, las películas de CdS muestran una transmisión óptica alta, en algunos casos de hasta el 95 %, es decir que las películas dejan pasar casi toda la luz en todo el intervalo de longitudes de onda, ver por ejemplo las curvas correspondientes a las películas depositadas a -0.5 V (vs. SCE) y pH 3.00 y 2.00. A estos mismos valores de pH pero a potenciales aplicados de -0.6 y -0.7 V (vs. SCE) puede verse una transmisión óptica del 90 % y con el borde de absorción alrededor de 430 nm.

Por otro lado, para muestras de CdS depositadas a valores de pH bajos, es decir más ácidos, y a potenciales de -0.5 y -0.6 V (vs. SCE) puede observarse una transmisión óptica cercana al 80%. Mientras que para la muestra de CdS depositada a partir de una solución a pH = 1.50 y un potencial de - 0.7 V (vs. SCE) su respuesta de transmisión óptica es menor al 60%. En este punto, vale la pena recordar que para aplicaciones en celdas solares, las muestras de CdS deben mostrar una respuesta de transmitancia óptica > 70%, como se había mencionado anteriormente y el borde de absorción alrededor de 500 nm típico del CdS. A partir de estos resultados se descartaron 3 muestras más de CdS, por no cumplir con este criterio.

Así, con los resultados de transmitancia y el espesor de las películas se hizo el cálculo de los valores del ancho de banda de energía prohibida (E_g) para cada una de las muestras. Se sabe [46,47] que la relación entre el coeficiente de absorción α y la energía de la luz incidente está dada por $\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^{1/2}$ para un semiconductor de banda directa, donde B es una constante, E_g el valor de la banda de energía prohibida del material, h la constante de Planck y ν la frecuencia de los fotones incidentes. El coeficiente de absorción fue calculado con los valores de absorbancia y el espesor de la película delgada. La curva de absorbancia (A) fue obtenida mediante la relación $A = -\text{Log}(T)$, donde T son los valores obtenidos de transmitancia. Para obtener el valor de E_g de las muestras se graficó $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, como se muestra en la figura 4.9, extrapolando la porción lineal del borde de absorción al eje de energía.

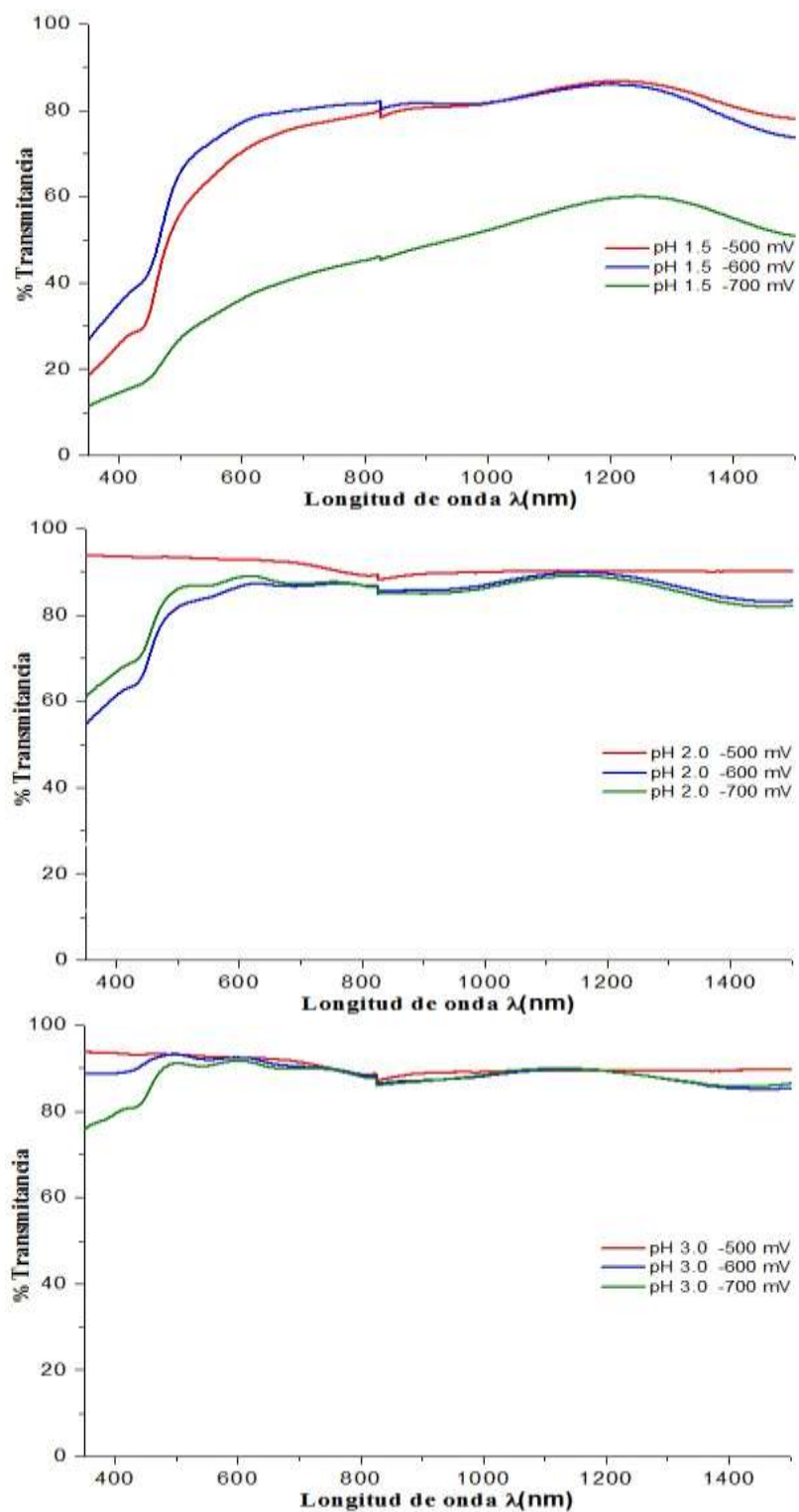


Figura 4.8. Transmitancia de las películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de pH y potenciales.

Con los resultados del valor de energía de banda prohibida que se muestran en la tabla 4.2, se seleccionaron aquellas muestras que cuyo valor E_g fuera cercano al valor reportado para muestras de CdS en película delgada (2.48 eV), aquellas cuyo valor de E_g difiere mucho se han descartado y no se continuará el análisis de sus propiedades físicas y químicas.

4.3.2 Composición química de películas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado

En la Figura 4.10 se muestran los resultados de composición química para las películas delgadas de CdS preparadas por electrodeposición en función del pH de la solución electrolítica y el potencial aplicado. De acuerdo a la tabla mostrada en la Figura se observa que para todas las muestras de CdS electrodepositadas se tiene un exceso de cadmio y que los porcentajes atómicos están cerca del 55% cadmio y el 45% azufre; por lo tanto, las razones S/Cd resultaron ser menor a 1. Se sabe que para el caso de películas delgadas de CdS entre más estequiométricas más resistivas, o menos conductivas. Por lo tanto, si lo que se quiere es tener una película delgada de CdS menos resistiva, ésta deberá tener una composición química rica en Cd, como las aquí obtenidas. Debido a lo anterior todas estas muestras serían adecuadas para su aplicación en celdas solares.

Como nota, la diferencia que existe entre el valor de S/Cd en la figura 4.5 y la figura 4.10, con valores de 0.84 y 0.74; respectivamente, es debido a que el EDS se realizó en diferentes equipos. Además, aunque es evidente que los valores de la razón son diferentes, en los porcentajes atómicos de cada muestra; 45.77% de S y 54.23% de Cd para la muestra en la figura 4.5, mientras que en la muestra de la figura 4.10 es de 42.76% de S y 57.24% de Cd, se observa un valor bastante similar, habiendo un exceso de cadmio en las dos películas delgadas de Cd.

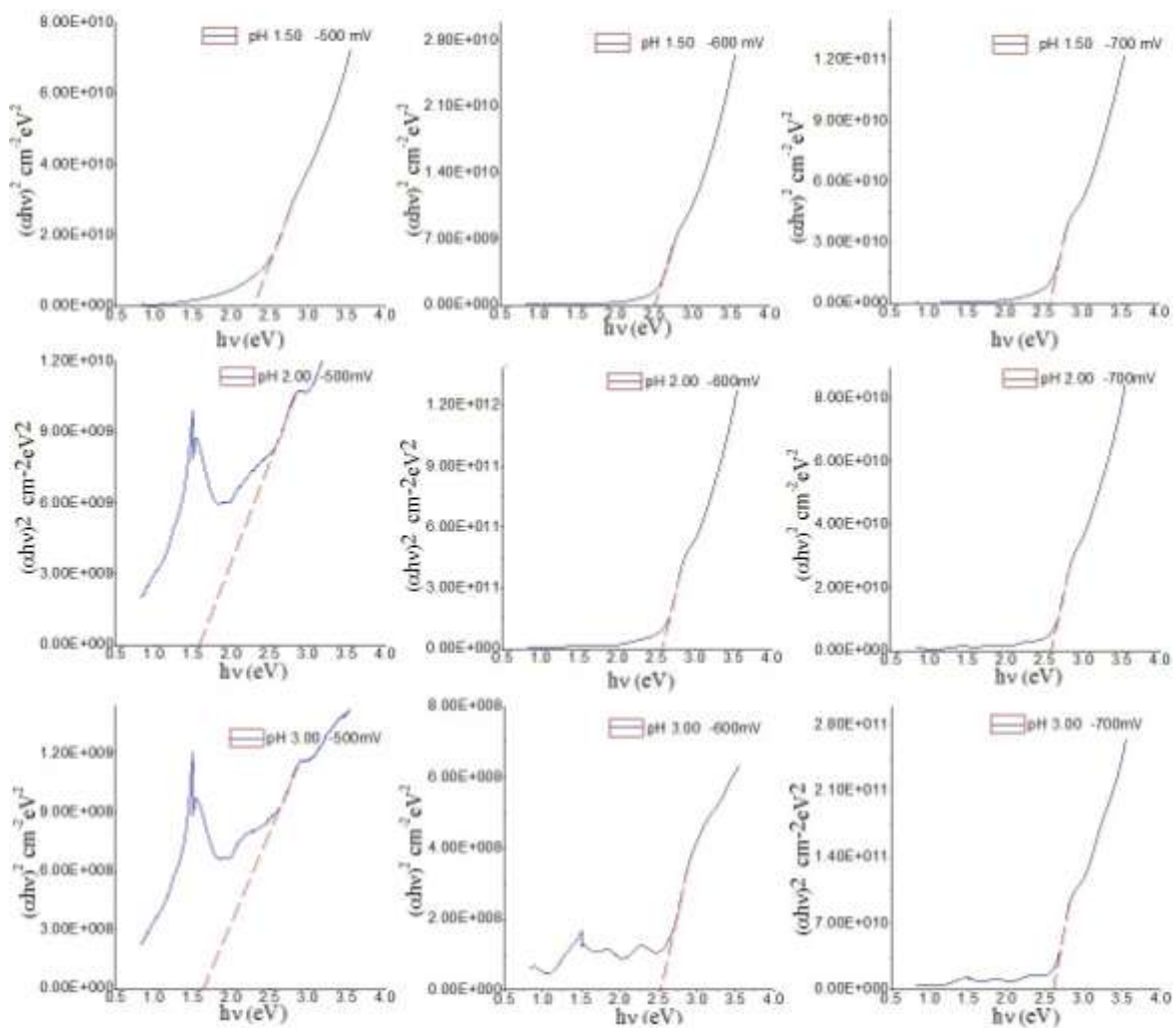


Figura 4.9. Gráfica de $(\alpha hv)^2$ vs $h\nu$ para películas delgadas de CdS obtenidas por electrodeposición a diferente valor de pH y potencial.

Tabla 4.2. Resultados del cálculo de E_g .

pH mV	1.5	2	3
-500	2.52 eV	1.58 eV	1.63 eV
-600	2.46 eV	2.53 eV	2.49 eV
-700	2.28 eV	2.50 eV	2.55 eV

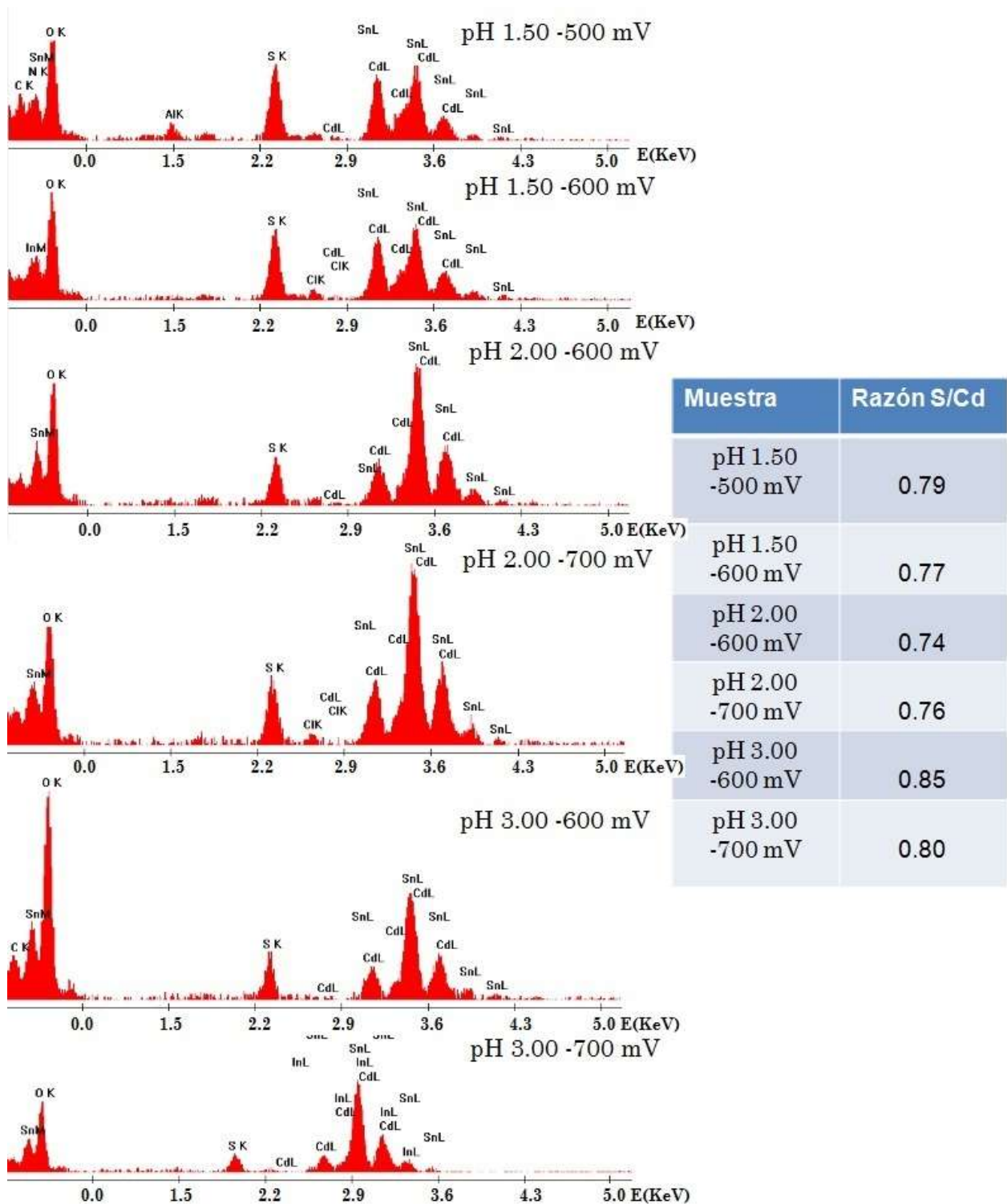


Figura 4.10. Espectros de EDS de películas delgadas de CdS depositadas a diferentes valores de pH de la solución y diferentes valores de potencial.

4.3.3 Morfología de películas delgadas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado

Las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica similar preparada a diferente valor de pH (1.50, 2.00, 3.00, respectivamente) y a diferente potencial aplicado. El pH de la solución electrolítica se varió mediante la adición de unas cuantas gotas de HCl diluido al 10%. En las mismas imágenes se muestra una micrografía de la misma muestra, pero con una amplificación mayor para mostrar más detalles.

En las figuras se puede observar que las muestras tienen una superficie uniforme, compacta y homogénea con un tamaño de partícula pequeño en un rango de 0.3 a 0.5 μm . Sin embargo, si se observan más de cerca sus características morfológicas de las muestras de CdS depositadas a pH 1.50, puede verse claramente que éstas poseen un tamaño de partícula mayor comparado con las otras muestras de CdS depositadas a valores de pH de 2.00 y 2.50, sin embargo el recubrimiento del sustrato no es homogéneo. Es decir, mientras más ácida es la solución electrolítica, o menor valor de pH, el tamaño de las partículas de la película de CdS aumenta, pero el crecimiento no es homogéneo, no se logra un recubrimiento total del sustrato de FTO y puede verse claramente este efecto en la imagen de SEM con mayor amplificación. Las amplificaciones de 5000x (barra de 10 μm) se aplicó un potencial de 5kV; mientras que, para las de 50000x (barra de 1 μm), se aplicó un potencial de 3kV.

Por otro lado, para las películas de CdS depositadas a valores de pH de 2.00 y 3.00, se observa claramente que el depósito es más homogéneo, tanto el tamaño de partícula como la calidad del recubrimiento del sustrato. En ambos casos, las películas de CdS muestran un tamaño de partícula más pequeño $\sim 0.25 \mu\text{m}$.

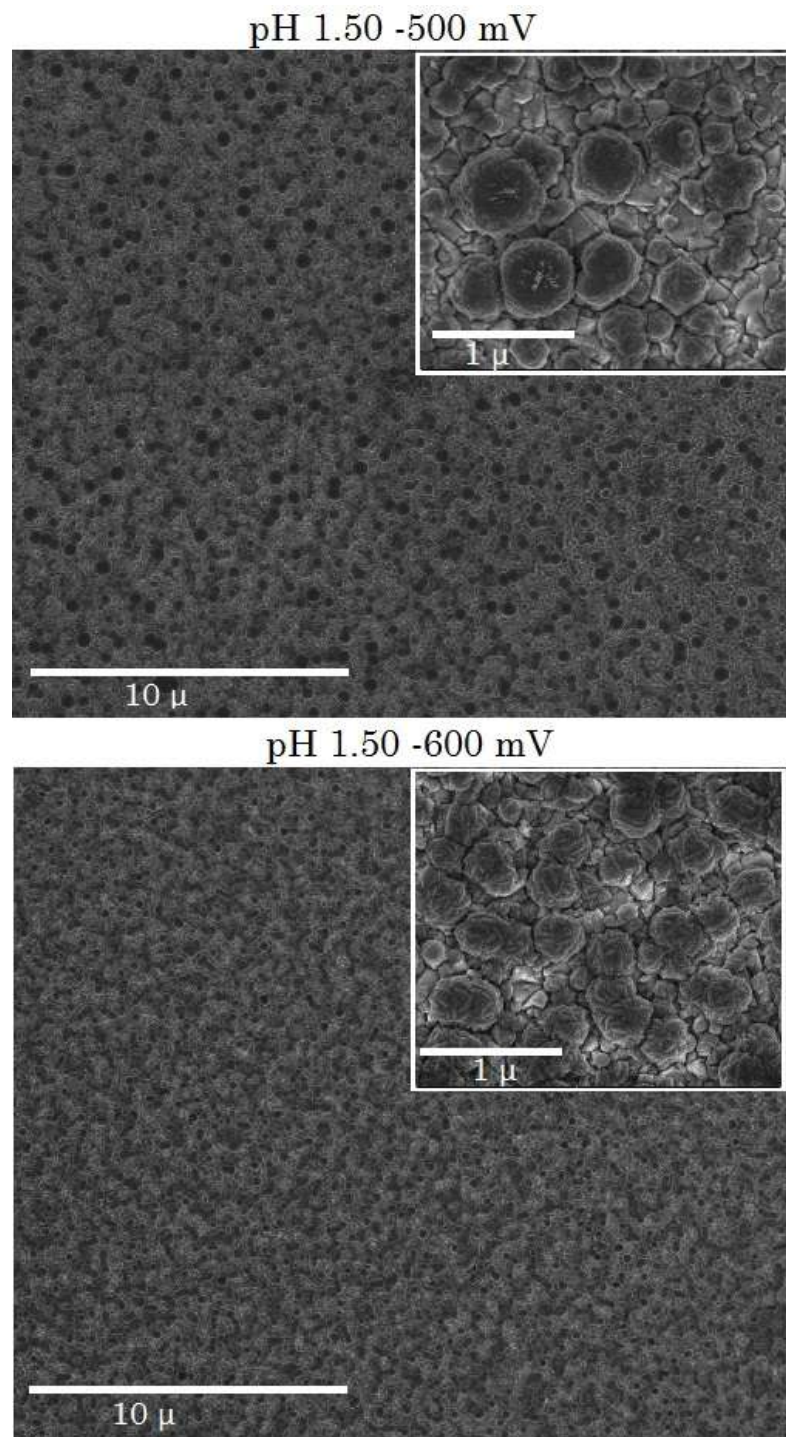


Figura 4.11. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 1.50 a un potencial aplicado de -500 mV y -600 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μm) y 50000x (barra de 1 μm).

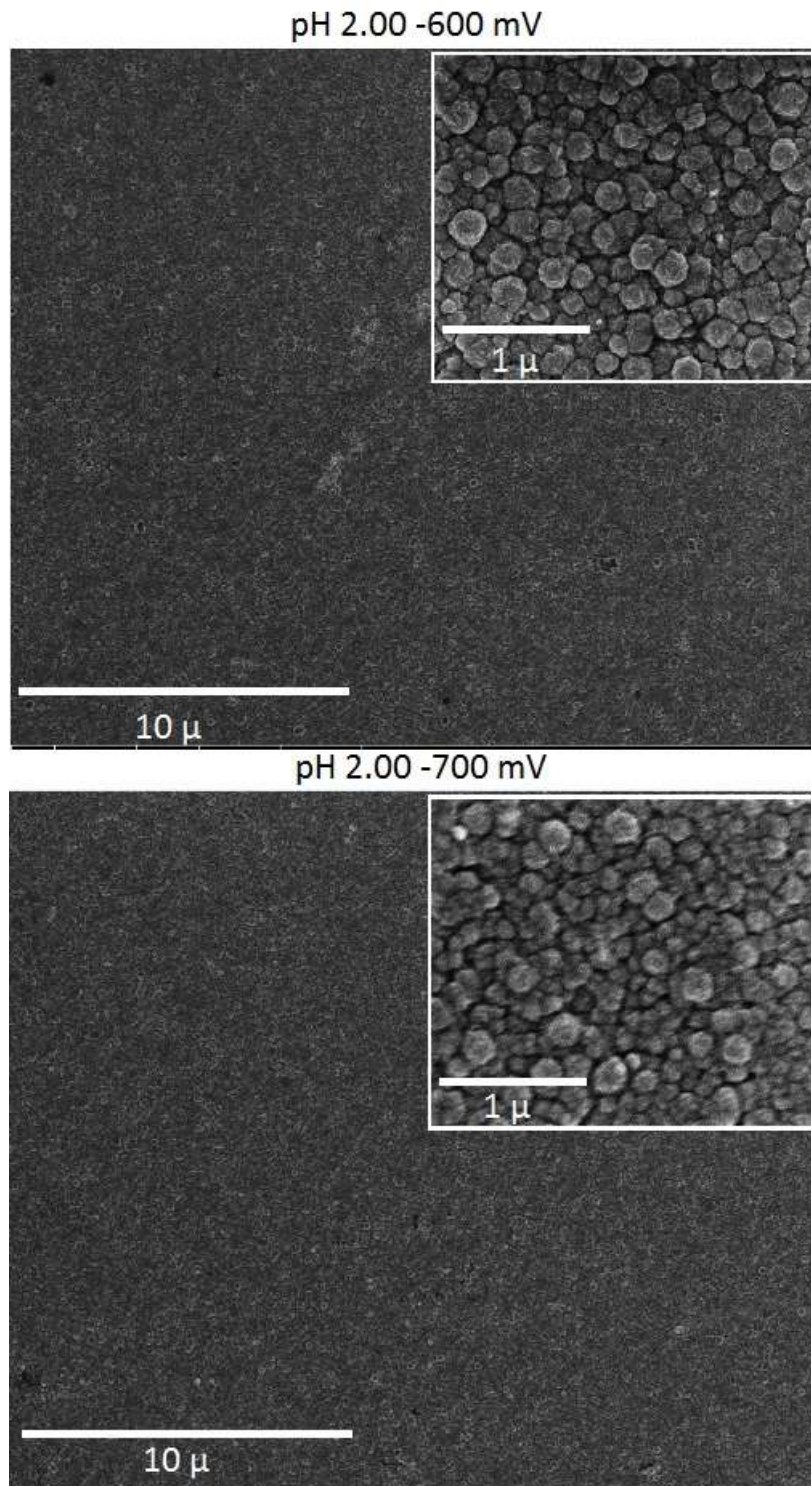


Figura 4.12. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposito a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 2.00 a un potencial aplicado de -600 mV y -700 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μm) y 50000x (barra de 1 μm).

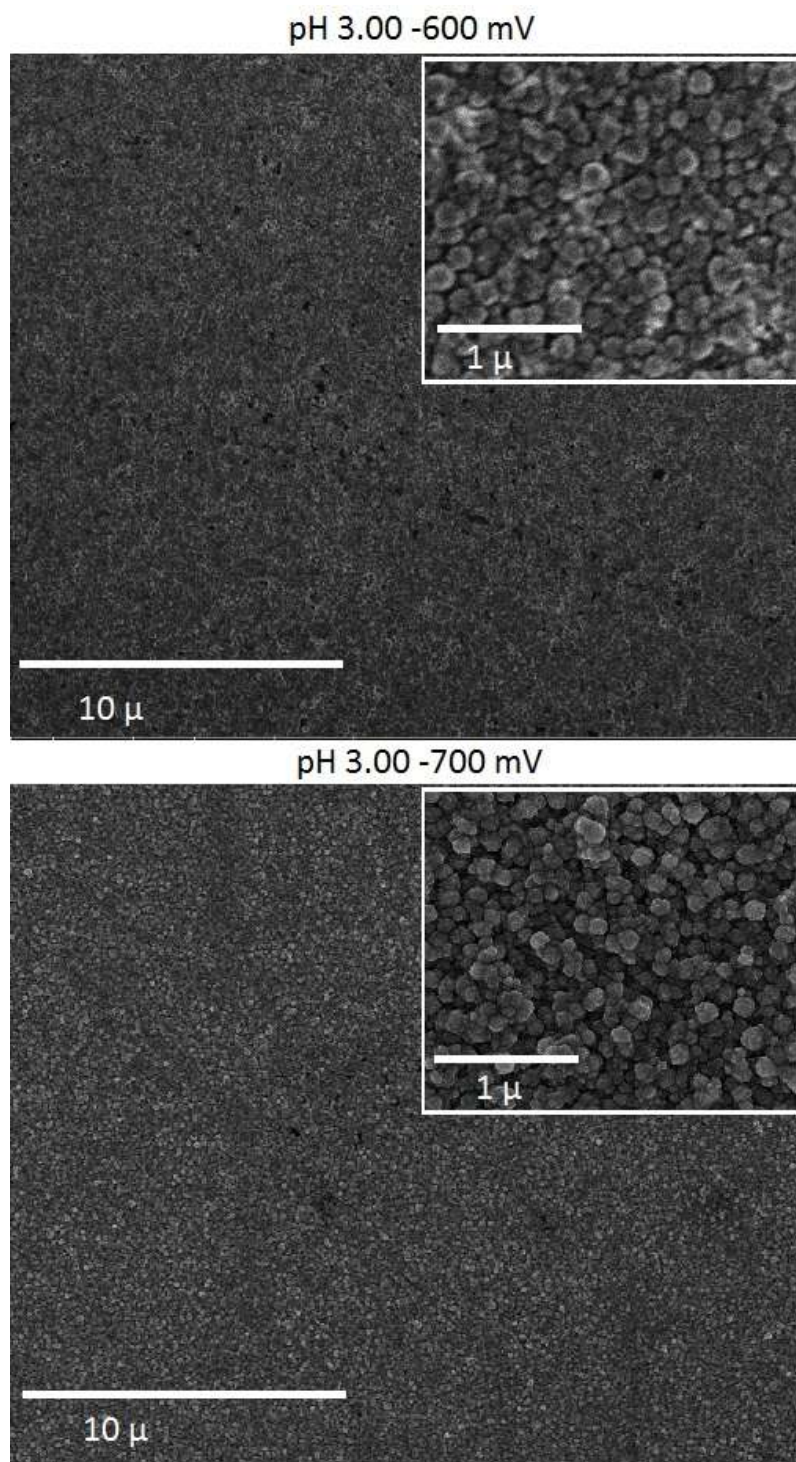


Figura 4.13. Micrografías de SEM de las películas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 3.00 a un potencial aplicado de -600 mV y -700 mV vs. SCE, a dos ampliaciones: 5000x (barra de 10 μ m) y 50000x (barra de 1 μ m).

4.3.4 Propiedades estructurales de películas delgadas de CdS en función del pH de la solución electrolítica y el potencial aplicado

Los resultados del análisis por DRX a ángulo rasante de las 6 muestras seleccionadas de CdS preparadas a valores de pH de 1.50, 2.00 y 3.00, se presentan en las figuras 4.14, 4.15 y 4.16, respectivamente. El barrido se realizó en un intervalo de 20 a 60 grados a diferentes ángulos de incidencia de 0.3, 0.5 y 0.7, pero para mayor claridad solo se presentan los resultados obtenidos a 0.5 grados para todas las muestras. En los difractogramas, el patrón estándar de difracción de la fase hexagonal del CdS está representado en color morado, mientras que el de la fase cúbica en verde y en rojo el del SnO₂.

Los espectros de difracción de rayos X de las películas delgadas de CdS preparadas por electrodeposición a partir de una solución electrolítica con pH 1.50, aplicando potenciales de reducción de - 500 mV y - 600 mV vs. SCE, muestran picos en la posición 2-Theta igual a 24.95°, 26.73°, 28.28°, 43.99°, 47.94° y 51.69° las cuales corresponden a las direcciones (100), (002), (101), (110), (103) y (112) de la fase hexagonal del CdS (PDF 41-1049), indicando claramente un crecimiento con la fase hexagonal debido a que todas las posiciones de los picos coinciden perfectamente con esta fase. Sin embargo, es importante señalar que la posibilidad de que se forme la fase cúbica del CdS (PDF 10-454) es también muy alta ya que los picos en la dirección (111), (220) y (311) de la fase cúbica comparten posiciones muy similares a las direcciones (002), (110) y (112) de la fase hexagonal, respectivamente. Debido a lo anterior, no puede descartarse la presencia de una u otra, más bien se dice que el CdS puede crecer en ambas fases al mismo tiempo, cuando el depósito de CdS es realizado bajo estas condiciones.

En el caso de las películas delgadas de CdS depositadas a un pH de 2.00 puede verse que el crecimiento se ha llevado a cabo con una morfología de partículas de tamaño pequeño (ver Fig. 4.12) comparadas a la de la figura 4.11, como se mencionó en la sección anterior. Además, el crecimiento de las películas de CdS puede considerarse en ambas fases, ya que no se observan picos bien definidos en el espectro de

difracción de rayos X del CdS ni de la fase hexagonal ni de la fase cúbica y más bien podría decirse que los picos son muy anchos y pequeños, superpuestos a aquellos del SnO₂.

Para muestras de CdS depositadas a un pH de 3.00, puede observarse un comportamiento similar al mostrado por las películas de CdS depositadas a un pH de 1.50, se ve claramente la presencia de la fase hexagonal en mayor medida, pero tampoco se puede descartar la co-existencia de ambas fases, la cúbica y la hexagonal.

Por otro lado, para conocer si hay una dirección de crecimiento preferencial en las muestras de CdS obtenidas por electrodeposición, se realizó el cálculo de los coeficientes de orientación para cada muestra. El coeficiente de orientación CO_(hkl) [48,49] se calculó como el cociente entre la intensidad I_(hkl) que representa la intensidad del pico *hkl* del material e I_{R(hkl)}, que es la intensidad del pico *hkl* de la muestra y *n* es el número de picos del patrón de difracción de rayos X, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$CO_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{R(hkl)}}{1/n \sum_i^n (I_{(hkl)}/I_{R(hkl)})}$$

De acuerdo con este método, un valor de coeficiente de orientación mayor que uno para un determinado plano cristalográfico indica que existe una orientación preferencial según ese plano cristalográfico en la muestra analizada [48].

Debido a la existencia de ambas fases (hexagonal-cúbica) del CdS en las muestras, se tomaron los picos coincidentes entre éstas (002-111, 110-220, 112-311) y se calculó el CO para determinar el plano y fase preferencial si la hay.

Para la muestra de CdS en película delgada depositada de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 1.50, a un potencial de -500 mV vs. SCE, se nota la preferencia por el plano (220) de la fase cúbica mientras que para la muestra depositada a un potencial de -600 mV vs. SCE no muestra ninguna dirección de crecimiento preferencial; es decir, el crecimiento de la película de CdS es aleatorio como se muestra en la Tabla 4.3.

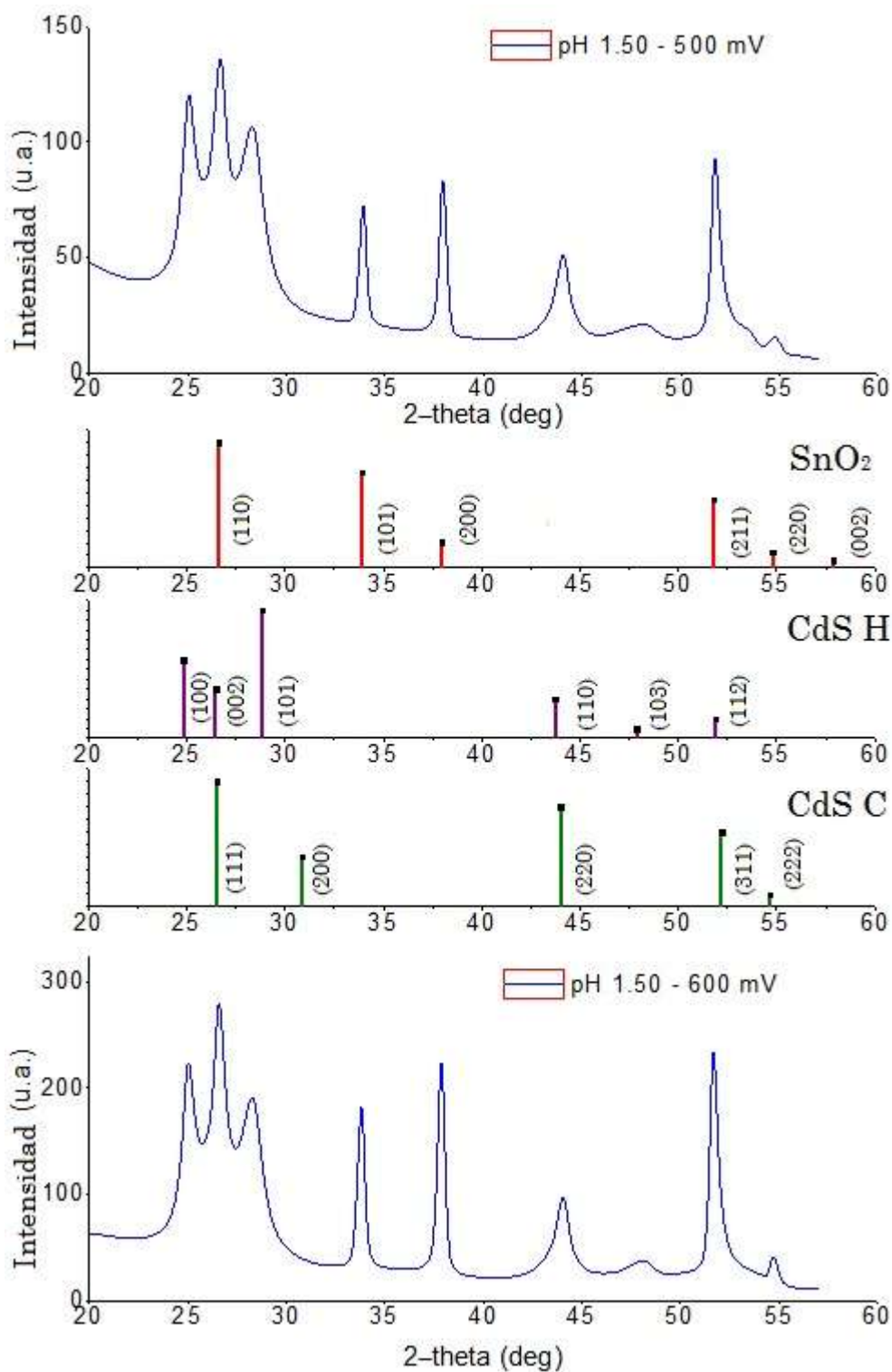


Figura 4.14. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 1.50, a potenciales de depósito de -500 mV y -600 mV vs. SCE.

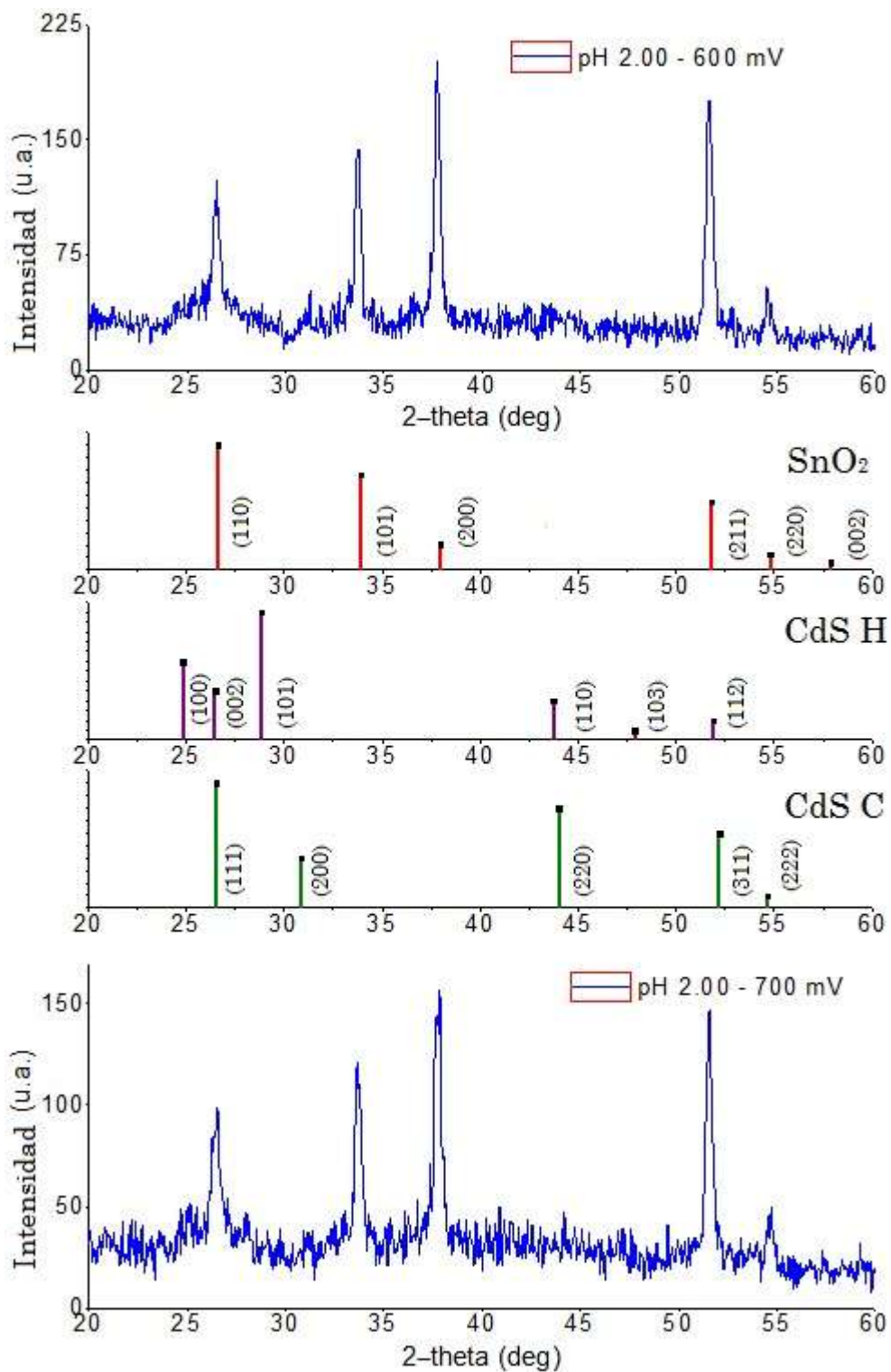


Figura 4.15. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 2.00, a potenciales de depósito de -600 mV y -700 mV vs. SCE.

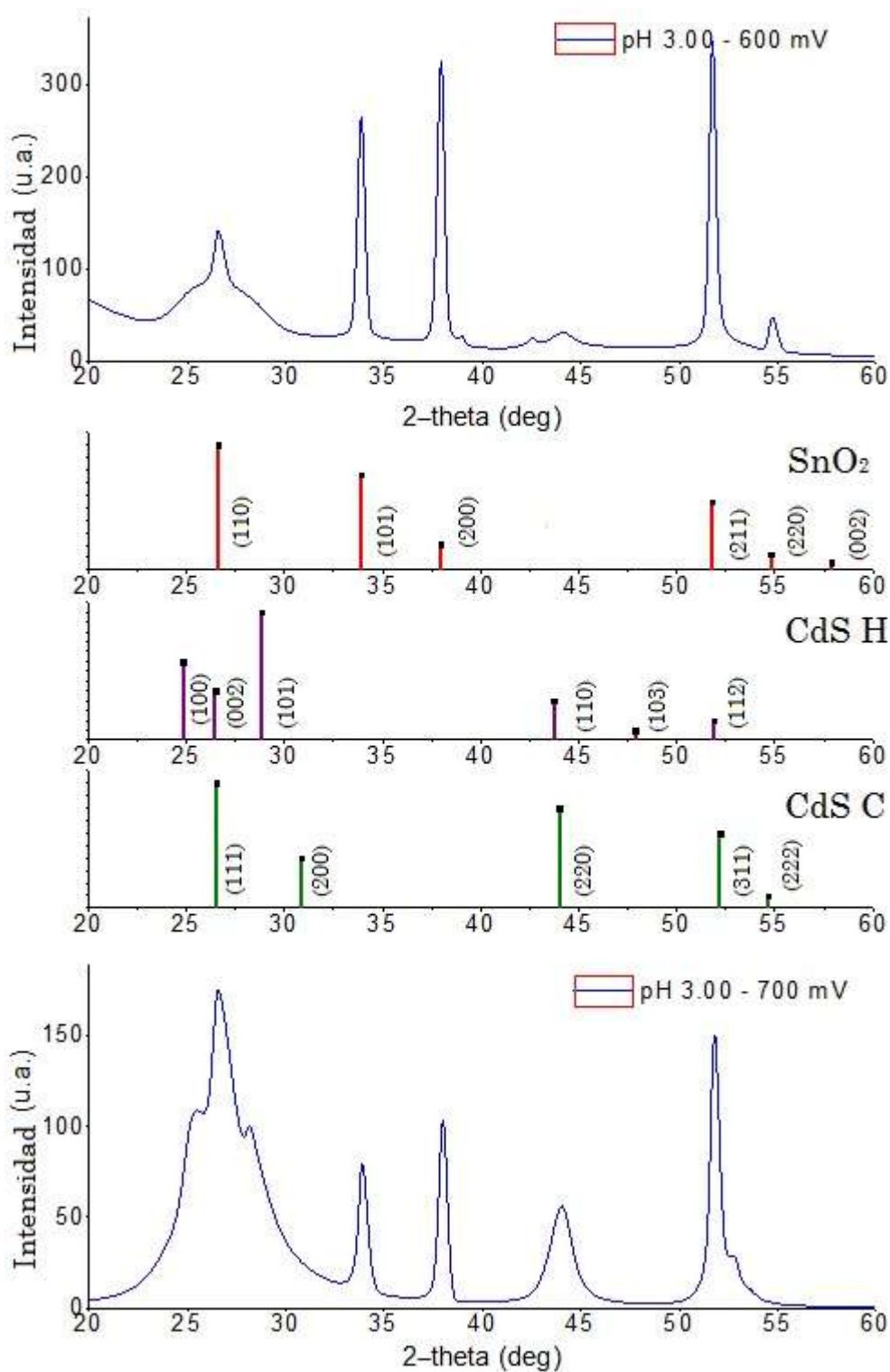


Figura 4.16. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH 3.00, a potenciales de depósito de -600 mV y -700 mV vs. SCE

Tabla 4.3 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 1.50 a diferente potencial de depósito.

Fase (hkl)	Intensidad	pH 1.50 -500mV Intensidad	pH 1.50 -600mV Intensidad
CdS H (002)	91	136	280
CO		0.67	0.32
CdS C (111)	100	136	280
CO		0.73	0.35
CdS H (110)	48	51	97
CO		0.94	0.49
CdS C (220)	80	51	97
CO		1.56	0.82
CdS H (112)	31	93	233
CO		0.33	0.13
CdS C (311)	60	93	233
CO		0.64	0.25

De acuerdo a la Tabla 4.4 se observa que para la muestra de CdS depositada a partir de una solución electrolítica de Cd-S a un pH = 2.00 y un potencial de - 600 mV vs. SCE, para los planos (110), (311) de la fase hexagonal se tiene un CO > 1 y para el plano (220) de la fase cúbica se tiene un CO > 1; sin embargo, domina el plano (220) con un valor del CO = 2.05 de la fase cúbica, por lo que puede decirse que hay una dirección de crecimiento preferencial en la dirección (220) de la fase cúbica. En el caso de la muestra de CdS preparada de una solución electrolítica similar a un pH = 2.00, y a un potencial de -700 mV vs. SCE, el CO = 1.76, lo cual indica un crecimiento preferencial en la dirección (220) de la fase cúbica del CdS, similar al comportamiento de la muestra anterior.

Para las muestras de CdS depositadas de una solución electrolítica de Cd-S con pH = 3.00, y un potencial de - 600 mV vs. SCE, la orientación preferencial es la del plano (220) de la fase cúbica como se muestra en la Tabla 4.5, debido a que el CO = 2.58 es

el que predomina. En el caso de la muestra de CdS preparada de una solución electrolítica similar a un pH = 3.00, a un potencial de -700 mV vs. SCE, el CO = 1.48, lo cual indica un crecimiento preferencial en la dirección (220) de la fase cúbica del CdS, similar al comportamiento de la muestra anterior.

Las fichas utilizadas como referencia son las PDF: SnO₂ en fase tetragonal: **41-1445**, CdS en fase Cúbica: **10-0454** y CdS en fase Hexagonal: **41-1049**.

Tabla 4.4 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 2.00 a diferente potencial de depósito.

Fase (hkl)	Intensidad	pH 2.00 -600mV Intensidad	pH 2.00 -700mV Intensidad
CdS H (002)	91	124	99
CO		0.73	0.91
CdS C (111)	100	124	99
CO		0.80	1.01
CdS H (110)	48	39	47
CO		1.23	1.02
CdS C (220)	80	39	47
CO		2.05	1.70
CdS H (112)	31	54	45
CO		0.57	0.68
CdS C (311)	60	54	45
CO		1.11	1.33

Tabla 4.5 Coeficiente de orientación para las películas de CdS obtenidas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH = 3.00 a diferente potencial de depósito.

Fase (hkl)	Intensidad	pH 3.00 -600mV Intensidad	pH 3.00 -700mV Intensidad
CdS H (002)	91	141	175
CO		0.64	0.52
CdS C (111)	100	141	175
CO		0.70	0.57
CdS H (110)	48	31	54
CO		1.54	0.88
CdS C (220)	80	31	54
CO		2.58	1.48
CdS H (112)	31	47	170
CO		0.65	0.18
CdS C (311)	60	47	170
CO		1.27	0.35

4.3.5 Resistividad eléctrica de películas delgadas de CdS en función del pH de la solución y potencial aplicado

Las mediciones de resistividad eléctrica para las películas delgadas de CdS se realizaron en un equipo Jandel RM3000, para tener una referencia de buen funcionamiento del equipo, se tomaron lecturas de muestras de obleas de silicio cristalino y de sustratos de vidrio/TCO con valores ya conocidos de resistividad y así corroborar que la medición obtenida con el equipo fuera correcta; posteriormente se midieron las muestras de CdS como se muestra en la figura 4.17.

La corriente aplicada por el equipo depende del material a medir; si éste es resistivo se ocupan corrientes pequeñas y en caso contrario, si el material es conductor se utilizan corrientes grandes. En este caso, dado que el CdS resulta tener una resistividad alta, se utilizaron valores pequeños de la corriente como lo propusieron Abass et al. [50]. Para

esto se realizaron varias pruebas previas y finalmente se seleccionó una corriente de 10 nA. Los resultados de las mediciones de resistividad se muestran en la Tabla 4.6; además, se analizó una película delgada de CdS preparada por CBD bajo condiciones optimizadas con el objetivo de comparar su resistividad con la de las muestras de CdS obtenidas por electrodeposición.

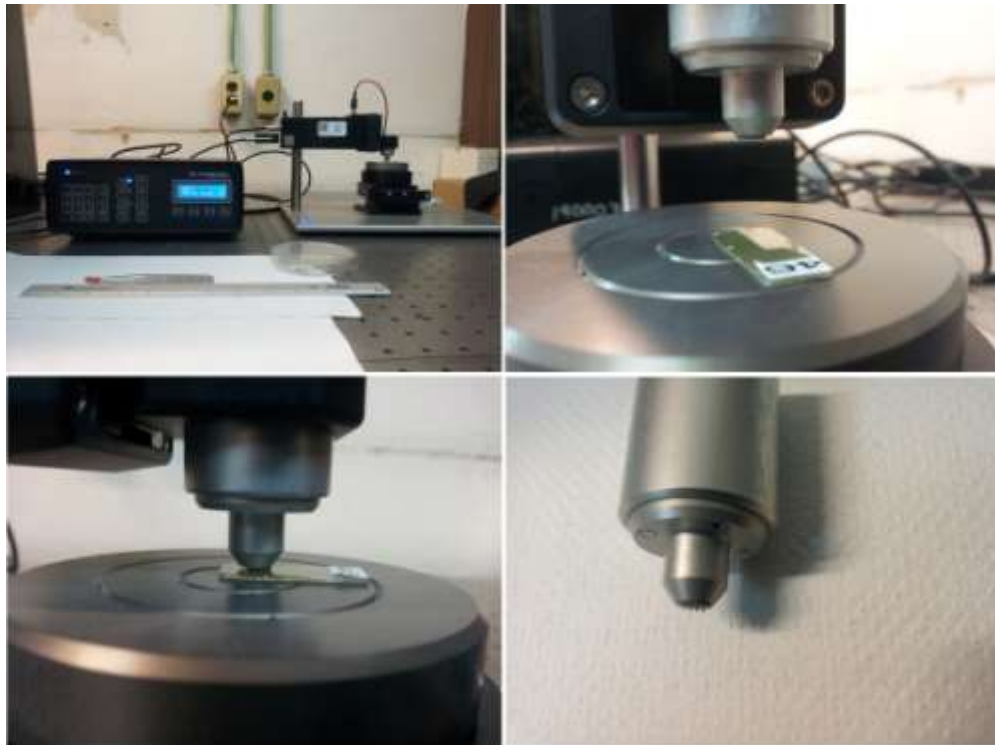


Figura 4.17. Sistema de 4 puntas para medir la resistividad de las muestras de CdS.

De la tabla 4.6 se observa que los valores de resistividad de las películas de CdS en estudio, cumplen con la condición de estar dentro del rango $10^2 - 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, y mejor aún que está más cerca de la parte baja $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$; este valor de resistividad es todavía menor que la muestra de CdS obtenida por CBD, utilizando condiciones de depósito optimizadas.

Tabla 4.6. Resultados de resistividad de las películas delgadas de CdS por ED comparada con la obtenida por CBD.

Muestra	Resistividad ρ
pH 1.50 -500 mV	1.031 $\kappa\Omega\text{cm}$
pH 1.50 -600 mV	1.118 $\kappa\Omega\text{cm}$
pH 2.00 -600 mV	1.276 $\kappa\Omega\text{cm}$
pH 2.00 -700 mV	1.357 $\kappa\Omega\text{cm}$
pH 3.00 -600 mV	1.407 $\kappa\Omega\text{cm}$
pH 3.00 -700 mV	1.473 $\kappa\Omega\text{cm}$
CBD con parámetros óptimos	1.486 $\kappa\Omega\text{cm}$

4.4 Selección de parámetros óptimos

La combinación de resultados nos permitió pasar de 24 muestras iniciales, a sólo 2 que finalmente son las que mejor se ajustan a los requisitos establecidos previamente para su uso en celdas solares.

Los resultados de la caracterización de propiedades físicas y químicas de películas de CdS indican que las muestras depositadas de un baño electrolítico de Cd-S con un pH de 2.00 ó 3.00 son las que muestran mejores resultados de composición química (S/Cd \sim 0.74 a 0.76), con una morfología de granos pequeños de tamaño homogéneo \sim 0.25 μm y un recubrimiento del sustrato muy regular y homogéneo. Además de que muestran una alta transmitancia (\sim 80%) y su valor de banda de energía prohibida

~2.50 eV, valor muy cercano al reportado por Calixto et al. [25] para una película delgada de CdS obtenida por CBD utilizando condiciones optimizadas para su depósito.

Los resultados obtenidos de los análisis de EDS, DRX y de la resistividad para las películas de CdS depositadas de un baño con pH 2.00 y 3.00, a potenciales de -600 mV y -700 mV vs. SCE son muy similares, por lo que se realizó una micrografía SEM a una amplitud más alta y seleccionamos aquellas con una superficie más uniforme, compacta y un tamaño de grano homogéneo como se observa en la figura 4.18.

En esta misma imagen se compara a estas dos películas, con la micrografía SEM de la película obtenida por CBD (figura 4.18, arriba). En la muestra por CBD se observa una superficie no uniforme compuesta por partículas de tamaño ~ 0.5 μm que a su vez están formadas por aglomerados de partículas diminutas < 100 nm. Este tipo de formación y crecimiento de películas delgadas de CdS no se observa cuando éstas son crecidas por la técnica de electrodeposición. De acuerdo a los resultados obtenidos se ha encontrado que las muestras depositadas a partir de una solución electrolítica de Cd-S con un pH 2.00 a un potencial de -600 mV vs. SCE, puede decirse que las mejores películas de CdS depositadas bajo estas condiciones muestran propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química adecuadas para su uso en celdas solares, objetivo principal de este trabajo de tesis.

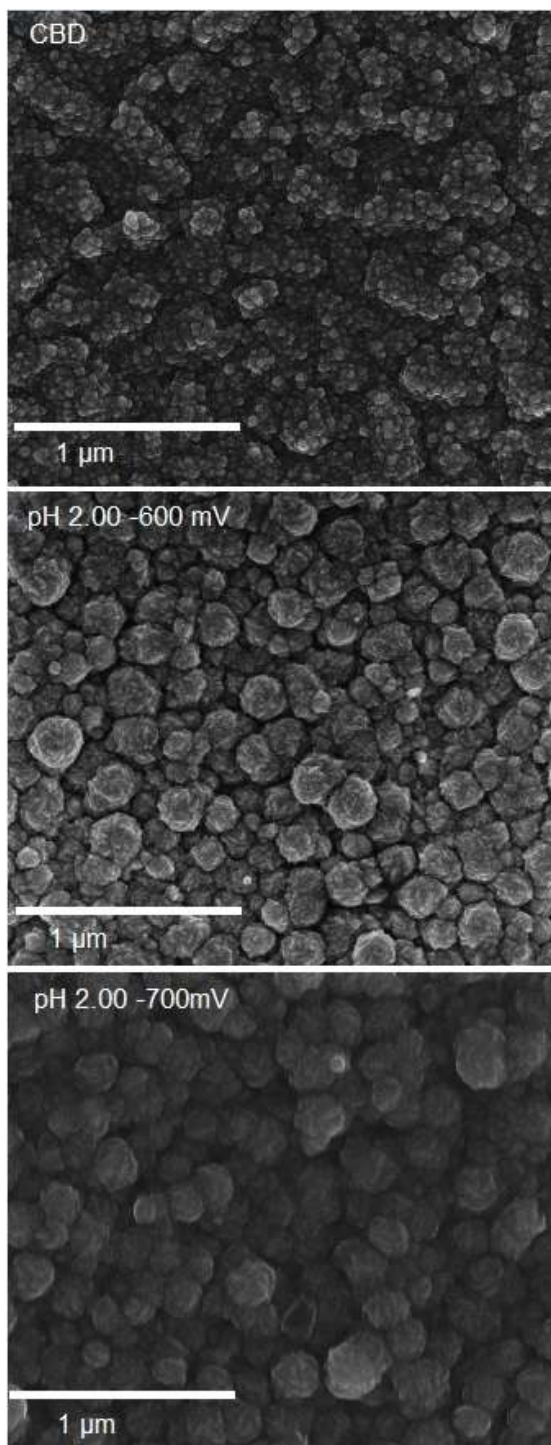


Figura 4.18. Micrografías SEM. Muestra de CdS obtenida por CBD y muestras obtenidas por ED a partir de una solución electrolítica de Cd-S con pH de 2.00, a -600 mV y -700 mV vs. SCE.

Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos de la preparación y caracterización de películas delgadas de CdS obtenidas por electrodeposición, se encontró que las condiciones óptimas de depósito son las siguientes:

- ✓ Composición molar de la solución electrolítica: CdCl_2 0.2 M, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.02 M.
- ✓ Temperatura de depósito: 60 °C
- ✓ Agitación
- ✓ pH 2.00
- ✓ Potencial de depósito: -600 mV vs. SCE
- ✓ Tiempo de depósito= 45 min

Al realizar los depósitos de películas delgadas de CdS bajo estas condiciones de depósito pueden obtenerse películas delgadas con las siguientes características:

- ✓ Transmitancia ~ 80%
- ✓ $E_g \sim 2.50\text{eV}$
- ✓ Espesor = 60 nm
- ✓ Razón S/Cd = 0.74
- ✓ $\rho = 1.276 \times 10^3 \Omega\text{cm}$
- ✓ CdS: crecimiento con ambas fases cúbica y hexagonal; fase cúbica con dirección preferencial de crecimiento en la dirección (220).

Por lo tanto se las películas delgadas de CdS se preparan bajo estas condiciones de depósito, éstas podrán obtenerse con propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química, adecuadas para su uso en celdas solares.

Capítulo V

Conclusiones

Se implementó la técnica de electrodeposición y la metodología para la obtención de películas delgadas de CdS.

Se estableció una combinación de parámetros óptimos para el depósito de películas delgadas de CdS que satisfacen los criterios establecidos para su aplicación en celdas solares.

Se realizó la caracterización de las propiedades físicas y químicas de películas delgadas de CdS y los resultados principales pueden resumirse como sigue:

- **Propiedades morfológicas:** al variar el pH de la solución electrolítica de Cd-S y el potencial aplicado se observó un crecimiento homogéneo de la película delgada de CdS con un recubrimiento uniforme.
- **Propiedades ópticas:** Las películas delgadas de CdS muestran valores de transmitancia > al 70% y su $E_g \sim 2.53$ eV.
- **Composición química:** La composición química para películas de CdS por ED se encontró que tienen $S/Cd = 0.74$, lo cual indica que son ricas en Cd. Entre más alejada sea de su composición estequiométrica menos resistivas, son adecuadas para usarse como semiconductor tipo n.
- **Propiedades estructurales:** Los resultados de difracción de rayos X muestran que el crecimiento de películas delgadas de CdS ocurre en ambas fases tanto cúbica como hexagonal. Pero los CO indican que se tiene un crecimiento en la fase cúbica con orientación preferencial en la dirección (220).
- **Propiedades eléctricas:** Se encontró que todas las películas de CdS por ED cumplen con la condición de estar dentro del rango 10^2 - 10^6 Ω ·cm, mejor aún que su resistividad está más cerca de la cota menor de 10^3 Ω ·cm. Por otro lado, al comparar estos valores de resistividad con los obtenidos de la película de CdS

preparada por CBD, los resultados son todavía mejores: $\rho(\text{CdS}_{\text{CBD}} = 1.486 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}) > \rho(\text{CdS}_{\text{ED}} = 1.276 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm})$.

Se mejoraron las propiedades físicas y químicas de las películas delgadas de CdS preparadas por ED con respecto a las preparadas por la técnica de CBD.

Con este trabajo, ya se cuenta con la metodología para preparar una capa más de la estructura de una celda solar de películas delgadas mediante ED.

Perspectivas de trabajo

- Se propone realizar el depósito de películas de CdS por electrodeposición sobre películas delgadas de CuInSe_2 para formar la heteroestructura $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$, para posteriormente completarla en una celdas solar y evaluar así su desempeño, mediante mediciones de I-V bajo condiciones de oscuridad e iluminación, para evaluar sus parámetros fotovoltaicos de eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica.
- Se propone también realizar una comparación de los parámetros fotovoltaicos de una celda solar basada en $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$, considerando la preparación de la película delgada de CdS con los métodos tanto de CBD como de electrodeposición, usando las condiciones óptimas de depósito para cada caso y así evaluar el desempeño de los dispositivos, mediante mediciones de I-V para conocer los valores de los parámetros fotovoltaicos: eficiencia de conversión (η) de energía solar en energía eléctrica, factor de llenado (FF), Corriente a corto circuito (I_{sc}) y voltaje a circuito abierto (V_{oc}).

Este trabajo a futuro representaría una contribución muy valiosa en el área de desarrollo de materiales utilizando diferentes técnicas de depósito para la comunidad fotovoltaica en general.

Bibliografía

- [1] J.C Fan, *Solar Cells* **12** (1984) 51.
- [2] R.K. Willardson and A.e. Beer, *Physics of III- V Compounds, in Semiconductors and Semimetals*, Vol. 2. Academic Press, New York, (1966).
- [3] D.G. Thomas, *II- VI Semiconducting Compounds*, W.A. Benjamin Press, New York, (1967).
- [4] M.S. Tomar and F.J. García, *Proc. 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, IEEE Press, N.Y., (1984).
- [5] R. Kenk, R. Mauch, R. Schaffler, O. Schnrid, H.W. Shock, *Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.*, Las Vegas, Nevada, USA, (1991).
- [6] J. Tuttle, D. Alhin, S. Oeb, *Proc. 6th IEEE International Photovoltaic Science & Engrn Conf.*, (1992).
- [7] P. Jackson, D. Haristos, E. Lotter. S. Paetel. R. Wuerz, R. Menner. W. Wischmann and M. Powalla, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19** (2011).
- [8] W. Shafarman and L. Stolt, in A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Cells and Engineering* **567** (2003).
- [9] G. Perna, S. Pagliara, V. Capozzi, M. Ambrico y M Pallara, *Solid-State Commun* **114** (2000).
- [10] R. Smith, *Semiconductors*, Cambrige University Press, New York, (1961).
- [11] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Ed. Reverté, España, (1997).
- [12] J. Mackelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, ed. Limusa, México, (1976).
- [13] M. Calixto, K. Dobson, B. McCandless y R. Birkmire, *J. of Electrochemical Soc.*,

- 153-6** (2006).
- [14] A. Romeo, A. N. Tiwari, et al., *2nd World conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion*, Vienna, Austria (1998).
- [15] R. Dhere et al.; *National Center for Photovoltaics*; XII IMRC (2003).
- [16] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, et al., *Solar Energy Materials* **58** (1999).
- [17] A. Morales, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** (2006).
- [18] S. Tirado, *Avances en Ciencia e Ingeniería* **87** (2012).
- [19] T. Tinoco, C. Rincon, et. Al., *Physica Status Solidi A* **124** (1991).
- [20] D. Lincot, G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films: Proceedings of the International Symposium of The Electrochemical Society*, (2006).
- [21] Landolt-Börnstein, *New Series III/22a Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, (1975).
- [22] www.webelements.com
- [23] J. Sastre, Tesis de Maestría: *Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en Celdas Solares*, México, D.F., (2009).
- [24] H. Hernández, Tesis de Maestría: *Procesamiento de películas delgadas por erosión catódica magnetoplanar "Sputtering"*, México, D.F., (2001).
- [25] M. E. Calixto, M. Tufiño-Velázquez, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, M. Jiménez-Escamilla, R. Mendoza-Perez, J. Sastré-Hernández, and A. Morales-Acevedo, *Thin Solid Films* **516** (2008).
- [26] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Ed. Marcel Dekker, New York, USA (2003).
- [27] O. A. Ileperuma, C. Vithana, K. Premaratne, S. N. Akuranthilaka, S. M. McGregor, I. M. Dharmadasa, *Journal of Materials Science: Materials In Electronics* **9** (1998).

- [28] M. Takahashi, S. Hasegawa, M. Watanabe, T. Miyuki, S. Ikeda And K. Iida, *Journal of Applied Electrochemistry* **32** (2002).
- [29] J. Nishino, et. al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **473** (1999).
- [30] H.R. Moutinho, K. Albin, Y. Yan, R.G. Dhere, X.Li. C. Perkins, C.-S. Jiang, B. To, M.M. Al-Jassin, *Thin Solid Films* **436** (2003).
- [31] J.M. Nel, H.L. Gaigher, F.D. Auret, *Thin Solid Films* **436** (2003).
- [32] Bard, J Allen, L.Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2^a edición). Wiley (2000).
- [33] P. Kissinger; W. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, CRC (1999).
- [34] M. Rami, et al, *Phys. Stat. Sol. A*, **172** (1999).
- [35] J. Gersten y F. Smith, *The Physics and Chemistry of Materials*, John Wiley and Sons, Inc., USA, (2001).
- [36] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, USA, (2003).
- [37] D. F. Shriver, p.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, second ed., Oxford University Press, Oxford, (1994).
- [38] J. Langford, A. Wilson, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978).
- [39] M. Albella, Láminas Delgadas y Recubrimientos, Ed. CSIC, Madrid, (2003).
- [40] M. Sogorb y E. Vilanova, *Técnicas analíticas de contaminantes químicos aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*, Díaz de Santos, 2004.
- [41] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, IEEE Press, John Wiley & Sons, New Jersey, (2006).
- [42] F. M, Smits, *Measurements of Sheet Resistivity with the Four-Point Probe*, BSTJ, (1958).

- [43] K.M. Gadave, S.A. Jodgudri, C.D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **245**, Issues 1–2 (1994).
- [44] C.D. Lokhande, *Materials Chemistry and Physics* **27**, Issue 1 (1991).
- [45] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, ed. Marcel Dekker, USA (2003).
- [46] M. Abaab, M. Kanzari, B. Rezig, and M. Brunel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **59** (1999).
- [47] S. Peng, J. Liang, L. Zhang, Y. Shi, and J. Chen, *J. Cryst. Growth* **305** (2007).
- [48] C. Franco, L. Fontana, D. Bechi, A. Martinelli, J. Muzart, *Corros. Sci.* **40** (1998).
- [49] E. Sacco, J. Culcasi, C. Elsner, A. Di Sarli, *Efecto de la Deformación por Tracción sobre la Textura y Resistencia a la Corrosión de Chapas Galvanizadas*. En: Anales SAM, Argentina (1999).
- [50] N. Abbas, et. al., *World Applied Sciences Journal* **28** (4) (2013).



BUAP

MEMORANDUM

Para: Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez. (Presidente)
Dr. Felipe Pérez Rodríguez.
Dr. Umapada Pal.
Dra. Ma. Estela Calixto Rodríguez. (Asesora).

De: Dr. José Elías López Cruz, Secretario Académico.

Asunto: Se cita al Examen de Grado de Maestría del Ing. José de Jesús Cruz Bueno (MCM)

Fecha: Lunes 08 de junio de 2015

CC: Expediente.

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el Examen de Grado de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del **ING. JOSÉ DE JESÚS CRUZ BUENO**, con su tesis cuyo título es: "Obtención y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio por electrodeposición con propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química adecuadas para su uso en celdas solares", **el día viernes 12 de junio de 2015 a las 17:30hrs. en el auditorio del IFUAP.**

Dr. José Elías López Cruz
Secretario Académico



JAL/mhr

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611