



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

"Análisis por fluorescencia y difracción de rayos X del efecto del tratamiento térmico en la composición y cristalinidad de películas de CdS impurificadas con Se"

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Licenciado en Ingeniería Química

PRESENTA:

Aldo Aram Rojas Bravo

201434550

Director de Tesis interno:

Dr. Adan Luna Flores,

Director de Tesis externo:

Dr. Gabriel Juárez Díaz, FCC-BUAP

Co-directora de Tesis externo:

Dra. Primavera López Salazar, ICUAP-BUAP

Puebla, Pue.

Diciembre 2021

Agradecimientos

El señor es mi fuerza y mi escudo; mi corazón en él confía; de él recibo ayuda y gracia. Mi corazón salta de alegría, y con mi actuar daré gracias a él.

Hoy que me graduó quiero agradecer a dios por darme la vida, por sus grandes enseñanzas y por qué nunca me ha dejado solo, a mi madre Angélica por cuidarme, guiarme y apoyarme, pero sobre todo por ser el gran pilar que sostiene mis anhelos, a Bruno mi hermano agradezco la alegría que le ha dado a cada momento que pasamos juntos y a mi abuelo Antonio que me ha dado la fuerza y el apoyo incondicional de un padre a un hijo en cada uno de mis pasos.



BUAP.

Oficio No. FIQ/AC/134/2021
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. ALDO ARAM ROJAS BRAVO
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“Análisis por fluorescencia y difracción de rayos X del efecto del tratamiento térmico en la composición y cristalinidad de películas de CdS impurificadas con Se”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Director de Tesis: Dr. Adán Luna Flores
Director externo: Dr. Gabriel Juárez Díaz
Co-directora de tesis externa: Dra. Primavera López Salazar

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 4 de mayo de 2021

Dra. Valeria Jordana González Coronel
Secretaria Académica

C.c.p. Director de Tesis: Dr. Adán Luna Flores
C.c.p. Director externo: Dr. Gabriel Juárez Díaz
C.c.p. Co-directora de tesis externa: Dra. Primavera López Salazar
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



Índice

Introducción	7
Justificación	8
Hipótesis	9
Objetivo General	9
Objetivos Particulares.....	9
Contenido de la tesis	10
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	11
1.1 Materiales semiconductores	12
1.1.1 Semiconductores intrínsecos o puros.....	13
1.1.2 Semiconductores extrínsecos o impuros.....	14
1.1.3 Semiconductores compuestos II-VI	15
1.2 Sulfuro de cadmio.....	17
1.2.1 Estructura cristalina del sulfuro de cadmio	17
1.2.2 Métodos de depósito de películas de CdS.....	18
1.2.2.1 Erosión catódica	19
1.2.2.2 Electrodepósito.....	19
1.2.2.3 Transporte de vapor en espacio cerrado (CSV)	20
1.2.2.4 Depósito por baño químico (CBD)	21
1.3 Celdas solares de semiconductor	22
1.4 Características de los componentes que forman una celda solar CIGS.....	23
1.4.1 Sustrato	24
1.4.2 Óxido conductor	24
1.4.3 Semiconductor tipo-p	24
1.4.4 Semiconductor tipo-n	25
1.4.5 Contacto superior (Rejilla metálica de NiAl).....	25
1.5 Películas delgadas de CdS.....	25
1.5.1 impurificación con selenio.....	26
CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA.....	27
2.1 Síntesis por depósito en baño químico.....	28
2.1.1 Obtención de las 7 películas de CdS-CdSe mediante la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ).....	29

2.2 Tratamiento térmico	30
2.3 Técnicas de caracterización	31
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	31
2.3.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX).....	35
CAPÍTULO 3 RESULTADOS.....	39
3.1 Tratamiento térmico	40
3.2 Difracción de rayos x	40
3.2.1 Películas sin tratamiento térmico.....	40
3.2.2 Películas con tratamiento térmico.....	46
3.3 Fluorescencia de rayos x.....	52
3.3.1 Películas sin tratamiento térmico.....	53
3.3.2 Películas con tratamiento térmico.....	57
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	63
4.1 Conclusiones del análisis por difracción de rayos x.....	64
4.2 Conclusiones del análisis por Fluorescencia de rayos x.....	64
4.3 Conclusiones generales	65
Bibliografía.....	66

Introducción

Las emisiones de dióxido de carbono CO₂ producidas por la humanidad han llevado al calentamiento global y el consecuente cambio climático, una principal causa de estas emisiones es la producción de energía a partir de la quema de combustibles fósiles, por lo que la investigación y desarrollo de formas alternativas de generación de energía son un desafío y oportunidad de detener el daño al ambiente (Energía, 2016) y tratar de enmendarlo para las generaciones presentes y futuras.

El suministro de energía eléctrica actualmente se produce principalmente en plantas nucleares y térmicas, por lo que la adaptación para la generación de energía de formas alternas y amigables con el ambiente es progresiva, lenta y complicada ya que es dependiente del cambio de mentalidad de quienes generan y consumen la energía pero también de la innovación de dispositivos para energías alternas, como la energía generada por medio de paneles solares, energía que no contamina al generarse ya que la obtenemos del sol.

Los paneles solares o de conversión fotovoltaica absorben la radiación solar y la transforman en electricidad, la cual puede ser almacenada en baterías para su uso cuando no haya radiación solar o regresada a la red eléctrica cuando hay excedentes. Esta es la forma más fácil de implementar la generación y consumo eléctrico por parte de particulares cuando realizan la instalación de paneles solares en sus hogares o propiedades (Autosolar, 2020).

Un tipo relativamente reciente de celdas solares que actualmente se está investigando para la conversión de energía fotovoltaica son hechas a partir de estructuras de películas delgadas que brindan una eficiencia de conversión comparable a las celdas comerciales actuales de silicio con un menor costo de fabricación, un tipo de celda solar de película delgada llamada CIGS tiene como elemento básico para su funcionamiento una película de sulfuro de cadmio CdS, la cual permite el paso de fotones a la película activa de CIGS (CuIn_xGa_{1-x}Se₂), por lo cual es importante su estudio y modificaciones que mejoren su desempeño en las celdas solares CIGS.

Justificación

Actualmente, las películas delgadas de CdS se han utilizado en varias aplicaciones en dispositivos tales como celdas solares fotoelectroquímicas, fotovoltaicas, diodos emisores de luz visible, láseres, sensores y fotodetectores. La impurificación con selenio en películas de sulfuro de cadmio reduce su energía de la banda prohibida, mejora su absorción, lo que favorece la captación de luz en la región visible del espectro solar cuando el material se utiliza en celdas solares. El tratamiento térmico en materiales semiconductores modifica diversos parámetros, como los ópticos y los eléctricos, el origen de este cambio reside en la modificación de sus propiedades físicas y químicas como son la estructura y composición.

En esta propuesta de tesis se pretende estudiar los cambios producidos por un tratamiento térmico realizado en películas formadas por una mezcla de los compuestos CdS y CdSe, en particular los cambios en sus propiedades estructurales y de composición. El tratamiento térmico se realizará por debajo de la temperatura de fusión de los dos compuestos y se espera la formación de la solución sólida de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Las películas estudiadas contienen diferente concentración de selenio ya que fueron sintetizadas por la técnica de depósito por baño químico con diferentes volúmenes del precursor de Se.

La composición se analizará por la técnica de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva, una técnica útil para el análisis de películas que logra la identificación y cuantificación de los elementos que las conforman con sensibilidad del orden de partes por millón, lo que permitiría detectar las impurezas en las películas. Las propiedades estructurales se estudiarán por la técnica de difracción de rayos X, la cual muestra el ordenamiento atómico y la estructura que tienen los materiales sólidos identificados por su patrón de difracción y su análisis permite determinar el tamaño de los cristales el cual se espera se modifiquen por el tratamiento térmico.

Hipótesis

Un tratamiento térmico en películas delgadas de sulfuro de cadmio con selenio modificará sus propiedades estructurales y de composición, aumentando su cristalinidad, cambiando o generando fases cristalinas y composición.

Objetivo General

Investigar el efecto del tratamiento térmico de películas de CdS-CdSe depositadas por la técnica de baño químico con diferente concentración de Se sobre sus propiedades de composición y estructura, utilizando las técnicas de fluorescencia y difracción de rayos X.

Objetivos Particulares

1. Obtener información de las propiedades y aplicaciones del sulfuro de cadmio con selenio en celdas solares realizando una revisión bibliográfica sistemática.
2. Comprender el principio físico de las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X empleados en la caracterización de las películas.
3. Efectuar un tratamiento térmico a las películas de sulfuro de cadmio con diferente contenido de selenio.
4. Obtener la composición de las películas después del tratamiento térmico utilizando fluorescencia de rayos x.
5. Determinar las fases cristalinas y el tamaño de dominio cristalino de las películas por difracción de rayos X, para estudiar el efecto del tratamiento térmico.
6. Analizar el efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades de las películas correlacionando los resultados de la de caracterización de estructura y composición.

Contenido de la tesis

En el presente trabajo se reporta el efecto que tiene un tratamiento térmico a 400°C sobre la estructura cristalina y composición de películas delgadas de CdS (sulfuro de cadmio) depositadas con siete diferentes concentraciones de Se (selenio) utilizando para su crecimiento la técnica de baño químico. Las películas fueron sintetizadas sobre sustratos de vidrio y la temperatura de recocido considerada fue de 400 °C en atmosfera ambiental. Se presenta su caracterización de la estructura cristalina por difracción de rayos X para las películas de CdS con diferente impurificación de selenio y el efecto que se tuvo en su ordenamiento atómico debido al tratamiento térmico, también se muestra el análisis elemental por fluorescencia de rayos X de la composición de las películas antes y después del tratamiento.

En el capítulo 1 se presenta como antecedentes el concepto de un material semiconductor, su clasificación en semiconductores intrínsecos y extrínsecos, la familia de compuestos semiconductores II-VI, en particular el CdS y el CdSe, posteriormente los métodos típicos de su síntesis y por último la aplicación de películas de CdS en celdas solares de películas delgadas tipo CIGS.

En el capítulo 2 se presentan las características básicas de la síntesis de las películas de CdS por depósito en baño químico y su impurificación con selenio, las condiciones del tratamiento térmico al que se someten las películas y las técnicas analíticas para estudiar las películas; fluorescencia y difracción de rayos X.

En el capítulo 3 se presenta el efecto del tratamiento térmico sobre las películas de CdS con Se respecto a su apariencia, su cambio en estructura, tamaño de cristal, su composición y su intensidad de radiación característica de cada elemento detectado.

En el capítulo 4 se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores son sólidos cuyo valor de conductividad eléctrica se encuentra entre los de los conductores y aislantes, por lo que su resistividad eléctrica se encuentra en el rango de 10^{-3} hasta $10^6 \Omega\text{-cm}$ [(Kittel, 2012)]; para entender mejor el comportamiento de un semiconductor frente a la conducción de electricidad se usa la teoría de bandas de energía (Aranzabal, 2001).

Se sabe que la materia está constituida por átomos distribuidos de acuerdo con el estado en que se encuentre. Cuando esta distribución en un sólido es periódica se considera a este material como un cristal y si ocurre el caso contrario se considera que es amorfo. Esta característica causa que un semiconductor cuente con bandas de energía bien definidas separadas por una región llamada banda de energía prohibida (E_g). En la figura 1.1 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 (Cruz, 2015). 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 adquiera la suficiente energía para pasar a otro nivel permitido, por lo tanto, no habrá conducción.

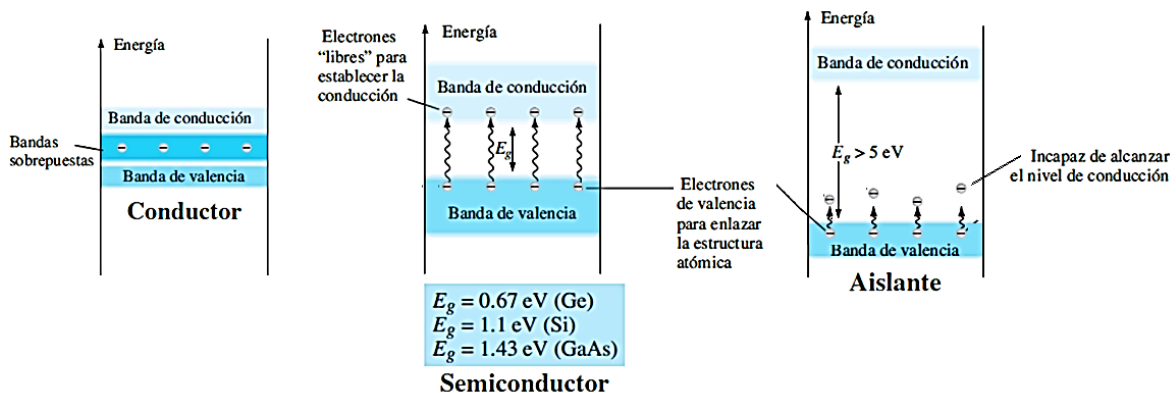


Figura 1.1 Diagrama de bandas de energía de un conductor, un semiconductor y un aislante (Boylestad & Nashelsky, 2009)

La representación de un semiconductor se encuentra en una posición intermedia en la escala de conductividades entre los conductores y los aislantes. Los semiconductores tienen una brecha de energía inferior a 4 eV y mayor a 0 eV.

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 (Mckelvey, 1976). 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 .

1.1.1 Semiconductores intrínsecos o puros

Un semiconductor intrínseco es un semiconductor completamente puro sin ninguna impureza presente. Por lo tanto, el número de portadores de carga a cierta temperatura está determinado por las propiedades del material en lugar de la cantidad de impurezas. En semiconductores intrínsecos, el número de electrones excitados y el número de huecos son iguales: $n = p$. Los electrones y los huecos se crean por excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta igualdad puede ser incluso el caso después de dopaje del semiconductor, aunque solo si está dopado con donantes y aceptadores por igual. En este caso, $n = p$ aún se mantiene, y el semiconductor sigue siendo intrínseco, aunque dopado.

En un semiconductor intrínseco la conducción de corriente se debe a los electrones libres generados por temperatura que han pasado de E_v hacia E_c , [(Kittel, 2012),

(Smith, 1969)], teniendo que, las cantidades de electrones y huecos deben ser siempre iguales, debido a que la excitación por temperatura de un electrón solo puede generar un hueco. Si un semiconductor cristalino tiene imperfecciones, éstas alteran la periodicidad del sistema, afectando de esa forma las propiedades de conductividad eléctrica (Smith, 1969). Las imperfecciones en un material cristalino pueden ser de diferente tipo como: átomos externos, sitios desocupados de la red, dislocaciones en el cristal, fronteras de grano, etc.

A pesar de ser muy puros, los semiconductores intrínsecos no son muy útiles para limitar ni encauzar la conducción eléctrica, ya que no son muy buenos aislantes ni muy buenos conductores. No obstante, una característica particular de los semiconductores es que su conductividad se puede aumentar y controlar dopandolos con impurezas y activando con campos eléctricos.

1.1.2 Semiconductores extrínsecos o impuros

Cuando a los semiconductores se les agrega impurezas por un proceso de dopado se les llama extrínsecos, este dopado por lo general cambia sus propiedades eléctricas. La introducción de impurezas crea un número de niveles de energía permitidos dentro de la banda prohibida E_g , estos niveles provocan que los semiconductores tengan mejores propiedades eléctricas, dependiendo de la ubicación de estos niveles dentro de E_g , la conducción se debe predominantemente a electrones o a huecos. En un semiconductor extrínseco la conductividad es debida a impurezas.

Las impurezas poseen una capa de valencia con un electrón de más o de menos que la de los átomos del semiconductor receptor. Si al introducir las impurezas con un electrón en exceso la conductividad en el semiconductor se debe a los electrones, que tienen carga negativa, entonces el semiconductor se le llama tipo n, a este tipo de impureza se le llama impureza donadora y así, el número de electrones será mayor que el de huecos. Si las impurezas tienen un electrón de menos en la capa de valencia 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 es mayor que el de electrones.

En los semiconductores impurificados o extrínsecos existen estados energéticos disponibles por encima de la banda de valencia y por debajo de la banda de conducción, en los cuales hay electrones que, incluso con baja temperatura, pueden pasar a la banda de conducción. En los semiconductores tipo n estos estados energéticos están disponibles justo por debajo de la banda de conducción. En los semiconductores tipo p estos estados energéticos están disponibles justo por encima de la banda de valencia (Figura 1.2) (Leñero, 2019)

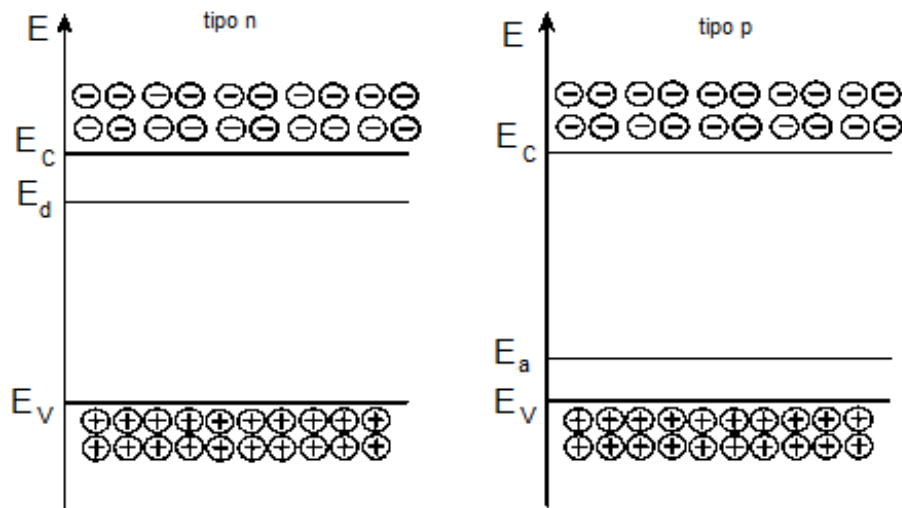


Figura 1.2: a) Nivel de donador en un semiconductor extrínseco tipo n. (b) Nivel de aceptor en un semiconductor extrínseco tipo p.

1.1.3 Semiconductores compuestos II-VI

Los semiconductores compuestos formados con elementos de las familias II y VI de la tabla periódica han sido de gran importancia durante las últimas décadas debido a que estos semiconductores tienen aplicaciones potenciales de gran interés para el desarrollo de nuevas tecnologías. Las aplicaciones que presentan estos compuestos son abundantes y numerosas en la tecnología y son la alternativa más probable a los semiconductores de las familias IV y III – V. No obstante, existen algunas dificultades tanto en su fabricación como en relación con la degradación de los dispositivos construidos lo que ha establecido un límite para su uso a escala industrial.

Los materiales que forman la familia II-VI presentan un intervalo de energías prohibidas que van desde 1.4 eV para el CdTe hasta 3.8 eV para el ZnS. Estos pueden cristalizar tanto en una estructura cúbica (tipo zincblenda) como en una hexagonal (tipo wurzita), siendo una de las dos estructuras termodinámicamente más estable a temperatura ambiente para cada uno de los materiales.

El tipo de estructura adoptado depende del grado de ionicidad del enlace. Las columnas II y VI de la tabla periódica se encuentran alejadas, lo que implica que la diferencia de electronegatividades entre los dos elementos que forman el compuesto sea elevada dando lugar a un mayor grado de ionicidad del enlace que en el caso de los semiconductores III – V (Askeland & Wright, , 2017). Al aumentar la ionicidad del enlace, se pasa de la estructura cúbica a la hexagonal, por tanto, aquellos compuestos en los que la diferencia en electronegatividad es mayor, presentan una estructura de tipo wurzita, mientras que en los que el carácter iónico es menor, la estructura más estable es la zincblenda.

En la tabla 1.1 se muestran los compuestos más estudiados de esta familia junto con el intervalo de valores de energías prohibidas que tienen a 300 K, así como la estructura cristalina adoptada por cada uno de ellos (Rodriguez, 2012).

Tabla 1.1: Energía de la banda prohibida y valores de electronegatividades de semiconductores de la familia II-VI.

Material	Energía prohibida(eV)	Diferencia de electronegatividad	Estructura cristalina estable
CdTe	1.475	0.41	Zincblenda
CdS	2.50	0.84	Wurzita
CdSe	1.751	0.83	Wurzita
ZnTe	2.394	0.43	Zincblenda
ZnSe	2.7	0.85	Zincblenda
ZnO	3.2	1.77	Wurzita
ZnS	3.68(ZB) 3.8(W)	3.60	Zincblenda y Wurzita (ambas estables a 300K)

1.2 Sulfuro de cadmio

El CdS es un material semiconductor de gap directo usualmente tipo-n atribuido al exceso de Cd ó a las vacancias de S producidos durante la formación del compuesto lo que se conoce como deficiencia estequiométrica (J.Cruz, 2015). El CdS tiene un valor de ancho de banda prohibida (E_g) relativamente grande lo cual le permite dejar pasar una gran cantidad de luz visible incidente (transmitancia $>70\%$); por ello, se ha utilizado en la fabricación de celdas solares. Tiene un valor E_g de 2.4 eV en bulto y de 2.48 eV para películas delgadas.

Por otro lado, los materiales con los que se acopla para fabricar celdas solares como son: el telurio de cadmio y el diselenuro de cobre, indio y galio, son semiconductores de conductividad tipo p, con anchos de banda prohibida pequeños, por lo que son materiales que presentan una alta absorción. Al unirse con el sulfuro de cadmio, da como resultado celdas solares con las configuraciones CdS/CdTe y CdS/CuIn(Ga)Se₂, respectivamente.

1.2.1 Estructura cristalina del sulfuro de cadmio

El CdS cristaliza de manera estable en estructura hexagonal llamada de tipo wurtzita (figura 1.3a) y generalmente tiene una orientación preferencial a lo largo del eje c en la dirección (001) pero también puede formarse como estructura cúbica (figura 1.3b) en películas policristalinas o en la combinación de ambas estructuras.

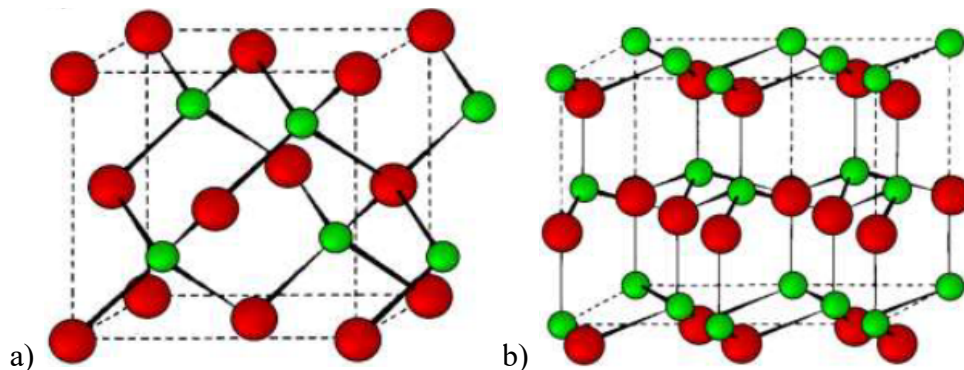


Figura 1.3. Estructuras cristalinas del CdS, a) corresponde a la fase cúbica zincblenda, mientras que b) a la fase hexagonal wurtzita (Belmonte Domínguez, 2021),

Los parámetros de estructura y otras propiedades (A. Andres, 2001) son presentadas en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 propiedades del sulfuro de cadmio, CdS

Sulfuro de cadmio (CdS)	
Estructura cristalina	Comúnmente hexagonal (wurtzita) pero también cúbica (zincblenda)
Constante(s) de red (Å)	Cúbica: $a=6.077$ Hexagonal: $a=4.299$ $c=7.01$
Punto de fusión	1240 °C
Banda prohibida E_g (eV)	2.4 eV en volumen y 2.48 eV para películas delgadas
Índice de refracción	2.5
Constante dieléctrica: ϵ (0)	9.12
Densidad	5.81 g cm ⁻³

1.2.2 Métodos de depósito de películas de CdS

La investigación realizada sobre películas delgadas de CdS se debe principalmente a sus aplicaciones en dispositivos semiconductores como los transistores de efecto de campo y las celdas solares. Existen diferentes técnicas para depositar películas de CdS entre las que se encuentran: erosión catódica, depósito por baño químico, transporte de vapor en espacio cerrado y electrodeposición (Mireles, 2021). Las propiedades de las películas dependen de la técnica de depósito empleada y de los parámetros de crecimiento. Además, muchos de los diferentes métodos usados muestran buena reproducibilidad en el depósito de las películas siendo uniformes y teniendo buena adherencia sobre los diferentes sustratos, estos métodos pueden adaptarse fácilmente para la fabricación de módulos fotovoltaicos (Raouf, Ojani, & Karimi-Maleh, 2009).

1.2.2.1 Erosión catódica

La erosión catódica es un proceso donde se bombardea con partículas con alta energía la superficie del material que se desea depositar, provocando la expulsión de sus átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie y su erosión, esto a su vez provoca la pulverización del material (figura 1.4).

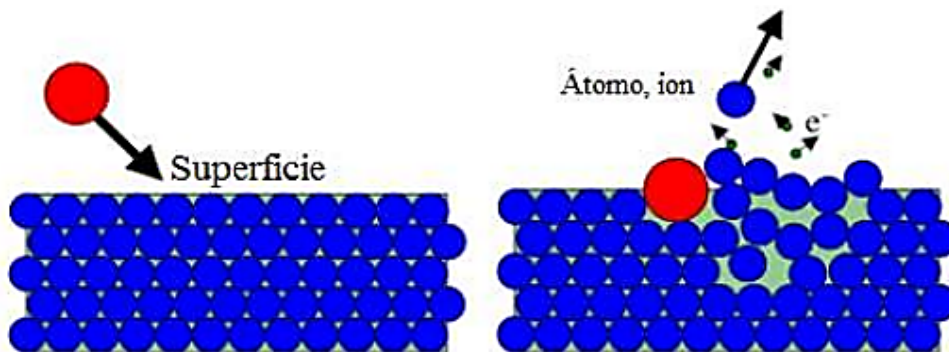


Figura 1.4 Erosión de una superficie por iones (Montalà, 2021)

El material una vez pulverizado se condensa en la superficie de los sustratos formando las películas; este proceso es uno de los más frecuentes para el crecimiento de películas delgadas (Herrasti, 1987).

1.2.2.2 Electrodepósito

La técnica de electrodepósito (ED) se define como el depósito de un recubrimiento sobre un electrodo mediante el proceso llamado electrólisis, que es la reacción inducida por el paso de corriente a través de un electrolito. Se basa en reacciones electroquímicas (reducciones y oxidaciones) sobre un electrodo cuando se aplica una fuente de energía eléctrica externa. Para que ocurran las reacciones redox es necesario que ambos electrodos sean conductores. De esta manera el depósito ocurre solo sobre la superficie conductora que esta en contacto con la solución electrolítica (Nava, 2013).

La técnica de ED en el modo potencioestático, se emplea un sistema de tres electrodos llamados: el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia dentro de una celda electroquímica que contenga la solución electrolítica y una fuente de alimentación externa (figura 1.5).

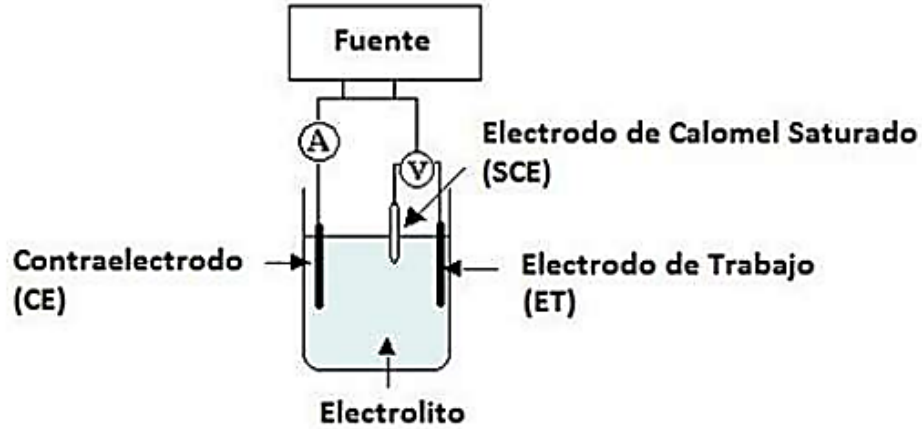


Figura 1.5. Representación de un sistema de ED con tres electrodos (Herrasti, 1987).

1.2.2.3 Transporte de vapor en espacio cerrado (CSVT)

El sistema de depósito por transporte de vapor en espacio cerrado CSVT consta de cuatro partes: el sistema de vacío, donde se forma y controla el vacío, el control de gases, para obtener una atmósfera inerte en la cual se lleva a cabo el depósito; la cámara de crecimiento y el sistema de control de la temperatura.



Figura 1.6: Sistema de depósito CSVT con los cuatro componentes principales. a) Sistema de vacío, b) Control de Flujo de Gases, c) Cámara de crecimiento y d) Sistema de control de temperatura. (Cruz, 2015)

1.2.2.4 Depósito por baño químico (DBQ)

La técnica consiste básicamente en la precipitación controlada a partir de reacciones en disoluciones acuosas, así dos o más reactivos químicos reaccionan de manera homogénea para formar como un precipitado del compuesto deseado en la solución y no solo sobre el sustrato. Este precipitado da lugar a la formación de una película sobre la superficie tanto del sustrato como del recipiente en contacto con la solución (Arias, 2015). A continuación, se describen los componentes principales para el depósito por baño químico:

- Un recipiente que contenga la solución acuosa (electrolito).
- El sustrato en el cual se deposita la película.
- Un mecanismo para producir agitación constante de la solución.
- Un sistema que mantenga una temperatura específica constante.

La figura 1.7 muestra la distribución de los componentes del sistema de DBQ.

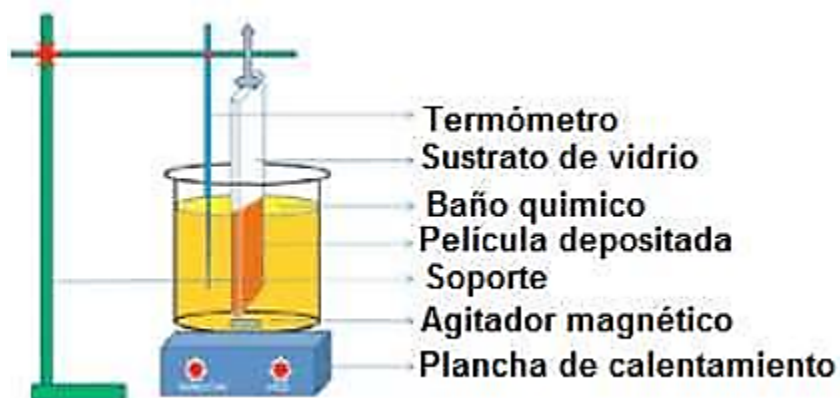


Figura 1.7: Esquema del sistema de depósito por CBD (Arias, 2015)

1.3 Celdas solares de semiconductor

Las celdas solares aparecieron por primera vez a mediados del siglo XIX gracias al hallazgo del efecto fotovoltaico por parte del físico Alexandre-Edmond Becquerel, que consagró su vida a la investigación del espectro solar, la energía eléctrica, la luminiscencia y la fosforescencia. (Williams, 1960)

Una celda solar, también llamada célula fotoeléctrica, célula solar, fotocélula o célula fotovoltaica, es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía lumínica (fotones) en energía eléctrica (flujo de electrones libres) mediante el efecto fotoeléctrico, generando energía fotovoltaica. Esta formada por materiales que presentan el efecto fotoeléctrico: absorben fotones de luz y emiten electrones. Cuando estos electrones libres son extraídos, el resultado es una corriente eléctrica que puede ser utilizada como electricidad. (Autosolar, 2020)

Para comprender el funcionamiento de las celdas solares es imprescindible conocer los materiales y los elementos que la constituyen, el elemento constituyente esencial de estas celdas solares son los materiales semiconductores. El silicio se emplea generalmente para fabricar celdas solares debido a sus características adecuadas para este uso y, además es un material que se encuentra en grandes cantidades en la corteza terrestre. Sin embargo, existe una segunda generación de celdas solares fabricadas a partir de películas delgadas de otros materiales semiconductores diferentes al silicio o en conjunto con el silicio. Estos materiales se colocan en películas delgadas sobre un sustrato de apoyo tal como el vidrio o la cerámica, la reducción de material y por lo tanto de los costos es significativa. Estas tecnologías prometen hacer mayores las eficiencias de conversión, en particular, el CIGS-CIS, el DSC y el CdTe que son los que ofrecen los costes de producción significativamente más baratos. (Ullal, 2007)

Las celdas solares funcionan de una forma bastante simple: al exponerse a la radiación solar, se produce el llamado efecto fotovoltaico, que convierte los fotones de luz solar en electrones, es decir, transforma la radiación solar en energía

eléctrica. Esto ocurre gracias a que el material semiconductor es capaz de absorber parte de los fotones incidentes en su superficie (Autosolar, 2020).

Un fotón produce en el material semiconductor un “hueco” en la capa de valencia del átomo de silicio, esto quiere decir que un electrón de la capa de valencia es liberado convirtiéndose en un electrón libre. Cada uno de estos electrones migra a una parte de la celda generando una corriente eléctrica en el semiconductor que puede recorrer un circuito externo y ser liberada en forma de energía eléctrica.

1.4 Características de los componentes que forman una celda solar CIGS

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

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) o 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 Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) tipo p, ambos en película delgada, para formar un potencial eléctrico, positivo en una terminal y negativo (Autosolar, 2020) en la otra como se muestra en la figura 1.8.

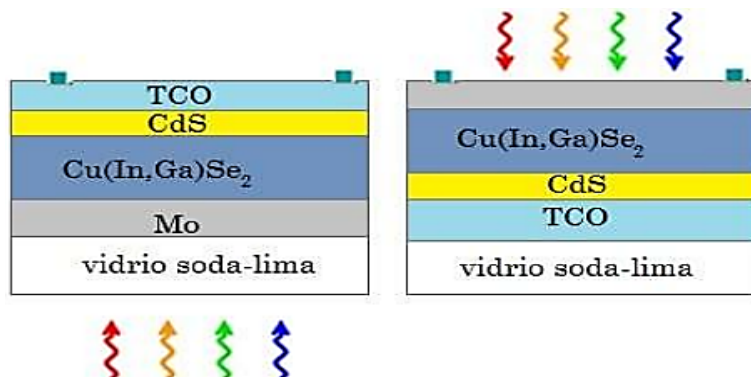


Figura 1.8 Estructura de una celda solar con películas de CdS

1.4.1 Sustrato

Esencialmente el sustrato es vidrio corning 50 (soda-lima) de 3 mm de espesor (Smith, 1969). 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. Algunas de sus características principales son (Gao, 2013)

- 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).
- Espesor y rugosidad del orden de 500 y 10 nm, respectivamente.
- Resistividad de $2-5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

1.4.2 Óxido conductor

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 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 (Cruz, 2015).

1.4.3 Semiconductor tipo-p

El CIGS es un material semiconductor tipo I-III-VI 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 ser 1 (seleniuro de cobre e indio puro) y variar a 0 (seleniuro 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 seleniuro de cobre e indio) hasta aproximadamente 1.7 eV (por seleniuro galio

cobre). Por su valor de E_g , es utilizado como material absorbente, además que con el CdS tipo-n forma una hetero-unión 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.

1.4.4 Semiconductor tipo-n

Un semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativos o electrones) Cuando se añade el material dopante (CdSe seleniuro de cadmio), aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante, ya que da algunos de sus electrones. El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material.

1.4.5 Contacto superior (Rejilla metálica de NiAl)

El contacto superior (Kittel, 2012) 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.

1.5 Películas delgadas de CdS

Por lo general, las películas delgadas de CdS usadas en las celdas solares CIGS 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 inglés)

Además de que se requieren espesores pequeños de entre 30 - 50 nm. (Calixto, Dobson, & McCandless, 2006) En este sentido, en este trabajo se trataron térmicamente y analizaron películas delgadas de CdS con propiedades ópticas, eléctricas y químicas adecuadas para su aplicación en celdas solares basadas en CIGS/CdS utilizando la técnica de baño químico.

1.5.1 impurificación con selenio

En las últimas décadas las películas de CdS han sido investigadas mediante diversas técnicas de caracterización por la incorporación sistemática en la red cristalina de diversos elementos. Se ha reportado que las propiedades estructurales y ópticas del CdS son fuertemente modificadas por el efecto de la impurificación y es objeto de investigación. Reportes de los recientes avances en investigación de materiales semiconductores basados en la impurificación del CdS con los siguientes elementos: Fe, Ga, Pb, Co, B y Se (Morales , 2014).

En este trabajo se analizaron películas de CdS impurificadas mediante la incorporación sistemática de la solución que contiene el ion Se^+ usando la técnica de depósito por baño Químico (DBQ) esperando mejorar las propiedades estructurales y ópticas del material resultante.

En estas condiciones de impurificación, es de esperarse que se deposite una solución sólida de CdS y Se (selenio) de interés con propiedades diferentes a los materiales binarios

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Síntesis por depósito en baño químico

El depósito por baño químico (DBQ) o también se conoce como crecimiento en disolución, precipitación controlada o simplemente deposición química es conocido por ser un método de síntesis bastante simple y económico respecto al gasto de reactivos y energía, el cual requiere bajas temperaturas de depósito y permite la obtención de películas sobre sustratos de gran tamaño. Así mismo, este método es adecuado para el depósito de películas delgadas de CdS.

La deposición por baño químico se realiza por la adición consecutiva de las disoluciones acuosas de los reactivos en un contenedor (Figura 2.1) (Jáuregui, 2000).

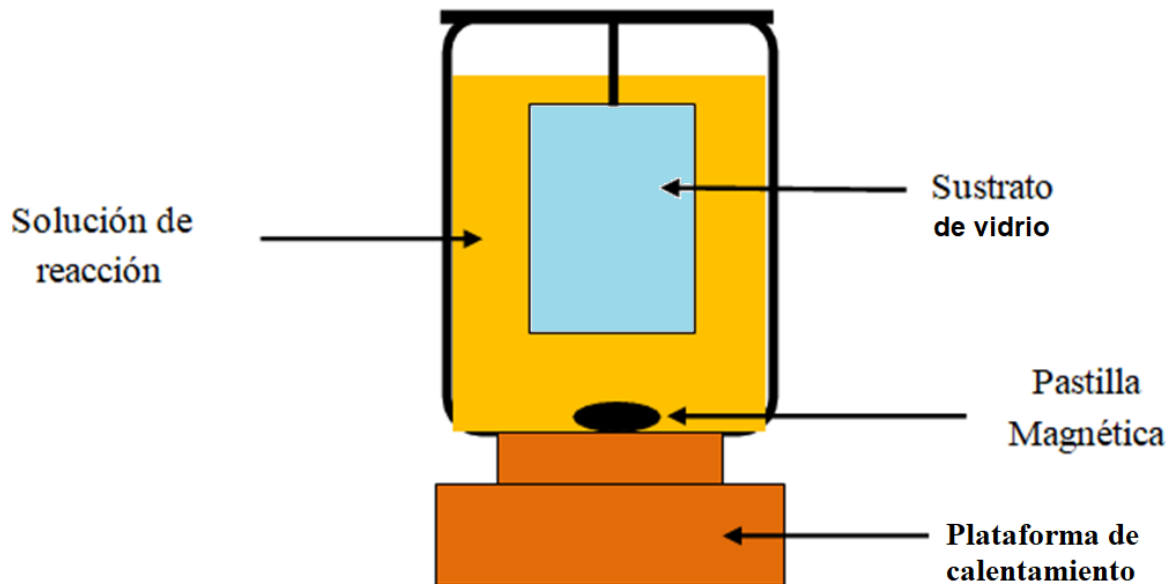


Figura 2.1: equipo utilizado para la técnica (CBD)

El crecimiento y la formación de las películas de CdS es la competencia entre el crecimiento homogéneo y heterogéneo, y viene siendo un proceso que se define en una serie de 4 pasos.

- Incubación
- Nucleación
- Crecimiento
- Finalización

Cabe señalar que cada etapa del proceso conlleva sus propias reacciones químicas y sus propios parámetros de reacción

- En la etapa de incubación todos los reactivos participantes en la solución entran en contacto por primera vez y llegan a un equilibrio químico y térmico, así mismo, es en esta misma etapa donde los iones de azufre son liberados.
- La etapa de nucleación consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de iones no metálicos, misma que funciona como superficie catalítica para que el crecimiento de la película continúe y se dopa con el selenio (Se).
- La etapa de crecimiento da pie al aumento en el espesor de la película con el depósito gradual de los iones metálicos y no metálicos (sulfuro y seleniuro), sobre la capa primaria formada en la etapa de nucleación.
- Por último, en la etapa de finalización, el aumento en el espesor de la película será más lento hasta que se detenga por completo, indica la detención del crecimiento de la película por agotamiento de los iones en la solución y formación de polvo fino que se deposita sobre la película recién creada, que impide que continúe la precipitación de los iones metálicos y no metálicos en la solución (Jáuregui, 2000).

2.1.1 Obtención de las 7 películas de CdS-CdSe mediante la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ)

Aunque el reporte de esta tesis no considera la síntesis ni los detalles del depósito de las películas se menciona brevemente como se realiza esta obtención: se utilizaron los siguientes reactivos precursores de las soluciones: CdCl_2 , KOH , NH_4NO_3 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$. Todas las soluciones son preparadas con agua desionizada de resistividad $18.2 \text{ M}\Omega$, para evitar contaminación no deseada. Las

soluciones son mezcladas a temperatura ambiente y la reacción se realiza a temperatura constante (T_d) de $80 \pm 2^\circ\text{C}$ agregando diferente volumen de selenourea ($\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$), 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 ml, resultando en siete depósitos diferentes. Todos los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio Corning, manteniendo constante el pH, la concentración, la proporción de volúmenes y la agitación. La solución que genera los iones Se^{2-} es la Selenourea, mientras la Tiourea es la solución que genera los iones S^{2-} . Mediante la técnica DBQ, ha sido reportado la importancia del control del complejo de coordinación tetramin-cadmio (II) $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ que se genera de forma indirecta durante la reacción y libera lentamente iones Cd^{2+} , estos se combinan con S^{2-} o Se^{2-} obteniéndose así CdS ó CdSe.

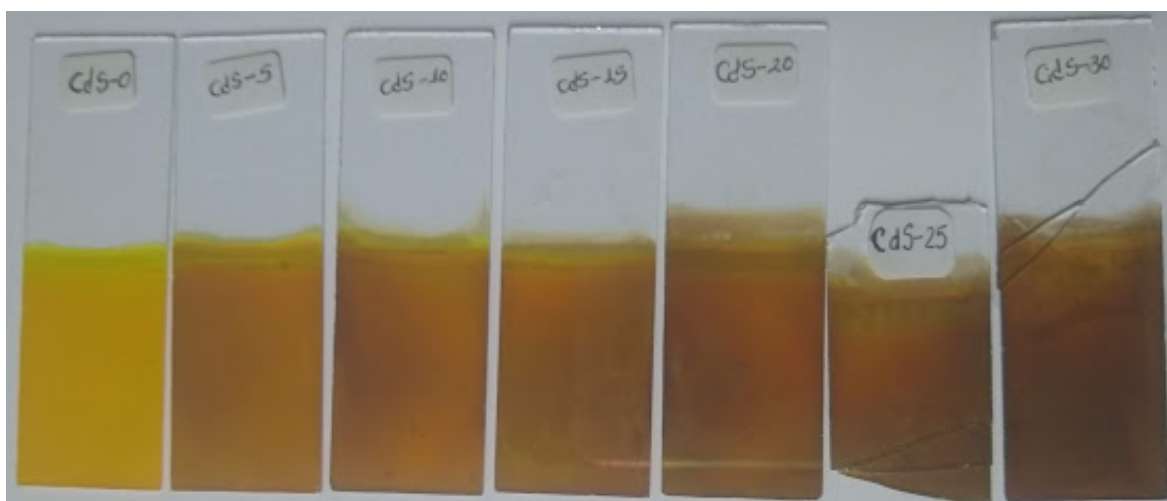


Figura 2.2 Serie de películas delgadas de CdS-Se

2.2 Tratamiento térmico

A cada película con diferente concentración de selenio se le hizo un tratamiento térmico durante un tiempo de 1 hora a temperatura de 400°C con una incertidumbre de $\pm 2^\circ\text{C}$ en un horno eléctrico (Figura 2.2) en atmosfera ambiente. Con este tratamiento se pretende mejorar la estructura y las propiedades de las películas delgadas de CdS.



Figura. 2.3: Horno usado en el tratamiento térmico de las películas de CdS-Se

2.3 Técnicas de caracterización

En este trabajo, para caracterizar las películas de CdS-Se, se emplearon las técnicas de difracción por rayos X (DRX) para evaluar la estructura y la fluorescencia de rayos x (FRX) para determinar su composición química, la técnica de DRX puede analizar muestras sólidas de tipo: en volumen, en película o en polvo, la técnica de FRX tiene la capacidad de identificar una más amplia variedad de tipos de muestras, entre los que se encuentran sólidos, líquidos, lodos y polvos.

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Una de las técnicas de mayor uso y confiabilidad para el estudio estructural de muestras cristalinas, que se utiliza en este trabajo para analizar estructuralmente las películas de CdS impurificadas con Se, es el análisis por difracción de rayos X.

En general, la difracción de un haz de ondas electromagnéticas es resultado de la interacción de radiación emitida con una disposición regular de centros de dispersión cuya separación es de dimensiones similares a la longitud de onda del propio haz. Si los centros de dispersión son átomos cuyos diámetros se conoce que son del orden de un angstrom (Å , 10^{-10} m), podríamos visualizar las estructuras cristalinas atómicas como redes de dispersión de orden nanométrico formadas por los planos de átomos de una muestra cristalina.

Debido a que en un cristal existen diferentes familias de planos con distintos espaciados, existirán también diferentes direcciones de difracción. Si consideramos

que no existen dos sustancias cristalinas que tengan todos sus espaciados iguales, podemos decir entonces que no existen dos sustancias con un mismo patrón de difracción. Por consiguiente, el patrón de difracción de rayos X es la huella dactilar de las sustancias cristalinas. Mediante la forma del patrón de cada material es posible determinar el tamaño de la celda cristalina, el grado de tensión del material y las distancias entre átomos del arreglo cristalino. Picos simétricos y de gran intensidad revelan una alta cristalinidad en la dirección detectada mientras que picos fuera de sus valores estándares de difracción pueden significar que el arreglo está tensionado o comprimido (Jenkins & Snyder, 1996).

La difracción de rayos X se da cuando un haz de rayos X de cierta longitud de onda, llamados rayos X incidentes, interactúan con los átomos de algún material cristalino que se encuentran en el primer plano, estos rayos serán dispersados, o sea serán los rayos difractados. El mismo proceso pasará para el segundo plano, así como para los planos consecuentes. Para que se dé la difracción de rayos X, debe de existir una interferencia constructiva, es decir, que el pico máximo de la onda del primer plano coincida con la misma amplitud que la de la onda del segundo plano, por lo que se encontrarán en fase siendo la onda resultante la suma de esas dos ondas. De manera que para que las ondas se encuentren en fase, los rayos X incidentes formarán un ángulo con el plano, el cual debe ser el mismo ángulo que se forma con los rayos dispersados y el plano. En la Figura 2.4 se muestra de forma esquemática la difracción de rayos X en un cristal (Martínez, 2013).

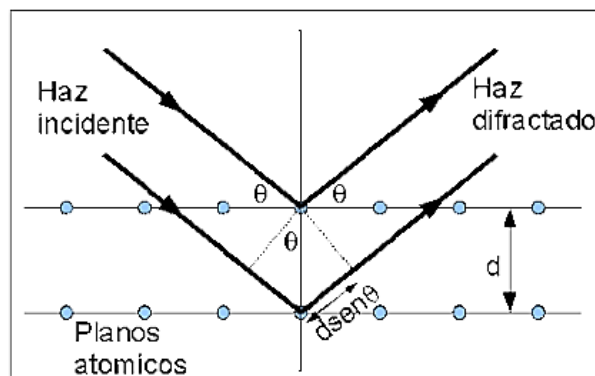


Figura 2.4: Difracción de rayos X debido a un cristal

Para poderle dar sustento a la difracción de rayos X, se encuentra la Ley de Bragg, la cual plantea que para que exista difracción debe de haber una interferencia constructiva, la cual se presenta cuando la diferencia de la longitud de la trayectoria de rayos X incidentes sobre planos paralelos es igual a un múltiplo de su longitud de onda.

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (1)$$

Para un material con estructura cristalina cúbica, la distancia interplanar está dada por:

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

Mientras que, para un material con estructura cristalina hexagonal, la distancia interplanar tiene la siguiente relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

En donde d es la distancia entre planos con índices de Miller h , k y l ; mientras que, a y c son los parámetros de red de la estructura cristalina correspondiente.

Mediante difracción de rayos X se puede determinar el tamaño promedio de los cristales que forman el material bajo análisis, esto se realiza mediante la ecuación de Scherrer, una fórmula que relaciona el tamaño de los cristalitos submicrométricos en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. A menudo se lo denomina, incorrectamente, una fórmula para la medición o el análisis del tamaño de partículas. La ecuación de Scherrer se puede escribir como:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Donde: τ es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalitos), que pueden ser menores o iguales al tamaño de grano y al tamaño de partícula; K es un factor

de forma adimensional, con valor cercano a la unidad, tiene un valor típico de aproximadamente 0.9, pero varía con la forma real del cristalito; λ es la longitud de onda de los rayos X; β es el ancho medio a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), en radianes; θ es el ángulo de Bragg.

La gráfica resultante de la difracción de rayos X se les llama difractograma o patrón de difracción y corresponde a una gráfica de intensidad contra los ángulos de difracción en 2θ , a partir de ellos se obtiene información de la distancia entre los planos cristalinos del material bajo estudio. Este patrón de difracción es utilizado para determinar la estructura del material investigado buscando en una base de datos de patrones de difracción.

La medición de difracción de rayos X se realizó en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 DISCOVER, mostrado en la Figura 2.5, con geometría de haces paralelos con espejo de Göbel, equipado con goniómetro en configuración horizontal θ - 2θ , detector de centelleo tipo puntal y con tubo de rayos X de Cu (radiación correspondiente a la $\text{CuK}\alpha_1=1.5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV y 40 mA). La colección de datos se realizó en el rango 2θ de 15 a 80 grados, con un incremento de 0.02° (2θ) y un tiempo de 1.2 s/paso.

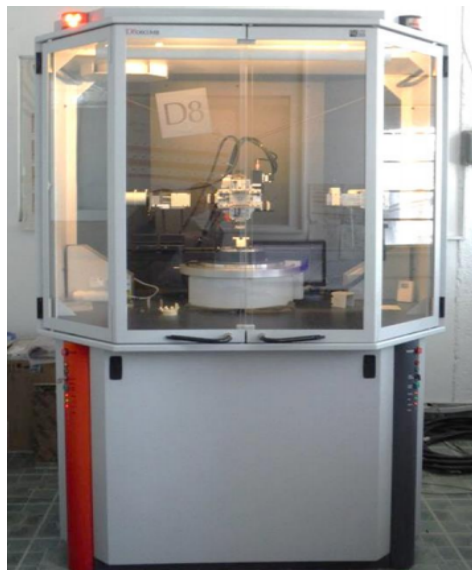


Figura 2.5 Difractómetro de rayos X D8 DISCOVER

2.3.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica analítica para determinar la composición química de muchos tipos de materiales. Los materiales pueden estar en forma sólida, líquida, en polvo o en este caso en película. El método es rápido, preciso y no destructivo y, por lo general, solo requiere un mínimo de preparación de la muestra. Las aplicaciones son muy amplias e incluyen las industrias del metal, cemento, petróleo, polímeros, plástico, alimentos, minería, mineralogía, geología, la investigación y la farmacia.

El principio básico para la determinación de elementos mediante fluorescencia de rayos X se presenta a continuación: cuando un átomo se irradia con un haz de rayos X de alta energía ocasiona que un electrón de una capa interna se separe del átomo, posteriormente un electrón de una capa más externa se desplaza y ocupa el “hueco” producido, liberando una energía que equivale a la diferencia de los niveles de energía implicados. Esta energía liberada puede emitirse en forma de un cuanto de rayos X característico para cada elemento, lo que permite determinar que elemento emite esta radiación.

La radiación característica de rayos X de un elemento corresponde a la diferencia de energía de los niveles de las transiciones que puede realizar un electrón en un átomo como se muestra en la figura 2.6. El término radiación K se utiliza para la radiación que se emite al ocupar la capa K con electrones de capas más externas, radiación L para la radiación que se emite al ocupar la capa L con electrones de capas exteriores a la capa L y así sucesivamente.

Para la denominación completa de la línea de rayos X emitida se necesita información acerca de la capa de procedencia del electrón que rellena el “hueco” producido. A este fin, se utilizan las letras griegas α , β , etc. con la numeración 1,2,3,... para distinguir las diferentes capas y subniveles.

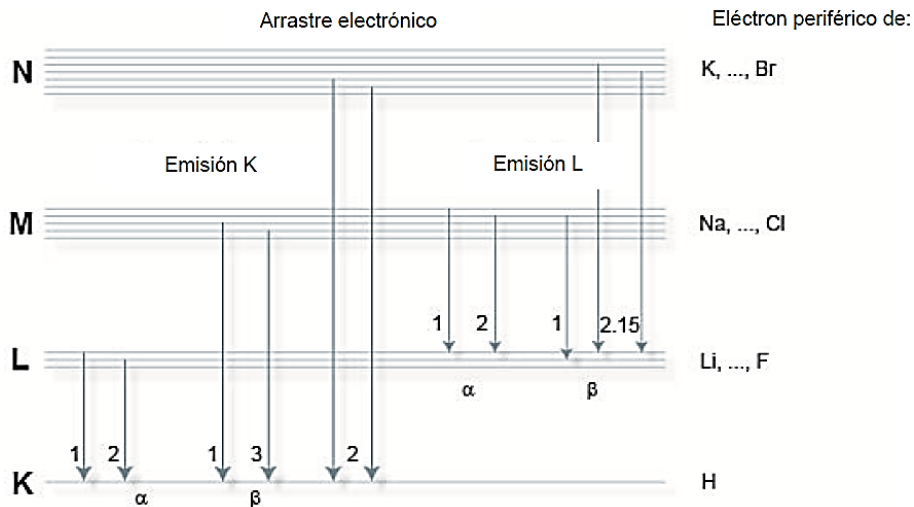


Figura 2.6 Denominación de las líneas de fluorescencia rayos X (Bruker, 2011)

Ejemplos:

$K\alpha_1$ Electrón del subnivel LIII a la capa K

$K\alpha_2$ Electrón del subnivel LII a la capa K

$K\alpha_{1,2}$ si las dos líneas no se resuelven por el espectrómetro

$K\beta_1$ Electrón del subnivel M a la capa K

$L\alpha_1$ Electrón del subnivel M a la capa L

Los tipos de espectrómetros de fluorescencia se pueden dividir en dos grupos principales: sistemas de dispersión de energía (FRX-DE) y sistemas de dispersión de longitud de onda (FRX-DL). El rango de elementos que se pueden analizar y sus niveles de detección dependen principalmente del tipo de espectrómetro utilizado, en general van del sodio al uranio (Na - U). (Rohatgi, 1978). El rango de concentración va desde niveles de decenas de ppm hasta el 100%. En términos generales, los elementos con números atómicos altos tienen límites de detección más bajos que los elementos más ligeros. En este trabajo de tesis se emplea un sistema de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda FRX DL marca BRUKER modelo S8 TIGER mostrado en la figura 2.7.



Figura 2.7 Espectrómetro de fluorescencia S8 TIGER

El sistema de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda S8 TIGER cuenta con un tubo de rayos X de Rodio (Rh) cuya energía permite excitar los electrones de un gran número de elementos, cuando se hace incidir sobre una muestra, ésta emite la radiación característica de fluorescencia de rayos X específica de cada elemento, cuya intensidad permite determinar su concentración. En la Figura 2.8 se muestra el arreglo interno del sistema utilizado en este estudio, donde se muestra la trayectoria del haz de rayos X a través de los componentes. El haz de la fuente de rayos X pasa a través de un filtro de haz primario para reducir el fondo y discriminar la radiación de excitación de la originada por los elementos más pesados. Para definir el área de análisis la radiación emitida por la muestra se limita a través de una máscara y posteriormente se paraleliza por un colimador, el cual está caracterizado por un ángulo de apertura que limita la divergencia del haz emitido por la muestra. Cuando el haz sale del colimador, incide en un cristal analizador que dispersa las diferentes energías de la radiación que le incide debido al fenómeno de difracción.

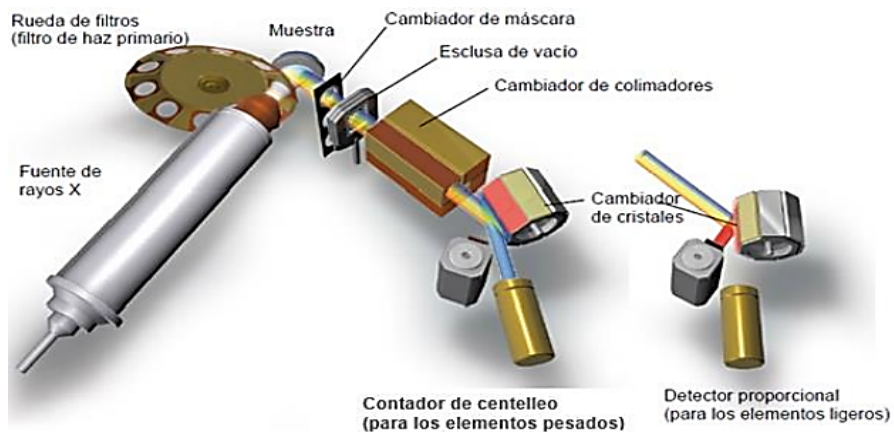


Figura 2.8: Trayectoria del haz en el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva S8 TIGER.

El cristal analizador dependiendo de su distancia interplanar y según la ley de Bragg, difracta el haz en diferente ángulo separando las longitudes de onda de la fluorescencia emitida. El espectrómetro S8 TIGER utiliza de forma secuencial uno de cuatro cristales analizadores, los cuales son denominados por el fabricante como: PET, XS-55, XS-C y LiF 200.

La difracción del cristal analizador es captada por uno de los dos detectores, de los cuales, uno está usado para medir la radiación de elementos ligeros (detector de flujo) y el otro para medir la radiación de elementos pesados (detector de centelleo). Esto significa que el tipo de detector, su posición angular y el cristal analizador seleccionado discriminan la longitud de onda que se está midiendo.

Los pulsos eléctricos generados por los detectores se cuantifican para obtener la intensidad de rayos X a una energía específica que en conjunto con el barrido en ángulo del cristal analizador forman el espectro de energía de rayos X (cuentas de rayos X vs. energía) en la computadora de control.

El software de la computadora llamado “QUANT EXPRESS” determina la energía e intensidad de los picos de rayos X característicos y luego calcula las concentraciones elementales en comparación con parámetros de calibración que permite efectuar el análisis cuantitativo completo de muestras muy distintas. (Martínez, 2013).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 Tratamiento térmico

Después de realizar el tratamiento térmico a las películas de sulfuro de cadmio con impurificación de selenio por una hora a 400 °C en ambiente de aire, estas adquirieron una tonalidad naranja y más oscura como resultado del tratamiento, las muestras tuvieron que ser recortadas debido a que sus dimensiones eran mayores a las de los porta muestras de los equipos de análisis por rayos X, en la figura 3.1 se muestra la apariencia de las 7 películas con tratamiento térmico.

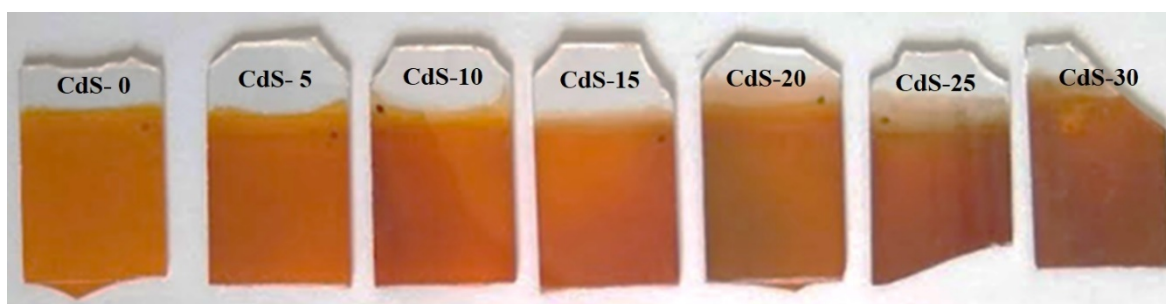


Figura 3.1 Apariencia de las películas de CdS con Se después del tratamiento térmico.

3.2 Difracción de rayos x

Para identificar la estructura y los compuestos cristalinos en las películas con diferente contenido de selenio, estas se caracterizaron por difracción de rayos X en configuración acoplada θ - 2θ , lo que permitió identificar las fases cristalinas presentes y determinar su tamaño de cristalito antes y después del tratamiento térmico.

3.2.1 Películas sin tratamiento térmico

De la figura 3.2 a la figura 3.8 se muestran los difractogramas de rayos X de las diferentes películas sintetizadas con diferente nivel de impurificación (0 a 30 ml) de selenio previas al tratamiento térmico.

Para la identificación de picos de los difractogramas se utilizaron los datos de las tarjetas publicadas en la base de datos Powder Diffraction File (PDF) por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) (ICDD, 2021) para el CdS cúbico (00-010-0454) y para el CdSe cúbico (00-019-0191) mostrados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Datos de difracción de rayos X publicados por el ICDD para el CdS y el CdSe en polvo con estructura cúbica.

CdS 00-010-0454 (Cúbico)				CdSe 00-019-0191 (Cúbico)			
2θ (°)	d(Å)	Índices (hkl)	Intensidad (%)	2θ (°)	d(Å)	Índices (hkl)	Intensidad (%)
26.50	3.360	(1,1,1)	100	25.35	3.51	(1,1,1)	100
30.80	2.900	(2,0,0)	40	42.00	2.14	(2,2,0)	55
43.96	2.058	(2,2,0)	80	49.69	1.83	(3,1,1)	25
52.13	1.753	(3,1,1)	60	60.94	1.51	(4,0,0)	2
54.58	1.680	(2,2,2)	10	67.08	1.39	(3,3,1)	4
64.02	1.453	(4,0,0)	20	76.77	1.24	(4,2,2)	4
70.36	1.337	(3,3,1)	30	82.40	1.16	(5,1,1)	2
72.80	1.298	(4,2,0)	10				
81.00	1.186	(4,2,2)	30				

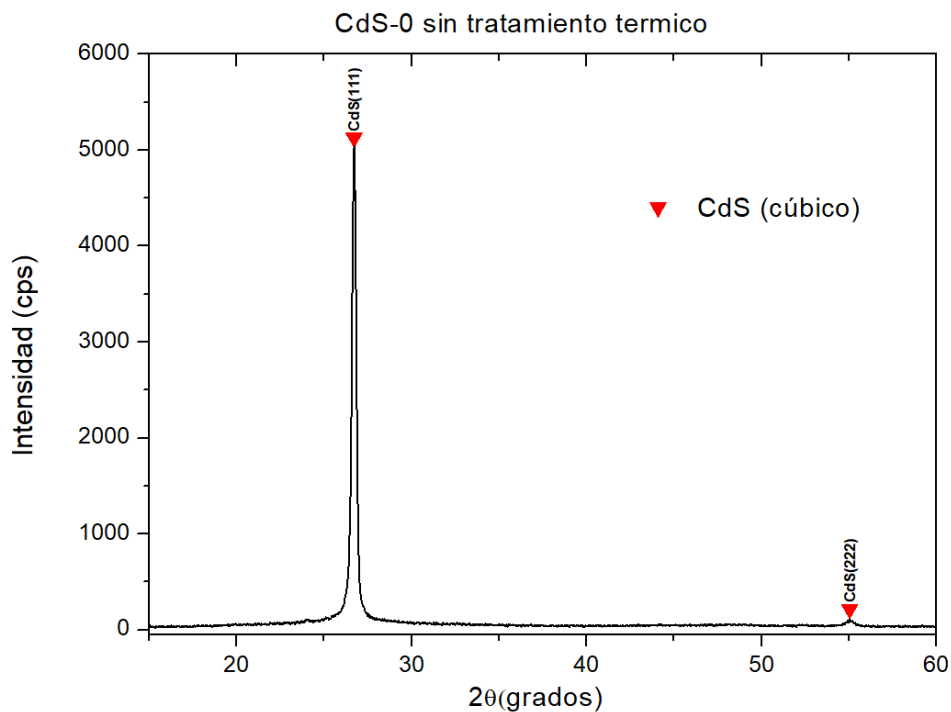


Figura 3.2. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento y sin impurificación de selenio (CdS-0).

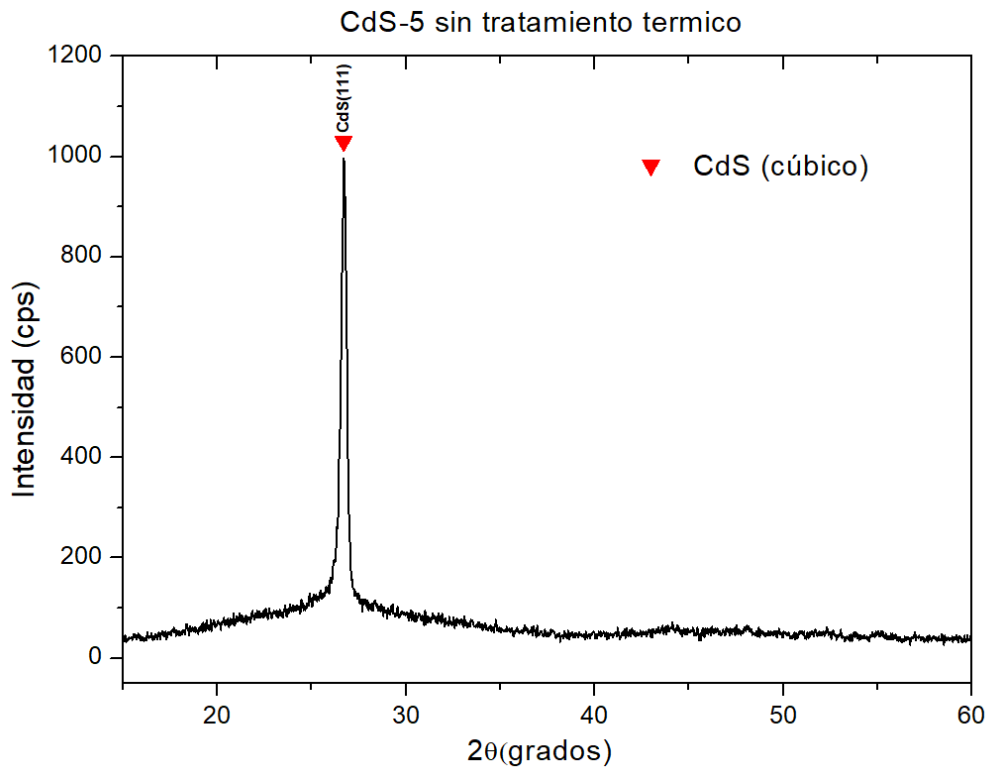


Figura 3.3. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 5 ml de impurificación de Se (CdS-5).

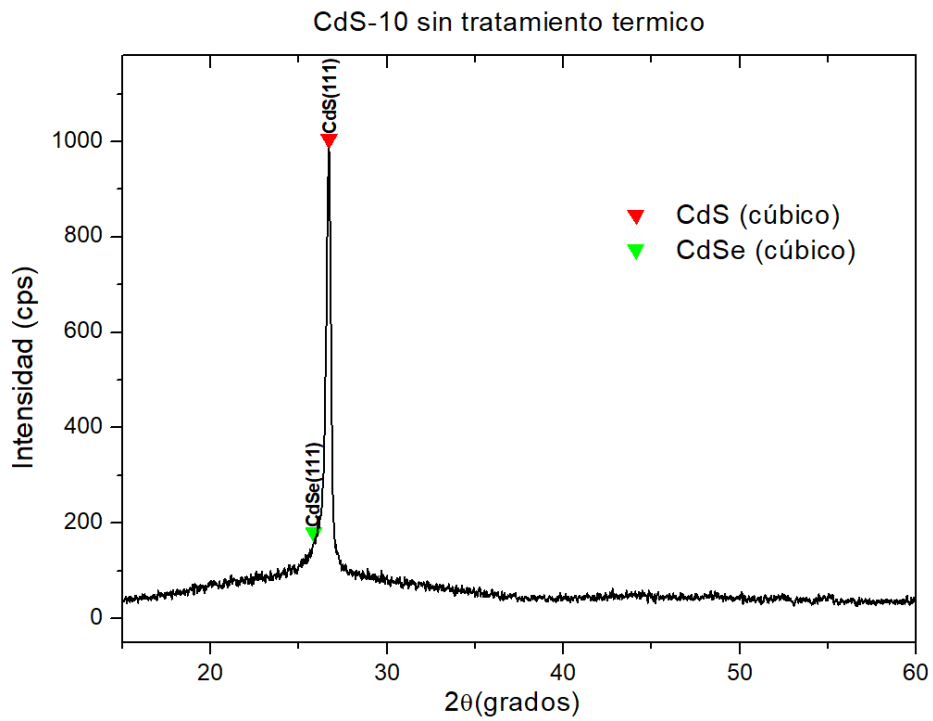


Figura 3.4. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 10 ml de impurificación de Se (CdS-10).

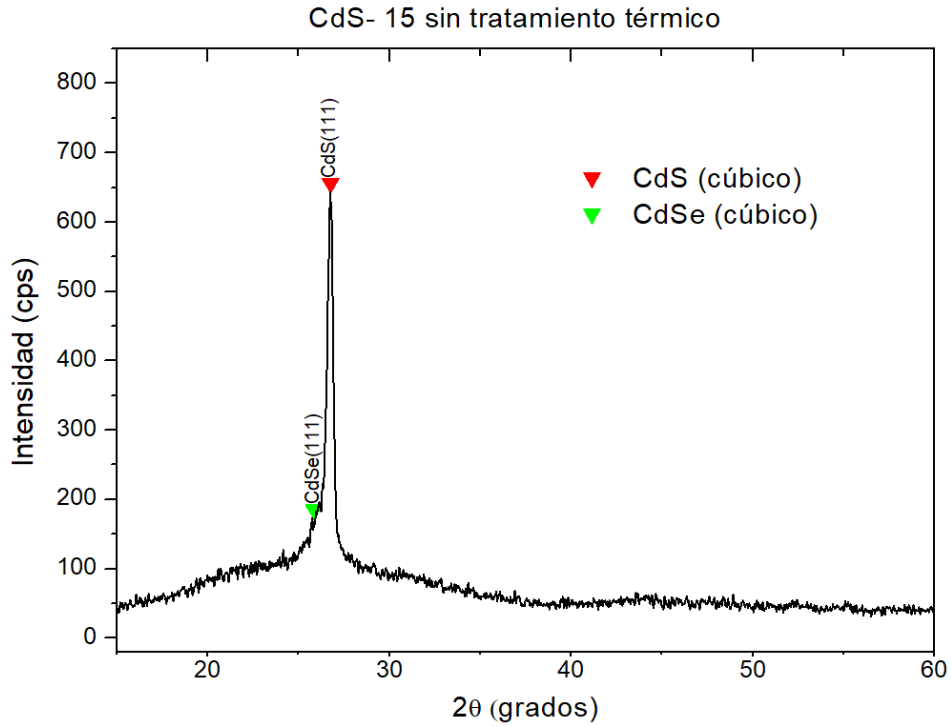


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 15 ml de impurificación de Se (CdS-15).

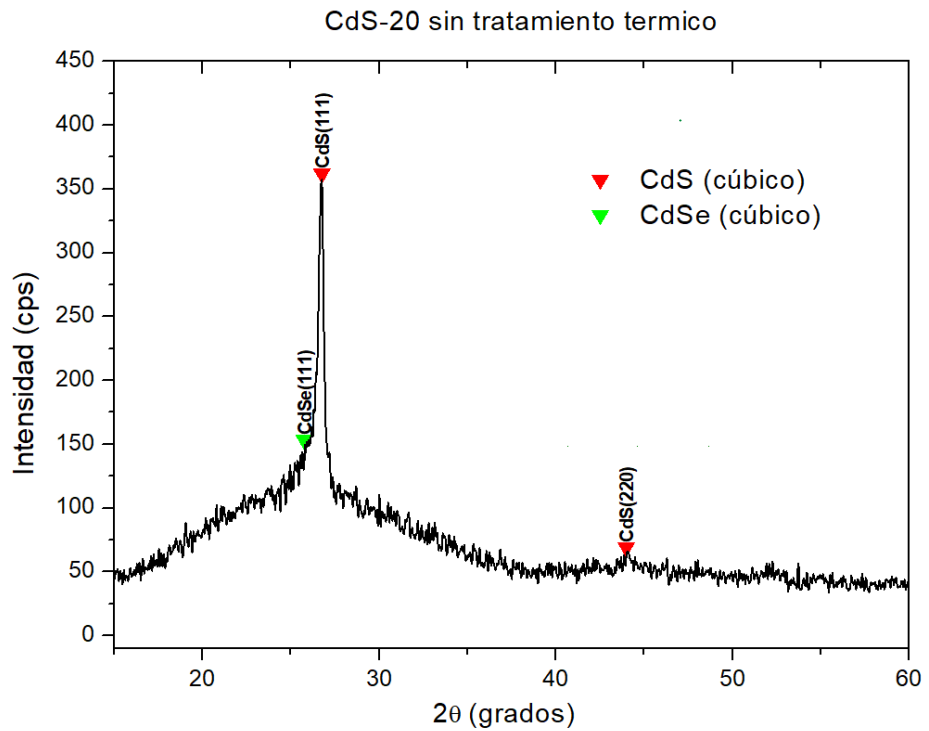


Figura 3.6. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 20 ml de impurificación de Se (CdS-20).

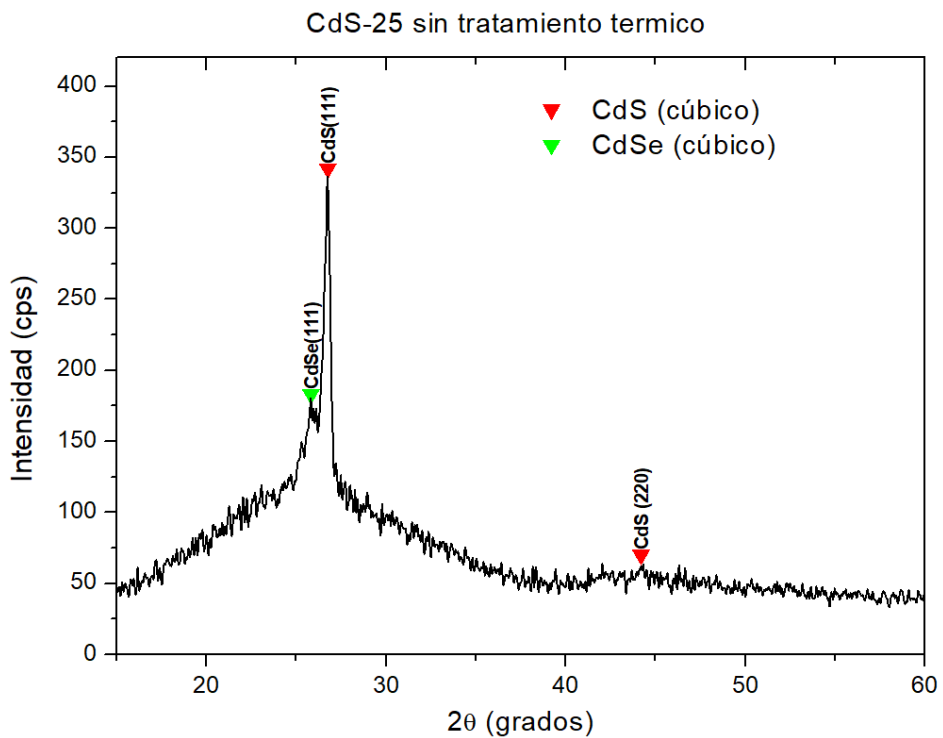


Figura 3.7. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 25 ml de impurificación de Se

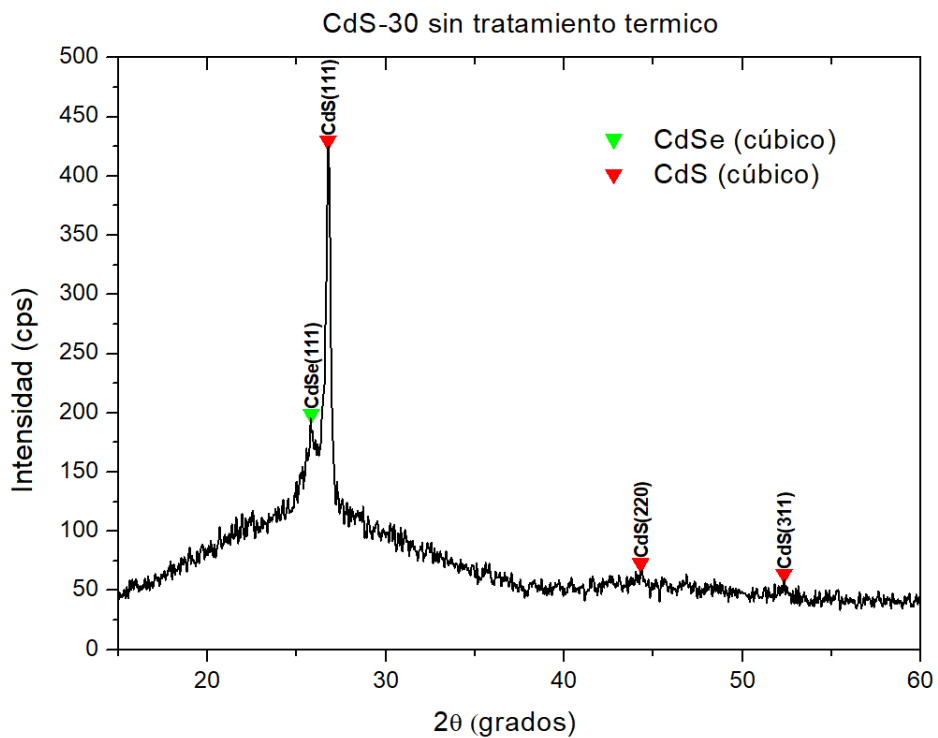


Figura 3.8. Patrón de difracción de rayos X de la película sin tratamiento con 30 ml de impurificación de Se (CdS-30)

En los difractogramas presentados de la figura 3.2 a la figura 3.8 no aparecen todos los picos reportados en la base datos, esto es debido a que el registro es de un material en polvo y en este estudio el material está en forma de película sólida, por lo que solo los planos cristalino orientados paralelos a la superficie producen picos de difracción. Sin embargo, aparece un pico dominante alrededor de 26.6° en todos los difractogramas de la figura 3.2 a la figura 3.8 asociado a los planos cristalinos en la orientación (111) de la fase cúbica del CdS, por lo cual se deduce que es la orientación preferente de los cristales que forman las películas. Se puede observar que la intensidad de este pico va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de selenourea agregada en la solución del baño químico, lo que indica que la incorporación de selenio en la solución inhibe el crecimiento cristalino del CdS.

En los difractogramas de rayos X de las películas con mayor contenido de selenourea (mayor a 10 ml) se observa la aparición de un pico de difracción cercano a 25.7° , el cual se asocia a los planos cristalinos (111) de la fase cristalina zincblenda del CdSe (cúbico), lo que indica la formación del compuesto CdSe, atribuible a la incorporación de Se en la reacción de la solución acuosa del baño químico, este pico va incrementando su intensidad conforme se aumenta la cantidad de selenourea en la solución.

La disminución de la intensidad del pico de CdS (111) y el aumento de la intensidad del pico de CdSe (111) conforme se aumenta el contenido de selenourea se atribuye a la disminución de la formación de cristales de CdS y el aumento de la cristalización de CdSe. Este cambio de intensidad de los picos también es atribuible a una disminución del espesor de la película conforme se incorpora el selenio a la reacción en la solución del baño químico.

En la siguiente sección se presentan los difractogramas o patrones de difracción de las siete películas después del tratamiento térmico.

3.2.2 Películas con tratamiento térmico

De la figura 3.9 a la figura 3.15 se muestran los difractogramas de rayos X de las diferentes películas sintetizadas con diferente nivel de impurificación de selenio posterior al tratamiento térmico a 400°C en atmosfera ambiental.

La identificación de los picos en los difractogramas de las películas con tratamiento térmico se realizó con los datos de las tarjetas publicadas en la base de datos Powder Diffraction File (PDF-4) por el International Centre for Diffraction Data (ICDD) para el CdS hexagonal (00-041-1049), el CdSe cúbico (00-019-0191), cuyos datos se muestran en la tabla 3.2, también hubo coincidencias con el CdO cúbico (00-005-0640) y el CdCO₃ Romboédrico (00-042-1342) los cuales se muestran la tabla 3.3.

Tabla 3.2 Datos de difracción de rayos X publicados por el ICDD para el CdS hexagonal y el CdSe cúbico en formato de polvo.

CdS 00-041-1049 (hexagonal)				CdSe 00-019-0191 (cúbico)			
2θ (°)	d(Å)	Índices (hkl)	Intensidad (%)	2θ (°)	d(Å)	Índices (hkl)	Intensidad (%)
24.81	3.586	(1,0,0)	62	25.35	3.51	(1,1,1)	100
26.51	3.359	(0,0,2)	91	42.00	2.14	(2,2,0)	55
28.18	3.164	(1,0,1)	100	49.69	1.83	(3,1,1)	25
36.62	2.452	(1,0,2)	29	60.94	1.51	(4,0,0)	2
43.68	2.071	(1,1,0)	48	67.08	1.39	(3,3,1)	4
47.84	1.899	(1,0,3)	50	76.77	1.24	(4,2,2)	4
50.88	1.793	(2,0,0)	8	82.40	1.16	(5,1,1)	2
51.82	1.763	(1,1,2)	31				
52.79	1.733	(2,0,1)	15				
54.58	1.680	(0,0,4)	5				
58.28	1.582	(2,0,2)	3				
60.84	1.521	(1,0,4)	3				
66.77	1.399	(2,0,3)	15				

Tabla 3.3 Datos de difracción de rayos X publicados por el ICDD para el CdO cúbico y el CdCO₃ romboédrico en formato de polvo.

CdO 00-005-0640 (cúbico)				CdCO₃ 00-042-1342 (romboédrico)			
2θ (°)	d(Å)	Índices	Intensidad	2θ (°)	d(Å)	Índices	Intensidad
33.00	2.712	(1,1,1)	100	23.49	3.785	(0,1,2)	74
38.29	2.349	(2,0,0)	88	30.28	2.949	(1,0,4)	100
55.26	1.661	(2,2,0)	43	32.90	2.720	(0,0,6)	4
65.91	1.416	(3,1,1)	28	36.42	2.465	(1,1,0)	30
69.29	1.355	(2,2,2)	13	40.13	2.245	(1,1,3)	5
81.99	1.174	(4,0,0)	5	43.80	2.065	(2,0,2)	24
				48.07	1.891	(0,2,4)	12
				49.51	1.839	(0,1,8)	24
				49.91	1.826	(1,1,6)	31
				58.24	1.583	(1,2,2)	13
				60.74	1.524	(1,0,10)	4

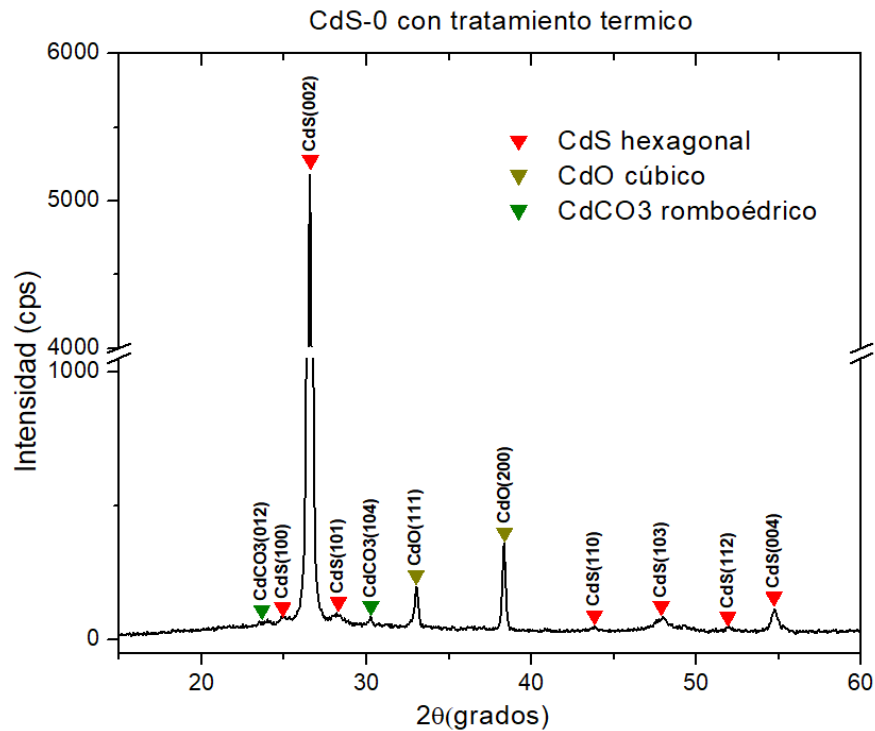


Figura 3.9. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento sin impurificación de Se (CdS-0).

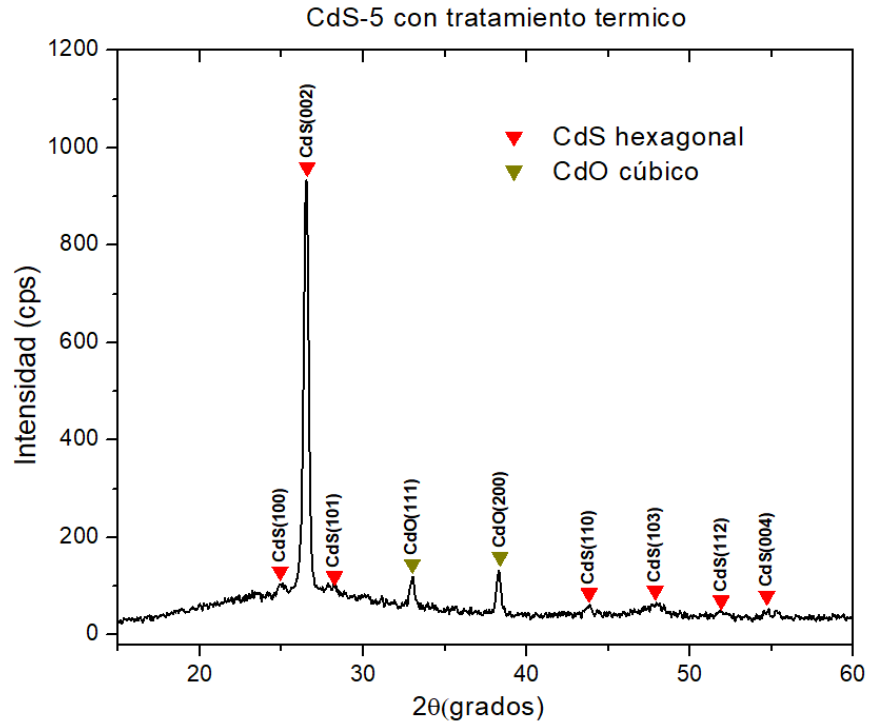


Figura 3.10. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 5 ml de impurificación de Se (CdS-5).

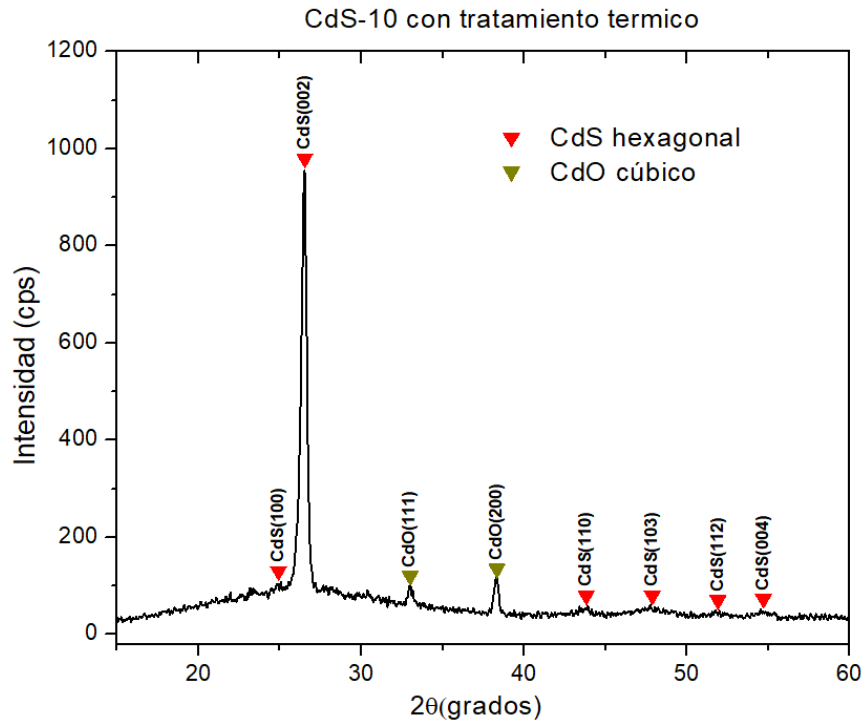


Figura 3.11. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 10 ml de impurificación de Se (CdS-10).

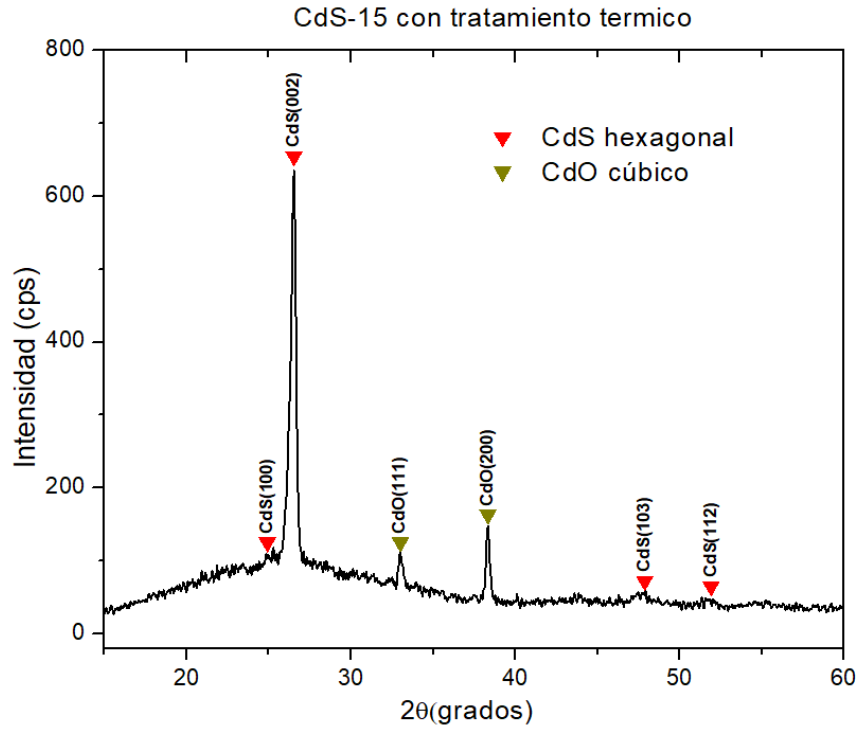


Figura 3.12. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 15 ml de impurificación de Se (CdS-15).

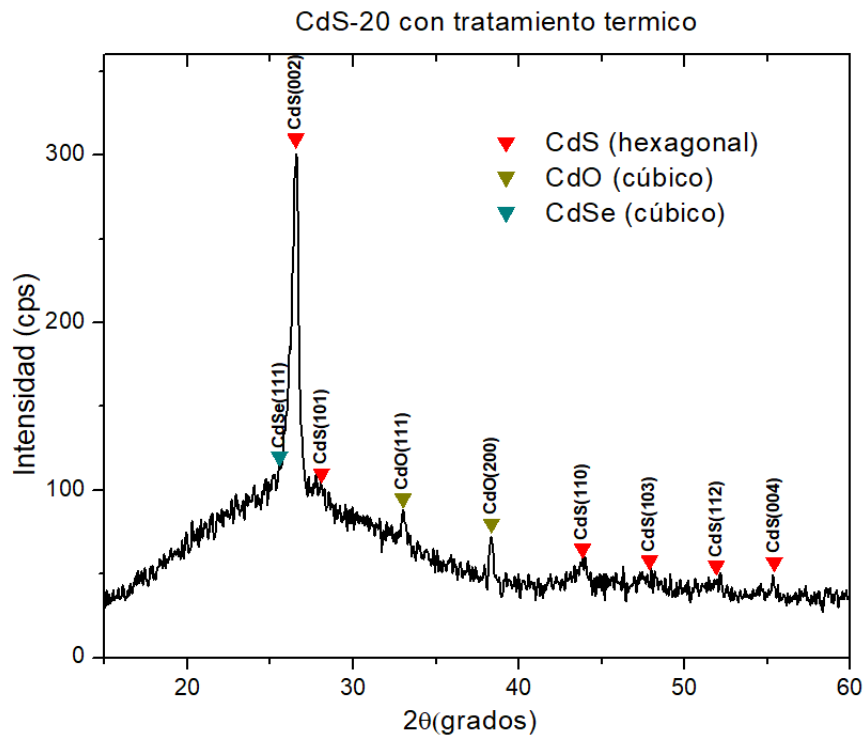


Figura 3.13. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 20 ml de impurificación de Se (CdS-20).

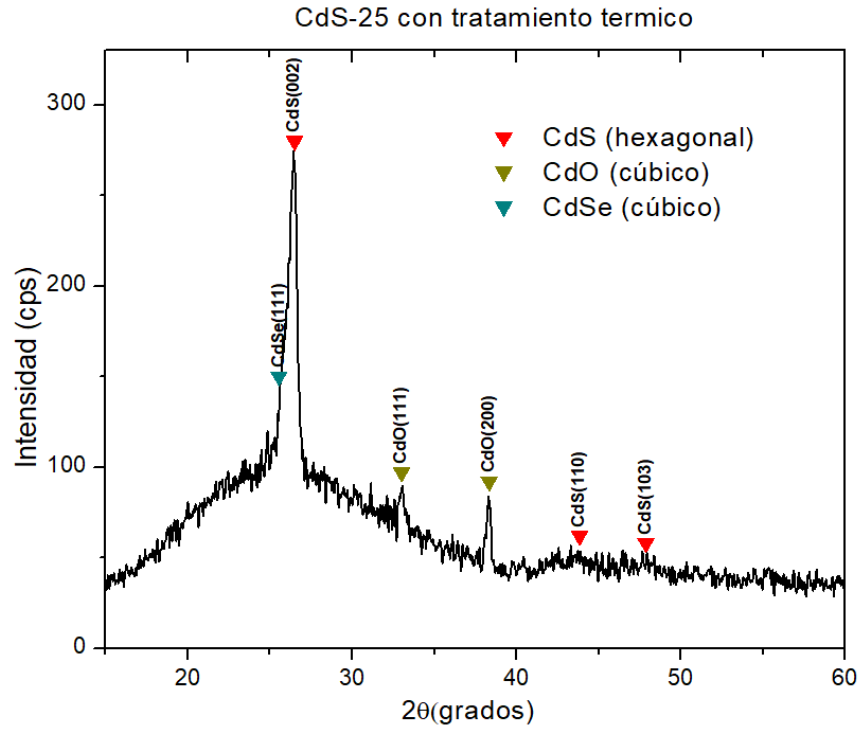


Figura 3.14. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 25 ml de impurificación de Se (CdS-25).

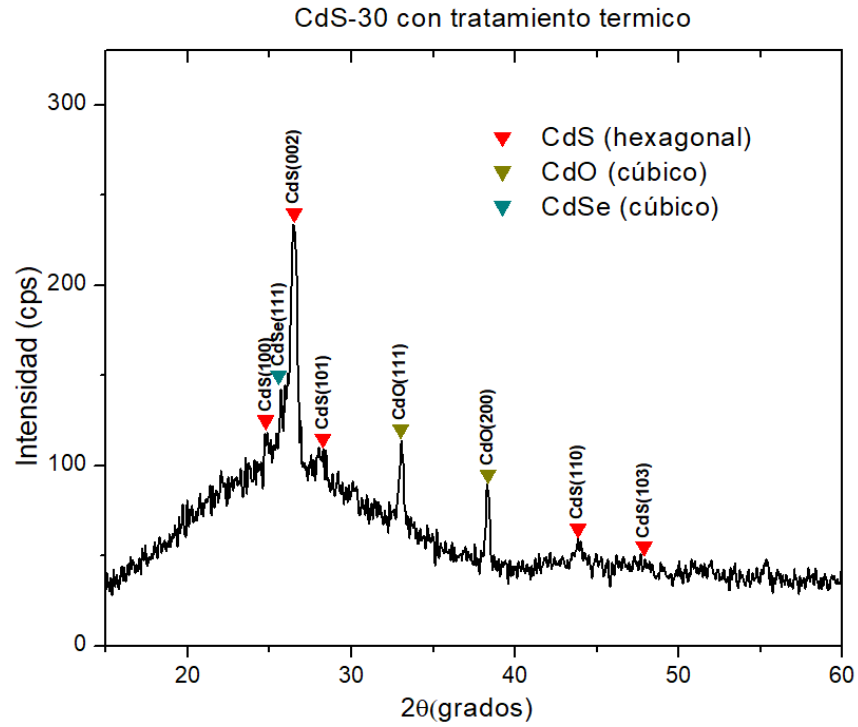


Figura 3.15. Patrón de difracción de rayos X de la película con tratamiento y 30 ml de impurificación de Se (CdS-30).

De los difractogramas de las películas después del tratamiento térmico podemos observar que el tratamiento térmico produce que el CdS comience a cambiar de fase cúbica a hexagonal y también este proceso origina 2 nuevas fases; el óxido de cadmio (CdO) con estructura cúbica y el carbonato de cadmio (CdCO₃) con estructura romboédrica, debido muy probablemente a que el ambiente del tratamiento contiene oxígeno (O₂) y dióxido de carbono (CO₂).

Los picos de CdCO₃ solo se observaron en la película sin impurificación de selenio, lo que indica que la presencia de este elemento inhibe la formación del CdCO₃. Los picos de CdO con orientación (111) y (200) se observaron en todos los difractogramas de las películas con tratamiento lo que indica la formación de este óxido sobre la superficie de cada película, este compuesto se ha reportado como un material semiconductor con sensibilidad a la presencia de gas LP (Salunkhe, 2008), lo cual podría influenciar en su desempeño para su aplicación en celdas solares.

El cálculo del tamaño de cristal usando la fórmula de Scherrer se muestra en la figura 3.16:

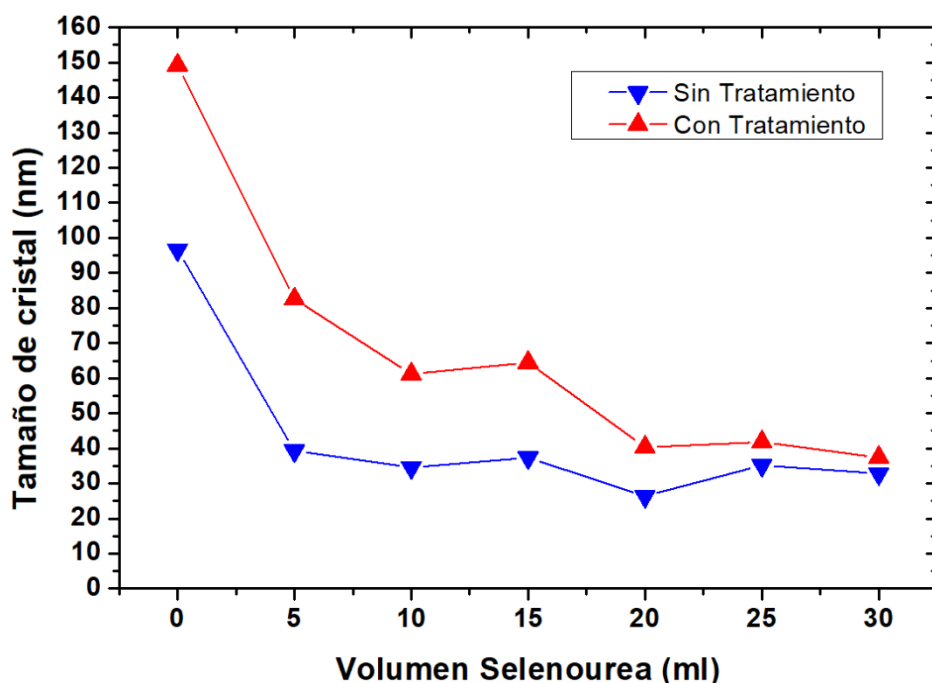


Figura 3.16. Tamaño de cristal estimado por la ecuación de Scherrer para el CdS en función del volumen de Se agregado en la solución, antes y después del tratamiento térmico)

La gráfica de la figura 3.16 es la estimación del tamaño promedio de los cristales de CdS en función del volumen de selenourea vertida en la solución, para las películas sin y con tratamiento térmico, aquí se puede observar que al tener mayor contenido de selenio el tamaño de cristal del CdS se va reduciendo por la inhibición de la formación de cristales de CdS debido a la presencia de Se, observándose por comparación entre los tamaños antes del tratamiento (trazo en azul) respecto al tamaño después del tratamiento (trazo en rojo) que el tratamiento térmico aumenta el tamaño de cristal de las películas, esto se atribuye a una recristalización por la agitación térmica provocada por el aumento de temperatura.

3.3 Fluorescencia de rayos X.

Con el propósito de identificar y cuantificar los elementos presentes en las películas se realizó el análisis por fluorescencia de rayos X (FRX), de esta manera se detectó la presencia de selenio y de otras impurezas. Sin embargo, debido a que la profundidad de penetración de los rayos X es mayor al espesor de las películas en los espectros de FRX se observan picos generados por los elementos presentes en el sustrato de vidrio.

De la figura 3.17 a 3.30 se muestran los espectros de FRX de las películas con diferente contenido de selenio sin realizar el tratamiento térmico, donde hay picos de los elementos de las películas: cadmio (Cd) azufre (S) y selenio (Se), pero se observan otros que están presentes en el sustrato de vidrio como son: silicio (Si), calcio (Ca), potasio (K), sodio (Na), aluminio (Al), magnesio (Mg), hierro (Fe), estroncio (Sr) y zirconio (Zr). Además, se observan picos característicos de rodio (Rh), ya que este es el elemento usado como ánodo en el tubo generador de rayos X. Para identificar los picos generados por los elementos se colocaron sobre ellos etiquetas con su símbolo químico junto con la nomenclatura de la transición que genera el pico (KA, KB, LA, etc.), para discriminar los elementos de las películas se colocaron también símbolos de color rojo (▼), mientras que para los picos de los elementos del sustrato se colocaron símbolos de color azul (▼).

3.3.1 Películas sin tratamiento térmico

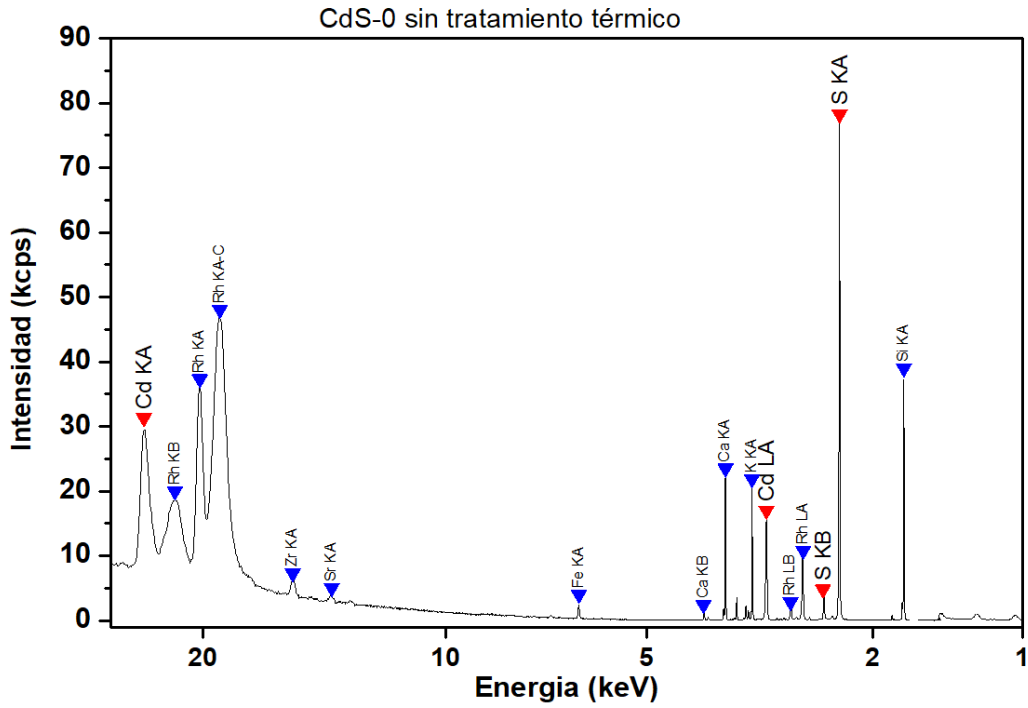


Figura 3.17. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico y sin impurificación de Se

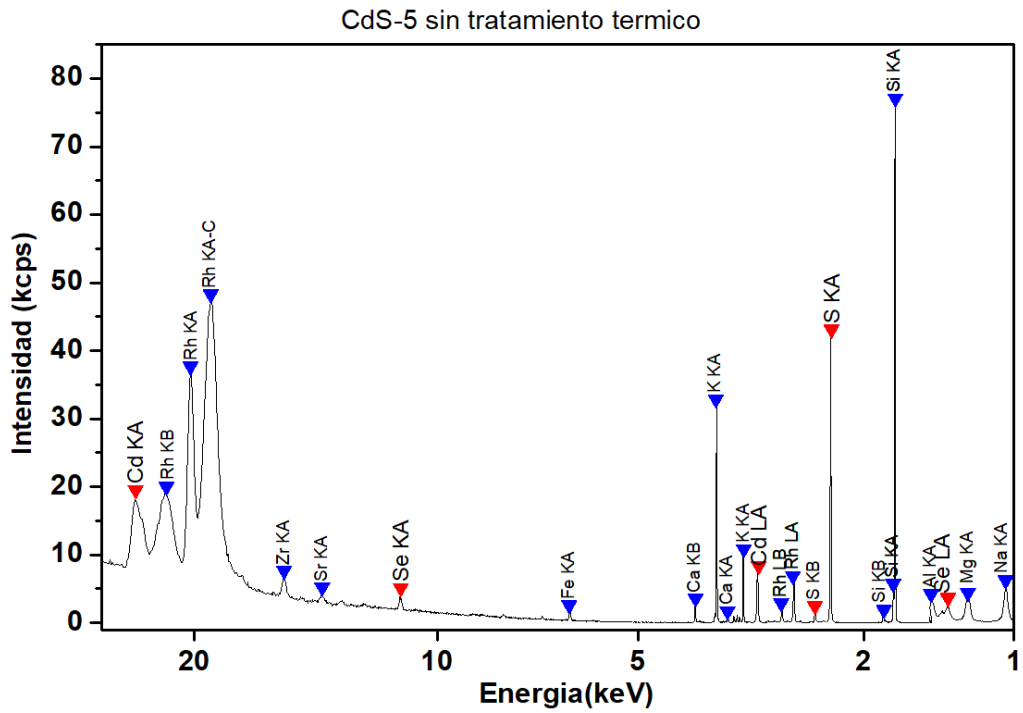


Figura 3.18. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 5 ml de impurificación de Se

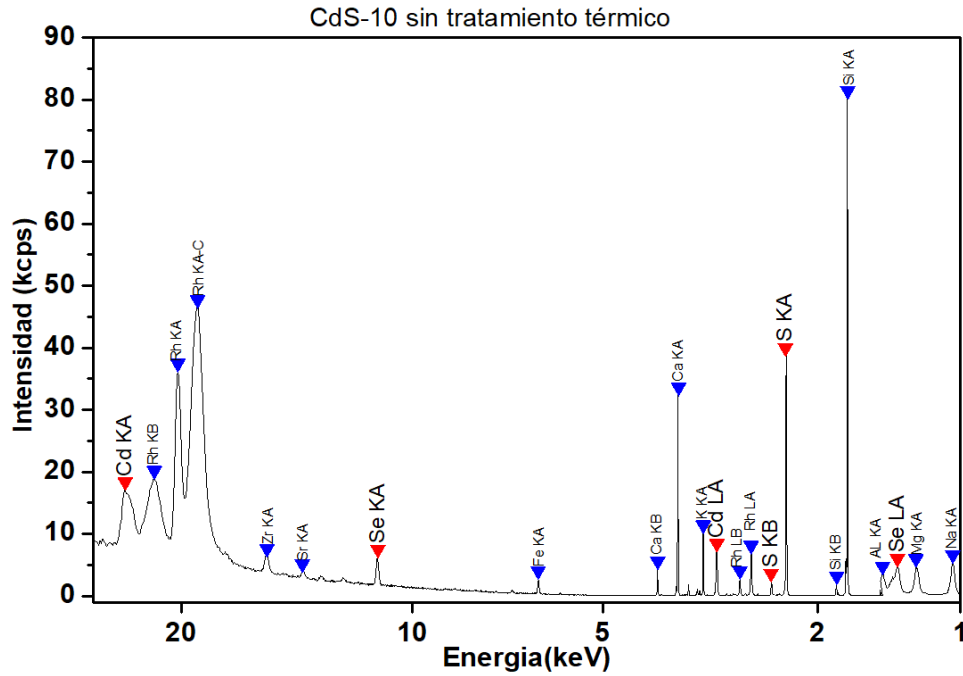


Figura 3.19. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 10 ml de impurificación de Se

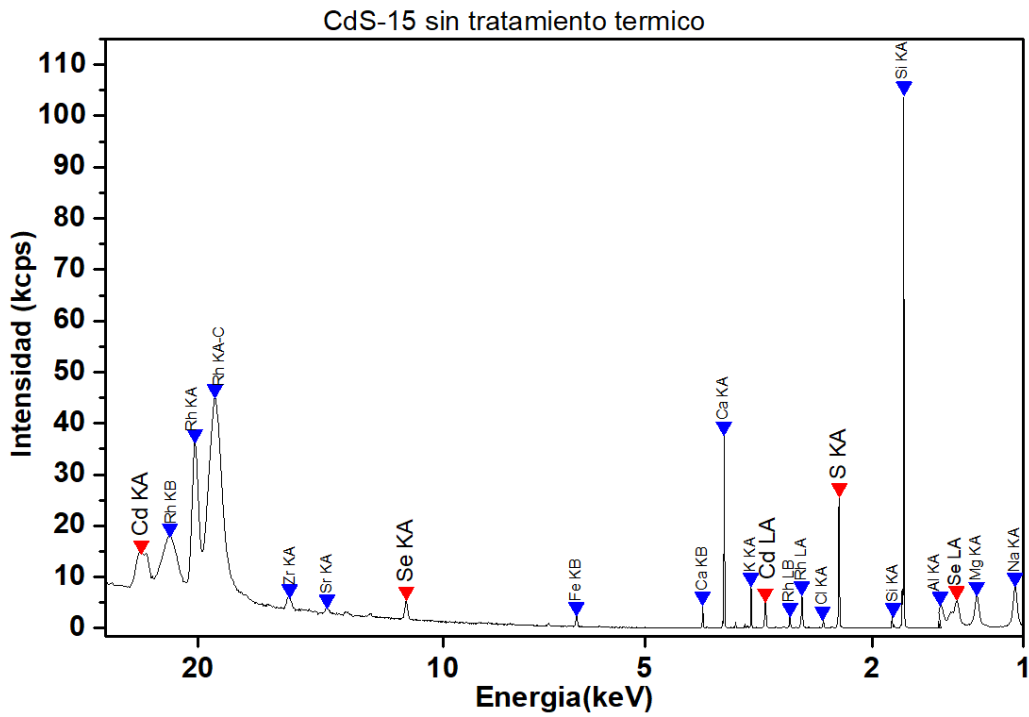


Figura 3.20. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 15 ml de impurificación de Se

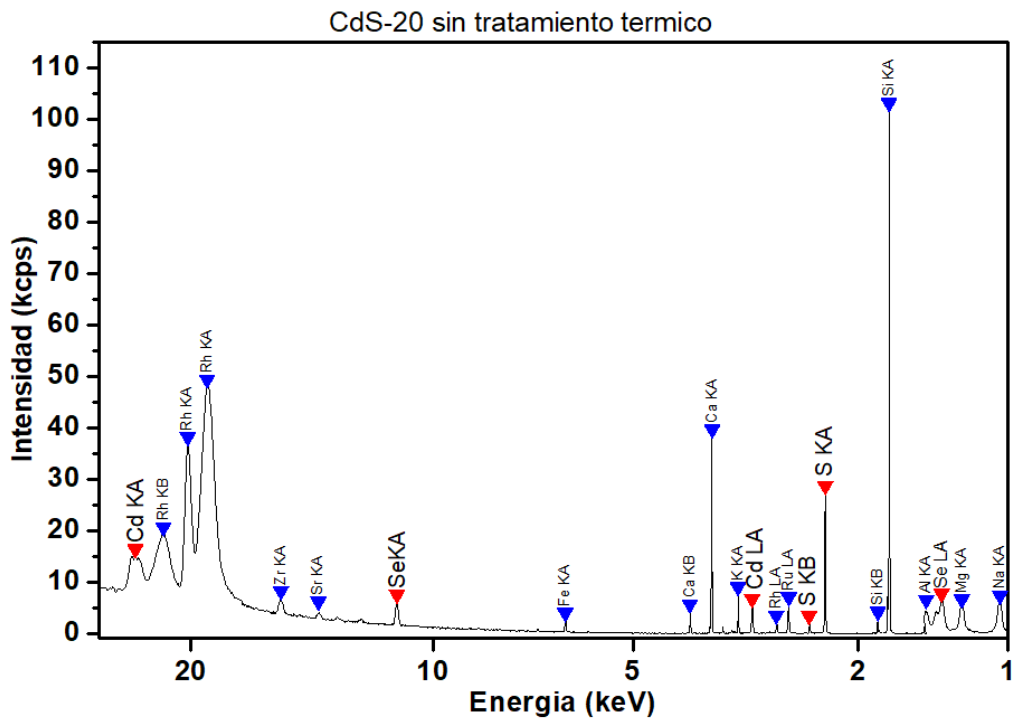


Figura 3.21. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 20 ml de impurificación de Se

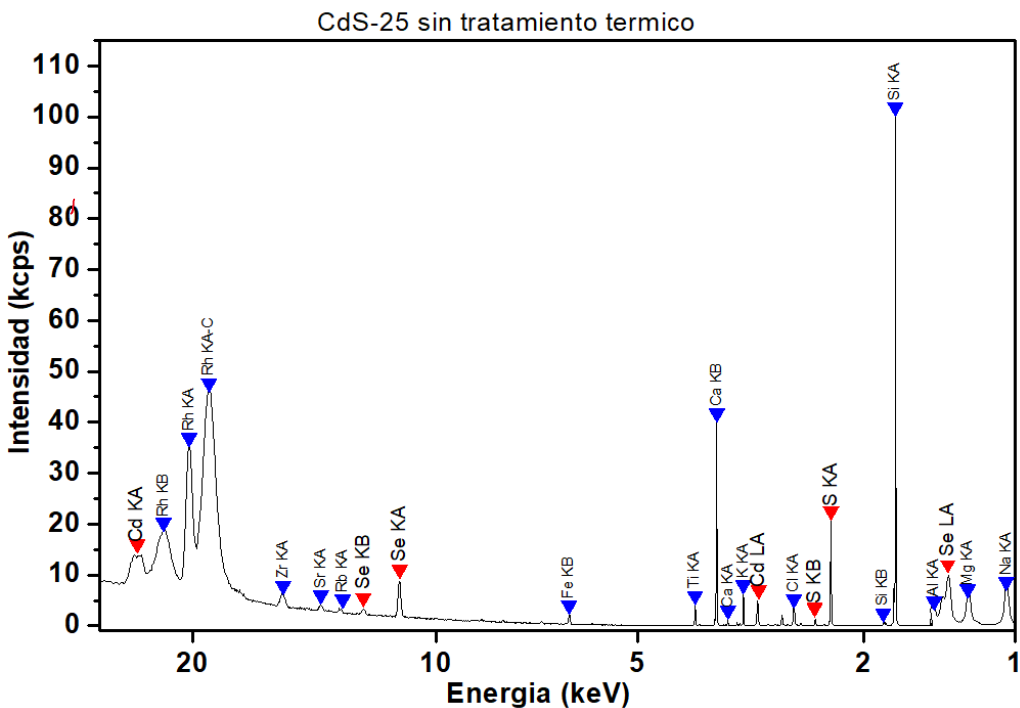


Figura 3.22. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 25 ml de impurificación de Se

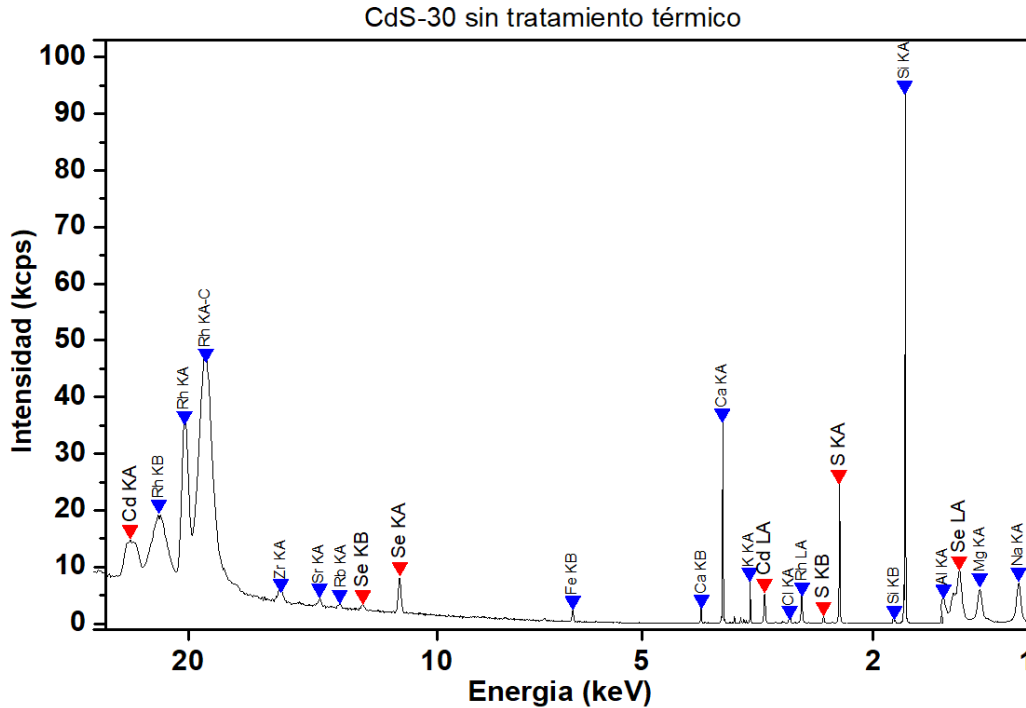


Figura 3.23. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película sin tratamiento térmico con 30ml de impurificación de selenio

En los espectros de FRX se puede apreciar un cambio en la intensidad de los picos de Cd esto se debe a que la cantidad de este elemento disminuye en las películas atribuido a la disminución del espesor conforme se impurifica con selenio y de la misma manera se observa una disminución de la intensidad de los picos de S ya que el selenio en la solución del baño químico inhibe la formación de CdS, mientras que esto aumenta la formación de CdSe, razón por la cuál aparecen picos de Se y va aumentando su intensidad conforme se incrementa el volumen de selenourea en la solución del baño químico.

La suposición de la disminución del espesor de las películas conforme se incrementa el contenido de selenio está de acuerdo con el cambio de intensidad observado para el pico de silicio, elemento principal del substrato de vidrio (SiO_2), ya que en la primera película que tendría el mayor espesor su intensidad es la menor respecto a las otras películas, debido a que la radiación producida se reduce al atravesar la película y conforme se aumenta el contenido de selenio su intensidad va aumentando debido a que se va reduciendo el espesor de las películas.

3.3.2 Películas con tratamiento térmico

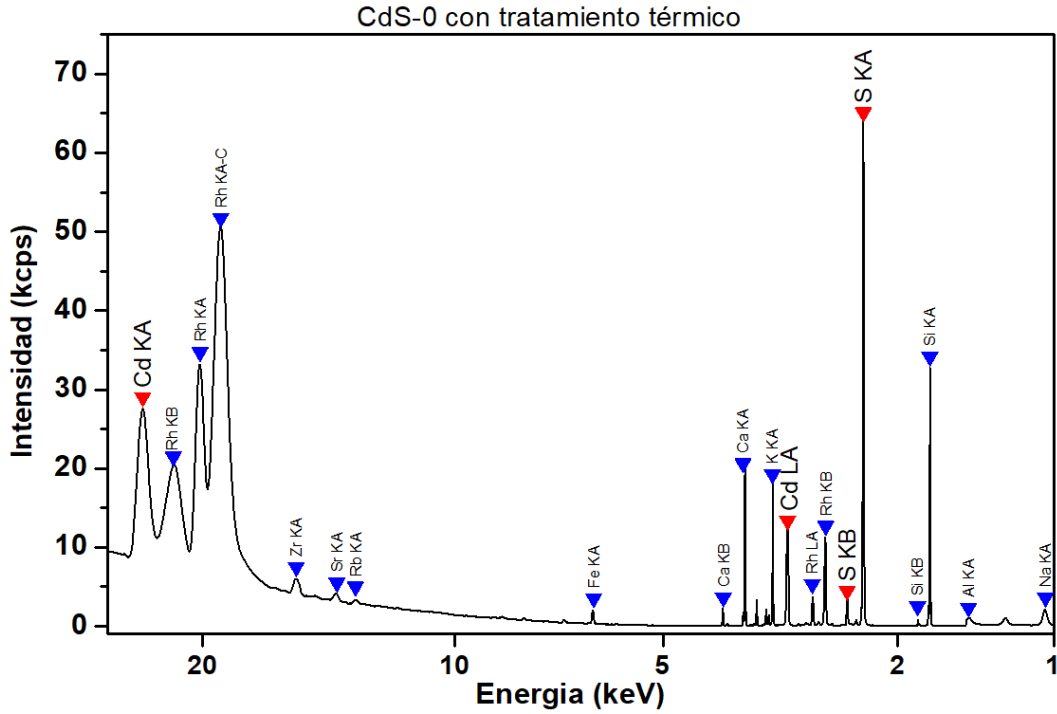


Figura 3.24. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y sin impurificación de selenio

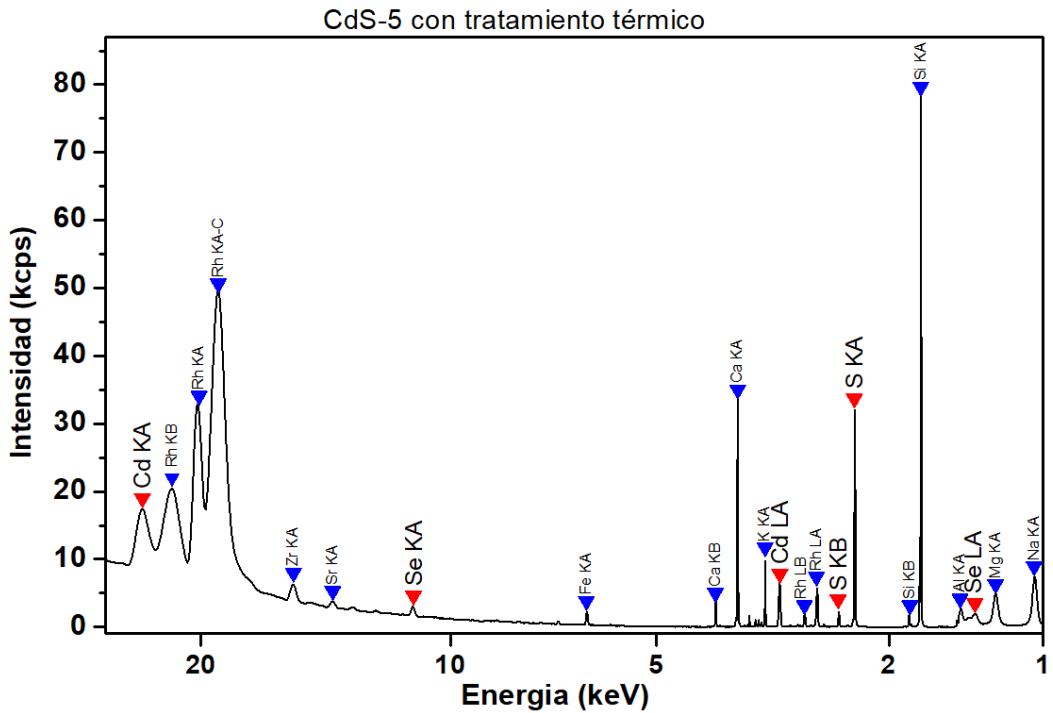


Figura 3.25. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 5 ml de impurificación de Se

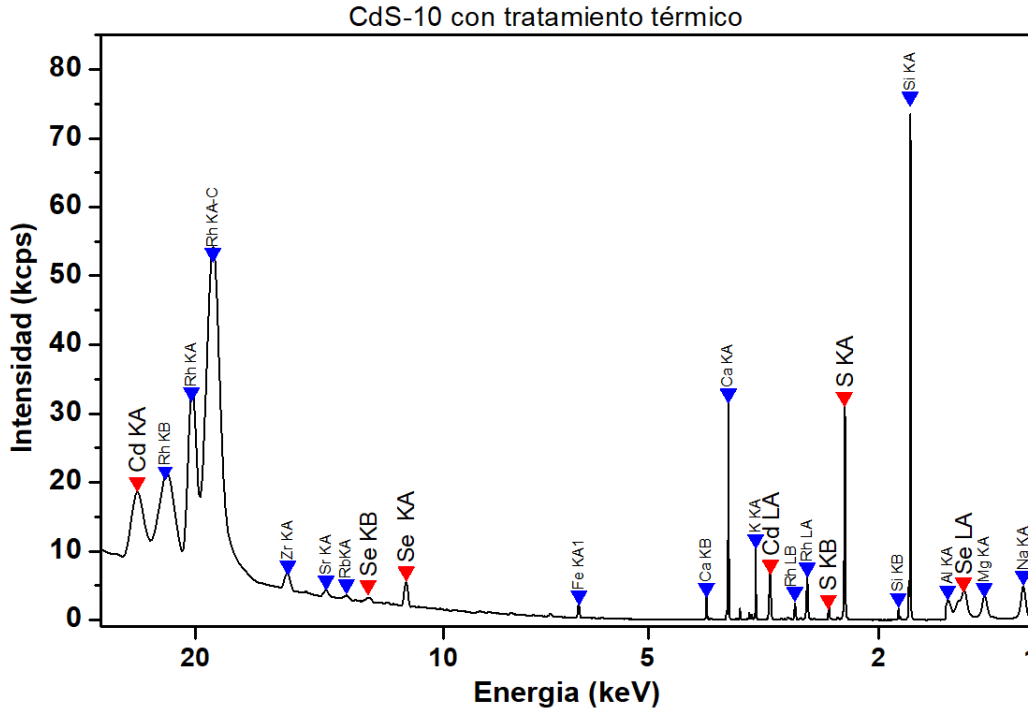


Figura 3.26. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 10 ml de impurificación de Se

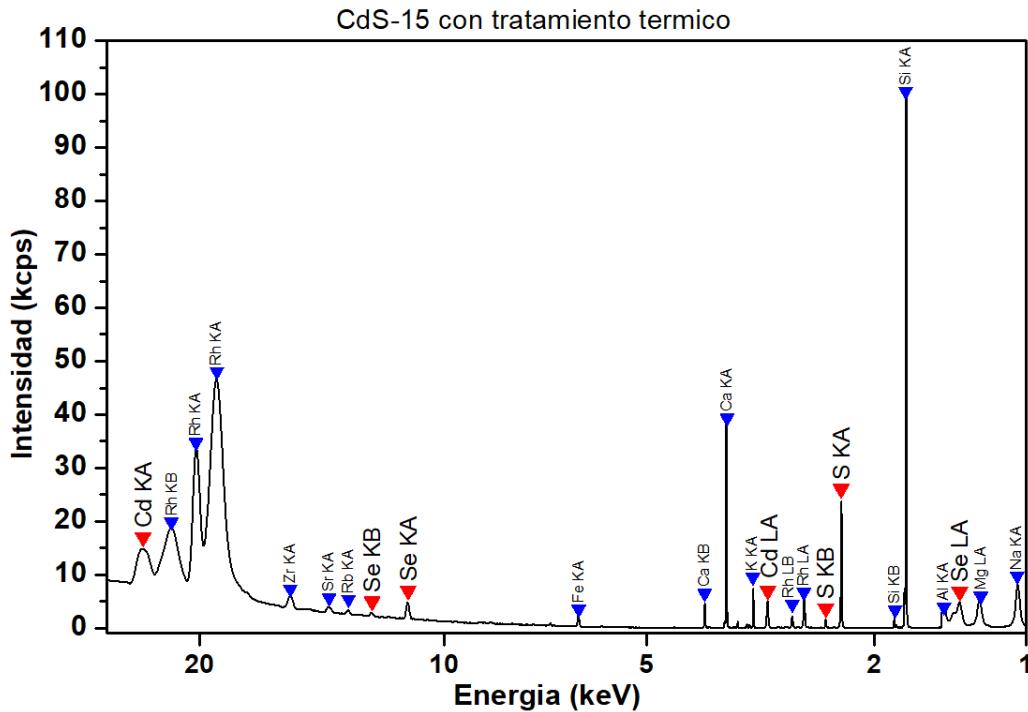


Figura 3.27. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 15 ml de impurificación de Se

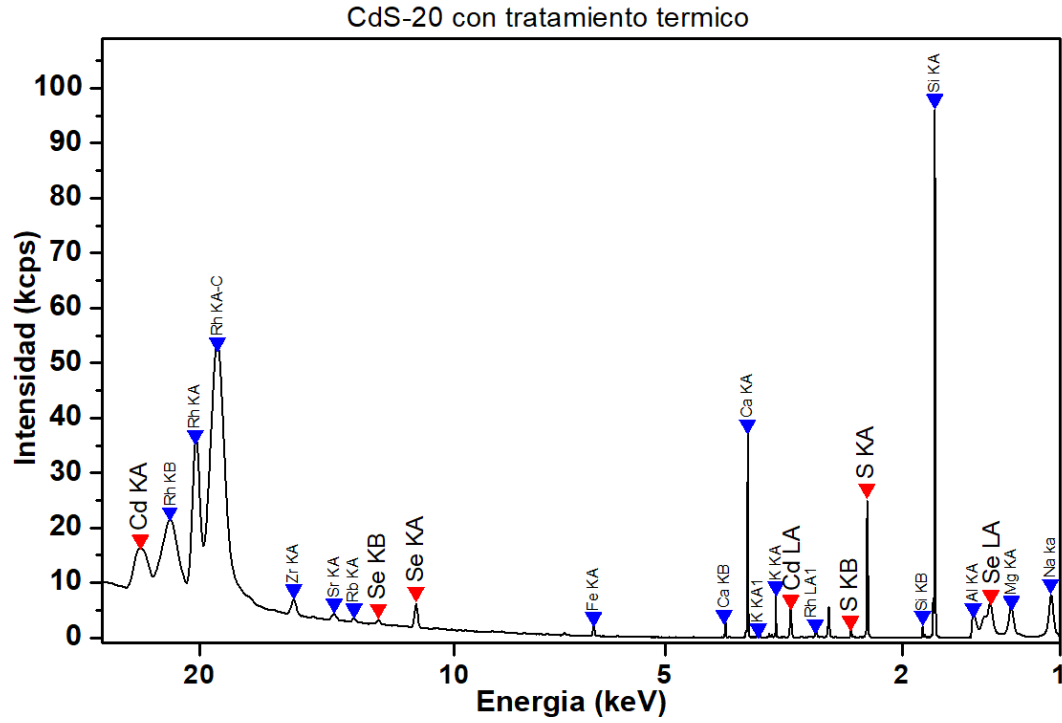


Figura 3.28. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 20 ml de impurificación de Se

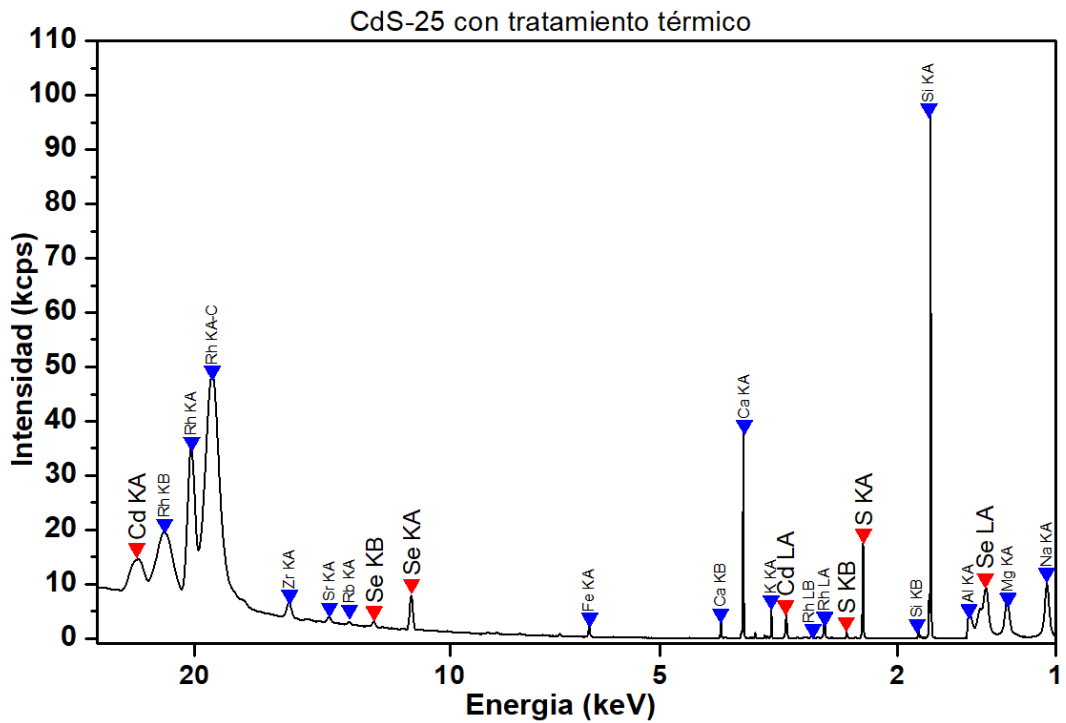


Figura 3.29. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 25 ml de impurificación de Se

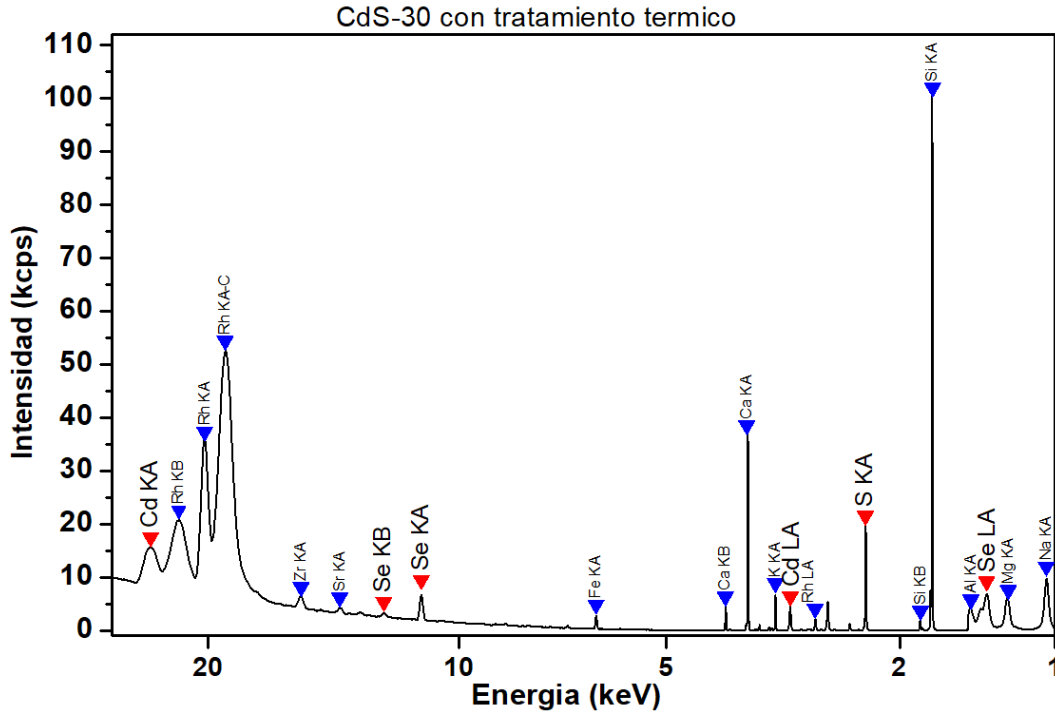


Figura 3.30. Espectro de fluorescencia de rayos x de la película con tratamiento térmico y 30 ml de impurificación de Se

La intensidad de los picos de Cd y S al igual que en las películas sin tratamiento va reduciendo su intensidad conforme aumenta el contenido de selenio, lo que indica que su espesor se va reduciendo, esto se muestra con mayor detalle en la figura 3.31, mientras que se observa que el tratamiento térmico reduce la intensidad de los picos de S y Se para todas las películas, esto se atribuye a la formación de la película de CdO detectada por DRX sobre las películas de CdS-CdSe lo que atenúa la emisión generada por los elementos que quedan debajo del óxido de cadmio.

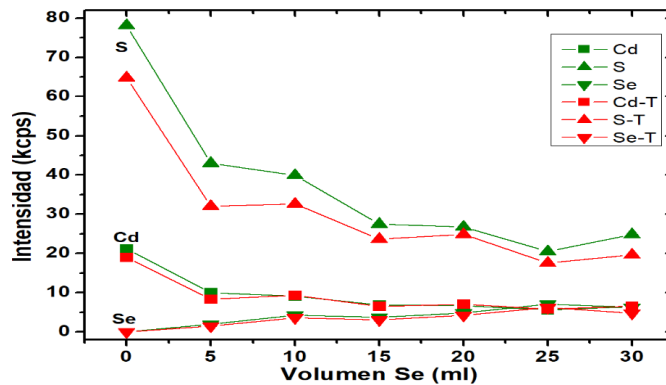


Figura 3.31. Intensidad de FRX de los elementos en las películas en función del volumen de selenio, antes y después del tratamiento térmico.

La intensidad de los picos de Cd para las películas con tratamiento térmico respecto a su intensidad previa el tratamiento se reduce para las dos primeras películas donde el espesor se estima más grande que las demás, mientras que para las películas más delgadas su intensidad es mantenida o un poco aumentada, esto se atribuye a que el Cd es un elemento componente de la película formada en la superficie de las muestras, esto se muestra en la figura 3.32a, el efecto en la reducción de la intensidad debido a la formación de la película de CdO superficial también es observado en el pico del Si, elemento principal del substrato de vidrio como se muestra en la figura 3.32b.

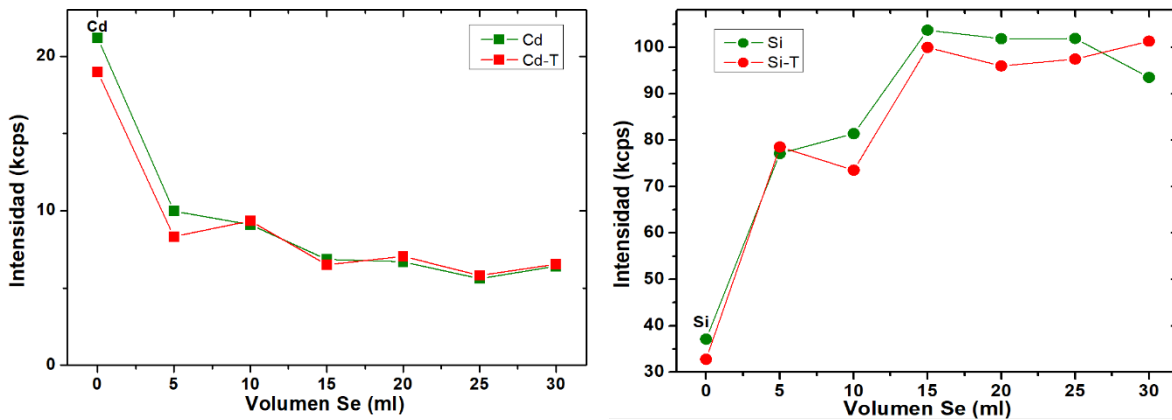


Figura 3.32. Intensidad de FRX en función del volumen de selenio antes y después del tratamiento térmico a) del pico de cadmio b) del pico de silicio.

Se estimó la concentración en porcentaje atómico de los tres elementos que conforman las películas a partir sus intensidades de FRX, este resultado se muestra en la figura 3.33 donde se observa que el cadmio se mantiene cercanamente constante mientras que el selenio se va incorporando hasta un 13% del contenido de la película, mientras que el azufre se va reduciendo hasta un 38%, lo que indica que el selenio se incorpora al material sólido agregándolo en la solución acuosa.

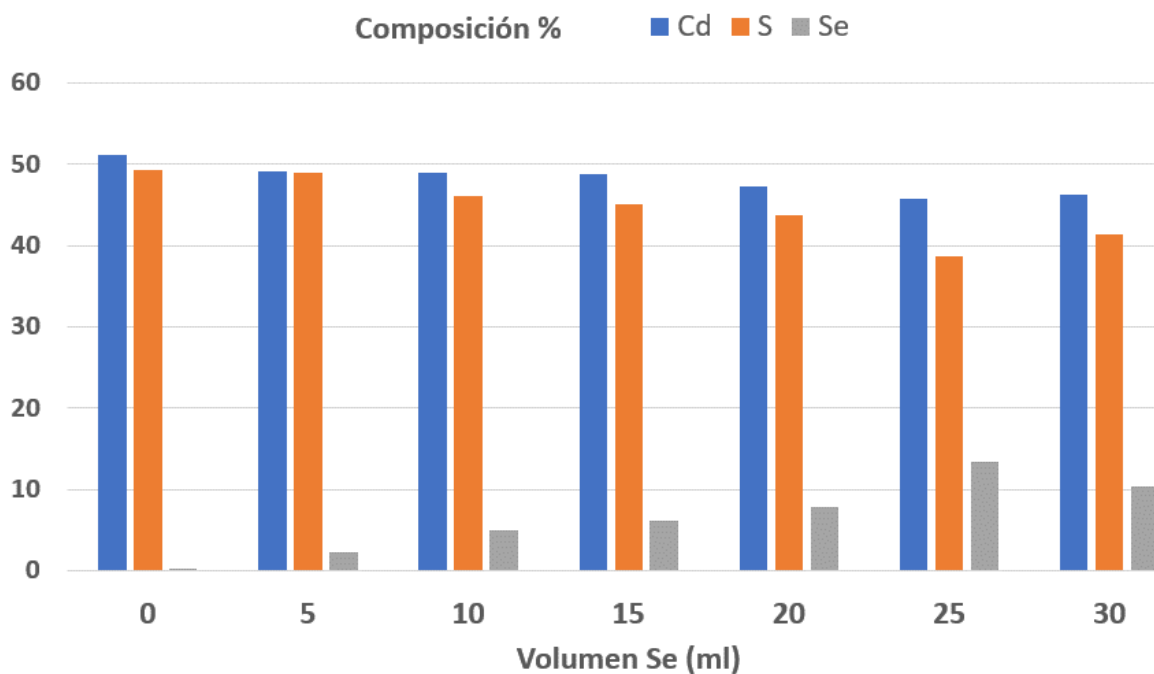


Figura 3.33. Composición de las películas de CdS-CdSe tomando solo en cuenta los elementos de Cd, S y Se.

CAPÍTULO 4.

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones del análisis por difracción de rayos x

Se encontró que la incorporación de selenourea en la solución del baño químico produce la formación de la fase de CdSe con estructura cúbica.

La incorporación de selenourea en la solución del baño químico inhibe la formación de CdS reduciendo su tamaño de cristal y el espesor de las películas depositadas.

El tratamiento térmico provoca que el CdS cambie cuando menos parcialmente de una estructura cúbica (zincblenda) hacia una estructura hexagonal (wurtzita).

El tratamiento aumenta el tamaño promedio del cristal de CdS debido a una recristalización por temperatura.

Debido al tratamiento térmico se produce una capa superficial de óxido de cadmio (CdO) en todas las películas analizadas debido al O₂ del medio ambiente.

Se observó que solo en la película sin selenio se formó una fase de carbonato de cadmio (CdCO₃) debido probablemente a la presencia de CO₂ en el ambiente durante el tratamiento térmico y a la ausencia de selenio en la solución del baño químico.

La técnica de difracción de rayos X es efectiva para identificar los compuestos cristalinos generados por el tratamiento realizado.

4.2 Conclusiones del análisis por Fluorescencia de rayos x

Las intensidades de FRX de los elementos que componen las películas se reducen con el incremento del volumen de selenourea agregada al baño químico, indicando que el selenio reduce el espesor de las películas.

El tratamiento reduce la intensidad de los picos de S y Se debido a la formación de una película de óxido de cadmio que atenúa la emisión de fluorescencia de los elementos que están debajo de este óxido.

La intensidad de los picos de Cd solo se redujeron en las dos películas de mayor espesor ya que el cadmio es un elemento del óxido formado en la superficie.

La fracción atómica de selenio en el material sólido es proporcional al volumen de selenourea agregado en la solución del baño químico.

4.3 Conclusiones generales

Se confirmó la impurificación de las películas con Se mediante baño químico por lo que su incorporación favorecería la absorción de luz del material y la captación de energía para su uso en celdas solares.

El tratamiento térmico favoreció la recristalización de las películas y la conversión a una fase mas estable del CdS.

La formación de óxido de cadmio en la superficie debido al tratamiento térmico podría ser conveniente ya que este es un óxido conductor.

Bibliografía

- Aranzabal, A. (1 de Febrero de 2001). *Niveles y bandas de energía*. Obtenido de http://www.sc.ehu.es/sbweb/electronica/elec_basica/tema2/TEMA2.htm
- Arias, J. (2015). *Desarrollo de materiales para celdas solares basadas en Kesteritas*. INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL: Tesis de Maestría, CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA.
- Askeland, D., & Wright, W. (2017). *Ciencia e ingeniería de los materiales*. Barcelona: CENGAGE.
- Autosolar, E. (26 de Junio de 2020). Obtenido de Celdas solares: qué son y cómo están compuestas: <https://autosolar.es/blog/placas-fotovoltaicas/que-son-las-celdas-solares>
- Belmonte Domínguez, P. F. (11 de Octubre de 2021). *Química del estado sólido*. Obtenido de <https://docplayer.es/58366497-Quimica-del-estado-solido.html>
- Boylestad, R., & Nashelsky, L. (2009). *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. México: Pearson Educación.
- Bruker, A. (2011). *Introducción al FRX*. Karlsruhe, Alemania: Bruker GmbH.
- Calixto, M., Dobson, K., & McCandless, B. (2006). Controlling Growth Chemistry and Morphology of Single-Bath Electrodeposited Cu (In, Ga) Se₂ Thin Films for Photovoltaic Application. *Journal of The Electrochemical Society*, 153, G521.
- Cruz, J. (2015). *Obtención y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio por electrodepósito con propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas y de composición química adecuadas para su uso en celdas solares*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Tesis de Maestría, Instituto de Física.
- Energía, F. (13 de Diciembre de 2016). *Energías alternativas: Qué son y qué tipos existen*. Obtenido de <https://www.factorenergia.com/es/blog/eficiencia-energetica/que-son-energias-alternativas/>
- Gao, M.-R. (2013). Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem. Soc. Rev.*, 7, 2986–3017. Obtenido de <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cs/c2cs35310e>
- Gonzalez, M. (18 de Septiembre de 2021). *Electrodeposición*. Obtenido de <https://quimica.laguia2000.com/conceptos-basicos/electrodeposicion>
- Herrasti, P. (13 de Junio de 1987). *Estudio de la preparación electroquímica y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio*. Obtenido de <https://repositorio.uam.es/handle/10486/668403>

- ICDD, I. (18 de Noviembre de 2021). *PDF-4+ -ICDD*. Obtenido de <https://www.icdd.com/pdf-4/>
- Jáuregui, J. (2000). *Estudio de películas de PbS depositadas por baño químico bajo diferentes condiciones de temperatura, exposición a un campo magnético, adición de buffer y exposición a la luz*. Querétaro, Querétaro, México: Tesis de Maestría, Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV).
- Jenkins, R., & Snyder, R. (1996). *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.
- Kittel, C. (2012). *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Revérte.
- Leñero, J. (2019). *Fundamentos de la electrónica y los semiconductores*. Madrid, España: UNE.
- Martínez, A. (2013). *Efecto en las propiedades ópticas y estructurales de películas de Sulfuro de Cadmio con la incorporación de Selenio*. Benemerita Universidad Autónoma de Puebla: Tesis de licenciatura, FCE.
- Mckelvey, J. (1976). *Física del estado sólido y de semiconductores*. México: Limusa.
- Mireles, J. (2021). *Procesamiento y caracterización de películas delgadas de CdSe para su aplicación en celdas solares*. Instituto Politécnico Nacional: Tesis de maestría SEPI-ESFM.
- Montalà, F. (15 de Octubre de 2021). *RECUBRIMIENTOS PVD: DÓNDE, CÓMO y POR QUÉ?* Obtenido de <https://docplayer.es/45546886-Recubrimientos-pvd-donde-como-y-por-que.html>
- Morales, S. (30 de mayo de 2014). *Caracterización de películas CdS impurificadas con iones Pb⁺² mediante la técnica DBQ*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Tesis profesional, FCQ. Obtenido de <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/5984>
- Nava, D. U. (2013). *Electrodeposición y caracterización de recubrimientos*. Conacyt: Tesis de maestría, Centro de investigación y desarrollo Tecnológico en Electroquímica.
- Raouf, J., Ojani, R., & Karimi-Maleh, H. (2009). Electrochemical oxidation of glutathione at carbon paste electrode modified with 2,7-bis (ferrocenyl ethyl) fluoren-9-one: application as a voltammetric sensor. *Journal of Applied Electrochemistry*, 7, 32. Recuperado el 5 de abril de 2021, de springer link: <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9781-x>
- Rodríguez, J. (2012). *Efecto de la temperatura de recocido sobre la resistividad eléctrica de películas delgadas de CdS sintetizadas por baño químico*. Universidad Nacional de Trujillo: Tesis Licenciatura.
- Rohatgi, K. (1978). *Fundamentals of Photochemistry A Halsted Press book*. Bombay: New Age International.

Salunkhe, R. (2008). Liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of nanocrystalline CdO thin films prepared by chemical route: Effect of molarities of precursor solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 296-301.

Smith, R. (1969). *Semiconductor physics*. Cambridge: Cambridge University Press.

Ullal, H. S. (2007). Thin film CIGS and CdTe photovoltaic technologies: commercialization, critical issues, and applications. *National Renewable Energy Lab.(NREL)*, NREL/CP-520-42058.

Williams, R. (1960). Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 32 (5), 1505-1514.