

41
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**DEPOSITO Y CARACTERIZACION DE
PELICULAS DELGADAS SEMI-
CONDUCTORAS PARA APLICACIONES
EN ENERGIA SOLAR**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A :

HECTOR RUIZ SORIA

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

PREFACIO	I
CAPITULO 1. SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS	
1.1 Introducción	1
1.2 Propiedades Eléctricas	1
1.3 Propiedades Ópticas	4
CAPITULO 2. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE Cu_xS	
2.1 Introducción	6
2.2 Diagrama de Fase	6
2.3 Depósito Químico	8
2.3.1 Preparación del Baño Químico	8
2.3.2 Preparación del Substrato	9
2.3.3 Proceso de Depósito	9
2.4 Medición de las Características	11
2.4.1 Características Eléctricas	11
2.4.2 Características Ópticas	15
CAPITULO 3. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE PbS	
3.1 Introducción	18
3.2 Proceso de Depósito	18
3.3 Medición de las Características	21
3.4 Espectro de Transmitancia Óptica	22
3.5 Evaluación de la Brecha de Banda Óptica	24
3.6 Respuesta de Fotocorriente	27
3.7 Efecto del Horneado sobre $I_{\text{fot}}/I_{\text{obs}}$ y R_D	28

CAPITULO 4. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE CdS

4.1	Introducción	30
4.2	Proceso de Depósito	30
4.3	Medición de las Características	33
4.4	Espectro de Transmitancia Óptica	33
4.4.1	Películas por una sola Inmersión	34
4.4.2	Películas por doble Inmersión	36
4.5	Efecto de las Condiciones del Depósito sobre la Fotorrespuesta	37
4.6	Efecto del Almacenamiento	39
4.7	Curva Corriente-Voltaje	41

CAPITULO 5. APLICACIONES

5.1	Películas delgadas de PbS, Cu_xS y $PbS-Cu_xS$ como controladores solares	43
5.1.1	Características del Controlador Solar Ideal	43
5.1.2	Evaluación de los Parámetros del Recubrimiento del Controlador Solar	44
5.1.3	Medición de las Características	45
5.2	Películas delgadas de Cu_xS-PbS como superficies selectivas para conversión fototérmica de Energía Solar.	48
5.2.1	Medición de las Características	49
5.3	Películas delgadas de PbS y CdS como fotodetectores	50
5.4	Películas delgadas de CdS, en la elaboración de Celdas Solares	52
5.4.1	Medición de las Características	53

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

6.1	Resumen de resultados y conclusiones	56
6.2	Sugerencias para trabajos a futuro	58

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO 1. SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS

1.1 INTRODUCCION

En las últimas décadas se han desarrollado modelos que tratan de describir el comportamiento de semiconductores policristalinos, principalmente su comportamiento eléctrico debido a sus aplicaciones en la electrónica. Las propiedades ópticas de éstos tienen importantes aplicaciones en áreas tales como fototérmicas, fotovoltaicas y como controladores solares. A continuación trataremos de describir en forma general los modelos más aceptados o citados en la literatura.

1.2 PROPIEDADES ELECTRICAS

El estudio de la corriente en la oscuridad y bajo iluminación (fotocorriente) de semiconductores policristalinos, produjo bastante controversia acerca de sus mecanismos fundamentales. En la fotoconductividad esta controversia cuestionaba si ésta se producía por cambios en la densidad o por cambios en la movilidad de portadores. Los modelos que intentaron describir estos mecanismos, encontraron dificultades debido a que las propiedades eléctricas de los semiconductores policristalinos son usualmente dominadas por la carga atrapada en las fronteras de los granos, resultando una deserción o ausencia de portadores sobre todo el grano o parte de él. En otras palabras la densidad de portadores es espacialmente inhomogénea y la interpretación de las mediciones del efecto Hall ya no es tan sencilla, no obstante, soluciones al problema han sido propuestas por simples modelos geométricos.

El primer análisis teórico fue propuesto por Volger [1] en 1950 el cual consiste en suponer granos cúbicos del material teniendo conductividad σ_1 , densidad de portadores n_1 , movilidad μ_1 y dimensión lineal l_1 interpuestos por una capa de un segundo material caracterizado por σ_2 , n_2 , μ_2 y l_2 ; sin embargo las predicciones de este modelo causó mucha controversia, y no es sino hasta tiempo después que éstas fueron aclaradas. Cuando $\sigma_1 \gg \sigma_2$ y $l_1 \gg l_2$ el

coeficiente Hall medirá la densidad de portadores en el grano, i.e. $R=(n_1 e)^{-1}$. Este resultado también fue obtenido por Mathew et al. [2] para un modelo compuesto por esferas, lo cual animó a creer que el resultado es independiente de la geometría usada. Petritz [3] extiende el modelo de Volger para el caso donde el material intergranar toma forma de una barrera de deserciones, es decir sin electrones. Sobre la suposición de que la corriente que fluye es limitada por emisión termiónica de los portadores sobre la barrera:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\phi_b / kT \right) \right] \quad (1.1)$$

donde ϕ_b es la barrera de energía entre los granos. Orton et al. [4] extendieron el modelo de Seto [5], que consiste de un modelo unidimensional de la teoría de conductividad policristalina, a un modelo bidimensional.

En la actualidad con la ayuda de microfotografía y del microscopio electrónico, se ha podido observar que los granos o cristales de las películas delgadas policristalinas están preferencialmente orientados en un eje c aproximadamente normal a la superficie del sustrato, en caso de películas de CdS y en algunas otras, y tienen forma de múltiples columnas, esto le dió la pauta a Orton et al. [4] a plantear su modelo considerando a los granos como columnas cilíndricas. (Fig. 1).

Todo el planteamiento hecho por Orton et al. se basa en la siguiente hipótesis "los pares electrón-hoyo son generados en la parte principal del grano, ellos son separados por el campo de capas de deserciones, así que los hoyos serán atrapados en las fronteras de los granos, mientras que los electrones permanecerán libres en la banda de conducción". Estudiaron el mecanismo de la fotoconducción en cristales de CdS en base a este modelo, extendiendo la teoría de la conductividad en el oscuro, la cual es interpretada en términos de la variación bidimensional del modelo de Seto para policristales de Si y encontraron que excepto para muy bajas densidades de portadores las movlidades Hall serán térmicamente activadas y la altura de la barrera de potencial ϕ_b será consecuencia de los niveles de envenenamiento (N). Por otro lado, cuando $N < N_{max}$ el promedio de la densidad de portadores libres $\bar{n} \ll N$ y la fotoconducitividad ocurre enteramente a través de un incremento de \bar{n} , hasta el punto donde la región de deserción comienza a contraerse lejos del centro de los granos. Para el caso en que $N > N_{max}$, ambas μ y \bar{n} se incrementan. (Fig. 2).

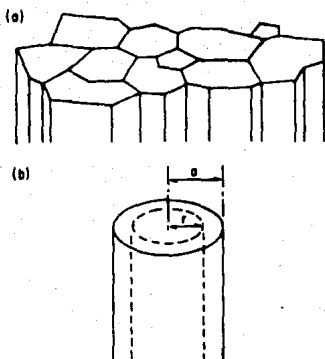


Fig. 1. a) Ilustración de granos observados en microscopio electrónico b) La forma de granos cilíndrica usada como base en el modelo eléctrico. El radio de los granos es R y r el radio de la región sin deserción [4].

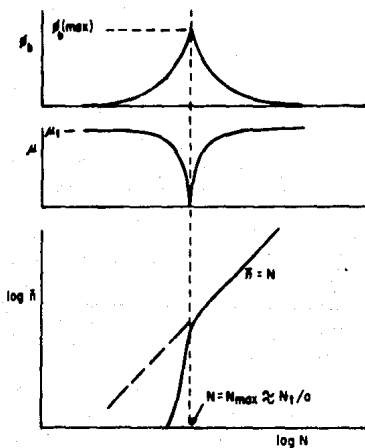


Fig. 2. Resumen de la predicción del comportamiento de la altura de la barrera de potencial, movilidad y promedio de la densidad de portadores como función del nivel de envenenamiento para el modelo de atrapamiento en la frontera de los granos [4].

La variación detallada de μ y \bar{n} son interpretadas en términos del modelo de Seto con la adición de la hipótesis de que los hoyos fotogenerados son todos atrapados en las fronteras de los granos. Las mediciones del efecto Hall son interpretadas sobre la suposición de que el coeficiente Hall (R) mide el promedio de la densidad de portadores en el grano i.e. $R = (\bar{n}e)^{-1}$ como ya lo habían predicho los modelos anteriores, y notaron que \bar{n} puede tener diferencias significativas para el nivel de envenenamiento N, aún cuando $N \approx N_{\max}$. Las mediciones hechas posteriormente del efecto Foto-Hall proveen evidencia que soporta esta hipótesis.

1.3 PROPIEDADES OPTICAS

Las propiedades ópticas son menos sensibles que las propiedades eléctricas a los efectos causados por las fronteras de los granos. En general los modelos que describen las propiedades ópticas de semiconductores policristalinos están basados en el comportamiento de su eje de absorción.

Los procesos de absorción son de gran importancia en el estudio de semiconductores, envuelve transición de estados y transiciones ópticas a través de la brecha prohibida de energía (E_g) hacia adentro de la banda de conducción. El espectro de absorción es un continuo de intensidades de absorción en longitudes de onda corta, limitado por una mayor o menor pendiente del eje de absorción (en $h\nu = E_g$), en el cual el material es relativamente transparente. Para la mayoría de los semiconductores este eje ocurre en la región infrarroja del espectro y la absorción puede resultar de transición óptica directa o indirecta, dependiendo de la estructura de la banda de energía en el semiconductor [6].

Las transiciones ópticas directas son aquellas en la que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en las curvas de dispersión (E-k) ocurren en la misma región del espacio k, como se muestra en la Fig. 3.a, y la transición ocurre en la línea del espacio $k = 0$ (cuando $h\nu \approx E_g$). En las transiciones ópticas indirectas los máximos de las bandas de valencia y los mínimos de la banda de conducción ocurren en distintos espacios k por lo cual para que ocurra el proceso de absorción óptica es necesario absorber o emitir un fonón; así la energía requerida para excitar un fonón a

través de la brecha de energía prohibida es $h\nu > E_g \pm E_{\text{fonón}}$. Los procesos de transición indirecta de energía ocurren con mayor probabilidad que los de transición directa.

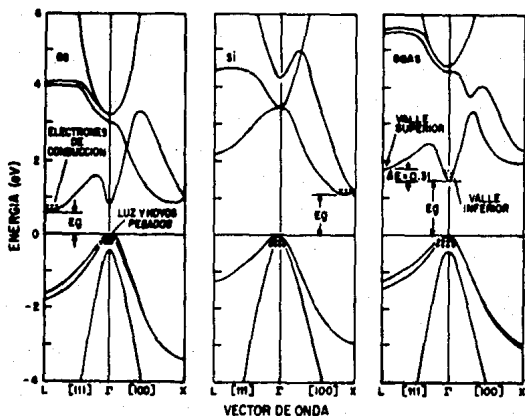


Fig. 3. Transición óptica: a) directa (Ge, GaAs), b) indirecta (Si) [7].

Por último el coeficiente de absorción óptica de los semiconductores de transición directa es del orden de 10^5 cm^{-1} , mientras que para las transiciones indirectas es de 10^3 cm^{-1} . Como resultado de esto, los semiconductores de transición directa absorben mayor cantidad de radiación por unidad de distancia.

CAPITULO 2. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE Cu_xS

2.1 INTRODUCCION

El sulfuro de cobre, Cu_xS , como un material semiconductor, para producir películas delgadas, fue descubierto en el año de 1954 por Reynolds et al. [8]; cuando, durante el desarrollo de la investigación con la fotoconducción y propiedades de rectificación de cristales de sulfuro de cadmio, CdS, observaron un pronunciado efecto fotovoltaico. Este efecto fotovoltaico se manifestó durante sus estudios de rectificación, los que fueron hechos sobre cristales de cadmio usando un electrodo base de indio y metales tales como plata, cobre, oro y platino como electrodos.

El sulfuro de cobre presenta cinco fases a temperatura ambiente: calcocita Cu_2S , djurleita $Cu_{1.96}S$, digenita $Cu_{1.8}S$, anilita $Cu_{1.75}S$ y covellita CuS , aunque también puede presentarse en fases mezcladas entre ellas, además de la diferencia que se presentan en la estructura cristalina y variaciones en sus propiedades eléctricas y ópticas.

Las películas de sulfuro de cobre han sido elaboradas por varias técnicas: evaporación al vacío [9], evaporación reactiva activada [10], pulverización reactiva en un campo magnético [11], rocío pirolítico [12], baño químico [13] formación topoaxial sobre CdS por proceso seco [14], y proceso mojado [15]. Las películas delgadas de sulfuro de cobre han sido principalmente estudiadas para usarse en heterouniones (como Cu_xS -CdS/Zn-CdS) para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares [16] y como superficies espectralmente selectivas en colectores fototérmicos [17].

2.2 DIAGRAMA DE FASE.

El diagrama de fase del Cu-S es muy complejo, las fases que son conocidas por ser estables a temperatura ambiente son: calcocita Cu_2S , djurleita $Cu_{1.96}S$, digenita $Cu_{1.8}S$, anilita $Cu_{1.75}S$ y covellita CuS . El valor de x en Cu_xS no necesita ser exactamente igual para aquellos valores dados, es decir existe un rango de valores de x en el cual un miembro del sistema Cu-S puede existir, por ejemplo a temperatura ambiente la calcocita puede tener

valores para x entre 1.995 y 2.000, djurleita entre 1.91 y 1.96 etc. Valores de x fuera del límite de existencia de una fase da lugar a un material que contiene una mezcla de fases. Por ejemplo a temperatura ambiente si x se encuentra entre 1.995 y el límite superior de la djurleita (1.960) entonces el resultado Cu_xS consistirá de una mezcla de calcocita y djurleita [10]. Otro ejemplo sería si estuviera en una fase de calcocita pura ($x = 2$) y al aumentar la temperatura podríamos cruzar la frontera y estaríamos dentro de la región de la calcocita más digenita (CO + DJ), como se muestra en la Fig. 2.1.

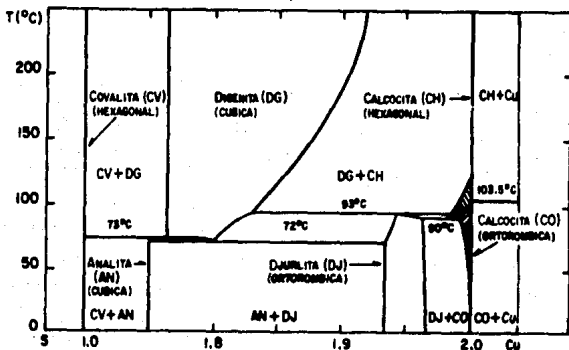


Fig. 2.1. Diagrama de fase del sistema Cu-S [10].

Los miembros del sistema son caracterizados por diferentes arreglos estructurales. Así por ejemplo a temperatura ambiente la calcocita es ortorrómbica (ésta se transforma a tetragonal si se calienta por encima de 78°C), mientras que la digenita es cúbica. Estas fases pueden ser caracterizadas debido a que cada una tiene un patrón distintivo de rayos-X. De aquí que una fase dada pueda determinarse unívocamente desde su patrón característico de difracción de rayos-X.

Finalmente se conoce que el sulfuro de cobre, Cu_xS , que es estequiométrico es la calcocita, Cu_2S , la cual es un semiconductor tipo-p y presenta tres fases: ortorrómbica a los 100°C, hexagonal entre los 100°C y 450°C y cúbica arriba de 450°C. Los sulfuros de cobre no-estequiométricos son dos fases intermedias en el diagrama del sistema Cu-S, los cuales son la digenita, $Cu_{1.8}S$, y djurleita, $Cu_{1.96}S$; la digenita presenta un arreglo

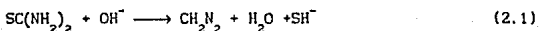
estructural pseudo cúbico y sufre una transformación alrededor de 80°C mientras que la djurleita presenta un arreglo estructural ortorrómbico y sufre una transformación a los 90°C.

2.3 DEPOSITO QUIMICO

De todas las técnicas que existen para depositar películas delgadas, la más sencilla de ellas la constituye el depósito químico. Los primeros trabajos en esta área fueron iniciados en la década de los 60's por Morkrushin and Tkachev [18] y Kitaev *et al.* [19] en caso de CdS. Sin embargo esta técnica fue olvidada, y no es sino hasta la década de los 80's cuando otros investigadores la retoman, lo que la pone en un rezago tecnológico de cerca de 25 años con respecto a otras técnicas que sí continuaron desarrollándose técnica y experimentalmente.

2.3.1 Preparación del Baño Químico

El depósito por baño químico de las películas delgadas de Cu_xS requiere de la disponibilidad en el baño de iones de S^{-2} y Cu^+/Cu^{2+} [20]. Los iones de S^{-2} son provistos a través de hidrólisis de tiurea (TU), $SC(NH_2)_2$, en un baño alcalino o amoniacal (pH entre 10 y 12).



Con respecto a los iones de Cu^+/Cu^{2+} , el interés consiste en la composición de x ($1.75 \leq x \leq 2.00$) para obtener un gran rango de aplicaciones, para lo cual se requiere de iones de Cu^+ , pero sales como $CuCl$ o $CuCN$ son altamente insolubles en agua y en medios ácidos (esto no es generalmente usado en baños químicos).

Por otro lado la relación de equilibrio:



puede ser dirigida en cualquiera de sus direcciones por medio de un radical complejo y así se puede obtener la liberación de los iones Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 (elemental).

Los iones de Cu^{2+} son proporcionados por sales de cobre (II) disueltos en agua destilada para dar el ión acuoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Las sales utilizadas en estos depósitos fue la sal de cobre (II), cloruro cúprico, $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

2.3.2 Preparación del Substrato

El tipo de material sobre el cual son depositadas las películas son substratos de vidrio. Para este propósito utilizamos portaobjetos de calidad comercial con unas dimensiones de 76 mm. x 25 mm. x 1 mm.

Un factor importante en el depósito de películas lo constituye la limpieza de la superficie sobre la cual se va a depositar la película, por lo cual los portaobjetos fueron lavados meticulosamente, primero con detergente, enjuagados con agua en abundancia y después sumergidos en una mezcla crómica por un periodo de 1 a 2 horas, para eliminar cualquier residuo de impurezas ya sea del detergente o del agua de enjuagado. Finalmente es sacado de la mezcla y enjuagado nuevamente pero ahora con agua destilada. Para asegurarnos de una buena limpieza de los portaobjetos el agua destilada debe escurrirse de una forma pareja sobre la superficie del portaobjetos, de no ser así hay que repetir nuevamente el proceso de limpieza o desechar su uso en el depósito de las películas. Una vez realizado, los guardamos verticalmente y los tapamos con un vaso de precipitado para evitar que no se le pegue alguna impureza mientras éstos se secan por escurrimiento hasta quedar completamente secos.

2.3.3 Proceso de Depósito

La experiencia que se ha desarrollado por el grupo de Sistemas Fotovoltáicos del LES-IIM, UNAM, indican que el método más apropiado para producir una buena calidad de películas es el método del trietanolamina (TEA), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, compleja [21]. El depósito utilizado en el desarrollo de este estudio partió de uno establecido previamente en el laboratorio [20]. A partir de éste lo que se hizo fue variar las cantidades de reactivos y

temperatura de depósito para optimizar la calidad de las películas y el tiempo de depósito. El porcentaje de reactivos que usamos en la preparación del baño químico fue el siguiente:

- 10% de Cu^{2+} (0.5 M)
- 4% de trietanolamina (TEA), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (concentrado)
- 8% de hidróxido de amonio, NH_4OH (30%)
- 10% de hidróxido de sodio, NaOH (1 M)
- 6% de tiurea (TU), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (1 M)
- 62% de agua destilada

Los primeros depósitos fueron llevados a cabo en vasos de precipitados de 50 ml. y después utilizamos una caja de 170 ml., esto último debido a que en los primeros solamente podíamos introducirle 3 portaobjetos, mientras que en la caja podemos introducir hasta 42, esto nos permitió barrer un tiempo de depósito mayor con la misma preparación de solución. Los portaobjetos ya preparados fueron colocados en este recipiente verticalmente y después agregamos la solución y lo colocamos en una cámara a 50°C o temperatura ambiente ($26 - 28^\circ\text{C}$). La duración de los depósitos varió desde 3 - 15 horas a temperatura ambiente y de 45 min - 3 hr a 50°C .

La reacción en la solución y la formación de las películas sobre la superficie de los sustratos se produce de la manera siguiente. La sal de cobre (II) disuelta en agua destilada genera los iones acuosos, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, y el proceso de complejación para los desplazamientos sucesivos de molécula de agua por moléculas complejas:

Por ejemplo en el caso de NH_3 las especies complejas $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ son fácilmente obtenidas dependiendo de la disponibilidad de NH_3 [23]. La presencia simultánea de diferentes iones complejos ($[\text{Cu}(\text{TEA})_n]^{2+}$ y $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) son reconocidos en el depósito químico de CuSe cuando diferentes radicales complejos están presentes. Así en nuestro caso donde TEA, NH_3 y TU existen simultáneamente en el baño, la literatura predice la existencia simultánea de iones complejos como: $[\text{Cu}(\text{TEA})_n]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ y $[\text{Cu}_4(\text{TU})_6]^{2+}$ en el baño, la concentración relativa de estas especies cambiará con el tiempo al igual que el proceso de depósito.

De acuerdo a lo anterior el proceso de depósito lo podremos resumir mediante la siguiente secuencia:

- 1) Un período de incubación o de nuclearización; en el cual el equilibrio químico necesario es puesto en el baño por una capa de nuclearización, usualmente formado del hidróxido del ión del metal, que es producido sobre el sustrato. La creación de esta capa es importante para la optimización de la composición en el baño.
- ii) Un período de crecimiento durante el cual la capa de nuclearización es transformada a una película de metal calcogenuro, en este caso de Cu_xS , y además el crecimiento de la película se produce sobre esta capa delgada del sustrato.
- iii) Una fase terminal, en la cual el baño sufre la ausencia de concentración adecuada de iones, para la formación de la película; i.e. de iones Cu^+ / Cu^{2+} y S^{2-} en el presente caso, y a partir de esta fase las películas no muestran otro crecimiento.

2.4. MEDICION DE LAS CARACTERISTICAS

2.4.1 Características Eléctricas

Las características de las películas fueron estudiadas por técnicas ópticas y eléctricas. Las mediciones eléctricas, proporcionadas por la determinación de la resistencia de cuadro o de hoja, de la película como una función de las condiciones de depósito y duración del tiempo de horneado en una atmósfera de aire después del depósito. Para estas mediciones fueron impresos electrodos de pintura de plata sobre la superficie de la película con 5 mm de longitud (l) por 5 mm de separación (b). La resistencia a través de estos electrodos fué medida en un picoamperímetro/fuente de voltaje DC HP 4140B. Es claro que en esta configuración la resistencia de cuadro de las películas está dada por:

$$r_D = \frac{\rho}{d} \quad (2.4)$$

donde d es el espesor de la película y ρ la resistividad efectiva de la película. Se notará que la resistividad de las películas depositadas químicamente podrá variar como una función del espesor final, esto debido al cambio en el equilibrio químico durante el tiempo del depósito en el baño.

El resultado de las mediciones eléctricas y ópticas hechas como se describió anteriormente son discutidas en las siguientes secciones.

La resistencia de cuadro (r_{\square}) de las películas delgadas de Cu_xS puede variar drásticamente con la variación de "x", la cual puede tener valores entre 1 y 2, como descrito en el diagrama de fase del sistema Cu-S en la Fig. 2.1. Como ejemplo de esto último la Fig. 2.2 muestra la variación de la resistencia de cuadro para una película de espesor $0.3 \mu\text{m}$, con diferentes valores de "x", la cual ha sido estudiada por Nair & Nair [20] con los valores de resistividad de Okamoto y Kawai [24] obtenido en muestras monocristalinas.

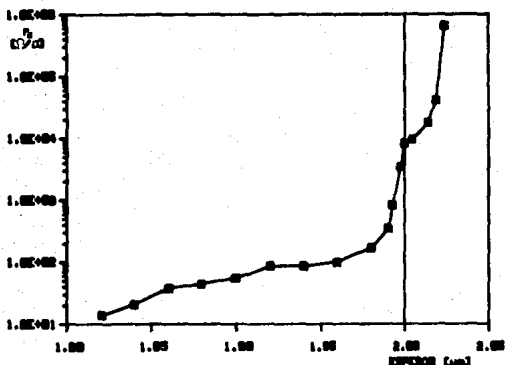


Fig. 2.2 Valores de resistencia de cuadro (r_{\square}) para una película delgada de espesor $0.3 \mu\text{m}$ de Cu_xS , como una función de la composición de x estimada por Okamoto y Kawai [24].

El mecanismo de dispersión y atrapamiento en el barrera intergranar y la superficie de las películas delgadas policristalinas incrementa la resistividad y de aquí la resistencia de las películas. Así la resistencia de cuadro de las películas de Cu_xS puede ser afectada por el valor de "x", y por la variación del espesor de las películas, el cual decide el límite del mecanismo de atrapamiento. Además, el aumento de la temperatura puede distorsionar el valor de "x" producido por la pérdida de sulfuro, lo que produce una disminución en la resistencia de cuadro como se muestra en la Fig.

2.2. También puede ser posible que el oxígeno de la atmósfera en el horneado penetre en la película afectando las propiedades eléctricas.

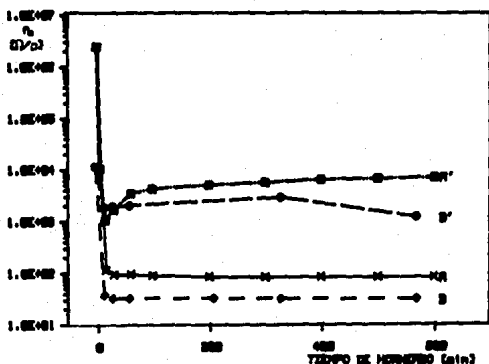


Fig. 2.3. Variación en r_{\square} de las películas de Cu_2S con diferentes tiempos de horneado, A: 3 hrs depositada a $26-28^{\circ}\text{C}$, B: 45 min depositada a 50°C . A' y B' son mediciones sobre los electrodos horneados.

La Fig. 2.3 muestra el efecto de la variación de la resistencia de cuadro con tiempo de horneado a 150°C de las películas delgadas de Cu_2S preparadas por baño químico (ver § 2.3.1) para tiempos de depósito de 3 hrs a temperatura ambiente ($26-28^{\circ}\text{C}$) y 30 min. a 50°C . Hemos observado que los valores de r_{\square} medidos sobre los electrodos horneados fueron más altos que aquellos obtenidos usando electrodos recientes. Esto es debido a la formación de una capa de Ag_2S formada en la interfase con la pintura de plata impresa y Cu_2S durante el horneado. La capa delgada actúa como una capa aislante y así r_{\square} es más alta, como se ilustra en las curvas A' y B' de la Fig. 2.3.

Como se muestra en la Fig. 2.4, ocurre un cambio drástico en r_{\square} en los primeros 15 min. de horneado en el cual el valor de la resistencia disminuye por un orden de 10^6 . Posteriores tiempos de horneado (hasta 10 horas) producen un efecto pequeño.

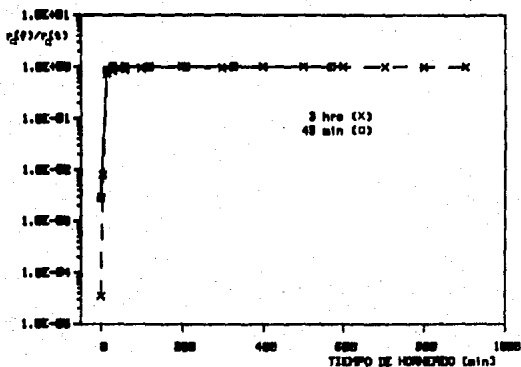


Fig. 2.4 Variación de la resistencia final de cuadro ($r_{\square}(f)$) en función del tiempo de horneado

La Fig. 2.5 muestra la variación de r_{\square} de las muestras de Cu_xS horneadas a 150°C por 30 min. como una función del tiempo de depósito.

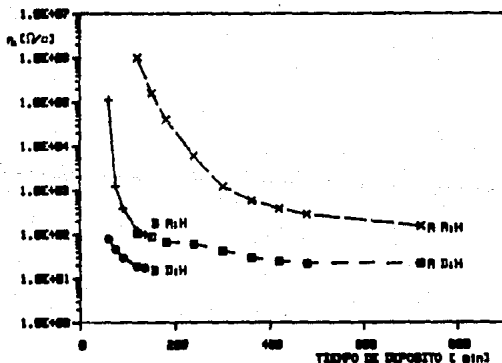


Fig. 2.5. Variación de r_{\square} como función del tiempo de depósito, A) temperatura ambiente y B) a 50°C ; antes (A:H) y después (D:H) de hornearlas.

2.4.2. Características Ópticas.

Las características ópticas de las películas Cu_xS mostradas en la Fig. 2.6 puede ilustrar el proceso de depósito por baño químico descrito en la sección 2.3.3. Aquí las películas de Cu_xS fueron depositadas por baños constituidos como en la sección anteriormente citada. Se observó que para esta composición del baño prácticamente no hay depósito a temperatura ambiente ($26-28^\circ\text{C}$), para tiempos de depósito menores a 2 hrs.

Así la duración del depósito de películas está en el rango de 3-15 hrs. Esto se resalta en la Fig. 2.6, donde el valor de crecimiento es más rápido en el periodo de 3 a 6 hrs en comparación con el valor de crecimiento de un depósito de 12 hrs que es muy lento. Esta variación sistemática de las características ópticas de las películas de Cu_xS se mantienen después del horneado de las películas en una atmósfera de aire a 150°C por una hora. Este resultado esta dado en la Fig. 2.7. El efecto del horneado es ilustrado también en la Fig. 2.8.

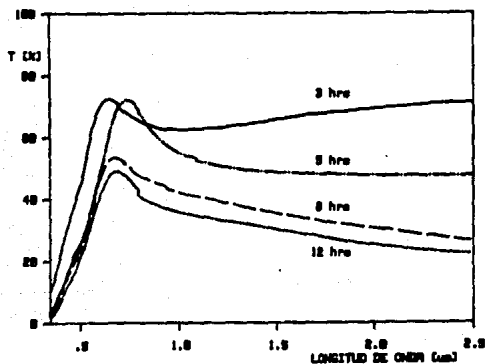


Fig. 2.6. Variación sistemática en el aspecto de transmitancia de películas de Cu_xS depositadas por baño químico para tiempos de depósito A: 3 hrs; B: 5 hrs; C: 8 hrs; D: 12 hrs.

La variación en el espesor de la película es una función del tiempo de depósito y es también indicada por la reflexión a la luz del día por la superficie de las películas (antes y después de ser horneadas). Esta variación es dada en la tabla 2.1.

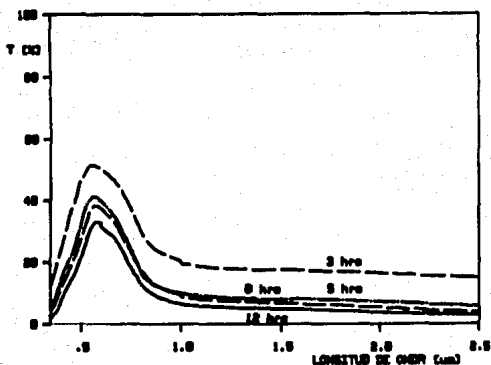


Fig. 2.7. Efecto del horneado en una atmósfera de aire a 150°C por una hora sobre las características ópticas de las películas de la fig. 2.6.

TABLA 2.1. Variación en el color reflejado a la luz del día por las película de Cu S como función del tiempo de depósito.

Tiempo de depósito	Reflexión a la luz del día	
	Antes de hornear	Después de hornear
3 hrs.	Oro	Verde-Amarillo
5 hrs.	Púrpura	Verde-Amarillo
8 hrs.	Azul-Verde	Verde-Amarillo
12 hrs.	Verde-Amarillo	Púrpura

La Fig. 2.8 muestra el valor de T[%] dado para dos longitudes de onda fijas, 2.5 μm y 0.4 μm para las muestras depositadas a temperatura ambiente antes (A:H) y después (D:H) en una atmósfera de aire a 150°C por 1 hora. Las distintas aplicaciones de estas películas serán discutidas en el Cap. 5.

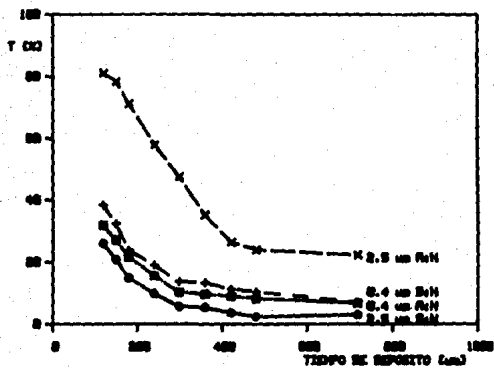


Fig. 2.8. Variación de la transmitancia óptica de la película con tiempo de depósito en una manera más explícita. Aquí las longitudes de onda, λ , son 2.5 y 0.4 μm .

CAPITULO 3. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE PbS

3.1 INTRODUCCION

El sulfuro de plomo es un semiconductor con un ancho de banda directa de 0.4 eV y un coeficiente de absorción (α) el cual se incrementa continuamente desde el infrarrojo ($\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$ en $3 \mu\text{m}$) hasta la región del visible [25]. La aplicación convencional de los recubrimientos de PbS son como detectores en el infrarrojo. En investigaciones de energía solar las películas de PbS han sido usadas como superficies selectivas para aplicaciones de conversión fototérmica independientemente sobre el sustrato en el cual se depositan [26,27], multicapas PbS-CdS-PbS [28], y como combinaciones de capas no reflectivas de PbS [29].

La técnica del depósito químico de películas delgadas de PbS fue desarrollada a fines de 1940 principalmente para aplicaciones como fotodetectores [30]. El proceso típico del depósito consiste en la inmersión de sustratos de vidrio en un baño químico de solución alcalina de plomo y tiurea, el cual produce películas de 3 a $5 \mu\text{m}$ de espesor. En las últimas investigaciones se han usado predepósitos sobre el sustrato para un rápido proceso de depósito, por ejemplo depósito de capas de PbO; también hornados postdepósito en aire a bajas presiones de oxígeno han sido usadas para mejorar sus características como fotodetectores [25]. El mecanismo físico-químico que ocurre en el depósito de PbS y otros metales calcogenuros así como la preparación de películas de PbHgS y PbSnS con brecha variable han sido discutidos por Chopra et al. [31].

3.2 PROCESO DE DEPOSITO

La historia del depósito por baño químico de las películas delgadas de PbS puede ser ubicada en 1910 y subsecuentes desarrollos en el proceso de depósito, características y aplicaciones de calcogenuros de plomo (PbS y PbSe) han sido desarrollados por muchos autores. En el presente trabajo, películas delgadas de sulfuro de plomo fueron depositadas por un baño químico acuoso

constituido por acetato de plomo a 1M, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, tiurea, TU, 1M, mezclados en razones equimolares; se agrega suficiente NaOH para obtener un pH de - 10-11 en el baño.

El proceso de crecimiento de las películas delgadas por depósito químico comienza con una fase de nuclearización (también conocida como incubación o de inducción, seguida de una fase de crecimiento en el cual el espesor de la película se incrementa uniformemente y culmina en una fase terminal en la cual el espesor de la película no muestra más incrementos, ya que el baño presenta ausencia de los iones constituyentes para la formación de la película. La fase nuclearización es requerida para la formación de centros de nuclearización críticos sobre la superficie de los sustratos y estos son ocupados después por los iones de hidróxido del metal presentes en el baño alcalino o amoniacal. Muchos autores emplean sustratos previamente sumergidos en baños que contienen hidróxidos de metales y así minimizar la fase de nuclearización.

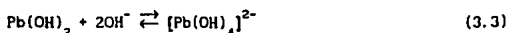
En el caso de películas delgadas de PbS depositadas sobre sustratos de vidrio reportadas en el presente trabajo los centros de nuclearización son provistos a través de hidróxido de plomo ($Pb(OH)_2$) dentro del baño. El proceso de depósito no se lleva a cabo cuando el baño es agitado y toma una apariencia cristalina, lo cual indica la ausencia de hidróxido de plomo [32]. Tal situación se produce cuando el baño es vigorosamente agitado por un tiempo largo o cuando existe una alta concentración de NaOH o un leve exceso en la cantidad de tetranolamina (TEA).

Mientras la presencia de $Pb(OH)_2$ en el baño recién preparado es esencial para la creación de procesos de nuclearización homogéneos sobre el sustrato produciendo la formación de la capa delgada de la película de PbS a través de la reacción:



la presencia continua de una fase sólida $Pb(OH)_2$ producida en el baño va en detrimento de la calidad del depósito de las películas de PbS. Esto porque sólidos de $Pb(OH)_2$ se introducen en la película dando una apariencia blanca o de humo en la superficie de la película. Así es necesario optimizar el pH

del baño, el cual controla la abundancia relativa de $Pb(OH)_2$ y *Plumbato* $[Pb(OH)_4]^{2-}$, debido a las siguientes reacciones



así como la disponibilidad de iones de S^{2-} a través de hidrólisis de tiurea, como se describió en el § 2.3. En el presente trabajo la incorporación de $Pb(OH)_2$ en las películas durante la fase de crecimiento fue también controlado por la reducción en la disponibilidad de iones libres de Pb^{2+} a través de la formación del equilibrio adicional:



La optimización de la composición del baño para obtener películas libres de hidróxido siempre ha sido la mayor preocupación en el depósito de baño químico de plomos calcogenuros. La mayor distinción en el depósito de películas de PbS para aplicaciones de controlador solar, es el relativamente pequeño espesor de las películas (~ 0.1 μm) requeridas para que éstas posean suficiente transmitancia óptica (> 10%) en la región visible, mientras que para aplicaciones en fotodetectores, se requieren espesores de ~ 1 μm con transmitancia óptica cercana a cero. Puesto que la incorporación de la fase sólida $Pb(OH)_2$ dentro de las películas es solamente significativa hacia la fase terminal del depósito, la optimización de la constitución del baño y los parámetros del depósito para aplicaciones de controlador solar de las películas de PbS difieren de su optimización para otras aplicaciones.

El porcentaje de los reactivos que utilizamos en la preparación del baño químico fue el siguiente:

- 6% Pb^{2+} (1 M)
- 4% TEA (1 M)
- 20% NaOH (1 M)
- 5% TU (1 M)
- 65% agua destilada

la preparación de los substratos se llevó a cabo como se describe en el § 2.3.2. Durante la preparación del baño la reacción en la solución se produce rápidamente ocasionando una gran precipitación, por lo cual evitamos agitar vigorosamente el baño de lo contrario la rápida precipitación impediría la formación de la fase de nuclearización sobre la superficie de los substratos.

Los depósitos fueron hechos a temperatura ambiente debido a la rápida formación de la película. El tiempo de depósito varió en un rango de 30-200 min, para mayores tiempos de depósito las películas presentaban una capa de hidróxido de plomo la cual afectaba sus características ópticas

3.3 MEDICIONES DE LAS CARACTERISTICAS

En las mediciones ópticas se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer-Hitachi UV-VIS-IR, para medir la transmitancia de las películas en la región de 0.35 - 2.5 μ m. Para hacer estas mediciones, uno de los lados de la película así como sus bordes fueron removidos del substrato con un cotonete humedecido con ácido nítrico (HNO₃). El rayo de luz se hace incidir desde este lado del substrato, y contra el aire en el rayo de referencia.

Las mediciones de la fotorepuesta fueron hechas usando una impresión de electrodos de pintura de plata coplanares de 24 mm de longitud por 1 mm de separación, aplicados sobre la superficie de las películas delgadas. Las muestras son introducidas a una cámara de mediciones, equipada con un simulador solar Oriel con un obturador de control electromecánico para su estabilización en el oscuro, la primera medición que se lleva a cabo para cada muestra es una prueba I-V para asegurarnos que los electrodos hacen contacto óhmico sobre las películas. Las mediciones de corriente del procesamiento de datos fueron desarrolladas usando un sistema computarizado como se muestra en la Fig. 3.1.

El módulo I-V es un picoamperímetro/fuente de voltaje cd HP4140B, conectado a una microcomputadora HP216 provista de una graficadora HP7475A. La HP216 y HP4140B fueron programadas para aplicar un voltaje prefijado (10 V a través de los electrodos) sobre la muestra y entonces recibir los valores de corriente a un intervalo de tiempo prefijado (2 seg en este caso). Los datos

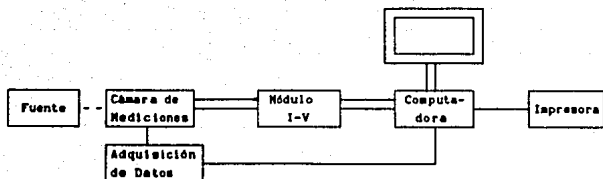


Fig. 3.1. Diagrama del arreglo experimental para las mediciones de la fotorrespuesta.

serán desplegados o graficados como una gráfica log I vs tiempo. El procedimiento usual para las mediciones fue: primero 100 seg en el obscuro (para medir su corriente en el obscuro), luego es expuesta a una intensidad de AM2 durante los siguientes 200 seg (para mostrar el crecimiento en la fotocorriente) y después sufre un decaimiento en la obscuridad para los subsiguientes 300 seg.

3.4 ESPECTRO DE TRANSMITANCIA OPTICA

En las Figs. 3.2 y 3.3 se muestra el efecto en el espectro de transmitancia, para películas con distintos tiempos de depósito antes y después de ser horneadas en una atmósfera de aire a 150°C.

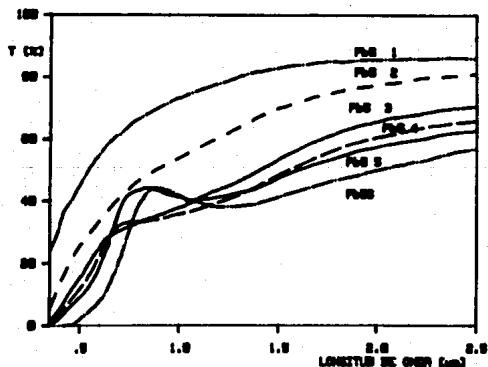


Fig. 3.2. Espectro de películas de PbS con tiempo de depósito de 40, 70, 100, 120, 150 y 200 min.

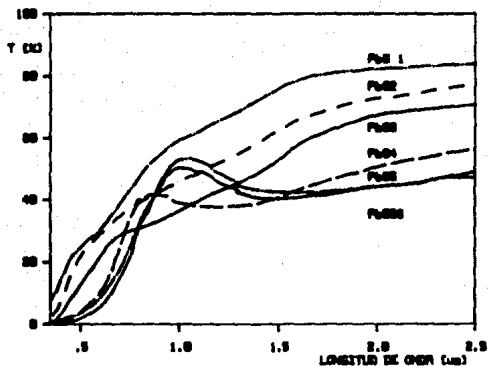


Fig. 3.3. Efecto en la transmittancia de los espectros de la fig. 3.2 después de ser horneadas a 150°C.

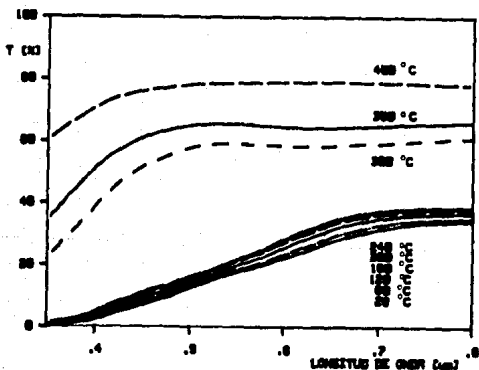


Fig. 3.4 Efecto del horneado en la región visible a diferentes temperaturas, para la muestra PbS3 (100 min).

La Fig. 3.4 muestra el efecto en la región del visible en el espectro de transmittancia para una muestra típica de PbS a distintas temperaturas de horneado en una atmósfera de aire. A temperaturas mayores que

250°C existen pérdidas de sulfuro, lo cual produce un efecto de oxidación en PbS producido por el oxígeno que se incorpora a la película, el cual compensa los donadores asociados con las vacancias de sulfuro.

3.5 EVALUACION DE LA BRECHA DE BANDA OPTICA

La Fig. 3.5 y 3.6 muestran la transmitancia y reflectancia características de una serie de muestras de películas delgadas de PbS, variando el espesor de 0.05 a 1.5 μm , reportadas por Nair y Nair [32].

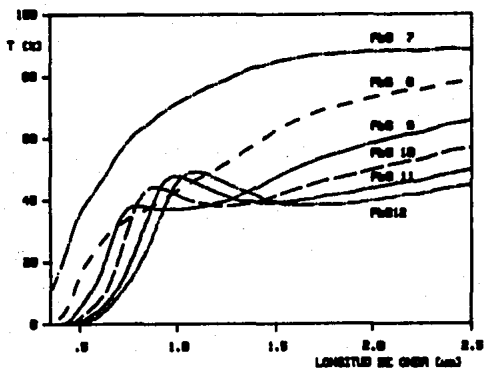


Fig. 3.5. Espectro de transmitancia preparados por Nair y Nair [32].

En el presente trabajo tratamos de evaluar el ancho de banda óptica graficando el coeficiente de absorción óptica contra $h\nu$ características de cada longitud de onda, utilizando la siguiente relación

$$I_{T,\lambda} = (I_{O,\lambda} - I_{R,\lambda})e^{-\alpha_{\lambda}x} \quad (3.5)$$

donde $I_{O,\lambda}$, $I_{T,\lambda}$ y $I_{R,\lambda}$ son las intensidades total, transmitida y reflejada respectivamente, α_{λ} el coeficiente de absorción óptica y x el espesor de la película. Despejando de ésta última α_{λ} y mediante los datos de la tabla 3.2 que proporciona los valores de los espesores de las películas obtenemos el coeficiente de absorción para cada longitud de onda.

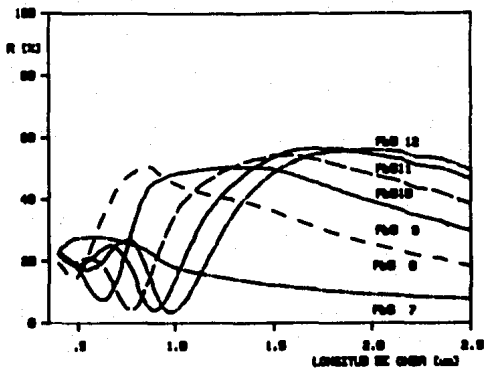


Fig. 3.6. Espectro de reflectancia preparados por Nair y Nair [32].

TABLA 3.1. Espesor de las muestras preparadas por Nair y Nair [32].

Tiempo de Depósito (min)	Espesor (μm)	E_g (eV)
30	0.05	0.42
45	0.086	0.44
60	0.11	0.43
75	0.13	0.45
90	0.15	0.46

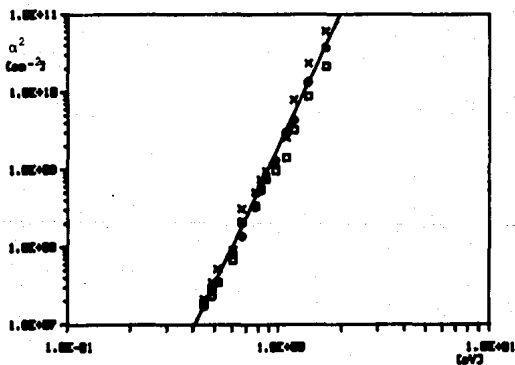


Fig. 3.7. Gráfica de α^2 vs $h\nu$ para muestras con tiempo de depósito (O) 30 min, (O) 45 min y (x) 60 min.

La Figs. 3.7 y 3.8 muestran las curvas α^2 vs $h\nu$ para las muestras con tiempo de depósito de 30, 45, 60, 75 y 90 min. respectivamente, obtenidas a través de la ec. 3.5, con los datos de las Figs. 3.5 y 3.6.

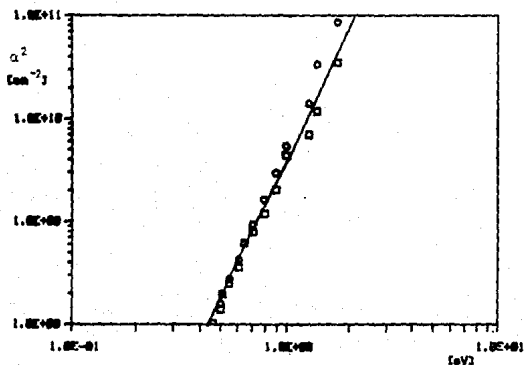


Fig. 3.8. Gráfica de α^2 vs $h\nu$ para muestras con tiempo de depósito (O) 75 min y (□) 90 min.

La Fig. 3.9 muestra la gráfica de $\alpha^{1/2}$ vs $h\nu$ la cual muestra una línea recta en el rango de energía que contiene a la transición indirecta. Estos resultados corresponden a los reportados por W.W. Scanlon [33].

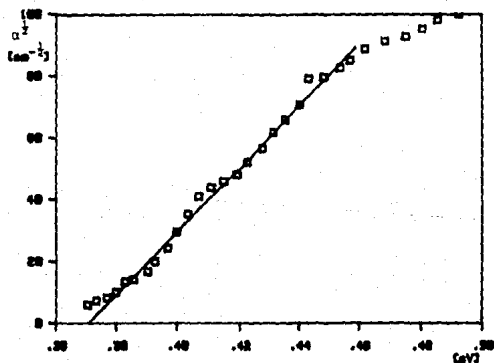


Fig. 3.9. Transición indirecta para el PbS.

3.6 RESPUESTA DE FOTOCORRIENTE

La tabla 3.2 muestra la variación de la fotocorriente y el tiempo de decaimiento (en un orden de magnitud, τ_{10} , a partir de la parte superior) de las muestras representadas en la Fig. 3.10, medidas como las mencionadas en el § 3.3, al aplicar un voltaje de 10 V y una intensidad de luz de 1000 W m^{-2} , proporcionada por una lámpara de halogeno-tungsteno de 300 W.

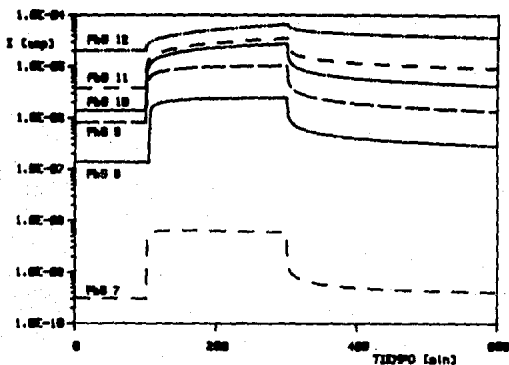


Fig. 3.10. Variación de la respuesta de fotocorriente.

TABLA 3.2. Variación de la fotocorriente y el tiempo de decaimiento

Número Muestra	I_{obs} (amp)	I_{fot} (amp)	I_{fot}/I_{obs}	τ_{10} (seg)
PbS7	3.0×10^{-10}	5.63×10^{-9}	18.34	46
PbS8	1.3×10^{-7}	1.57×10^{-6}	18.24	> 300
PbS9	8.1×10^{-7}	8.85×10^{-6}	12.97	> 300
PbS10	1.3×10^{-6}	1.02×10^{-5}	20.00	> 300
PbS11	3.8×10^{-6}	1.32×10^{-5}	9.40	> 300
PbS12	2.0×10^{-5}	2.84×10^{-5}	3.22	> 300

En la Fig. 3.11 mostramos la variación de I_{fot} y I_{obs} contra el espesor de las películas delgadas. De esta se observa que el incremento de la corriente con el incremento del espesor es sublineal, i.e. para un incremento del espesor de 3 veces ($0.05 \mu\text{m}$ a $0.15 \mu\text{m}$) la corriente en la obscuridad y bajo luz aumenta por un factor $> 10^3$, el cual es explicado por el modelo de películas delgadas de Orton *et al* [4]. El incremento en el tamaño del grano y el decrecimiento de la altura de las barreras con el espesor produce un incremento en la movilidad.

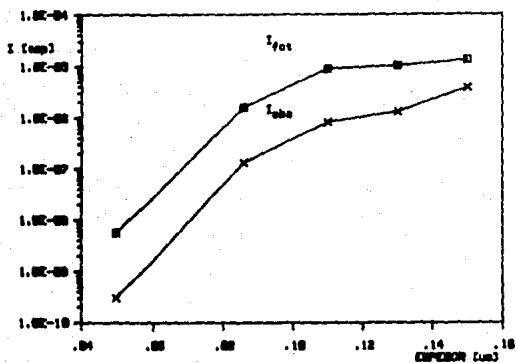


Fig. 3.11. Espesor de la películas contra la variación de la fotocorriente y la corriente en el oscuro.

3.7 EFECTO DEL HORNEADO SOBRE I_{fot}/I_{obs} Y R_{\square}

La Fig. 3.12 muestra el efecto de la temperatura de horneado en una atmósfera de aire (Fig. 3.4) sobre la respuesta de la fotocorriente, la cual está tabulada en la tabla 3.3.

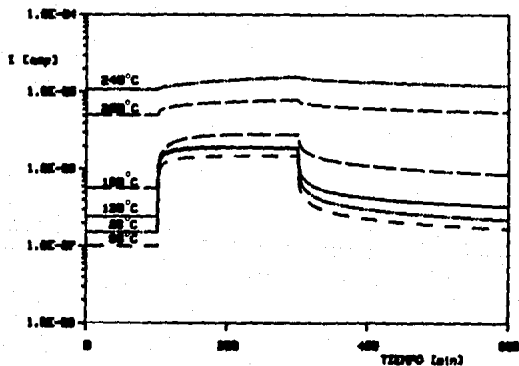


Fig. 3.12. Efecto en la respuesta de la fotocorriente con la temperatura de horneado para la muestra PbS3 de las figs. 3.2 y 3.4.

La Fig. 3.13 muestra la variación de la resistencia de cuadro con el tiempo de depósito antes y después de ser horneadas.

TABLA 3.3. Variación de la respuesta de fotocorriente y tiempo de decaimiento con la temperatura de horneado.

Temperatura de horneado (°C)	I_{obs} (amp)	I_{fot} (amp)	I_{fot}/I_{obs}	τ (seg)
26	1.52×10^{-7}	1.34×10^{-6}	9	> 300
80	9.99×10^{-8}	1.02×10^{-6}	10	> 300
120	2.42×10^{-7}	1.32×10^{-6}	5	> 300
160	5.60×10^{-8}	1.44×10^{-6}	3	> 300
200	5.05×10^{-8}	5.76×10^{-6}	1	> 300
240	1.08×10^{-5}	1.12×10^{-5}	1	> 300

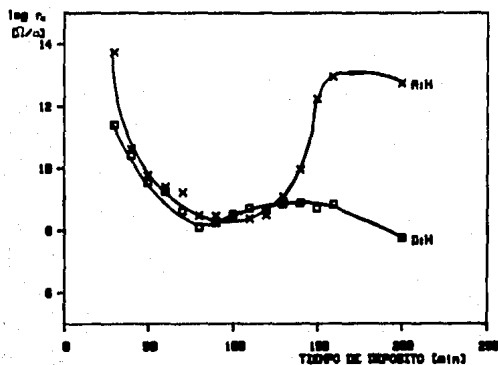


Fig. 3.13. Variación de la resistencia de cuadro con el tiempo de depósito.

Las aplicaciones de estos resultados serán discutidas en el Cap. 5.

CAPITULO 4. PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE CdS

4.1 INTRODUCCION

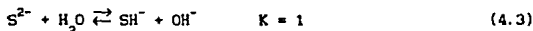
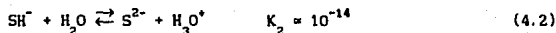
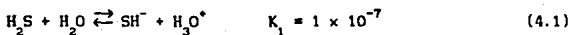
El sulfuro de cadmio CdS es un importante semiconductor de los grupos II-VI y ha sido sujeto a activas investigaciones en la últimas décadas. Stanley [34] cita la aplicación de CdS en fotoceldas y otros dispositivos fotoconductivos, amplificadores de luz, intensificadores de imagen, dispositivos electroluminiscentes y fosforescentes, detectores de radiación, etc. Sin embargo, el principal interés en estas últimas décadas ha sido la utilización del efecto fotovoltaico descubierto por Reynolds y Leles [35] en rectificación de CdS/Cu_2S en 1954; y por la posibilidad de fabricación de celdas fotovoltaicas de películas delgadas policristalinas de CdS , como fue demostrado por Carlson *et al.* [36,37] durante los años 1956-1958. Los problemas y estado actual de Cu_2S/CdS son estudiados por Savelli y Bougnot [37] a principios de 1980. Wagner [39] en 1982 encontró que de los cuatro tipos de celdas producidas por películas delgadas las cuales tienen un 10% de eficiencia sobre áreas de alrededor de 1 cm^2 , tres de las cuales basan su fabricación en $CdS/(ZnCd)S$: $P-Cu_2S/(Zn,Cd)S$ [40], $P-CuInSe_2/(Zn,Cd)S$ [41], y $P-CdTe/n-CdS$ [42], la sola excepción es la celda basada en silicio amorfo a-Si:H. Sin embargo existen algunos problemas en las celdas basadas en Cu_2S/CdS ya que los componentes de los dos semiconductores exhiben un rango de propiedades dependiendo de las condiciones del depósito. Por último las celdas basadas en CdS presentan un brillante futuro como lo indica la celda fabricada por impresión de pantalla de $CdS/CdTe$ con una eficiencia del 12.8%.

En este capítulo presentaremos las características optoelectrónicas del depósito químico de las películas delgadas de CdS . La aplicación específica en fotodetectores y celdas solares será discutido en el capítulo 5.

4.2. PROCESO DE DEPOSITO.

La técnica del depósito químico para la preparación de películas delgadas de CdS está basada sobre la liberación lenta de iones de Cd^{2+} y S^{2-}

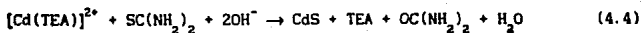
en la solución, los cuales se condensan sobre las bases de la reacción ión-ión sobre el sustrato el cual está adecuadamente situado en la solución. La liberación lenta de los iones de Cd^{2+} es lograda por la disociación de especies complejas de cadmio tales como el ión complejo de tetraamminocadmio (II), $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [19]. Los iones de S^{2-} son proporcionados por la condensación de un componente que contiene sulfuro orgánico tal como la tiurea, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. El depósito de CdS ocurre cuando el producto iónico de $[\text{Cd}^{2+}]$ y $[\text{S}^{2-}]$ excede el producto de solubilidad K_{sp} del CdS. Como el producto de solubilidad del CdS es 1.4×10^{-29} la precipitación de CdS se lleva a cabo aunque la concentración de iones de S^{2-} sea baja. Es usual el caso de la solución acuosa de sulfuros y H_2S debido a las siguientes reacciones de equilibrio [43]:



Aquí K_1 y K_2 son respectivamente la primera y segunda constantes de disociación de H_2S en agua y K es la constante de equilibrio para la hidrólisis de iones de sulfuro.

Es evidente aquí que el alto valor de K y el muy bajo valor de K_2 podrán mantener los iones de S^{2-} en un bajo nivel de concentración. Por otra parte, es posible el incremento de la concentración del sulfuro por la adición de excesos de iones de hidróxido, lo cual se suprimirá por una reacción precoz y facilitará la lenta reacción en la ec. (4.3) Los iones de sulfuro son preparados empleando un medio alcalino como el descrito en § 3.1.

Existen varios caminos para obtener especies complejas de iones de Cd^{2+} , utilizando NH_3 [44] o KCN [45] como agentes complejantes. Mondal et al. [46] reportaron la técnica de depósito a temperatura ambiente (30°C) de películas de CdS, empleando tetraanolamina (TEA) como agente complejante. El proceso químico está dado por la ecuación:



En este trabajo obtuvimos excelente calidad de películas delgadas de CdS por el proceso de tiurea-TEA.

Buena calidad de películas puede ser obtenida en varios rangos de tiempo de depósito (8 a 24 hrs) a temperatura ambiente y de 2:30 a 5 hrs [47] a 50°C de temperatura. Un examen a través del microscopio óptico de las películas revela un sobrecrecimiento de pequeños cristales (de forma esférica) sobre las películas delgadas policristalinas. Un ejemplo de lo anterior se produce en depósitos con más de 18 hrs, en baños con razón molar de 1:0.5 entre Cd^{2+} y tiurea, en la cual se ha observado que el tamaño de tales cristales es de 15 a 20 μm con un promedio de separación de $\sim 50 \mu m$ sobre la superficie de la película delgada policristalina. Creemos que esas no son partículas coloidales absorbidas por la superficie de las películas policristalinas como sugerido por Daneher et al. [48]. Nuestras observaciones se soportan en el mecanismo en el cual esos cristales son originados por ciertos granos policristalinos sobre la película en alguna etapa del depósito cuando la concentración de cualquiera de uno o ambos iones constituyentes (Cd^{2+} , S^{2-}) comienzan a ausentarse en el baño. En esta etapa, el crecimiento continuo de todos los granos policristalinos no puede ser sostenido y comienza un crecimiento preferente sobre ciertos granos. El tamaño y número de tales cristales continúa en aumento, creando un mosaico de monocristales sobre la película delgada, mientras las partículas coloidales de CdS en el baño comienza a depositarse sobre la superficie del mosaico impidiendo el crecimiento del cristal, permitiendo el proceso de crecimiento de la película. En tal estado se producirán películas con superficies porosas, lo cual en realidad ocultará estas características bajo una capa de película delgada. La transmisión óptica de tales películas mostrará un decrecimiento continuo en la transmisión con el decrecimiento de la longitud de onda, debido a la dispersión producida por las partículas. También, tales películas dan únicamente un valor bajo para la razón foto-oscura en la corriente (I_{rot}/I_{obs}). Por otra parte, sentimos que las características observadas por el fenómeno anterior fue la razón por la cual no se produjeron resultados ni reportes sobre los altos valores de la razón I_{rot}/I_{obs} proporcionados por el depósito químico de estas películas, anteriores al trabajo de Daneher et al. [48].

4.3 MEDICION DE LAS CARACTERISTICAS

Las técnicas de medición de las características ópticas y eléctricas se llevaron a cabo como las descritas en el § 3.3. Las películas de CdS son altamente fotosensibles y en algunos casos su tiempo de decaimiento es muy largo, por lo cual se requiere de gran cuidado en las mediciones para estabilizar las muestras en su nivel obscuro. Las muestras fueron almacenadas en la oscuridad y después cargadas en la cámara de mediciones en un cuarto obscuro. Sin embargo, un nivel de luz muy débil (de pocos μWm^{-2}) se filtra dentro de la cámara a través del obturador del simulador solar, lo cual causó un incremento en la corriente en el obscuro con el tiempo en las mediciones de la fotorrespuesta.

4.4 ESPECTRO DE TRANSMITANCIA OPTICA

La tabla 4.1 muestra las condiciones de depósito y apariencia de una serie de películas delgadas de CdS para dos diferentes concentraciones en los baños:

Baño A 1:0.5 5 ml, 1M Cd^{2+} , 2.5 ml 1M TU

Baño B 1:0.25 5 ml, 1M Cd^{2+} , 1.25 ml 1M TU

TABLA 4.1. Características de las condiciones de depósito para una serie de muestras de CdS.

Muestra	Baño	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs)	Morfología	Apariencia a la luz del día
CdS1	A	25	16.30	Cristales de - 8 μm de diámetro	Oro
CdS2	A	25	25.00		Oro
CdS3	A	25	28.00		Oro
CdS4	A	25	48.00		Púrpura
CdS5	B	50	2.45	Cristales de - 8 μm de diámetro	Oro
CdS6	B	50	3.40		Púrpura
CdS7	B	50	4.00		Azul-púrpura
CdS8	B	50	4.30		Azul
CdS9	B	50	5.00		Azul-verdoso
CdS10	B+B	50,50	3.40,3.00	Cristales de - 10 μm de diámetro	Verde
CdS11	B+B	50,50	3.40,4.30		Oro
CdS12	A+B	25,50	8.00,5.00		Oro

4.4.1. Películas por una sola inmersión

Las características del depósito químico de películas delgadas de CdS han sido descritas en la Tabla 4.2. Se ha mencionado que las películas están constituidas de una película delgada uniforme de espesores menores a $1 \mu\text{m}$ y un sobrecrecimiento de cristales de diámetro de $1-20 \mu\text{m}$ [22]. Las Figs. 4.1 y 4.2 muestran el espectro de transmitancia óptico de las muestras CdS1 a CdS9, depositadas por una sola inmersión o baño como se describe en la tabla 4.1. Las figuras muestran el decrecimiento en el espectro de transmitancia óptico de las películas en $\lambda = 0.5 \mu\text{m}$, lo cual corresponde a la brecha de banda óptica para CdS ($\approx 2.45 \text{ eV}$) [7]. El fenómeno de interferencia de las películas de CdS es exhibido en las curvas de transmisión. Lejos de tal región, en longitudes de onda $\approx 0.5 \mu\text{m}$ los espectros ilustran el decrecimiento en el valor de T[%] con el incremento en el tiempo de depósito como lo muestra la tabla 4.2.

TABLA 4.2. Características de muestras para una sola inmersión por baños A y B.

Tiempo de Depósito (hrs)	T[%] en $0.48 \mu\text{m}$	Características de la muestra
16:30	34.04	CdS1 - CdS4 temperatura de depósito, 25°C
25:00	20.64	
28:00	20.64	
48:00	10.53	
2:45	47.72	CdS5 - CdS9 temperatura de depósito, 50°C
3:40	40.40	
4:00	29.82	
4:30	8.07	
5:00	1.40	

Cabe mencionar aquí que el valor de T[%] es el efecto resultante de la absorción, reflexiones perdidas en la película delgada y pérdidas semejantes en la superficie del mosaico cristalino. Así una estimación o comparación directa de espesores por el sólo valor de T[%] no es posible. Sin embargo esta comparación es posible por el color de las películas que reflejan a la luz del día. Por ejemplo, para el baño A a 25°C los cambios en el color

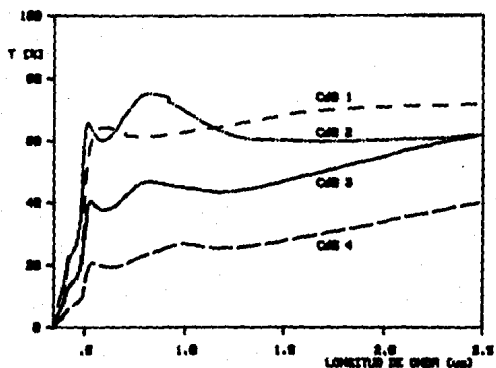


Fig. 4.1. Espectro de transmitancia óptica para las muestras Cd51 a Cd54 producidas por un baño tipo A, por una sola inmersión.

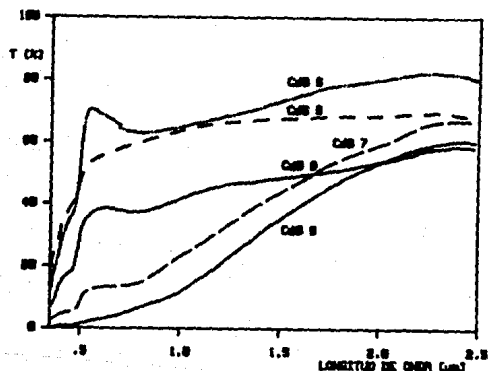


Fig. 4.2. Espectro de transmitancia óptica para las muestras Cd55 a Cd59 producidas por un baño tipo B, para una sola inmersión.

son como siguen: 8 hrs - oro, 10 hrs - púrpura, 12 hrs - azul, 14 hrs - verde, 16 hrs verde-amarillo, 18 hrs - oro, 25 hrs - oro, 48 hrs - púrpura; para el baño B a 50°C, los cambios correspondientes son: 2 hrs 45 min - oro, 3 hrs 10 min - púrpura, 4 hrs 30 min - azul, etc. Sin embargo debido a las pérdidas de los reactivos para la formación de la película y la precipitación algunos depósitos en particular no podrán seguir el ciclo completo de los cambios en

los colores producidos por la interferencia a la luz del día. En el caso del baño A, el crecimiento de las películas para tiempos de depósito mayores a 20 hrs es muy lento y prácticamente el crecimiento de las películas se detiene más allá de 48 hrs. En estudios previos ha sido estimado que los colores de interferencia para el primer ciclo de crecimiento, oro corresponden a un espesor de película de $\approx 0.2 \mu\text{m}$, azul $\approx 0.35 \mu\text{m}$, verde-amarillo $\approx 0.7 \mu\text{m}$.

4.4.2. Películas por doble inmersión

Como vimos anteriormente para una sola inmersión, las películas de CdS depositadas químicamente no pueden alcanzar espesores mayores a $\approx 1 \mu\text{m}$. Pensamos en un doble proceso de depósito; en el primer baño las películas alcanzan un espesor de $\approx 0.3 \mu\text{m}$, y posteriormente son trasladadas a otro baño preparado recientemente donde podrán alcanzar espesores mayores. En la tabla 4.1 las muestras CdS10, CdS11 y CdS12 corresponden a este experimento como se observa de la interferencia en los colores de la muestra CdS11 y CdS12 con tiempos de depósito total de 8 hrs 10 min. y 13 hrs respectivamente, tienen un espesor aproximadamente igual a las muestras CdS2 y CdS3 depositadas mediante el baño A para 25 y 28 hrs.

Sin embargo, la doble inmersión tiene sus limitaciones; así en el segundo baño el crecimiento de las películas como el de los cristales también continúa, lo cual no hace posible que alcance un crecimiento mucho mayor que los posibles espesores alcanzados en una sola inmersión.

Este comportamiento, observado bajo un microscopio óptico con una amplificación de $100 \times$ o más, es claramente distinguible por el profundo color anaranjado de los cristales de alrededor de 1 a $20 \mu\text{m}$ de diámetro empotrados en el fondo amarillento de las películas delgadas de CdS. El tamaño de esos cristales y la separación intercristalina varían considerablemente con la composición y la temperatura del baño [22]. De estos estudios se desprende que para películas con los mismos espesores, el tamaño de los cristales y el promedio de la separación intercristalina son más grandes en las películas obtenidas en el baño B que en las películas del baño A. Como se puede ver de estas observaciones, mediante el control de los parámetros del depósito podrá ser posible producir una capa de monocristales, los cuales podrán también oscurecer completamente la superficie de las películas.

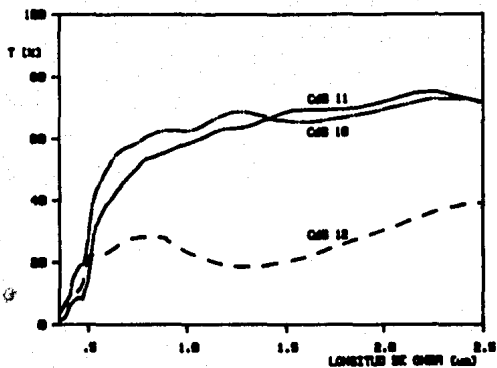


Fig. 4.3. Espectro de transmitancia óptica para las muestras CdS10, CdS11 y CdS12 producidas por doble inmersión.

4.5 EFECTO DE LAS CONDICIONES DEL DEPOSITO SOBRE LA FOTORESPUESTA

La Fig. 4.4 muestra la respuesta de la fotocorriente de las muestras CdS2 a CdS4 descritas en la tabla 4.1, el comportamiento en general del

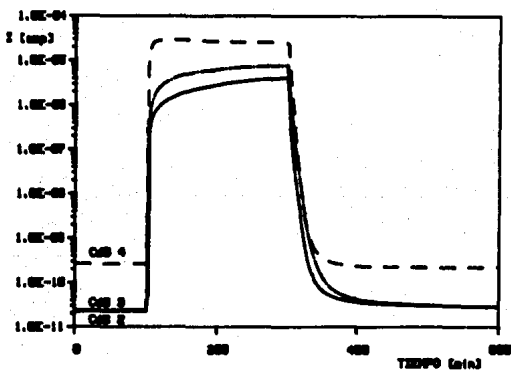


Fig. 4.4. Respuesta de la fotocorriente para las muestras CdS2 a CdS4.

incremento en la fotocorriente en el oscuro con el incremento del tiempo de depósito (i.e. incremento en el espesor) es esperado. Pero el incremento en la corriente en el oscuro desde 2.2×10^{-11} amp. para la muestra CdS2 a 2.8×10^{-11} amp. para la muestra CdS4, claramente demuestra la relevancia del modelo de la barrera para la conductividad en semiconductores policristalinos descrito en el § 1. De acuerdo a este modelo la conductividad se incrementa superlinealmente con el espesor de la película. Tal incremento es también visto en el caso de la fotocorriente.

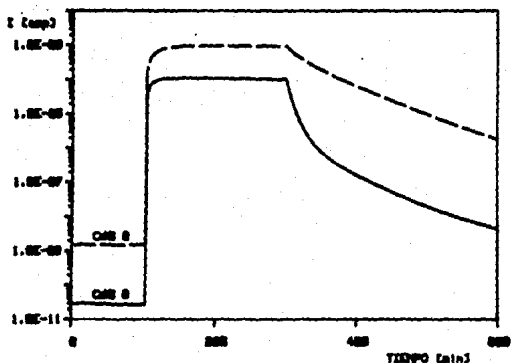


Fig. 4.5. Respuesta de la fotocorriente para las muestras CdS8 y CdS9.

El incremento de la corriente en el oscuro es considerablemente más alto que el esperado para el incremento en el espesor, esto es también ilustrado por la curva de respuesta de la fotocorriente de las muestra CdS7, CdS8 y CdS9 (Fig. 4.5). Adicionalmente, el muy lento decaimiento de la fotocorriente es notable en esas muestras depositadas a 50°C , mostrado en la tabla 4.3.

TABLA 4.3. Tiempo de Decaimiento en 1 y 2 ordenes de magnitud τ_{10} y τ_{100} respectivamente.

Muestra	τ_{10} (seg)	τ_{100} (seg)
CdS1	10	240
CdS2	5	14
CdS3	4	10
CdS4	4	10
CdS5	16	48
CdS6	24	200
CdS7	34	250
CdS8	62	> 300
CdS9	148	> 300

4.6 EFECTO DEL ALMACENAMIENTO

La Fig. 4.6 muestra el efecto del almacenamiento en el ambiente sobre la respuesta de la fotocorriente de las películas de CdS depositadas químicamente, en particular la muestra CdS4 fue escogida para ilustrar este efecto. El mayor efecto del almacenamiento es sobre el tiempo de decaimiento en la fotocorriente, el cual muestra un incremento lineal con el tiempo de decaimiento τ_{10} y τ_{100} con el tiempo de almacenamiento. La Fig. 4.7 ilustra este efecto.

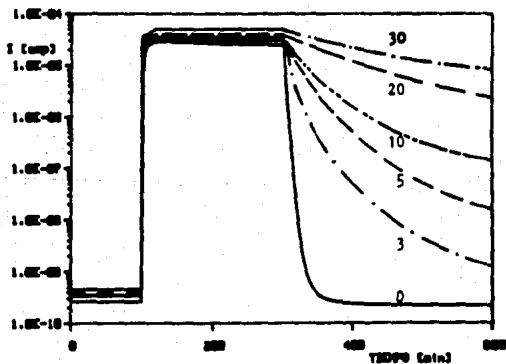


Fig. 4.6. Efecto del almacenamiento sobre la fotorrespuesta, para las muestras CdS4 con 0, 5, 10, 20 y 30 días de almacenamiento.

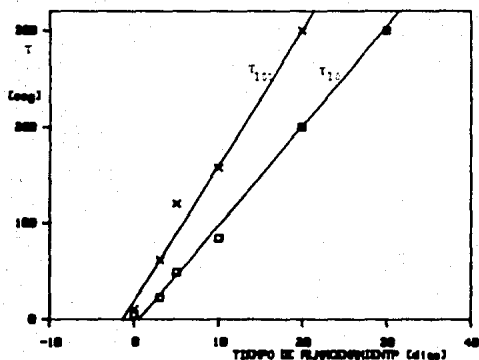


Fig. 4.7. Efecto del almacenamiento al tiempo de decaimiento.

Estudios preliminares sugieren la adsorción y quimiadsorción de oxígeno en las barreras intergranulares como un posible mecanismo para este incremento en el tiempo de decaimiento, sugerido por Nair *et al* [21].

El efecto del oxígeno sobre las propiedades eléctricas ha sido discutido por Bube [6]. En el caso de películas policristalinas de CdS, moléculas de oxígeno son primero físicamente adsorbidas sobre la superficie de CdS después una transición desde la adsorción física a química (quimiadsorción) puede llevarse a cabo debido al atrapamiento de algunos electrones de la banda de conducción por estados localizados en la brecha de banda (centros de atrapamiento). Esto puede ser representado por la siguiente ecuación:



En el depósito al vacío y por rocío pirrolítico de películas de CdS, el oxígeno químicamente adsorbido reemplaza las vacancias de S^{2-} . Los electrones necesarios en la banda de conducción han sido suplantados por los excesos de iones de cadmio. Micheletti y Mark [49] observaron lo siguiente en

el caso de películas de CdS depositadas por rocío pirolítico de 0.3 a 0.5 μm de espesor (como en el presente caso).

- i) La movilidad Hall (en la obscuridad) a temperatura ambiente se incrementa alrededor de 1.5 a 40 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, cuando el oxígeno quimiadsorbido fue removido por un flujo abundante de nitrógeno.
- ii) Hay un cambio correspondiente en la densidad de portadores (obscuridad) por cerca de un factor de 10.
- iii) La energía de activación para los cambios en el valor de la movilidad Hall, son desde 0.085 a 0.21 eV en presencia de oxígeno quimiadsorbido a cerca de cero después del flujo de nitrógeno.
- iv) Valores más grandes de $\sigma_{\text{rot}}/\sigma_{\text{obs}}$ fueron obtenidos en presencia de oxígeno quimiadsorbido, aunque los valores individuales de σ_{rot} y σ_{obs} fueron pequeños.

Sentimos que la quimiadsorción representada en la ec. 4.5 es reversible en el presente conjunto de películas y los estados intermedios de la transición desde el oxígeno adsorbido al oxígeno quimiadsorbido y viceversa determina el atrapamiento cinético en éstas. Como las películas son delgadas ($< 1 \mu\text{m}$) las propiedades eléctricas en la parte principal son grandemente influenciadas por el atrapamiento cinético en la superficie, debido a que todos los portadores que contribuyen a la corriente pueden pasar muy cerca de la superficie, observada por Micheletti y Mark [49].

También en tales películas delgadas, las áreas de los granos a la frontera son pequeñas comparadas a la superficie de las películas y aquí la superficie puede jugar un papel predominante en las propiedades eléctricas [50].

4.7 CURVA CORRIENTE-VOLTAJE

Los electrodos de pintura de plata impresos sobre la superficie pueden exhibir un rango ancho de comportamientos como los discutidos por Bube

[6] y Freeman y Slowik [51]. Solamente se ha observado que el Indio posee un indiscutible estado en el cual tiene una barrera de potencial de altura casi cero sobre la superficie del CdS, y no causa desplazamientos de átomos de Cd. En la impresión de pantallas para celdas solares tipo CdS/CdTe, Matsumoto et al. [52] han empleado impresiones de plata envenenadas con Indio para asegurar el contacto óhmico sobre la superficie del CdS. Esas películas son conocidas por contener muy poco porcentaje atómico de Cl, que pueden reemplazar los átomos de sulfuro. Debido a la estequiometría de las películas delgadas de CdS obtenidas en el depósito químico, se puede esperar un comportamiento diferente. La Fig. 4.8 muestra que los contactos por impresión de pintura de plata aplicados en las películas de CdS (Tabla 4.1) exhiben un comportamiento cercano al óhmico, particularmente bajo iluminación. Similares comportamientos fueron observados para todas las películas de CdS reportadas aquí. Algunas aplicaciones de estos resultados serán discutidos en el Cap. 5.

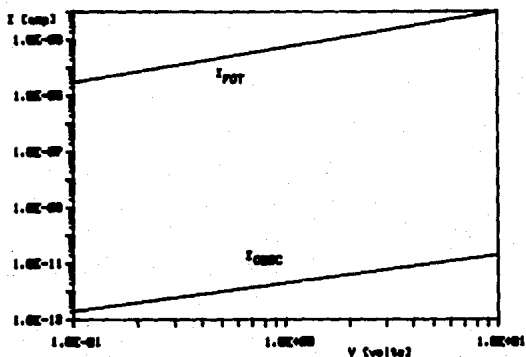


Fig. 4.8. Curva corriente-voltaje de la muestra CdS en la oscuridad (OBSC), y bajo iluminación de una lámpara de halogeno-tungsteno de 1000 W m^{-2} , que ilustra el comportamiento óhmico de los electrodos de pintura de plata.

CAPITULO 5. APLICACIONES

En este capítulo describiremos algunas aplicaciones de las películas delgadas semiconductoras depositadas químicamente, cuyo proceso de depósito y características describimos en los capítulos anteriores.

5.1 PELICULAS DELGADAS DE PbS, Cu_xS Y PbS-Cu_xS COMO CONTROLADORES SOLARES

Los recubrimientos de control solar son filtros selectivos de radiación solar requeridos para aplicaciones sobre vidrios de ventanas en climas cálidos. Idealmente los recubrimientos de control solar tienen una transmitancia óptica controlada del 10 al 50% y baja reflectancia ($R_{vis} < 10\%$) en la región visible y alta reflectancia ($R_{ir} \sim 90\%$) para longitudes de onda mayores ($> 0.7 \mu m$). Tales características proveen una adecuada iluminación al interior de la construcción, rechazando la mayoría de radiación incidente. Así podemos evitar el incremento en la temperatura al interior de la construcción a través de la conversión fototérmica de energía solar en el interior y por consecuencia puede disminuir el costo de enfriamiento en las construcciones localizadas en zonas con climas cálidos [53].

5.1.1. Características del Controlador Solar Ideal

Los requerimientos para la transmitancia y reflectancia del recubrimiento para un controlador solar ideal son sugeridos por la distribución de irradiancia espectral (E_{λ}) de la radiación solar y el espectro de sensibilidad (S_{λ}) del ojo humano para su visión a la luz del día [54]. La Fig. 5.1 muestra los valores normalizados de E_{λ} para el espectro de radiación solar a una masa de aire 2 (AM2), la cual representa un caso típico aplicable en zonas con climas cálidos. Como se observa de esta figura la respuesta del ojo humano en su visión a la luz del día es solamente para longitudes de onda de $0.4 - 0.7 \mu m$, por lo cual la transmitancia de la radiación solar incidente es requerida solamente en este rango espectral angosto. La cantidad de luz transmitida podrá ser controlada para producir el nivel de iluminación requeridos al interior de las construcciones ya que excesos de radiación

pueden causar elevación de temperatura al interior a través de convección fototérmica en superficies absorbentes en el interior. La transmitancia en longitudes de onda más allá de la región visible será muy baja idealmente transportada a través de una reflectancia alta (~ 90%) los controladores solares como vidrios para ventanas disponibles comercialmente hoy en día son vidrios teñidos o vidrios con múltiples recubrimientos metálicos. Los vidrios teñidos pueden ofrecer transmitancia óptica controlada en la región visible sin causar algún problema de deslumbramiento, pero tienen muy baja reflectancia en el infrarrojo (< 10%) lo cual no los hace entonces un efectivo controlador solar. Por el contrario los recubrimientos metálicos presentan una alta reflectancia en el visible (~ 45-65%) lo cual causa problemas de deslumbramiento.

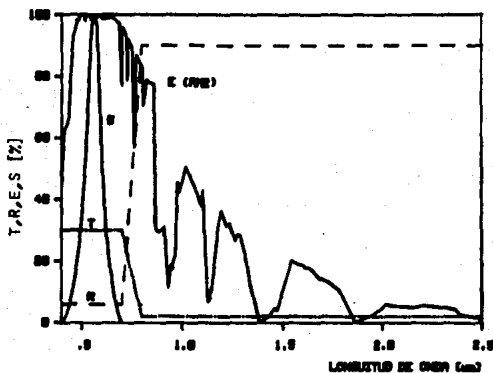


Fig. 5.1. Características de transmitancia (T), reflectancia (R), distribución de la irradiación espectral normalizada (E) para un espectro solar AN2 y la sensibilidad del ojo humano adaptado a la luz del día (S).

5.1.2. Evaluación de los Parámetros del Recubrimiento de Controladores Solares.

Para comparar las características de las diferentes películas se define [32] la intensidad transmitada integrada (I_T) e intensidad reflejada integrada (I_R) para el espectro solar apropiado como:

$$I_{T, \lambda_1 - \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} T_{\lambda} d\lambda, \quad I_{R, \lambda_1 - \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} R_{\lambda} d\lambda, \quad (5.1)$$

donde la intensidad incidente en el rango espectral $\lambda_1 - \lambda_2$ es

$$I_{\lambda_1 - \lambda_2} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} d\lambda \quad (5.2)$$

y la transmitancia (T°) y reflectancia (R°) integrada como:

$$T_{\lambda_1 - \lambda_2}^{\circ} = \frac{I_{T, \lambda_1 - \lambda_2}}{I_{\lambda_1 - \lambda_2}}, \quad R_{\lambda_1 - \lambda_2}^{\circ} = \frac{I_{R, \lambda_1 - \lambda_2}}{I_{\lambda_1 - \lambda_2}}, \quad (5.3)$$

La integración [49] será llevada a cabo para la región visible (vis) e infrarrojo (IR) en los rangos espectrales 0.4 - 0.7 μm y 0.7 - 2.5 μm respectivamente y para el espectro solar en la región entera 0.35 - 2.5 μm . Valores correspondientes a E_{λ} para el espectro solar AM2 fueron seleccionados para cálculos que representan un caso típico en regiones tropicales. La absorbancia (A°) de las películas en la región espectral solar es:

$$A^{\circ} = 1 - T^{\circ} - R^{\circ} \quad (5.4)$$

donde T° y R° son la transmitancia y reflectancia para el espectro solar entero.

5.1.3. Medición de las Características

La Tabla 5.1 muestra las características y condiciones de depósito de tres películas delgadas distintas, seleccionadas por sus características como controladores solares. Los procesos de depósito se llevaron a cabo como los discutidos en § 2.3, § 3.2. Estos valores fueron evaluados a través de las ecs. 5.2-5.5. En el presente trabajo sólo se midieron las características de transmitancia (columnas 2, 4 y 7, tabla 5.1), los valores de las características para la reflectancia fueron obtenidos por comparación con los resultados reportados para controladores solares de películas delgadas PbS y CuS [20, 32].

TABLA 5.1. Parámetros de depósito.

# Película	M ²⁺ : TU;	Tiempo Depósito	Espesor μm	r _□ (Ω/□)	Apariencia a la luz del día		
					Transmitida	Reflejada	
A	Cu _x S	1:0.6	3 hrs	0.26	30	Amarillo-verde	Púrpura-azul
B	PbS	1:3	45min	0.086	48	Amarillo	Oro-púrpura
C	PbS-Cu _x S						
	PbS	1:1	1:30hrs	0.05	70	Amarillo-verde	Oro-púrpura
	Cu _x S	1:1	2:30hrs	0.16			

La Figura 5.2 muestra los espectros de transmitancia óptica de las películas mencionadas en la Tabla 5.1.

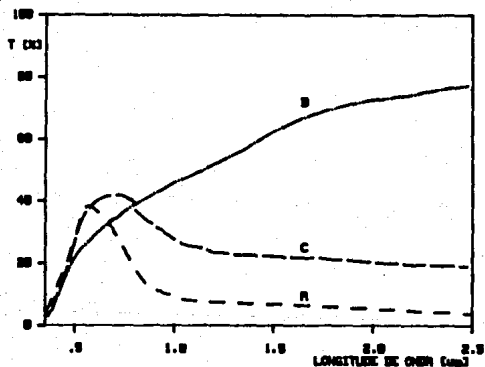


Fig. 5.2. Espectro de Transmitancia para las películas A, B y C, cuyas características de depósito están descritas en la tabla 5.1.

La Tabla 5.2 muestra los parámetros de controlador solar de las muestras caracterizadas en la Tabla 5.1, así como las características de una hoja de vidrio claro (V) de 6 mm. de espesor.

TABLA 5.2. Parámetros ópticos de las muestras propuestas como controlador solar.

#	$T^{\circ}(\text{vis})$ $I_T^{\circ}(\text{vis})$ (%)	$R^{\circ}(\text{vis})$ $I_R^{\circ}(\text{vis})$ (%)	$T^{\circ}(\text{IR})$ $I_T^{\circ}(\text{IR})$ (%)	$R^{\circ}(\text{IR})$ $I_R^{\circ}(\text{IR})$ (%)	A° (%)	$I_T^{\circ}(\text{tot})$ (%)	C.S.	$\frac{1}{\text{C.S.}}$
A	24;11	9;4	11;6	26;14	65	33	0.32	3.13
B	25;10	21;9	49;27	40;22	32	48	0.69	1.45
C	32;14	18;7	30;17	15;8	54	44	0.51	1.96
V	84;37	9;4	71;39	7;4	16	81	0.90	1.01

La razón C.S. = $\frac{[I_T^{\circ}(\text{tot}) - I_T^{\circ}(\text{vis})]_{\text{recubrimiento}}}{[I_T^{\circ}(\text{tot}) - I_T^{\circ}(\text{vis})]_{\text{vidrio 3mm}}}$ es conocida como

coeficiente de sombreado (C.S.). Es un parámetro conveniente para comparar el funcionamiento de diferentes vidrios de ventana utilizados como controladores solares. El recíproco de este cociente da información acerca de la extensión del infrarrojo y el escudo térmico que puede proveer un vidrio de ventana utilizado como controlador solar en comparación con una hoja de vidrio limpia de 3 mm de espesor. En general los vidrios con C.S. abajo de 0.32 son considerados como vidrios con alta eficiencia.

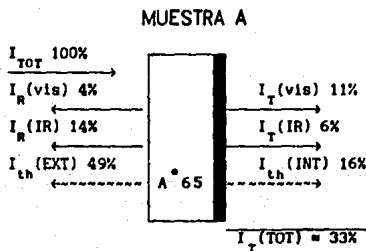


Fig. 5.3. Distribución de intensidades (en %) de la radiación incidente entre los varios componentes (transmitida, reflejada, absorbida y disipada térmicamente) para un recubrimiento de controlador solar cercano al ideal.

5.2 PELICULAS DELGADAS DE CuS - PbS COMO SUPERFICIES SELECTIVAS PARA CONVERSION FOTOTERMICA DE ENERGIA SOLAR.

Existe una gran variedad de materiales que han sido empleados como absorbedores en colectores solares, por ejemplo la pintura de mate negro. Esta ofrece una alta absorción de energía solar, sin embargo actúa también como un excelente emisor de ella en la región del infrarrojo, causando pérdidas de calor por radiación en los sistemas que lo contienen. Para aumentar la eficiencia de captación de estos absorbedores se ha preferido el uso de capas selectivas las cuales poseen una alta absorción de la radiación solar en el espectro visible y una mínima emisión de ésta en el infrarrojo, ilustrado en la Fig. 5.4 [55].

Las películas de CuS - PbS actúan como una superficie absorbente selectiva la cual refleja poco en la región visible y son altamente absorbentes en el infrarrojo. En otras palabras los sistemas que utilizan este tipo de superficies selectivas, tienen la característica de poseer alta absorbancia solar (baja reflectividad) y baja emitancia (poca reflectividad en el infrarrojo).

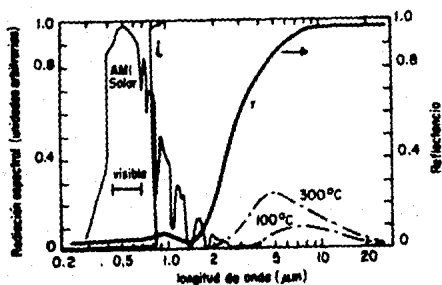


Fig. 5.6. Relación entre las características de una superficie selectiva (r) en términos de la reflectividad, radiación solar AM1, el espectro de un cuerpo negro a 100°C y 300°C y una superficie selectiva ideal (i).

5.2.1 Medición de las Características

La tabla 5.3 muestra las condiciones del doble depósito de las películas en donde primero se depositó una capa de PbS y después una de Cu_xS . Las muestras ya con el doble depósito son horneadas a 150°C durante una hora.

Tabla 5.3 Condiciones de Depósito de las multicapas PbS- Cu_xS .

#	Película	M^{2+} : TU	Tiempo de Depósito	Temperatura de Depósito
D	Cu_xS	1:0.60	120 min.	50°C
	PbS	1:0.83	90 min.	28°C
E	Cu_xS	1:0.60	12 hrs.	28°C
	PbS	1:0.83	3 hrs.	28°C

En la Fig. 5.5 se muestra el espectro de transmitancia para las muestras mencionadas en la tabla 5.3.

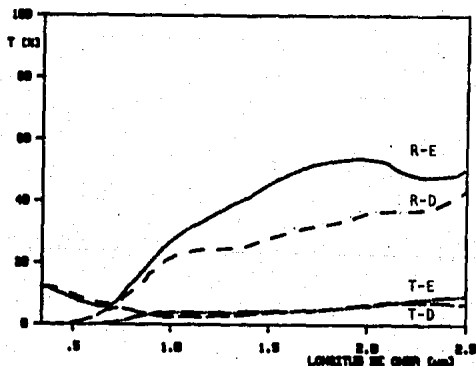


Fig. 5.5 Espectro de transmitancia (T-D, T-E) y reflectancia (R-D, R-E) para las muestras de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{PbS}$ descritas en la tabla 5.3.

En la tabla 5.4 se muestran los parámetros de transmitancia, reflectancia y absorbancia para los espectros mostrados en la Fig. 5.5.

Tabla 5.4 Parámetros descriptivos de las muestras propuestas como superficie selectiva.

#	$T^{\circ}(\text{vis})$	$R^{\circ}(\text{vis})$	$T^{\circ}(\text{IR})$	$R^{\circ}(\text{IR})$	$T^{\circ}_{.4-2.5}$	$R^{\circ}_{.4-2.5}$	A°
	$I_T(\text{vis})$	$I_T(\text{vis})$	$I_R(\text{IR})$	$I_R(\text{IR})$	$I_{T,.4-2.5}$	$I_{R,.4-2.5}$	
D %	1.84	9.85	7.60	36.7	4.14	24.84	71.02
W_m^{-2}	6.02	32.23	31.05	147.96	30.07	180.19	
E %	1.73	7.45	3.91	27.04	2.98	18.60	78.42
W_m^{-2}	5.67	24.40	15.98	110.59	21.65	134.94	

Se observa en la Tabla 5.4 que debido a la alta reflectancia en la región del cercano infrarrojo (NIR), la cual es de $\approx 37\%$ para la muestra D y 27% para la muestra E, la absorbancia A° está limitada al $\approx 71\%$ para la muestra D y $\approx 78\%$ para la muestra E. Observamos que teniendo una película en la configuración vidrio-PbS-Cu_xS, incluirá pérdidas de reflexiones más altas, donde $R^{\circ}(\text{vis})$ podrá ser tan alta como el 20% en suma a valores altos de $R^{\circ}(\text{IR})$. Más investigaciones en esta dirección podrán conducir a otras combinaciones de películas delgadas de metales calcogenuros, las cuales podrán producir $A^{\circ} \approx 90\%$, y podrán situarse como superficies selectivas eficientes para conversión fototérmica de energía solar. Sin embargo la $A^{\circ} \approx 78\%$ observada en la muestra E es útil para diseñar nuevos tipos de tubos evacuados en colectores solares donde el recubrimiento Cu_xS-PbS serán aplicados en el interior o exterior de los tubos, a través del cual la transferencia de calor pasará al fluido; se ha considerado que un recubrimiento de una película de algún polímero de $\sim 10 \mu\text{m}$ de espesor podrá ser requerida para servir como protector al recubrimiento de la película delgada Cu_xS-PbS. Tal recubrimiento podrá ser aplicado por un simple llenado del tubo con una solución de algún polímero (o un barniz comercial resistente a altas temperaturas) y drenar ésta después de unos pocos minutos.

5.3 PELÍCULAS DELGADAS DE CdS Y PbS COMO FOTODETECTORES

Como hemos mencionado las películas delgadas semiconductoras tienen varias aplicaciones, en particular hablaremos aquí de sus aplicaciones como fotodetectores.

Para esta aplicación escogimos la muestra CdS4 (§ 4), a la cual se le imprimió un enrejado de electrodos de pintura de plata. La razón por la cual se escogió este tipo de muestra es que presenta una fotocorriente alta ($\sim 10^{-2}$) y un tiempo de decaimiento corto ($\tau_{100} = 10$ seg) al aplicar 1 V a través del enrejado de electrodos.

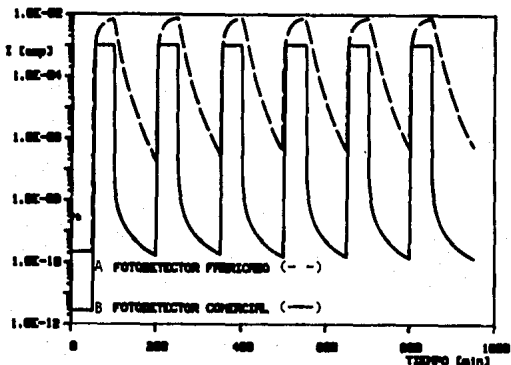


Fig. 5.6 Respuesta de la fotocorriente A) muestra CdS4 y B) para una fotocelda comercial.

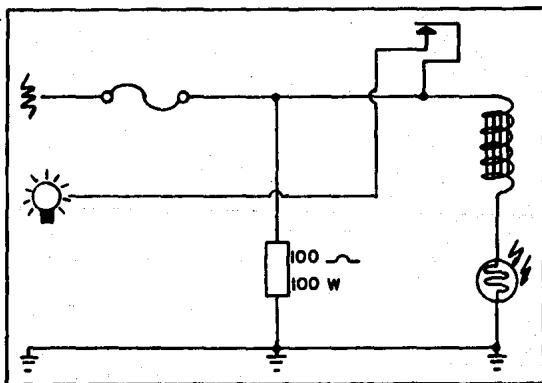


Fig. 5.7 Circuito eléctrico típico de un interruptor de luz automático, donde se utiliza un fotodetector de CdS.

Una de las aplicaciones más simples del fotodetector de CdS es como un interruptor de luz automático (Fig. 5.7). La función del fotodetector en el interruptor es el de abrir o cerrar (al aumentar o disminuir la fotocorriente) el circuito.

Consideramos que la respuesta de la fotocorriente de la muestra CdS₄ presentada en la Fig. 5.6 es adecuada para el funcionamiento de este tipo de interruptores.

Las películas de PbS son habitualmente usadas como detectores fotoelectrónicos en el infrarrojo. Para su aplicación comercial es necesario montarlas sobre una plataforma termoelectrónica para disminuir la temperatura de la película, lo cual disminuye la corriente en la oscuridad y por consecuencia aumenta la razón $\sigma_{\text{fot}}/\sigma_{\text{obs}}$ hasta su punto de operación óptima y un encapsulado al alto vacío para protegerlas y evitar su oxidación (§ 3.4). Por lo general son utilizadas en aplicaciones que requieren detectores de alta sensibilidad en el rango espectral de 1-3.5 μm [56].

5.4 PELICULAS DELGADAS DE CdS EN LA ELABORACION DE CELDAS SOLARES

La capacidad de producción de grandes áreas de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, evaporadas al vacío, rocío pirrolítico, etc. las sitúa en un primer plano para sus aplicaciones como celdas solares. Es conocido que el CdS es usado en heterouniones de celdas solares y actúa como una ventana para una capa altamente absorbente de baja brecha de banda (~ 1-1.5 eV).

En las últimas tres décadas fotoceldas tipo $\text{pCu}_2\text{S/nCdS}$ han sido estudiadas, principalmente para usos espaciales y en la última década se han desarrollado aplicaciones terrestres. En 1956 Carlson et al [57] fabricaron la primera celda sobre una capa cristalina de CdS. Con los últimos desarrollos tecnológicos se han fabricado celdas con 10-12% de eficiencia. Existen varias técnicas para producir la heterounión $\text{pCu}_2\text{S/nCdS}$. Aquí hablaremos de la más sencilla de ellas solo para ilustrar el efecto fotovoltaico. Primero mediante un depósito por baño químico (§ 4.1) depositamos una película delgada (~ 1 μm) de CdS₄, posteriormente la formación de Cu_xS es producida por un proceso de

inmersión [59]. Dicho proceso es una reacción topotaxial consistente en el desplazamiento de un ión de cadmio por dos iones de cobre, de acuerdo a la siguiente reacción:



donde X puede ser un átomo de Cl, Br o I.

Esta reacción es generalmente desarrollada en soluciones de 90 a 100°C. Para mejorar la solubilidad de CuX, sales tales como CH₃NA o CINH₃ son añadidas. Para evitar la oxidación de los iones Cu⁺, hidraxine o hidroxilamine es usada como agente reductor. El tiempo de inmersión de la película de CdS en la solución es de unos cuantos segundos debido a que si permanece más tiempo, ésta se disolverá en la solución ácida. La formación del Cu₂S sobre el CdS se manifiesta por el cambio de color de amarillento a café.

5.4.1. Medición de las Características

Al aplicar un voltaje de polarización en sentido directo e inverso a una celda solar el comportamiento entre la corriente y este, corresponde al de un diodo rectificador de corriente, el cual es descrito por la siguiente relación:

$$I_d = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV_a}{kT}\right) - 1 \right] \quad (5.5)$$

donde I_d es la corriente que proporciona la celda al aplicarle un voltaje externo V_a en la oscuridad, I_0 es la corriente inversa de saturación, e es la carga del electrón, k es la constante de Boltzmann y A es el factor de calidad del diodo. Cuando incide la luz ionizante (i.e. $h\nu > E_g$) sobre una celda, el comportamiento que se tiene es como el ilustrado en la Fig. 5.8, y las ecuaciones que describen este comportamiento son

$$I_s = I_d - I_{\text{fot}} \quad (5.6)$$

$$V_s = V_a - I_s R_s \quad (5.7)$$

donde I_n es la corriente de salida, I_{fot} la corriente fotogenerada cuyo valor máximo es I_{sc} (corriente en corto circuito), V_n es el voltaje de salida, V_n voltaje externo y R_n la resistencia en serie de la celda.

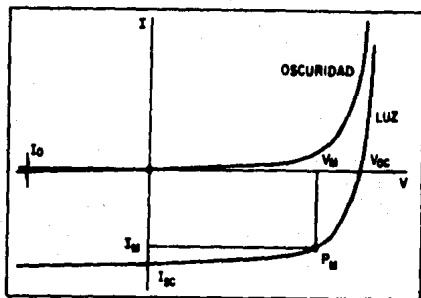
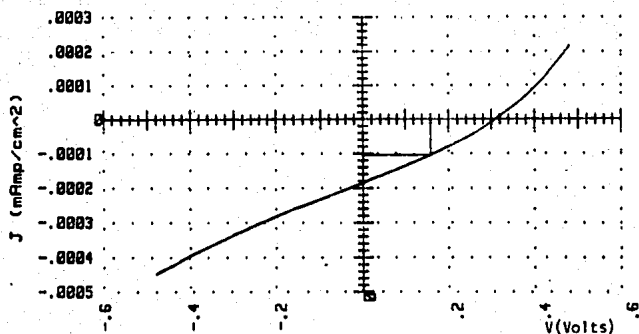


Fig. 5.8 Comportamiento I-V en una celda solar bajo iluminación.

La parte de la curva que se localiza en el cuarto cuadrante de la Fig. 5.8 es la de mayor importancia en el estudio de celdas solares, en este se pueden definir los parámetros que indican qué tan eficiente es la celda.

- La corriente de corto circuito (I_{sc}) corresponde al máximo valor de corriente que puede entregar la celda.
- Voltaje a circuito abierto (V_{oc}) corresponde al máximo voltaje que puede proporcionar la celda.
- El voltaje V_n y la corriente I_n corresponden a los valores de voltaje y corriente para máxima transferencia de potencia ($P_{\text{max}} = V_n I_n$).
- La relación F.F. = $I_n V_n / I_{\text{sc}} V_{\text{oc}}$ se conoce como el factor de llenado o factor de curvatura, el cual nos indica la cuadratura de una curva I-V.
- La eficiencia de conversión (η) de una celda se define como $\eta = I_n V_n / P_n$, donde P_n es la potencia de luz incidente.

En la Fig. 5.9 se ilustra el efecto fotovoltaico en una celda fabricada por el método antes descrito. En esta se describen los parámetros mencionados anteriormente.



Características V-J de: $I(\text{luz}) = 1000 \text{ W m}^{-2}$

Resultados: $\eta = 1.7 \text{ E-5} \% \quad FF = 0.29$

$V_{oc} = 0.31 \quad J_{cc} = 0.000 \quad V_m = 0.16 \quad J_m = 0.000105$

Fig. 5.9 Ilustración del efecto fotovoltaico

Cabe mencionar que el propósito de esta aplicación es mostrar que las películas CdS depositadas químicamente y sujetas a una reacción topoaxial, para formar una capa de Cu_2S , presentan un efecto fotovoltaico. La eficiencia obtenida en la celda mostrada en la Fig. 5.9 es muy baja, ya que la reacción para formar la capa de Cu_2S se produce sobre una película de CdS $\sim 1 \mu\text{m}$ de espesor, siendo que en celdas solares con $\eta \sim 10\%$ tienen un espesor de $\sim 10\text{-}20 \mu\text{m}$.

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

6.1 RESUMEN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Técnica del Depósito Químico.

La fabricación de películas delgadas semiconductoras por la técnica del baño químico, es muy atractiva desde el punto de vista de toxicidad y costo, además de un alto grado de utilización del material ya que el precipitado producido en los baños es filtrado y utilizado en la fabricación de pastas para depositarlas posteriormente mediante una técnica de impresión. En la actualidad estos estudios se llevan a cabo en el LES IIM-UNAM.

Controladores Solares por Depósito Químico

Los estudios de las caracterizaciones ópticas y eléctricas muestran que las películas de Cu_xS , PbS y $PbS-Cu_xS$ poseen propiedades ópticas adecuadas para su aplicación como controladores solares que pueden competir con los recubrimientos para control solar disponibles comercialmente. Mientras que los recubrimientos de PbS pueden producir una eficiencia mediana; las películas de Cu_xS y $PbS-Cu_xS$ poseen alta eficiencia debido a que su coeficiente de sombreado puede ser menor a 0.32 para $T^*(vis) = 24\%$ (pág. 49). El rango de las características disponibles para las películas Cu_xS , PbS y $PbS-Cu_xS$ hacen posible la producción de vidrios de control solar, para un gran intervalo de especificaciones posibles.

Nuevos Diseños de Colectores Solares Tipo Tubo Evacuado de Tubo de Vidrio

La versatilidad del depósito por baño químico es utilizado para depositar en interiores y exteriores de tubos utilizados en colectores solares (tubos evacuados), las multicapas de películas delgadas de Cu_xS-PbS con las propiedades adecuadas (pág 52) son utilizadas en su aplicación como superficies selectivas para el aprovechamiento de la energía solar por medio de la conversión fototérmica.

Fotodetectores por Depósito Químico

El estudio de las características eléctricas de las películas de PbS y CdS, muestran que éstas pueden ser aplicadas como fotodetectores. En algunas aplicaciones que no requieren de gran exactitud en cuanto a la sensibilidad de radiación solar absorbida en la región del infrarrojo cercano las películas de PbS depositadas por baño químico pueden ser utilizadas como fotodetectores (pág 53). Se observó que para las películas de PbS, en particular la muestra PbS3, la conductividad en la obscuridad ($\sigma_{obs} = 5.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1}$) y bajo iluminación ($\sigma_{fot} = 51.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} m^{-1}$) varían en una razón de $\sigma_{fot}/\sigma_{obs} \approx 8.8$. Este valor se puede mejorar con el horneado en atmósferas que contengan materiales que produzcan un mayor efecto en la sensibilidad de las películas. Así, por ejemplo, al hornear en una atmósfera de aire esta muestra (pág 30) a $80^\circ C$ durante una hora la razón varía de 8.8 a 10.2.

Comercialmente los fotodetectores de PbS están encapsulados al vacío y montados en una plataforma termoelectrónica, para mantenerlos en condiciones de operación óptima.

Las películas de CdS son materiales altamente fotosensibles en la región del visible, por lo cual son utilizadas como fotodetectores en esta región (pág 52). Un ejemplo de esto es la muestra CdS8 (pág 40) que posee una razón $\sigma_{fot}/\sigma_{obs} \approx 3.3 \times 10^6$. Sin embargo la inestabilidad de este material producida principalmente por la absorción de oxígeno hacen necesario el encapsulado al vacío para evitar esta absorción.

Efecto Fotovoltáico.

La producción de una capa de Cu_xS sobre el CdS para producir un efecto fotovoltáico es una más de las aplicaciones y versatilidad de este tipo de películas. Para el aprovechamiento de las características optoelectrónicas de películas de CdS químicamente depositadas, es necesario encontrar otro semiconductor absorbedor que no presente problemas de inestabilidad de fase e interfase en la unión con CdS.

6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO

Los estudios a futuro inmediato en este tipo de películas consisten principalmente en:

- a) Optimización de los baños para ser depósitos a gran escala.
- b) Estudios más exhaustivos en lo que respecta a las propiedades eléctricas.
- c) Aumentar la sensibilidad y estabilidad de las películas mediante un horneado en atmósfera con gases inertes y en vacío.
- d) Estudios de la estructura del material de las películas delgadas a través de rayos-X y análisis del perfil de la composición a través de la película por otras técnicas analíticas, para conocer su composición real e impurezas que contengan.
- e) Estudio del efecto de las capas protectoras de polímeros sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas y sus implicaciones en su comportamiento a lo largo del tiempo de operación.

Finalmente consideramos que otras películas de calcogenuro de metales depositadas por la técnica del baño químico (Sulfuro de Bismuto, de Zinc, etc.) pueden también poseer las características necesarias para aplicaciones como controladores solares, superficies selectivas, etc., ofreciendo las mismas alternativas de baja toxicidad y bajo costo que las películas de Cu_2S , PbS y CdS . En la actualidad el estudio sobre estas películas se está llevando a cabo en el LES IIM-UNAM.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Volger, J. 1950, *Phys. Rev.* 79, 1023.
- [2] Mathew, M.G. y Mendelson, K.S. 1974, *J. Appl. Phys.* 45, 4370.
- [3] Petritz, R.L. 1956, *Phys. Rev.* 104, 1508.
- [4] Orton, J.W. Goldsmith, B.J. Chapman, J.A. y Powell, M.J. 1982, *J. Appl. Phys.* 53, 1602.
- [5] Seto, J.Y. 1975, *J. Appl. Phys.* 46, 5247.
- [6] Bube, R.H. 1960, *Photoconductivity of Solids*, (Wiley, New York) pág. 130.
- [7] Sze, S.M. 1982, *Physics of Semiconductor Devices* 2nd. edition, (Wiley, New York) pág. 848-849.
- [8] Reynolds, D.C., Leles, G., Antes, L.T. and Marburger, R.E. 1954, *Phys. Rev.* 96, 533.
- [9] Rezig, B., Duchernin, S. and Guastavino, F. 1979, *Sol. Energy Mater.*, 2, 53.
- [10] Randhava, H.S., Bunshah, R.F., Brock, D.G., Basol, B.M. and Staffsudd, O.M. 1987, *Sol. Energy Mater.*, 6, 445.
- [11] Thornton, J.A., Cornog, D.G., Anderson, W.W., Hall, R.B. and Phillips, J.E. 1982, *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specials Conf.* (San Diego) (New York: IEEE) pág. 737.
- [12] Jordan, J.F. 1975, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialistic Conf.* (Scottsdale) (New York: IEEE), pág. 508.
- [13] Bhattacharrya, R.N. and Prananik, P. 1981, *Bull. Mater. Sci.*, 3, 403.
- [14] TeVelde, T.S. and Dieleman, J. 1973, *Phillips Res. Rep.*, 28, 573.
- [15] Rezig, B., Bougnot, J., Elhamouti, M., Perotin, M., Vu Bay and Savelli, M. 1983, *Sol. Energy Mater.* 9, 189.
- [16] Fahrenbruch, A.L. and Bube, R.H. 1983, *Fundamentals of Sol. Cells*, (New York: Academic Press).
- [17] Agnihotri, O.P. and Gupta, B.K. 1981, *Solar Selective Surface*, (Wiley: New York) pág. 105.
- [18] Mokrushin, S.G. Yu, D. Tkachev, and Colloid, J. 1961, *USSR* 23, 366.
- [19] Kitaev, G.A., Ukitskaya, A.A., Mokrushin, S.G., 1965 *Russ. J. Phys. Chem.* 39, 1101.
- [20] Nair, M.T.S. and Nair, P.K. 1989, *Semicond. Sci. Technol.*, 4, 191-199.

- [21] Nair, P.K., Campos, J. and Nair, M.T.S. 1988, *Semiconduc. Sci. Technol.*, 3, 134-145.
- [22] Nair, M.T.S., Nair, P.K. and Campos, J. 1988, *Thin Solid Films*, 161, 21-34.
- [23] Hathaway, B.J. and Tomlinson, A.A.G. 1970, *Coord. Chem. Rev.*, 5, 1.
- [24] Okamoto, K. and Kawal S. 1973, *Japan. J. Appl. Phys.*, 12, 1130.
- [25] Moss, T.S. 1985, *Proc. IRE* 43 1869.
- [26] Agnihotri, O.P. y Gupta, B.K. 1981, *Solar Selective Surface*. (Wiley: New York) pág. 130.
- [27] Gupta, B.K. Thangaraj, R. y Agnihotri, O.P. 1981, *Sol. Energy Mater.*, 1, 477.
- [28] Reddy, G.B. Dutta, V. Pandya, D.K. y Chopra, K.L. 1981, *Sol. Energy Mater.*, 5, 187.
- [29] Reddy, G.B. Dutta, V. Pandya, D.K. y Chopra, K.L. 1987, *Sol. Energy Mater.*, 15, 153.
- [30] Bode, D.E. 1966, en: *Physics of Thin Films*, Vol. 3. eds. G. Hass y R.E. Thun (New York: Academic Press) pág. 275.
- [31] Chopra, K.L. Kainthla, R.C. Pandya, D.K. y Thakoor, A.P. 1982, en: *Physics of Thin Films*, Vol. 12, eds. G. Hass, M.H. Francombe y J.L. Vossen (New York: Academic Press) pág. 201.
- [32] Nair, P.K. y Nair, M.T.S. 1990, *J. Phys. D Appl. Phys.*, 23, 150-155.
- [33] Scanlon, W.W. 1958, *Phys. Rev.*, 109, 47.
- [34] Stanley, A.G. 1975, *Applied Solid State Sciences*, Vol. V, ed. Wolfe (New York: Academic Press), pág. 251.
- [35] Reynolds, D.C. y Leles, G.M. 1954, *Electr. Eng.*, 73, 734.
- [36] Carlson, A.E. 1956, *Research on Semiconductor Films*, WAD (Tech. Rep.), pág. 56-62 (Clevite Corporation).
- [37] Carlson, A.E. Shioven, L.R. y Finegan, J.D. US Patent 2, 820-841, enero 21, 1958.
- [38] Savelli, M. y Bougnot, J. 2nd. Int. Symp. on Non-Conventional Energy, ICTP, Trieste, Italia, julio 14 - agosto 6, 1981.
- [39] Wagner, S. 1982, *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* San Diego, CA, septiembre 27-30, 1982, (IEEE, New York), pág. 685.
- [40] Hall, R.B. Birkmore, R.W. Phillips, J.E. y Meakin, J.D. 1981, *Proc. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* Orlando, FL, May 12-15, (IEEE, New York), pág. 277-279.

- [41] Michelson, R.A. y Chen, W.S. 1982, *Abstracts of the Polycrystalline Thin Film Review Meet.*, Golden, CO, pág. 17-40.
- [42] Tyan, Y.S. y Pérez-Albuérne, E.A. 1982, *Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. San Diego, CA*, septiembre 27-30, (IEEE, New York), pág. 794-800.
- [43] Nair, P.K. y Nair, M.T.S. 1987, *Sol. Cells.*, 22, 103-112.
- [44] Pavaskar, N.R. Menezes, C.A. y Sinha, A.B.P. 1977, *J. Electrochem. Soc.*, 124, 743.
- [45] Call, R.L. Jaber, N.K. Seshan, K. y Whyte Jr., J.R. 1980, *Sol. Energy Mater.*, 2, 743.
- [46] Mondal, A. Chaudhuri, T.K. y Pramanik, P. 1984, *Sol. Energy Mater.*, 7, 431.
- [47] Nair, P.K. Nair, M.T.S. y Campos, J. 1987, *Sol. Energy Mater.*, 15, 441.
- [48] Danaher, W.J. Lyons, L.E. y Morris, G.C. 1985, *Sol. Energy Mater.*, 12, 137.
- [49] Micheletti, F.B. y Mark, P. 1967, *Appl. Phys. Lett.*, 10, 136.
- [50] Wu Chen-ho y Bube, R.H. 1974, *J. Appl. Phys.*, 45, 648.
- [51] Freeman, E.C. y Slowik, J.H. 1981, *Appl. Phys. Lett.*, 12, 155.
- [52] Matsumoto, H. Kuribayashi, K. Uda, H. Komatsu, Y. Nakano, A. e Ikegami, S. 1984, *Sol. Cells*, 11, 367.
- [53] Nair, P.K., Nair, M.T.S., Fernández, A. y Ocampo, M. 1989, *Journal of Physics D Appl. Phys.*, 22, 829-236
- [54] Pritchard, D.C. 1978, *Lighting* (London: Longman) pág. 8.
- [55] Fernández, A. 1988, *Notas del Curso de Actualización en Energía Solar, IIN y CCH UNAM* pág. 73.
- [56] *Manual de Productos Optoelectrónicos* (Division of AVCO CORP.), California, USA. Mayo 1985.
- [57] Carlson, P. 1956, *J. Phys.*, (Paris) 26, 127.
- [58] Savelli, N. Brougot, J. 1979 *Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics*, Vol. 31 ed. B.O. Seraphin (Berlin: Springer) pág. 213.