

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

Celdas solares de CdS – PbS por depósito químico

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES:

P R E S E N T A:

HARUMI MORENO GARCÍA

TUTOR:

DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.



2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Mariano López de Haro

Secretario: Dr. Karunakaran Padmanabhan P Nair

Vocal: Dra. Santhamma Maileppallil T. Nair

1^{er.} Suplente: Dra. María Elena Nicho Díaz

2^{do.} Suplente: M.C. y José Campos Álvarez

Lugar donde se realizó la tesis:

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA, TEMIXCO MORELOS

TUTOR DE TESIS

Dr. Karunakaran Padmanabhan P Nair

FIRMA

DEDICO ESTE LOGRO:

*Con amor a mi esposo José Antonio Rodríguez Ramírez
y a mi hijo Luis Antonio Rodríguez Moreno*

*A mis padres Inocencia García Escobar
y Rogelio Beltrán Arizmendi por su apoyo incondicional*

AGRADECIMIENTO

Agradezco el apoyo otorgado por el Dr. Karunakaran Padmanabhan P Nair en la dirección de la presente tesis y por todas sus enseñanzas durante el desarrollo del proyecto, y a la Dra. Santhamma Nair por su asesoría y atención brindada.

A los sinodales de mi comité revisor: Dra. María Elena Nicho Díaz, Dr. Mariano López de Haro y M.C. José Campos por el tiempo dedicado a la revisión de la presente tesis.

Al Técnico Académico Oscar Gomezdaza por su apoyo en el laboratorio y a la M.C. María Luisa Ramón García por su apoyo con el equipo de DRX y análisis de datos.

A Sarah y David, estudiantes de doctorado, por su apoyo en la resolución de algunas dudas relacionadas con la tesis y por sus comentarios sobre el proyecto de investigación; a mis amigos Diane, Eduardo, Lizbeth, Romeli, Alberto y Aldo por brindarme su amistad y hacer agradable mi estancia en el CIE, a mis compañeros del posgrado Ingrid, Beatriz de la Mora, Beatriz Escobar, Fabrisio, Miguel, Francisco Payan y Francisco Martínez.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mi maestría. Al personal técnico y académico del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de esta maestría.

ÍNDICE GENERAL

	Pagina
RESUMEN	i
AGRADECIMIENTOS	iii
ÍNDICE GENERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN	xv
CAPITULO I: ANTECEDENTES	
I.1 Introducción	1
I.2 Antecedentes de heterouniones con la película de PbS	1
I.3 Película delgada de PbS	4
I.4 Película delgada de CdS	6
I.5 Celdas solares	7
I.6 Alcances del proyecto	12

CAPITULO II: DEPOSITO QUÍMICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

II.1 Introducción	15
II.2 Baño químico para el depósito de las películas delgadas	15
II.2.1 Película delgada de PbS	16
II.2.2 Película delgada de CdS	19
II.2.3 Película delgada de PbSe	20
II.2.4 Película delgada de Sb ₂ S ₃	20
II.2.5 Película delgada de Bi ₂ S ₃	21
II.3 Propiedades estructurales de las películas delgadas	21
II.3.1 Película delgada de PbS	22
II.3.2 Película delgada de CdS	24
II.3.3 Película delgada de PbSe	26
II.4 Propiedades ópticas de las películas delgadas	26
II.4.1 Película delgada de PbS	28
II.4.2 Película delgada de CdS	31
II.4.3 Película delgada de Bi ₂ S ₃	32
II.5 Caracterización eléctrica de las películas delgadas	33

II.5.1 Película delgada de PbS	35
II.5.2 Película delgada de CdS	39
II.5.3 Película delgada de Bi ₂ S ₃	41
II.6 Conclusiones del capítulo	43
CAPITULO III: ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS	
III.1 Introducción	46
III.2 Heterouniones de CdS/PbS	46
III.2.1 Evaluación de voltaje V _{bi}	46
III.2.2 Depósito secuencial de las películas de CdS, PbS ó CdS, X, PbS	47
III.2.3. Formación y caracterización de las heterouniones	49
III.3 Celdas solares de CdS – PbS	50
III.3.1 Celdas de CdS – PbS sobre sustratos de vidrio	50
III.3.2 Celdas de CdS – PbS sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente TCO	53
III.3.3 Celdas de CdS – PbS depositando PbS a 25°C	57
III.3.4 Celdas de CdS – PbS depositando PbS a diferentes temperaturas en la misma celda	60
III.4 Celdas de CdS(Cit)/X/PbS	64

III.4.1 Celdas de CdS(Cit)/PbSe/PbS	65
III.4.2 Celdas de CdS(Cit)/Sb ₂ S ₃ /PbS	66
III.4.3 Celdas de CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ /PbS	67
III.5 Conclusiones del capítulo	72
CONCLUSIONES GENERALES	76
TRABAJO FUTURO	79
ANEXO A	80
BIBLIOGRAFÍA	84

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
CAPITULO I: ANTECEDENTES	
I.1 Comparación de espesores, material y consumo de energía entre las celdas de película delgada y celdas de silicio cristalino	8
I.2 Circuito equivalente de una celda solar ideal (a) y real (b) bajo iluminación	10
I.3 Curva de voltaje contra densidad de corriente de una celda solar	11
CAPITULO II: DEPOSITO QUÍMICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	
II.1 Espesor de la película de PbS depositadas a (a) 10°C, (b) 25°C, (c) 30°C y 40°C en función del tiempo variando la duración de depósito	18
II.2 Patrón de DRX para la película de PbS depositada a 40°C durante 2h de 200 nm	23
II.3 Plano (200) de la película de PbS depositada a 40°C con diferentes espesores	24
II.4 Patrón de DRX para la película de CdS(TEA)	25
II.5 Patrón de DRX para la película de CdS(Citrato)	25
II.6 Patrón de DRX para la película de PbSe	26
II.7 (a) Transmitancia, T (%) y (b) reflectancia especular R (%) de las películas delgadas de PbS depositadas a 40°C durante 2 h.	28
II.8 Transmitancia especular T (%) de películas delgadas de PbS depositadas a	29

diferentes temperaturas, con espesor $\cong 200$ nm	
II.9 Coeficiente de absorción óptica (α) para las películas delgadas de PbS, Bi ₂ S ₃ , CdS(TEA) y CdS(Citrato)	30
II.10 Gráfica para estimar la brecha de energía (E_g) de la película de PbS	30
II.11 Transmitancia T (%) y reflectancia especular R (%) de las películas de CdS(Citrato) y CdS(TEA)	31
II.12 Gráfica para estimar la brecha de energía (E_g) de las películas de CdS	32
II.13 Gráfica para estimar la brecha de energía (E_g) de las películas de Bi ₂ S ₃	33
II.14 Esquema para la medición de (a) la resistencia de cuadro y (b) la fotorrespuesta.	33
II. 15 Resistencia de cuadro de la película de PbS depositada a 40°C variando la duración de depósito	35
II.16 Fotorrespuesta y conductividad en la oscuridad (σ_a) de las películas delgadas de diferentes espesores PbS depositadas a 40°C.	36
II.17 Fotorrespuesta y conductividad en la oscuridad (σ_a) de las películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas con un espesor de $\cong 200$ nm.	37
II.18 Diagrama de los niveles de energía para las películas de PbS depositadas a (a) 25°C y (b) 40°C	39
II.19 Fotorrespuesta, conductividad en la oscuridad (σ_a) y conductividad bajo iluminación (σ_i) de las películas de (a) CdS(TEA) y (b) CdS(Citrato).	39
II.20 Diagrama de los niveles de energía para la película de (a) CdS(TEA) y	41

(b)CdS(Cit)

II.21 Fotorrespuesta y conductividad en oscuridad (σ_a) de las película de Bi_2S_3 con (a) 1h y (b) 2h de depósito depositadas originalment y horneadas a 200°C para (a') y (b'). En la muestra (c) se tiene CdS(Citrato) – Bi_2S_3 – 2h depositadas originalmente y (c') horneada a 200°C . 42

CAPITULO III: ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

III.1 Análisis de DRX para la heterounión de CdS/PbS	46
III.2 Análisis de DRX para la heterounión de CdS/ Bi_2S_3 /PbS	49
III.3 Esquema de la estructura fotovoltaica CdS – PbS sobre vidrio	50
III.4 Curva I - V de las estructura fotovoltaica de (a) vidrio/CdS(TEA)/PbS(25°C) y(a) vidrio/CdS(TEA)/PbS(40°C).	51
III.5 Curvas I - V de las estructuras fotovoltaicas vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C)	52
III.6 Módulos de seis celdas solares de vidrio/CdS(TEA)/PbS	53
III.7 Esquema de la celda TCO – CdS - PbS	54
III.8 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 40°C durante 2 h y 25°C durante 16 h	54
III.9 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 40°C durante 2 h.	55
III.10 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 30°C durante 3 h	56

III.11 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 30°C durante 3 h	57
III.12 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 54 h	58
III.13 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 54 h	58
III.14 Curva I - V de las celdas de TCO /CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 70 h	59
III.15 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 70 h y 22 h	60
III.16 Curva I - V de la estructura TCO/CdS(Citrato)/PbS(17h,25°C)/ PbS(3h,30°C).	61
III.17 Curva I - V de la estructura TCO/ CdS(Citrato)/PbS(17h,25°C) /PbS(3h 30°C)	62
III.18 Curva I - V de la estructura TCO/CdS(Citrato)/ PbS(17h,25°C)/PbS(1h,2h 40°C)	62
III.19 Esquema de la celda TCO/CdS/X/PbS	65
III.20 Celdas solares de CdS(Cit)/PbSe/PbS(2h,40°C)	65
III.21 Celdas solares de CdS(Cit)/Sb ₂ S ₃ /PbS(2h,40°C)	66
III.22 Celda de CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ (2h)/PbS(2h,40°C)	67
III. 23 Celda de CdS(TEA)/Bi ₂ S ₃ 2h/PbS2h40°C	68
III. 24 Celda de TCO /CdS(TEA)/Bi ₂ S ₃ 1h/PbS2h40°C	69

III.25 Celda de CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ 1h/PbS2h40°C	69
III.26 Celda de CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ (30 min – 1 h 15 min)/PbS2h40°C	70
III.27 TCO-CdS(Citr)/BiS (x nm)/PbS(200 nm)	70
III.28 Celda de CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ (1h)/PbS(3h30°C y 2h40°C)	71

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
CAPITULO II: DEPOSITO QUÍMICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	
II.1 Reactivos para el depósito de la película de PbS	17
II.2 Reactivos para el depósito de la película de CdS (TEA)	19
II.3 Reactivos para el depósito de la película de CdS (Citrato)	19
II.4 Reactivos para el depósito de la película de PbSe	20
II.5 Reactivos para el depósito de la película de Sb ₂ S ₃	20
II.6 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi ₂ S ₃ .	21
II.7 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de PbS depositada a 40°C de diferentes espesores.	37
II.8 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de PbS depositada a diferentes temperaturas de depósito con espesor de \cong 200 nm.	38
II.9 Valores de concentración de portadores de carga (n_n) y energía de Fermi (E_{Fn}) para la película de CdS(TEA) y CdS(Cit) en oscuridad y bajo iluminación con espesor de \cong 100 nm.	40
II.10 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de Bi ₂ S ₃ con y sin tratamiento térmico, $E_g = 1.45$ eV.	42

CAPITULO III: ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS

III.8.a Parámetros de las películas delgadas de CdS y PbS	46
III.1b Voltajes V_{bi} de la unión CdS/PbS evaluados según el modelo de heterounión de semiconductores	47
III. 2 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(TEA)/PbS recién depositadas y 3 meses después, elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación.	63
III.3 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(Cit)/PbS recién depositadas y 3 meses después, elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación.	64
III.4 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(Cit)/Bi ₂ S ₃ /PbS recién depositadas y 3 meses después, elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación	72

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es desarrollar heterouniones de películas delgadas de CdS/PbS sobre vidrio y vidrio con recubrimiento conductor transparente de óxido (TCO) de SnO₂:F utilizando la técnica de depósito químico, evaluando su comportamiento fotovoltaico y factibilidad de aplicación en tecnología de celdas solares. Se utilizaron estructuras CdS/X/PbS en las cuales las películas delgadas X = PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃ sirvieron para mejorar los parámetros de la unión ó la estabilidad.

En este trabajo se reporta que al variar la temperatura de depósito de 10 a 40°C, disminuye la duración de depósito de 600 h a 2 h para lograr un espesor de la película de 200 nm. La película posee estructura idéntica al mineral galena (PbS); el diámetro del grano cristalino es aproximadamente 20 nm para la película depositada a 40°C. Se encontró en el análisis de la variación del coeficiente de absorción óptica (α , que varía de 10⁵ cm⁻¹ a longitud de onda de 780 nm a 5x10⁵ cm⁻¹ a 380 nm) de esta película que la foto-generación de portadores de carga involucra una brecha de energía directa y transiciones electrónicas prohibidas según reglas de selección espectroscópicas, de 0.61 eV para PbS depositado a 25°C y 0.47 eV cuando se realiza el depósito a 40°C. La conductividad eléctrica (tipo-p) de la película de PbS es de 0.06 (Ω cm)⁻¹ (depósito a 25°C) y 0.4 (Ω cm)⁻¹ (depósito a 40°C), ubicando el nivel de energía de Fermi a 0.21 eV y 0.16 eV, respectivamente, arriba de sus bandas de valencia.

En este trabajo se utilizaron dos diferentes formulaciones para el depósito de la película delgada de CdS de espesor de aproximadamente 100 nm como semiconductor tipo-n en la estructura CdS/PbS. Se depositaron las películas sobre sustratos de vidrio y TCO a 80°C durante 1 h, utilizando como acomplejante trietanolamina (TEA) ó citrato de sodio (Cit). El análisis de difracción de rayos X (DRX) indicó que CdS (Cit) es una película con estructura hexagonal identificada con el mineral greenockite (PDF 41-1049); en el caso de la película de CdS(TEA) la estructura cúbica (PDF 10-0454) es la que predomina. A través del análisis de α se determinó que CdS (TEA) presenta brecha de energía directa de 2.45 eV y el CdS (Cit) de 2.59 eV, también directa. Ambas películas presentan una alta fotosensibilidad, de aproximadamente 10⁶. Los valores de conductividad eléctrica en la oscuridad (σ_d) y bajo iluminación (σ_l) de las películas son: CdS(TEA), $\sigma_d = 3.5 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_l = 0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$; CdS(Cit), $\sigma_d = 2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_l = 0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Utilizando los parámetros de los materiales se evaluó el modelo de la heterounión CdS/PbS, encontrando que el voltaje interno de la unión es ≈ 1000 mV, ofreciendo así la posibilidad de lograr un voltaje de circuito abierto (V_{CA}) hasta este valor. Se logro elaborar celdas solares de CdS(TEA ó Cit)/PbS comprobando con el análisis de DRX que el depósito químico secuencial es factible en el desarrollo de estas estructuras así como de CdS/X/PbS; X = PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃. Para la estructura vidrio/CdS(TEA)/PbS (200 nm) se obtuvo un V_{CA} de 200 mV y una J_{CC} de 0.004 mA/cm² cuando se depositó la película de PbS a 25°C, que aumentó a 370 mV y J_{CC} a 0.15 mA/cm² cuando el depósito de PbS es a 40°C así como a un V_{CA} de 330 mV y a una

J_{CC} de 0.20 mA/cm² para el depósito a 30°C. Los valores corresponden a una intensidad de iluminación de 3 kW/m² (tungsteno-halógeno). Con las celdas de vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C) y vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C,40°C) se elaboraron módulos obteniendo un V_{CA} de 1.2 V y 1.6 V respectivamente bajo radiación solar de 1 kW/m².

Las celdas solares de TCO/CdS(TEA)/PbS(25°C) presentaron valores de un V_{CA} de 300 mV y una J_{CC} de 1.1 mA/cm² (3 kW/m² tung-hal.) que aumentan a 3.1 mA/cm² para PbS(40°C), y varían a V_{CA} y J_{CC} de 320 mV y 2.7 mA/cm² para PbS(30°C) en la estructura. La celda TCO/CdS(Cit)/PbS(40°C) presentó valores de V_{CA} y J_{CC} de 500 mV y 1.52 mA/cm² respectivamente; el J_{CC} aumenta a 2.3 mA/cm² para PbS(30°C). En general, las celdas TCO/CdS(TEA)/PbS presentarn mayor estabilidad, manteniendo los valores de V_{CA} y J_{CC} hasta la fecha (> 6 meses de almacenamiento en el laboratorio).

La celdas TCO/CdS(Cit)/PbSe(60-100 nm)/PbS(200 nm, 40°C) presentaron V_{CA} de 440 a 500 mV y J_{CC} de 0.05 a 0.16 mA/cm² (3 kW/m²). La celda TCO/CdS(Cit)/Sb₂S₃(150-100 nm)/PbS(200 nm, 40°C) presentó valores de V_{CA} de 565 - 570 mV y J_{CC} de 1.56 - 2 mA/cm². La celdas TCO/CdS(Cit)/Bi₂S₃(50-150 nm)/PbS(200 nm, 40°C) presentaron valores de V_{CA} de 200 - 280 mV y J_{CC} de 10 - 17 mA/cm². La celda TCO/CdS(TEA)/Bi₂S₃/PbS (200 nm, 40°C) presentó valores de V_{CA} de 180 - 300 mV y J_{CC} de 6.3 - 7.4 mA/cm². Los valores típicos en estas celdas bajo la iluminación de 1 kW/m² fueron V_{CA} 250 mV y J_{CC} 3.5 mA/cm². Todas las celdas CdS/X/PbS presentaron estabilidad de los parámetros bajo almacenamiento.

INTRODUCCIÓN

La demanda de las tecnologías fotovoltaicas para proveer energía eléctrica es cada vez más grande. Las tecnologías fotovoltaicas actuales no cubren la gran demanda, por lo que se requiere el desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaicas basadas en materiales de mayor disponibilidad. El presente proyecto se basa en tecnologías alternativas a los métodos actuales para obtener películas delgadas para utilizar en celdas solares con eficiencias de conversión adecuadas para aplicaciones terrestres. La técnica de depósito químico tiene la ventaja de que es fácil de escalarla para sustratos de grandes áreas. Los trabajos recientes de la Coordinación de Recubrimientos Ópticos y Optoelectrónicos (ROO) del CIE-UNAM en el desarrollo de estructuras fotovoltaicas utilizando películas delgadas obtenidas por depósito químico demuestran buenas perspectivas.

En el presente trabajo se realizó un análisis de las celdas solares con películas delgadas de CdS como semiconductor tipo n y PbS como semiconductor tipo p para formar la heterounión CdS - PbS, teniendo antecedentes de que la unión de estos materiales generan un efecto fotovoltaico de voltaje de circuito abierto (V_{CA}) \approx 400 mV. Además se investigaron las estructuras CdS/X/PbS, donde X fue una película delgada de PbSe, Sb₂S₃ y Bi₂S₃. La introducción de esta película proporcionará estabilidad y mejorará los parámetros de la heterounión de CdS/PbS. Todas las películas delgadas utilizadas en el desarrollo del presente trabajo fueron obtenidas mediante la técnica de depósito químico.

En el capítulo I se presenta la revisión bibliográfica sobre heterouniones de PbS con CdS y con otros materiales, así como sobre películas delgadas de PbS y CdS. Posteriormente se da una reseña de los aspectos más sobresalientes de las celdas solares, así como la información teórica de los parámetros de una heterounión. Por último se presentan los alcances de la presente tesis y se mencionan las técnicas de caracterización de materiales utilizadas para analizar las películas delgadas y las heterouniones de CdS/PbS y CdS/X/PbS.

INTRODUCCIÓN

En el capítulo II se presenta la formulación de los depósitos químicos de las películas delgadas de PbS, CdS, PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃. El análisis se enfocó principalmente en las películas de PbS y CdS. Para la película de PbS se analizó al variar la temperatura de depósito las propiedades estructurales utilizando la medición de difracción de rayos X (DRX), el cálculo de la brecha de energía mediante la evaluación del coeficiente de absorción (α), y el cálculo de portadores de carga y nivel de Fermi. Para la película de CdS se realizó un estudio para identificar la estructura cristalina que presenta este material al emplear dos diferentes formulaciones con dos complejantes diferentes: trietanolamina (TEA) y citrato de sodio (Cit). También se realizó el cálculo de la brecha de energía y el análisis eléctrico que nos permitió calcular la concentración de portadores de carga y el nivel de Fermi para este material, utilizando ambas fórmulas.

En el capítulo III se presentan los parámetros de la unión obtenidos por un análisis teórico de las diferentes celdas solares fotovoltaicas y la factibilidad de desarrollar las estructuras fotovoltaicas por depósito químico secuencial de las películas delgadas. Se presentan las características de las heterouniones de la película delgada de PbS y la película de CdS desarrolladas sobre vidrio y vidrio con recubrimiento de conductor transparente de óxidos - SnO₂:F. Posteriormente se presentan las ventajas y limitaciones de las celdas fotovoltaicas CdS - X - PbS. Del trabajo que se realizó se obtuvieron celdas con un valor de V_{CA} aproximado a 300 mV y densidad de corriente de corto circuito de J_{CC} aproximado a 3 mA/cm² para la estructura CdS(TEA)/PbS, de V_{CA} aproximado a 500 mV y J_{CC} aproximado a 2 mA/cm² para la estructura CdS(Cit)/PbS y V_{CA} aproximado a 270 mV y J_{CC} aproximado a 8 mA/cm² para la estructura CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS.

Se presentan en las conclusiones del trabajo los resultados más destacados de la presente investigación y los aspectos según los criterios de este autor que a juicio de la autora merecen investigación futura.

I.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica sobre heterouniones de PbS con CdS y con otros materiales, así como sobre películas delgadas de PbS y CdS. Posteriormente se da una reseña de los aspectos más sobresalientes de las celdas solares y se dan los parámetros eléctricos importantes de una celda. Por último se dan los alcances de la presente tesis y se mencionan las técnicas de caracterización de materiales.

I.2 ANTECEDENTES DE HETEROUNIONES CON LA PELÍCULA DE PbS.

El primer reporte de una heterounión utilizando la película delgada de PbS fue hecho por Davis y Norr en 1965 [1]. En este artículo se reportó el estudio comparativo de la fotoconductividad de la película de PbS por crecimiento epitaxial mediante dos técnicas de depósito: rocío – pirolítico y depósito químico. La película de PbS fue depositada sobre Ge tipo – n, tipo – p e intrínseco con espesor de 1mm. En sus resultados no encontraron evidencia de fotoconductividad en la película de PbS, a pesar de que las películas depositadas por rocío pirolítico fueron monocristalinas y con movilidad de portadores de carga cercana a la del material en bulto ($0.06 \text{ m}^2/\text{Vs}$).

En 1969 se reportó la heterounión de PbS – CdS por Watanabe y Mita [2]. Se depositó la película PbS tipo – p sobre un monocristal de CdS utilizando la técnica de depósito químico, teniendo un crecimiento epitaxial de la película de PbS sobre CdS. Reportan para la película de PbS un espesor de 300 nm, resistividad de $16 \Omega \text{ cm}$, la cual disminuye hasta $1 \Omega \text{ cm}$ bajo iluminación de 3000 W/m^2 de una lámpara de tungsteno. Para los cristales de CdS reportan una resistividad de $10 \text{ k}\Omega \text{ cm}$ en la oscuridad y $500 \Omega \text{ cm}$ bajo iluminación. Los valores máximos de voltaje de circuito abierto (V_{CA}) y densidad de corriente en corto circuito (J_{CC}) fueron de 400 mV y 0.04 mA/cm^2 respectivamente para la heterounión CdS-PbS. La capacitancia de la unión se

encontró entre 10 – 30 nF/cm². La concentración de los portadores de carga tiene valores de 10²² m⁻³ para el CdS y 10²⁴ m⁻³ para el PbS. Las brechas de energía que reportan son de 2.4 eV para el CdS y 0.37 eV para el PbS.

En 1979 se reportó la heterounión de Cd_{1-x}Zn_xS/PbS elaborada por la técnica de roció pirolítico sobre electrodos transparentes conductores de In₂O₃:Sn (ITO)[3]. Se agregó 5% atómico de In en la mezcla de solución para el depósito de Cd_{1-x}Zn_xS (x = 0.1) para reducir la resistividad hasta 0.1 Ω cm de la película de 10 μm de espesor. Se depositó la película delgada de PbS de 500 nm de espesor por roció pirolítico y se evaporaron electrodos de Au como contactos. Se encontró que los valores de V_{CA} y J_{CC} cambian de 400 mV y 0.03 mA/cm² en CdS/PbS a 500 mV y 0.05mA/cm² en Cd_{1-x}Zn_xS/PbS, bajo la iluminación de 1000 W/m². En este artículo se da a conocer la determinación de la posición de los niveles de la energía de Fermi de 0.2 eV debajo de la banda de conducción para el CdS y de 0.035 eV por encima de la banda de valencia para el PbS. La concentración de portadores de carga en Cd_{1-x}Zn_xS y PbS fue de 10²⁴ m⁻³ y 10²³ m⁻³ respectivamente. La movilidad de los huecos del PbS fue de 0.001 m²/V s.

En 1979/80 Elabd et. al. reportan una heterounión Si/PbS [4]. La elaboración de esta heterounión se realizó por depósito químico de PbS sobre substratos de Si (100) y Si (111). El espesor promedio de la película de PbS fue de 400 nm y el tamaño de grano de 34 - 38 nm sobre el substrato de Si (100), de 15 -20 nm para el substrato de Si (111), comparado con 14 - 27 nm sobre substratos de vidrio. Ellos proponen un modelo de la interface de la heterounión del Si/PbS donde sugieren para el Si una densidad de carga superficial de +9.62x10⁻⁵ C cm⁻² para Si (100)/PbS y -4.54x10⁻⁵ C cm⁻² para Si(111)/PbS y la presencia de oxígeno en la interface.

En 1980 Rahnamai y Zemel presentan un estudio de la heterounión del Si/PbS, y sus propiedades eléctricas [5]. La heterounión fue preparada depositando PbS de 500 – 1000 nm de espesor sobre substratos de monocristales de Si (111) por

crecimiento epitaxial. Por el método empleado no observan la formación de interfaces. También en 1980 Steckl et. al. reportan un valor de V_{oc} para heterounión de Si/PbS de 8 mV y una corriente de corto circuito (I_{cc}) de 0.2 nA [6].

Más recientemente, en 1999 se reporta la elaboración del depósito bicapa de PbS/CdS por la técnica de depósito químico para su aplicación como recubrimiento selectivo para conversiones fototérmicas más eficientes [7]. El depósito bicapa se aplica para obtener una alta absorción en la región UV – Vis del espectro solar y una alta reflectancia en la región IR. El estudio realizado en este reporte consistió en el análisis de las propiedades ópticas y estructurales de la bicapa de PbS – CdS, variando la temperatura del baño químico y la duración del depósito para la película de CdS, manteniendo constantes las condiciones para el depósito de la película de PbS. Las temperaturas analizadas fueron de 30 a 80°C y una duración de depósito de hasta 90 min. Se observó un aumento del espesor de ≈ 30 nm a 250 nm con el aumento de temperatura del baño químico de la película de CdS y una mayor cristalinidad de la película depositada a 80°C.

En el 2002 se tiene el reporte de un estudio optoelectrónico de las películas de PbS y CdS [8]. En este estudio se realizó la medición de la impedancia espectroscópica para obtener información de las características eléctricas de materiales policristalinos. Se observaron dos diferentes mecanismos de transporte en ambos materiales, uno asociado al grano y el otro a la frontera de grano. La resistividad eléctrica del grano del CdS fue de $3.5 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ y la resistividad de la frontera de grano fue de $6.44 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$. La fracción volumétrica de la frontera de grano, x_{fg} , es 3.6% y la relación del espesor de la película (d) con el tamaño de grano (D) fue de $d/D = 0.0012$. Estos parámetros estructurales indican que la película de CdS por depósito químico es altamente compacta. La constante dieléctrica para el grano de esta película fue 5.8; el valor de la constante dieléctrica de la frontera de grano fue mayor al del grano por dos órdenes de magnitud. Para la película de PbS la resistividad del grano

fue de $6.4 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ y para la frontera de grano fue $7.1 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$. Los valores para los parámetros de microestructura fueron de $x_{fg} = 13.5\%$ y $d/D = 0.045$, indicando que la película de PbS es menos compacta. La constante dieléctrica de este material fue de 130.3

De los reportes revisados todos indican que las películas de CdS-PbS tienen perspectivas para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y existe adecuada información sobre las características físicas de ambos materiales. Sin embargo ya no hay reportes de heterouniones de estos materiales a partir de 1980. En esta tesis se retomará este tema para analizar las ventajas y limitaciones de la heterounión CdS/PbS como celda solar.

I.3 PELÍCULA DELGADA DE PbS

El sulfuro de plomo es una sustancia oscura, insoluble en agua y ácidos débiles, que se forma fácilmente a partir de otras sales de plomo y de sulfuros. En la naturaleza el sulfuro de plomo se encuentra principalmente en forma de galena (mineral que es sulfuro de plomo conteniendo el 87% (p/p) del metal y a veces pequeñas cantidades de plata) y en menor proporción en forma de causita y anglesita. El sulfuro de plomo tiene propiedades de semiconductor por lo que algunos de los primeros radioreceptores utilizaron cristales de la galena natural como diodo [9]. Los principales depósitos de plomo se encuentran en la antigua URSS, Australia, Estados Unidos, Canadá, México, Perú y España [10].

El sulfuro de plomo aún se utiliza en detectores de radiación infrarroja, en algunos esmaltes, como diodos de láser, fotorresistencia, sensores de humedad y temperatura y otras aplicaciones. Debido a sus propiedades el PbS es un material que actualmente tiene un creciente interés en su desarrollo y estudio para aplicaciones

novedosas. Ejemplo de estas posibles aplicaciones son detectores de sistemas avanzados para medir contaminantes de hidrocarburo en el aire, recubrimiento para control de la radiación solar una nueva fibra óptica para sistemas de comunicación a grandes distancias y sistemas de conversión solar fotovoltaicos [11, 12].

Para la elaboración de películas delgadas de PbS se han reportado diferentes técnicas como lo son depósito químico [13, 14], SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reacción) [15], la técnica de Langmuir – Blodgett [16], crecimiento epitaxial [4], depósito electroquímico [17], combinaciones de métodos químicos y físicos y algunas técnicas mas [18]. A pesar de estas posibilidades es bien conocido que el depósito químico es la técnica más conveniente y frecuentemente usado para depositar películas de PbS [12, 19, 20]. Se ha encontrado que las propiedades del depósito químico de la película delgada de PbS dependen fuertemente de las condiciones de crecimiento, dando oportunidad de cambiar las propiedades del PbS variando las condiciones del depósito. En base a esto se utilizó el depósito por baño químico para elaborar la película delgada de PbS dentro del desarrollo de esta tesis.

En general se reportan espesores de 90 nm a 1000 nm para la película de PbS, con un tamaño de grano de ≈ 20 nm [11, 16, 20], elaborada por las técnicas mencionadas anteriormente. Se han elaborado nanocristales (13 nm) de PbS para estudiar las modificaciones de las propiedades ópticas de estos en relación con el tamaño de cristal, observando una rápida evolución del espectro óptico de absorción[21].

El PbS presenta brecha de energía de 0.4 eV [8, 12, 14] y estructura cúbica (PDF 05-0592). La resistividad eléctrica es de 0.8 a $1 \Omega \text{ cm}$ para PbS tipo p y 10^5 - $10^6 \Omega \text{ cm}$ para PbS intrínseco.

Al elaborar la película de PbS utilizando una combinación de métodos químicos y físicos para el depósito de la película de PbS reportan una disminución de la resistencia en oscuridad de 1000 k Ω a ~200 k Ω , relacionando esta disminución a la presencia de iones Bi³⁺ en el baño del depósito [18]. Larramendi et al reportaron propiedades físicas y eléctricas del PbS y señalaron que las propiedades físicas y eléctricas son alteradas por la presencia de iones Br⁻¹ en el baño químico para el depósito [22]. Ambos iones no están presentes en la película de PbS en forma de impurezas.

1.4 PELÍCULA DELGADA DE CdS

Para la elaboración de la película delgada de CdS están reportadas diversas técnicas tales como evaporación térmica a vacío, sputtering, *hot wall* (pared caliente), depósito químico, *screen printing*, depósito por método eléctrico y por crecimiento epitaxial [23 – 29]. Normalmente las películas de CdS depositadas son tipo - n, pero se han reportado películas de CdS tipo - p dopado con iones de Cu, elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico [25]. En cuanto a sus propiedades eléctricas la película del CdS presenta las siguientes características: (i) conductividad en la oscuridad (σ_d) del orden de 10⁻⁸ (Ωcm)⁻¹, (ii) se puede controlar la conductividad de la película por ausencia de azufre o el exceso de cadmio [23, 30]; (iii) es un material altamente fotosensible, $\sigma_p/\sigma_d > 10^9$, con una alta fotoconductividad (σ_p) de aproximadamente 10 (Ωcm)⁻¹ bajo iluminación [31]. Sus propiedades ópticas son: brecha de energía de 2.5 eV, alta transmitancia óptica del 80% [32] y puede presentar dos estructuras cristalinos, cúbico (PDF 10-0454) y hexagonal (PDF 41-1049) [33]. A diferencia de la película de PbS, la película de CdS presenta espesores mucho menores, de 50 nm a 500 nm, y tamaño de grano de ≈ 15 nm [34]. Al igual que la película de PbS hay reportes del desarrollo de películas de CdS de nanocristales (10 nm), debido a que las

propiedades ópticas de los semiconductores dependen del tamaño y morfología del cristal. Algunos grupos de investigación pretenden mejorar la película delgada de PbS para usos más efectivos [33,35].

Existe un creciente interés en las últimas dos décadas en aplicar este material debido a sus potenciales usos en la elaboración de dispositivos semiconductores para formar heterouniones con numerosos materiales [25, 33, 35 – 39]. Por esto se consideró al CdS un material apropiado para la elaboración de heterounión con la película de PbS.

I.5 CELDAS SOLARES

Las celdas solares de silicio disponibles comercialmente en la actualidad tienen una eficiencia de conversión en electricidad de la radiación solar que incide sobre ellas de cerca del 18%- 20% [40].

En la década de 90's surgió el interés de las celdas solares de película delgada, consideradas como las celdas de la segunda generación (las celdas mencionadas anteriormente se consideran de la primera generación). Estas celdas son elaboradas depositando materiales semiconductores (selenuro de cobre e indio, telurio de cadmio, arsenuro de galio, a – Si:H, etc) sobre substratos de vidrio. Las técnicas utilizadas para el depósito de estas películas son: depósito por evaporación térmica, *sputter*, fase de plasma (para a –Si:H) y por baños electrolíticos. Comparando con las temperaturas de más de 1500°C que requiere el proceso de elaboración de los cristales de silicio, el proceso de elaboración de las celdas solares de película delgada es mucho más sencillo, ya que requiere temperaturas de 200°C a 500°C. La reducción de material y de consumo de energía ofrece un considerable potencial económico para estas celdas comparadas con las celdas de cristales de silicio [41]. En la figura I.1 se muestra esta comparación.

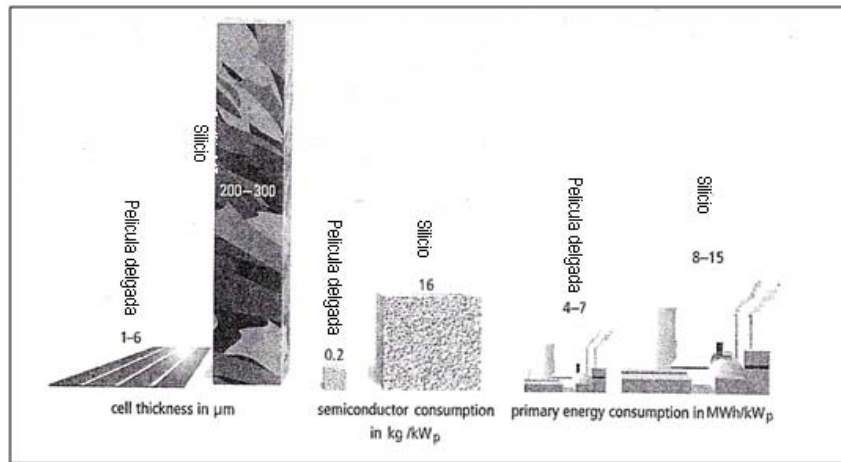


Figura.I.1 Comparación de espesores, material y consumo de energía entre las celdas de película delgada y celdas de silicio cristalino [41].

Actualmente se empieza a desarrollar la tercera generación de celdas solares, que están basadas en películas de nanopartículas de materiales semiconductores. Este tipo de celda representa un ahorro mayor en material [41].

I.5.1 Circuito eléctrico equivalente de una celda solar con heterounión n - p

Una celda común consiste en la unión de un semiconductor tipo - p con concentración de aceptadores N_a que genera huecos, y un semiconductor tipo - n con una concentración de donadores N_d que genera electrones de conducción. Al unirse ambos materiales se manifiestan la difusión de huecos del material tipo - p al material tipo -n y de electrones del material tipo - n al material tipo - p.

Esta difusión de los huecos generados por la ionización de los aceptadores hacia el lado n y de los electrones generados por la ionización de los donadores hacia el lado p causa la formación de una región de cargas fijas (zona de deserción) y un potencial eléctrico de la unión V_{bi} . Para la una unión p - n de Si, $V_{bi} \cong 800$ mV.

El ancho de la zona de deserción (W) para la unión generada de dos semiconductores distintos de materiales semiconductores 1 y 2 con brecha de energía E_{g1} y E_{g2} ($E_{g1} < E_{g2}$), permitividad ϵ_1 y ϵ_2 y concentración de impurezas N_1 y N_2 es [42]:

$$W = x_1 + x_2 \quad (I.1)$$

donde $x_1 + x_2$ son extensiones de la zona de deserción en los materiales 1 y 2 que se expresan mediante las ecuaciones [42]:

$$x_1 = \left[\frac{2N_2\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_1(\epsilon_1N_1+\epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \quad (I.2)$$

$$x_2 = \left[\frac{2N_1\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_2(\epsilon_1N_1+\epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \quad (I.3)$$

En las ecuaciones (I.2) y (I.3), V es el voltaje de polarización positiva aplicado a la unión. En el caso de $N_1 \gg N_2$, $x_1 < x_2$ dado que $\epsilon_1 \sim \epsilon_2$ y para el balance de cargas eléctricas $\left| \frac{N_1 x_1}{\epsilon_1} \right| = \left| \frac{N_2 x_2}{\epsilon_2} \right|$. Para el caso de una homounión $n^+ - p$, $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $N_1 = N_d$, $N_2 = N_a$ y $N_d \gg N_a$ definiendo el ancho de la zona de deserción:

$$W = x_n + x_p \cong x_p = \left[\frac{2\epsilon(V_{bi}-V)}{qN_a} \right]^{1/2} \quad (I.4)$$

La unión $p - n$ presenta una característica rectificante, dada por la ecuación de Schockley para el caso más sencillo que es [43]:

$$J = J_o \left[e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] \quad (I.5)$$

J es la densidad de la corriente a través de la unión p -n, V es el voltaje entre sus extremos, J_o es la densidad de corriente de saturación, q es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta de la unión y k_B es la constante de Boltzmann.

A valores de V altos en la polarización positiva la densidad de corriente aumenta casi exponencialmente y a polarizaciones negativas la densidad de corriente tiende a saturar $J \cong J_o$.

Cuando la unión p - n es iluminada por una radiación con energía $h\nu > E_g$ se genera una densidad de corriente J_L , y la ecuación (II.5) se modifica como:

$$J = J_o \left[e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] - J_L \tag{I.6}$$

Esta ecuación se esquematiza en la figura I.2 (a).

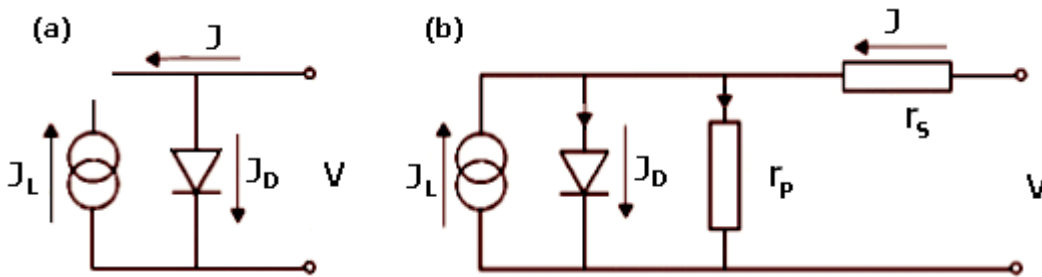


Figura.I.2 Circuito equivalente de una celda solar ideal (a) y real (b) bajo iluminación [44].

Debido a la presencia de resistencias ($\Omega \text{ cm}^2$) en paralelo (r_p) y en serie (r_s) el circuito equivalente de una celda bajo iluminación se presenta en la figura I.2 (b).

Así,

$$J = -J_o \left[e^{\frac{q(V+Jr_s)}{k_B T}} - 1 \right] - \frac{V+Jr_s}{r_p} + J_L \tag{I.7}$$

En general $\frac{q(V+Jr_s)}{k_B T}$ esta reemplazado por $\frac{q(V+Jr_s)}{A k_B T}$ donde A es un factor de idealidad del diodo, que para un diodo ideal es igual a 1, pero en varias celdas solares de heterouniões de película delgada de semiconductores es de 2 - 4 [43].

La curva característica $J - V$ de una unión p - n de las ecuaciones (I.6) y (I.7) se presenta en la figura I.3

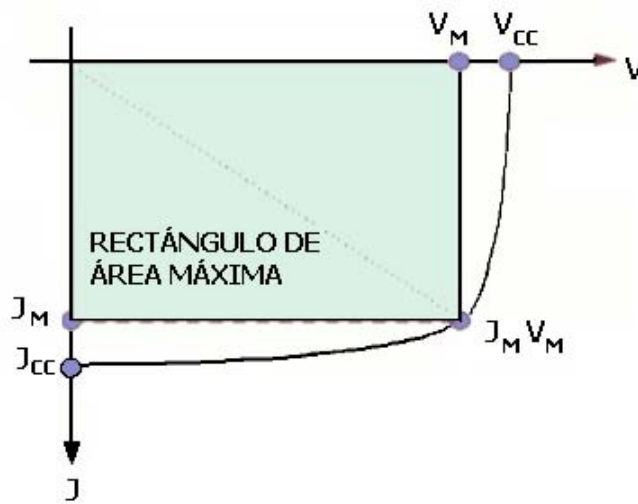


Figura.I.3 Curva de voltaje contra densidad de corriente de una celda solar.

Los parámetros característicos de la curva son el voltaje de circuito abierto V_{CA} y densidad de corriente en corto circuito J_{CC} . V_M y J_M son los valores de voltaje y densidad de corriente respectivamente con los cuales el producto de JV da la máxima potencia. La razón $\frac{J_M V_M}{J_{CC} V_{CA}}$ es el factor de forma (FF).

De la ecuación (I.7) cuando $J = 0$, $V = V_{CA}$,

$$V_{CA} = \frac{k_B T}{q} \ln \left[\left(\frac{J_L}{J_0} - \frac{V}{J_0 r_p} \right) + 1 \right] \tag{I.8}$$

si $r_p \rightarrow \infty$ entonces,

$$V_{CA} \cong \frac{k_B T}{q} \ln \left[\left(\frac{J_L}{J_0} \right) + 1 \right] \quad (I.9)$$

Se observa que para aumentar V_{CA} , J_0 debe ser pequeño. Dado que [42],

$$J_0 = q \left[\frac{n_p D_n}{L_n} + \frac{p_n D_p}{L_p} \right] \quad (I.10)$$

y

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n; \quad D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p \quad (I.11)$$

donde D_n , D_p son los coeficientes de difusión para el semiconductor tipo - n y semiconductor tipo - p respectivamente y L_n , L_p son las longitudes de difusión. Los portadores de carga minoritarios n_p al lado p y p_n al lado n debe ser pequeños. Esto se logra manteniendo la conductividad eléctrica de $\approx 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en el lado n y $\approx 10^{-3}$ a $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en el lado p.

I.6 ALCANCES DEL PROYECTO

En base a estos antecedentes, se tiene la perspectiva de mejorar la heterounión de PbS-CdS. El objetivo del proyecto de investigación en el que se basa la tesis es el desarrollo de heterouniones de PbS y CdS estables a temperatura ambiente, evaluando su comportamiento fotovoltaico y factibilidad de aplicación en tecnología de celdas solares.

A continuación se mencionan las metas específicas que se plantean para poder cumplir el objetivo del proyecto de investigación de la tesis de maestría:

- Estudio del depósito químico de películas delgadas de CdS y PbS sobre substratos de vidrio
- La caracterización estructural, eléctrica y óptica de las películas delgadas de CdS, PbS, PbSe y Bi_2S_3

- Formación de heterouniones de CdS/PbS sobre substratos de vidrio y vidrio-TCO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) y su caracterización
- Desarrollo de heterouniones de CdS/PbSe/PbS, CdS/Sb₂S₃/PbS y CdS/Bi₂S₃/PbS sobre vidrio-TCO y su caracterización

Los resultados de estas investigaciones se presentan en el capítulo II y capítulo III de la presente tesis.

II.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta el depósito químico de las películas delgadas de PbS, CdS, PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃. El trabajo se enfocó principalmente en las películas de PbS y CdS. Para la película de PbS se analizó la variación de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas al variar la temperatura de depósito. Para la película de CdS se realizó un estudio de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas utilizando dos complejantes diferentes.

II.2 BAÑO QUÍMICO PARA EL DEPÓSITO DE LA PELÍCULAS DELGADAS

Las técnicas que utilizan métodos químicos ofrecen una relativa facilidad de obtención de las películas, por la baja inversión del capital en equipos de producción [45]. Dentro de estas encontramos el depósito catódico, depósito sin corriente (electoless), depósito químico de vapores, oxidación anódica, depósito químico y roció pirolítico. En esta variedad de métodos para el depósito de películas delgadas podemos establecer aspectos generales sobre el mecanismo precursor que permiten el crecimiento de una película delgada. Estos son [46]:

- El flujo de iones que se impactan sobre la superficie del sustrato
- La energía térmica de las especies que alcanzan el sustrato.

De las técnicas mencionadas anteriormente el depósito químico es una de las técnicas más sencillas y menos costosas para la obtención de películas delgadas de espesores controlables en área grande. Es la técnica elegida para el desarrollo de las películas delgadas de CdS, PbS, PbSe y Bi₂S₃ en este trabajo. Esta técnica tiene sus inicios en 1880 y las primeras películas obtenidas por esta técnica fueron de PbS [47].

El depósito químico de películas delgadas de los compuestos de calcogenuros de metales generalmente involucra seis pasos secuenciales: (i) Los iones llegan a la superficie del sustrato y son adsorbidos por ésta; (ii) Se difunden a pequeñas distancias atómicas de la superficie del sustrato; (iii) Interacción de las especies iónicas adsorbidas entre sí mismas o con el sustrato para formar enlaces; (iv) La fase de nucleación que lleva al inicio del crecimiento de la película delgada (v) Desarrollo

de estructura cristalográfica y morfología de la película delgada; y (vi) Modificación de la estructura, composición, morfología e interacción con el substrato durante el avance del proceso de crecimiento [48].

En el presente proyecto se utilizaron dos formulaciones distintas para el depósito químico de CdS, uno utilizando el complejo de citrato-cadmio [49] y otro el complejo trietanolamina-cadmio [50] para obtener espesores de 100 nm de la película para servir como película tipo-n. Para el depósito químico de PbS se utilizó la formulación reportada en [51,52]. El espesor que se trata de alcanzar para la película de PbS es de más de 200 nm para ser la película absorbadora tipo-p. Para lograr el depósito de películas delgadas de PbSe sólo se cambiará la tiourea por el selenosulfato [53] como fuente de iones de calcogenuro. En el depósito de la película de Bi_2S_3 se empleó el método reportado por el grupo Nair et. al. en 1991 [54,55]. A espesores de 60-120 nm estas películas servirán como absorbadores tipo-n que suplementaría la película de PbS tipo-p. Para la elaboración de la película de Sb_2S_3 se utilizó también el método del grupo Nair et. al. de 1998 [56], en el cual se obtienen películas delgadas de espesor de 100 – 300 nm depositando a 10°C que posteriormente se someterán al horneado a 250°C .

II.2.1 Película delgada de PbS.

Para el depósito de la película delgada de PbS se utilizaron los reactivos indicados en la tabla II.1: nitrato de plomo como fuente de iones Pb^{2+} , hidróxido de sodio como acomplejante, tiourea (TU) que cumple una doble función, es fuente de iones S^{2+} y también acomplejante y trietanolamina (TEA) que es un acomplejante para el ion de Pb^{2+} .

Con este baño se realiza el depósito de la película de PbS por lo general a temperatura ambiente (25°C) y se requieren más de 16 h de duración de depósito para obtener una película con espesor mayor a 180 nm. En este trabajo se estudió la manera de acelerar el crecimiento de la película aumentando la temperatura de

depósito a 40°C y 60°C, analizando su crecimiento y por la tonalidad por reflexión y transmisión a la luz del día. Se utilizaron sustratos de vidrio marca Corning de 10 cm x 2.5 cm x 2 mm para el depósito.

Tabla II.1 Reactivos para el depósito de la película de PbS [53].

Reactivos	Concentración	Volumen
nitrate de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	1M	5 ml
hidróxido de sodio (NaOH)	1M	20 ml
tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$)	1M	6 ml
trietanolamina ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$)	1M	4 ml
agua		65 ml
Total		100 ml

Al realizar los depósitos de las películas delgadas de PbS se observó un crecimiento muy acelerado a 60°C. En solo 30 min de depósito se observó la formación de película y en menos de 3 horas de depósito se obtuvieron películas con espesor de 300 nm. Aunque se logró reducir la duración del depósito se observó en toda la superficie de la película una tonalidad gris, lo que indica la posible presencia de óxido/hidróxido de plomo. A 40°C el crecimiento fue más lento y se obtuvieron películas de 300 nm en 5h; sin embargo también presentó una tonalidad gris en menor medida que en el caso anterior.

Para evitar el crecimiento acelerado de la película y analizar su comportamiento al variar los reactivos se realizó un experimento variando la concentración de tiourea (TU) a 6 ml y 9 ml con diferentes duraciones de depósito. A 60°C se siguió presentando un crecimiento acelerado de la película de PbS y la presencia de la tonalidad gris en toda la superficie de la película, por lo que se descartó la temperatura de depósito de 60°C. Al depositar la película a 40°C no se observó ninguna diferencia significativa al variar la cantidad de TU de 6 ml a 9 ml en la velocidad de crecimiento de la película. Se eligió la concentración de 6 ml/100 ml del baño para TU como concentración óptima para el depósito químico. Se depositaron las películas también a 30°C, 25°C y 10°C para completar el análisis.

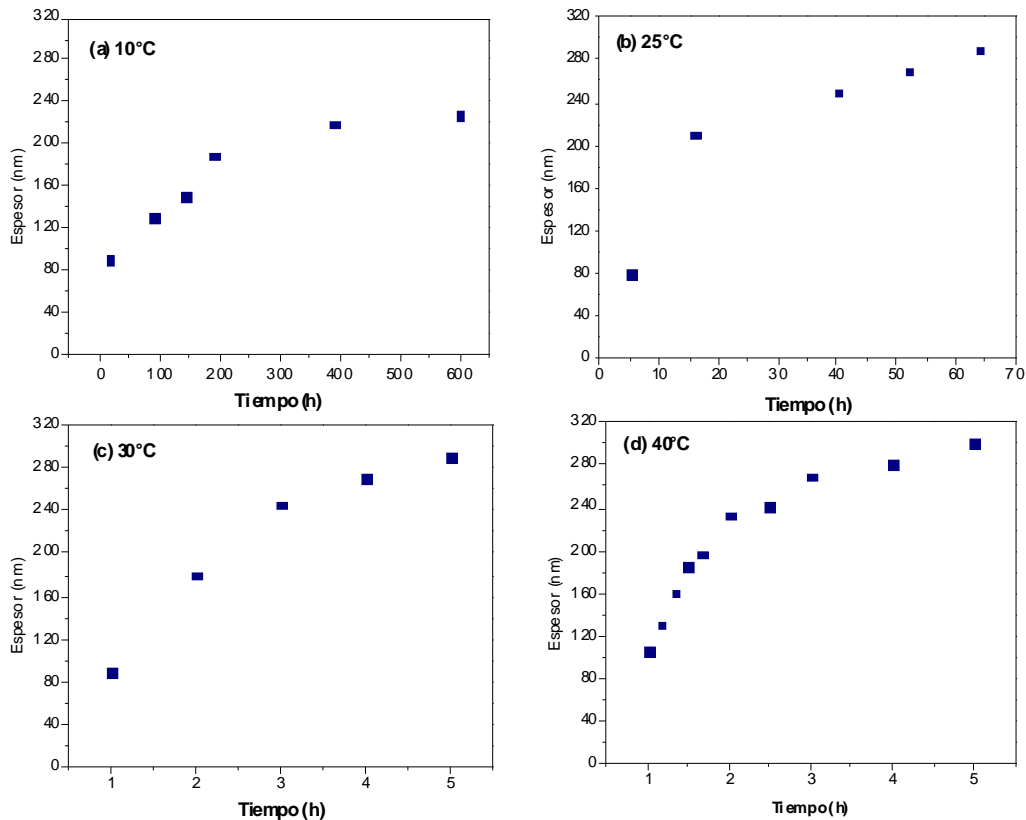


Figura II.1 Espesor de la película de PbS depositadas a (a) 10°C, (b) 25°C, (c) 30°C y 40°C en función del tiempo variando la duración de depósito.

En la figura II.1 se muestra el espesor de las películas de PbS utilizando la fórmula de la tabla II.1, con diferentes temperaturas de depósito. Para medir el espesor se marcó una línea sobre la película con un palillo de punta fina impregnado de ácido, de tal manera que se eliminara parte de la película y dejara sólo el vidrio, creando un escalón vidrio – película. Esto proporcionó un desnivel entre la película y el substrato que permitió medir el espesor. Se utilizó el equipo de ALPHA-STEP 100 (Tencor Instrument California) para medir el espesor.

En las gráficas se observa que al aumentar la temperatura de depósito disminuye la duración del depósito para alcanzar un espesor específico. Sin embargo podemos ver un patrón de crecimiento similar en las cuatro gráficas: presentaron una mayor tasa de crecimiento en la etapa inicial del depósito y posteriormente se tiende a un valor de espesor final. Este espesor máximo promedio de los baños es de aproximadamente 300 nm.

II.2.2 Película delgada de CdS

Para el depósito de la película delgada de CdS se cuenta en el grupo de trabajo con dos fórmulas que contienen dos diferentes complejantes. Para la fórmula TEA se utilizaron los reactivos indicados en la tabla II.2: nitrato de cadmio como fuente de iones Cd^{2+} , TEA como agente complejante y TU que al igual que en la película de PbS es complejante y fuente de iones S^{2-} y por último hidróxido de amonio como complejante y fuente de iones OH^- , para la liberación de S^{2-} por hidrólisis del compuesto TU. Para la fórmula del citrato se requiere de los reactivos indicados en la tabla II.3, son básicamente los mismos, excepto por la TEA que fue sustituida por el citrato de sodio como complejante. En ambos casos se realizó el depósito a 80°C con una duración de 1 h. Para esta duración de depósito se tiene un espesor promedio de ≈ 100 nm cuando las películas son depositadas sobre sustratos de vidrio ó ITO para ambas fórmulas.

Tabla II.2 Reactivos para el depósito de la película de CdS (TEA) [50].

Reactivos	Concentración	Volumen
nitrato de cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.1M	5 ml
trietanolamina: $\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.7 M	5 ml
tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0.1 M	5 ml
hidróxido de amonio: NH_4OH	28 – 30%	5 ml
agua		80 ml
Total		100 ml

Tabla II.3 Reactivos para el depósito de la película de CdS (Citrato) [49].

Reactivos	Concentración	Volumen
nitrato de cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.1M	25 ml
citrato de sodio: $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$	1 M	15 ml
hidróxido de amonio: NH_4OH	28 – 30%	2 ml
tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0.1 M	5 ml
agua		53 ml
Total		100 ml

II.2.3 Película delgada de PbSe

En este trabajo se desarrolló una fórmula partiendo de la fórmula de la película de PbS de la tabla II.1. Se realizaron varias pruebas obteniendo los mejores resultados con los reactivos que se muestran en la tabla II.4. La solución de Na_2SeSO_3 se preparó al reaccionar Se en polvo en una solución de nitrato de sodio a una temperatura de 90°C [53]. Se depositaron las películas a 40°C con una duración máxima de 3 h, ya que con más duración las películas presentaron una alta porosidad y se desprendían. Con ésta fórmula se obtienen películas delgadas de espesor de aproximadamente 100 nm.

Tabla II.4 Reactivos para el depósito de la película de PbSe.

Reactivos	Concentración	Volumen
nitrato de plomo: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1M	5 ml
hidróxido de sodio: NaOH	1M	20 ml
selenosulfato de sodio: Na_2SeSO_3	0.2 M	6 ml
trietanolamina: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	1M	15 ml
agua		65 ml
Total		100 ml

II.2.4 Película delgada de Sb_2S_3

Para el depósito de la película de Sb_2S_3 se utilizó la formulación reportada [56], la cual se muestra en la tabla II.5. Se reportan espesores de la película de Sb_2S_3 de hasta ≈ 400 nm con una duración de depósito de 10 h a $1 - 2^\circ\text{C}$. Debido a que la finalidad de esta película en el presente trabajo fue proporcionar estabilidad a la heterounión de CdS – PbS, los espesores idóneos son menores de 200 nm, por lo que la duración de depósito que se manejó fue de 30 min y 1 h con espesores alcanzados de 50 a 100 nm.

Tabla II.5 Reactivos para el depósito de la película de Sb_2S_3 .

Reactivos	Concentración	Cantidad
cloruro de antimonio: SbCl_3	99%	0.65 g
acetona		2.5 ml
sulfito de sodio: Na_2SO_3	1 M	25 ml
agua		65 ml
Total		100 ml

II.2.4 Película delgada de Bi_2S_3

La fórmula desarrollada por el grupo de trabajo Nair et. al [54] se muestra en la tabla II.6. Se utilizó la temperatura de depósito de 40°C , obteniendo espesores en la película de 50 nm hasta 200 nm con una duración de depósito de 30 min a 2 h respectivamente.

Tabla. II.6 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi_2S_3 .

Reactivos	Concentración	Cantidad
nitrate de bismuto: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0.5 M	10 ml
trietanolamina: $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	50%	8 ml
tiourea: $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	1 M	8 ml
agua		74 ml
Total		100 ml

II.3 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.

Para la caracterización estructural de las películas delgadas se compararon los patrones de difracción de rayos-X (DRX) observados en éstos con los patrones estándares de los materiales correspondientes a través de los archivos *powder diffraction files* PDF disponibles en el software del equipo Rigaku DMax 2000. En el caso de CdS, la comparación se hace con el patrón DRX del mineral greenockita (PDF 41-1049) de fase hexagonal y del mineral hawleyita (PDF 10-0454) de fase cúbica para determinar la abundancia de las fases predominantes en las películas según las condiciones del depósito. La estructura cristalina de PbS es siempre cúbica, de estructura *rock salt*, y debe corresponder al patrón de galena (PDF 05-0592) y en el caso de PbSe se debe corresponder a clausthalita (PDF-06-0354) también de estructura *rock salt*. Se ha reportado que las películas delgadas de Bi_2S_3 se deben hornear a temperaturas 200°C para lograr la fase cristalina correspondiente al mineral bismuthinita (PDF 17-0320) de estructura ortorrómbica [55]. El horneado es importante para mejorar la conductividad eléctrica de las películas delgadas para aplicación en las estructuras fotovoltaicas. El caso de Sb_2S_3 es semejante – las películas

delgadas obtenidas por depósito químico deben ser horneadas a temperaturas mayores a 250°C para convertir a la fase cristalina del mineral estibinita (PDF 42-1393) de estructura ortorrómbica [56]. Aquí también el horneado aumenta la conductividad eléctrica bajo iluminación. Para la evaluación del tamaño de grano cristalino de las películas delgadas se utilizó el software del equipo de DRX. Para dicho fin se utiliza la fórmula de Debye-Scherrer [57],

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.1})$$

D = diámetro promedio de los cristales

λ = Longitud de onda de los rayos - X (0.15406 nm de Cu-K $_{\alpha 1}$)

β = Ancho total del pico en radianes medido a la mitad de la altura máxima del pico

θ = Angulo de Bragg.

El software del equipo para la evaluación del D hace la corrección para la contribución de la radiación Cu-K $_{\alpha 2}$ al ancho el pico de DRX a un valor específico de la distancia interplanar $d_{(hkl)}$ del conjunto de planos correspondientes a los índices de Miller (hkl).

II.3.1 Película delgada de PbS

Los patrones de DRX para la película de PbS depositada a 40°C durante 2 h se muestran en la figura II.2. Presentó la estructura cúbica similar al mineral galena (PDF 05 - 0592), con parámetros de red de 5.93 Å para la galena. Como se observa en la figura II.2, la película presenta picos bien definidos y con altas intensidades, mostrando así una adecuada formación de la fase cristalina.

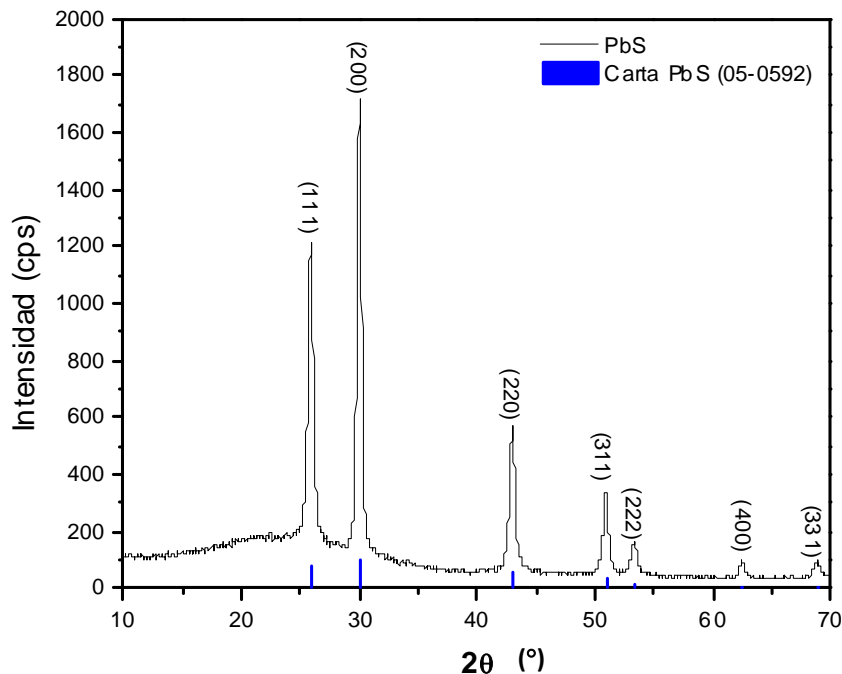


Figura II.2 Patrón de DRX para la película de PbS depositada a 40°C durante 2h de 200 nm.

Utilizando el software del equipo de DRX se calculó el tamaño de grano de la película de PbS con diferentes espesores. Para ésta medición se empleó la difracción del plano (200) ya que es de mayor intensidad y proporcionaría menor error. En la figura II.3 se muestra la intensidad del plano (200) con diferentes espesores de la película de PbS. Para el espesor de 84 nm de la película con una duración de depósito de 30 min se tiene un tamaño de grano de 14 nm; al aumentar la duración del depósito a 1 h (espesor de 115 nm) el tamaño de grano aumenta a 16 nm; con la duración de 90 min (espesor de 175 nm) el tamaño de grano es 18.5 nm y para la duración de depósito de 2 h (espesor de 220 nm) el tamaño de grano es 19.6 nm. Los valores del tamaño de grano reportados son de aproximadamente 20 nm [11, 16, 20]. Así las condiciones presentes de depósito de la película de PbS dan resultados comparables con otros trabajos publicados.

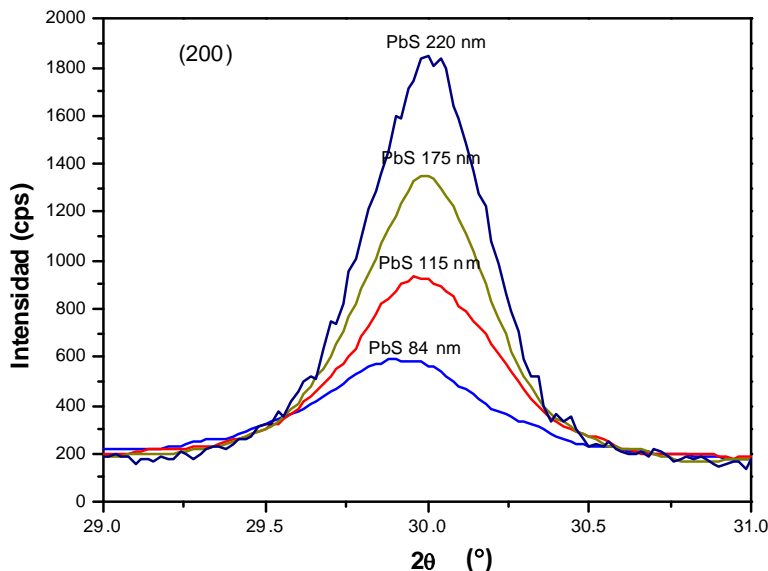


Figura II.3 Plano(200) de la película de PbS depositada a 40°C con diferentes espesores.

II.3.2 Película delgada de CdS

La película de CdS puede presentar dos estructuras cristalinas, por lo que se analizaron estas películas por DRX para identificar la estructura que resulta del depósito para cada formulación. En la figura II.4 se muestra el patrón de DRX para la película de CdS(TEA) que se compara con la carta de CdS cúbico (PDF 10 – 0454). En esta figura podemos observar que la película muestra poca cristalinidad al no presentar picos definidos. Los únicos picos que corresponden con el patrón son los picos de los planos (111), (220) y (311). Sin embargo estos picos también concuerdan con la carta del CdS hexagonal (PDF 41 – 1049) de la figura II.15 en los planos (002), (110) y (112). Esto nos impide identificar claramente la estructura, ya que el patrón de DRX también podría corresponder a una estructura hexagonal con un crecimiento preferencial para el plano (002). Por lo que concluimos que en la película de CdS(TEA) se presenta estructura cristalina con una predominación de la fase cúbica.

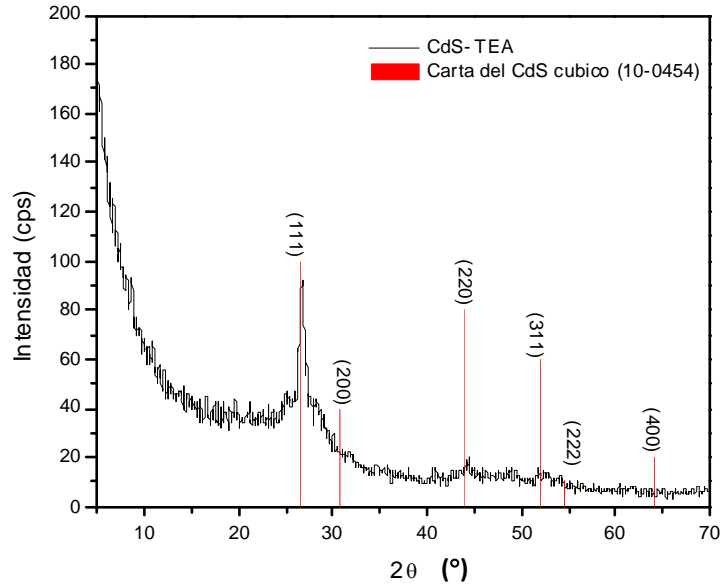


Figura II.4 Patrón de DRX para la película de CdS(TEA).

En la figura II.5 se muestra el patrón de DRX para la película de CdS(Citrato) que se compara con la carta de CdS con estructura cristalina hexagonal. Al igual que el caso anterior, esta película presenta poca cristalinidad. Se ubica la presencia de difracción para los planos (100), (002), (101) y (110) con una baja intensidad, que corresponde a la estructura hexagonal (PDF 41 – 1049) conocida como grenochita. Los parámetros de red para la estructura grenochita son $a = 4.14 \text{ \AA}$, $b = 4.14 \text{ \AA}$ y $c = 6.17 \text{ \AA}$.

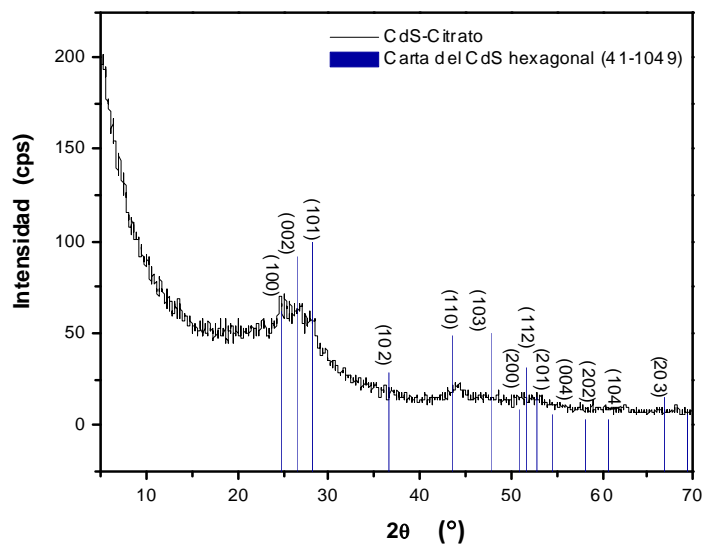


Figura II.5 Patrón de DRX para la película de CdS(Citrato).

II.3.3 Película delgada de PbSe

En la figura II.6 se muestra el patrón de DRX de la película de PbSe depositada a 40°C con duración de depósito de 3 h. Esta película presentó una alta cristalinidad con picos definidos y de alta intensidad. Los resultados de esta medición se compararon con el carta PDF 06-0354 reportada para el mineral clausita, encontrando que los picos de este patrón concuerdan con la película, por lo que se demuestra que la película obtenida por la formulación de la tabla II.4 es PbSe.

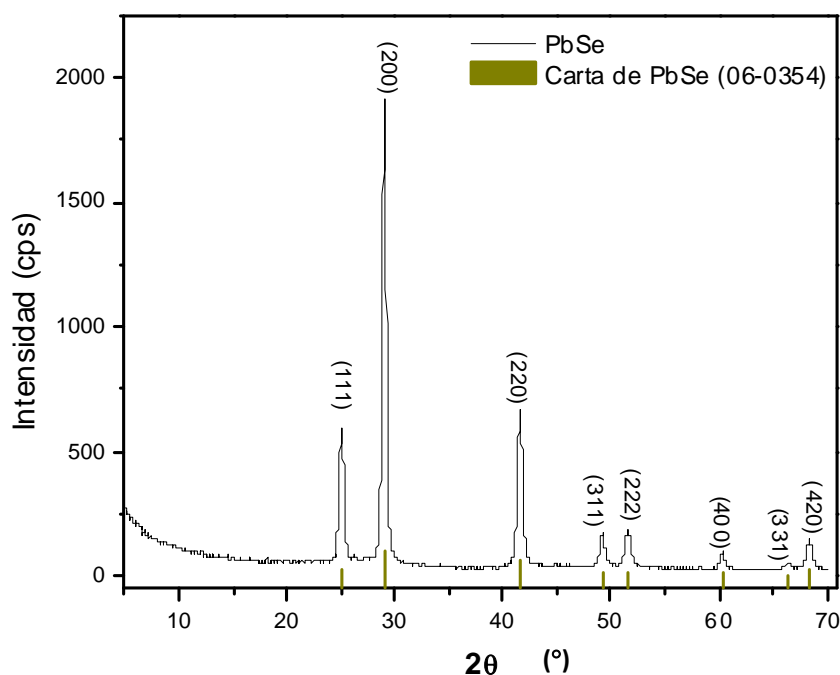


Figura II.6 Patrón de DRX para la película de PbSe.

II.4 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.

Al incidir luz sobre una película delgada semiconductor se transmite, refleja y absorbe parte de ésta de tal manera que las fracciones transmitida (T), reflejada (R) y absorbida (A) sumadas dan la intensidad original de la radiación incidente: $T + R + A =$

1. Los coeficientes de reflexión, absorción y transmisión dependen del material de la muestra, de la longitud de onda de la luz incidente (λ) y de su polarización. En un espectrofotómetro se miden los valores de T y R como función de λ y así se determina el valor del coeficiente de absorción óptica, $\alpha(h\nu)$, del material de la película delgada, donde $h\nu$ es la energía del fotón. Para el presente trabajo se considerarán las reflexiones múltiples en películas delgadas depositadas sobre sustratos de vidrio para la evaluación de α a cierta energía de fotón o longitud de onda λ como se presenta en detalle en el Apéndice A:

$$\alpha = \left(-\frac{1}{x} \right) \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (\text{II.2})$$

En la evaluación de la brecha de energía de un semiconductor se busca la relación entre α y la energía del fotón $h\nu$ a través de la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II.3})$$

Para la brecha de energía directa con transiciones permitidas, $n = 2$ y para transiciones prohibidas, $n = 2/3$. Para brecha indirecta con transiciones permitidas, $n = 1/2$ y para transiciones prohibidas, $n = 1/3$ [58]. En algunos casos con materiales de altos índices de reflexión, la reflectancia de la interface aire-película, $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ es grande, mayor a 0.1. En estos casos la medición de reflectancia a un ángulo de incidencia 5° y de transmitancia a incidencia normal en un espectrofotómetro introducen errores de medición. En dichos casos se experimentará con métodos aproximados de evaluación del coeficiente de absorción, $\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right)$, tomando en cuenta sólo la pérdida por reflexión en la primera interface y no la reflexión múltiple. Esto es con el fin de que la gráfica de $(\alpha h\nu)^n$ contra $(h\nu - E_g)$ presente una región lineal sobre un intervalo adecuada de $h\nu$, para la determinación del valor de E_g .

II.4.1 Película delgada de PbS

En la figura II.7 se muestran las propiedades ópticas de las películas delgadas de PbS depositadas a 40°C. En el inciso (a) se muestra la transmitancia y en el inciso (b) la reflectancia. A longitudes de onda de 2500 nm ($\cong 0.4$ eV) la suma de la transmitancia y la reflectancia es $\cong 100\%$. La discontinuidad en la longitud de onda de $\cong 850$ nm en las curvas de reflectancia es debido al cambio del detector del espectrofotómetro.

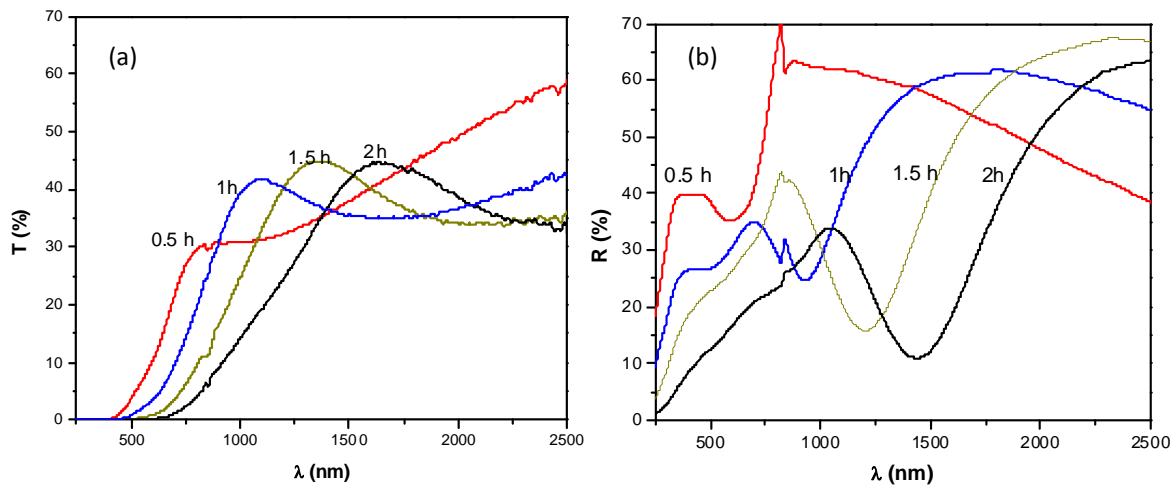


Figura II.7 (a) Transmitancia, T (%) y (b) reflectancia especular R (%) de las películas delgadas de PbS depositadas a 40°C durante 2 h.

La transmitancia especular de las películas depositadas a 30°C, 25°C y 10°C se muestra en la figura II.8 con espesores comparables. La presencia de picos de interferencia en todas las curvas muestra que la calidad de las películas es comparable. Posteriormente se presentará que la conductividad eléctrica de las películas es distinta.

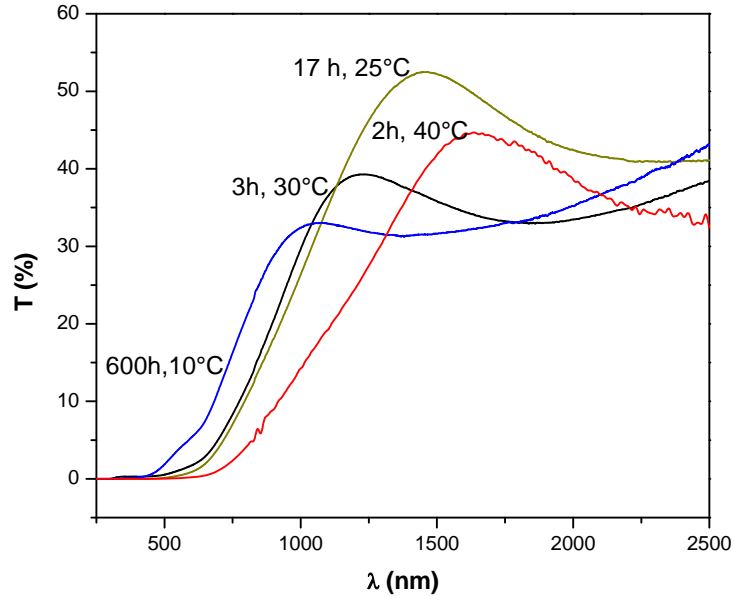


Figura II.8 Transmitancia especular T (%) de películas delgadas de PbS depositadas a diferentes temperaturas, con espesor $\cong 200$ nm.

Con los datos de transmitancia y reflectancia se calculó el coeficiente de absorción óptica (α) de acuerdo a lo expuesto en la ecuación II.2. Al graficar α contra la energía ($h\nu$) se obtiene una estimación de la brecha de energía del material, como se observa en la figura II.9. También se presenta en esta figura los valores de α para Bi_2S_3 , $\text{CdS}(\text{TEA})$ y $\text{CdS}(\text{Cit})$ para su comparación. Posteriormente para encontrar el valor de la brecha de energía (E_g), se graficó $(\alpha h\nu)^n$ en el eje - y contra $h\nu$ y se determinó el punto donde $(\alpha h\nu)^n$ corta el eje de $h\nu$ con una tendencia lineal, siendo este punto la brecha de energía. El parámetro de $\alpha h\nu$ debe estar elevado a una potencia n que dependerá del comportamiento y valor de α . Para el cálculo de la brecha de energía de la película de PbS depositada se basó en la obtención de una línea recta en un intervalo de $h\nu$ de > 0.7 eV y con un factor de correlación mayor a 0.99.

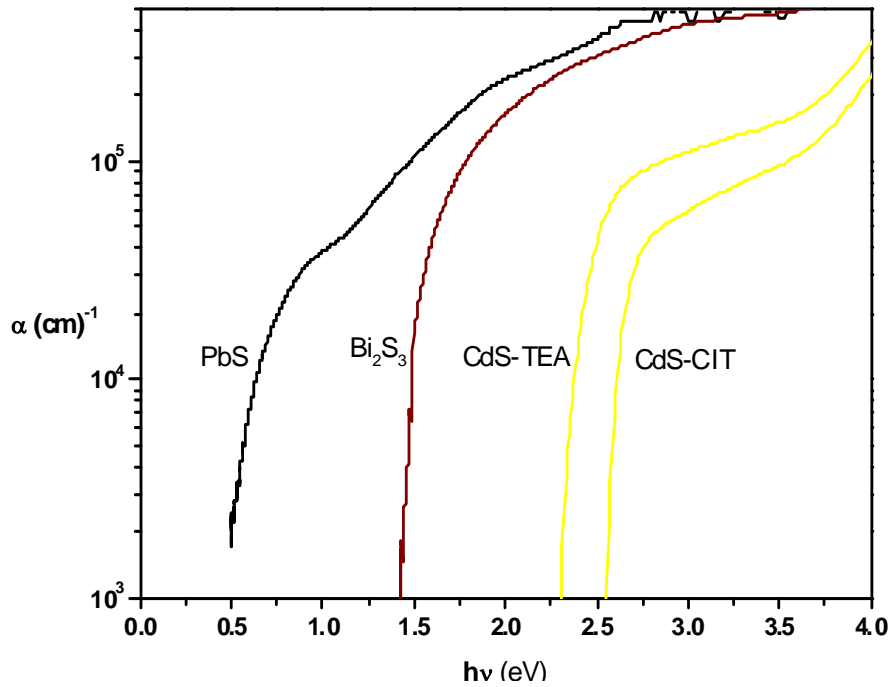


Figura II.9 Coeficiente de absorción óptica (α) para las películas delgadas de PbS, Bi_2S_3 , CdS(TEA) y CdS(Citrato).

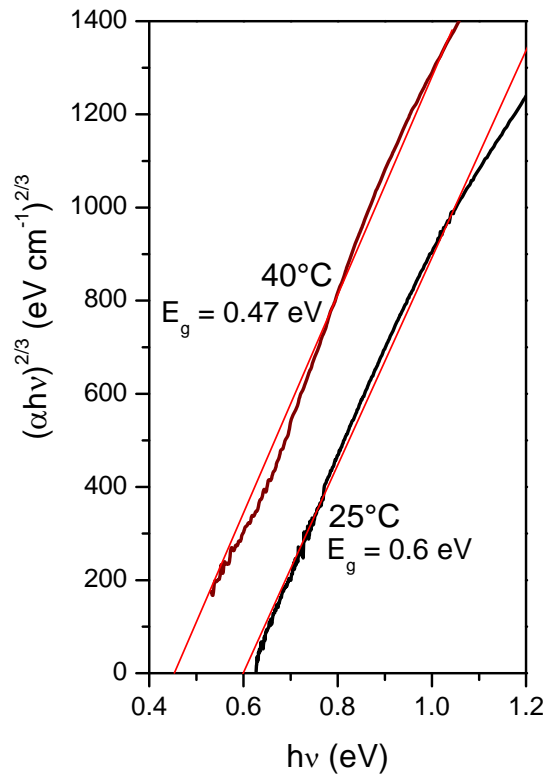


Figura II.10 Grafica para estimar la brecha de energía (E_g) de la película de PbS.

Al analizar la regresión lineal para los casos de $n = 1/3$ y $2/3$, se concluye que la brecha de energía para el PbS es directa prohibida, debido a que la correlación lineal es más exacta para la potencia de $2/3$ (figura II.10). El valor E_g para la película de PbS depositada a 40°C fue de 0.47 eV y para la película de PbS depositada a 25°C fue de 0.60 eV.

II.4.2 Película delgada de CdS

Las películas de CdS presentaron una alta transmitancia en el rango de 500 a 2500 nm (figura II.11) para ambas fórmulas y presentaron una baja reflectancia. A simple vista se diferencian por su tonalidad, ya que la película de CdS(TEA) presenta una tonalidad amarilla y la película de CdS(Citrato) presenta una tonalidad amarilla – verde.

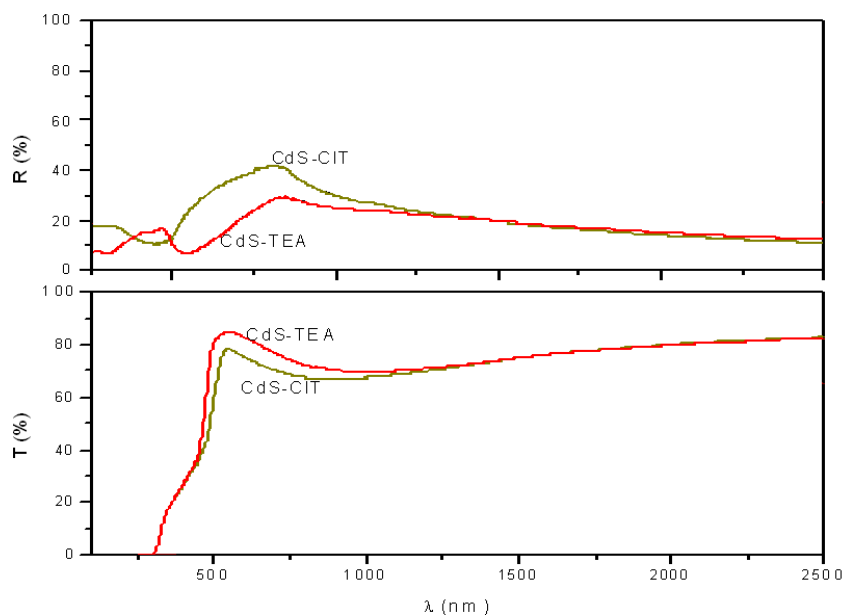


Figura II.11 Transmitancia T (%) y reflectancia especular R (%) de las películas de CdS(Citrato) y CdS(TEA).

El análisis del comportamiento de α para estas películas (figura II.9) nos permitió estimar que E_g es $\cong 2.4$ eV para la película de CdS(TEA) y 2.5 eV para la película de CdS(Citrato). Además al tener un valor cercano a 10^5 cm^{-1} para alfa en la

región visible se valoró como un material con brecha directa. Al realizar la regresión lineal elevando el término de $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ en la figura II.12 se obtuvo una alta correlación lineal, que se ajusta a una E_g de 2.45 eV para la película de CdS(TEA) y 2.59 eV para la película de CdS(Citrato).

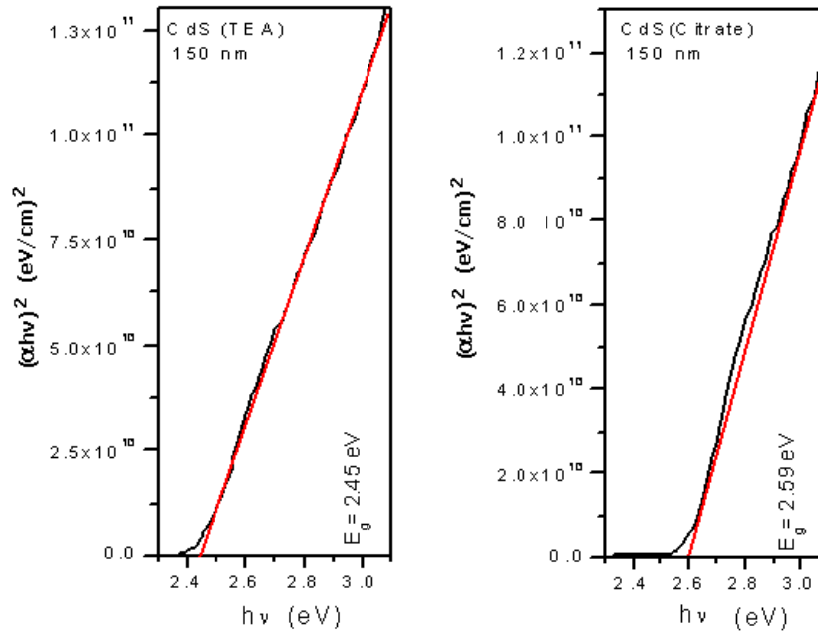


Figura II.12 Gráfica para estimar la brecha de energía (E_g) de las películas de CdS.

II.4.3 Película delgada de Bi_2S_3

Bajo los mismos parámetros antes mencionados se calculó la brecha de energía para la película de Bi_2S_3 a través de la gráfica de $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ y se obtuvo E_g de 1.4 eV como se muestra en la figura II.13.

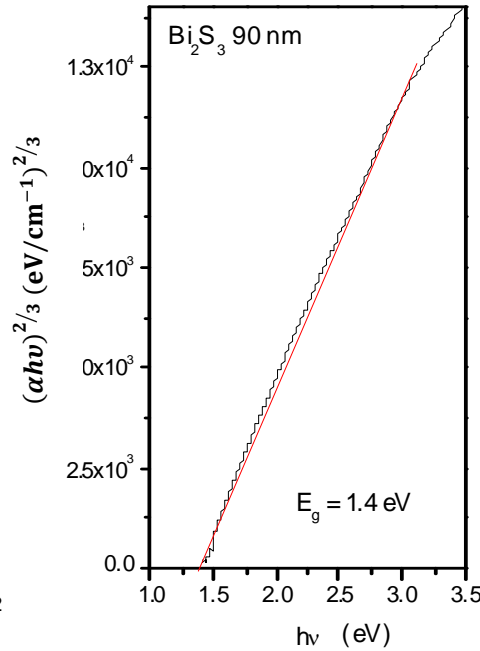


Figura II.13 Gráfica para estimar la brecha de energía (E_g) de las películas de Bi₂S₃.

II.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

La caracterización eléctrica consistió en la medición de la resistencia de cuadro (R_{\square}), la fotorrespuesta y la conductividad en oscuridad (σ_d) y bajo iluminación (σ_p) de las películas, mediante el uso de un par de electrodos de pintura de plata aplicados sobre la superficie de las películas (figura II.14, inciso a). Se ha encontrado que el contacto entre varios tipos de películas delgadas semiconductoras y los electrodos de plata es óhmico.

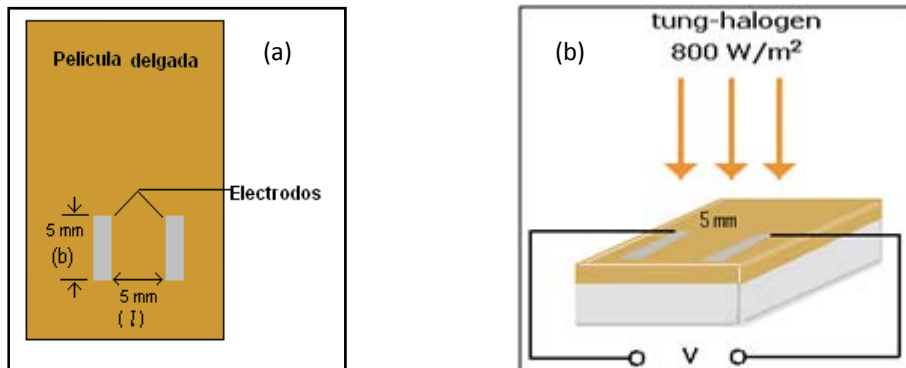


Figura.II.14 Esquema para la medición de (a) la resistencia de cuadro y (b) la fotorrespuesta.

La medición de la resistencia de cuadro se realizó con un multímetro digital marca PROAM modelo MUL-280 con escala máxima de 20 MΩ en el caso de películas delgadas de PbS. En general, la medición eléctrica se realiza en una cámara de medición utilizando una fuente de voltaje Keithley 230 y multímetro digital Keithley 619 e iluminación con una lámpara de tungsteno-halógeno (figura II.14, inciso b).

Dado que el tipo de conductividad de los materiales semiconductores es conocido: CdS, y Bi₂S₃ son de tipo-n y PbS, PbSe y Sb₂S₃ son de tipo-p, la medición de la conductividad permite evaluar el orden de magnitud de la concentración de portadores de carga:

$$\sigma = qn_n\mu_n \text{ ó } \sigma = qp_p\mu_p \quad (\text{II.4})$$

dependiendo del tipo de conductividad. Con los valores de movilidad de electrones (μ_n) en CdS cristalina de 0.03 m²/V s y Bi₂S₃ cristalina de 0.02 m²/V s ó de huecos (μ_p) en PbS cristalina de 0.07 m²/V s y PbSe cristalina de 0.03 m²/V s (42, 59) se obtienen los valores n_n ó p_p . Esto, a su vez posibilita la evaluación del nivel de Fermi E_{F_n} ó E_{F_p} de los materiales:

$$E_{F_n} = E_{F_i} + k_B T \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right) \quad (\text{II.5})$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - k_B T \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right) \quad (\text{II.6})$$

$E_{F_i} \cong E_g/2$ se obtiene a través de la caracterización óptica y $n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp \left(\frac{-E_g}{2k_B T} \right)$ con $\sqrt{N_C N_V} \cong 10^{24} \text{m}^{-3}$ [42].

II.5.1 Películas delgadas de PbS.

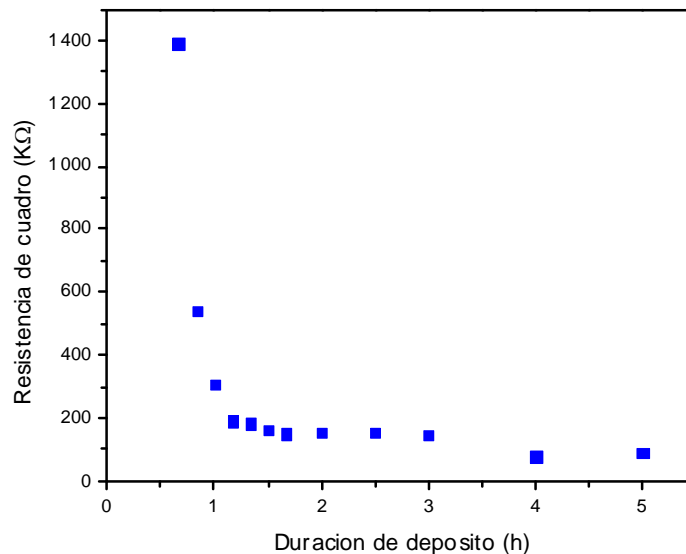


Figura II. 15 Resistencia de cuadro de la película de PbS depositada a 40°C variando la duración de depósito.

En la figura II.15 se observa un patrón de disminución de R_{\square} con el aumento de la duración de depósito. A partir de 2 h la R_{\square} se mantiene en un valor de ≈ 150 k Ω . Para los valores de 4 h y 5 h se tiene un valor de la R_{\square} de 100 k Ω , que no es una disminución considerable debido al aumento de tiempo que implica. Esta tendencia se debe a la saturación del espesor de la película a 250 – 300 nm.

Para la medición de la fotorrespuesta se guardaron las películas en oscuridad durante aproximadamente 8 días con la finalidad de que alcanzaran valores estables de la conductividad en equilibrio térmico (σ_d). Para su análisis se les aplicó 1 V entre los pares de electrodos de pintura de plata de 5 mm de largo a 5 mm de separación durante 60 s en la oscuridad, 60 s bajo la iluminación de una lámpara de halógeno – tungsteno de 800 W/m² y nuevamente 60 s más en oscuridad. En la grafica II.16 se muestran los resultados de la fotorrespuesta y la σ_d para la película de PbS de espesores de 84 nm a 230 nm depositada a 40°C durante 30 min a 2 h. El valor de $\sigma_d = 1/ R_{\square}$, con una corrección aplicada para la desviación de las dimensiones de los electrodos en algunos casos.

Analizando la figura encontramos que las películas de PbS no presentan una marcada fotorrespuesta medida a temperatura ambiente ($\cong 25^\circ\text{C}$ del laboratorio) debido a que su conductividad es alta a temperatura ambiente. Para aumentar la razón de la sensibilidad $s = \frac{\sigma_p - \sigma_d}{\sigma_d}$ en sensores para la radiación se enfrían las películas a bajas temperaturas. Comparando con los valores de conductividad reportados para esta película, de $\approx 1(\Omega\text{cm})^{-1}$ para tipo p, concluimos que la película obtenida depositando a 40°C es un material tipo p.

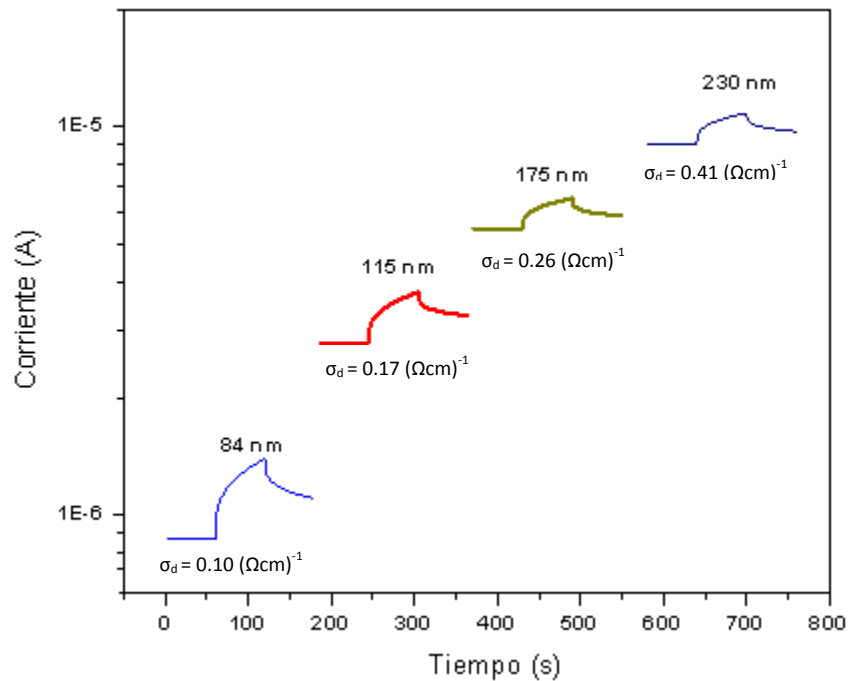


Figura II.16 Fotorrespuesta y conductividad en la oscuridad (σ_d) de las películas delgadas de diferentes espesores PbS depositadas a 40°C .

Con los valores de conductividad se calculó la concentración de portadores de carga, utilizando la ecuación (II.4) del presente capítulo. Posteriormente se calculó el nivel de Fermi para esta película utilizando la ecuación (II.6) y los valores de $\mu_p = 0.07 \text{ m}^2/\text{Vs}$ [59]. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla II.7. La concentración de huecos en el PbS es de $3.66 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ y el valor de $E_{Fp} = 0.16 \text{ eV}$. Estos valores son más confiables para el material, dado que la suposición de que la movilidad de $\mu_p = 0.07 \text{ m}^2/\text{Vs}$ del material en bulto es válido para materiales en la

película delgada sólo en el caso de películas relativamente gruesas. En películas muy delgadas la movilidad de portadores de carga es mucho menor por su fuerte esparcimiento sobre los enlaces no satisfechos en la superficie. Esta es la razón para el aumento paulatino de la concentración de portadores de carga p_p en la tabla II.7, que es causada también por la incertidumbre en la movilidad no estudiada en este trabajo.

Tabla II.7 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de PbS depositada a 40°C de diferentes espesores.

Muestra	Conductividad en oscuridad (σ_d) $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Concentración de portadores de carga (p_p) m^{-3}	Nivel de energía de Fermi para película tipo - p (E_{Fp}) eV; $E_v = 0$
PbS (84 nm)	0.10	8.93×10^{20}	0.20
PbS (115 nm)	0.17	1.52×10^{21}	0.19
PbS (175 nm)	0.26	2.32×10^{21}	0.18
PbS (230 nm)	0.41	3.661×10^{21}	0.16

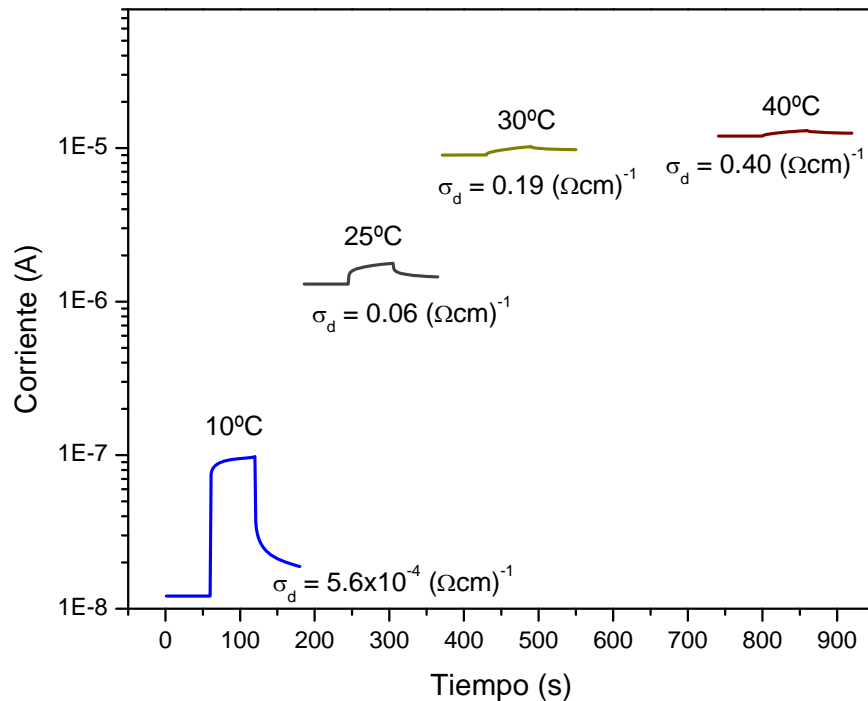


Figura II.17 Fotorrespuesta y conductividad en la oscuridad (σ_d) de las películas de PbS depositadas a diferentes temperaturas con un espesor de 200 nm.

En la figura II.17 se comparan la fotorrespuesta y σ_d de las películas delgadas de PbS depositadas a diferentes temperaturas con un espesor de ≈ 200 nm. Es claro que la temperatura de depósito influye de manera significativa en la conductividad de esta película. El valor de σ_d aumenta por tres órdenes de magnitud al aumentar la temperatura de depósito de 10°C a 40°C de 5.6×10^{-4} a $0.4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Debido al aumento se presenta una disminución de la fotorrespuesta.

La conductividad de la película de PbS puede ser controlada por la desviación estequiométrica de la ausencia o exceso de azufre. El cambio de la conductividad que se presentó en la figura II.17 posiblemente se deba a que en la película se tiene exceso de azufre en cantidades aproximadas a ppm, y éste aumenta con la temperatura debido a una disociación activada por la temperatura de la fuente de sulfuros (TU). Sabemos que en un material intrínseco el número de huecos libres por unidad de volumen es igual al número de electrones libres por unidad de volumen, el material al ser tipo *p*, la conductividad se debe mayoritariamente al número de huecos libres. Por lo que esta desviación estequiométrica se traduce como un aumento en el número de huecos libres por unidad de volumen (tabla II.8).

Tabla II.8 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de PbS depositada a diferentes temperaturas de depósito con espesor de ≈ 200 nm.

Muestra	Brecha de energía (E_g) eV	Concentración de portadores de carga (p_p) m^{-3}	Nivel de energía de Fermi para película <i>p</i> (E_{Fp}) eV
PbS (10°C)	-	5.0×10^{18}	-
PbS (25°C)	0.60	5.3×10^{20}	0.20
PbS (30°C)	-	1.7×10^{21}	-
PbS (40°C)	0.47	3.7×10^{21}	0.16

Con los datos de la tabla II.8 y el cálculo de la brecha de energía se obtienen los diagramas de bandas de energía para las películas de PbS depositadas a 25°C y 40°C que se muestran en la figura II.18.

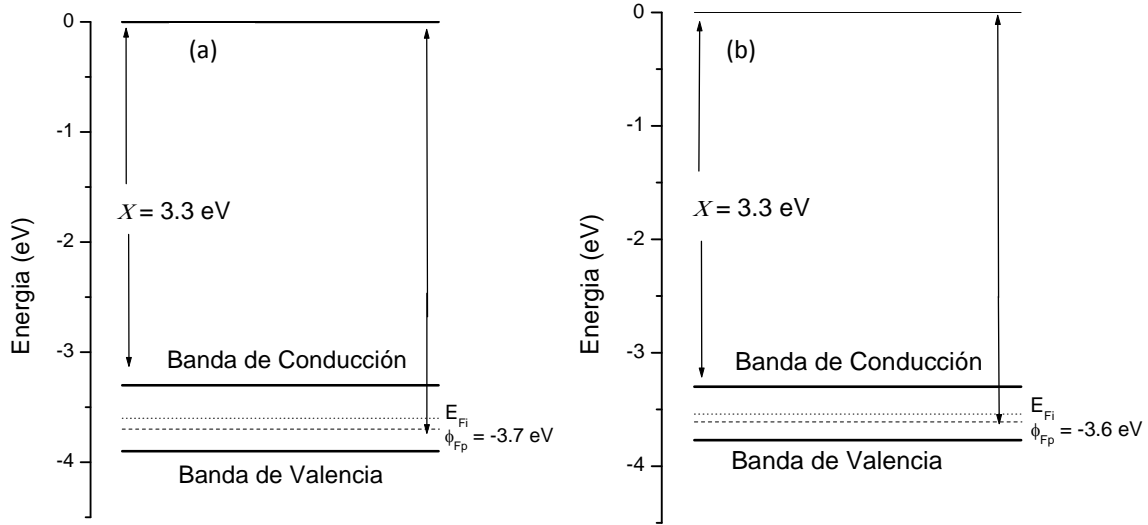


Figura II.18 Diagrama de los niveles de energía para las películas de PbS depositadas a (a) 25°C y (b) 40°C.

II.5.2 Película delgada de CdS

Las películas delgadas de CdS poseen alta fotosensibilidad. Para medir su fotorrespuesta se les aplicó 10 V a través de los pares de electrodos de plata sobre las películas durante 60 s en la oscuridad, 60 s bajo la iluminación de una lámpara de halógeno - tungsteno (850 W/m^2) y nuevamente 60 s más en oscuridad. Con los valores obtenidos se calculó la σ_d . Los valores de esta medición se muestran en la figura II.19.

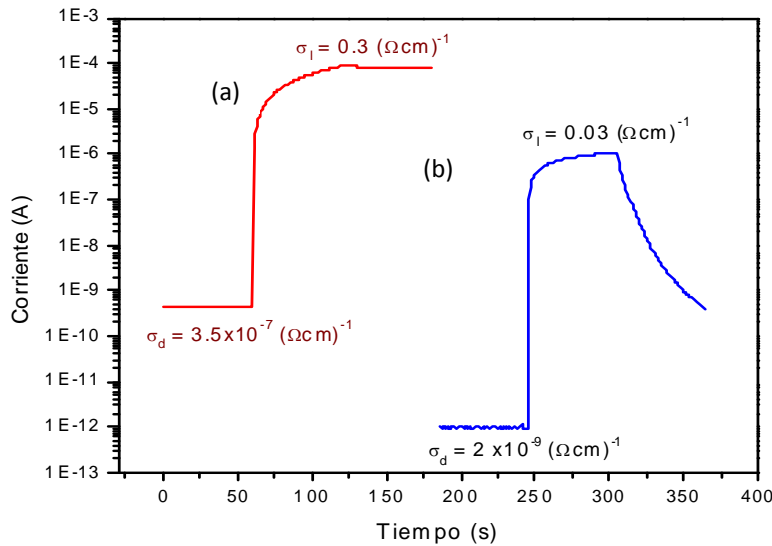


Figura II.19 Fotorrespuesta, conductividad en la oscuridad (σ_d) y conductividad bajo iluminación (σ_i) de las películas de (a) CdS(TEA) y (b) CdS(Citrato).

En el inciso (a) de la figura II.19 se muestra la fotorrespuesta de la película de CdS(TEA). Esta película mostró fotosensibilidad de cinco órdenes de magnitud. También observamos que la película presenta retención prolongada de la fotoconductividad: al dejar de ser iluminada no observamos una disminución abrupta de su fotocorriente. Se considera que el valor de σ_d de esta película es erróneo debido a esta retención prolongada como reportaron anteriormente [31]. El valor es $\sigma_d = 3.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para la película CdS(Citrato), inciso (b), se observa también una alta fotosensibilidad de 6 órdenes de magnitud. En esta película el descenso de la fotoconductividad es más rápido.

Con los datos de la conductividad bajo condiciones de oscuridad e iluminación se calculó la concentración de portadores y el nivel de la energía de Fermi (tabla II.9) suponiendo una movilidad de $\mu_n = 0.03 \text{ m}^2/\text{V s}$ [59]. Observamos en los valores de la tabla que hay incremento de n_n en ambas películas al ser iluminadas, siendo mayor para la película de CdS(TEA). Los valores de E_{Fn} , se aproximan más a la banda de conducción al iluminar las películas (figura II.20).

Tabla II.9 Valores de concentración de portadores de carga (n_n) y energía de Fermi (E_{Fn}) para la película de CdS(TEA) y CdS(Cit) en oscuridad y bajo iluminación con espesor de $\cong 100 \text{ nm}$.

Muestra	Brecha de energía (E_g) eV	Concentración de portadores de carga (n_n) m^{-3}	Nivel de energía de Fermi para película tipo - n (E_{Fn}) eV
CdS(TEA) oscuridad	2.45	7.29×10^{15}	1.96
CdS(TEA) iluminación	2.45	6.25×10^{21}	2.32
CdS(Cit) oscuridad	2.59	4.166×10^{13}	1.97
CdS(Cit) iluminación	2.59	6.25×10^{20}	2.40

Con base en estos resultados y E_g de 2.4 eV para CdS(TEA) y 2.59 eV CdS(Cit) se obtiene los diagramas de bandas de la figura II.20.

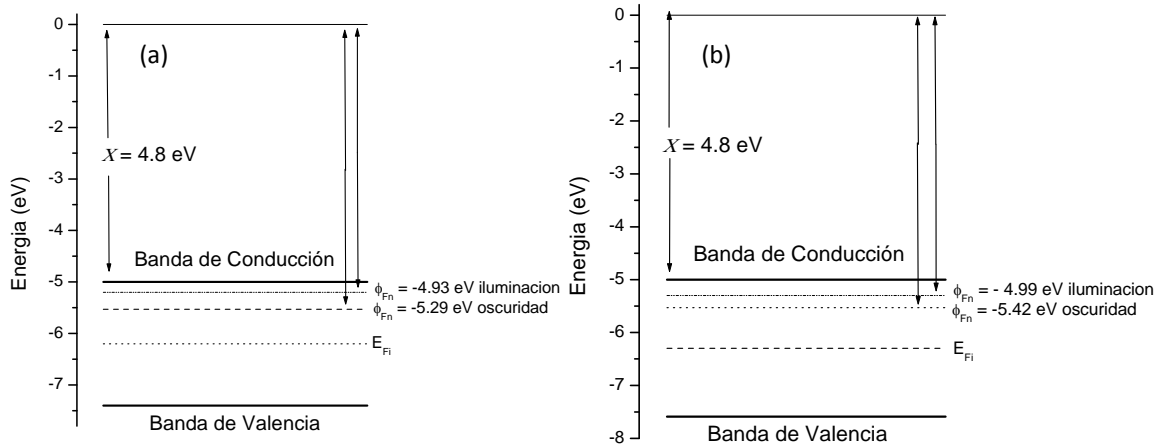


Figura II.20 Diagrama de los niveles de energía para la película de (a) CdS(TEA) y (b) CdS(Cit).

II.5.3 Película de Bi₂S₃

Se midió la fotorrespuesta y σ_d de las películas delgadas de Bi₂S₃ bajo las mismas condiciones utilizadas para la película de PbS. En la figura II.21 se muestran los resultados de esta medición.

Los incisos (a) y (b) muestran la fotorrespuesta de las películas de Bi₂S₃ con una duración de depósito de 1 h y 2 h respectivamente sobre sustratos de vidrio. Para la muestra del inciso (c) se realizó un depósito de CdS(Citrato) y sobre este se depositó Bi₂S₃ durante 2 h. Estas películas muestran una fotorrespuesta con un marcado escalón donde se aprecian bien definidos los periodos de oscuridad e iluminación. Sin embargo las películas poseen una alta resistividad y son amorfas, de acuerdo a lo reportado en 1990 [54]. Para mejorar la conductividad del material convirtiéndolo en material cristalino se realizó un tratamiento a 200°C durante 15 min en aire, reportado en [55]. Posteriormente se volvió a medir su fotorrespuesta bajo las mismas condiciones y se obtuvieron los resultados de los incisos (a), (b) y (c). Se obtuvo un aumento de la conductividad de hasta 5 órdenes de magnitud en todas las películas. Con los datos de la conductividad se calcularon los valores de la concentración de portadores de carga (n_n) y el nivel de la energía de Fermi (E_{F_n}) que se muestran en la tabla II. 10.

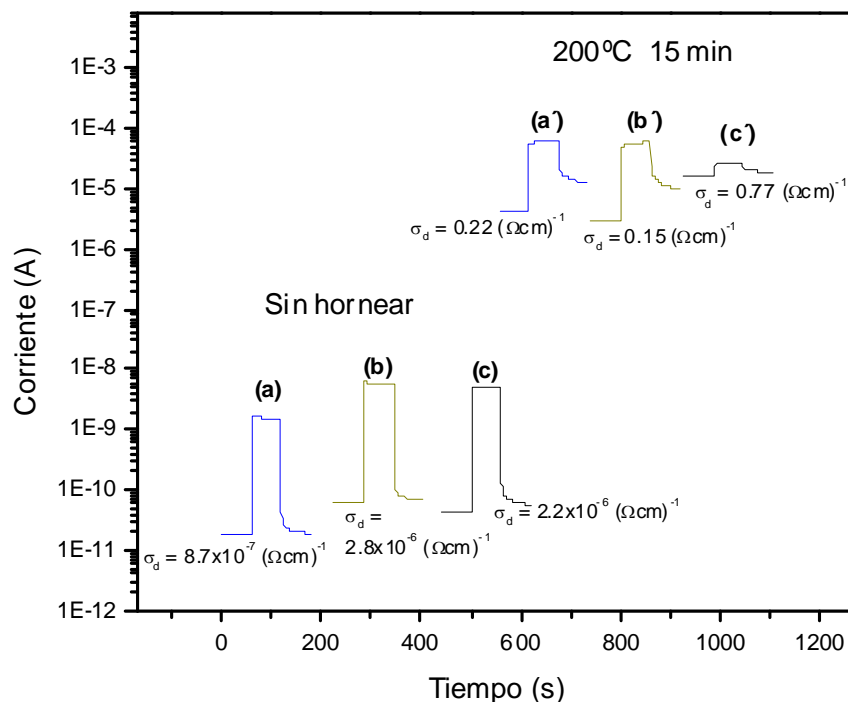


Figura II.21 Fotorrespuesta y conductividad en oscuridad (σ_d) de las película de Bi_2S_3 con (a) 1h y (b) 2h de depósito depositadas originalmente y horneadas a 200°C para (a') y (b'). En la muestra (c) se tiene $\text{CdS}(\text{Citrato}) - \text{Bi}_2\text{S}_3 - 2\text{h}$ depositadas originalmente y (c') horneada a 200°C .

Tabla II.10 Valores de concentración de portadores de carga y energía de Fermi para la película de Bi_2S_3 con y sin tratamiento térmico, $E_g = 1.45 \text{ eV}$.

Muestra	Conductividad en oscuridad (σ_d) $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Concentración de portadores de carga (n_n) m^{-3}	Nivel de energía de Fermi para película tipo - n (E_{Fn}) eV
a	8.7×10^{-7}	2.72×10^{16}	0.89
b	2.8×10^{-6}	8.75×10^{16}	0.93
c	2.2×10^{-6}	6.88×10^{16}	0.92
a'	0.22	6.88×10^{21}	1.22
b'	0.15	4.69×10^{21}	1.21
c'	0.77	2.41×10^{22}	1.25

II.6 CONCLUSIONES DEL CAPITULO

En este capítulo se presentaron las formulaciones químicas utilizadas para depositar cada una de las películas utilizadas en esta tesis, así como sus propiedades estructurales ópticas, y eléctricas.

La película de PbS presentó cambios en sus parámetros de crecimientos y sus propiedades, al variar la temperatura del baño químico de 10 a 40°C. El aumento en la temperatura de depósito facilita disminuir la duración de depósito, ya que para obtener una película de 200 nm la duración va de 600 h a 10°C, 17 h a 25°C, 3 h a 30°C y solo 2 h a 40°C. Por el análisis de DRX se determinó que es una película cristalina con tamaño de grano de ≈ 20 nm y estructura cúbica idéntica a la galena. Al calcular su coeficiente de absorción óptico, se encontró que esta película presentó una brecha de energía directa prohibida de 0.47 eV para la película depositada a 40°C durante 2 h y de 0.6 eV para la película depositada a 25°C durante 17h. La conductividad de la película delgada también se ve afectada por el aumento de temperatura, cambiando de $5.6 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ depositando a 10°C a $0.4 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ depositando a 40°C.

Para la película de CdS, el análisis de DRX no se permitió determinar la estructura cristalina para la película depositada con TEA ya que muestra difracción en los planos (111), (220) y (311) de la carta de CdS cúbica que también concuerdan con la carta del CdS hexagonal en los planos (002), (110) y (112). Para la película CdS depositada con citrato se identificó que predomina la fase hexagonal al presentar difracción para los planos (100), (002), (101) y (110). Al realizar el análisis del coeficiente de absorción se determinó que presenta brecha de energía directa de 2.45 eV para la película de CdS(TEA) y 2.59 eV para la película de CdS(Cit). El análisis de las películas de CdS depositadas utilizando dos diferentes complejantes, TEA y citrato muestran que las películas depositadas utilizando TEA son relativamente más conductivas, $\sigma_d = 3.5 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_i = 0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, que las depositadas utilizando citrato, $\sigma_d = 2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_i = 0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Ambas películas presentan una alta fotosensibilidad, $\cong 1 \times 10^6$.

Para la película de PbSe se logró desarrollar una fórmula partiendo de los reactivos para la película de PbS. El análisis de DRX reveló que la película obtenida es muy cristalina y el patrón de DRX para los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) corresponde a la carta del PbSe.

Debido a que las películas de Bi_2S_3 ya han sido ampliamente estudiadas con anterioridad por el departamento de materiales solares, se tomaron estos resultados reportados como base para el presente trabajo. En este caso se comprobó que el tratamiento térmico a 200°C mejora la conductividad eléctrica de 1×10^{-6} a $\cong 0.1$ $(\Omega\text{cm})^{-1}$.

Los resultados mencionados permitieron desarrollar los diagramas de los niveles de energía en el caso las películas de PbS, CdS y Bi_2S_3 que serán utilizados para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas que se presentarán en el capítulo III.

III.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan las diferentes celdas solares fotovoltaicas obtenidas de la heterounión de las películas delgadas de PbS depositadas a diferentes temperaturas y la película de CdS, utilizando la composición química de las tablas II.2 y II.3. Posteriormente se presentan celdas fotovoltaicas CdS – X – PbS, donde X = PbSe, Bi₂S₃ ó Sb₂S₃., depositadas con la formulación química de las tablas II.4, II.5 y II.6.

III.2 HETEROUNIÓES DE CdS/PbS

III.2.1 Evaluación de voltaje V_{bi}

Se realizó una evaluación teórica de la heterounión de CdS- PbS mediante el uso de las ecuaciones (III.1) (III.2) y (III.3). Se considera que el V_{bi} obtenido en la ecuación (III.3) es el límite superior del valor de V_{CA} de la ecuación (I.8).

En la tabla III.1(a) se presenta un resumen de los valores de los parámetros de materiales CdS y PbS depositadas a distintas condiciones de depósito, de las figuras II. 17 (PbS) y II.19 (CdS). En la tabla III.1(b) se presenta los valores de V_{bi} que se espera en las heterouniones mencionadas, que depende fuertemente sobre los valores de afinidad electrónica de los materiales elegidos: CdS (4.8 eV) y PbS (3.3 ó 4.6 eV).

$$\Phi_n = X_n + (E_g - E_{F_n}) \quad (III.1)$$

$$\Phi_p = X_p + (E_g - E_{F_p}) \quad (III.2)$$

$$qV_{bi} = |\Phi_n - \Phi_p| \quad (III.3)$$

Para los cálculos de V_{bi} se tomaron $X_p = 3.3$ eV y 4.6 eV como valores representativos del intervalo para X_p .

Tabla III.1.a Parámetros de las películas delgadas de CdS y PbS.

Material	E_g (eV)	E_{F_n}/E_{F_p} (eV)	$\Phi = X_{(n \text{ ó } p)} + (E_g - E_F)$ eV
CdS(Cit)	2.59	2.40	4.99
CdS(TEA)	2.45	2.3	4.95
PbS(25°C)	0.60	0.16	3.7
PbS(40°C)	0.47	0.22	3.55

Tabla III.1b Voltaje de V_{bi} de la unión CdS/PbS evaluados según el modelos de heterounión de semiconductores [42.].

Heterounión	$qV_{bi} = (\Phi_n - \Phi_p)$ (mV) $X_p = -3.3$ eV*	$qV_{bi} = (\Phi_n - \Phi_p)$ (mV) $X_p = -4.7$ eV*
CdS(Cit)/PbS(25°C)	1290	50
CdS(Cit)/PbS(40°C)	1440	140
CdS(TEA)/PbS(25°C)	1250	90
CdS(TEA)/PbS(40°C)	1400	100

*El valor de x_p para PbS esta reportado en un intervalo de valores de 3.5 eV[60], 3.3 eV a 4.7 eV [5]

Dentro de los valores teóricos notamos que la barrera de potencial (V_{bi}) es de mayor a 1000 mV y en general se esperan valores de V_{bi} mayores cuando se utiliza las películas delgadas de CdS (Cit) como capa-n.

III.2.2 Depósito secuencial de las películas CdS/PbS ó CdS/X/PbS

Muy distinto a la preparación de las heterouniones por evaporación térmica secuencial de distintos semiconductores, el depósito químico secuencial puede causar la disolución parcial o total o desprendimiento de la capa anterior en el baño subsecuente, dependiendo de la composición química de los baños, las temperaturas de depósito, etc. Los patrones de DRX de las capas CdS/PbS en ángulo rasante de 0.5° , presentados en la Fig. III.1, el inciso (a) corresponde a la película de CdS(TEA) y el inciso (b) corresponde a la película de CdS(TEA)/PbS(40°C). Al comparar ambas gráficas se distingue el plano (111) de la película de CdS(TEA) en $2\theta = 26.5$ que se encuentra muy cerca al plano (111) de la película de PbS, por lo que la película de CdS(TEA) se encuentra de manera estratificada en el depósito bicapa CdS/PbS. En el inciso (c) se muestra el patrón de DRX para la película de CdS(Cit) y en el inciso (d) se muestra para CdS(Cit)/PbS(40°C); en este caso no se distingue ningún plano de la película de CdS(Cit) debido a la poca cristalinidad que presenta esta película. Sin embargo se puede comprobar la presencia de la película de CdS(Cit) al presentarse un efecto fotovoltaico en la heterounión de CdS(Cit)/PbS.

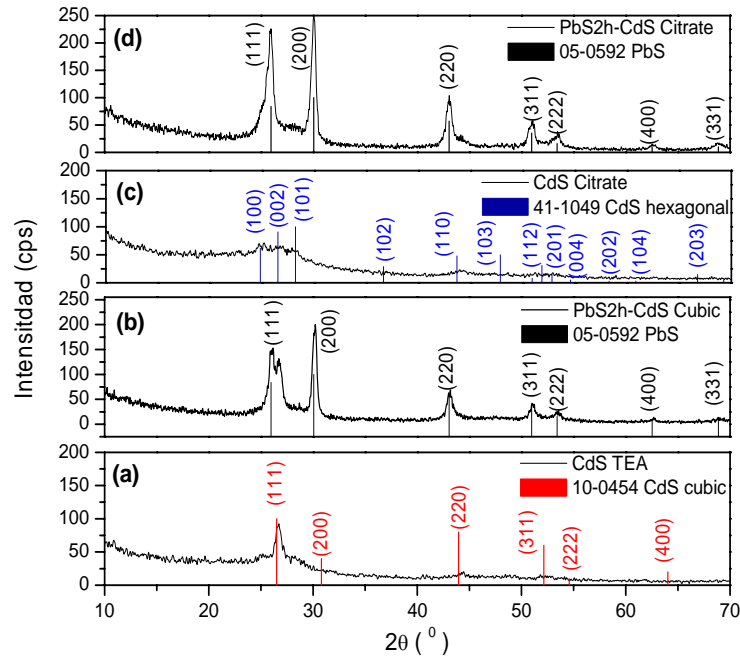


Figura III.1 Análisis de DRX para la heterounión de CdS/PbS.

En el caso de la heterounión de CdS/Bi₂S₃/PbS, en el patrón de DRX de la figura III.2 inciso (d) se observa la presencia de los picos (020), (120), (220), (130) y (211) de la película delgada de Bi₂S₃ con una baja intensidad. Esto afirma que la película de Bi₂S₃ se encuentra de manera estratificada dentro la heterounión de CdS/Bi₂S₃/PbS.

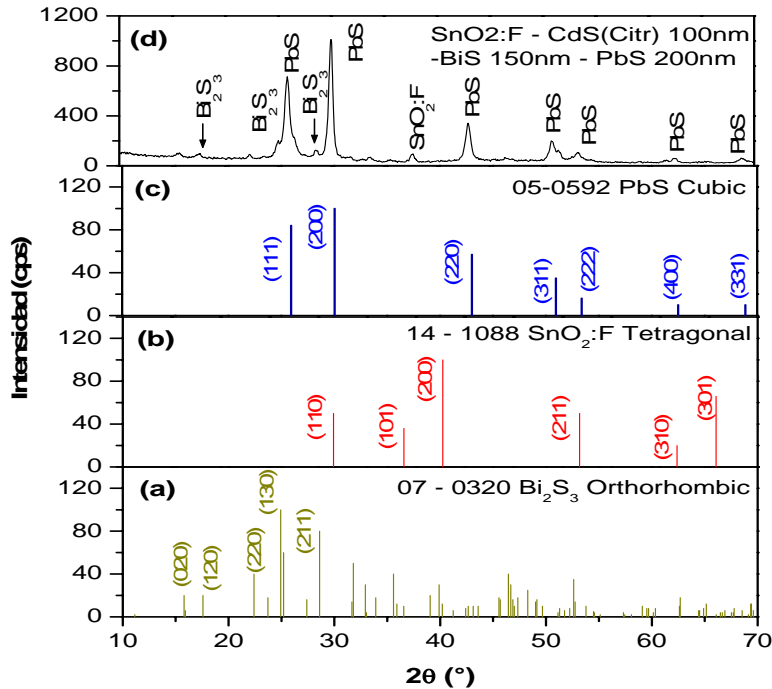


Figura III.2 Análisis de DRX para la heterounión de CdS/Bi₂S₃/PbS.

III.2.3. Formación y caracterización de las heterouniones

Habiendo analizado las propiedades de las películas delgadas de CdS y PbS (tabla II.8 y tabla II.9) se procedió a elaborar las heterouniones. La película de CdS fue utilizada como semiconductor tipo - *n* (ventana) y la película delgada de PbS como semiconductor tipo - *p* (absorbedor). Para los depósitos se utilizaron sustratos de vidrio claro cal - sosa de 25 mm x 75 mm y 1 mm de espesor y vidrios con recubrimiento (TCO) de SnO₂:F TEC 15 de Pilkington (T8) de R_□ de aproximadamente las mismas medidas.

El análisis de las celdas elaboradas consistió en la medición de V_{CA} y la J_{CC} utilizando un multímetro digital marca PROAM modelo MUL-280 y posteriormente se media la curva $I - V$ en oscuridad y bajo iluminación. Estas curvas no solo nos permiten evaluar V_{CA} y la J_{CC} , sino también evaluar los parámetros de resistencia en serie (R_S), resistencia en paralelo (R_P) factor de forma (FF) y eficiencia (η) discutidos en la sección (I.5). Para poder medir estos parámetros se utilizaron electrodos de

pintura de plata y como fuente de iluminación una lámpara de tungsteno – halógeno con una intensidad de $\approx 3 \text{ kW/m}^2$ sobre las celdas. Para estimar los datos de R_s , R_p y FF se aplicó la función de Lambert – W desarrollada [60] a la ecuación (I.7), la cual fue adaptada por M. I. David Avellaneda para el cálculo de estos parámetros en el programa *Mathematica*.

III.3 Celdas solares de CdS – PbS

III.3.1 Celdas de CdS – PbS sobre substratos de vidrio

Las primeras celdas elaboradas fueron depositadas sobre substratos de vidrio, como se muestra en la figura III.3. Para el depósito de CdS se utilizó el baño constituido con la composición química de la tabla II.3 donde se utiliza TEA como acomplexante, ya que la película depositada presenta una mayor conductividad. Posteriormente sobre la película de CdS se depositó una película delgada de PbS utilizando dos diferentes temperaturas para el baño, de 25°C y 40°C , variando la duración de depósito. Por último se colocaron los electrodos de plata de $\approx 1 \text{ mm}^2$ de área sobre la película de CdS y la película de PbS.



Figura III.3 Esquema de la estructura fotovoltaica CdS – PbS sobre vidrio.

De la variación de la duración de depósito de la película de PbS se obtuvieron varias celdas. Las mejores características $I - V$ observadas en dichas celdas se muestran en la figura III.4. En esta figura se compara la curva $I - V$ de dos diferentes celdas de estructura de vidrio – CdS – PbS, donde la distinción radica en la temperatura de depósito de la película de PbS. Se observa en la figura que al depositar la película delgada de PbS a 25°C durante 16 h los valores de V_{CA} de 200 mV y J_{CC} de 0.004 mA/cm^2 , son bajos comparados con V_{CA} de 370 mV y J_{CC} de 0.15 mA/cm^2 obtenidos al depositar la película de PbS a 40°C durante 2 h. Esto se debe a que la

película de PbS es más conductiva a 40°C y por consiguiente posee un valor alto de p_p de $3.7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [tabla II.8] comparado con p_p de $5.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ para la película depositada a 20°C

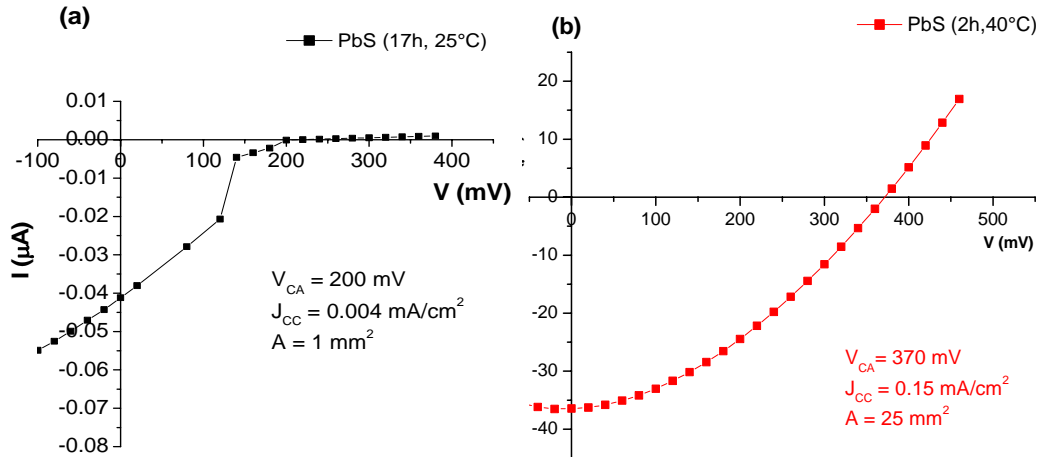


Figura III.4 Curva I - V de las estructura fotovoltaica de (a) vidrio/CdS(TEA)/PbS(25°C) y(a) vidrio/CdS(TEA)/PbS(40°C).

Al realizar el depósito de la película de PbS a temperatura ambiente variando la duración de depósito se observó que los valores de V_{CA} y J_{CC} , aumentan hasta tener un valor máximo con una duración de ≈ 16 h, posteriormente no hay un cambio significativo de estos valores con el aumento de la duración del depósito. Al depositar a 40°C también se observó un aumento de V_{CA} y J_{CC} con el aumento de la duración de depósito, encontrando valores máximos para V_{CA} y J_{CC} a 2 h de depósito, y al aumentar a 3 h estos valores disminuyen a 200 mV y 0.04 mA/cm^2 respectivamente. Esta disminución se atribuye a la presencia de porosidad en la película y a la posible presencia de óxido/hidróxido de plomo en la superficie de la película de PbS que se forman al aumentar la duración del depósito. En ambas celdas se observaron problemas de la estabilidad del contacto pintura de plata - PbS, ya que se observó reducción en V_{CA} y J_{CC} al transcurrir el tiempo de almacenamiento, pero al volver a colocar un contacto nuevo se volvían a obtener los valores anteriores de V_{CA} y J_{CC} .

En la figura III.5, se muestra la curva I - V de las celdas obtenidas depositando la película de PbS a 30°C. En el caso de la curva 1, se utilizó la película de PbS de aproximadamente 180 nm de espesor (30°C durante 3 h), para la curva 2 se utilizó una película de PbS con un espesor de aproximadamente 360 nm (30°C) y para la

curva 3 se utilizó una película de PbS obtenida a 30°C durante 3 h, seguida por otra película de PbS a 40°C durante 2 h.

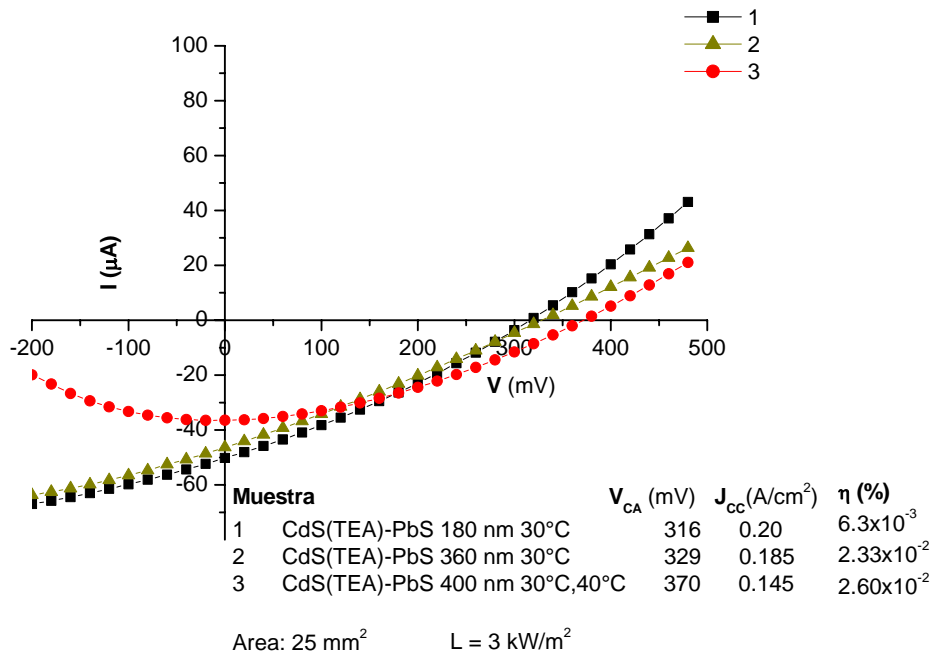


Figura III.5 Curvas $I - V$ de las estructuras fotovoltaicas vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C).

Los valores de 316 – 370 mV para V_{CA} y 0.14 – 0.20 mA/cm² para J_{CC} obtenidos en las celdas de la figura III.5 son comparables a los obtenidos en la celda de la figura III.4 (b) de 370 mV y 0.15 mA/cm² al depositar durante 2 h a 40°C la película de PbS. Con las celdas 2 y 3 de la figura III.5 se elaboraron módulos fotovoltaicos interconectando en serie seis celdas de área $\cong 30$ mm². Posteriormente se midió la curva $I - V$ de los módulos bajo radiación directa del sol con una intensidad de $\cong 1000$ W/m². Los resultados se muestran en la figura III.7.

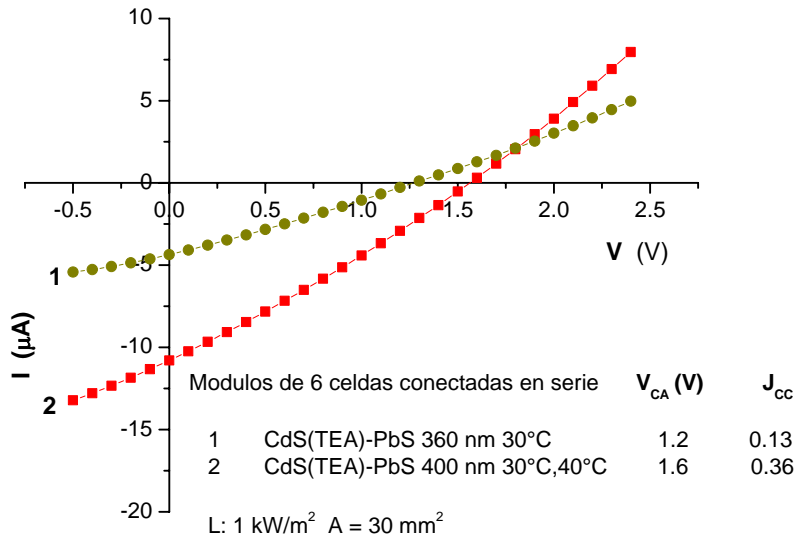


Figura III.6 Módulos de seis celdas solares de vidrio/CdS(TEA)/PbS.

Las curva IV de la figura III.6 demuestran el efecto fotovoltaico de la heterounión de CdS – PbS bajo radiación solar.

En general para las celdas de vidrio – CdS – PbS se observó un valor máximo de J_{CC} de 0.20 mA/cm² y un valor máximo para V_{CA} de 370 mV. El bajo valor de J_{CC} se atribuye a la alta resistencia en serie de la película de CdS sobre el vidrio, por lo que se requiere de un vidrio – TCO para el depósito de CdS para mejorar la J_{CC} .

III.3.2 Celdas de CdS – PbS sobre substratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente (TCO)

Las celdas depositadas sobre vidrio presentaron una alta resistencia en serie debido a la película de CdS, causando un valor bajo de J_{CC} . Con el vidrio – TCO de SnO₂:F, de resistencia de cuadro de $\approx 15 \Omega$ se plantea resolver esta limitación (figura III.7).

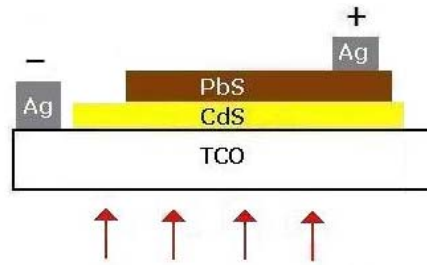


Figura III.7 Esquema de la celda TCO – CdS – PbS.

Se elaboraron las celdas TCO/CdS(TEA)/PbS(2h,40°C) y TCO/CdS(TEA)/PbS(16 h,25°C) depositando las películas delgadas de CdS sobre el sustrato TEC – 15 y posteriormente la película de PbS (figura III.7). Se observó un incremento en J_{CC} para la estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(16 h,25°C) de 0.004 mA/cm² (figura III.4,(a)) a 1.1 mA/cm² (figura III.8), y para la estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(2h,40°C) de 0.15 mA/cm² (figura III.4,(b)) a 3.1 mA/cm² (figura III.8). El valor de V_{CA} es comparable: 300 mV – 370 mV.

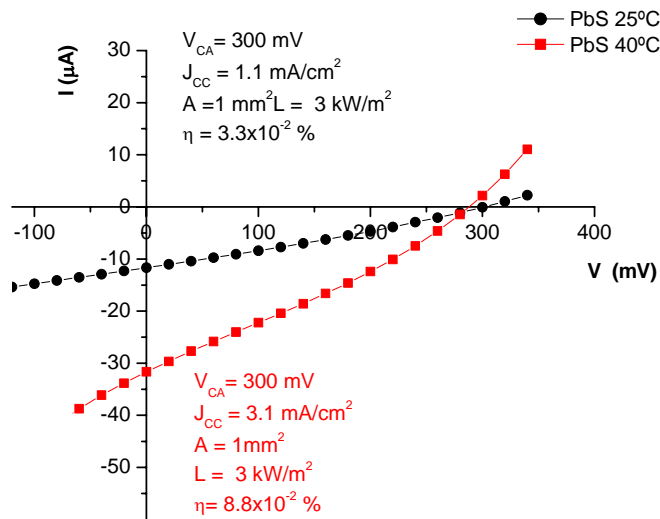


Figura III.8 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 40°C durante 2 h y 25°C durante 16 h.

El cambio de sustrato permitió elaborar celdas del tipo TCO/CdS/PbS utilizando a la película de CdS(Citrato) como el material tipo *n*, ya que el contacto se coloca sobre el TCO. Se decidió depositar la película de PbS a 40°C durante 2 h ya que se presenta un valor de J_{CC} mayor comparado con la película de PbS depositada a 25°C

en el caso de CdS(TEA)/PbS. El resultado de la medición de esta estructura se muestra en la figura III.9.

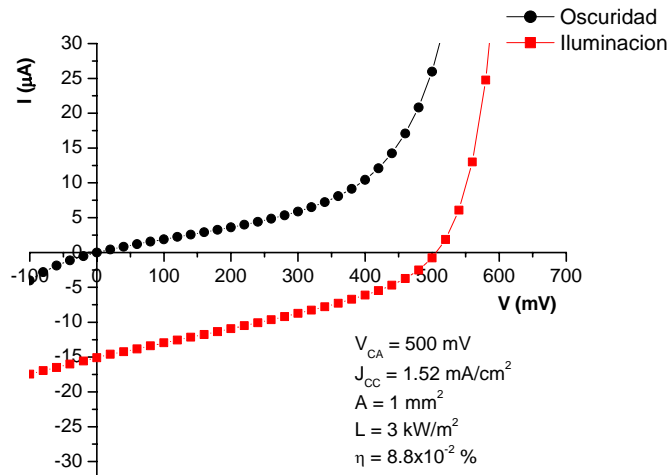


Figura III.9 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 40°C durante 2 h.

En esta estructura se observa un V_{CA} de 500 mV y una J_{CC} de 1.52 mA/cm². A pesar de la disminución de J_{CC} comparada con 3.1 mA/cm² observado en TCO/CdS(TEA)/PbS debido a que la película de CdS(Citrato) presenta una mayor resistencia, el V_{CA} de esta estructura es el más alto obtenido. Sin embargo estos valores decrecen con el tiempo de manera más marcada para V_{CA} y en menor grado para J_{CC} . En 24 h de almacenamiento el valor de V_{CA} decrece a ≈ 400 mV y J_{CC} a ≈ 1.2 mA/cm², posteriormente continúan disminuyendo ambos valores. Al transcurrir 3 a 4 días V_{CA} desciende a ≈ 300 mV y J_{CC} a ≈ 0.8 mA/cm² y en 15 días el valor de V_{CA} se estabiliza alrededor de ≈ 200 mV y J_{CC} a ≈ 0.6 mA/cm².

Se elaboró una estructura de TCO/CdS(citrato)/PbS depositando la película de PbS a 60°C durante 1 h con ≈ 200 nm de espesor. En esta caso el V_{CA} disminuyó de ≈ 600 mV a ≈ 200 mV en aproximadamente 1 h. Así, se considera que el descenso de V_{CA} y J_{CC} está relacionado con la temperatura de depósito de la película de PbS.

Para afirmar el análisis se elaboraron celdas de TCO/CdS(Cit)/PbS, depositando la película de PbS a 30°C durante 3 h para obtener un espesor semejante de ≈ 200 nm.

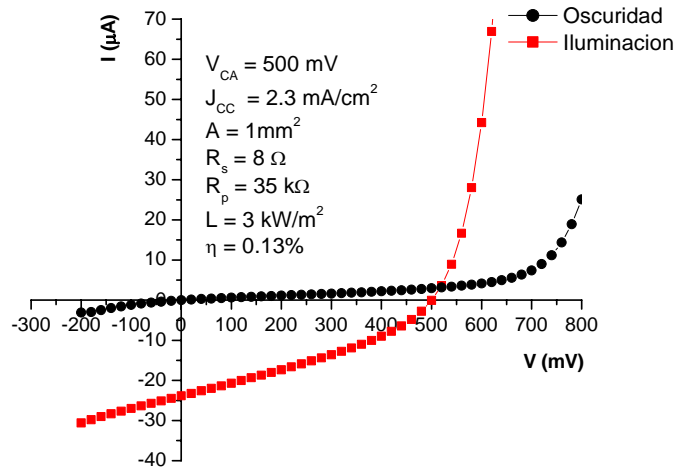


Figura III.10 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 30°C durante 3 h.

En la figura III.10 se observa que para la estructura TCO – CdS(Citrato) – PbS(3h, 30°C) el valor de V_{CA} se mantiene en 500 mV de la figura III.9 y J_{CC} aumenta de 1.5 mA/cm² a 2.3 mA/cm². En esta estructura también se presentaron problemas de la disminución de los valores de V_{CA} y J_{CC} durante el almacenamiento, sin embargo es un efecto más lento del que se observa en el caso del depósito a 40°C. En un periodo de tiempo de un mes el voltaje desciende a 400 mV y en dos meses aproximadamente alcanza un valor estable de ≈ 200 mV.

En la figura III.11 se muestra la curva $I - V$ de la estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(3h, 30°C). El valor de V_{CA} se mantiene en un valor de ≈ 300 mV y J_{CC} desciende de 3.7 mA/cm² a 2.7 6 mA/cm². Los valores son estables hasta 6 meses de almacenamiento.

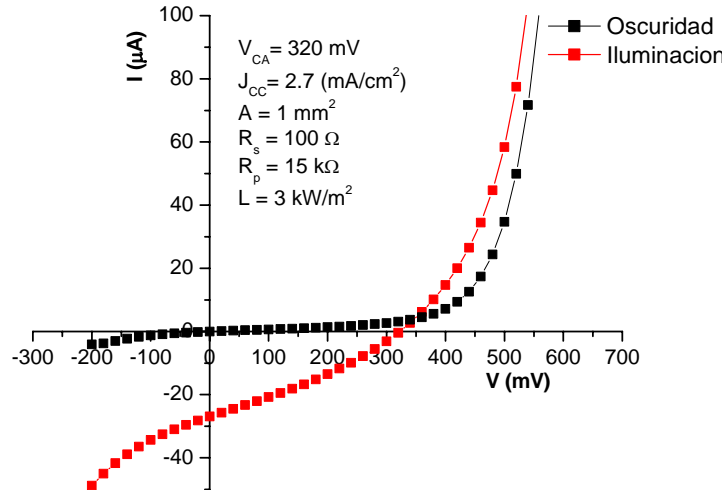


Figura III.11 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 30°C durante 3 h.

Estos resultados nos indican que utilizar CdS(TEA) ó CdS(Citrato) dentro de las celdas afecta de manera significativa los valores de V_{CA} y J_{CC} y la estabilidad de las misma, ya que las celdas con la película de CdS(TEA) no presentaron problemas de estabilidad. Además se encontró que la temperatura de depósito de la película de PbS influye en la inestabilidad de la celda, observando que a mayor temperatura la velocidad del descenso de los valores de V_{CA} y J_{CC} es mayor.

III.3.3 Celdas de CdS - PbS depositando PbS a 25°C

Al presentarse inestabilidad dentro de las celdas al depositar la película de PbS a temperaturas de 30°C y 40°C se optó por realizar depósitos a 25°C. Por consiguiente se desarrollaron varias celdas analizando los valores de V_{CA} y J_{CC} con variaciones de la duración de depósito del PbS. De estas celdas destacan las que se presentan en este apartado.

En la figura III.12 se muestra la estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(54h, 25°C) donde obtenemos un aumento de J_{CC} que se considera es debido al aumento del ancho de la zona de deserción, x_p , en PbS (ecuación I.4) debido a la baja concentración de p_p (tabla II.8) de $5.3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

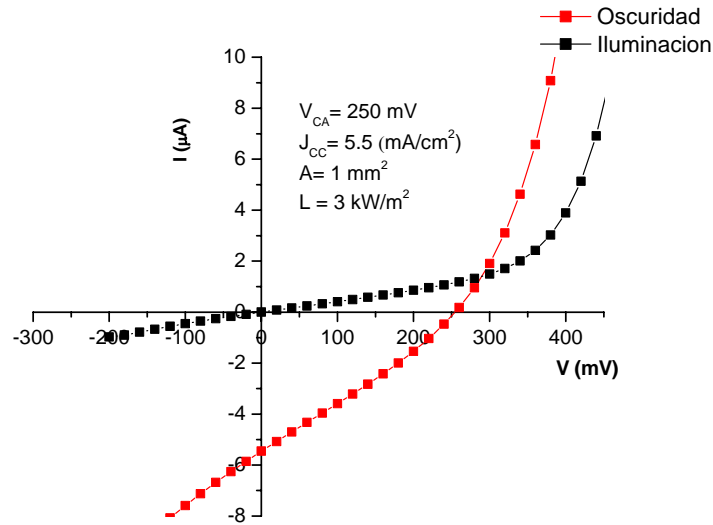


Figura III.12 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 54 h.

Para la estructura TCO/CdS(Citrato)/PbS(54h, 25°C), figura III.13, los valores de V_{CA} y J_{CC} son cercanos a los obtenidos depositando la película de PbS a 40°C de la figura III.8.

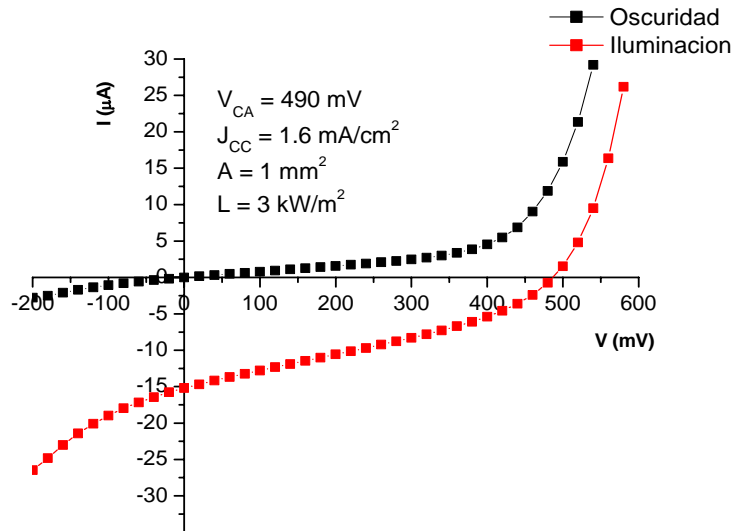


Figura III.13 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 54 h.

El aumento de la duración de depósito de la película de PbS conlleva un aumento de espesor y este aumento permite una mayor absorción de la radiación solar en la unión por lo que se obtiene una celda mejor comparando con los depósitos

de 17 h. Este análisis de observaciones nos llevó a aumentar la duración de depósito hasta 70 h.

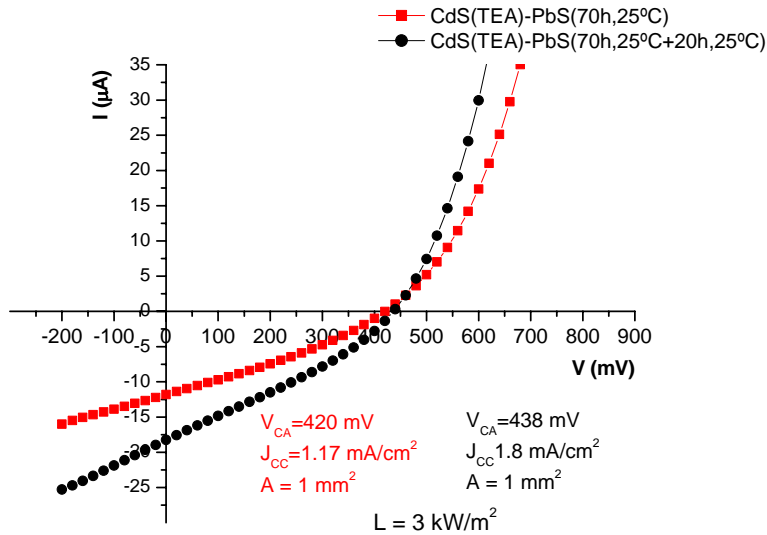


Figura III.14 Curva I - V de las celdas de TCO /CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 70 h.

En la figura III.14 la estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(70 h, 25°C), presenta V_{CA} de 420 mV y J_{CC} de 1.7 mA/cm². Debido al agotamiento del baño después de 70 h, se realizó un segundo depósito sobre esta estructura con un baño nuevo para seguir con el crecimiento de la película de PbS. Se realizó la medición de la curva IV para esta celda con la película de PbS de 70h y posteriormente con 20 h mas de depósito del baño nuevo. En esta estructura se observó un aumento ligero de V_{CA} a 438 mV y se obtuvo un aumento de J_{CC} 1.8 mA/cm².

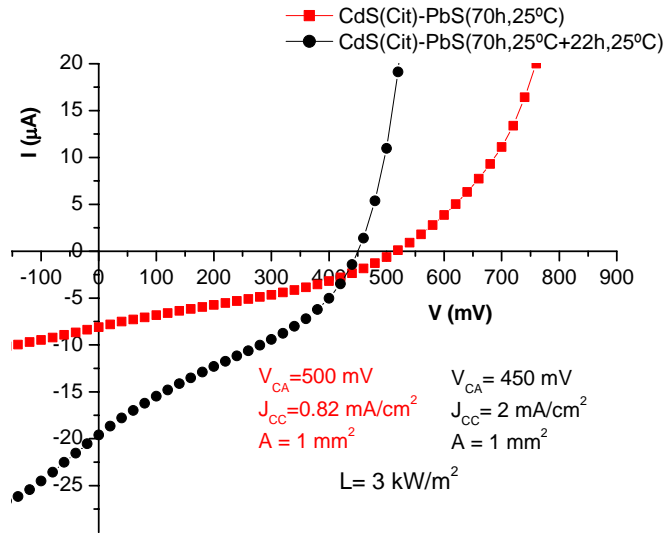


Figura III.15 Curva I - V de las celdas de TCO/CdS(Citrato)/PbS depositando la película de PbS a 25°C durante 70 h y 22 h.

El comportamiento de la curva I -V de la estructura TCO/CdS(Citrato)/PbS(70h, 25°C) de la figura III.15 es diferente, ya que V_{CA} disminuye de 500 mV a 450 mV con el segundo depósito de la película de PbS de 22 h a 25°C, pero J_{CC} aumenta más del doble de 0.82 mA/cm² a 2 mA/cm².

Las celdas que incluían la película de CdS(Citrato) se presentaron inestabilidad, a pesar de bajar la temperatura de depósito del PbS, presentando el mismo comportamiento de los casos anteriores, donde los valores de J_{CC} y V_{CA} descendían a medida que la temperatura de depósito del PbS era menor. Aunado a esto se siguen presentando problemas de estabilidad de los electrodos de plata en ambas celdas de CdS(TEA)/PbS y CdS(Citrato)/PbS.

III.3.4 Celdas de CdS - PbS depositando PbS a diferentes temperaturas en la misma celda

En virtud de que las celdas más estables requerían una duración de depósito del PbS muy extensa, se recurrió a realizar una combinación de varias temperaturas de depósito del PbS. El objetivo principal fue obtener las celdas más estables con los mejores valores de J_{CC} y V_{CA} y la menor duración de depósito posible.

Para obtener la mayor estabilidad se optó por poner primero un depósito del PbS a 25°C y posteriormente un depósito de PbS a 30°C ó 40°C que son más conductivas. Esto crea una unión tipo n/p/p⁺ que ayudará a una mayor absorción óptica y la separación de portadores de carga fotogenerados, en el campo eléctrico de la unión p - p⁺.

Sin embargo al formar las estructura TCO/CdS(TEA)/PbS(17h, 25°C)/PbS (3h,30°C) de la figura III.16 y TCO/CdS(Citrato)/PbS(17h, 25°C)/PbS (3h,30°C) de la figura III.17 no presentaron el efecto deseado.

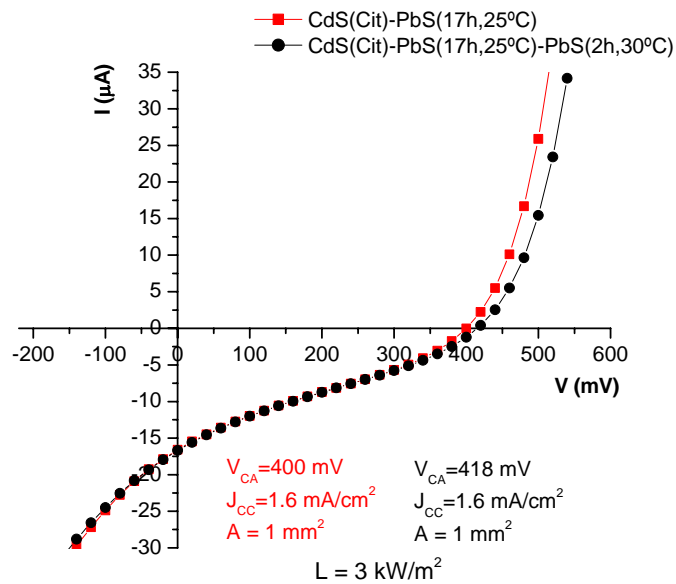


Figura III.16 Curva I – V de la estructura TCO/CdS(Citrato)/PbS(17h,25°C)/PbS(3h,30°C).

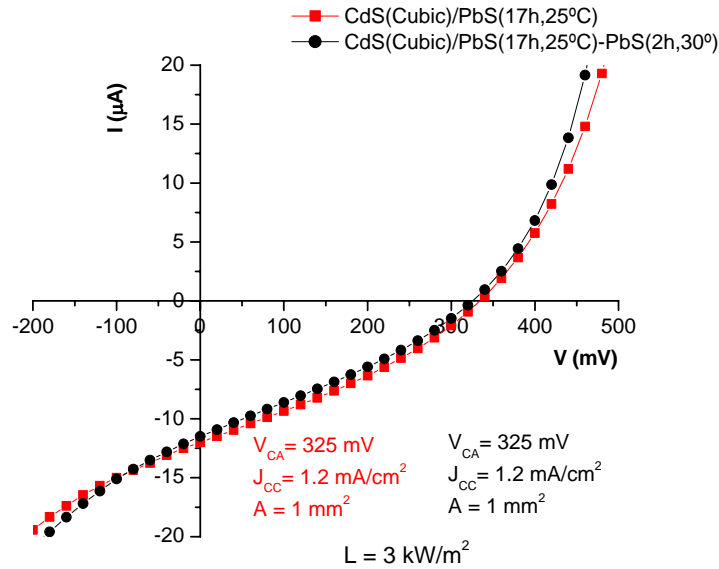


Figura III.17 Curva I – V de la estructura TCO/ CdS(Citrato)/PbS(17h,25°C) /PbS(3h 30°C).

En ambos casos los valores de J_{CC} y V_{CA} permanecen constantes después de colocar la película de PbS a 30°C. Posiblemente se deba a que la diferencia de conductividad entre ambos materiales de PbS no es la apropiada para crear el efecto esperado de la unión p – p⁺.

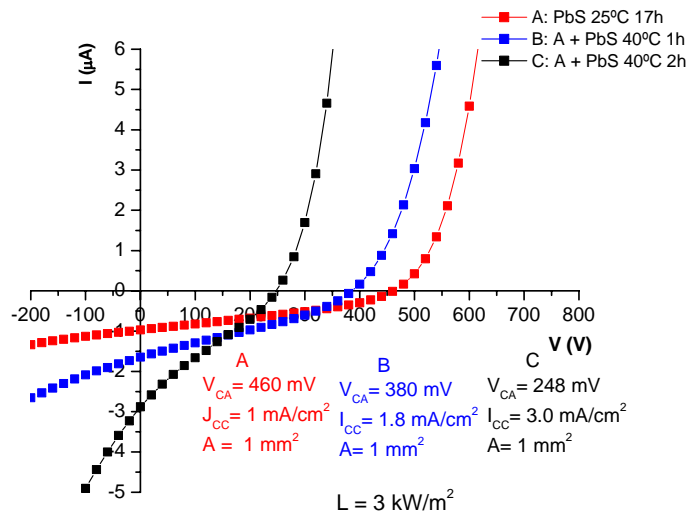


Figura III.18 Curva I – V de la estructura TCO/CdS(Citrato)/PbS(17h,25°C)/PbS(1h,2h 40°C).

En la figura III.18 se muestra la estructura de celdas TCO/CdS(Citrato)/PbS constituidas a partir de un depósito de la película de PbS de 17 h a 25°C (curva A) y

sobre éste un depósito con un nuevo baño químico de PbS a 40°C durante 1 h (curva B). Al observar que el valor de J_{CC} se incrementa se optó por aumentar la duración del depósito del nuevo baño químico de PbS a 40°C por 1 h más (curva C). Este cambio si ayudó, obteniéndose un valor más alto de J_{CC} para esta estructura; sin embargo, el valor de V_{CA} decrece de 460 mV a 248 mV por los problemas de estabilidad al depositar la película de PbS a 40°C.

En las tablas III.2 y III.3 se da un resumen de los resultados sobre todas las celdas CdS/PbS elaboradas durante el presente proyecto de investigación. En la tabla III.2 se muestran los valores de V_{CA} y J_{CC} para las celdas elaboradas con la película delgada de CdS(TEA) y en la tabla III.3 se presentan los valores de V_{CA} y J_{CC} para las celdas elaboradas con la película delgada de CdS(Cit). Todas las celdas fueron depositadas sobre substratos de TCO, y se midieron los valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas recién depositadas con el uso de electrodos de pintura de plata $\cong 1 \text{ mm}^2$ de área bajo una iluminación de 3 kW/m^2 . En algunos casos se midieron nuevamente estos parámetros 3 meses después, colocando un electrodo nuevo.

Tabla III. 2 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(TEA)/PbS recién depositadas y 3 meses después, elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación.

CELDA	Recién depositada		3 meses después	
	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)
CdS - PbS (2h,40°C)	340	3.7	350	3.5
CdS - PbS (3h,30°C)	320	2.68	310	2.6
CdS - PbS (16h,25°C)	360	1	340	1
CdS - PbS (17h,25°C) - PbS (3h,30°C)	320	1.1	*	*
CdS - PbS (68h, 25°C) - PbS (17h, 25°C)	250	5.4	*	*
CdS - PbS (40h,25°C) - PbS (2h,40°C)	250	1.7	*	*
CdS - PbS (70h,25°C)	420	1.2	*	*
CdS - PbS (70h,25°C) - PbS (22h,25°C)	440	1.8	*	*
CdS - PbS (18h,20°C) - PbS (2h 25°C) - PbS (2h, 30°C) - PbS (1h 40°C)	250	5.1	*	*
CdS - PbS (66h,25°C)	300	1	*	*
CdS - PbS (66h,25°C) - PbS (21h, 25°C) (6ml TU)	300	1.7	320	1.7
CdS - PbS (66h,25°C)- PbS (21h, 25°C) (9ml TU)	150	1.6	*	*

* No se continuó con el estudio

Tabla III.3 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(Cit)/PbS recién depositadas y 3 meses después elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación.

CELDA	Recién depositado		3 meses después	
	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)
CdS – PbS (2h,40°C)	540	1.5	110	0.8
CdS – PbS (3h,30°C)	580	2	140	1
CdS – PbS (16h,25°C)	400	1.6	250	1.3
CdS – PbS (17h,25°C) – PbS (3h,30°C)	420	1.6	*	*
CdS – PbS (68h, 25°C) – PbS (17h,25°C)	480	1.5	*	*
CdS – PbS (40h,25°C) – PbS (2h,40°C)	250	2.8	150	1.7
CdS – PbS (70h,25°C)	520	0.8	240	4
CdS – PbS (70h,25°C) – PbS (22h,25°C)	450	2	*	*
CdS – PbS (18h,20°C) – PbS (2h 25°C) – PbS (2h, 30°C) – PbS (1h 40°C)	250	3.2	*	*
CdS – PbS (66h,25°C)	500	0.8	*	*
CdS – PbS (66h,25°C) – PbS (21h, 25°C) (6ml TU)	400	1.5	*	*
CdS – PbS (66h,25°C)– PbS (21h, 25°C) (9ml TU)	360	0.6	230	4

* No se continuó con el estudio

Todas las celdas CdS(TEA)/PbS presentaron estabilidad en los valores de V_{CA} y J_{CC} y sólo se presentaron problemas de estabilidad del electrodo de plata. En cambio, todas las celdas CdS(Cit)/PbS presentaron inestabilidad porque descienden los valores V_{CA} y J_{CC} de manera significativa después de 3 meses de almacenamiento en el laboratorio.

III.4 CELDAS DE CdS(Cit)/X/PbS

En la sección III.3 se concluyó que la estructura CdS(Citrato) /PbS presenta $V_{CA} \cong 500$ mV, superior a la de CdS(TEA)/PbS pero no se pudo resolver los problemas de estabilidad. Por lo que se propuso incluir una película semiconductor intermedia entre la heterounión de CdS(Cit)/PbS. Esta película se propuso ser PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃ por la disponibilidad de la técnica de depósito químico de estos materiales. A continuación se presentan las celdas solares estructuradas como CdS/X/PbS, donde X es una de las películas antes mencionadas. Para la película delgada de CdS(Cit) se

utilizaron las condiciones de depósito del apartado II.2.2 En la figura III.19 se muestra la estructura de la celda incorporando una película intermedia.

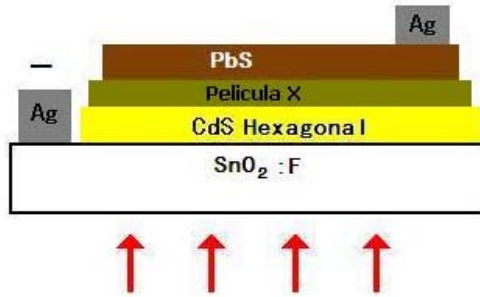


Figura III.19 Esquema de la celda TCO/CdS/X/PbS.

III.4.1 Celdas de CdS(Cit)/PbSe/PbS

En la figura III.21 se muestra la curva $I - V$ de las celdas CdS(Cit)/PbSe/PbS. La película delgada de PbSe fue depositada a 40°C durante 1 h (50 nm), 2 h (70 nm) y 3 h (100 nm) con la formulación descrita en la tabla II.4. La película de PbS fue depositada a 40°C teniendo la idea de que si se presenta inestabilidad se podrá detectar en un periodo de 2 ó 3 días.

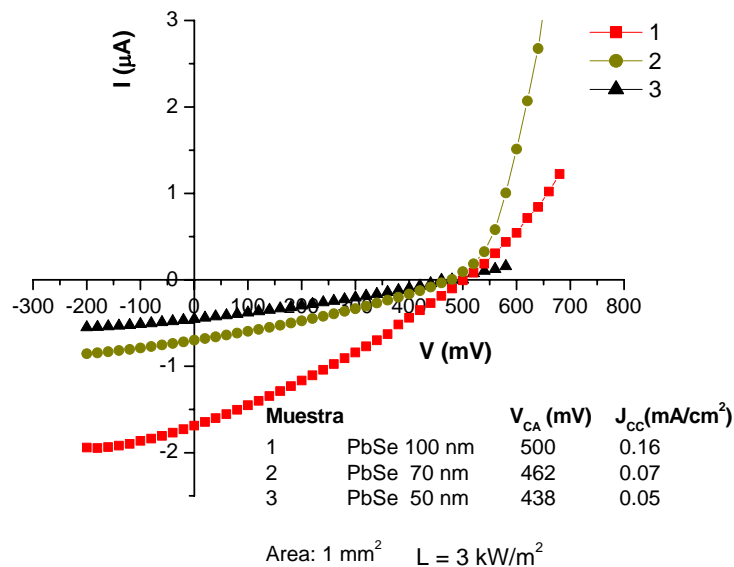


Figura III.20 Celdas solares de CdS(Cit)/PbSe/PbS(2h,40°C).

En la figura III.20 se observa que el valor de V_{CA} y J_{CC} aumentan con el espesor de la película de PbSe. Aunque el valor de V_{CA} es alto, el valor de J_{CC} es muy bajo. El

valor de V_{CA} que se encontró fue de 460 mV, después de 2 meses de elaboración, mostrando así una mayor estabilidad comparado con la unión CdS(Cit)/PbS.

III.4.2 Celdas de CdS(Cit)/Sb₂S₃/PbS

En la figura III.21 se muestra la curva I – V de las celdas de CdS/Sb₂S₃/PbS. La película de Sb₂S₃ fue depositada a 10°C durante 30 min (50 nm) y 2 h (150 nm). Al igual que en las celdas anteriores la película de PbS fue depositada a 40°C. El valor de V_{CA} fue de 575 mV, siendo el más alto obtenido hasta el momento en el proyecto y se atribuye a la presencia de Sb₂S₃. El valor de J_{CC} se encuentra entre los valores obtenidos en las heterouniones de CdS/PbS de la sección III.3.

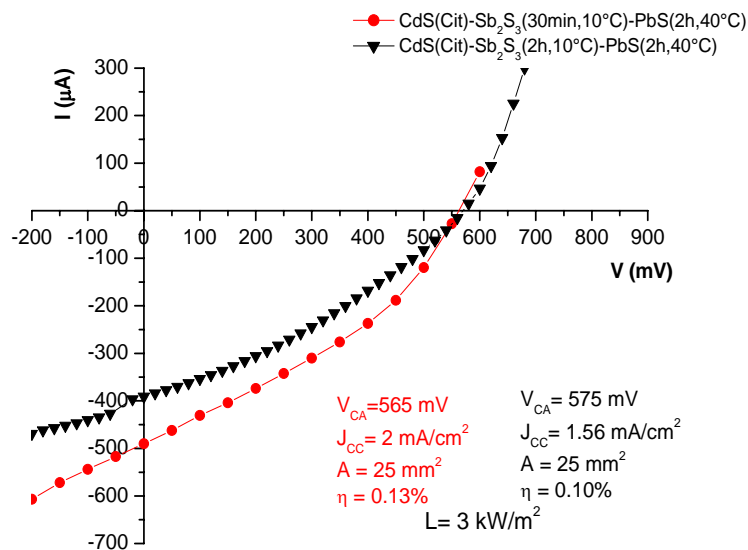


Figura III.21 Celdas solares de CdS(Cit)/Sb₂S₃/PbS(2h,40°C).

Estas celdas mostraron estabilidad en los valores de V_{CA} y J_{CC} aún después de \cong 2 meses de elaboración.

III.4.3 Celdas de CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS

En la figura III.22 se muestra la curva I – V de la celda CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS. En estas celdas la película de Bi₂S₃ se depositó a 40°C durante 2 h alcanzando un espesor de 180 nm y la película de PbS fue depositada a 40°C durante 2 h.

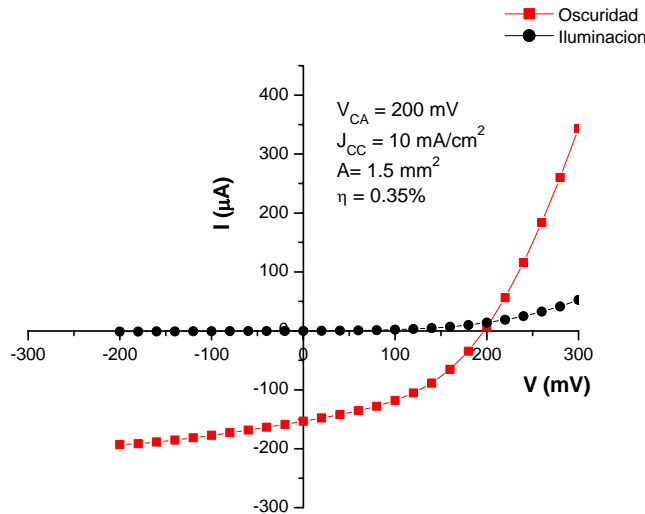


Figura III.22 Celda de CdS(Cit)/Bi₂S₃(2h)/PbS(2h,40°C).

En la figura III.22 se puede observar que la presencia de la película de Bi₂S₃ aumenta el valor de J_{CC} de $\cong 2 \text{ mA/cm}^2$ a $\cong 10 \text{ mA/cm}^2$ bajo iluminación de 3 kW/m^2 . El valor de V_{CA} se ve disminuido de $\cong 500 \text{ mV}$ de las celdas de CdS(Cit)/PbS (figura III.9) a 200 mV .

El notable aumento de J_{CC} hizo considerar aplicar la película de Bi₂S₃ con la película de CdS(TEA) por lo que se elaboro la celda TCO/CdS(TEA)/Bi₂S₃/PbS que se muestra en la figura III.23. Para esta celda se obtiene un aumento de J_{CC} de $\cong 3.1$ de la celda CdS(TEA)/PbS (figura III.8) mA/cm^2 a $\cong 6.3 \text{ mA/cm}^2$ y también se presenta una disminución de V_{CA} de 300 mV a 180 mV .

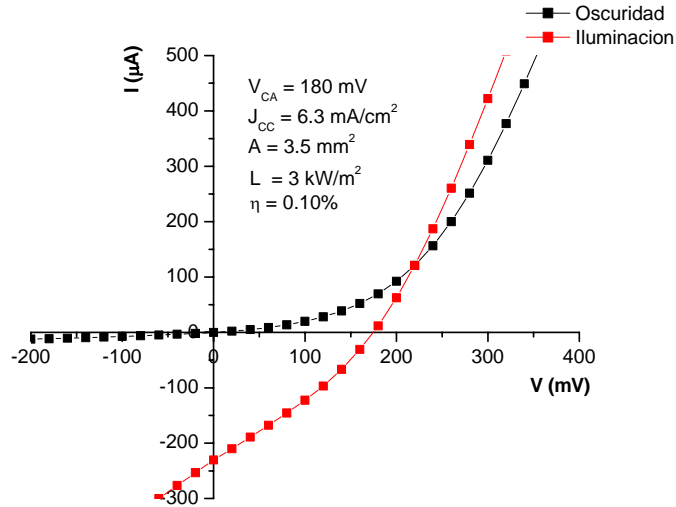


Figura III.23 Celda de CdS(TEA)/Bi₂S₃2h/PbS2h40°C.

En ambas celdas (figuras III.22 y III.23) la película de Bi₂S₃ es un absorbedor suplementario por lo que no requiere de un espesor de 200 nm, ya que la película de PbS es la película absorbidora principal. Por ello se redujo la duración de depósito de la película de Bi₂S₃ a 1 h para obtener un espesor de $\cong 100$ nm. Se espera que esta reducción en el espesor aumente el valor de V_{CA} al permitir que mas radiación solar llegue hasta la película de PbS.

Para la celda TCO/CdS(TEA)/Bi₂S₃(1h)/PbS (figura III. 24) la reducción en la duración de depósito de la película de Bi₂S₃ sí ayudó a aumentar el valor de V_{CA} de 180 mV a $\cong 300$ mV y además se tiene un aumento en J_{CC} de 6.3 a 7.4 mA/cm².

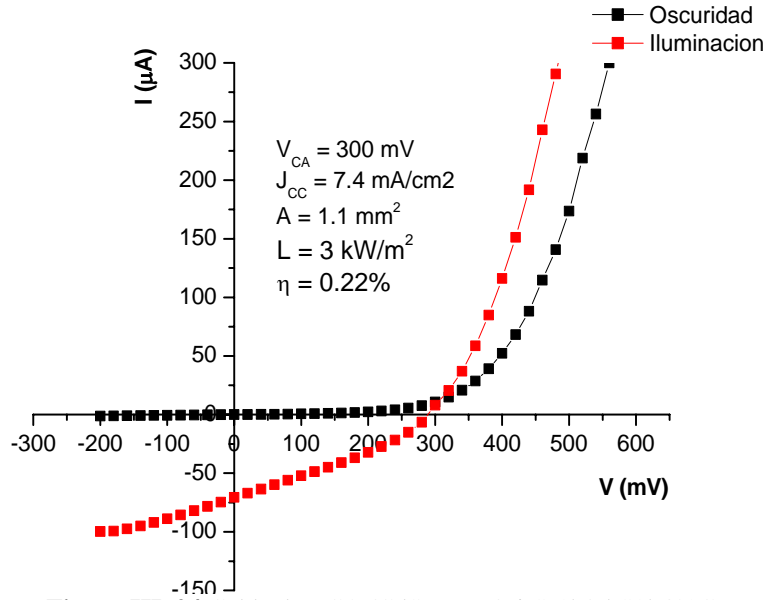


Figura III. 24 Celda de TCO /CdS(TEA)/Bi₂S₃1h/PbS2h40°C.

En la celda TCO/CdS(Cit)/Bi₂S₃(1h)/PbS (figura III.25) la reducción del espesor de la película de Bi₂S₃ también representó un aumento de V_{CA} de 200 mV a 280 mV y J_{CC} de 10 a 17 mA/cm².

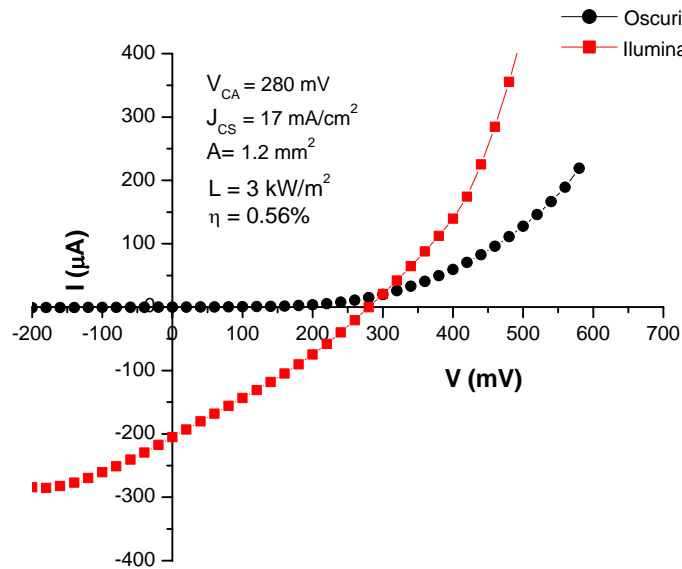


Figura III.25 Celda de CdS(Cit)/Bi₂S₃1h/PbS2h40°C.

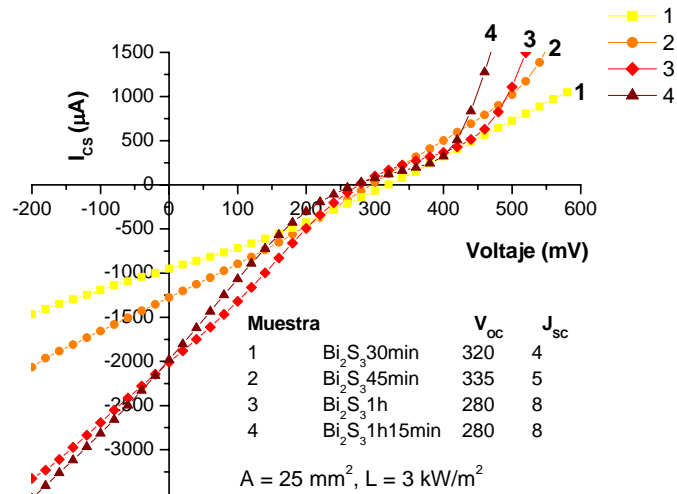


Figura III.26 Celda de CdS(Cit)/Bi₂S₃(30 min – 1 h 15 min)/PbS2h40°C.

Observando que con la reducción en la duración del depósito de la película de Bi₂S₃ se obtienen valores de V_{CA} y J_{CC} más altos, se elaboraron celdas con duración de depósito de las películas delgadas de Bi₂S₃ de 30 min hasta 1 h 15 min (figura III.26). Se observó que existe tendencia de aumento de J_{CC} y disminución de V_{CA} con el aumento del espesor. Sin embargo de los estudios se llega a la conclusión que en la celda CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS el valor típico de V_{CA} es 280mV y J_{CC} de 14 a 13 mA/cm² a 3 kW/cm² bajo radiación de tungsteno – halógeno.

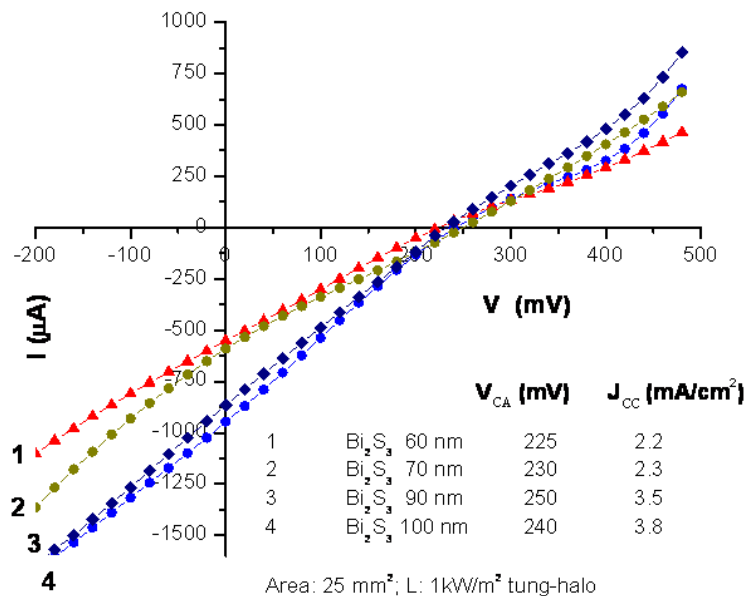


Figura III.27 TCO-CdS(Citr)/BiS (x nm)/PbS(200 nm).

Dado que los parámetros de V_{CA} y J_{CC} normalmente se especifican bajo una intensidad de radiación solar de AM1.5 de 1 kW/m^2 , se interpuso un filtro de densidad neutra entre la lámpara de medición y la celda solar. Los resultados se presentan en la figura III.27. El valor típico de V_{CA} es 250 mV y J_{CC} de 3.5 mA/cm^2 .

Se complementó el estudio con la elaboración de las celdas TCO/CdS(Cit)/ Bi_2S_3 /PbS, depositando la película de PbS a 30°C .

En esta celda se depositó la película de PbS a 30°C durante 3 h y se obtuvo un V_{CA} de 300 mV y una J_{CC} de 6.6 mA/cm^2 . Posteriormente se realizó un segundo depósito sobre esta celda depositando a 40°C PbS durante 2 h (figura III.28) registrando un aumento V_{CA} de 300 mV a 340 mV y J_{CC} de 6.6 a 8.8 mA/cm^2 .

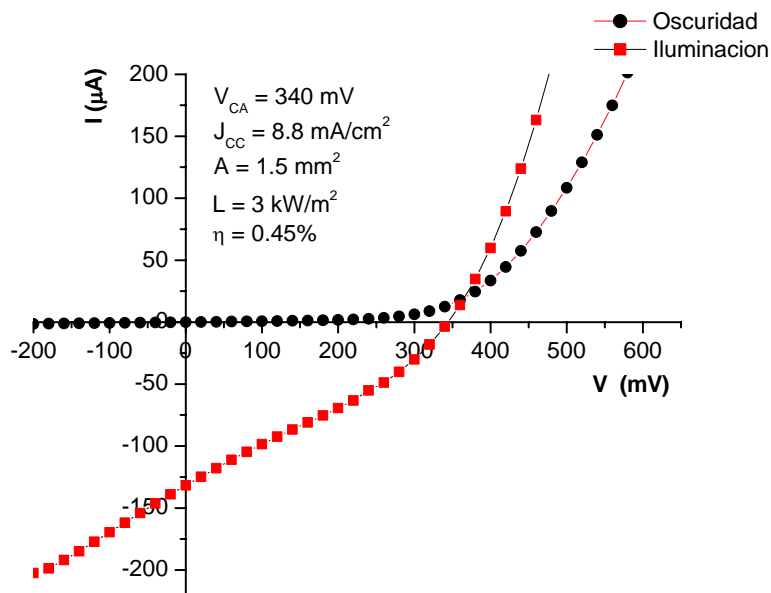


Figura III.28 Celda de CdS(Cit)/ Bi_2S_3 (1h)/PbS(3h 30°C y 2h 40°C).

Con los resultados de la figuras III.22 – III.28 se corrobora que la presencia de la película de Bi_2S_3 aumenta el valor de J_{CC} en todas las celdas, y además proporcionó estabilidad en las celdas en la sombra al no registrar disminución en V_{CA} y J_{CC} después de 3 meses de ser elaboradas.

Tabla III.4 Valores de V_{CA} y J_{CC} de las celdas solares TCO/CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS recién depositadas y 3 meses después elaboradas durante el desarrollo del proyecto de investigación.

CELDA	Recién depositado		3 meses después	
	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)	V_{CA} (mV)	J_{CS} (mA/cm ²)
CdS(Cit) – Bi ₂ S ₃ (2h,40°C,15 min 200°C) – PbS (2h,40°C)	200	10	205	10
CdS(Cit) – Bi ₂ S ₃ (1h,40°C,15 min 200°C) – PbS (2h,40°C)	280	8	275	8.1
CdS(Cit) – Bi ₂ S ₃ (1h,40°C 200°C) – PbS (2h,40°C)	280	17	280	17
CdS – Bi ₂ S ₃ (45 min,40°C,15 min 200°C) – PbS (2h,40°C)	335	5	320	5.3
CdS – Bi ₂ S ₃ (30 min,40°C,15 min 200°C) – PbS (2h,40°C)	320	4	320	4
CdS – Bi ₂ S ₃ (1h,40°C 250°C) – PbS (2h,40°C)	280	16	*	*
CdS – Bi ₂ S ₃ (1h,40°C,15 min 200°C) – PbS (3h,30°C,2h,40°C)	340	8.8	330	8.8

III.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se presentaron las diferentes celdas solares elaboradas con las películas delgadas de CdS/PbS depositadas sobre vidrio y (TCO), y las celdas de películas delgadas de CdS/X/PbS, donde X fueron PbSe, Bi₂S₃ ó Sb₂S₃. Se utilizaron las películas de CdS(TEA) y CdS(Cit). Para la película de PbS se utilizaron las temperaturas de depósito de 25°C, 30°C y 40°C. Para algunas de estas celdas se midió la curva I – V determinando los parámetros eléctricos de V_{CA} y J_{CC} .

Las celdas solares de vidrio/CdS(TEA)/PbS, depositando la película de PbS a 25°C durante 17 h presentaron un valor de V_{CA} de 200 mV y J_{CC} de 0.004 mA/cm². Para esta misma estructura al cambiar la temperatura de depósito de la película de PbS a 40°C depositando durante 2 h, los valores de V_{CA} aumentan a 370 mV y J_{CC} a 0.15 mA/cm². Y al depositar a la película delgada de PbS a 30°C durante 3 h se obtuvieron valores de V_{CA} de \cong 330 mV y J_{CC} de \cong 0.20 mA/cm². Todas las celdas mencionadas anteriormente fueron medidas bajo iluminación de 3kW/m². Con las celdas de vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C) y vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C,40°C) se elaboraron módulos obteniendo un valor de V_{CA} de 1.2 V y 1.6 V respectivamente.

Las celdas solares de TCO/CdS(TEA)/PbS depositando la película de PbS a 25°C, 17 h presentaron valores de V_{CA} de 300 mV y J_{CC} de 1.1 mA/cm². Al depositar la película de PbS a 40°C, 2 h los valores de V_{CA} y J_{CC} son de 300 mV y 3.1 mA/cm². En ambas celdas los valores de J_{CC} aumentaron por el cambio de sustrato de vidrio a TCO por lo que se elaboraron celdas utilizando la película de CdS(Cit) que es más resistiva que la película de CdS(TEA). La celda TCO/CdS(Cit)/PbS depositando la película de PbS a 40°C, 2 h presentó valores de V_{CA} y J_{CC} de 500 mV y 1.52 mA/cm² respectivamente. Esta estructura presentó inestabilidad al descender los valores de V_{CA} y J_{CC} a los $\cong 2 - 3$ días de elaboración. Se sospechaba que este descenso era ocasionado por depositar la película de PbS a 40°C, por lo que se elaboró la misma estructura de TCO/CdS(Cit)/PbS depositando la película de PbS a 30°C obteniendo los valores de V_{CA} de 500 mV y J_{CC} de 2.3 mA/cm². También en esta celda se presentó disminución de V_{CA} y J_{CC} . Complementando el estudio se elaboró la celda TCO/CdS(TEA)/PbS(30°C, 3h) obteniendo los valores de V_{CA} y J_{CC} de 320 mV y 2.7 mA/cm². Todas las celdas mencionadas anteriormente fueron medidas bajo iluminación de 3kW/m². Al presentarse inestabilidad al depositar la película de PbS a 40°C y 30°C, se optó por depositar a 25°C variando la duración de depósito y realizando depósitos sucesivos. Los valores de V_{CA} fueron de $\cong 420 - 150$ mV y J_{CC} de $\cong 5.4 - 1.6$ mA/cm² para la celda TCO/CdS(TEA)/PbS. Para la celda TCO/CdS(Cit)/PbS los valores de V_{CA} fueron de $\cong 480$ mV a 360 mV y J_{CC} de 0.6 - 2 mA/cm². En las celdas que contenían la película de CdS(Cit) se siguió presentando descenso de los valores de V_{CA} y J_{CC} .

Para proporcionar estabilidad se introdujo una película intermedia en la celda CdS/X/PbS, donde X fue PbSe, Sb₂S₃ y Bi₂S₃. La celda TCO/CdS(Cit)/PbSe(40°C, 1h - 2h/PbS(40°C,2h)) presentó valores de V_{CA} de $\cong 440 - 500$ mV y J_{CC} de $\cong 0.05 - 0.16$ mA/cm². La celda TCO/CdS(Cit)/Sb₂S₃(10°C, 30min - 2h)/PbS(40°C,2h) presentó valores de V_{CA} de $\cong 565 - 570$ mV y J_{CC} de 1.56 - 2 mA/cm². La celda TCO/CdS(Cit)/Bi₂S₃(40°C, 1h - 2h/PbS(40°C,2h)) presentó valores de V_{CA} de 200 - 280 mV y J_{CC} de 10 - 17 mA/cm². El considerable aumento de J_{CC} hizo considerar aplicar la película de Bi₂S₃ con la película de CdS(TEA). La celda

TCO/CdS(Cit)/Bi₂S₃/PbS (40°C, 2h) presentaron valores de V_{CA} de 180 – 300 mV y J_{CC} de 6.3 – 7.4 mA/cm². Todas las celdas mencionadas anteriormente fueron medidas bajo iluminación de 3kW/m². Como el estándar para reportar valores de V_{CA} , J_{CC} y eficiencia está normalizado y se deben medir estos parámetros bajo radiación solar de AM1.5 de 1 kW/m² se utilizó un filtro de densidad neutra de 33% de transmitancia. Los valores obtenidos bajo estas condiciones para las celdas de Bi₂S₃ fueron $V_{CA} \cong 250$ mV y $J_{CC} \cong 3.5$ mA/Cm². Todas las celdas CdS/X/PbS presentaron estabilidad.

CONCLUSIONES GENERALES

Dentro del desarrollo de este trabajo se logro cumplir el objetivo al desarrollar heterouniones de películas delgadas de CdS/PbS sobre vidrio y TCO de SnO₂:F y CdS/X/PbS utilizando la técnica de depósito químico, y evaluando su comportamiento.

En este trabajo se reporta el estudio realizado a la película de PbS al variar la temperatura de depósito de 10 a 40°C. Dentro de estos resultados encontramos que la duración de depósito del PbS es de 600 h al depositar a 10°C, 17 h al depositar a 25°C, 3 h al depositar a 30°C y 2 h al depositar a 40°C (figura II.1) para lograr un espesor de la película de 200 nm, utilizando la formulación de la tabla II.1. Por lo que podemos concluir que el aumento de temperatura influye de manera significativa para disminuir la duración de depósito.

En el análisis de DRX de la figura II.2 se encontró que la película delgada de PbS posee estructura idéntico al mineral galena (PbS) y el diámetro del grano cristalino es ≈ 20 nm para la película depositada a 40°C. Se encontró en el análisis de la variación del coeficiente de absorción óptica de la figura II.9 (α , que varía de 10^5 cm⁻¹ a longitud de onda de 780 nm a 5×10^5 cm⁻¹ a 380 nm) correspondiente a esta película que la foto-generación de portadores de carga involucra una brecha de energía directa y transiciones electrónicas prohibidas según reglas de selección espectroscópica, de 0.61 eV para PbS depositada a 25°C y 0.47 eV cuando se realiza el depósito a 40°C (figura II.10).

En el análisis eléctrico se encontró que la conductividad eléctrica (tipo-p) de la película de PbS es de 5.4×10^{-4} (depósito a 10°C) hasta 0.4 (Ω cm)⁻¹ (depósito a 40°C), ubicando el nivel de energía de Fermi a 0.21 eV y 0.16 eV, respectivamente, arriba de sus bandas de valencia mediante la aplicación de las fórmulas de la ecuación (II.6). Las concentraciones de portadores de carga para la película de PbS calculados con los valores de conductividad eléctrica fueron de 5×10^{18} m⁻³ al depositar a 10°C, 5.3×10^{20} m⁻³ al depositar a 25°C, 1.7×10^{21} m⁻³ al depositar a 30°C y 3.7×10^{21} m⁻³ al depositar a

40°C (tabla II.8), utilizando la ecuación (II.4). Esto nos indica que la temperatura no solo influye en disminuir la duración de depósito, si no que también aumenta la conductividad de la película de PbS en tres órdenes de magnitud.

En este trabajo se utilizaron dos diferentes formulaciones para el depósito de la película delgada de CdS como semiconductor tipo-n en la estructura CdS/PbS, indicadas en la tabla II.2 utilizando trietanolamina (TEA) como acomplejante y la tabla II.3 utilizando citrato de sodio (Cit) como acomplejante. Estas películas se depositaron sobre sustrato de vidrio y TCO a 80°C durante 1 h obteniendo un espesor de ≈ 100 nm. El análisis de DRX de la figura II.5 indicó que la película delgada de CdS (Cit) es una película con estructura hexagonal identificada con el mineral greenockite (PDF 41-1049); en el caso del análisis de DRX de la figura II.4 se encontró que en la película de CdS(TEA) predomina la estructura cúbica (PDF 10-0454). A través del análisis de α de la figura II.9 se determinó que CdS (TEA) presenta brecha de energía directa de 2.45 eV y el CdS (Cit) de 2.59 eV, también directa (figura II.12). En el estudio eléctrico de la figura II.19 se determinó que ambas películas presentan una alta fotosensibilidad, de $\sim 10^6$. Los valores de conductividad eléctrica en la oscuridad (σ_d) y bajo iluminación (σ_l) de las películas son: CdS(TEA), $\sigma_d = 3.5 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_l = 0.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$; CdS(Cit), $\sigma_d = 2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_l = 0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Los análisis estructurales, ópticos y eléctricos muestran que las películas delgadas de CdS obtenidas a través de las dos formulaciones son distintas, y estos influirán en los resultados de la heterounión CdS/PbS.

Utilizando los parámetros de los materiales de la tabla III.1a se evaluó el modelo de la heterounión CdS/PbS con las ecuaciones (III.1), (III.2) y (III.3), encontrando que el voltaje interno de la unión es 1440 mV utilizando la película de CdS(TEA) y 1400 mV utilizando CdS(Cit) suponiendo un valor de afinidad electrónica de PbS, $X = 3.3$ eV (tabla III.1b). Al suponer $X = 4.6$ eV los valores cambian a 140 mV utilizando la película de CdS(Cit) y 100 mV utilizando CdS(TEA), ofreciendo así la posibilidad de lograr un voltaje de circuito abierto (V_{CA}) hasta estos valores. Se logró

elaborar celdas solares de CdS(TEA ó Cit)/PbS, comprobando con el análisis de DRX de la figura III.1 que el depósito químico secuencial es factible en el desarrollo de estas estructuras así como el depósito secuencial de CdS/X/PbS; X = PbSe, Bi₂S₃ y Sb₂S₃ de la figura III.2.

La estructura vidrio/CdS(TEA)/PbS (200 nm) depositando la película de PbS a 25°C presento V_{CA} de 200 mV y J_{CC} de 0.004 mA/cm² (figura III.4 (a)). Al depositar la película de PbS a 40°C (figura III.4 (b)) se observó en aumento de V_{CA} a 370 mV y J_{CC} a 0.15 mA/cm² y al depositar a 30°C (figura III.5) se registraron valores de V_{CA} de 330 mV y J_{CC} de 0.20 mA/cm². Los valores corresponden a intensidad de iluminación de 3 kW/m² (tungsteno-halogeno). Con las celdas de vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C) y vidrio/CdS(TEA)/PbS(30°C,40°C) se elaboraron módulos obteniendo V_{CA} de 1.2 V y 1.6 V respectivamente bajo radiación solar de 1 kW/m² (figura III.6).

Las celdas solares de TCO/CdS(TEA)/PbS(25°C) de la figura III.8 presentaron valores de V_{CA} de 300 mV y J_{CC} de 1.1 mA/cm² (3 kW/m² tung-hal.) que aumentan a 3.1 mA/cm² para PbS(40°C), y varían a V_{CA} y J_{CC} de 320 mV y 2.7 mA/cm² respectivamente para PbS(30°C) en la figura III.11. La celda TCO/CdS(Cit)/PbS(40°C) de la figura III.9 presento valores de V_{CA} y J_{CC} de 500 mV y 1.52 mA/cm² respectivamente; y para PbS(30°C) el J_{CC} aumenta a 2.3 mA/cm² manteniendo el valor de V_{CA} . En general, las celdas TCO/CdS(TEA)/PbS presentaron mayor estabilidad, manteniendo los valores de V_{CA} y J_{CC} hasta la fecha (mayor a 6 meses de almacenamiento en el laboratorio). Las celdas de TCO/CdS(Cit)/PbS presentaron problemas de estabilidad durante el almacenamiento en el laboratorio al registrar más rápido disminución en los valores de V_{CA} y J_{CC} en el caso de la película de PbS depositada a mayores temperaturas.

Para proporcionar estabilidad de la unión CdS(Cit)/PbS que aprovechara los mayores V_{CA} en este caso, se introdujo una película intermedia (X) en la celda, CdS/X/PbS, donde X fue PbSe, Sb₂S₃ ó Bi₂S₃. Para el depósito de la película de PbSe se utilizo la formulación de la tabla II.4 a una temperatura de 40°C, para el depósito de la

película de Sb_2S_3 se utilizó la formulación de la tabla II.5 depositando a 10°C y para la película de Bi_2S_3 se utilizó la formulación de la tabla II.6 depositando a 40°C . La celda de la figura III.21, TCO/CdS(Cit)/PbSe(40°C , 1 h a 2 h/PbS(40°C , 2 h) presentó valores de V_{CA} de 440 – 500 mV y J_{CC} de 0.05 – 0.16 mA/cm². La celda TCO/CdS(Cit)/ Sb_2S_3 (10°C , 30 min a 2 h)/PbS(40°C , 2 h) de la figura III.21 presentó valores de V_{CA} de 565 – 570 mV y J_{CC} de 1.56 – 2 mA/cm².

La celda TCO/CdS(Cit)/ Bi_2S_3 (40°C , 1 h – 2 h/PbS(40°C , 2 h) de la figura III.22 y III.25 presentó valores de V_{CA} de 200 – 280 mV y J_{CC} de 10 – 17 mA/cm². El considerable aumento de J_{CC} hizo considerar aplicar la película de Bi_2S_3 con la película de CdS(TEA). Las celdas de las figuras III.23 y III.24 TCO/CdS(TEA)/ Bi_2S_3 /PbS (40°C , 2 h) presentaron valores de V_{CA} de 180 – 300 mV y J_{CC} de 6.3 – 7.4 mA/cm². Todas las celdas mencionadas anteriormente fueron medidas bajo iluminación de 3 kW/m². Los valores fueron obtenidos bajo 1 kW/m² por lo que se utilizó un filtro de densidad neutra de 33% para las celdas de Bi_2S_3 lo que da $V_{CA} \cong 250$ mV y $J_{CC} \cong 3.5$ mA/cm². Todas las celdas CdS/X/PbS presentaron estabilidad.

TRABAJO FUTURO

En los resultados presentados aquí se superaron los valores de V_{CA} y J_{CC} que reportaron en trabajos anteriores de 1968-1980, que formaron la base para el desarrollo de este trabajo de tesis. Se encontró que la unión sencilla de CdS/PbS posee la limitación de inestabilidad en el caso de CdS(Cit) ó bajos valores de V_{CA} y J_{CC} en el caso de CdS(TEA) que no ofrece factibilidad para el desarrollo de las celdas solares. Sin embargo la adición de una película delgada de PbSe y Sb_2S_3 mostro incrementos de V_{CA} de 500 a 575 mV y de Bi_2S_3 mejoro la J_{CC} a valores aceptables. Esto sugiere que la investigación sobre estas estructuras ofrece perspectivas para trabajos futuros.

COEFICIENTE DE ABSORCIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS

Para una incidencia normal, el coeficiente de reflexión R (R/I_0) que afecta a la intensidad de la radiación que penetra la película esta dado por:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{A.1}$$

donde k es el coeficiente de extinción del índice de refracción de la muestra y n la parte real del índice de refracción. Cuando cierta radiación se propaga a través de un semiconductor con $k = 0$, i. e., en el rango transparente, entonces:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \tag{A.2}$$

si $n=1$ entonces $R=0$ y el semiconductor es totalmente transparente.

El coeficiente de transmisión es definido como el cociente de la intensidad transmitida entre la intensidad incidente I_M/I_0 . Sea I_0 la intensidad de la radiación incidente sobre la película de espesor x , con coeficiente de absorción α , y reflectividad R , entonces la radiación que penetra por la primera interfaz es $(1-R)I_0e^{-\alpha x}$. Una porción de esta radiación es reflejada en el interior de la muestra, atenuándose de una reflexión a otra, como se muestra en la figura 10, el resultado final será considerando todas las reflexiones múltiples, por lo que la transmitancia que se mide es:

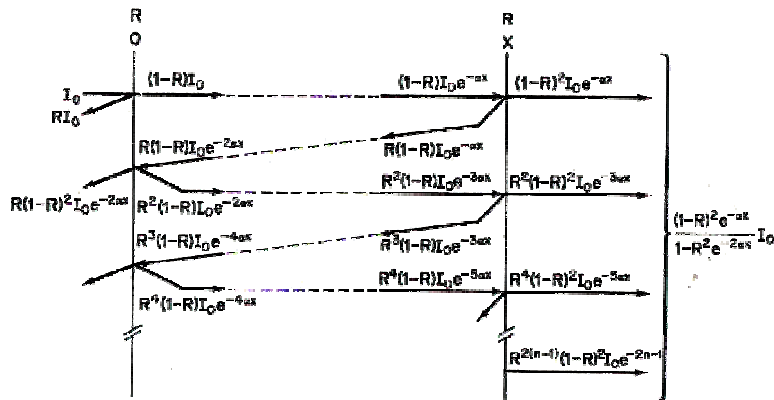


Fig. 1 Contabilización del flujo de energía en un sistema que permite múltiples reflexiones [48]

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{(1-R^2) e^{-2\alpha x}} \tag{A.3}$$

De la ecuación (A.3) que considera múltiples reflexiones, podemos despejar a α . T es la transmitancia espectral de la película, R la reflectancia espectral y x el espesor.

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (\text{A.4})$$

De la ecuación (A.4) resultan la ecuación (A.5) y (A.6):

$$T(1-R^2 e^{-2\alpha x}) = (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.5})$$

$$T - TR^2 e^{-2\alpha x} = (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.6})$$

Si $x = e^{-\alpha d}$ y $x^2 = e^{-2\alpha d}$, resultando la ecuación (A.7):

$$T - TR^2 x^2 = (1-R)^2 x \quad (\text{A.7})$$

Reordenando los términos de la ecuación (A.7), llegamos a la ecuación (A.8):

$$TR^2 x^2 + (1-R)^2 x - T = 0 \quad (\text{A.8})$$

Podemos encontrar los valores de x aplicando la formula de la ecuación cuadrática (A.9), asignando los valores de los coeficientes a , b y c de la ecuación (A.10):

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (\text{A.9})$$

$$a = TR^2$$

$$b = (1-R)^2 \quad (\text{A.10})$$

$$c = -T$$

Sustituyendo estos valores obtenemos la ecuación (A.11). Recordemos que $x = e^{-\alpha d}$, por lo que la ecuación queda de la siguiente manera:

$$e^{-\alpha x} = x = \frac{-(1-R)^2 \pm \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \quad (\text{A.11})$$

Para despejar el valor de α se aplica logaritmo natural (ln) a ambos lados de la ecuación (A.11). Debido a que no hay logaritmos naturales de números negativos solo tomamos el valor positivo de x , ecuación (A.12).

$$-\alpha x = \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2TR^2} \right] \quad (\text{A.12})$$

Por ultimo se despeja d , para obtener el valor de α , ecuación (A.13) y ecuación (A.14). Los parámetros de reflectancia y transmitancia al ser sustituidos en la ecuación (A.13), no deben ser valores en porcentaje, sino el valor fraccionario. Y para el valor del espesor debe estar en unidades de cm, por lo que α tendrá unidades en cm^{-1} .

$$\alpha = \left(-\frac{1}{x}\right) \ln \left[\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (\text{A.13})$$

ó

$$\alpha = \left(\frac{1}{x}\right) \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right] \quad (\text{A.14})$$

Cuando el producto αx es muy grande, entonces se puede despreciar el segundo término en el denominador, por lo que resulta

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (\text{A.15})$$

Si R y x son conocidos entonces la relación se puede resolver para α .

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. L. Davis y M. K. Norr, Ge – Epitaxial – PbS heterojunctions, *Journal of Applied Physics*, **37**(1966) 1670 – 1674.
- [2] S. Watanabe y Y. Mita, CdS-PbS heterojunctions, *Solid State Science* **166** (1969) 989 - 993.
- [3] O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, R. Thangaraj, CdS_{1-x}Zn_x – PbS heterojunctions prepared by spray pyrolysis, *Solid State Electronics* **22** (1979) 218 – 220.
- [4] H. Elabd, A. J. Steckl y W. Vidinski, Effect of substrate orientation on the properties of the Si/PbS heterojunction, *Solar Cells* **1** (1979/1980) 199 – 208.
- [5] H. Rahnamai y J. N. Zemel, The PbS-Si heterojunction - Electrical properties, *Thin Solid Films* **74** (1980) 17-22.
- [6] A. J. Steckl, H. Elabd, K. Tam, S. Sheu y M. E. Motamedi, The optical and detector properties of the PbS – Si heterojunction, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1** (1979) 126 – 133.
- [7] R. A. Orozco-Terán, M. Sotelo Lerma, R. Ramirez Bon, M. A. Quevedo López, PbS – CdS bilayers prepared by chemical bath deposition technique at different reaction temperatures, *Thin Solid Films* **343 – 344**(1999) 587 – 590.
- [8] M. B. Ortuño López, J. J. Valenzuela Jáuregui, R. Ramírez Bon, E. Prokhorov, J. González Hernández, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**(2002) 665 – 668.
- [9] http://es.wikipedia.org/wiki/Sulfuro_de_plomo
- [10] <http://oliva.ulima.edu.pe/pbguerra/Paginas/Plomo-Propiedades.htm>
- [11] S. Abe, K. Masumoto y K. Suto, Growth and characterization of Bi-doped PbS thin films prepared by hot-wall epitaxy, *Journal of Crystal Growth* **181**(1997) 367 – 373.
- [12] J. Valenzuela, R. Ramírez, A. Mendoza y M. Sotelo, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures, *Thin solid films* **441** (2003) 104 – 110.
- [13] S. Segaiar, N. Kamoun, R. Brini and A. B. Amara, Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition, *Materials Chemistry and Physics* (2005) 3-10.

- [14] R. K. Nkum, A. A. Adimado y H. Totoe, Band gap energies of semiconducting sulphides and selenides, *Materials and Engineering* **B55** (1998) 102 – 108.
- [15] J. Puišo, S. Tamulevicius, G. Laukaitis, S. Lindroo, M. Leskelä, V. Snitka, Growth of PbS film on silicon substrate by SILAR technique, *Thin Solid Films* **403 – 404** (2002) 457 – 461.
- [16] L. Xu, X. Chen, L. Wang, Z. Sui, J. Zhao y B. Zhu, Formation of lead sulfide nanoparticles via Langmuir-Blodgett technique, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* **257 – 258** (2005) 457 – 460.
- [17] P. K. Basu, T. K. Chaudhuri, K. C. Nandi y R. S. Saraswat, Preparation and characterization of chemically deposited lead sulphide thin films, *Journal of Materials Science*, **25** (1990) 4014 – 4017.
- [18] E. Pentie L. Pintilie, I. Marei, T. Botila, y I. Pintilie, Combined chemical – physical methods for enhancing IR photoconductive properties of PbS thin films, *Infrared Physics and Technology* **44** (2003) 207 – 211.
- [19] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez y M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* **22**(1989) 829 – 836.
- [20] P. K. Nair, V. M. Garcia, A. B. Hernandez y M. T. S. Nair, Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques, *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**(1991) 1466 – 1472.
- [21] C. Ricolleau, M. Gandis, T. Gacoin, J. Boilot, Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystal, *Journal of Crystal Growth* **166**(1996) 769 – 773.
- [22] E. M. Larramendi, O. Calzadilla, A. González-Arias y E. Hernández, Effect of structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films, *Thin Solid Films* **389** (2001) 301 – 306.
- [23] P. K. Nair y M. T. S. Nair, Prospects of chemically Deposited CdS Thin Films in Solar Cell Applications, *Solar Cell*, **22**(1987) 103-112
- [24] A. Sanchez, P. J. Sebastian and O. Gomez-Daza, Low- resistivity CdS Thin Films Formed by a new Chemical Vapour Transport Method, *Semicond. Sci. Technol.* **10** (1995) 87 – 90.

- [25] N. A. Zeenath, K. P. Varkey y K. P. Vijayakumar, Electrical studies on trap levels present in n- and p-type spray pyrolysed CdS thin films, *Journal Phys.: Condens. Matter* **10**(1998) 2053 – 2063.
- [26] B. S. Moon, J. H. Lee y H. Jung, Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R. F. sputtering, *Thin Solid Films* **511**(2006) 299 – 303.
- [27] J. Lee, Comparison of CdS films deposited by different techniques: effects on CdS solar cell, *Applied Surface Science* **252**(2005) 1398 – 1403.
- [28] S. Chaudhuri, J. Bhattacharyya, D. De, A. K. Pal, Characterization of CdS film prepared by hot hall, *Solar Energy Materials*, **10**(1984) 223 – 233.
- [29] G. Perna, V. Capozzi, S. Pagliara, M. Ambrico, D. Lojacono, Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique, *Thin Solid Films* **387**(2001) 208 – 211.
- [30] P. K. Nair, O. GomezDaza, A. Arias-Carbajal Readigos, J. Campos y M. T. S. Nair, Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating, *Semiconductor Science and Technology*, **16**(2001) 651 – 656.
- [31] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Campos y L. E. Sansores, A critical discussion of the very high photoconductivity in chemically deposited cadmium sulfide thin films: implications for solar cell technology, *Solar Cells*, **22** (1987) 211 – 227.
- [32] M. T. S. Nair, P. K. Nair, E. A. Meyers, R. A. Zingaro, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, *Journal of Applied Physics* **75** (1994) 1557 – 1564.
- [33] M. Martinez Ortiz, T. E. Serrano Quezada y M. I. Gomez de la Fuente, Nanoparticulas de CdS obtenidas por microondas, *Ingenierias*, **30**(2006) 26 – 31.
- [34] P. J. Sebastian, J. Campos y P. K. Nair, The Effect of Post-deposition Treatments on Morphology, Structure and Opto-electronic Properties of Chemically Deposited CdS Thin Films, *Thin Solid Films*, **227** (1993) 190-195.
- [35] M. Behboudnia, B. Khanbabaee, Conformational study of CdS nanoparticles prepared by ultrasonic waves, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **290** (2006) 229 –232.

- [36] D. Avellaneda Avellaneda, Estructuras fotovoltaicas con SnS – CuS como componente absorbedor, *Tesis de Maestría UNAM* (2005) 9 – 22.
- [37] N. G Dhere, A. A. Kadam, A. H. Jahagirdar, S. S. Kulkarni, L. Weinhardt, D. Grob, C. Heske, E. Umbrach, Spectroscopic analysis of CIGS₂/CdS thin film solar cell heterojunctions on stainless steel foil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** (2005) 1872 – 1875.
- [38] H. C. Chou, A. Rohatgi, N. M. Jokerst, S. Kamra, S. R. Stock, S. L. Lowrie, R. K. Ahrenkiel, D. H. Levi, Approach toward high efficiency CdTe/CdS heterojunction solar cells, *Materials Chemistry and Physics*, **43**(1996) 178 – 182.
- [39] D. Avellaneda, Guadalupe Delgado, M. T. S. Nair y P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, **515** (2007) 5771 – 5776.
- [40] B. Godfrey, B. Everett y J. Ramage, Energy System and sustainability, *Oxford* segunda edición (2004) 66-74.
- [41] German Solar Energy Society, Planning and installing photovoltaic systems: a guide for installers, architects and engineers, *James and James* (2006) 30 – 47.
- [42] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, *John Wiley & Sons*, 2 Edition (1981) 19, 124 – 127.
- [43] Chopra K. L., Kainthla R. C., Pandya D. K. and Thakoor A. P., Physics of thin films Ed. G. Hass, Maurice H. Francombe and J. L. Vossen (Academic Press: New York) **12** (1982).
- [44] Y. Peña Méndez, Películas delgadas semiconductoras de compuestos V – VI por deposito químico para aplicaciones en celdas solares, *Tesis de Doctorado UNAM*, (2006) 12 – 28.
- [45] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, *Marcel Dekker* (2003) p.11-15
- [46] S. A. Gamboa Sánchez, Estructuras fotovoltaicas basadas en CdTe y CuInSe₂ por electrodeposito, Tesis de maestría UNAM, (1998) 1 – 17.
- [47] G. A. Kitaev, A. Uritskaya y S. G. Mokrushin *Russ, J. Phys. Chem.* **39**, (1965) 1101.
- [48] D. L. Smith, Thin film deposition, *Mc Graw Hill*, (1995) 119 – 200.

- [49] P. J. George, A. Sánchez y P. K. Nair, Modification of electrical, optical and crystalline properties of chemically deposited CdS films by thermal diffusion of indium and tin, *Semicond. Sci. Technol.* **11**(1996) 1090 – 1095.
- [50] P. K. Nair y M. T. S. Nair, Solar – Assisted chemical deposited of highly photosensitive CdS thin films, *Solar Energy Materials* **15**(1987) 431- 440.
- [51] P. K. Nair y M. T. S. Nair, PbS Solar control coating: safety, cost and optimization, *Journal of Physics D: Applied Physics* **23**(1990) 150 – 150.
- [52] P. K. Nair, O. Gomez – Daza y M. T. S. Nair, Metal sulphide thin film photography with lead sulphide thin films, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **1** (1992) 139 – 245.
- [53] P. K. Nair, M. Ocampo, A. Fernández, M. T. S. Nair, Solar control characteristics of chemically deposited lead sulfide coatings, *Solar Energy Materials*, **20**(1990) 235 – 243.
- [54] P. K. Nair y M. T. Nair, Chemically deposited ZnS thin films; application as substrate for chemically deposited Bi₂S₃, Cu_xS and PbS thin films, *Semiconductor Science and Technology*, **7** (1992) 239 – 244.
- [55] M. T. S. Nair, P. K. Nair, Photoconductive bismuth sulphide thin films by chemical deposition Source, *Journal of the Electrochemical Society*, **5** (1990) 1 225 –1 230.
- [56] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García y P. K. Nair, Chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃ – CuS thin films, *Journal of the Electrochemical Society*. **145** 2113 – 2120.
- [57] M. T. Weller, Inorganic Materials Chemistry, *Oxford Science Publications* **2Edition** (2004).
- [58] R. A. Smith, Semiconductors, *Cambridge University Press*, **2 Edition** (1978)
- [59] O. Madelung, Semiconductors Other than group IV elements and III-V compounds, *Springer – Verlag* (1992).
- [60] A. Jain, A. Kapoor, Exact analytical solutions of the parameters of real solar cells using Lambert W – function, *Solar Energy Materials and Solar Cell*, **81** (2004) 269 - 277.