



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA
División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física

**Películas de CdS Dopadas con Cu o Ag Sobre
Sustratos Flexibles para Aplicación en Celdas
Solares**

Tesis para Obtener el Grado de
Doctor en Ciencias (Física)

Presenta

Rosa Ahimé Corral Guerrero

Director de Tesis

Ramón Ochoa Landín

Hermosillo, Sonora, México

Octubre del 2022

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Enunciado del problema de investigación.	5
1.2 Objetivos.	5
1.2.1 Objetivo general.	5
1.2.2 Objetivos particulares.	6
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	7
2.1 Teoría de los semiconductores.	7
2.2 Características de los semiconductores: CdS, CdS:Cu y CdS:Ag (tipo n).	11
2.3 Sustrato.	14
2.3.1 Óxido de indio y estaño (ITO).	14
2.3.2 Sustrato flexible.	14
2.4 Deposito por baño químico (DBQ).	15
2.4.1 Mecanismo ion por ion.	16
2.4.2 Mecanismo por formación de hidróxidos.	17
2.4.3 Mecanismo de descomposición compleja	18
2.4.4 Mecanismo de clúster.	18
CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOS	20
3.1 Material y Equipo Utilizado para la elaboración de películas delgadas semiconductoras de CdS:Cu, CdS:Ag.	21
3.2 Películas delgadas flexibles de CdS:Cu.	25
3.3 Películas delgadas flexibles de CdS:Ag.	26
3.4 Técnicas de caracterización	29
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	29
3.4.1.1 <i>Origen de los rayos-X.</i>	31
3.4.1.2 <i>Origen de los Electrones Secundario (ES).</i>	33
3.4.2 Difracción de rayos X (DRX).	34
3.4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	37
3.4.3.1 Ley de Lambert-Beer-Bouguer.	39

3.4.3.2	Coeficiente de reflexión.	41
3.4.4	Técnica alternativa para calcular alta resistencia eléctrica.	43
3.4.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy).	45
3.4.5.1	Energía de enlace e identificación química.	46
3.4.5.2	Características de los espectros.	47
3.4.5.3	Instrumentación.	47
CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS		49
4.1	Caracterización de las muestras CdS y CdS:Cu.	49
4.1.1	Difracción de rayos x.	49
4.1.2	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).	52
4.1.3	Propiedades ópticas.	54
4.1.3.1	Espectros de transmisión.	54
4.1.3.2	Espectros de absorción.	55
4.1.3.3	Espectros de reflexión, absorción y transmisión.	56
4.1.3.4	Índice de refracción y coeficiente de extinción.	57
4.1.3.5	Profundidad de penetración de la luz en películas de CdS y CdS:Cu.	60
4.1.3.6	Banda de energía prohibida (bandgap).	62
4.1.4	Propiedades eléctricas.	63
4.1.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	65
4.2	Caracterización de las muestras CdS y CdS:Ag.	66
4.2.1	Difracción de rayos X (XRD).	66
4.2.2	Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).	68
4.2.3	Propiedades ópticas.	69
4.2.3.1	Espectros de Transmisión de las películas de CdS y CdS:Ag.	69
4.2.3.2	Espectros de Absorción de las películas de CdS y CdS:Ag.	70
4.2.3.3	Espectros de reflexión, absorción y transmisión.	72
4.2.3.4	Índice de refracción de las películas de CdS:Ag.	74
4.2.3.5	Profundidad de penetración de la luz del CdS:Ag.	75

4.2.3.6	Banda de energía prohibida (bandgap).	76
4.2.4	Propiedades eléctricas.	78
4.2.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM).	79
	DISCUSIÓN GENERAL	81
	CONCLUSIONES	84
	APÉNDICE	86
	BIBLIOGRAFÍA	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
2.1	Formación de bandas de energía.	9
2.2	Estructura cristalina del CdS, Cu y Ag.	13
2.3	Estructura química del PET.	15
2.4	Equipo utilizado para la síntesis de las películas en el laboratorio de física en la Universidad de Sonora (DIFUS).	16
2.5	Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion.	17
2.6	Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos.	19
3.1	Circuito electrónico utilizado para medir la resistencia eléctrica.	21
3.2	Baño químico utilizado en el laboratorio de física en la Universidad de Sonora (DIFUS):	24
3.3	Películas semiconductoras de CdS dopadas con diferente concentración de Cu, elaboradas por baño químico.	26
3.4	Películas semiconductoras de CdS dopadas con Ag con diferentes tiempos de depósito, elaboradas por baño químico.	28
3.5	Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Barrido.	30
3.6	Diagrama esquemático de la interacción de un haz de electrones con una muestra.	31
3.7	Modelo atómico simple que muestra el origen de los rayos-X y electrones Auger.	32
3.8	Nomenclatura de las líneas en el espectro de rayos-X.	33
3.9	Distribución de energía de electrones emitidos de la muestra.	34
3.10	Diagrama esquemático del arreglo experimental.	35
3.11	Difracción de rayos-X de un cristal.	36
3.12	Esquema de absorción y transmisión de la luz por un material.	38
3.13	Circuito integrador.	43

3.14	El osciloscopio muestra como varía el voltaje de salida del amplificador operacional en función del tiempo.	44
3.15	Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones.	48
4.1	Difractogramas de XRD de las películas delgadas de CdS y CdS:Cu.	51
4.2	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CdS y CdS:Cu por medio del método de deposición de baño químico.	53
4.3	Espectros de transmisión de las películas de CdS y CdS:Cu.	54
4.4	Espectros de absorción de las películas de CdS y CdS:Cu.	56
4.5	Espectros de reflexión, absorción y transmisión de las películas semiconductoras de CdS y CdS dopada con diferentes concentraciones de Cu.	57
4.6	La parte a) muestra el comportamiento del índice de refracción entre el CdS puro y el CdS dopado con diferentes concentraciones de cobre, en la parte b) se observan los coeficientes de extinción de todas las muestras, tanto de CdS como de CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre.	59
4.7	En esta figura se muestra la profundidad de penetración de las ondas electromagnéticas en las películas de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre, mostrándose una mayor atenuación en las muestras M3 y M4 entre 570 y 800 nm.	61
4.8	Band gaps de las películas de CdS:Cu.	62
4.9	Ejemplo de una gráfica de corriente contra voltaje.	63
4.10	a) Resistividades eléctricas sin y con iluminación vs tiempo de inmersión y b) energías de banda prohibida vs tiempo de inmersión.	65
4.11	Imágenes de SEM de las películas delgadas de CdS dopadas con diferentes molaridades de Cu, a) 0 M, b) 0.001 M, c) 0.03 M, d) 0.05 M.	66

4.12	Difractogramas XRD de las películas delgadas de CdS y CdS:Ag a diferentes tiempos de deposición. Línea verde CdS hexagonal, línea azul AgNO ₃ . PDF#41-1049	68
4.13	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.	69
4.14	Espectros de transmitancia de las películas de CdS y CdS:Ag.	70
4.15	Espectros de absorción de las películas de CdS y CdS:Ag.	71
4.16	Espectros de reflexión, absorción y transmisión de las películas delgadas semiconductoras CdS y CdS dopada con diferentes tiempos de deposición de Ag.	73
4.17	La parte a) muestra el comportamiento del índice de refracción entre el CdS puro y el CdS dopado con plata a diferentes tiempos de deposición, en la parte b) se observan los coeficientes de extinción de todas las muestras, tanto de CdS como de CdS dopadas con plata a diferentes tiempos de deposición.	75
4.18	Profundidad de la penetración de la luz de los materiales CdS y CdS:Ag.	76
4.19	Band gaps de las películas de CdS:Ag.	77
4.20	a) resistividades eléctricas sin y con iluminación vs tiempo de inmersión y b) energías de banda prohibida vs tiempo de inmersión.	79
4.21	Imágenes de SEM de las películas delgadas de CdS dopadas con Ag diferentes tiempos de deposición, a) CdS, b) 30 min, c) 60 min.	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla		Página
3.1	Compuestos utilizados para la elaboración de CdS:Cu.	22
3.2	Compuestos utilizados para la elaboración de CdS.	23
3.3	Compuestos utilizados para la síntesis de iones Ag.	24
4.1	Información de la resistividad eléctricas para el CdS y el CdS dopado con diferente concentración de átomos de Cu. Profundidad de la penetración de la luz de los materiales CdS y CdS:Ag.	64
4.2	Propiedades eléctricas.	78

EVENTOS Y PUBLICACIONES

Se presentaron parcialmente algunos de los resultados obtenidos a lo largo de éste trabajo en una serie de eventos internacionales y artículos:

- XXVI International Materials Research Congress 2017, **Optical characterization of ammonia-free CdS-Cu thin films using flexible substrate by chemical bath deposition**, Cancún, México, agosto 2017.
- XXVII International Materials Research Congress 2018, **Optical characterization of ammonia-free CdS:Ag thin films using flexible substrate by chemical bath deposition**, Cancún, México, agosto 2018.
- Corral-Guerrero, R. A.; Ochoa-Landín, R.; Apolinar-Irbe, A.; Castillo, S. J. / **Optical and structural properties of ammonia-free CdS:Cu thin film grown on flexible substrate by chemical bath method**. In: Chalcogenide Letters. 2018; pp. 429-434.
- Colloquium Spectroscopicum Internationale XLI & I Latin American Meeting on LIBS, **Optical characterization of CdS:Ag films by chemical bath deposition**, UNAM, Ciudad de México, México, junio 2019.
- R.A. Corral-Guerrero; R Ochoa-Landín; A. Apolinar-Irbe; A. de Leon; S.J. Castillo **Silver doped cadmium sulfide thin films on a PET flexible substrate**, Chalcogenide Letters. 18(6), 351 (2021).

RESUMEN

El objetivo de este trabajo consiste en mejorar el rendimiento de las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS), mejorando sus propiedades eléctricas y ópticas. Entre las diversas formas de lograr este objetivo, se seleccionó el dopaje del CdS con metales (cobre y plata) para reducir el bandgap y mejorar las propiedades ópticas del CdS. En este trabajo, hemos preparado CdS dopado con diferentes molaridades de una sal de cobre (Cu) y CdS dopadas mediante inmersión en una solución acuosa rica en iones plata (Ag) a diferentes tiempos de deposición. Las películas delgadas fueron caracterizadas estudiando sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Las películas delgadas de sulfuro de cadmio dopado con cobre (CdS:Cu) que se obtuvieron depositadas sobre sustrato flexible mediante la deposición por baño químico (DBQ), mostraron un cambio en la banda prohibida (2.46 a 2.29 eV). Las micrografías (SEM) nos revelan que dichas películas presentan pequeñas nanopartículas (5-7 nm) con aglomerados de estas. Los difractogramas de rayos X indican una estructura hexagonal la cual fue perdiendo cristalinidad a medida que aumenta la molaridad de cobre en la muestras de CdS:Cu. La resistividad eléctrica de las películas de CdS:Cu no tuvieron cambios significativos. Las películas delgadas de sulfuro de cadmio dopado con plata (CdS:Ag), fueron depositadas sobre un sustrato flexible variando el tiempo de inmersión en la solución acuosa de iones plata, la banda prohibida directa mostró valores entre 2,25 a 2,46 eV. La estructura cristalográfica de las películas de CdS:Ag identificó una evolución desde el patrón hexagonal original del CdS hasta la aparición de señales características de plata metálica. De las imágenes del SEM se aprecia que cuando aumentan los tiempos de inmersión, la superficie muestra agregados que corresponden a la plata, a medida que aumenta el tiempo de inmersión dichos agregados de plata aumentan en tamaño y en número. Finalmente, las resistividades eléctricas medidas estuvieron en el rango de 5.0 y $12.1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$.

Palabras clave: películas delgadas, sulfuro de cadmio, dopante, sustrato flexible.

ABSTRACT

The aim of this work is to improve the performance of cadmium sulfide (CdS) thin films, improving their electrical and optical properties. Among the various ways to achieve this goal, CdS doping with metals (copper and silver) was selected to reduce the bandgap and improve the optical properties of CdS. In this work, we have prepared CdS doped with different molarities of a copper (Cu) salt and doped CdS by immersion in an aqueous solution rich in silver ions (Ag) at different deposition times. The thin films were characterized by studying their optical, structural, morphological and electrical properties. Thin films of copper-doped cadmium sulfide (CdS:Cu) that were obtained deposited on flexible substrate by chemical bath deposition (DBQ), showed a change in the band gap (2.46 to 2.29 eV). The micrographs (SEM) reveal that these films present small nanoparticles (5-7 nm) with agglomerates of these. The X-ray diffractograms indicate a hexagonal structure which lost crystallinity as the copper molarity increased in the CdS:Cu samples. The electrical resistivity of the CdS:Cu films did not show significant changes. Thin films of silver doped cadmium sulfide (CdS:Ag) were deposited on a flexible substrate varying the immersion time in the aqueous solution of silver ions, the direct band gap showed values between 2.25 to 2.46 eV . The crystallographic structure of the CdS:Ag films identified an evolution from the original hexagonal pattern of CdS to the appearance of characteristic silver metallic signals. From the SEM images it can be seen that when the immersion times increase, the surface shows aggregates that correspond to silver, as the immersion time increases, said silver aggregates increase in size and number. Finally, the measured electrical resistivities were in the range of 5.0 and $12.1 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$.

Keywords: thin films, cadmium sulfide, flexible substrate, dopant.

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La energía solar es la energía más limpia que podemos usar, es gratuita y prácticamente inagotable ya que podría durar miles de millones de años. Este recurso energético enorme, confiable y limpio representa una alternativa viable a los combustibles fósiles que actualmente contaminan nuestro aire y agua, amenazan la salud pública y contribuyen al calentamiento global. La cantidad de energía que cae en la superficie de la Tierra desde el sol es tan enorme que toda la energía almacenada en las reservas de petróleo, carbón y gas natural de la Tierra se corresponde con solo 20 días de sol. La energía del sol proporciona alrededor de 1300 vatios por metro cuadrado fuera de la atmósfera de la Tierra. Aproximadamente un tercio de esta luz se refleja de nuevo en el espacio, y algo es absorbido por la propia atmósfera [1].

Usando el efecto fotovoltaico, una celda solar convierte la energía luminosa proveniente del sol en corriente eléctrica. La tecnología fotovoltaica (PV) actualmente tiene un pequeño impacto en el medio ambiente, ya que genera electricidad a partir de la luz y no produce contaminación del aire ni residuos peligrosos, no requiere el transporte ni la quema de combustibles, y debido a que su fuente de energía, la luz solar, es libre y abundante, los sistemas fotovoltaicos pueden garantizar el acceso a la energía eléctrica.

Las celdas solares de película delgada utilizan un grupo de materiales con altos coeficientes de absorción. Esta propiedad reduce el grosor de las películas de unos pocos cientos de micras a solo unas pocas micras. Por lo tanto, la cantidad de materias primas necesarias para la fabricación de celdas solares es significativamente menor que la utilizada para la tecnología del silicio y se pueden usar en forma policristalina sin requerir costosas técnicas de procesamiento y deposición.

Los semiconductores binarios II-VI son compuestos que consisten en elementos exclusivos de los grupos II y VI de la tabla periódica. El sulfuro de cadmio (CdS), el selenuro de cadmio (CdSe) y el telururo de cadmio (CdTe) son materiales prometedores para una variedad de aplicaciones optoelectrónicas, incluidos dispositivos fotoconductores, fotoluminiscentes, electroluminiscentes y fotovoltaicos. El sulfuro de cadmio funciona bien como capa ventana en la celda solar. A lo largo de los años, las películas delgadas de CdS han sido intensamente estudiadas y han sido utilizadas en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Entre los compuestos semiconductores II-VI, el sulfuro de cadmio (CdS) es uno de los materiales más estudiados debido a sus propiedades físicas interesantes y potenciales para aplicaciones industriales. Particularmente, en aplicaciones de celdas solares de gran área, el CdS sigue siendo una de las capas ventana óptimas para celdas solares debido a que su banda de energía prohibida se encuentra en el rango de 2.42 a 2.53 eV, en bulto.

Las películas delgadas de semiconductores como el CdTe y CdSe los cuales poseen una banda de energía prohibida de 1.5 y 1.7 eV respectivamente las hace que sean utilizadas como capas activas en celdas fotovoltaicas. Dichas películas presentan altos coeficientes de absorción óptica (por lo que la luz puede ser absorbida por capas tan delgadas como unos pocos micrómetros) y propiedades eléctricas que pueden controlarse fácilmente en un amplio rango al doparse con impurezas.

La película delgada de sulfuro de cadmio (CdS) es una de las más estudiadas debido a sus numerosas aplicaciones optoelectrónicas. Actualmente, una de sus aplicaciones importantes es cuando se usa como una capa de ventana en celdas solares, específicamente, celdas solares de alta eficiencia como el CdTe/CdS y CdS-Cu (In, Ga) [2, 3]. La celda solar CdTe/CdS es una heterounión de un semiconductor tipo p (CdTe) y otro tipo n (CdS), donde el semiconductor de película delgada CdTe actúa muy bien como absorbente [4] con un 1.5 eV (cercana a la longitud de onda infrarroja) banda prohibida (band gap) directa y 2.42 eV (longitud de onda verde) para CdS como la capa ventana [5]. Aunque la comercialización de celdas solares CdTe con sustrato de vidrio es muy alta [6], esa es precisamente una de las principales desventajas del sustrato de vidrio, debido a problemas de transporte y rotura [3, 7].

Dependiendo de la técnica de crecimiento de la película de CdS es el tipo de semiconductor, generalmente cuando se utiliza la técnica de depósito de baño químico la película de sulfuro de cadmio sale del tipo n, lo que significa que la película no es estequiométrica, sino que presenta más átomos de cadmio que de azufre. Como el cadmio es el ion metálico, por lo tanto, es el que proporciona los electrones haciéndolo tipo n.

Hay varios estudios que han estado sintetizando películas delgadas de CdS dopadas con cobre usando diferentes métodos de síntesis [8-11], así como su efecto sobre la eficiencia de las celdas solares [12, 13] usando sustratos rígidos. Sin embargo, debido a las desventajas mencionadas anteriormente, se ha investigado para reemplazar el sustrato de vidrio con un sustrato flexible debido a su peso ligero, irrompible, resistencia a medio ambiente con temperatura alta ya que al calentarse irradia menos calor que un sustrato de vidrio [14, 15].

Cuando el CdS se deposita sobre un sustrato flexible, el sustrato se cubre con una capa conductora transparente, y forma una capa delgada que actúa como una capa de ventana, que logra una buena foto conversión, genera celdas fotovoltaicas eficientes [16-19]. Entre los métodos que se han utilizado para obtener una capa de CdS de alta calidad en un material flexible, podemos mencionar: deposición por láser pulsado [20], evaporación térmica al vacío [21], deposición química en baño [22], electrodeposición [23], pulverización pirólisis [20], entre otros. Para profundizar más en las diferentes técnicas de depósito ver la siguiente referencia bibliográfica [24]. Pero el procedimiento más utilizado es la deposición por baño químico, porque es económico, simple y expandible, además se puede obtener una buena uniformidad de la película y una adhesión adecuada al material flexible. Todo esto se logra en una solución de CdS a una temperatura bastante baja [25, 18, 26]. Los sustratos flexibles más utilizados son el tereftalato de polietileno (PET), el policarbonato (PC), láminas de plástico recubiertas con una película de grafeno o ITO [27-31].

Se sabe que los iones de cobre (Cu) introducidos en la estructura del CdS actúan como impurezas aumentando la resistividad en condiciones de oscuridad. Debido a que el CdS tiene una alta resistividad en la oscuridad, hay algunas investigaciones que abordan varias formas de tratar de reducirlo [20, 32]. En una investigación [19], dos películas delgadas, una

de CdS y la otra era CdS:Cu (sulfuro de cadmio dopado con cobre) utilizando la técnica de pirólisis por pulverización química, el sustrato que utilizaron fue el vidrio. Obteniendo como resultado que el intervalo de banda de las películas disminuye de 2.451 eV para CdS, y 2.41 eV para CdS:Cu, y que las mediciones eléctricas indican que la conductividad de CdS:Cu dependía de la concentración de dopaje. En otro trabajo [31], utilizando la técnica de pirólisis por pulverización ultrasónica y precursor acuoso para las películas delgadas de CdS:Cu, utilizaron un vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) como sustrato, la capa conductora transparente. Obtuvieron que si el color de las películas se oscurecía se debía a los mayores niveles de dopaje.

Así como hay varios artículos sobre dopar el sulfuro de cadmio con cobre, para reducir la resistividad y producir la propiedad deseada de películas delgadas de CdS, también hay algunos estudios donde se lleva a cabo un dopado con plata (Ag) [33-35]. La plata, utilizada como dopante para CdS, aumenta la conductividad y simultáneamente reduce la fotoconductividad a un nivel tolerable para los requisitos de las celdas solares [36].

El trabajo de investigación [37] proporcionó una comparación entre las películas delgadas de CdS:Ag (sulfuro de cadmio dopado con plata) y CdS. El objetivo consistía en examinar el papel de Ag como dopante en películas delgadas de CdS. Los resultados mostraron una mejora de los parámetros del semiconductor debido al dopaje con Ag del CdS. Sin embargo, se observó una degradación insignificante de la resistencia de derivación (R_{sh}) y el factor de diodo (n) debido al dopaje con Ag.

Otros estudios mostraron que el dopaje de plata afecta fuertemente la morfología de las muestras y la transmisión óptica disminuye con la cantidad creciente de Ag [38-41]. Chandel [42] preparó CdS:Ag por medio de la técnica de deposición de baño químico, obteniendo un decremento del band gap de 2.49 eV a 2.33 eV después del dopaje, este decremento muestra que puede ser utilizado como capa ventana en una celda solar ya que aumenta su conductividad eléctrica y su reflectividad óptica, produciendo esto una ligera disminución en su transmisión óptica.

En este trabajo de tesis se pretende crear películas delgadas semiconductoras fabricadas con sulfuro de cadmio (CdS), para ser dopadas con cobre (Cu) o plata (Ag), con el fin de incrementar los electrones para mejorar las propiedades eléctricas y ópticas; la técnica de deposición por baño químico fue la utilizada para sintetizar dichas películas delgadas semiconductoras.

La capacidad de controlar las propiedades físicas de CdS con el proceso de dopaje se convierte en un tema importante a abordar para optimizar el rendimiento de CdS en la amplia gama de posibles aplicaciones ópticas y solares.

1.1 Enunciado del problema de investigación

Las películas de CdS elaboradas con la técnica depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition) son de alta calidad y se pueden depositar en un área extensa; sin embargo, tienen un alto valor de resistividad, así como una alta transmitancia, lo que favorece su utilización como materiales ópticos para aplicaciones fotovoltaicas. Hay poca información disponible sobre las características de transmitancia, resistividad y absorbancia de CdS:Cu y CdS:Ag como películas delgadas depositadas sobre sustrato flexible elaboradas por CBD. En este trabajo, se estudió las películas de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre sobre sustrato flexible (PET), utilizando la técnica CBD, y películas delgadas de CdS:Ag también sobre sustrato flexible, variando el tiempo de inmersión en una solución rica en iones plata utilizando la técnica CBD.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general.

Síntesis y caracterización de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) dopadas con un metal ($M = \text{Cu}, \text{Ag}$) sobre sustratos flexibles (PET) cubiertos con ITO

mediante la técnica de depósito por baño químico, para ser utilizada como capa ventana en celdas solares del tipo CdS:M/CdTe o CdS:M/CdSe.

1.2.2 Objetivos particulares.

- i. Preparación de películas de CdS.
- ii. Introducir las películas de CdS en una disolución acuosa rica en iones plata a diferentes tiempo de inmersión para obtener las película CdS:Ag.
- iii. Preparación de las películas de CdS:Cu con diferentes molaridad.
- iv. Obtener las propiedades estructurales de las diferentes películas (DRX).
- v. Micrografías de las diferentes películas delgadas (SEM).
- vi. Obtener los espectros de transmisión de todas las películas delgadas
- vii. Calcular los espectros de absorción a partir de los espectros de transmisión.
- viii. De los espectros de transmisión y absorción calcular los espectros de reflexión de todas las películas.
- ix. A partir de los espectros de absorción calcular la banda de energía prohibida, el coeficiente de extinción y la profundidad de penetración de la luz, de todas las películas.
- x. Calcular el índice de refracción a partir de los espectros de reflexión y el coeficiente de extinción.
- xi. Calcular la resistividad eléctrica de todas las películas.
- xii. Obtener caracterizaciones complementarias como micrografías de SEM y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

Los semiconductores son materiales usados ampliamente para varias aplicaciones. Podemos encontrarlos en dispositivos electrónicos como diodos, transistores o circuitos integrados, pero para nosotros, juegan un papel crucial como materiales activos en las celdas solares.

Es importante comprender las propiedades de los semiconductores para vincular la teoría con las aplicaciones que impulsan gran parte de la investigación en esta área. El énfasis principal de esta sección es revisar aquellos aspectos de la teoría de los semiconductores, relacionados con las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales que se examinarán.

2.1 Teoría de los semiconductores

La conversión de energía solar fotovoltaica es un proceso de conversión de un solo paso que genera energía eléctrica a partir de energía luminosa. Como su propio nombre sugiere, la palabra "fotovoltaica" tiene dos partes, foto se deriva de la palabra griega que significa luz y voltaje relacionada con el pionero de la electricidad Alessandro Volta. Entonces, los fotovoltaicos podrían traducirse literalmente como luz-electricidad, lo que significa que convierten la energía de la luz en energía eléctrica. El efecto fotovoltaico fue reportado por primera vez por Edmund Bequerel en 1839 cuando observó que la acción de la luz sobre un electrodo de platino recubierto de cloruro de plata o bromuro de plata sumergido en electrolito producía una corriente eléctrica.

El dispositivo fotovoltaico se denomina comúnmente como celda solar, que se puede definir como un simple diodo de unión p-n que genera los portadores de carga con incidencia de luz. La efectividad de un dispositivo fotovoltaico depende de la elección de los materiales absorbentes de luz y de la forma en que están conectados al circuito externo.

Los materiales se pueden clasificar en términos de sus propiedades eléctricas: conductores, semiconductores y aisladores. Lo que determina si un material es un aislante, un conductor o un semiconductor es la ubicación de la energía de Fermi en relación con las bandas de valencia y de conducción, y el tamaño de la brecha de energía entre estas dos bandas. En el caso de los aislantes, existe una gran brecha de energía entre las bandas de valencia y conducción, y la energía de Fermi se encuentra entre las dos bandas. Esto significa que la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción está completamente vacía. Si aplicamos un voltaje modesto a través del sólido, los electrones intentarán responder a él recogiendo energía del campo eléctrico y moviéndose a lo largo de las líneas de campo hacia el extremo positivo. Requiere mucha energía, mayor a 4 eV, para excitar los electrones lo suficiente como para llegar a la banda de conducción. Por lo tanto, se requiere mucha energía para atravesar el intervalo de banda, ya que el ancho del intervalo de banda es muy grande. Un metal es un excelente conductor porque, a temperatura ambiente, tiene electrones en su banda de conducción constantemente, con poca o ninguna energía aplicada. Esto puede ser debido a su banda estrecha (menor a 0.1 eV), y la banda de conducción puede superponerse a la banda de valencia para que compartan los electrones. El diagrama de banda se dibujaría con E_c y E_v muy juntos, si no se superponen.

Ahora, los semiconductores son generalmente ciertos elementos que permiten, pero aún resisten el flujo de electricidad. Estos semiconductores se encuentran en algún lugar entre buenos conductores y malos conductores. Los semiconductores son muy importantes ya que tienen una estructura atómica única que permite controlar su conductividad mediante estimulación con corrientes eléctricas, campos electromagnéticos o incluso luz. La brecha de banda (band gap), se encuentra entre 0.1 eV a 4 eV, es lo suficientemente amplia como para que la corriente no la atravesase en todo momento, pero lo suficientemente estrecha como para que no se necesite mucha energía para que los electrones en la banda de conducción creen una corriente. Han ocupado completamente la banda de valencia, en $T = 0 K$, pero la brecha de energía prohibida no es muy grande, debido a esto no se conducen en condiciones normales, pero estos electrones están unidos libremente y, por lo tanto, cualquier excitación hace que rompan el enlace, lo que resulta en conducción. Esto hace posible construir

dispositivos a partir de semiconductores que pueden amplificar, cambiar, convertir la luz solar en electricidad o producir luz a partir de la electricidad.

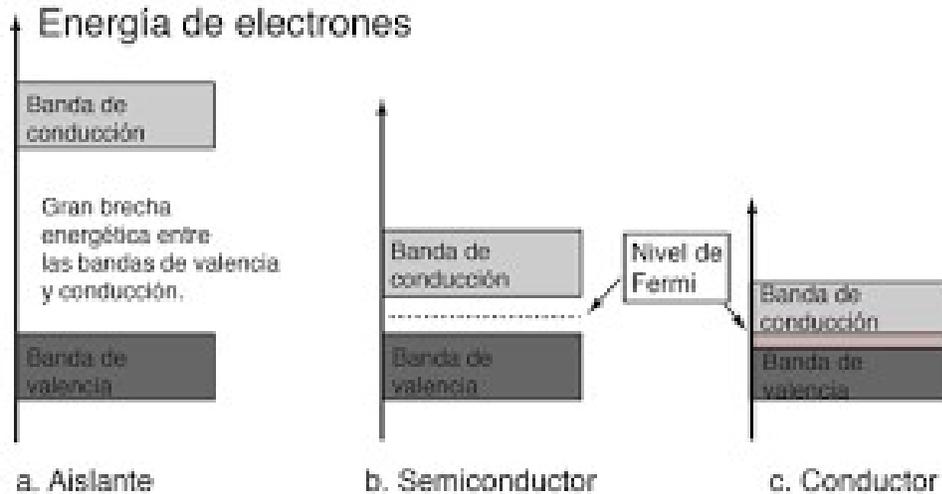


Figura 2.1. A medida que aumenta el número de átomos en una molécula o grupo, los orbitales atómicos se dividen en múltiples niveles, y finalmente se unen para formar bandas en el límite de muchos átomos. Las bandas superpuestas (izquierda) y no superpuestas (derecha) representan un metal y un semiconductor, respectivamente.

Los semiconductores se pueden clasificar como semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es uno, que es lo suficientemente puro como para que las impurezas no afecten su comportamiento eléctrico. Aquí, todos los portadores se crean debido a electrones excitados térmica u ópticamente desde la banda de valencia completa hacia la banda de conducción vacía. Los electrones y los huecos fluyen en dirección opuesta en un campo eléctrico, aunque contribuyen a la misma dirección ya que están cargados de manera opuesta. Un semiconductor extrínseco es el que ha sido impurificado con impurezas para modificar el número y tipo de portadores de carga libres. Cuando un semiconductor está impurificado con una impureza donante, tiene un electrón extra, lo que lo convierte en un semiconductor de tipo n. De manera similar, cuando se incorpora una impureza aceptora; da lugar a un hueco extra, lo que lo convierte en un semiconductor de tipo p.

Los niveles de energía para un átomo son discretos, pero están tan espaciados que forman bandas de energía continuas. En cualquier semiconductor hay una región de energía prohibida en la que los estados permitidos no pueden existir. La banda de energía por encima de esta brecha de energía se llama banda de conducción y la de abajo se llama banda de valencia. Y la región de energía prohibida se llama Energy Bandgap (Eg), que es uno de los parámetros más importantes en los semiconductores.

El nivel de Fermi se define como el nivel de energía por debajo del cual todos los estados tendrán como máximo dos electrones de espín opuesto según el principio de exclusión de Pauli [43, 44]. También se puede definir como el nivel de energía donde la probabilidad de encontrar un electrón es $\frac{1}{2}$. La función de distribución de Fermi viene dada por

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/kT}} \quad (2.1)$$

donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, E_F es la energía de Fermi. Para un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra aproximadamente en el medio del intervalo de banda. Este nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción para el tipo n y hacia la banda de valencia para los semiconductores tipo p. Los niveles de Fermi se pueden calcular utilizando las ecuaciones que se muestran a continuación [43, 45].

$$\text{Para tipo n } E_F - E_C = kT \ln \left(\frac{N_D}{N_C} \right) \quad (2.2)$$

$$\text{Para tipo p } E_V - E_F = kT \ln \left(\frac{N_A}{N_V} \right) \quad (2.3)$$

donde k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta, E_F es la energía de Fermi, E_C es el nivel de energía en la parte inferior de la banda de conducción, E_V es el nivel de energía más alto de la banda de valencia, N_C y N_V es el densidad efectiva de estado en la banda de conducción y la banda de valencia respectivamente, N_D y N_A es la concentración de donador y aceptor respectivamente [43].

2.2 Características de los semiconductores: *CdS*, *CdS:Cu* y *CdS:Ag* (tipo n)

Se han investigado y estudiado las propiedades del dopaje en el sulfuro de cadmio (CdS) con el fin de ser utilizada como capa ventana en celdas solares. El efecto del dopaje con diferentes materiales del CdS modifica las propiedades de la heterounión, así como las propiedades estructurales, ópticas, y eléctricas, etc. Entre los diferentes métodos de fabricación, los investigadores prefirieron las técnicas de deposición por baño químico (DBQ), ya que ofrece la ventaja de trabajar en solución y ser más barato y fácil de hacer a gran escala que los métodos físicos.

El *CdS* es un semiconductor que dependiendo de la técnica de crecimiento puede ser tipo n o tipo p, independientemente del tipo presenta un banda de energía prohibida directa, buena transmisión óptica y resistividad eléctrica sintonizable [46]. El *CdS* en bulto puede aparecer en una estructura de cristal de blenda de zinc (cúbica) o de wurtzita (hexagonal) en condiciones normales. La diferencia de energía (formación) entre estas dos estructuras es muy pequeña y la estructura de wurtzita es ligeramente más estable. Se ha informado que la resistividad eléctrica de las películas delgadas de *CdS* es del orden de 10^5 - $10^7 \Omega \text{ cm}$ [46, 47]. Sin embargo, se ha demostrado que el dopaje de metales (*CdS* dopado con galio) reduce la resistividad en hasta $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ y aumenta la concentración del portador en hasta 10^{19} cm^{-3} [48]. La energía del intervalo de banda óptica es de aproximadamente 2,4 a 2,5 eV, que depende de la estructura cristalina, la disposición y distribución de los átomos en la red y la regularidad del cristal. Tiene un coeficiente de absorción de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ a una longitud de onda de 450 nm. [49].

La película *CdS* en una celda solar es la llamada capa ventana. Es llamada así por ser de los primeros materiales con los que la luz se encuentra al penetrar en la estructura de la celda, pero con el requisito adicional de no absorber radiación para que la luz alcance la zona de la unión y la capa absorbidora dando lugar al efecto fotovoltaico. Como es de tipo n, permite la formación de una unión p-n, por ejemplo, con *CdTc* de tipo p. La posición de la banda de conducción de *CdS* es mucho más baja que la de otros materiales de tipo n basados

en óxido, como el TiO_2 y el ZnO , lo que facilita el transporte de electrones a la capa de tipo n [50].

Muchos investigadores han realizado los estudios en la era del dopaje de diferentes metales sobre CdS, y estos estudios han demostrado que las características eléctricas de CdS pueden cambiarse al doparse con Mn, Cu, Ni, Co, Ga, B, Ag, etc [51].

En el trabajo [52] estudiaron películas delgadas de p-CdS (Cu). En general, se ha considerado que la formación de CdS de tipo p es muy difícil debido al fuerte efecto de autocompensación debido a las vacantes de azufre y la profundidad del nivel de aceptador en CdS. Descubrieron que las películas delgadas de CdS dopadas con Cu depositadas por deposición al vacío mostraron una conducción de tipo p al menos del 1% de la relación atómica de Cu/Cd.

La plata, utilizada como dopante para CdS, aumenta la conductividad y simultáneamente reduce la fotoconductividad a un nivel tolerable para los requisitos de la celda solar [53]. La diferencia potencial entre el nivel de Fermi de Ag y la banda de conducción de semiconductores facilita la transferencia de electrones entre la matriz de semiconductores y el dopante. El dopaje con Ag puede proporcionar una manera conveniente de adaptar las propiedades físicas del semiconductor intrínseco [54]. Sin embargo, la Ag es un metal activo que puede oxidarse fácilmente mediante el método de dopaje general. Las impurezas como la Ag se difunden fácilmente incluso a temperatura ambiente [54, 55]. Un resultado científico interesante que vale la pena mencionar, proviene del siglo anterior que realizó Vogel, quien estudió la sensibilización de Ag de las emulsiones fotográficas entre los años 1879 y 1898 [53]. Logró un cambio significativo de la fotosensibilidad, hacia la parte roja e IR del espectro, alcanzando simultáneamente un aumento de la fotorrespuesta en la emulsión. Debido al dopaje de Ag del CdS, los parámetros de las celdas solares mejoraron. Sin embargo, se observó una degradación insignificante de la resistencia de derivación (R_{sh}) y el factor de diodo (n) debido al dopaje con Ag [56].

Shah et al mostraron que el dopaje con plata afecta fuertemente la morfología de las muestras. En [53] sus películas se sumergieron en una solución de nitrato de plata de baja

concentración, las muestras permanecieron en la solución durante más tiempo sin sufrir daños. La difusión de plata en las películas se produjo por recocido. El estudio óptico mostró que la transmisión óptica disminuyó con el aumento del porcentaje de masa de plata porque la plata es un buen reflector. La transmisión disminuyó del 80% al 30% a medida que las muestras se doparon con plata. Se observó un ligero cambio en el intervalo de banda óptica. Los índices de refracción varían de 2.02 a 3.14 y el grosor correspondiente varía de 248 nm a 860 nm.

En esta investigación, las películas delgadas de CdS se sintetizaron por deposición química en el baño y se comportaron como un semiconductor de tipo n. Debido a que el radio covalente del cobre (138 pm) es del orden del radio covalente del cadmio (148 pm), se promovería un dopaje sustitucional, contrayendo la red del CdS dopado. Para el caso del CdS:Ag, debido a que el radio covalente de la plata (153 pm) es mayor que el radio covalente del cadmio se promovería un dopaje intersticial, expandiendo la red del CdS dopado con plata.

El *CdS:Cu* y *CdS:Ag* que se quieren obtener debe presentar propiedades estructurales similares a las que presenta el *CdS*.

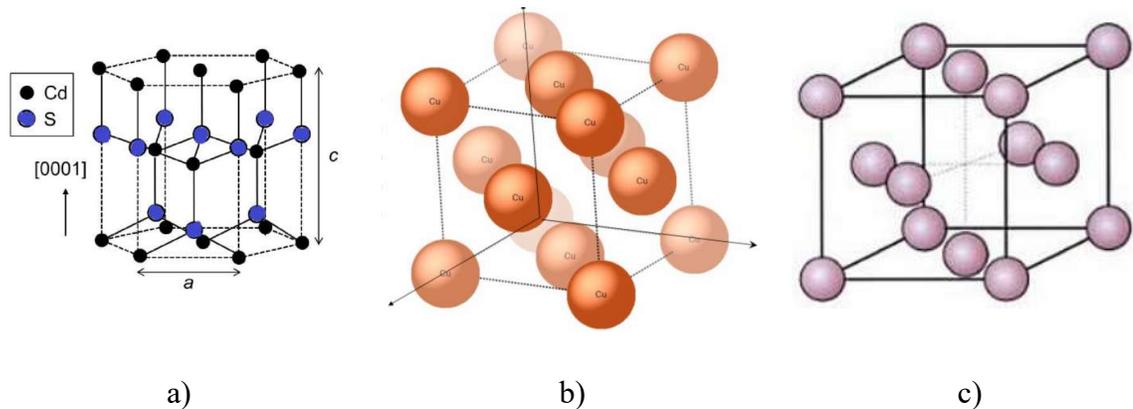


Figura 2.2. a) Estructura cristalina del CdS, b) estructura cristalina del Cu, c) estructura cristalina de la Ag.

2.3 Sustrato

2.3.1 Óxido de indio y estaño (ITO)

El óxido de indio-estaño (ITO) fue reportado por primera vez en 1954 por G. Rupprecht [15]. Entre la clase de película de óxido conductor transparente (TCO), ITO se ve favorecido principalmente debido a su combinación de propiedades tecnológicamente importantes como baja resistividad eléctrica, alta transmitancia de rango de luz visible, alta reflectancia infrarroja, excelente adherencia al sustrato, dureza e inercia química [16-21].

ITO es un semiconductor de banda ancha, degenerado, de tipo n, que debe su resistividad eléctrica relativamente baja a su alta densidad de portadores libres. La densidad de portador libre de ITO se puede aumentar a aproximadamente $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ con un dopaje en volumen de estaño (Sn) al 10%. Los portadores libres están formados en el material por dos tipos diferentes de donadores de electrones que sustituyen los iones Sn tetra-valentes y las vacantes de oxígeno [23-25]. La resistividad más baja de ITO se ha reportado como $4.4 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$ por evaporación térmica a una temperatura de 300°C [26-27]. Las películas ITO producidas comercialmente tienen una resistividad de aproximadamente $2 \times 10^{-4} \text{ } \Omega\text{cm}$.

2.3.2 Sustrato flexible

Hoy en día, el sustrato flexible está atrayendo cada vez más atención, y el ITO convencional se agrietaría después de doblarlo y una película delgada de ITO de alta conducción eléctrica siempre implica una temperatura alta del sustrato durante el proceso de pulverización o recocido que no es adecuado para el sustrato flexible como el PET (Tereftalato de polietileno) con una resistividad superficial de $10 \frac{\Omega}{sq}$. El tereftalato de polietileno (PET) es un poliéster químicamente estable, y su uso ha aumentado drásticamente en las últimas décadas con una multitud de aplicaciones, que van desde envases de alimentos y bebidas hasta la fabricación de componentes electrónicos y como fibras en la ropa. El PET es naturalmente transparente. Es por esta razón que se han investigado nuevos electrodos con menor resistividad y buena resistencia a la tensión y al estrés.

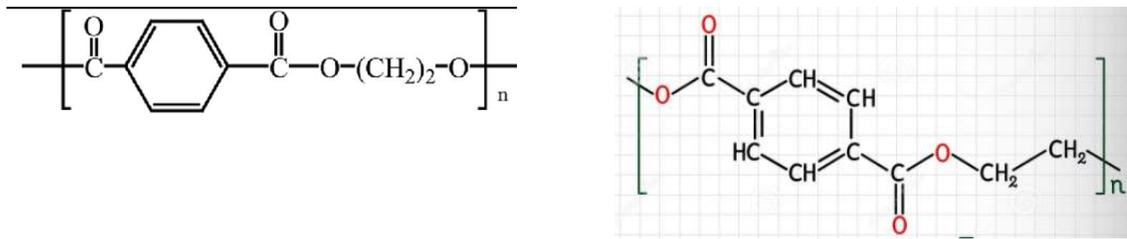


Figura 2.3. Estructura química del PET.

2.4 Depósito por baño químico (DBQ)

Existen diferentes métodos para preparar las películas delgadas de sulfuros metálicos binarios incluidos los *CdS*. Uno de los métodos más populares para depositar películas delgadas de *CdS* con alto grado de reproducibilidad sobre sustratos de gran área en una forma económica es el método de deposición de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition) [58].

El depósito por baño químico consiste en la precipitación controlada del material (por ejemplo, *CdS*) que se desea obtener sobre un sustrato caliente mediante un sistema de reacciones químicas que tienen lugar en disoluciones acuosas, de forma tal que la precipitación ocurre uniformemente sobre el sustrato. El sustrato, donde se pretende que crezca la película, se sumerge en el interior del baño químico ajustado a una temperatura durante un tiempo especificado [59].

Consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de: una fuente de iones metálicos (generalmente es una sal), un “agente acomplejante” y una fuente de iones calcógeno. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres [59].

El baño químico para la deposición consta de precursores, agentes complejos para disolver el precursor en solución y la fuente calcógeno como fuente de reacción.

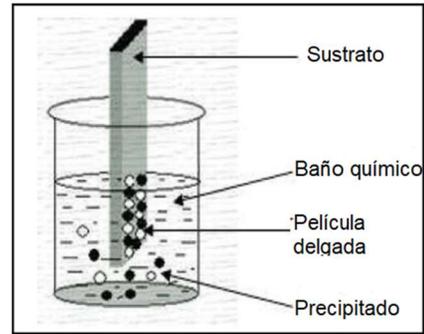
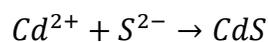


Figura 2.4. Equipo utilizado para la síntesis de las películas en el laboratorio de física en la Universidad de Sonora (DIFUS).

A continuación, nos concentramos en las reacciones que tienen lugar en la formación del material semiconductor. La formación de la película puede tener lugar por dos diferentes mecanismos. El primer mecanismo es el que involucra la reacción de especies atómicas en la superficie, este mecanismo se denomina átomo a átomo o ion a ion. El segundo mecanismo es asociado a la aglomeración de coloides formados en la solución, los cuales pueden ser considerados como un crecimiento en agrupamiento o cluster. Para efectos prácticos, la formación del núcleo que da paso a la formación de la película puede ocurrir por un proceso de nucleación heterogénea sobre el sustrato o por un proceso de nucleación homogénea en el volumen de la solución [60, 61].

2.4.1 Mecanismo ion por ion [61].

El mecanismo conceptualmente más simple, a menudo supone que el operativo en general se conoce comúnmente como el mecanismo de ion por ion, ya que se produce por reacciones secuenciales iónicas. La base de este mecanismo, ilustrado para CdS , está dada por:



Esta ecuación representa al equilibrio que existe entre la parte del CdS que se disuelve y la parte que queda sin disolver. Como en todo equilibrio químico, a una temperatura dada, se puede determinar la constante del producto de solubilidad, que en este caso se define como [61]:

$$K_{ps}CdS = [Cd^{2+}][S^{2-}]$$

Si el producto iónico $[Cd^{2+}][S^{2-}]$ excede el producto de solubilidad, K_{ps} , del CdS , entonces el CdS se formará como una fase sólida. En la siguiente Figura se muestra el esquema de nucleación y crecimiento mediante el proceso de ion a ion.

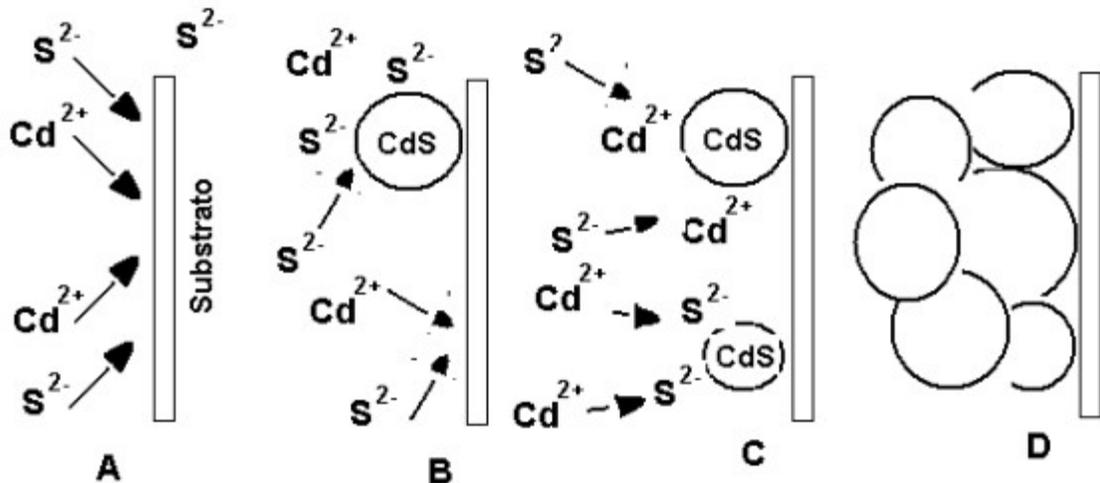
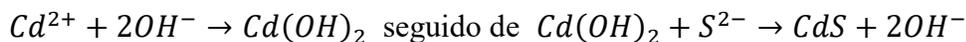


Figura 2.5. Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. **A:** Difusión de los iones Cd^{2+} y S^{2-} hacia el sustrato. **B:** Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de CdS . **C:** Crecimiento de los núcleos de CdS por absorción de los iones Cd^{2+} y S^{2-} presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. **D:** Crecimiento continuo de los cristales de CdS [61].

2.4.2 Mecanismo por formación de hidróxidos [61].

Por lo general, durante el proceso de CDB, la complejación del Cd era necesaria para evitar la precipitación de $Cd(OH)_2$, lo que impediría el crecimiento de películas delgadas de CdS . Sin embargo, muy a menudo $Cd(OH)_2$ (o metal hidróxidos en general) son productos

intermedios de reacción importantes en el proceso del CDB. Entonces el CdS se forma por la reacción de iones S^{2-} generados lentamente con $Cd(OH)_2$.



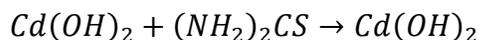
En este caso, la formación de sulfuro se producirá preferentemente en la superficie del hidróxido en lugar de nucleada por separado en la solución. Esta reacción se produce tanto en los coloides adsorbidos en la superficie y en los que se dispersan en la solución. La reacción continúa hasta que todos los hidróxidos se convierten en sulfuros. Por último, estas partículas de sulfuro se adhieren entre sí y crecen a partir de la película de sulfuro continua sobre el sustrato. En la siguiente Figura 2.6 puede verse un esquema del proceso de nucleación y crecimiento por el mecanismo de hidróxidos.

2.4.3 Mecanismo de descomposición compleja [60, 61].

En muchos casos, se ha propuesto un mecanismo complejo de descomposición. Se ha propuesto que en caso de una fuerte formación de complejos entre el compuesto calcógeno y el ion metálico (por ejemplo, como ocurre entre el tiosulfato y Hg , Ag y Cu), es más probable que la débil unión secundaria se rompa fácilmente que el enlace fuerte de metal-calcógeno. Por lo tanto, las especies químicamente complejas que contienen metal y azufre se descompondrán para formar sulfuro binario.

2.4.4 Mecanismo de clúster [60, 61].

La base de este mecanismo es que una fase sólida se forma, pero, en vez de reaccionar directamente con un anión libre, se forma y un complejo intermedio con el "anión formado" reactivo. Para el ejemplo de CdS , esto se da como:



donde $Cd(OH)_2$ es una molécula en el clúster en fase sólida. Este complejo, o uno similar, contiene ligandos de amina, entonces se descompone en CdS :



Es decir que, el vínculo $S - C$ de la tiourea se rompe, dejando el S vinculado a Cd , formando el compuesto CdS .

En resumen, los mecanismos de reacción finales que corresponden a crecimiento de ion por ion y crecimiento de cluster por cluster, son los causantes del crecimiento de la película, estos mecanismos se pueden dar por separado o combinadamente.

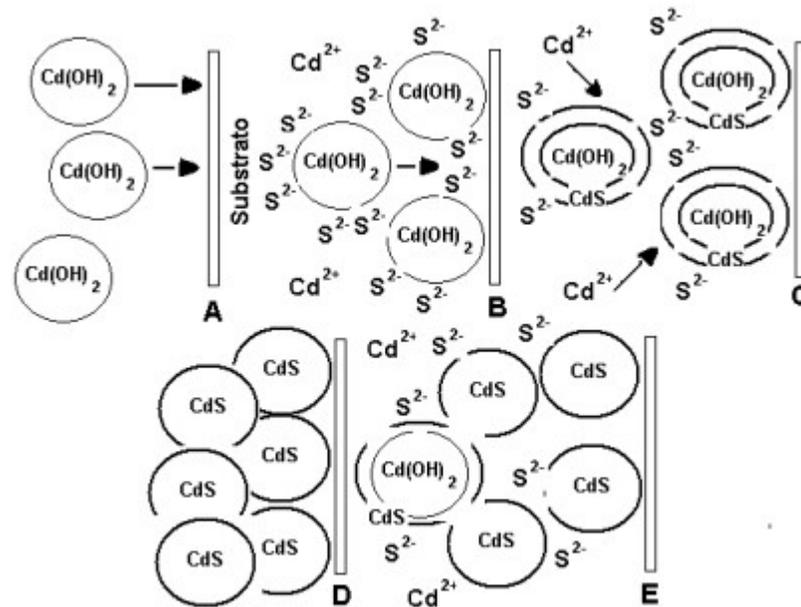


Figura 2.6. Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. **A:** Difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. **B:** Reaccionan con los iones sulfuro produciendo el cambio del $CdOH$ en C . **C:** Esta CdS reacción ocurre tanto en las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. **D:** La reacción continúa hasta que la mayoría del hidróxido se convierte en CdS . **E:** Las partículas de CdS así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de CdS , pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

Las películas de CdS, CdS:Cu y CdS:Ag fueron crecidas por la técnica de baño químico sobre sustratos flexibles (PET) los cuales presentan por unos de sus lados una película de óxido conductor transparente, este conductor transparente es óxido de indio dopado con estaño al cual se le conoce como ITO (Indio, estaño y oxígeno). Para obtener la estructura cristalina de dichas películas se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima III-XRD.

El XPS (por sus siglas en inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy), fue utilizado para detectar la presencia de los elementos químicos como cadmio, azufre, plata y cobre, así como elementos residuales que pueden ser contaminantes atmosféricos, que forman las diferentes películas delgadas semiconductoras, y también las energías de enlace de los electrones con sus respectivos átomos. Y, la energía de enlace nos comprobó la formación de películas de CdS, CdS:Cu y CdS:Ag. En este trabajo se utilizó el equipo XPS PHI 1500.

Los espectros de transmisión de las películas delgadas fueron obtenidos utilizando un equipo Ocean Optics 4000, en el rango de longitudes de onda de luz visible, a partir de esta propiedad se calcularon otras propiedades ópticas y las brechas de energía prohibida utilizando el método de Tauc. Esto es muy importante ya que se pretende que dichas películas sean utilizadas como capa ventana de celdas solares de películas delgadas del tipo CdS:M/CdSe o CdS:M/CdTe.

Para calcular la resistividad eléctrica de las películas delgadas semiconductoras, fue necesario primero obtener la resistencia eléctrica de dichas películas para lo cual se utilizó un equipo basado en un amplificador operacional, un capacitor con una capacitancia del orden de picofaradio y una resistencia eléctrica, dicha resistencia eléctrica era nuestra película semiconductor, este sistema va conectado a un osciloscopio el cual nos muestra la gráfica V vs t , dicha gráfica corresponde a una recta, de la pendiente de esta recta obtenemos la

resistencia eléctrica de nuestra película la cual se utiliza para calcular la resistividad eléctrica de nuestras películas semiconductoras. Este arreglo se puede ver en la Figura 3.1.

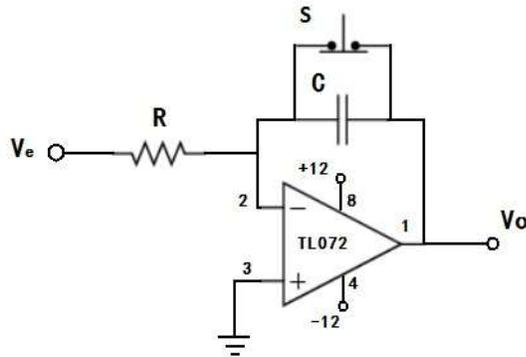


Figura 3.1. Circuito electrónico utilizado para medir la resistencia eléctrica.

Se analizan las micrografías de las diferentes películas delgadas semiconductoras las cuales fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido de la marca Philips XL30 ESEM, también se estudian sus difractogramas de rayos X para lo cual se utilizó un difractorímetro Rigaku Ultima III-XRD.

3.1 Material y Equipo Utilizado para la elaboración de películas delgadas semiconductoras de CdS:Cu, CdS:Ag

El sustrato utilizado para depositar las películas semiconductoras de CdS dopadas con diferentes átomos metálicos son flexible de material PET (Tereftalato de Polietileno) el cual presenta por uno de sus lados una película de óxido conductor transparente que en este caso es ITO (por sus siglas en inglés, Indium Tin Oxide) de 100 nm de espesor aproximadamente. Antes de utilizar los sustratos flexibles éstos fueron previamente sometidos a un proceso de limpieza el cual consistió en lavarlos con detergente, inmediatamente después se enjuagaron con suficiente agua y posteriormente con agua desionizada, Finalmente los sustratos fueron

secados a temperatura ambiente, para después ser enmarcados con cinta kapton. Los materiales y cantidades utilizados para la síntesis de películas delgadas de CdS:Cu por baño químico son mostrados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Compuestos utilizados para la elaboración de CdS:Cu.

Compuesto	PM (g/mol)	Molaridad (mol/Lt)	Volumen (ml)
Cloruro de cadmio (J. T. Baker, 99.7%)	183.32	0.05	10
Cloruro de cobre (Faga Lab 99.5%)	134.45	Variable	10
Citrato de sodio (FAGA LAB 99%)	258.06	0.5	20
Hidróxido de potasio (J. T. Baker)	56.11	0.3	5
Tiourea (Fermont 99.4%)	76.12	0.5	10
Buffer pH10 (J. T. Baker)			5

La molaridad (M), o concentración molar, es el número de moles de soluto en 1 litro (L) de disolución.

Un buffer con pH básico es una fuente que proporciona iones hidroxilos para mantener un pH constante en la reacción, sin afectar la reacción. Un buffer con pH ácido, proporciona iones hidrogeno para mantener un pH constante

La elaboración de las películas delgadas semiconductoras CdS:Ag se llevó a cabo en dos pasos, el primer paso consistió en sintetizar películas de CdS por la técnica de baño químico, los compuestos así como las cantidades utilizadas son mostradas en la Tabla 3.2. El

segundo paso consistió en introducir las películas de CdS en una disolución rica en iones plata, para la síntesis de iones plata se utilizaron los compuestos y cantidades las cuales se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.2. Compuestos utilizados para la elaboración de CdS.

Compuesto	PM (g/mol)	Molaridad (mol/Lt)	Volumen (ml)
Cloruro de cadmio (J. T. Baker, 99.7%)	183.32	0.05	10
Citrato de sodio (FAGA LAB 99%)	258.06	0.5	20
Hidróxido de potasio (J. T. Baker)	56.11	0.3	5
Tiourea (Fermont 99.4%)	76.12	0.5	10
Buffer pH10 (J. T. Baker)		--	5

Tabla 3.3. Compuestos utilizados para la síntesis de iones Ag.

Compuesto	PM (g/mol)	Molaridad (mol/Lt)	Volumen (ml)
Nitrato de plata (Faga Lab 99%)	169.87	0.1	5
Hidróxido de potasio (J. T. Baker)	56.11	0.3	5
Trietanolamina (Fermont 100.3%)	149.88	1	2
Rongalita	118.1	1	2
Hidróxido de amonio	35.04	7	2

El reactor utilizado para la deposición de películas delgadas semiconductoras por baño químico (DBQ) es un aparato de baño maría serológico, como se observa en la Figura 3.2. El aparato puede contener hasta 4 vasos de precipitado de 100 ml.



Figura 3.2. Baño químico utilizado en el laboratorio de física en la Universidad de Sonora (DIFUS).

3.2 Películas delgadas flexibles de CdS:Cu

La disolución acuosa para la síntesis de películas delgadas semiconductoras de CdS dopadas con cobre fue elaborada de la siguiente manera: En un vaso de precipitado de 100 ml se vertieron 10 ml de cloruro de cadmio ($CdCl_2$) con molaridad de 0.05, 10 ml de cloruro de cobre ($CuCl_2$) cuya molaridad varía desde 0.001M, 0.03M y 0.05M, 20 ml de citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) con 0.5 M, 5 ml de hidróxido de potasio (KOH) a una molaridad de 0.3, 10 ml de tiourea (CH_4N_2S) a una molaridad de 0.5, 5 ml de buffer (NH_4OH/NH_4Cl) pH10, agua desionizada.

Inmediatamente después se introdujeron cuatro substratos en un vaso de precipitado de 100 ml, donde la diferencia consistía en variar la concentración del cloruro de cobre en molaridades de 0, 0.001, 0.03 y 0.05. Los vasos de precipitados fueron colocados dentro de un baño térmico (water bath) a una temperatura de 40 °C, durante un tiempo de 3hrs. Pasado este tiempo, los substratos fueron retirados del baño, enjuagados con agua desionizada y dejados secar a temperatura ambiente.

El color de la solución cambió de un color amarillo (0 M) a un color ámbar con los incrementos de la molaridad del dopante de 0.001, 0.03 y 0.05. Dopar la solución con molaridad de 0.001 M de Cu no tuvo mucho efecto en el color de la película.

Las películas obtenidas presentan buena adherencia al sustrato, son homogéneas y la película de CdS sin cloruro de cobre presenta un color amarillo característico, mientras que las películas dopadas con cobre se tornan de un color café amarillento.



CdS



CdS:Cu 0.001M



CdS:Cu 0.03M



CdS:Cu 0.05M

Figura 3.3. Películas semiconductoras de CdS dopadas con diferente concentración de Cu, elaboradas por baño químico.

3.3 Películas delgadas flexibles de CdS:Ag

La elaboración de películas delgadas semiconductoras de CdS dopadas con plata, se llevó a cabo en dos pasos: el primer paso consistió en sintetizar películas de CdS utilizando los siguientes precursores: en un vaso de precipitado de 100 ml se vertieron 10 ml de cloruro de cadmio ($CdCl_2$) a una molaridad de 0.05, 20 ml de citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) a 0.5 M, 5 ml de hidróxido de potasio (KOH) con molaridad de 0.3, 10 ml de tiourea (CH_4N_2S) a una molaridad de 0.5, 5 ml de buffer (NH_4OH/NH_4Cl), agua desionizada, inmediatamente después se introdujeron cuatro sustratos de PET los cuales tiene un lado recubierto con una

película de ITO, las condiciones de reacción fueron 40°C con un tiempo de 3 horas, pasado este tiempo se enjuagaron con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

El segundo paso consistió en elaborar los iones de plata, el cual consistió en introducir en un vaso de precipitado de 100 ml los siguientes reactivos: 5 ml de nitrato de plata ($AgNO_3$) al 0.1 M, 5 ml de hidróxido de potasio (KOH) a una molaridad de 0.3, 2 ml de trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) con 1 M, 2 ml de rongalita (CH_3NaO_3S) a 1 M, 2 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 7 M, agua desionizada. Inmediatamente después se introdujeron las cuatro películas de CdS elaboradas en el paso 1. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, el tiempo de depósito vario desde, 30 minutos, 45 minutos, 60 minutos y 75 minutos.

Las películas obtenidas de CdS:Ag son homogéneas, presentan buena adherencia al sustrato y el color de las películas cambio de amarillo a café verdoso conforme aumentaba el tiempo de deposición.

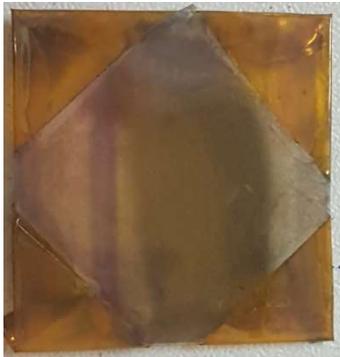
Los substratos después de la inmersión en la solución de iones plata son enjuagados con agua desionizada y se dejan secar a temperatura ambiente.



CdS



CdS:Ag 30 minutos



CdS:Ag 45 minutos



CdS:Ag 60 minutos



CdS:Ag 75 minutos

Figura 3.4. Películas semiconductoras de CdS dopadas con Ag con diferentes tiempos de depósito, elaboradas por baño químico.

3.4 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo para analizar las películas delgadas semiconductoras de CdS, CdS:Cu y CdS:Ag depositadas sobre sustratos flexibles por la técnica de baño químico son:

- **Microscopio Electrónico de Barrido.** Este equipo fue utilizado para obtener las micrografías de las superficies de las películas semiconductoras. Las figuras que se presentan, tienen una amplificación de 2k.
- **Difracción de rayos X.** Esta técnica nos proporcionó la estructura cristalográfica de nuestras películas delgadas semiconductoras dopadas con diferentes átomos metálicos.
- **Espectrometro UV-Vis.** Este aparato nos proporcionó los espectros de transmisión de nuestras películas de CdS, CdS:Cu y CdS:Ag, los cuales fueron utilizados para obtener otras propiedades ópticas como: espectros de absorción, espectros de reflexión, índice de refracción, coeficiente de extinción, profundidad de penetración de la luz y la banda de energía prohibida de nuestras películas utilizando el modelo de Tauc. Las propiedades ópticas de las películas delgadas conductoras se obtuvieron en el intervalo espectral de 400 a 800 nanómetros.
- **Técnica para obtener alta resistencia eléctrica ($10^9 \square$).** En este apartado se describen las técnicas utilizadas para obtener la resistencia eléctrica de las películas delgadas de CdS, CdS:Cu y CdS:Ag, la cual es utilizada para calcular la resistividad eléctrica de dichas películas.
- **Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy).** Esta técnica se utilizó para obtener los elementos químicos que conforman las diferentes películas delgadas semiconductoras, así como la energía de enlace entre átomos.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés scanning electron microscope) es un instrumento que acelera los electrones en un campo eléctrico para

aprovechar su comportamiento ondulatorio, es decir al aumentar la energía cinética de los electrones se reduce su longitud de onda, esto se lleva a cabo en el cañón del MEB, donde los electrones se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para analizar preferentemente muestras biológicas ya que son muy sensibles. Los electrones acelerados con altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que estas no sufren daños, y de esta manera se aprovecha la menor longitud para sondear la morfología de las superficies en alta resolución, la técnica permite una buena profundidad de campo y, por lo general, pueden ampliar hasta 300,000 veces [62, 63]. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadoras y objetiva la cual reduce la imagen del filamento, con el fin que incida sobre la muestra un haz de electrones del orden de nm para obtener una mejor resolución [62, 63] (Figura 3.5).



Figura 3.5. Diagrama esquemático del Microscopio Electrónico de Barrido.

Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea [63]. Cuando el fino haz de electrones incide sobre la muestra; estos son dispersados inelásticamente por los átomos en la muestra que producen interacciones que conducen a la emisión luz (llamada catodoluminiscencia), electrones (secundarios y retrodispersados), rayos X (característicos y de Bremsstrahlung),

calentamiento, etc. (Figura 3.6). Si quisiéramos detectar todas esas señales, tendríamos que tener un aparato sensible a cada una de ellas [62, 63].

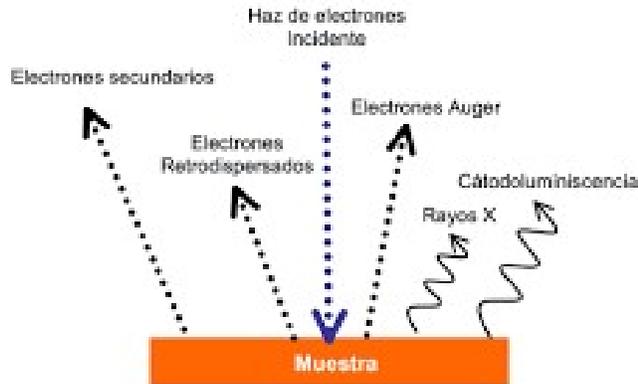


Figura 3.6. Diagrama esquemático de la interacción de un haz de electrones con una muestra.

Las señales más utilizadas para analizar muestras son los electrones secundarios, los cuales son utilizados para producir imagen, y los rayos X los cuales son analizados por un espectrómetro de dispersión de energía para obtener un análisis química cualitativa y/o cuantitativa [64].

3.4.1.1 Origen de los rayos-X.

Para comprender como se originan los rayos-X, consideremos un modelo atómico sencillo (Figura 3.7), en este modelo el núcleo del átomo tiene carga positiva y se encuentra rodeado de electrones en orbitas con energías discretas bien definidas [59, 60]. Si el electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo, produce un hueco en esta órbita, el cual será ocupado por un electrón de la capa superior, originado que el electrón por haber pasado a un nivel más bajo pierda energía, la cual se emite como un rayo-X, los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo-X es único y se le llama “característico” [62 – 64]. Si al salir el rayo característico, golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces este electrón se lleva el exceso de energía, el

electrón saliente llamado Auger (en honor de su descubridor), tendrá también una energía característica y puede ser usado para realizar análisis químico [63 – 65].

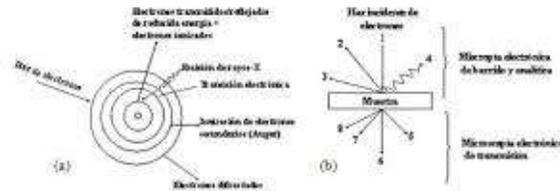


Figura 1.4 (a) Algunos fenómenos físicos que ocurren cuando un haz de electrones incide en una muestra. (b) técnicas microscópicas analíticas que registran y procesan las diferentes señales: (1) electrones retrodispersados, (2) electrones secundarios, (3) rayos-X o fotones ópticos, (4) dispersión elástica coherente, (5) transmisión de electrones, (6) dispersión inelástica, (7) dispersión elástica incoherente.

Figura 3.7. Modelo atómico simple que muestra el origen de los rayos-X y electrones Auger.

En la Figura 3.8 se muestra un átomo de cuatro capas K , L , M , N para explicar la nomenclatura de esta técnica. Si el hueco inicial se produce en la capa K , y el electrón que lo ocupa viene de la capa L , la radiación que se emite se llamará "*línea K_{α}* "; Si el electrón desciende de la capa M , la radiación producida se llamará "*línea K_{β}* ". Si el hueco inicial se produce en la capa L , y es ocupado por un electrón de la capa M , entonces tendremos la "*línea L_{α}* "; □ y si el electrón baja de la capa N , entonces tendremos la "*línea L_{β}* " □ □ y así sucesivamente. En realidad, el proceso es más complicado que esto, ya que las capas no son únicas y tienen subniveles. Por lo tanto, es común hablar de la línea K_1 , K_2 , etc [63 – 65].

La propiedad más importante de estos rayos-X, es la relación entre su energía y el número atómico, la cual es mostrada por la ley de Moseley [66]:

$$E = c_1(Z - c_2)^2 \tag{3.1}$$

Donde E es la energía del rayo-X característico, Z es el número atómico, c_1 y c_2 son constante para un tipo de línea.

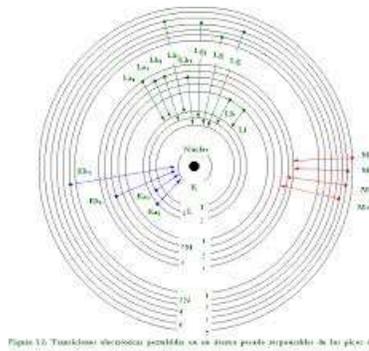


Figura 3.8. Nomenclatura de las líneas en el espectro de rayos-X.

3.4.1.2 Origen de los Electrones Secundario (ES).

Si graficáramos la distribución de energía de todos los electrones emitidos desde una muestra vs $\frac{E}{E_0}$ con intervalo entre 0 a E_0 , se obtiene una curva como se muestra en la Figura 3.9. La región I (Joroba amplia) corresponde a los electrones que han perdido menos del 40% de su energía incidente debido a la dispersión inelástica [59]. Para muestras con número atómico intermedio y grande, la mayoría de los electrones retro-dispersados se encuentran en esta joroba. La región II corresponde a los electrones que pierde más del 40%, después de escapar de la muestra, la cual es una pequeña fracción del haz de electrones. Para energías muy bajas, alrededor de 50 eV, el número de electrones emitidos desde la muestra se incrementan agudamente a un nivel mucho más grandes. El incremento de electrones emitidos los cuales forman la región III de la Figura 3.8, es debido al proceso de emisión de ES. Los ES son definidos como electrones emitidos desde la muestra con una energía menor que 50 eV. Los ES son producidos como el resultado de interacciones entre el haz de electrones y los electrones de conducción débilmente ligados [64 – 66].

Una característica de los ES son su profundidad superficial, una consecuencia de la baja energía cinética con la cual son generados. Los ES son fuertemente atenuados durante el movimiento en un sólido por pérdida de energía debido a la dispersión inelástica. Además, para escapar de la muestra, los ES tienen que vencer la barrera de potencial superficial (función de trabajo), la cual requiere una energía de varios eV. Como el haz de electrones se

mueve dentro de la muestra y producen ES, la probabilidad de escape de esos ES decrece exponencialmente:

$$P \propto e^{-Z/d} \quad (3.2)$$

Donde P es la probabilidad de escape, Z es la profundidad debajo de la superficie donde la generación de ES se lleva a cabo, y d es la trayectoria libre media de los ES. Seites (1967) determinó que la máxima profundidad de emisión es cerca de 5 nm para metales y arriba de 10 nm para aislante [63. 64. 66].

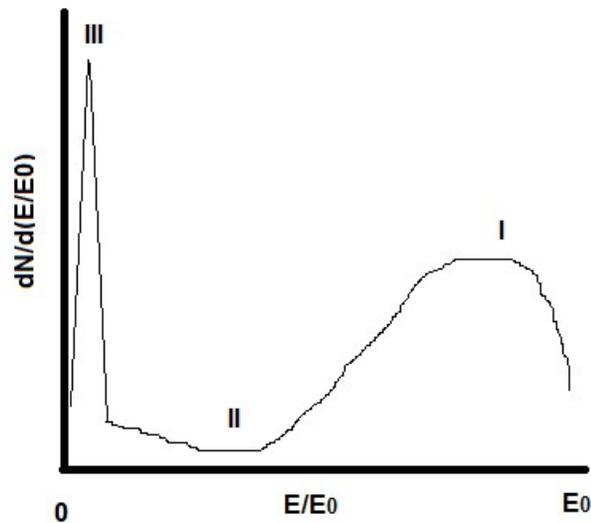


Figura 3.9. Distribución de energía de electrones emitidos de la muestra.

En este estudio, el instrumento utilizado fue un microscopio Philips XL30 ESEM en modo de imagen de electrones secundarios. No es necesario aplicar un revestimiento conductor para detener la acumulación de carga en la superficie de la muestra, ya que los sustratos utilizados eran conductores.

3.4.2 Difracción de rayos X (DRX)

El estudio de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés X-Ray Diffraction) proporciona información sobre la red cristalina del material y puede caracterizar las fases

cristalinas presentes. XRD también proporciona información sobre el grado de cristalización y la textura de orientación [63].

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas que tienen longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas (0.15 nm) dentro de un cristal. El uso de esta técnica data del descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos X en muestras de un monocristal, efectuado por Von Laue en 1912. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino produciría la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal [62 – 67]. En la Figura 3.10 se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. L. Bragg, a base de un modelo sencillo en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente desde los planos sucesivos de los diversos planos (h, k, l) del cristal [59, 60].

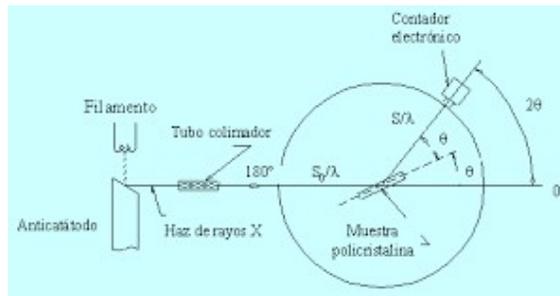


Figura 3.10. Diagrama esquemático del arreglo experimental.

La figura de abajo muestra el reflejo de Bragg desde planos reticulados paralelos de una familia con un espaciado interplanar d , θ es el ángulo de incidencia de la radiación de rayos X incidente. Según la condición de Bragg, los rayos interferirán de manera constructiva si la diferencia de trayectoria entre las ondas incidentes y reflejadas es un múltiplo integral de la longitud de onda [68,69].

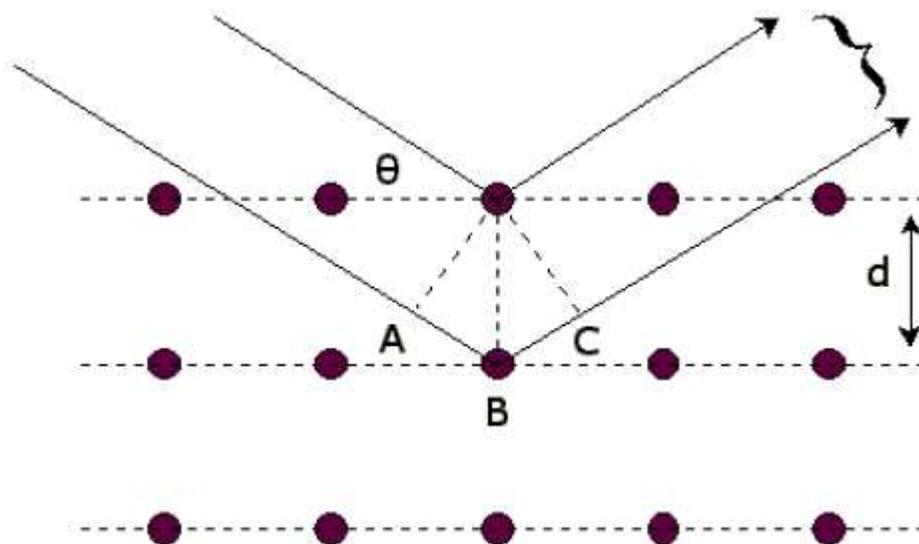


Figura 3.11. Difracción de rayos X de un cristal.

La formulación matemática de la ley de Bragg es [63]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

donde n es el orden de reflexión correspondiente.

Ahora, si se conocen los valores de n y λ , los valores de d se pueden obtener a partir de los valores de θ correspondientes a los picos obtenidos. En la aplicación práctica, cuando un material se expone a un haz paralelo de rayos X monocromáticos, la red atómica de la muestra actúa como una rejilla de difracción tridimensional y el haz de rayos X se difracta a ángulos específicos relacionados con el espaciamiento interatómico. Este patrón de rayos X se graba ya sea por método de película o por método de cristal giratorio. Desde el ángulo de difracción, se determina la separación interatómica del material y, por lo tanto, se puede identificar la estructura cristalográfica del material [70, 71].

3.4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

Una manera de estimular los electrones del material semiconductor es incidiendo radiación electromagnética (UV-Vis) sobre el material. Si la energía de los fotones es igual o mayor a la energía necesaria para excitar a los electrones de la banda de valencia y llevarlos a la banda de conducción (band-gap), la luz será absorbida por el material semiconductor, si la energía de los fotones es menor que el band-gap la luz pasará a través del semiconductor sin ser absorbido. La energía de la radiación electromagnética está determinada por su frecuencia como se indica en la ecuación de Plank [72 – 74].

$$E = h\nu \quad (3.4)$$

Donde E es la energía de la onda electromagnética, ν es la frecuencia de la onda y h es la constante de Plank. La absorción de los fotones por un material semiconductor está en función de la frecuencia de los fotones y por el grosor del semiconductor. Cuando un rayo de luz con intensidad $I_0 \left(\frac{\text{fotones}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right)$ incide sobre un material semiconductor el cual tiene espesor s en la dirección x de incidencia. La probabilidad de absorción para cualquier dx es constante por lo que la atenuación de la intensidad, $\frac{-dI(x)}{dx}$, es proporcional a la intensidad [75 – 77].

$$\frac{-dI(x)}{dx} = \alpha I(x) \quad (3.5)$$

La solución de esta ecuación diferencial es una función exponencial [75 – 77]

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.6)$$

Si la luz atraviesa completamente el semiconductor, es decir recorre todo el espesor s , obtenemos una intensidad de salida igual a [75 – 77]:

$$I_f = I_0 e^{-\alpha s} \quad (3.7)$$

La espectroscopia UV-Vis mide la respuesta de una muestra en el rango de longitudes de onda entre 160 y 780 nm. Las moléculas y los átomos tienen transiciones electrónicas,

mientras que la mayoría de los sólidos tienen transiciones entre bandas en el rango UV y visible. Cuando se hace incidir un haz de luz en el rango UV-Vis sobre un material semiconductor, se mide la intensidad inicial del haz y la intensidad final del haz después de atravesar la muestra como se muestra en la Figura 3.12, con lo que se puede definir la transmitancia (T) y la Absorbancia (A) como [75 – 77]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.8) \quad A = \log \left[\frac{I_0}{I} \right] = -\log[T] \quad (3.9)$$

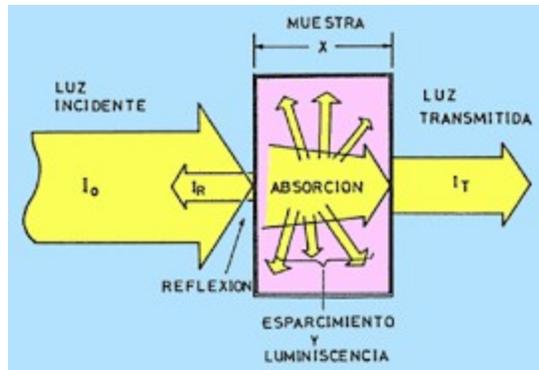


Figura 3.12. Esquema de absorción y transmisión de la luz por un material.

En el momento en que se hace incidir el haz de luz en el rango UV-Vis a través de la muestra semiconductor, se llevará a cabo el proceso de absorción siempre y cuando los fotones incidentes presenten una energía igual o mayor al band-gap. El band-gap se puede calcular utilizando el método de Tauc. Dicho método consiste en utilizar el modelo de absorción intrínseca de luz para transiciones directas y los espectros de absorción para obtener la siguiente ecuación [75 – 77]:

$$(ahv)^2 = k(hv - E_g) \quad (3.10)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, k es una constante que depende de la probabilidad de que la transición se lleve a cabo y E_g es el band-gap del semiconductor [75 – 77].

3.4.3.1 Ley de Lambert-Beer-Bouguer.

Un proceso de transferencia de energía que gobierna la Deposición de Láser Pulsado debe seguir la ley de conservación de energía. Cuando el rayo láser interactúa con materiales transparentes, la energía transportada por la luz láser se separará en energía reflejada, energía absorbida y energía transmitida [77].

La intensidad del haz de luz se va atenuando a medida que atraviesa la muestra debido a la absorción de las moléculas de la muestra, Figura 3.12. El ritmo de absorción depende de la intensidad inicial de luz y de la concentración de moléculas. De esta manera, cuando un haz de luz de intensidad I recorre una distancia dL en una muestra con una concentración de moléculas c , se produce una atenuación de dicha intensidad a medida que va atravesando la muestra y está dada por [77 – 79]:

$$dI = -kcI(dL) \quad (3.11)$$

La constante k se denomina coeficiente de extinción. Integrando la expresión anterior obtenemos [77 – 79]:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{I} &= -kc dL \\ \int_{I_0}^{I_f} \frac{dI}{I} &= -kc \int_0^L dL \\ \ln \frac{I_f}{I_0} &= -kcL \end{aligned} \quad (3.12)$$

Lo cual da lugar a la ley de Beer-Lambert para la absorción que relaciona la intensidad a la salida de la muestra I_f , con la intensidad inicial I_0 , la concentración de moléculas y la distancia recorrida L por la luz en la muestra [77 – 79]:

$$I_f = I_0 e^{-kcL} \quad (3.13)$$

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la absorbancia A que se define por [77 – 79]:

$$A = \log \frac{I_0}{I_f} \quad (3.14)$$

La utilización de la absorbancia al realizar los espectros tiene la ventaja de ser directamente proporcional a la concentración de moléculas en la muestra. Cuando se hace incidir un haz de luz en el rango UV-Vis, se mide la intensidad inicial del haz y también la intensidad final del haz después de pasar por la muestra, podemos definir la transmitancia (T) [77 – 79]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.15)$$

La ecuación de la absorbancia, ecuación 3.14, se puede sustituir en la función de la transmitancia, quedando [77 – 79]:

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T \quad (3.16)$$

En el caso de los semiconductores, los fotones que serán absorbidos tendrán la energía necesaria para llevar a los electrones del nivel de mayor energía de la banda de valencia al nivel de menor energía de la banda de conducción [77 – 79].

Para encontrar que tanto penetra la luz monocromática que viaja en la dirección x en un medio podemos reescribir la ecuación 3.13 como [77 – 79]:

$$I_f = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.17)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, sabemos que la intensidad de la luz es directamente proporcional al cuadrado del campo eléctrico por lo que la ecuación 3.17 puede tomar la siguiente forma [77 – 79]:

$$E^2 = E_0^2 e^{-\alpha x} \quad (3.18)$$

Si queremos saber la profundidad de penetración cuando el campo eléctrico decae $\frac{1}{e}$, es decir que la intensidad de la luz decae aproximadamente el 37%, solamente introducimos la condición $E = \frac{E_0}{e}$ en la ecuación 3.18 [77 – 79]:

$$\left(\frac{1}{e}\right)^2 E_0^2 = E_0^2 e^{-\alpha x}$$

$$\left(\frac{1}{e}\right)^2 = e^{-\alpha x}$$

$$\frac{1}{e} = (e^{-\alpha x})^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e^{\frac{\alpha x}{2}}}$$

$$x = \frac{2}{\alpha} = 2\Delta_p \quad (3.19)$$

Donde Δ_p es la profundidad de penetración de la luz.

3.4.3.2 Coeficiente de reflexión [80].

Para la incidencia normal, el coeficiente de reflexión que afecta la intensidad de la radiación está dada por:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3.20)$$

Cuando $k = 0$, es decir, en el rango transparente, entonces:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (3.21)$$

Si $n = 0$, $R = 1$, el semiconductor refleja totalmente.

En ambos casos, cuando n o k son nulas, la ecuación requiere que $\sigma = 0$, es decir, que el medio no tenga pérdidas. Si σ no es cero, entonces el material no es perfectamente transparente ni reflectante, la radiación experimenta pérdidas. Las pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción α , como se vio en la ecuación. Por lo tanto:

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \quad (3.22)$$

Sustituyendo el valor de k de la ecuación A.21 en la ecuación 3.22, obtenemos:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (3.23)$$

Cuando σ es grande, las ecuaciones A.23 y A.24 muestran que n y k aumenta, y tienden a ser iguales. También en ese caso, la reflectancia se aproxima a la unidad. Despejando n de la ecuación 3.21:

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1}\right)^2$$

$$\sqrt{R} = \frac{n - 1}{n + 1}$$

$$1 + \sqrt{R} = n - n\sqrt{R}$$

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (3.24)$$

La ecuación 3.24 se puede utilizar para encontrar n a partir de los espectros de reflexión de un semiconductor transparente.

3.4.4 Técnica alternativa para calcular alta resistencia eléctrica ($R > 10^8 \Omega$).

La obtención de la resistencia eléctrica de los semiconductores es una de las medidas más útiles que pueden hacerse en el laboratorio. Existen diferentes métodos para medir la resistencia eléctrica de los materiales, si la resistencia a medir se encuentra en el rango de 10Ω a $10 M\Omega$ se utiliza un multímetro digital ya que es el intervalo de estos medidores. Pero si la resistencia de los semiconductores se encuentra fuera de este rango, entonces se debe utilizar un aparato más específico. Uno de los aparatos utilizados para medir resistencias mayores a $10 M\Omega$ es el conocido amplificador Lock-In. Este es un instrumento ideal para la medición de voltajes del orden de nano-voltios y corrientes en el orden de pico-amperios.

Para medir la resistencia eléctrica de nuestras películas delgadas semiconductoras se utilizó un aparato relativamente sencillo el cual fue desarrollado en el Laboratorio de Electrónica de la Universidad de Sonora. En la Figura 3.13 se muestra el circuito que nos permite medir resistencia hasta $10^9 \Omega$. El circuito lo forman un amplificador operacional TL072 que tiene una resistencia de entrada típica de $10^{14} \Omega$. Otra ventaja de este amplificador es su muy bajo ruido, lo que significa una salida más limpia en comparación con otros amplificadores operacionales, un condensador de mica de $1nF$ de capacitancia, un interruptor y finalmente una resistencia eléctrica R , dicha resistencia eléctrica es la que presenta nuestra película delgada semiconductoras al paso de la corriente [77].

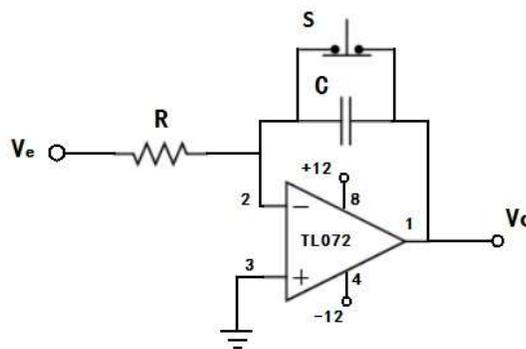


Figura 3.13. Circuito Integrador.

Este circuito es un amplificador operacional configurado como integrador. La relación entre el voltaje de salida V_0 y el voltaje de entrada V_e con el interruptor s abierto es [77]:

$$V_0 = \frac{-1}{RC} \int V_e dt \quad (3.25)$$

Si el voltaje de entrada es constante y si el interruptor s se abre en $t = 0$, el voltaje de salida inicia un proceso de carga lineal en el capacitor C que termina cuando el amplificador está saturado. Si el voltaje de entrada es igual a $-V_e$ la salida será:

$$V_0 = \left[\frac{V_e}{RC} \right] t \quad (3.26)$$

Esta relación es cierta siempre que V_0 no alcance el nivel de saturación, esta saturación se alcanza aproximadamente a los 11 voltios cuando el voltaje de entrada es de 12v. Si se grafica el voltaje de salida vs tiempo en un osciloscopio en un modo de barrido lento, se observa una línea recta como lo muestra la Figura 3.14 cuya pendiente m está dada por [77]:

$$m = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.27)$$

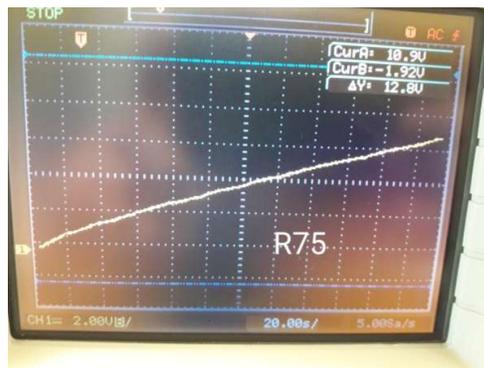


Figura 3.14. El osciloscopio muestra como varía el voltaje de salida del amplificador operacional en función del tiempo.

Si sustituimos esta ecuación en la ecuación anterior y despejamos R obtenemos:

$$R = \frac{V_e}{mC} \quad (3.28)$$

Si la pendiente **m** es medida y conociendo que $V_e = 12$ volts y $C = 1\text{nF}$ el valor de resistencia puede ser calculada.

Finalmente para calcular la resistividad eléctrica (ρ) de nuestras películas delgadas semiconductoras se hace uso de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (3.29)$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica, R es la resistencia eléctrica, A es la sección transversal (grosor de la película aproximadamente 100 nm) y L longitud de la película (alrededor de 3 mm).

3.4.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy).

La técnica **XPS** o **ESCA** (Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico), es el método que nos proporciona información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Esta técnica nos proporciona información detallada de la composición química de la superficie del material. Los rayos X penetran a una profundidad del orden de 10 nm y esta técnica puede identificar los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1%.

Para entender la técnica XPS hay que comprender el efecto fotoeléctrico y el efecto fotoemisión. Cuando a un fotón se le hace incidir sobre un átomo pueden ocurrir tres cosas:

- a)** El fotón puede atravesar al átomo es decir que no exista interacción.
- b)** El fotón puede ser dispersado por un electrón de un orbital atómico.
- c)** El fotón interaccione con un electrón de un orbital atómico haciendo que toda la energía del fotón se transfiera al electrón y ocurra una emisión del electrón del átomo.

El proceso (b) es conocido como dispersión Compton es usado para entender procesos de alta energía. El proceso (c) es el que se lleva a cabo en la técnica XPS. Cuando la energía de excitación del fotón que incide sobre el átomo es mayor que la energía de enlace del electrón se observa la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada la frecuencia umbral, el número de electrones emitidos es proporcional al número de fotones de alta frecuencia de excitación. El proceso de fotoemisión es extremadamente rápido 10^{-16} s y es descrito mediante la ecuación de Einstein:

$$E_k = h\nu - \phi \quad (3.30)$$

Donde ϕ es la energía de enlace del electrón, $h\nu$ es la energía del fotón y E_k es la energía del electrón, la cual es medida por el espectrómetro del XPS. Cuanto más interno es el electrón, más fuerte es su enlace. La energía de enlace de un electrón depende del átomo y de los átomos que a él se unan. Los isotopos poseen distinto número de neutrones pero igual carga, por lo tanto su energía de enlace no varía. Las interacciones débiles entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlaces de hidrógeno, no alteran significativamente la distribución electrónica por lo tanto no altera la energía de enlace. La energía de enlace que se mide por XPS se asocia siempre a enlaces de tipo iónico o covalentes. Para los gases, la energía de enlace de un electrón se le llama energía de ionización, en cambio en los sólidos se denomina función de trabajo.

3.4.5.1 *Energía de enlace e identificación química.*

Durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no permanecen imperturbables, y pueden responder a la creación del hueco creado por la emisión del electrón mediante un reordenamiento de las capas más externas para minimizar la energía del átomo ionizado, los electrones de estas capas externas poseen una energía de enlace menor que el fotoelectrón emitido. La reducción de dicha energía se le conoce como ***energía de relajación***. El desdoblamiento en multipletes y aparición de picos satélites contribuyen al estado final de energía. Los multipletes se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos, mientras que el segundo surge cuando el fotoelectrón

emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\pi \rightarrow \pi$).

3.4.5.2 Características de los espectros.

En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV, y posteriormente se ha de mirar con más detalle rangos más pequeños, de unos 20 eV. En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas. Los espectros también presentan un ruido de fondo que es debido al incrementarse la energía de enlace. Con respecto al ruido de fondo de este espectro se observan: picos de fotoemisión asociados con sucesos de fotoionización en niveles electrónicos del átomo, y picos correspondientes a rayos-X inducidos por emisión de electrones Auger. Las emisiones Auger también se suelen encontrar tabuladas. Además, se pueden distinguir de las líneas de fotoemisión cambiando la fuente de rayos X, ya que la energía cinética de las líneas Auger es la misma, mientras que las líneas de fotoemisión varían con la energía de la radiación X. También suelen aparecer más características sobresalientes en los espectros, como es la aparición de dobletes spin-orbital, desdoblamiento multipletes y pérdidas plasmón.

3.4.5.3 Instrumentación.

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos. La parte central del equipo lo constituye la *cámara principal de vacío* en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10^{-11} torr.

La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, y impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden. En la Figura 3.15 se muestra una superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones.

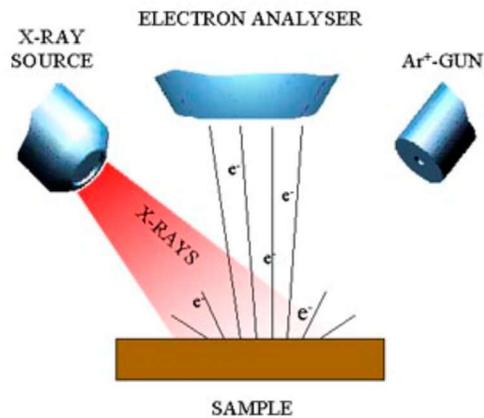


Figura 3.15 Superficie irradiada con una fuente de fotones de alta energía que provoca la emisión de electrones.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las caracterizaciones estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas semiconductoras de CdS:Cu y CdS:Ag depositadas mediante la técnica de baño químico sobre sustratos flexibles.

4.1 Caracterización de las muestras CdS y CdS:Cu

4.1.1 Difracción de rayos x.

Para obtener la estructura cristalina de dichas películas se utilizó un difractómetro Rigaku Ultima III-XRD. La Figura 4.1 muestra los patrones de difracción de rayos x de la película delgada semiconductoras de CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre. Para obtener estas diferencias en el dopaje se variaron las molaridades del compuesto $CuCl_2$, desde 0.0M, 0.001M, 0.03M y 0.05M. Todos los patrones de difracción muestran un pico preferencial y ancho aproximadamente a 26° . El pico preferencial está asociado con la fase hexagonal del CdS con el plano de difracción (002). En las películas de 0.001M y 0.03M no se observó ningún cambio en el patrón de difracción. Esto podría deberse a que el pequeño nivel de dopaje no afecta a la fase hexagonal de las películas de CdS. Se observa que el pico característico del CdS, al aumentar el dopaje de cobre, tiende a disminuir. La disminución del tamaño del pico característico podría resultar de la presencia de Cu en las muestras dopadas, lo que causa una restricción al crecimiento del CdS durante el proceso de baño químico. Alusivo a los espesores considérese que el CdS sin dopamiento fue de un espesor de aproximadamente 100 nm, para el caso del cobre se esperaría una disminución en el espesor debido a que el producto de solubilidad del sulfuro de cobre es menor que el del sulfuro de cadmio.

La formación de compuestos químicos es dependiente de los mecanismos de reacción que se sigan, así como del producto de solubilidad del compuesto a obtener, por ejemplo, si la reacción química representativa es $nA^{m+} + mB^{n-} \rightarrow A_nB_m$, se define el producto de solubilidad $k_{sp} = [A^{m+}]^n[B^{n-}]^m$, donde los corchetes representan concentración molar de los elementos A y B . Para calcular el producto de solubilidad se hace necesario encontrar experimentalmente los gramos por litro o moles por litro que se necesitan para conseguir una solución saturada de compuesto típicamente usando agua como solvente, posteriormente pueden ser calculadas las concentraciones por separado en su estequiometría para multiplicarlas y obteniendo así el factor producto de solubilidad.

Nosotros pensamos que la disminución del pico característico se debe a que en la disolución están presentes los iones cadmio y iones cobre compitiendo entre ellos para unirse al ion azufre, y debido a que el producto de solubilidad (K_{sp}) de CuS ($k_{sp} = 6 \times 10^{-37}$) [11] es considerablemente menor (nueve órdenes de magnitud) que el producto de solubilidad de CdS ($k_{sp} = 8 \times 10^{-27}$) [11] esto nos indica que el sulfuro de cobre es menos soluble que el CdS, es decir, el ion cobre se une rápidamente al ion azufre formando CuS precipitándose hacia el fondo del reactor dejando una menor cantidad de iones azufre en la disolución, y así, produciendo una menor cantidad de CdS y por consiguiente una película más delgada. Los resultados actuales apoyan que el Cu se está introduciendo en la estructura, causando cambios en las propiedades ópticas y eléctricas. La constante del producto de solubilidad, k_{sp} , es la constante del equilibrio que se establece entre el sólido y sus iones en una disolución saturada. Se trata de una constante de equilibrio en función de concentraciones.

Los valores 2θ del plano (002) provenientes del CdS apenas se ven afectados por la presencia de impurezas de Cu. Sin embargo, en el caso de CdS:Cu con molaridad de 0.05 M, el pico no tiene forma debido a que la existencia de iones Cu en la etapa inicial del crecimiento del cristal ha afectado la cristalinidad debida a la diferencia del producto de solubilidad del Cd y el Cu. Como resultado, el pico (002) de las tres muestras incorporadas son más anchos que los de la muestra pura.

El patrón de XRD también admite la ausencia de CuS en la película, por lo que una menor solubilidad del producto de CuS no causará la formación de defectos, ya que la concentración de dopaje es muy baja.

Se puede apreciar en los difractogramas que no se observan fases del cobre, pero conforme aumenta la molaridad del cobre, los difractogramas muestran que la estructura pierde cristalinidad, por lo tanto, el Cu aparentemente se encuentra dentro de la estructura como defecto sustitucional, ya que la estructura cristalina del CdS no presenta cambio o bien permanece inalterable hasta un dopaje menor a 0.05 M, debido a que el radio covalente del cobre (138 pm) es menor al radio covalente del cadmio (148 pm).

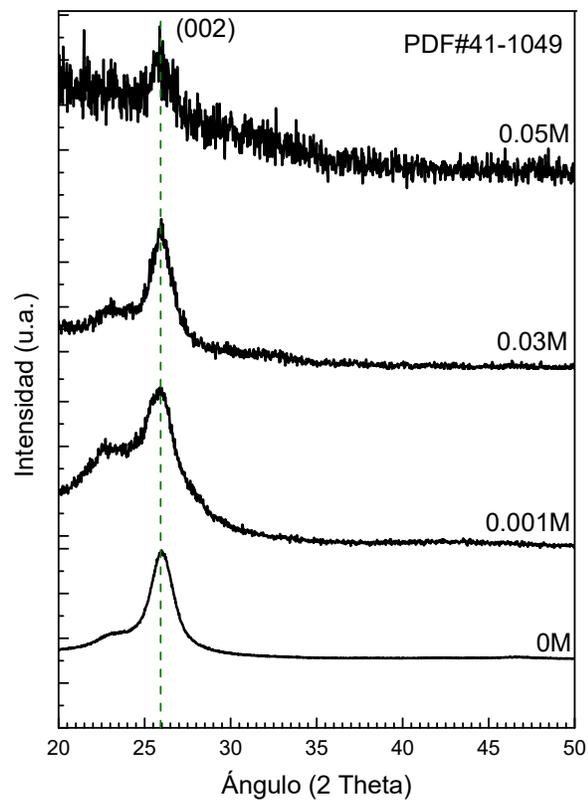


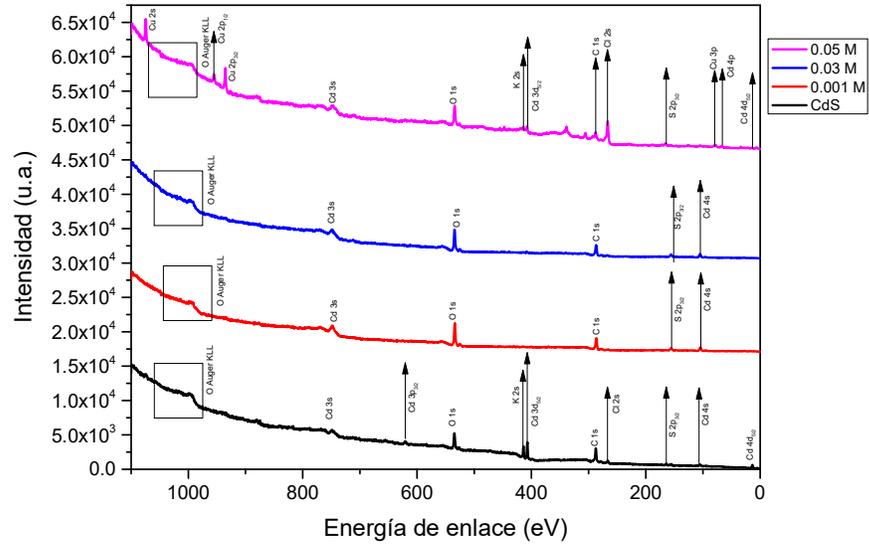
Figura 4.1. Difractogramas de XRD de las películas delgadas de CdS y CdS:Cu.

4.1.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).

Los espectros de XPS mostrados en la Figura 4.2a exhibe las energías de enlace de los diferentes átomos (cadmio, cobre, azufre) que conforman a las películas tanto de CdS así como las de CdS dopadas con diferente concentración de cobre. No obstante, también están presentes otros elementos que podemos considerar como contaminantes, como es el caso de oxígeno y carbono que se encuentran en el medio ambiente, y potasio y cloro, los cuales son elementos químicos de los precursores utilizados en la síntesis de las películas. Las cuantificaciones de sus concentraciones deben ser muy bajas ya que difractogramas de rayos X no presentan cambios y una estimación imprecisa pudiera ser mediante comparativo de áreas de los picos.

En la Figura 4.2b se hace una amplificación del espectro electrónico del *Cu 2p*. Las líneas de *Cu 2p_{1/2}* (955 eV) y *Cu 2p_{3/2}* (936 eV) verifica que el Cu existe en la película de CdS, y se encuentra enlazado con el azufre (S), en concordancia con bases de datos (NIST XPS database). nl_j donde n es el número cuántico principal, l es el momento angular orbital, y j el momento angular total que incluye el spin del electrón, $l = (0, s); (1, p); (2, d); \dots n - 1$ y $j = l \pm \frac{1}{2}$.

a)



b)

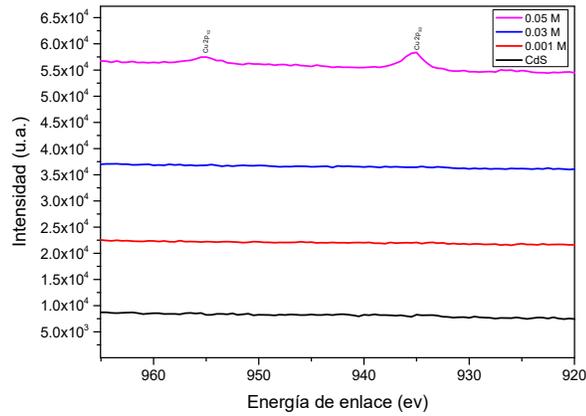


Figura 4.2 a) Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CdS y CdS:Cu, por medio del método de deposición de baño químico. b) Espectroscopia electrónica de rayos X de Cu_{2p} de la película delgada de CdS:Cu.

La separación característica del doblete 2p del cobre debe ser 19.9 Ev que es lo que se presentó en la muestra de 0.05M. La resolución del equipo no detectó la presencia del cobre en las muestras de menor concentración.

4.1.3 Propiedades ópticas.

4.1.3.1 Espectros de Transmisión.

En la Figura 4.3 se muestran los espectros de transmisión de las películas delgadas de CdS y CdS:Cu con diferentes concentraciones de Cu (0.001 M, 0.03 M y 0.05 M), depositadas por medio de baño químico. Se puede observar en la región de los 650 nm a los 800 nm que a medida que se aumenta la concentración de los iones de Cu la película de CdS:Cu presentan un menor porcentaje de transmisión de la luz. La película con una concentración de 0.05 M de cloruro de cobre presenta una transmisión de alrededor del 80%, las películas de CdS con una concentración de 0.03 y 0.001 muestran una transmisión aproximadamente del 90% aunque la película de menor concentración presenta una transmisión ligeramente mayor al 90%.

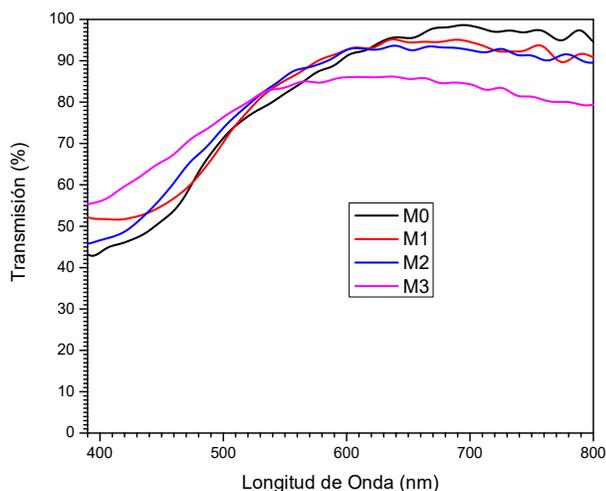


Figura 4.3. Espectros de transmisión de las películas de CdS y CdS:Cu.

La Figura 4.3 muestra oscilaciones en el rango de los 600 a 800 nm, aproximadamente, estas oscilaciones aparecen cuando las películas presentan un cierto espesor, es decir, se presentan reflexiones múltiples, ya que el espesor de la película es un múltiplo de la longitud de onda.

4.1.3.2 *Espectros de Absorción.*

Todos los espectros de absorción fueron calculados a partir de la relación $A = \log\left(\frac{100}{T}\right)$, dicha ecuación relaciona el espectro de transmisión con el espectro de absorción. La influencia del dopaje de Cu en el bandgap de las películas de CdS se investigó mediante los espectros de absorción UV-Vis. Los espectros de absorción de las películas delgadas de CdS y CdS:Cu se muestran en la Figura 4.4. Los espectros de absorción se evaluaron en una región de absorción de luz visible desde 400 nm a 800 nm, intervalo importante para aplicaciones fotovoltaicas. La Figura 4.4 muestra el patrón de absorción de las películas delgadas de CdS dopadas con diferentes molaridades de Cu crecidas sobre sustrato flexible de PET/ITO mediante la técnica de deposición de baño químico. Se puede observar que la absorción de películas delgadas aumenta con el aumento del dopaje de Cu. Por otro lado, la muestra dopada con 0.05 M de Cu muestra una absorción entre el 10% y el 25% en el rango de 400 nm a 500 nm, mientras que en las otras muestras su absorción oscila entre el 12% y el 35%. Esta característica es importante cuando la película delgada de CdS se utiliza como ventana en una celda solar. Los espectros de transmisión mostraron una disminución con el aumento del dopaje de Cu. Sin embargo, las muestras con dopaje de Cu 0,001M y 0M tienen porcentaje de transmisión entre 65% - 90% y 96% (545 nm a 800nm), respectivamente, valores muy convenientes para la aplicación de celdas solares.

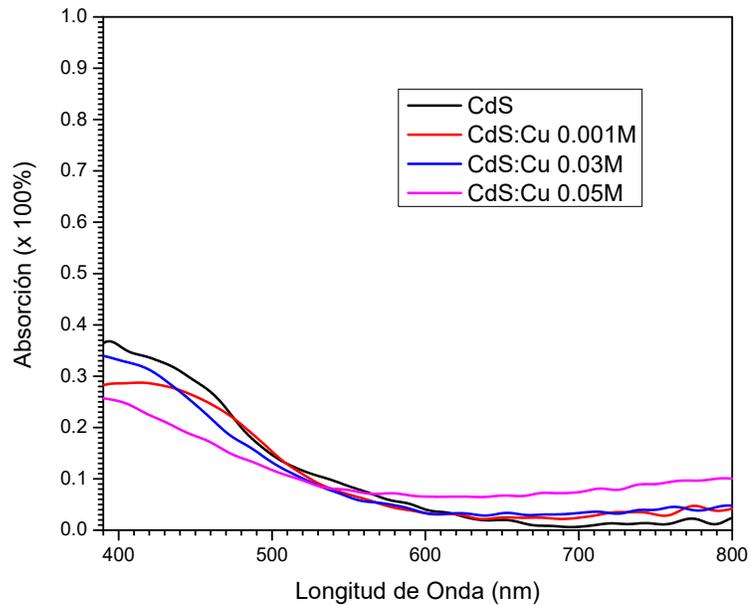


Figura 4.4. Espectros de absorción de las películas de CdS y CdS:Cu.

4.1.3.3 Espectros de reflexión, absorción y transmisión.

Los espectros de reflexión fueron obtenidos a partir de la expresión $R = 1 - T - A$. Los espectros de absorción y transmisión fueron normalizados previamente para posteriormente ser introducidas en dicha ecuación. Se puede apreciar que los espectros de reflexión se reducen a medida que se incrementa la concentración de Cu en las películas de CdS.

La Figura 4.5 muestra los espectros de absorción y transmisión de cada una de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cu, se puede observar que debido a que todas las películas son translúcidas prácticamente la suma de la transmisión y la absorción para cada película es casi 100%, es decir son complementarias. La suma de la absorción y la transmisión no llega al 100 % ya que una pequeña parte de la luz visible es reflejada.

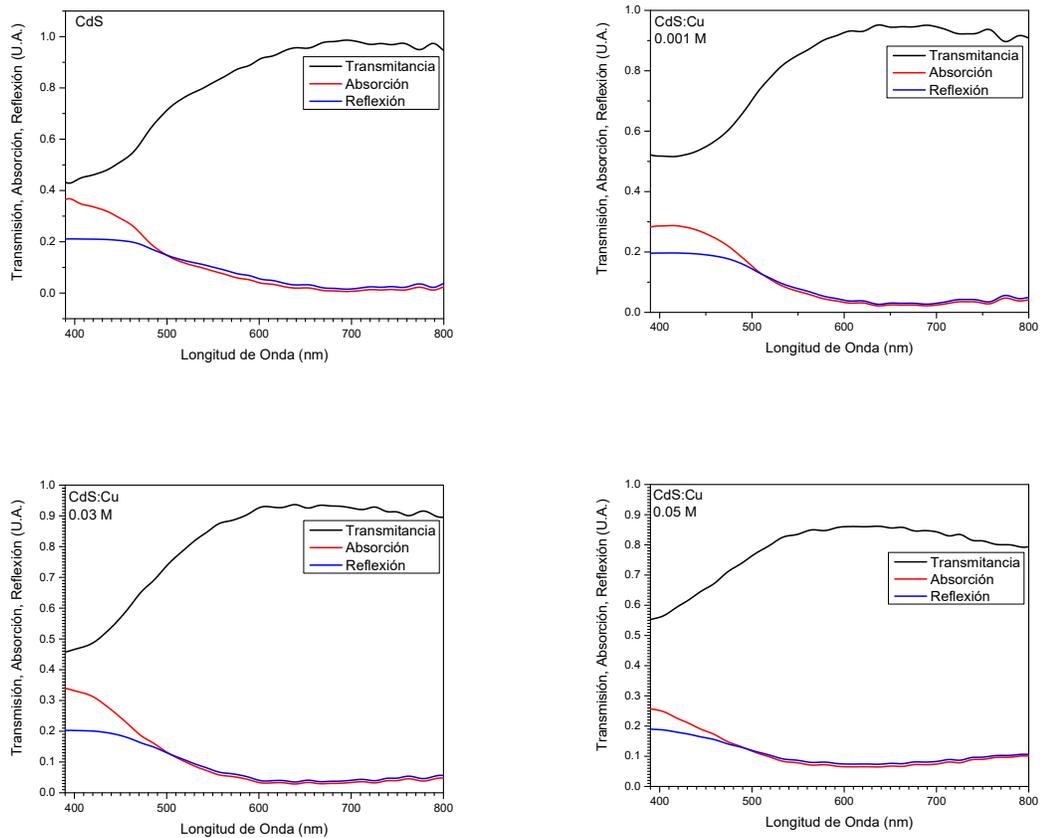


Figura 4.5. Espectros de reflexión, absorción y transmisión de las películas delgadas semiconductoras CdS y CdS dopada con diferentes concentraciones de Cu.

4.1.3.4 *Índice de refracción y coeficiente de extinción.*

Las películas de CdS y CdS:Cu tienen un crecimiento preferencial en la dirección del plano (002) el cual corresponde a una estructura hexagonal como lo muestran los DRX de dichas películas, es decir que sus átomos están dispuestos de tal manera que la luz que se propaga en alguna dirección general encontrará una estructura asimétrica, tales cristales son ópticamente anisotrópicos y birrefringentes [77]. El eje óptico corresponde a una dirección alrededor de la cual los átomos están colocados simétricamente. Una fuente puntual de luz natural sumergida en uno de estos especímenes da lugar a ondas esféricas y ondas elipsoidales. Es la orientación del campo con respecto al eje óptico lo que determina las

velocidades con las que estas ondas se expanden. El campo eléctrico de la onda esférica es en todas partes normal al eje óptico y así se mueve con una velocidad perpendicular en todas las direcciones. De manera parecida, la onda elipsoidal tiene una velocidad perpendicular solamente en la dirección del eje óptico, a lo largo del cual es tangente a la onda esférica. Normal a esta dirección, el campo eléctrico es paralelo al eje óptico y esa porción de la onda se expande con una velocidad paralela [77]. En nuestro caso la radiación electromagnética de la luz fue perpendicular al área de la película, es decir solamente se puede apreciar un índice de refracción la cual corresponde a la radiación cuya velocidad es paralela al eje óptico. Para obtener el índice de refracción de las diferentes películas delgadas de CdS y CdS:Cu utilizamos la expresión A.1:

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

A partir de la ecuación 3.20 podemos despejar el índice de refracción (n) para obtener:

$$n = \frac{\sqrt{4R - k^2(R - 1)^2} + (R + 1)}{(1 - R)} \quad (4.1)$$

La variación del índice de refracción y el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda a diferentes concentraciones de cobre se muestra en la Figura 4.6, en el rango espectral, 400-800 nm. El índice de refracción (Figura 4.6a), en el intervalo de 400 a 550nm, decrece en las muestras dependiendo del aumento de la concentración, mientras que en el intervalo de 600 a 800 nm el índice de refracción es directamente proporcional al aumento de la concentración de cobre.

Debido a que las películas presentan una resistividad eléctrica relativamente alta las películas no son perfectamente transparente ni reflectante y la radiación experimenta pérdidas, las pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción α , para calcular el coeficiente de extinción de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cu se utilizó la siguiente ecuación:

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \quad (4.2)$$

Como la longitud de onda se define $\lambda = \frac{c}{\nu}$ donde c es la velocidad de la luz y ν es la frecuencia y el coeficiente de absorción es $\alpha = \frac{A}{d}$, donde A es la absorción y d es el espesor de la película, sustituyendo estas igualdades en la expresión anterior obtenemos el coeficiente de extinción:

$$k = \frac{\lambda A}{4\pi d} \quad (4.3)$$

La Figura 4.6b muestra un descenso en el coeficiente de extinción en el intervalo de 400 a 550 nm a medida que el contenido de cobre aumenta, mientras que en el intervalo de 600 a 800 nm aumenta el coeficiente de extinción cuando se incrementa la concentración de cobre en las muestras.

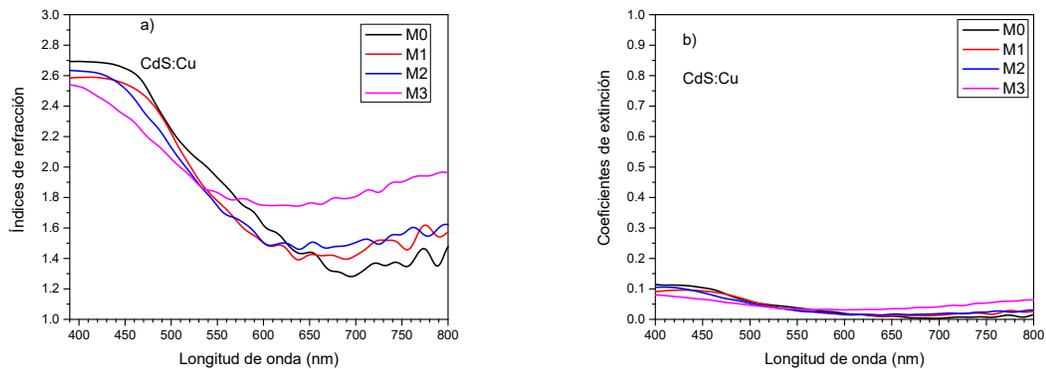


Figura 4.6. La parte a) muestra el comportamiento del índice de refracción entre el CdS puro y el CdS dopado con diferentes concentraciones de cobre, en la parte b) se observan los coeficientes de extinción de todas las muestras, tanto de CdS como de CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre.

4.1.3.5 Profundidad de penetración de la luz en películas de CdS y CdS:Cu.

Para encontrar la profundidad de penetración cuando el campo eléctrico decae $\frac{1}{e}$, es decir que la intensidad de la luz decae aproximadamente el 37% en todas las películas de CdS:Cu y CdS en función de la longitud de onda se utilizó la siguiente expresión:

$$I_f = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, sabemos que la intensidad de la luz es directamente proporcional al cuadrado del campo eléctrico por lo que la ecuación anterior puede tomar la siguiente forma:

$$E^2 = E_0^2 e^{-\alpha x} \quad (4.5)$$

Si queremos saber la profundidad de penetración cuando el campo eléctrico decae $\frac{1}{e}$, solamente introducimos la condición $E = \frac{E_0}{e}$ en la ecuación:

$$\left(\frac{1}{e}\right)^2 E_0^2 = E_0^2 e^{-\alpha x} \quad (4.6)$$

Despejando x obtenemos:

$$x = \frac{2}{\alpha} = 2\delta_p \quad (4.7)$$

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha}$$

Donde δ_p es la profundidad de penetración de la luz.

La Figura 4.7 muestra la profundidad de penetración de la luz cuando el campo eléctrico incidente decae $\frac{1}{e}$ en función de la longitud de onda en todas las películas delgadas semiconductoras de CdS (M0) y CdS con diferentes concentraciones de cobre. De la Figura podemos observar que todas las películas tanto las de CdS:Cu y CdS en el intervalo 390 a 525 nm presentan la misma penetración de profundidad de la luz. En el intervalo de 525 a

625 nm las muestras M1 y M2 las cuales contienen menos concentración de cobre 0.005 y 0.01 M respectivamente muestran mayor profundidad de penetración que la película de CdS. Para longitudes entre 625 y 800 nm la película de CdS presenta mayor profundidad de penetración de la luz que las películas M1 y M2. En el intervalo de 570 a 800 nm las muestras M3 y M4 las cuales contienen una concentración de 0.03 y 0.05 M de cobre presentan una menor penetración de profundidad de la luz que la película de CdS. Las películas presentan una tendencia, ese decir, el índice de penetración de la luz disminuye a medida que aumenta la concentración de cobre.

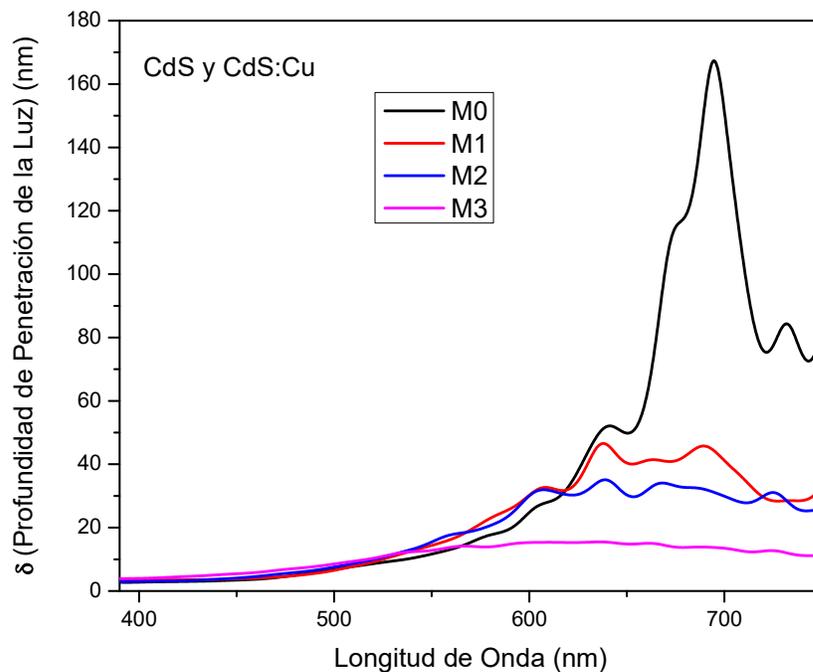


Figura 4.7. En esta figura se muestra la profundidad de penetración de las ondas electromagnéticas en las películas de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre, mostrándose una mayor atenuación en las muestras M3 y M4 entre 570 y 800 nm.

4.1.3.6 Banda de energía prohibida (bandgap).

La Figura 4.9 muestra el bandgap de las películas delgadas de CdS y CdS:Cu. La banda de energía prohibida se obtuvo del espectro de absorción de las muestras. Los valores de bandgap se calcularon haciendo uso del modelo de Tauc.

Se puede observar que a medida que se incrementa la concentración del dopante Cu, la banda de energía prohibida decrece (2.46 eV – 2.29 eV). Este comportamiento es congruente con lo que se observa en los espectros de transmisión, ya que en dichos espectros se puede ver como el borde de absorción se recorre a mayores longitudes de onda es decir a menores energías.

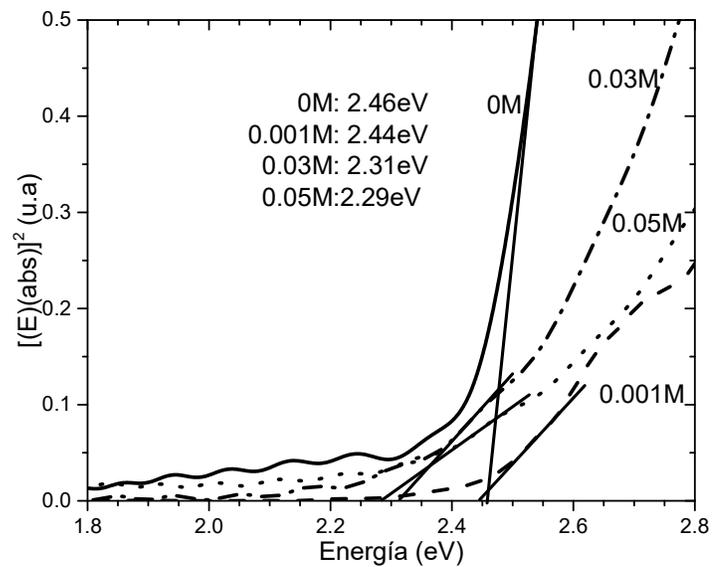


Figura 4.8. Band gaps de las películas de CdS:Cu.

4.1.4 Propiedades eléctricas.

Para calcular la resistividad eléctrica tanto de las películas de CdS así como las películas de CdS dopadas con diferente molaridad de cobre, primero se obtuvo la resistencia eléctrica de cada película semiconductor para introducirla en la Ecuación 4.1:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (4.8)$$

Donde ρ corresponde a la resistividad eléctrica del material, R es la resistencia eléctrica del material, A es la sección transversal (100nm x 2.54cm) de la película semiconductor y L (2mm) es la longitud de la película.

Para obtener la resistencia eléctrica se usó un sistema el cual es mostrado en la Figura 3.14, la cual está conectada a un osciloscopio que nos muestra una gráfica como indica la Figura 4.9, donde la ordenada Y corresponde al voltaje y la abscisa X es el tiempo. La pendiente de esta recta está relacionada con la resistencia eléctrica del material con la Ecuación 4.2.

$$R = -\frac{V_e}{V_0 C} t \quad (4.2)$$

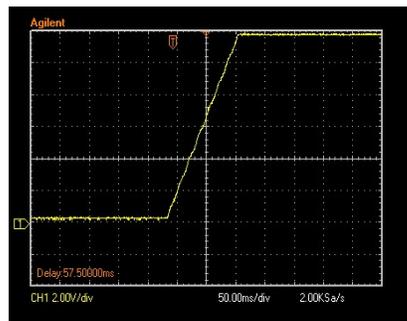


Figura 4.9. Ejemplo de una gráfica de corriente contra voltaje.

En la Tabla 4.1, se muestra los valores obtenidos de Resistencia y Resistividad eléctrica de las diferentes películas semiconductoras medidas en oscuridad. Se puede apreciar que la película de CdS presenta un valor de resistividad del orden de $10^7 \Omega \text{ cm}$, mientras que las películas dopadas muestran una reducción de su resistividad eléctrica, mejorando ligeramente sus propiedades eléctricas.

Tabla 4.1. Información de la resistividad eléctricas para el CdS y el CdS dopado con diferente concentración de átomos de Cu.

Películas delgadas	Molaridad de dopaje Cu	Resistividad eléctrica con luz ($\Omega \text{ cm}$)	Resistividad eléctrica sin luz ($\Omega \text{ cm}$)
CdS	0 M	8.2×10^7	1.21×10^8
CdS:Cu	0.001 M	7.9×10^7	1.03×10^8
CdS:Cu	0.03 M	6.8×10^7	9.4×10^7
CdS:Cu	0.05 M	6.1×10^7	$8.8 \times 10^7 \Omega$

La Figura 4.10 muestra los valores obtenidos tanto la resistividad eléctrica en oscuridad, como bajo iluminación, además el band gap para cada una de las muestras. En esta gráfica se aprecia que ambas propiedades decrecen conforme aumenta la concentración del dopante, cobre.

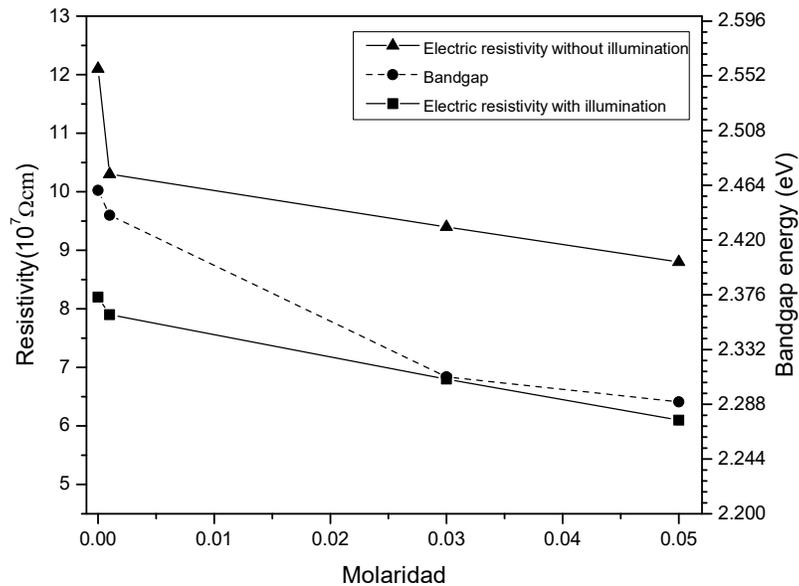


Figura 4.10. a) Resistividades eléctricas sin y con iluminación vs tiempo de inmersión y b) energías de banda prohibida vs tiempo de inmersión.

4.1.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

La Figura 4.11 muestra las micrografías de las películas delgadas CdS y CdS:Cu, con diferentes molaridades de cobre. Las imágenes SEM de películas de CdS con diferentes niveles de dopantes de Cu, también se obtuvieron para verificar la influencia del dopaje en la morfología y el tamaño de las partículas de CdS. La Figura 4.11a corresponde a la película de CdS (0 M), se puede observar que esta muestra presenta una distribución homogénea de partículas con un aspecto compacto y uniforme. En las Figuras 4.11b–4.11d, se observa un cambio de la morfología en la superficie de las muestras sumergidas dopadas con Cu en 0.001 M, 0.03 M y 0.05 M, respectivamente. En estas micrografías se muestra que el dopaje incrementó el tamaño de las partículas en comparación con la no dopada (0 M), como se muestra en la Figura 4.11d. Además, con molaridades mayores, se observa la formación de aglomerados no uniformes, promoviendo una superficie más áspera y menos lisa.

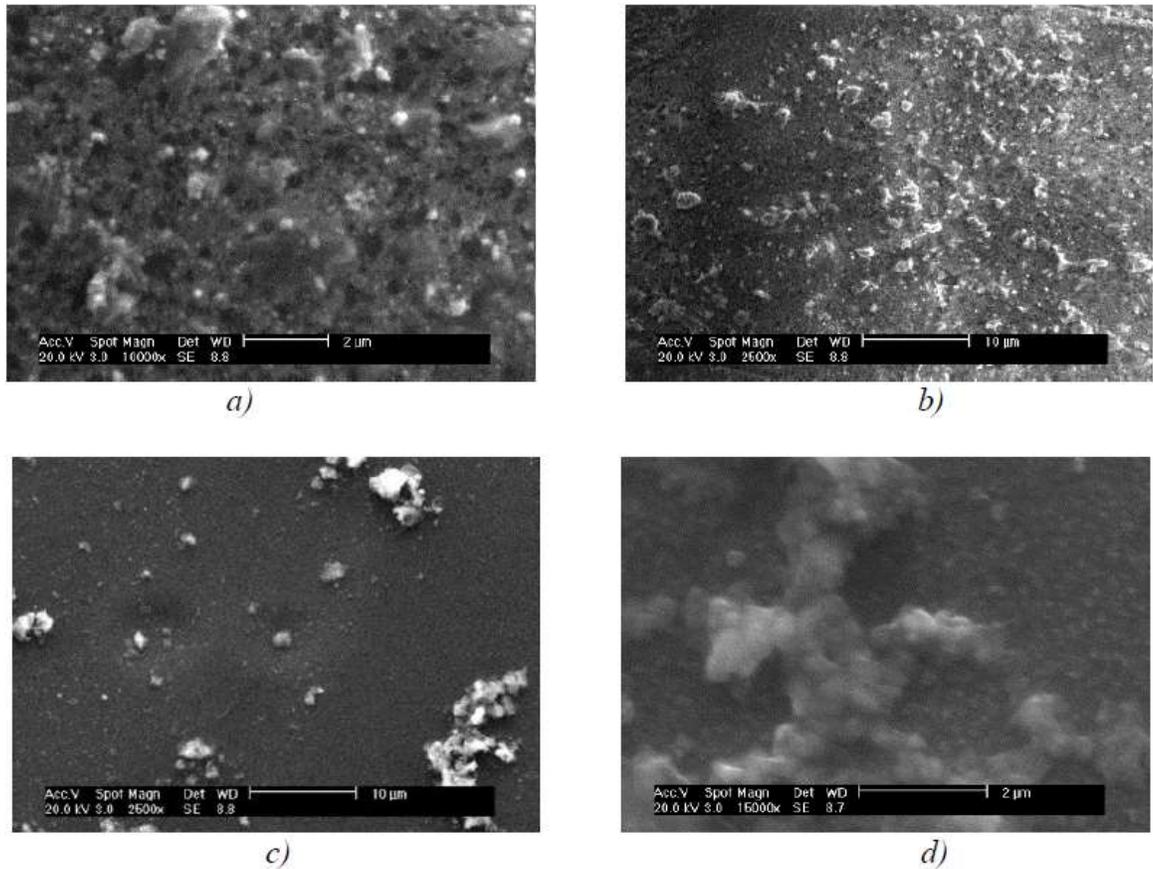


Figura 4.11. Imágenes de SEM de las películas delgadas de CdS dopadas con diferentes molaridades de Cu, a) 0 M, b) 0.001 M, c) 0.03 M, d) 0.05 M.

4.2 Caracterización de las muestras CdS y CdS:Ag

4.2.1 Difracción de rayos X (XRD).

Los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de CdS y CdS dopadas con plata con diferente tiempo de deposición (30 min, 45 min y 60 min), son mostrados en la Figura 4.12 El XRD de la película de CdS muestra un solo pico muy intenso y ancho aproximadamente en 2θ igual 26° dicho pico es característico y está asociado a la fase hexagonal del sulfuro de cadmio el cual corresponde al plano de difracción (002), al mostrar un solo pico nos dice que la película tiene una orientación preferencial de crecimiento en el plano (002). De la Figura 4.13 podemos observar que la película de CdS:Ag con un tiempo

de deposición de 30 minutos el pico característico del plano (002) presenta un pequeño cambio ya que el pico se hace más prominente y aparecen otros planos los cuales corresponden al nitrato de plata ((231)*, (133)*, (126)*, (511)*, (344)*). También podemos apreciar que a medida que aumenta el tiempo de deposición el pico característico asociado a 2θ igual 26.7° se divide en dos los cuales uno corresponde al plano (002) del CdS y el otro al plano (311)* correspondiente al nitrato de plata, mientras que los otros picos característicos al nitrato de plata crecen en intensidad.

En los difractogramas se han identificado dos picos más, correspondiente a valores de 2θ , en aproximadamente 38 y 44 grados, los cuales corresponden a plata cero, con índices (111) y (200) respectivamente. El estudio de XRD ha confirmado que las partículas resultantes en las películas delgadas de CdS:Ag es una mezcla de fases cristalinas, CdS y nitrato de plata. Se eligieron los extremos por cuestiones de tiempo y recursos.

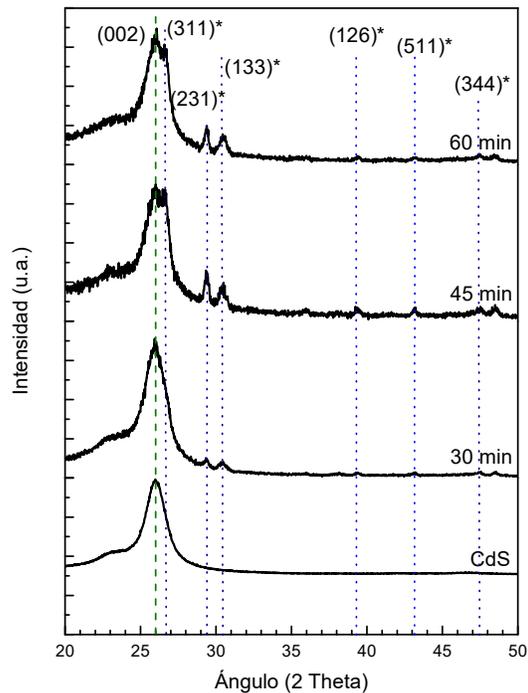


Figura 4.12. Difractogramas XRD de las películas delgadas de CdS y CdS:Ag a diferentes tiempos de deposición. Línea verde CdS hexagonal, línea azul $AgNO_3$. PDF#41-1049

4.2.2 Espectroscopia de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS).

Los espectros de XPS mostrados en la Figura 4.13 exhiben las energías de enlace correspondiente al semiconductor CdS en el cual se encuentra Ag y $AgNO_3$ respectivamente. No obstante, también están presentes otros elementos que podemos considerar como contaminantes, como es el caso del oxígeno y carbono que se encuentran en el medio ambiente, potasio y cloro, los cuales son elementos químicos de los precursores utilizados en la síntesis de las películas. Se considera que el elemento indio que se encuentra en la película de ITO se difunde hacia la superficie no logrando ser detectado en una inmersión de 30 minutos (M1), sin embargo a los 45 minutos (M2) ya es ligeramente detectado, posteriormente se piensa que en el tiempo posterior de inmersión de 60 minutos (M3) hubo una tasa máxima de depósito de plata que apantalla la difusión de indio haciendo de nuevo

que el indio deje de observarse, finalmente en el tiempo de 75 minutos (M4) de inmersión reaparece mejor definidas las señales fluctuantes del indio, lo cual pudiera ser atribuido a una recombinación de la plata hacia la solución de baño químico.

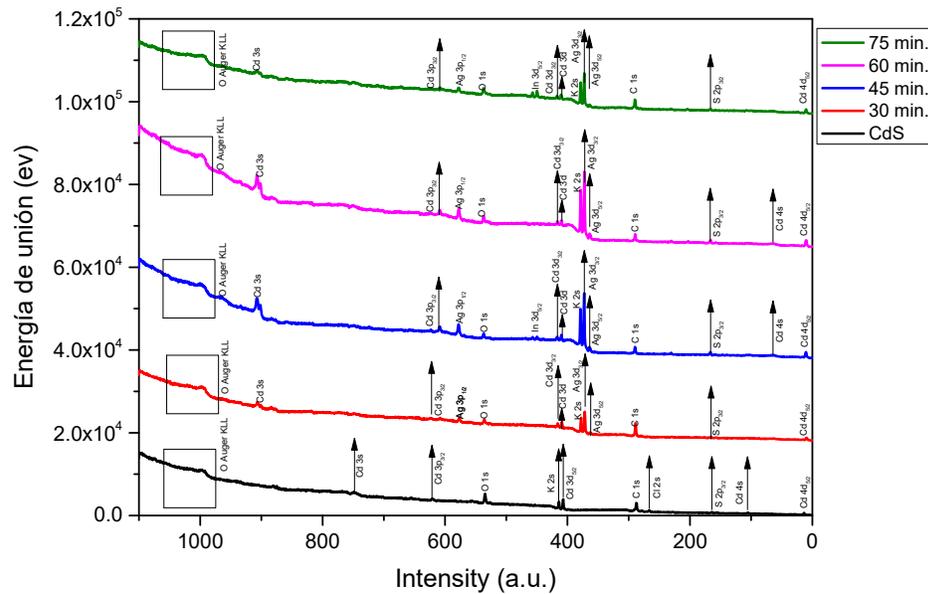


Figura 4.13. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La separación característica del doblete 3d de la plata debe ser 6 Ev que es lo que se presentó en las muestras de 30, 45, 60 y 75 minutos.

4.2.3 Propiedades ópticas.

4.2.3.1 Espectros de Transmisión de las películas de CdS y CdS:Ag.

La figura 4.14 nos muestra que la transmisión de la película delgada de CdS se encuentra en el rango visible desde el 42% hasta 97%. Independientemente de los tiempos de inmersión, todos los espectros de las muestras de CdS dopadas con plata tiene una supresión abrupta de la transmisión cerca de 550 nm de la longitud de onda, que se atribuye a la estructura electrónica de la banda del CdS. De hecho, para longitudes de onda más cortas (más allá del

intervalo de la banda de energía), la luz es absorbida por CdS para promover los electrones desde la valencia a la banda de conducción.

Después del dopaje a diferentes tiempos de inmersión, todos los espectros muestran una reducción de casi el 50% en la región entre 600 nm y 750 nm. Tal disminución apoya las observaciones de las imágenes SEM, donde aparecen grupos de Ag en la superficie de las películas de CdS.

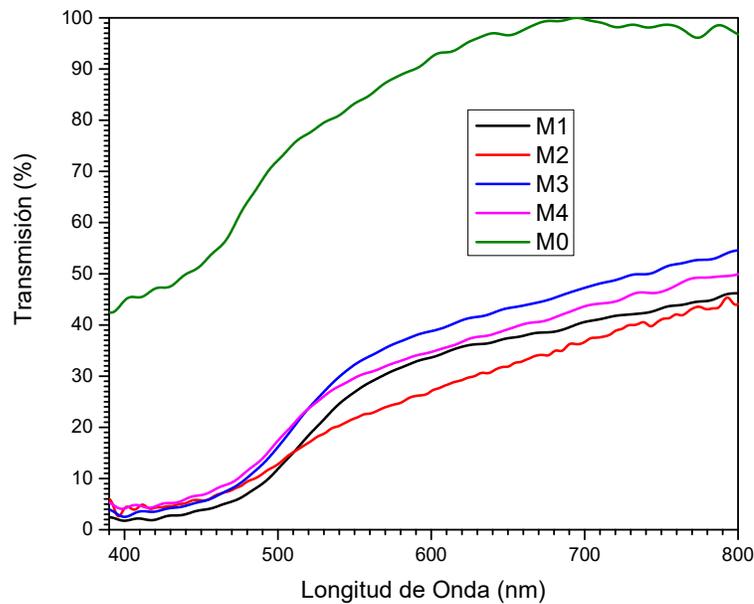


Figura 4.14 Espectros de transmitancia de las películas de CdS y CdS:Ag.

4.2.3.2 Espectros de Absorción de las películas de CdS y CdS:Ag.

Todos los espectros de absorción fueron calculados a partir de la relación $A = \log\left(\frac{100}{T}\right)$, dicha ecuación relaciona el espectro de transmisión con el espectro de absorción.

Los espectros de absorción de las películas delgadas de CdS y CdS:Ag se evaluaron desde 400 nm a 800 nm, intervalo importante para aplicaciones fotovoltaicas. La Figura 4.15

muestra el patrón de absorción de las películas delgadas de CdS dopadas con Ag a diferentes tiempos de deposición, crecidas sobre sustrato flexible de PET/ITO mediante la técnica de deposición de baño químico.

Al añadir el dopaje Ag, cambiando los tiempos de deposición, la absorción se modificó, todas las películas dopadas con Ag M1 y M2 muestran que la absorción aumenta ligeramente a partir de los 660 nm en adelante con respecto al CdS, mientras que la muestra M3 su absorción es mayor que la muestra M0 a partir de los 560nm, también se aprecia que el borde de absorción se recorre a longitudes de onda menores. El borde de absorción para los 30 minutos de inmersión se encuentra alrededor de los 530nm. Este corrimiento del borde de absorción con respecto al CdS puede ser debido a la creación de niveles de energía adicionales por la presencia de plata en la estructura cristalina. Por lo tanto, podemos esperar un mejor rendimiento fotovoltaico debido al incremento en la intensidad de transiciones electrónicas. Para tiempos de inmersión mayores de 30 minutos, la tendencia del borde de absorción se acerca hacia el borde del CdS.

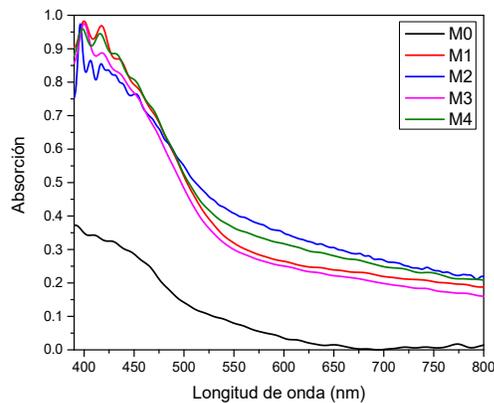


Figura 4.15. Espectros de absorción de las películas de CdS y CdS:Ag.

4.2.3.3 *Espectros de reflexión, absorción y transmisión.*

Los espectros de reflexión fueron obtenidos a partir de la expresión $R = 1 - T - A$. Los espectros de absorción y transmisión fueron normalizados previamente para posteriormente ser introducidas en dicha ecuación. Se puede apreciar que alrededor de los 500nm los espectros de reflexión de las películas correspondiente a 30, 45 y 60 minutos aumentan hasta llegar a una reflexión del 40% aproximadamente, mientras que la película con 75 minutos de inmersión presenta una alta reflexión llegando hasta un 87% de reflexión. También podemos observar que a longitudes menores a 500nm las muestras M1, M2 y M3 presentan el mismo comportamiento, es decir, decaen linealmente, mientras que la muestra M4 permanece constante con reflexión del 87%.

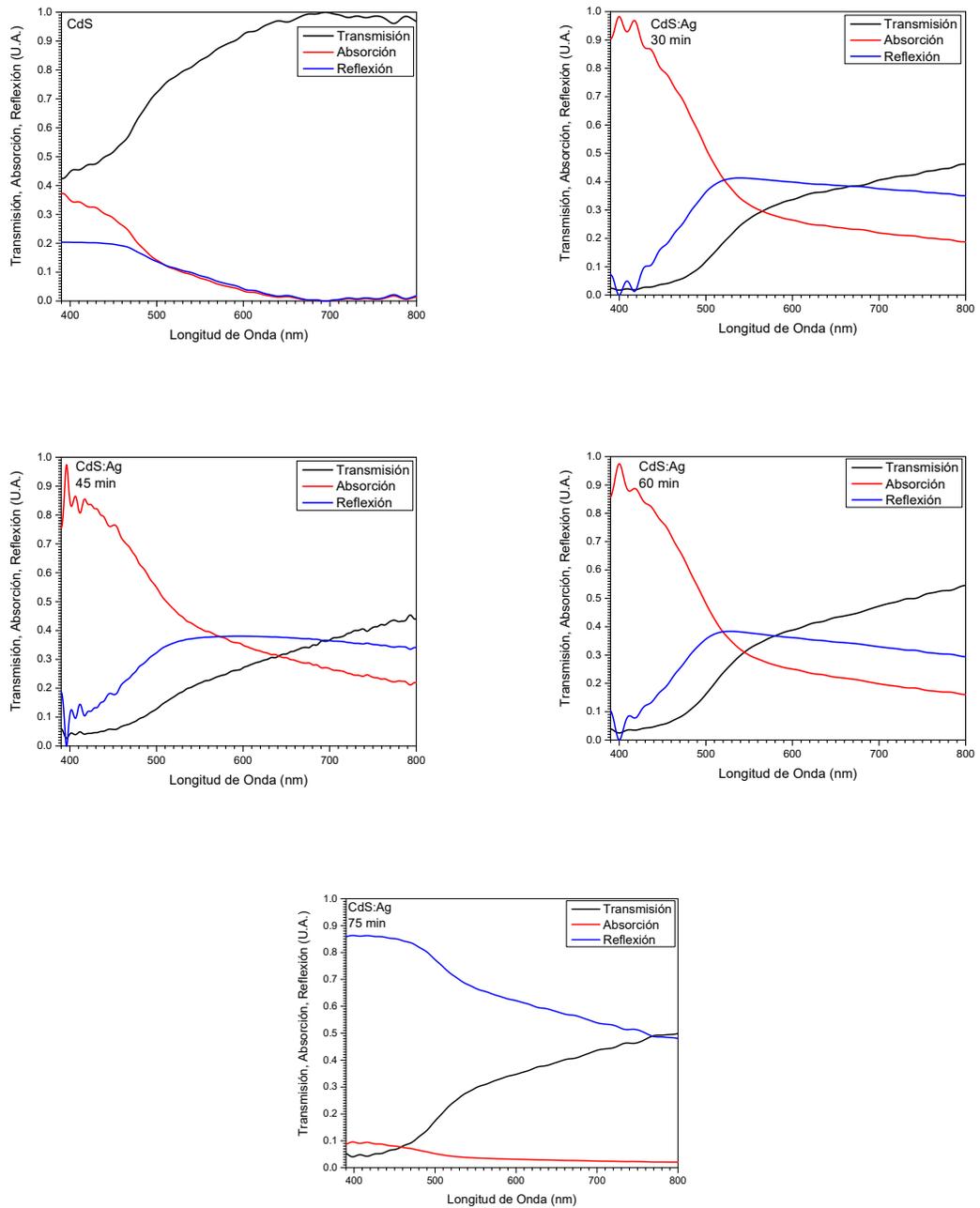


Figura 4.16. Espectros de reflexión, absorción y transmisión de las películas delgadas semiconductoras CdS y CdS dopada con diferentes tiempos de deposición de Ag.

4.2.3.4 *Índice de refracción de las películas de CdS:Ag.*

De los espectros DRX de las películas de CdS y CdS:Ag se puede apreciar que la película de CdS y CdS:Ag de 30 minutos muestran el plano preferencial (002), el cual coincide con la línea de difracción (002) de la fase cristalina hexagonal del CdS. Además, la muestra de CdS:Ag de 30 minutos presenta los planos (231) y (133), los cuales corresponden a la plata metálica. Los espectros de difracción de las muestras CdS:Ag de 45 y 60 minutos nos muestran un incremento en las intensidades para los planos antes mencionados de la plata metálica, también podemos observar que el plano (331) correspondiente a la plata metálica, está superpuesto al plano (002) del CdS.

Este sistema de CdS dopado con plata, debe comportarse ópticamente de una manera similar al CdS dopado con cobre.

En nuestro caso la radiación electromagnética de la luz fue perpendicular al área de la película, es decir solamente se puede apreciar un índice de refracción la cual corresponde a la radiación cuya velocidad es paralela al eje óptico. Debido a que las películas de CdS:Ag presentan una reflexión considerable, se utilizaron las expresiones matemáticas 4.1 y 4.2, respectivamente, para obtener el índice de refracción de dichas películas:

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

Despejando el índice de refracción de la ecuación anterior se obtiene:

$$n = \frac{\sqrt{4R - k^2(R - 1)^2} + (R + 1)}{(1 - R)}$$

La Figura 4.17 nos muestra el índice de refracción y el coeficiente de extinción correspondientes a todas las películas de CdS:Ag y CdS. En la figura 4.18a podemos apreciar que los índices de refracción de todas las películas de CdS:Ag en el intervalo de 480 hasta 800 nm son mayores al índice de refracción de la película de CdS, mientras que a longitudes menores a 480 nm los índices de refracción de la película de CdS es mayor a los índices de refracción de todas las películas de CdS:Ag.

En la Figura 4.17b se observa que casi se triplica el coeficiente de extinción para las películas de CdS dopadas con plata a diferentes tiempos de deposición. Debido a que las películas de CdS dopadas con plata presentan una reflexión relativamente intensa, lo cual produce que exista una dispersión de la luz haciendo que el coeficiente de extinción aumente.

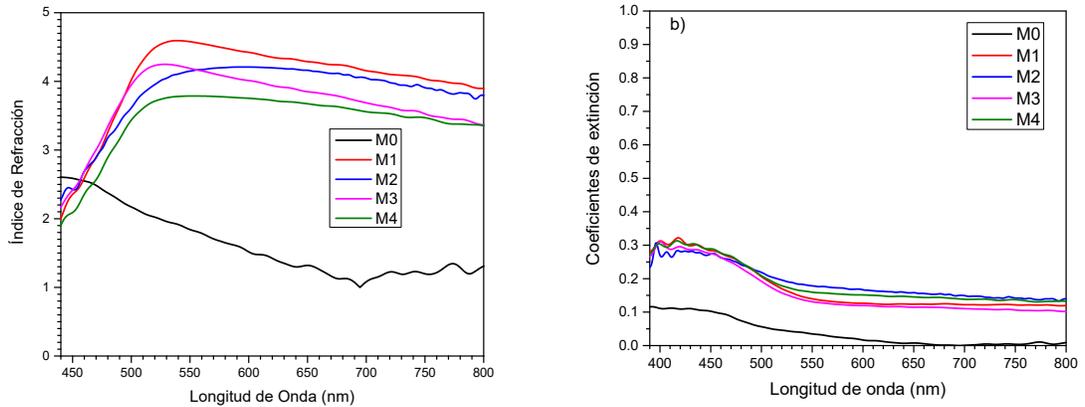


Figura 4.17. La parte a) muestra el comportamiento del índice de refracción entre el CdS puro y el CdS dopado con plata a diferentes tiempos de deposición, en la parte b) se observan los coeficientes de extinción de todas las muestras, tanto de CdS como de CdS dopadas con plata a diferentes tiempos de deposición.

4.2.3.5 Profundidad de penetración de la luz del CdS:Ag.

La Figura 4.18 muestra la profundidad de penetración de la luz (δ) de todas las películas semiconductoras tanto de CdS dopadas con plata con diferente tiempo de inmersión, así como la de CdS cuando el campo eléctrico decae $\frac{1}{e}$, es decir que la intensidad de la luz decae aproximadamente el 37%. Para calcular δ de todas las películas de CdS:Ag y CdS en función de la longitud de onda se utilizó la siguiente expresión:

$$\delta_p = \frac{1}{\alpha} = \frac{A}{d} \quad (4.14)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, A es la absorción y d es el espesor de la película.

De la Figura 4.18 podemos observar que todas las películas de CdS dopadas con plata en el intervalo 390 a 500nm presentan la misma penetración de profundidad de la luz, mientras que a longitudes mayores a 500nm la penetración de profundidad de la luz de las películas se separan, siendo la M3 la que presenta una mayor penetración de la luz y la M2 la de menor penetración de la luz, pero todas presentan una tendencia lineal. La muestra M0 la cual representa a la película de CdS tiene una penetración de profundidad de la luz mayor que todas las películas de CdS:Ag en todas las longitudes de onda y se hace cada vez más grande a medida que aumenta la longitud de onda.

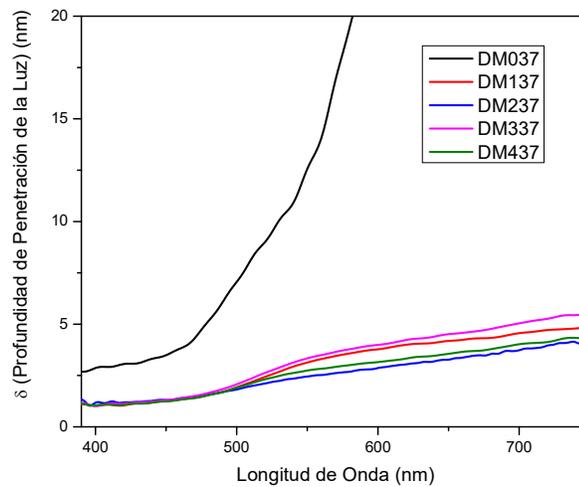


Figura 4.18. Profundidad de la penetración de la luz de los materiales CdS y CdS:Ag.

4.2.3.6 Banda de energía prohibida (bandgap).

La Figura 4.19 muestra el bandgap de las películas delgadas de CdS y CdS:Ag. La banda de energía prohibida se obtuvo del espectro de absorción de las muestras. Los valores de bandgap se calcularon haciendo uso del modelo de Tauc.

Se puede observar que a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en la solución rica en plata, la banda de energía prohibida crece (2.25 - 2.33 eV). Este comportamiento es congruente con lo que se observa en los espectros de transmisión, ya que

en dichos espectros se puede ver como el borde de absorción se recorre a menores longitudes de onda es decir a mayores energías.

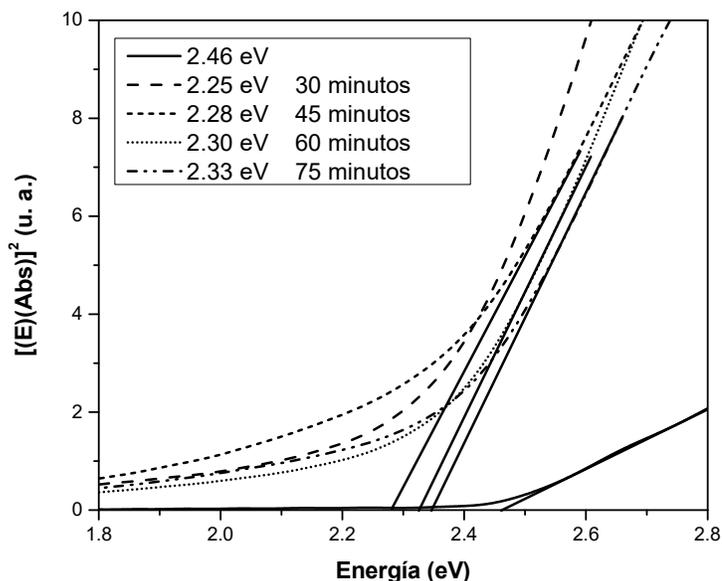


Figura 4.19. Band gaps de las películas de CdS:Ag.

La energía de bandgap de las películas delgadas con Ag decreció con respecto a la película delgada de CdS. Parece que el dopar con Ag al CdS crea niveles intermedios en la brecha de energía y esto causa que la energía del band gap decrezca.

La figura 4.19 muestra los espacios de banda de las muestras obtenidas a partir de los espectros de absorción calculados con el método Tauc. La energía de banda prohibida de las películas delgadas con Ag disminuyó con respecto a la película delgada de CdS. En la secuencia de las muestras medidas, las energías de banda prohibida disminuyeron hasta 2.25 eV para 30 min de inmersión con respecto al material de referencia (CdS) cuyo bandgap es 2.46 eV. Después de ese tiempo, las energías de la banda prohibida muestran una recuperación para las demás muestras llegando hasta 2.33 eV para el tiempo de 75 minutos de inmersión.

4.2.4 Propiedades eléctricas.

En la Figura 4.20 se observan dos tendencias: a) resistividades eléctricas sin y con iluminación vs tiempo de inmersión y b) energías de banda prohibida vs tiempo de inmersión. Como se esperaba, inicialmente antes de que se sumergieran las muestras de CdS, la resistividad eléctrica sin iluminación era mayor ($12,1 \times 10^7 \Omega\text{cm}$) que con la iluminación ($8,2 \times 10^7 \Omega\text{cm}$). Esta tendencia continuó durante 30 y 45 minutos de inmersión. Sin embargo, esta tendencia muestra solo una ligera diferencia. La energía de la banda prohibida mostró la misma tendencia en su escala. Se eligieron los extremos de las series por cuestiones de tiempo y recursos.

Tabla 4.2. Propiedades eléctricas.

Películas delgadas	Tiempo de inmersión (min)	Resistividad Eléctrica con Luz ($\Omega\text{ cm}$)	Resistividad Eléctrica sin luz ($\Omega\text{ cm}$)
CdS	0	8.2×10^7	1.21×10^8
CdS:Ag	30	5.1×10^7	5.5×10^7
CdS:Ag	45	5×10^7	5.3×10^7
CdS:Ag	60	6.4×10^7	$6.4 \times 10^7 \Omega$
CdS:Ag	75	$6.4 \times 10^7 \Omega$	$6.4 \times 10^7 \Omega$

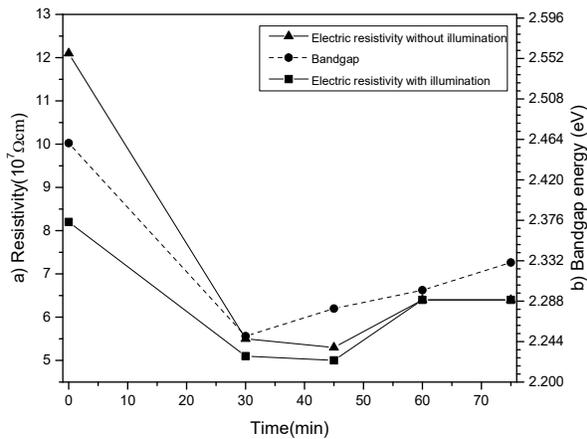


Figura 4.20. a) resistividades eléctricas sin y con iluminación vs tiempo de inmersión y b) energías de banda prohibida vs tiempo de inmersión.

4.2.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Las imágenes representativas de SEM de las películas delgadas de CdS y CdS:Ag, con diferentes tiempos de deposición se muestran en la Figura 4.21. Podemos apreciar que la Figura 4.21a tiene una distribución uniforme en tamaño y forma de los granos de CdS. Cuando aumentan los tiempos de inmersión en la solución acuosa de iones plata, en la superficie se muestran agregados que deben corresponder a la plata (Figura 4.21b), la Figura 4.21c muestra que a medida que aumenta el tiempo de inmersión dichos agregados de plata aumentan en tamaño y en número (60 minutos de inmersión). Comparando las imágenes de SEM, antes y después de dopar con plata, podemos deducir que, durante el proceso, parte de los átomos de plata permanecen en la superficie de las películas. Se eligieron los extremos de las series por cuestiones de tiempo y recursos.

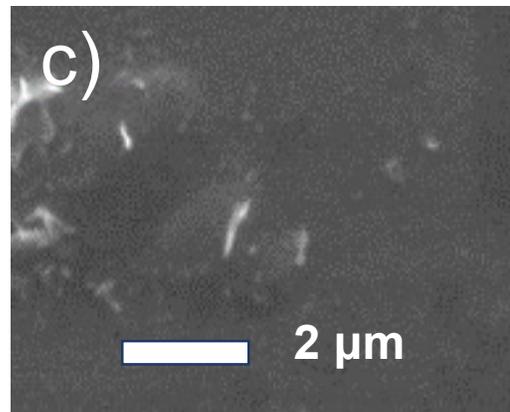
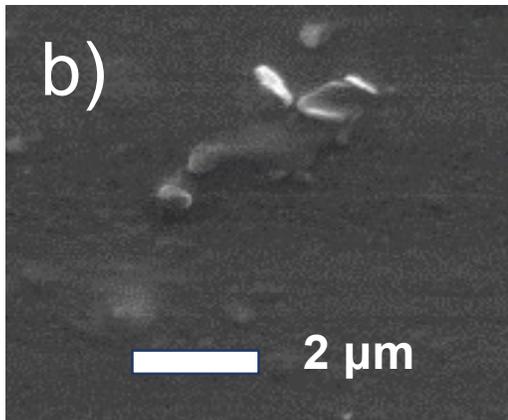
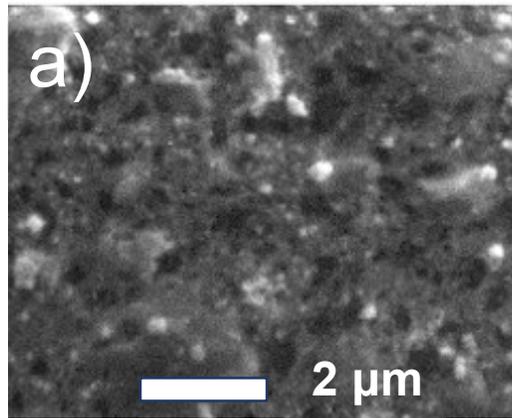


Figura 4.21. Imágenes de SEM de las películas delgadas de CdS dopadas con Ag diferentes tiempos de deposición, a) CdS, 0 minutos de deposición en solución acuosa con iones de plata, b) 30 min de deposición en solución acuosa con iones de plata, c) 60 min de deposición en solución acuosa con iones de plata.

DISCUSIÓN GENERAL

En la presente sección se discute lo más importante de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación. Se logró que las películas de CdS se adhirieran sobre sustratos flexibles de PET recubiertos con ITO, y posteriormente se realizaron dos procedimientos de dopaje sobre estas películas base de CdS.

El primer procedimiento de dopaje consistió de la agregación de una sal de cobre como una modificación en el proceso de baño químico, también lográndose obtener películas bien adheridas al sustrato, homogéneas, variando concentración de dicha sal de cobre. Tanto la película original de CdS como la de CdS:Cu mostraron una estructura cristalina hexagonal (zincblenda).

Mientras que, para el dopaje con plata, este elemento químico se integró a la película de CdS ya formada mediante intercambio iónico en proceso de inmersión de la película de CdS en una solución rica en iones plata. Esencialmente la estructura cristalina del CdS se mantuvo, excepto que se observó una señal correspondiente al precursor del nitrato de plata.

En lo relativo a sus propiedades ópticas para las películas de CdS dopadas con diferentes concentraciones de cobre. Consideramos que la propiedad más fundamental de las propiedades ópticas evaluadas en este trabajo es la transmisión, a partir de ella fueron calculadas otras propiedades ópticas tales como la absorción, reflectividad, índice de refracción, coeficiente de extinción, la profundidad de penetración de la luz y el bandgap (brecha de energía prohibida). Los espectros de transmisión muestran que la película de CdS transmiten más que las dopadas con cobre para longitudes de onda mayores a 640 nm, no obstante, se aprecian transmisiones menores en el rango de 520 a 640 nm para las muestras dopadas con las concentraciones de 1 mM y 30 mM. Los espectros de transmisión de las películas delgadas de CdS:Ag, presentan un comportamiento diferente debido al efecto reflectivo de la plata, marcándose una separación significativa en los espectros de transmisión del CdS y de las muestras dopadas con plata.

Como era de esperarse, se mostró la correspondiente complementariedad de la propiedad de absorción de los materiales obtenidos (series de CdS dopadas con cobre y series de CdS dopadas con plata); sin embargo, debido a los balances de intensidades luminosas se apreciaron también espectros reflectivos de dichas intensidades, estas fueron mostradas en la sección previa, de los resultados.

Los espectros de reflexión de las películas de CdS dopadas con plata se van incrementando considerablemente a medida que aumenta el tiempo de inmersión, es decir que las películas se van haciendo más reflectivas. La reflexión óptica de las películas de CdS:Cu son relativamente menor y son muy parecidos a sus respectivos espectros de absorción, por lo que las películas de CdS:Cu presentan una transmisión un poco menor que la del CdS.

La banda de energía prohibida de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cu fueron obtenidas usando el método de Tauc. Las películas de CdS:Cu presentaron un decremento del bandgap comparadas con la película de CdS, estos nos indica cualitativamente un aumento en los portadores tipo n en las películas dopadas con cobre. La banda de energía prohibida de las películas delgadas semiconductoras de CdS:Ag fueron calculadas usando el mismo método. Todas las películas de CdS:Ag presentan un decremento del bandgap, pero se muestra una reversibilidad parcial en intercambio iónico.

Los índices de refracción que revelan la atenuación de la velocidad de las ondas de luz en los materiales nos mostró coincidencia con lo reportado para el caso del sistema CdS dopado con diferentes concentraciones de cobre, sin embargo, no fue posible comparar los índices de refracción del sistema CdS:Ag debido a falta de información en la literatura científica. Sin embargo, el comparativo entre ambos sistemas mostró una gran diferencias en los grandes valores encontrados para el conjunto de muestras de CdS:Ag.

Los coeficientes de extinción para el caso de CdS:Cu son muy similares al del CdS, mientras que el comparativo de las películas de CdS:Ag son tres veces mayor que el CdS.

El CdS:Cu presenta una mejor profundidad de penetración de la luz con respecto al sistema de CdS:Ag, esto es debido a que las películas de CdS:Ag son más reflectivas.

CONCLUSIONES

Se logró dopar películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) crecidas sobre sustratos flexibles de polietilenteraftalato (PET) recubierto con ITO, con los metales cobre (Cu) o plata (Ag), habiendo implementado procesos diferentes para cada caso utilizando el baño químico.

Todas las películas obtenidas son homogéneas y presentan buena adherencia al sustrato PET/ITO. Las películas delgadas de CdS:Cu presentan un color café amarillento (ámbar) mientras que las películas delgadas de CdS:Ag presentan un color café verdoso.

En los difractogramas de RX, para las películas de CdS:Cu se mostraron como la estructura cristalina se va perdiendo a medida que se incrementa la concentración de cobre. Mientras que en las películas CdS:Ag presentan formaciones interiores de pequeños cristales del precursor de la plata y muestran que a partir de un tiempo de inmersión mayores a 30 min, se van definiendo paulatinamente los planos (231), (133) y (311), los cuales corresponden al elemento plata.

La evidencia de los dopajes se expresa en el cambio del bandgap en función de la molaridad, obteniéndose películas que no son 100% puras, es decir, tienen pequeños residuos de los precursores.

Los espectros de XPS muestran la presencia de los elementos dopantes, tanto en las películas de CdS:Cu ($\Delta=19.9$ eV) como en las de películas de CdS:Ag ($\Delta=6$ eV).

Las micrografías de SEM de las películas delgadas de CdS:Cu muestran que a medida que aumenta la concentración de cobre se forman aglomerados de la misma naturaleza del material, más grandes sobre la película de fondo. Y en las películas delgadas de CdS:Ag, nos muestran aglomerados de plata (confirmados por DRX), que aumentan su tamaño a medida que incrementa el tiempo de inmersión de la película CdS dentro de la disolución rica en iones plata.

La resistividad eléctrica de las películas de CdS:Cu en la oscuridad disminuye al aumentar la concentración de cobre, con iluminación la resistividad eléctrica disminuye hasta un orden de su valor. La degradación insignificante de la resistencia se notó debido al dopaje de Ag. Esos resultados podrían aplicarse en otras películas delgadas de CdS.

Las películas de CdS:Cu son un buen candidato como una capa de ventana transparente en las celdas solares del tipo CdS:Cu/CdTe o CdSe, ya que la transmisión no cambió considerablemente con respecto al CdS y la conductividad eléctrica del CdS dopado con cobre mejoró con respecto al CdS.

APÉNDICE

Apéndice A. Coeficiente de absorción [80]

Sea la radiación una onda plana de frecuencia ν que se propaga en la dirección x con una velocidad V :

$$E = E_0 e^{[i 2\pi \nu (t - \frac{x}{V})]} \quad (\text{A.1})$$

La velocidad de propagación a través de un semiconductor que tiene un índice complejo de refracción:

$$n_c = n - ik \quad (\text{A.2})$$

Está relacionada con la velocidad de propagación en el vacío, c , por:

$$V = \frac{c}{n_c} \quad (\text{A.3})$$

Por lo tanto

$$\frac{1}{V} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \quad (\text{A.4})$$

Sustituyendo la ecuación A.4 en la ecuación A.1, se obtiene:

$$E = E_0 e^{[i 2\pi \nu t]} e^{[-i 2\pi x \frac{n}{c}]} e^{[2\pi \nu k (\frac{x}{c})]} \quad (\text{A.5})$$

Hay que tener presente que el último término de la ecuación A.5 es un factor de amortiguación. La fracción de la potencia incidente disponible después de propagar una distancia x a través de un material con una conductividad σ es:

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = e^{[-4\pi \nu k (\frac{x}{c})]} \quad (\text{A.6})$$

En términos del coeficiente de absorción α , obtenemos:

$$\frac{P(x)}{P(0)} = e^{[-\alpha x]} \quad (\text{A.7})$$

Por lo tanto,

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad (\text{A.8})$$

Donde k , la parte imaginaria de n_c se denomina *coeficiente de extinción*.

Apéndice B. Índice de refracción [80]

Radiación que se propaga a través de un semiconductor homogéneo sin carga que tiene una permeabilidad magnética μ , una constante dieléctrica ε y una conductividad eléctrica σ obedece las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (\text{A.9})$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} E + \frac{\varepsilon}{c} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (\text{A.10})$$

$$\nabla \cdot H = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$\nabla \cdot E = 0 \quad (\text{A.12})$$

Aplicando el rotacional de la ecuación A.9, obtenemos:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \cdot \frac{d(\nabla \times H)}{dt} \quad (\text{A.13})$$

Sustituyendo la ecuación A.10 en la ecuación A.13, obtenemos:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu 4\pi\sigma}{c^2} \cdot \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \cdot \frac{d^2E}{dt^2} \quad (\text{A.14})$$

Sabemos que $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \circ E) - \nabla^2 E$, y sustituyéndola en la ecuación A.14, podemos reescribir:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{\mu 4\pi\sigma}{c^2} \cdot \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \cdot \frac{d^2E}{dt^2} \quad (\text{A.15})$$

Ahora, si sustituimos la ecuación A.9 en la ecuación diferencial A.15, obtenemos:

$$-\frac{(2\pi v)^2}{V^2} = i 2\pi v \frac{\mu}{c} 4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} (2\pi V)^2 \quad (\text{A.16})$$

La cual se puede reducir a:

$$\frac{1}{V^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i \frac{2\mu\sigma}{Vc^2} \quad (\text{A.17})$$

Para todos los semiconductores se considera que $\mu = 1$. Así, la ecuación A.17 puede ser reescrita:

$$\frac{1}{V^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{Vc^2} \quad (\text{A.18})$$

De las ecuaciones A.2 y A.4, podemos obtener la siguiente relación:

$$\frac{1}{V^2} = \frac{(n_c)^2}{c^2} = \frac{(n - ik)^2}{c^2} = \frac{(n^2 - k^2)}{c^2} - \frac{2i n k}{c^2} \quad (\text{A.19})$$

Igualando las ecuaciones A.17 y A.19, obtenemos:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon \quad (\text{A.20})$$

$$nk = \frac{\sigma}{V} \quad (\text{A.21})$$

Ahora podemos resolver para n y k :

$$n^2 - k^2 = (n + k)(n - k)$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk)$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{V}\right)^2$$

$$n^2 + k^2 = \left[\varepsilon^2 - \left(\frac{2\sigma}{V}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.22})$$

Haciendo uso de las ecuaciones A.20 y A.22, podemos obtener:

$$n^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{V\varepsilon}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\} \quad (\text{A.23})$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{V\varepsilon}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (\text{A.24})$$

Cuando σ tiende a cero, como en los materiales aislantes, n tiende a $\sqrt{\varepsilon}$, y el coeficiente de extinción k tiende a cero. De ahí que el material se vuelva transparente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Floyd, T. L. (2008). *Dispositivos Electrónicos* (Octava ed.). México: PEARSON EDUCACIÓN.
- [2] J. Schaffner, M. Motzko, A. Tueschen, A. Swirschuk, H. J. Schimper, A. Klein, T. Modes, O. Zywitzki, W. Jaegermann, *Journal of Applied Physics* 110, 0645081 (2011).
- [3] A. M. Bagher, M. M. A. Vahid, M. Mohsen, *American Journal of Optics and Photonics* 3(5), 94 (2015).
- [4] T. Maruyama, R. Kitamura, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69, 6 (2001).
- [5] A. J. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana, *Thin Solid Films* 39(1), 28 (2001).
- [6] Solar generation 6. Published on www.epia.org. February 2011, retrieved 31.8.2011
- [7] Z. Fang, X. C. Wang, H. C. Wu, C. Z. Zhao, *International Journal of Photoenergy* 2011, 1 (2011).
- [8] D. Petre, I. Pintilie, E. Pentia, I. Pintilie, T. Botila, *Material Science and Engineering* B58, 238 999).
- [9] M. Muthusamy, S. Muthukumar, *Optik* 126, 5200 (2015).
- [10] M. Paulraj, S. Ramkumar, K. P. Varkey, K. P. Vijayakumar, C. Sudha-Karta, K. G. Nair, *Physica Status Solidi* 202, 425 (2005).
- [11] R. Xie, J. Su, M. Li, L. Guo, *International Journal of Photoenergy* 2013, 1 (2013).
- [12] Y. Kashiwaba, K. Isojima, K. Ohta, *Solar Energy Materials & Solar* 75, 253 (2003).
- [13] Y. Deng, J. Yang, R. Yang, K. Shen, D. Wang, *AIP Advances* 6, 015203 (2016).

- [14] J. Pantoja, X. Mathew, G. P. Hernández, U. Pal, C. Magaña, D. R. Acosta, R. Guardian, J. A. Toledo, G. Contreras, J. A. Chávez, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 82, 307 (2004).
- [15] W. Seo, D. Kim, J. Kim, *Optics Express* 23(7), A316 (2015).
- [16] I. Mejia, A. L. Salas-Villaseñor, J. W. Murphy, G. R. Kunnen, K. D. Cantley, D. R. Allee, B. E. Gnade, M. A. Quevedo-López, *Proc. SPIE*. Vol. 8730 (2013).
- [17] B. V. Rajendra, D. Kekuda, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 23, 1805 (2012).
- [18] S. Won-Oh, J. Younghun, J. Kim, K. Donghwan, K. Jihyun, *Applied Physics Letters* 104, 133902 (2014).
- [19] N. K. Abbas, L. K. Abbas, S. A. Muhameed, *International Journal of Thin Film Science Technology* 2, 127 (2013).
- [20] K. P. Acharya, J. R. Skuza, R. A. Lukaszew, C. Liyanage, B. Ullrich, *Journal of Physics: Condensed Matter* 19, 196221 (2007).
- [21] S. Gupta, K. Sharma, N. S. Saxena, *ISRN Polymer Science* 2013, ID 952612 (2013).
- [22] J. H. Lee, *Journal of Electroceramics* 17, 1103 (2006).
- [23] M. N. Mammadov, A. S. Aliyev, M. Elrouby, *International Journal of Thin Films Science and Technology* 1(2), 43 (2012).
- [24] S. M. Ho, *Middle-East Journal of Scientific Research* 24 (7), 2235 (2016).
- [25] Y. J. Chang, C. L. Munsee, G. S. Herman, J. F. Wager, P. Mugdur, D. H. Lee, *Surface and Interface Analysis* 37, 398 (2005).
- [26] J. H. Lee, *Thin Solid Films* 515, 2007, 6089 (2007).

- [27] M. S. Shur, S. Rumyantsev, P. M. Ajayan, R. Gaska, B. Q. Wei, R. Vajtai, J. Sinius, *Solid-State Electronics* 46, 1417 (2002).
- [28] L. Kranz, P. Blösch, C. Gretener, J. Perrenoud, R. Schmitt, F. Pianezzi, F. La Mattina, E. Cheah, A. Chirila, C. M. Fella, H. Hagendorfer, T. Jäger, S. Nishiwaki, A. R. Uhl, S. Buecheler, A. N. Tiwari, *Nature Communications* 4, 2306 (2013).
- [29] M. Moreno, G. M. Alonzo-Medina, A. I. Oliva, A. I. Oliva-Avilés, *Advances in Materials Science and Engineering* 2016, ID 2890717 (2016).
- [30] K. Rodríguez-Rosales, J. G. Quiñones-Galván, S. A. Mayén-Hernández, A. Guillén-Cervantes, E. Campos-González, J. Santos-Cruz, J. S. Arias-Cerón, G. Contreras-Puente, M. L. Olvera, O. Zelaya-Angel, L. A. Hernández-Hernández, F. de Moureflores, *Material Research Express* 4, 075904 (2017).
- [31] W. O. Seo, Y. Jung, J. Kim, D. Kim, J. Kim, *Applied Physics Letters* 104, 133902 (2014).
- [32] J. Santos Cruz, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 518, 1791 (2010).
- [33] V. M. Bhuse, “Chemical bath deposition of Hg doped CdSe thin films and their characterization,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, no. 1, pp. 60–66, 2005.
- [34] I. D. Desnica-Frankovic, U. V. Desnica, A. Stötzler, and M. Deicher, “Study of microscopic mechanisms of electrical compensation of donors in CdS by fast diffusors (Cu, Ag, or Au),” *Physica B*, vol. 273-274, pp. 887–890, 1999.
- [35] Vidya S. Taur, Rajesh A. Joshi, and Ramphal Sharma, “Annealing-Induced Modifications in Physicochemical and Optoelectronic Properties of Ag-Doped Nanostructured CdS Thin Films,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2012, Article ID 264027, 7 pages, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/264027>.
- [36] M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski, Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process, *Thin Solid Films*, to be published.

- [37] Ristova, Mimoza M. & Ristov, M.. (1998). Silver-doped CdS films for PV application. *Solar Energy Materials and Solar Cells - SOLAR ENERGMATER SOLAR CELLS*. 53. 95-102. 10.1016/S0927-0248(98)00011-7.
- [38] Ristova, Mimoza M. & Ristov, M & Tosev, P & Mitreski, M. (1998). Silver doping of thin CdS films by an ion exchange process. *Thin Solid Films*. 315. 301-304. 10.1016/S0040-6090(97)00476-8.
- [39] Nazir, Adnan & Toma, Andrea & Shah, Nazar & Panaro, Simone & Butt, Muhammad & Sagar, Rizwan Ur & Raja, Waseem & Rasool, Kamran & Maqsood, Asghari. (2014). Effect of Ag doping on opto-electrical properties of CdS thin films for solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 609. 40–45. 10.1016/j.jallcom.2014.04.144.
- [40] Shah, Nazar & Nazir, Adnan & Mahmood, W. & Syed, Waqar & Butt, Muhammad & Ali, Zulfiqar & Maqsood, Asghari. (2012). Physical properties and characterization of Ag doped CdS thin films. *Journal of Alloys and Compounds*. 512. 27–32. 10.1016/j.jallcom.2011.08.081.
- [41] Dariani, R. & Emami, Z.. (2015). Structural and optical studies of CdS and CdS:Ag nano needles prepared by a SILAR method. *Ceramics International*. 41. 10.1016/j.ceramint.2015.03.111.
- [42] Chandel, Shubham & PR, Ajan. (2012). A Study of CdS and Ag doped CdS Prepared through CBD Technique. 10.1364/PHOTONICS.2012.M3A.6.
- [43] J. Nelson, *The physics of solar cells, Series on Properties of Semiconductor Materials*, Imperial College Press, 2003.
- [44] M. Turcu, U. Rau, Fermi level pinning at CdS/Cu(In,Ga)(Se,S)₂ interfaces: effect of chalcopyrite alloy composition, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 64, Issues 9–10, 2003, Pages 1591-1595, ISSN 0022-3697, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00137-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00137-9).

- [45] Chen, Jie & Wang, Meng & Sheng, Xia & Chen, Xiangyan & Feng, Xinjian & Mao, Yuan. (2018). Titanium Dioxide Nanostructures for Photoelectrochemical Applications. *Progress in Materials Science*. 98. 10.1016/j.pmatsci.2018.07.006.
- [46] Romeo, Alessandro & Terheggen, M. & Abou-Ras, D. & Bätzner, D. & Haug, Franz-Josef & Kaelin, M. & Rudmann, D. & Tiwari, A.. (2004). *Development of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ and CdTe solar cells*. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 12. 93 - 111. 10.1002/pip.527.
- [47] Boylestad, R. L., & Nashelsky, L. (2009). *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos* (Décima ed.). México: PEARSON EDUCACIÓN.
- [48] Pathan, H., & Lokhande, C. (Abril de 2004). Deposition of Metal Chalcogenide Thin Films by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method. *Bulletin of Materials Science*, 27, 85-111.
- [49] Jadhav, U., Shinde, M., Patel, S., & Patil, R. (Enero de 2014). Structural, Optical and Electrical Properties of Nanocrystalline Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Novel Chemical Route. *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 39-43.
- [50] Khallaf, H., Chai, G., Oleg, L., Chow, L., Park, S., & Schulte, A. (Enero de 2009). Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*, 4129-4134.
- [51] Rodriguez, F.J. S., & Angulo-Rocha, J., & Ramos-Brito, F., & Yee-Rendón, C.M., & García-Hipólito, M., & Aguilar-Frutis, M., & Castillo, S.J. (2016). Thin films of CdS:Cu, morphological, optical, structural and electrical properties. *Superficies y vacío*, 29(3),62-69.[fecha de Consulta 19 de Diciembre de 2019]. ISSN: 1665-3521.
Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=942/94251122001>
- [52] Yasube Kashiwaba, Itaru Kanno, and Toshio Ikeda, p-type characteristics of cu-doped CdS thin films, *Japanese Journal of Applied Physics* 31 (1992), no. Part 1, No. 4, 1170–1175.

- [53] N.A. Shah et al, *J. Alloys and Comp.*, **512** (2012) 27.
- [54] Ramprasad, S., Yu-Wei Su, Chang, C.-H., Paul, B., & Palo, D. (Enero de 2012). Cadmium Sulfide Thin Film Deposition: A Parametric Study Using Microreactor-Assisted Chemical Solution Deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77-85.
- [55] Ximello Queibras, J. N. (Junio de 2005). Tesis de maestría en ciencias. *Propiedades de película delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares CdS/CdTe*. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional.
- [56] Ramírez-Torres, G. H. Cocolletzi, R.A. Vázquez-Nava, M. López-Fuentes and N. Takeuchi *Theoretical study of the formation of a GaAs bilayer on Si(111)*, *Computational Materials Science* 62 216 (2012).
- [57] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Thin Films*, Marcel Dekker, 190 (2003).
- [58] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed. ed. [Piscataway, NJ]: IEEE Press Wiley, 2006.
- [59] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron microscopy and analysis* (Taylor & Francis, 2001), 3rd ed.
- [60] Stadtländer C. *Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy of mollicutes: challenges and opportunities*. *Mod Res Educ Top Microsc.* 2007;1:122-31
- [61] K. Durose, et al., "Physical characterization of thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 12, pp. 177-217, 2004.
- [62] P. A.-. Tipler and R. A. Llewellyn, *Modern physics*, 4th ed. ed. New York: W.H. Freeman, 2002.
- [63] B. Cullity, *Element of x-ray diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978), 2nd ed.
- [64] H. R. Moutinho, M. M. Al-Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo, and L. L. Kazmerski, *Journal Of Vacuum Science & Technology A* 16, 1251 (1998).

- [65] G. Zoppi, K. Durose, S. J. C. Irvine, and V. Barrioz, *Semiconductor Science and Technology* 21, 763 (2006).
- [66] K. H. Kim and J. S. Chun, *Thin Solid Films* 141, 287 (1986).
- [67] A. Taylor and H. Sinclair, *Proceedings of the Physical Society* 57, 126 (1945).
- [68] J. Nelson and D. Riley, *Proceedings of the Physical Society* 57, 160 (1945).
- [69] A. Romeo, D. L. Batzner, H. Zogg, and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* 361, 420 (2000).
- [70] J. Langford, in *Accuracy in Powder Diffraction II* (1992), p. 110.
- [71] Zhang N, Yang M-Q, Tang Z-R, & Xu Y-J (2013) CdS–graphene nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: a green route for selective transformation and environmental remediation. *Journal of Catalysis* 303:60-69.
- [72] Murphy CJ & Coffey JL (2002) *QuantumDots: APrimer*. *Applied spectroscopy* 56(1):16-27.
- [73] Beydoun D, Amal R, Low G, & McEvoy S (1999) Role of nanoparticles in photocatalysis. *Journal of Nanoparticle Research* 1(4):439-458.
- [74] Kongkanand A, Tvrdy K, Takechi K, Kuno M, & Kamat PV (2008) Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture. *Journal of the American Chemical Society* 130(12):4007-4015.
- [75] Pesika NS, Stebe KJ, & Searson PC (2003) Determination of the particle size distribution of quantum nanocrystals from absorbance spectra. *Advanced Materials* 15(15):1289-1291.
- [76] Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors*.
- [77] Eugene Hecht, *Óptica* (2000), Addison Wesley,