

Optimización de temperatura y concentración de *Thiourea* durante la síntesis de películas de CdS y SnO₂ para celdas solares

Optimization of temperature and concentration of Thiourea in the synthesis of CdS and SnO₂ films for solar cells

Julio César Tiravanti Constantino¹, Luis Manuel Angelats Silva²,
Henry León Sanchez³

Recibido: 18 de junio de 2015
Aceptado: 24 de agosto de 2015

Resumen

En este trabajo se prepararon muestras de películas delgadas de SnO₂ sobre vidrio por método de Spray Pyrolysis a la temperatura de (320 ± 5) °C, luego estas sirvieron como sustrato para la deposición de películas de CdS por el método de DBQ a (70 ± 2) °C, se evaluó la transmitancia de la capa SnO₂ mediante un espectrofotómetro Uv.Vis marca, la cual resultó mayor a 90 %, y para la bicapa de SnO₂-CdS se registró un mar-

gen grande de variación 50 al 80 % dependiendo de la concentración de tiourea. También se determinó la concentración adecuada de tiourea en la preparación de la capa de CdS.

Palabras clave: Sulfuro de cadmio, óxido de estaño, películas delgadas, baño químico, temperatura de síntesis.

Abstract

In this work, samples of SnO₂ thin films were prepared on glass by method Spray pyrolysis temperature of (320 ± 5) °C, then these were used as substrate for deposition of CdS film by the method of DBQ (70 ± 2) °C, the transmittance of the SnO₂ layer was evaluated by a spectrophotometer Uv.Vis brand. Which was greater than 90%, and SnO₂ bilayer-CdS a large range of variation

was recorded 50 to 80% depending on the concentration of thiourea. Also suitable concentration of thiourea it was determined in preparing the CdS layer.

Keywords: cadmium sulfide, tin oxide, thin films, Bath Chemical, Temperature Synthesis.

1. Departamento Académico de Ciencias. Universidad Privada Antenor Orrego. Campus Piura.
2. Departamento Académico de Ciencias. Universidad Privada Antenor Orrego. Campus Trujillo.
3. Departamento Académico de Ciencias. Universidad Privada Antenor Orrego. Campus Trujillo

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los problemas fundamentales que enfrentará la humanidad dentro de muy pocos años será la escasez de energía debido al agotamiento de los combustibles fósiles que son su principal fuente (34.8 %), seguido del carbón (23 %), gas natural (21 %), energía nuclear (6.8%), y pequeñas contribuciones de energías renovables, dentro de las cuales se encuentra la energía solar, que aprovecha la radiación del sol para producir energía.

La energía solar como recurso energético renovable, está constituida por la porción de radiación (infrarroja, luz visible y ultravioleta) que emite el sol y llega a la tierra. El espectro de radiación nos da una idea de cuantos fotones por longitud de onda están incidiendo sobre la superficie terrestre en la unidad de tiempo, siendo estos fotones los que serán absorbidos por el semiconductor creándose los pares electrón hueco, que generaran la corriente eléctrica en la celda solar.

Para una celda solar del tipo CdS/CdTe, deben tomarse en cuenta ciertas consideraciones. Por ejemplo, si requerimos que la radiación solar llegue hasta la película de CdTe, el semiconductor CdS debe comportarse como una "ventana" con la mayor transmitancia posible (bajo coeficiente de absorción) y con una banda prohibida mayor a 2.4 eV. También es necesario que tenga buena fotoconductividad (baja resistividad), alta concentración y baja recombinación de los portadores de carga, además de buen acople reticular con el CdTe [1,2].

El sulfuro de cadmio es llamado material ventana en una celda solar, y ofrece muy buenos resultados. Esto en una celda solar del tipo heterounión CdS/CdTe, con una irradiación de 100 mW/cm² [3,5].

Existen varios métodos para producir películas delgadas, en este trabajo se eligió el método de deposición por baño químico (DBQ) por su sencillez y economía. El método DBQ está basado en la precipitación controlada del material 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. Para lograr los depósitos de CdS se necesita que los iones a precipitar Cd²⁺ y S²⁻ (cadmio y azufre), en este caso no se encuentran libres, para obtener concentraciones muy pequeñas en la disolución. Por lo que existen ciertas generalidades y condiciones experimentales que se deben establecer para obtener el depósito del material. [2].

Una celda solar lleva electrodos de contacto (+ -) y estos deben ser depositados sobre una capa con-

ductora de alta transmitancia. Se pueden utilizar óxidos conductores transparentes (ZnO, SnO₂, etc.), y para mejorar su conductividad se puede dopar con Fe. Cada capa debe ser depositada por diferente método para lograr buen acople reticular [1,2]. Se puede obtener películas delgadas de SnO₂ por el método de spray pirolisis que muestran una alta transmitancia a la radiación visible, preparando una solución precursora basado en cloruro de estaño dihidratado [SnCl₂ · 2H₂O] en metanol [CH₃OH (CH₄O)] [4].

La saturación del espesor es un comportamiento usualmente observado en la preparación de materiales por el método de baño químico. Esto se debe a que las soluciones de partida están súper saturadas. De modo que al inicio el producto iónico es mayor que la constante del producto de solubilidad del material en preparación. La reacción terminará cuando el producto iónico sea igual a la constante del producto de solubilidad.

En tal sentido en este trabajo se evalúa la concentración de tiourea (de donde se obtiene el azufre) y el cloruro de cadmio de donde se obtiene el cadmio. Para determinar la relación Cd/S óptima, en anteriores trabajos se determinó la temperatura de síntesis óptima la cual resultó 75 °C [5].

Como también es importante conocer la intensidad de luz reflejada y transmitida por el sistema SnO₂-CdS, debe tenerse en cuenta que al incidir un haz de luz en el medio aire-vidrio-SnO₂-CdS, una parte se refleja y otra se refracta en las diferentes capas. Si se toma el vidrio como blanco es posible determinar la relación entre la intensidad de luz transmitida (I_T) desde la segunda frontera de la capa CdS material hacia el aire y la intensidad de luz incidente (I_i) viene a ser el coeficiente de transmisión o transmitancia (T). Las reflexiones múltiples que contribuyen al rayo que emergente de la capa de CdS se atenúan por un factor $\exp(-\alpha d)$ donde d es el espesor de la capa SnO₂-CdS y α su coeficiente de absorción, por lo que la transmitancia depende del espesor y de morfología de las capas SnO₂-CdS.

$$\frac{I_T}{I_i} = e^{-\alpha d} \quad [1]$$

En este trabajo también se evaluó la transmitancia de la heteroestructura SnO₂-CdS, y el ancho de banda prohibido de del SnO₂, y de la combinación SnO₂-CdS.

II. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Materiales equipos e instrumentos

El sustrato base utilizado para la deposición de las películas fue vidrio porta objetos (slide-microscope) Corning de 76 x 26 x 1 mm, como se observa en la figura 2.1.

Para la limpieza de los sustratos se emplearon: un agitador ultrasónico (figura 2.2), para el proceso de síntesis de las películas de CdS sobre vidrio-SnO₂; un agitador magnético (*hot plate stirring*) (figura 2.3); vaso pírex de 200 ml de capacidad; probetas graduadas para las soluciones precursoras (figura 2.4); y para medir la masa de los reactivos, una balanza de precisión de 0.1 mg (figura 2.5).

Para la síntesis del SnO₂ se utilizó un equipo de spray pirolisis, como se muestra en la figura 2.6, y una solución de cloruro de estaño dihidratado [SnCl₂ · 2H₂O] en metanol [CH₃ OH (CH₄ O)] a una concentración de 0.2 M.

Finalmente se llevará a cabo la deposición de la película de CdS por deposición mediante baño químico en el cual se empleará soluciones precursoras preparadas por separado, usando en todos los casos agua ultrapura (18 MΩ), cloruro de cadmio (CdCl₂ a 0.1 M), cloruro de amonio (NH₄Cl a 0.2 M), amoniaco (NH₃ a 2.0 M) y tiourea ((CS (NH₂))₂ a diferentes concentraciones 0.05M, 0.1 M, 0.2 M, y 0.3 M.

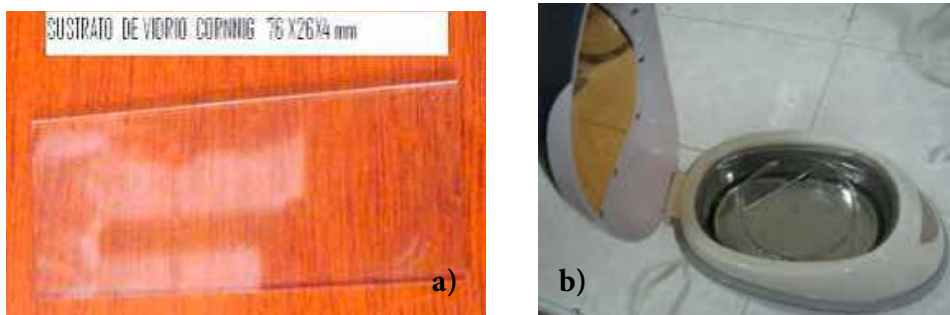


Figura 2.1 a) Sustrato de vidrio Corning b) Equipo de ultrasonido

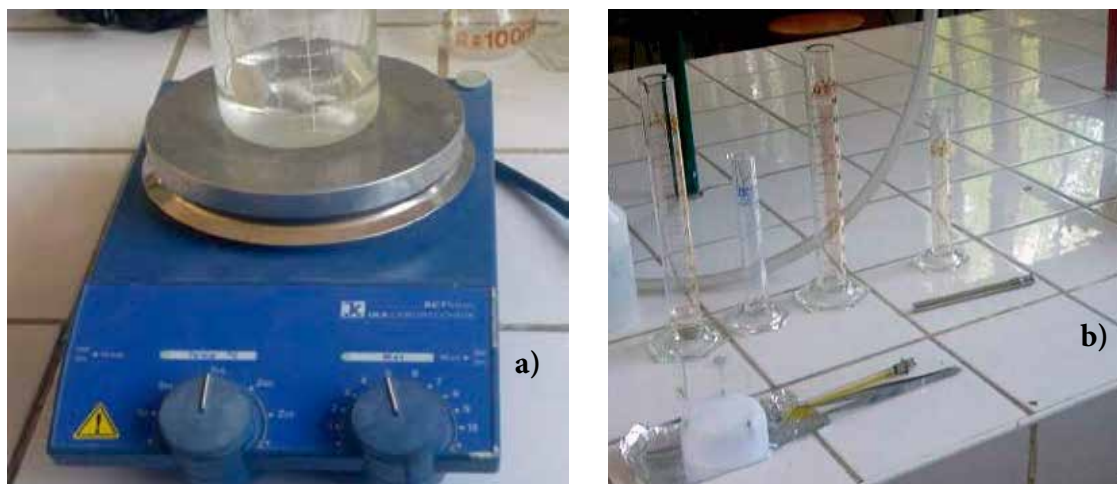


Figura 2.2 a) Agitador magnético con calentador (*hot plate stirring*), b) Material de vidrio (vasos pírex y probetas).

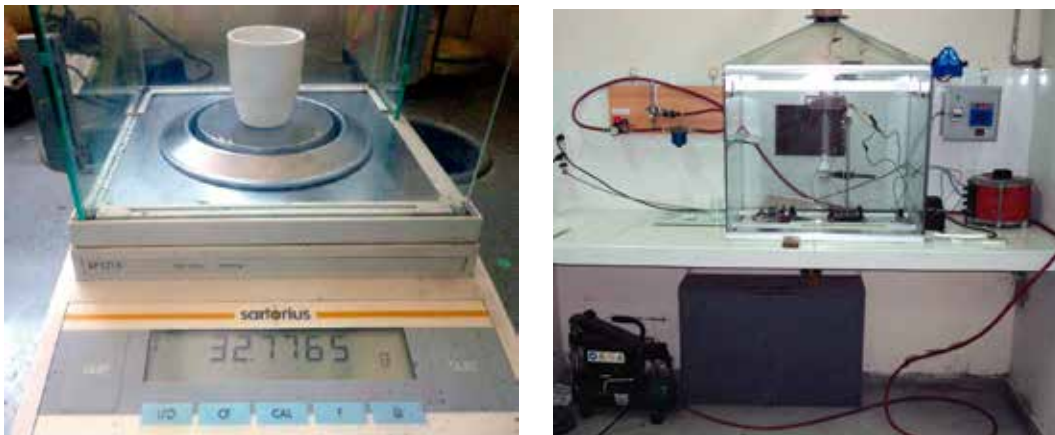


Figura 2.3 a) Balanza de precisión ± 0.1 mg marca Sartorius b) Equipo de spray pyrolysis. Laboratorio de Física de materiales – UNT. Dr. Luis Angelats Silva.

2.2 Métodos y técnicas

2.2.1 Síntesis del SnO_2

Preparación de la solución precursora

La solución se preparó disolviendo cloruro de estaño dihidratado [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] en metanol (CH_3OH (CH_4O)) a una concentración de 0.2 M. Esto es, considerando una solución de 25 mL, la cantidad de gramos de soluto necesario para 0.2M es:

$$g(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.025\text{L} \times \frac{0.2 \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{225.63 \text{ g}}{\text{mol}} \times 0.9995 = 1.1275\text{g}$$

La masa de los reactivos fue medida con una balanza analítica Mettler Toledo (± 0.1 mg). Para una mejor disolución, la solución fue agitada magnéticamente a una temperatura de 60°C durante 1h, resultando transparente y homogénea.

Deposición de películas delgadas de SnO_2

Las películas de SnO_2 fueron obtenidas usando la técnica de spray pyrolysis. La síntesis de la película de SnO_2 se realizó a la temperatura del sustrato (vidrio) de $320^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. La presión del compresor se mantuvo a 30 Psi y el flujo de aire y 6 L/min. La distancia boquilla –sustrato se mantuvo en $2 \text{ cm} \pm 0.2 \text{ cm}$, con el fin de que el flujo nebulizado dirigido hacia el sustrato se mantenga en régimen laminar.

El desplazamiento de la tobera/boquilla a lo largo del sustrato se hizo con una rapidez aproximada de 0.2 mm/s, con intervalo de 2 minutos entre cada ida y vuelta (durante 7 veces); tiempo necesario para mantener la temperatura estable y mejorar cristalización del sólido (SnO_2).

Al término del proceso, se realizó un análisis de sus propiedades ópticas (transmitancia y absorbancia). Todos estos estudios definen la calidad de la película. Cada una de estas partes se consideró como un nuevo sustrato ($\text{SnO}_2/\text{vidrio}$). Excepto uno que será considerado como muestra testigo, para el crecimiento de la siguiente capa compuesta de CdS.

2.2.2. Síntesis de las películas de CdS

Preparación de las soluciones precursoras

a) Cloruro de cadmio (CdCl₂) a 0.1 M

Para una solución de 50 ml de cloruro de cadmio a 0.1 M se tendrá la siguiente cantidad en gramos.

$$(CdCl_2) = 0.050L \times \frac{0.1 \text{ mol}}{L} \times \frac{228.34 \text{ g}}{\text{mol}} \times 0.9995 = 1.1417 \text{ g}$$

de igual forma se procedió con los demás reactivos.

Deposición de la capa de CdS por DBQ

En un vaso de precipitados conteniendo 50 ml de agua destilada, colocado sobre un agitador termomagnético a la temperatura de 70 °C, se fueron agregando las soluciones precursoras preparadas de acuerdo a la ecuación 2.1, en el siguiente orden y cantidad:

>CdCl ₂ (0.1 M)	5 ml
>NH ₄ OH (0.2 M)	30 ml
>NH ₄ Cl (2.0 M)	10 ml

Se observó que cuando se adicionaron estas soluciones, la temperatura disminuye a 45 °C aproximadamente, por lo que se esperó que alcance nuevamente los 70 °C para agregar 5 ml de tiourea [(CS (NH₂)₂)₂ (0.4 M)] e instalar los sustratos de vidrio-SnO₂. Este proceso se repite dos veces más pero cambiando la concentración de tiourea a 0.5 M y 0.6 M.

Durante todo el proceso de síntesis se controlaron los siguientes parámetros: temperatura (70 ± 3 °C), PH = 10 y agitación magnética vigorosa. El tiempo de deposición (1hora) se tomó en cuenta desde el instante que se agregó la tiourea.

El color amarillo característico mostrado por la solución en el vaso de precipitados, tal como se observa en la figura 2.1, es un indicador del proceso de crecimiento de la película de CdS. Transcurrido el tiempo de depósito, los sustratos conteniendo las películas de CdS fueron extraídos y lavados con agua destilada, finalmente secados en una estufa a 80 °C.

III. RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS

3.1.1. SINTESIS de SnO₂

La síntesis y deposición de la película de SnO₂, se llevó a cabo por el método de spray pyrolysis, la figura 3.1a muestra el instante en que se llevaba a cabo la disolución del cloruro de estaño dihidratado, la figura 3.1b el sustrato de vidrio instalado en el porta sustrato del equipo de spray pirolisis y finalmente en la figura 3.1c se muestra la película terminada de SnO₂



Figura 3.1 a) Disolviendo cloruro de estaño dihidratado [SnCl₂•2H₂O] en metanol (CH₃OH (CH₄O)) a una concentración de 0.2 M b) Sustrato de vidrio instalado sobre el porta sustrato c) Película de SnO₂ terminada sin tratamiento térmico.

A la muestra terminada de SnO₂ se le sometió a un tratamiento térmico de recocido en un horno mufla, para mejorar su cristalinidad y transmitancia, esta se llevó a cabo durante 45 minutos a la temperatura de 440 °C.

3.1.3 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA DE SnO₂

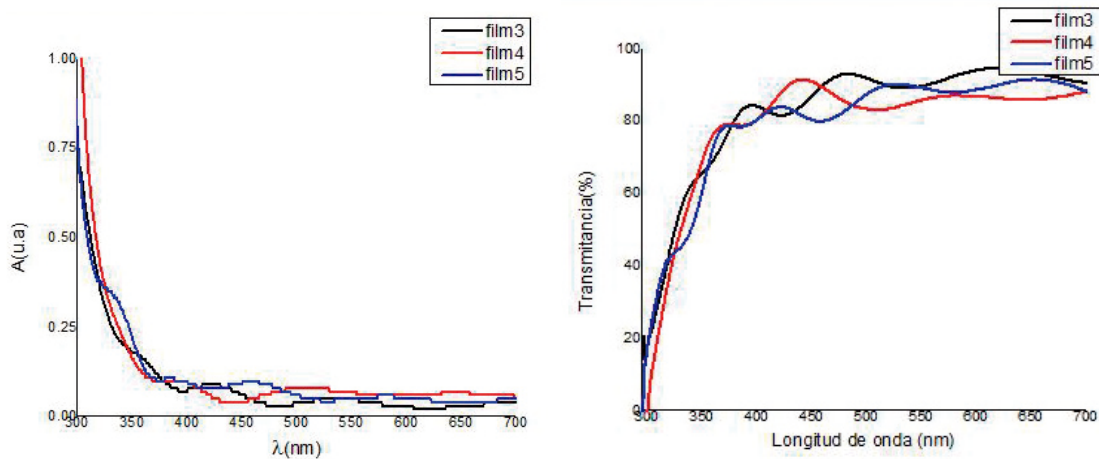


Figura 3.4. a) Absorbancia b) Transmittancia en función de la longitud de onda para las películas de SnO₂ sobre vidrio por spray pyrolysis a 320 °C.

3.2 RESULTADOS SnO₂-CdS

3.2.1 SÍNTESIS



Figura 3.6. Proceso de síntesis y deposición de la capa de CdS sobre el sustrato vidrio-SnO₂ a (70 ± 0.2) °C a) campana extractora de gases b) calibración de temperatura de plato del hot plate con la temperatura de solución c) deposición a 0.4M de tiourea d) deposición a 0.5 M de tiourea e) deposición a 0.6 M de tiourea f) Película terminada de SnO₂-CdS sobre vidrio.

3.2.2 ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA de SnO₂-CdS

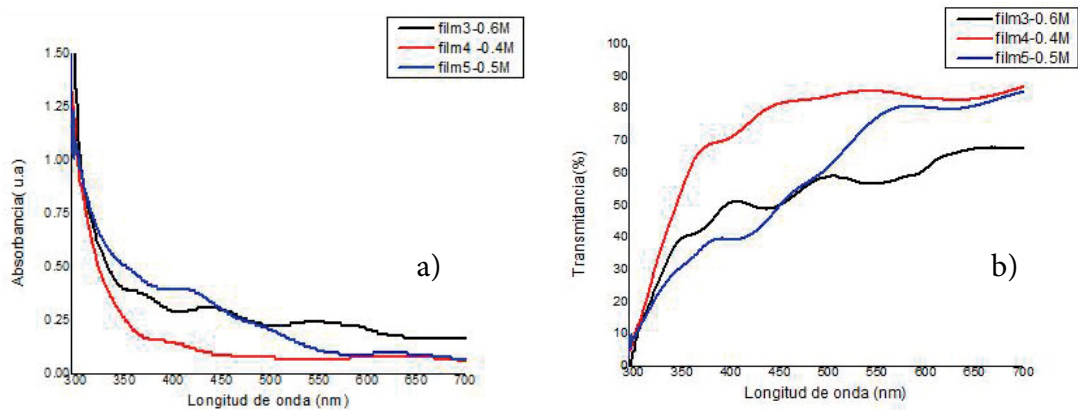


Figura.3.7 a) Absorbancia b) Transmitancia en función de longitud de onda de Heteroestructura SnO₂-CdS, por Spray Pyrolysis- DBQ.

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la figura 4.1a se observa que a medida que aumenta la concentración de tiourea en la solución de cloruro de cadmio (CdCl₂ - 0.1 M) y Tiourea [(CS (NH₂))₂ (0.4 M -0.5M-0.6M)] la transmitancia disminuye, esto se debe a la mayor presencia de reactivo (mayor saturación) y por lo tanto esta ocurre con mayor velocidad, por lo que para un mismo tiempo de deposición el espesor de la película debe ser mayor, como la transmitancia obedece la ley de Lambert-Beer. Ecuación 01.

En la figura 4.1b se observa los espectros de transmisión óptica obtenidos para la bicapa SnO₂ por Sputtering y CdS por DBQ según [6], en ella se observa que la transmitancia se encuentra entre 70% y 80 %, dependiendo del espesor de las capas las cuales confirman que la técnica elegida de spray pyrolysis- DBQ muestran resultados muy satisfactorios. En la figura 4.2 se observa el espectro de transmisión óptica obtenida por [2], el cual muestra que la transmitancia varía entre 80% y 90 % en completo acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo. Pero, luego, al realizar un tratamiento térmico en atmósfera de cloruro de cadmio, de las muestras, estas bajan su transmitancia, en lugar de mejorar, por lo que se sugiere seguir investigando el tema realizando un tratamiento térmico en atmósfera controlada.

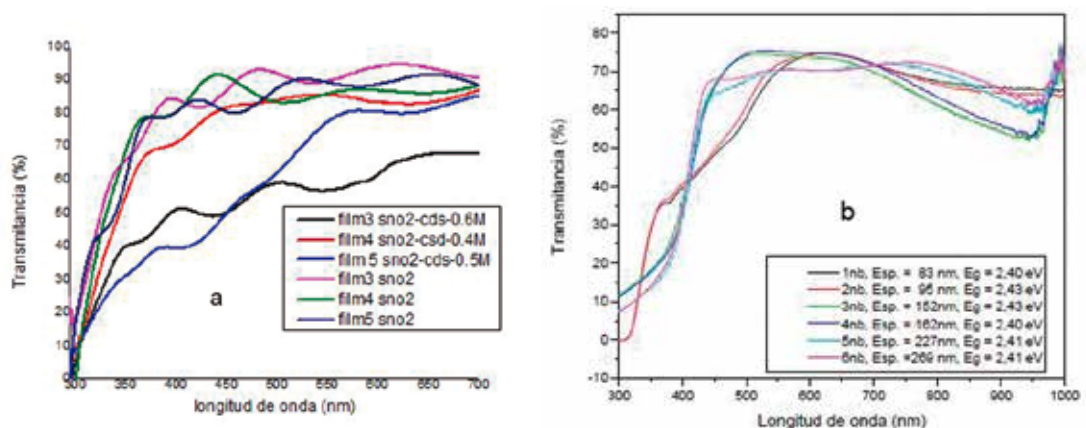


Figura 4.1 a) Transmittancia en función de la longitud de onda de la bicapa SnO₂ y SnO₂-CdS, por spray pyrolysis y DBQ de este trabajo y b) Espectros de transmisión Óptica de bicapas SnO₂-CdS por Sputtering-DBQ respectivamente (Ximello, J, 2005).

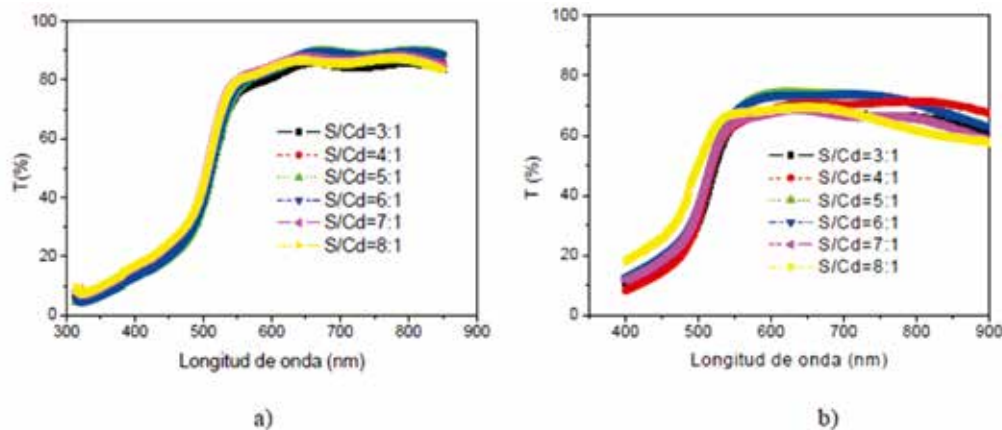


Figura 5.5. Transmitancia óptica de muestras de CdS con diferentes relaciones nominales S/Cd a) antes y b) después del TT.

Figura 4.2 espectros de transmisión óptica para bicapas SnO₂: F-CdS obtenidos por (Mendoza R. 2007)

V. CLONCLUSIONES

- La concentración de tiourea más adecuada es de 0.4 M para la síntesis de CdS sobre vidrio-SnO₂, a la temperatura de $(70 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
- La transmitancia de la heteroestructura SnO₂- CdS es óptima ya que está por encima de 80 %.
- Un tratamiento de recocido a 250 °C por 45 minutos es recomendable para mejorar aún más la transmitancia antes de la deposición de la siguiente capa para completar la celda solar.

VII. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. Mahdi, M; Kasem, S.J.; Hassen, J.J; Swadi, A.A; I-Ani, J.A (2009). Int. J. Nanoelectronics and Materials 2 (2009) 163-172.
2. Mendoza Pérez (2007).Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico. (Tesis doctoral).Instituto Politécnico Nacional, México, D. F.
3. Oliva-Aviles, (2010). *CdS films deposited by chemical bath under rotation*, *Applied Surface science*, 256 (2010) 6030 6035, Yucatan, México.
4. Angelats S, L. (2013). Efecto de la temperatura de síntesis por spray pyrolysis de nanorods de ZnO sobre su estructura y absorción óptica. (Tesis doctoral), Universidad Nacional de Trujillo, Perú.
5. Tiravanti C., J. (2013) Efecto de la temperatura de recocido sobre la transmitancia y ancho de banda prohibido de películas de CdS por DBQ. (Tesis de maestría) Universidad Nacional de Trujillo.
6. Ximello Quiebras (2005).*Propiedades de películas delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares de CdS/CdTe*,(Tesis de grado), Instituto Politécnico Nacional. México, D. F., Junio 2005.