

Influencia de la temperatura de recocido en la banda prohibida de una película de CdS por DBQ

Julio C. Tiravanti C.

Introducción

Los parámetros más importantes de un material semiconductor para el funcionamiento de celdas solares son: La magnitud de la banda prohibida, la cantidad de portadores libres disponibles para la conducción, la generación y recombinación de portadores libres creados por la radiación incidente en el material (Quiebras, 2005).

El sulfuro de cadmio se puede obtener de diferentes maneras, mediante las técnicas de: magnetrón *sputtering*, evaporación, roció pirólítico (*spray pirolisis*), crecimiento epitaxial (molecular beam epitaxia, mbe), método de reacción y absorción de capas iónicas (silar), método de deposición química coloidal por ultrasonido (Chemistry Deposition Ultrasonical Colloid: UCCD), y el método de deposición por baño químico (Chemical Bath Deposition, CBD).

El método CBD, propone ser un método simple para preparar películas homogéneas con composición controlada (Mendoza, 2007; Kiran, 2006). Es ampliamente usado para realizar películas delgadas de muy buena calidad. Existe una posible desventaja de este método, es que podría proporcionar una pobre calidad cristalina de capas de CdS al final del proceso de síntesis, en comparación con otras técnicas de deposición; pero tendría la ventaja de proporcionar una mejor fotoconductividad y propiedades morfológicas como rugosidad y compacidad a comparación con otras técnicas. Sin embargo la cristalinidad se podría mejorar con un tratamiento térmico pos crecimiento (Mahdi, 2009).

En estos últimos años, las películas delgadas policristalinas basadas en el semiconductor CdS vienen tomando cada vez más importancia debido a su rol importante en la tecnología fotovoltaica y de dispositivos opto electrónicos. Se ha reportado que estas películas son consideradas como patrones o bases de distintos tipos de celdas solares basadas en películas delgadas, tales como el Cu_2S , CuInSe_2 , y CdTe . Especialmente en celdas solares de CdTe/CdS con eficiencia cerca de 16% (Feitozas, 2004).

Para una celda solar del tipo CdS/CdTe se deben tomar 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 portadores de carga, además de buen acople reticular con el CdTe . (Mendoza, 2007).

Como es importante conocer la intensidad de la luz reflejada y transmitida por el CdS, debe tenerse en cuenta que al incidir un haz de luz en una superficie aire-vidrio, una parte se refleja y otra se refracta entrando al CdS. Por lo que a la relación entre la intensidad de luz transmitida (I_t) desde la segunda frontera de la capa del material hacia el aire y la intensidad de luz incidente (I_i) se le conoce como coeficiente de transmisión o transmitancia (T). Las reflexiones múltiples que contribuyen al rayo que emerge de la capa de CdS se atenúa por un factor de $\exp(-\alpha d)$, donde d es el espesor de la capa de CdS y α es su coeficiente de absorción, por lo que la transmitancia depende del espesor y de la morfología del CdS, es decir:

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \exp(-\alpha d) \quad [1]$$

Por lo tanto cuanto mayor sea la transmitancia, mayor es la cantidad de luz que pasa a través del CdS, y llega al CdTe. Para semiconductores de banda prohibida directa (E_g), como el caso del CdS, el coeficiente de absorción varía con la energía en la forma.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad [2]$$

Por lo que α^2 es una función lineal de $(h\nu - E_g)$, siendo $h\nu$ la energía del fotón incidente. La reflectancia (R) se puede determinar por:

$$R = 1 - \sqrt{\frac{1-r}{e^{-\alpha d}}} \quad [3]$$

El índice de refracción está calculado por la ecuación.

$$n = \frac{1+R^{1/2}}{1-R^{1/2}} \quad [4]$$

Y el coeficiente de absorción por:

$$\alpha = \ln \frac{I_i T}{d} \quad [5]$$

Material y método

Preparación de los sustratos

Los sustratos usados fueron vidrio sódico cálcico, con dimensiones de 36 x 26 x 1 mm, obtenidos de láminas portaobjetos, usados en microscopía óptica. La limpieza de los sustratos, es lograr que las superficies se encuentren libres de grasa o impurezas para conseguir una buena adhesión.

Primero los sustratos se lavan con agua y detergente, para quitar el polvo y la grasa, luego se lava con agua des ionizada, se continúa con un lavado por ultrasonido en alcohol isopropílico por 15 minutos.

Preparación de la síntesis

Para lograr los depósitos de CdS se necesita que los iones a precipitar Cd^{2+} y S^{2-} (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.

En la preparación de la película de CdS durante todo el proceso se utiliza des ionizada. Como fuente primaria del ion sulfuro se emplea la tiourea $[CS(NH_2)_2]$, esta sustancia contiene el azufre enlazado covalentemente con el carbono, por lo que no aporta directamente iones S^{2-} , estos se obtiene por reacción de hidrólisis en medio básico de la tiourea. El resultado final se puede expresar mediante la ecuación química



La fuente primario de los iones de cadmio es el Cloruro de Cadmio ($CdCl_2$), pero al disolverse esta sal se disocia en gran extensión y producirá una alta concentración del ion libre, lo cual es conveniente, por lo que se añade al sistema una sustancia que forme compuestos de moderada estabilidad con el Cd^{2+} . En este caso esta sustancia es el amoniaco (NH_3).

El proceso de depósito consiste, en mesclar en un vaso de precipitados de 100 ml, soluciones acuosas de cloruro de cadmio ($CdCl_2$ a 0.1M), cloruro de amonio (NH_4Cl a 0.2 M), amoniaco a 2.0 M y tiourea ($CS(NH_2)_2$) a 0.3 M y 0.4 M para obtener relaciones nominales de S/Cd = 4: 1 y S/Cd = 5: 1

Cálculo de la cantidad de soluto en gramos, para 50 ml de cada sustancia:

- Para el $CdCl_2$ con peso molecular 228.34 g
- mol/L) * 0.05 L * (228.34 g/1 mol) = 1.14 g
- para la Tiourea a 0.4 M se obtiene 1.53 g
- para la tiourea a 0.5 M se obtiene 1.9 g
- para el amoniaco (NH_3 a 2.0 M) con peso molecular 35.05 g es necesario:
- 0.05 * 35.05 = 3.5 g
- Para cloruro de amonio
- 0.2 moles/L * 0.05 L * 53.49 g/mol = 0.53 g

Se le agrega a un vaso de precipitados 40mL de agua des ionizada se espera que la temperatura llega a 75° C, manteniéndolo constante y bajo agitación magnética vigorosa. Se le agrega primero 5 ml de cloruro de cadmio, luego 15 ml de hidróxido de amonio, 5 m L de cloruro de amonio en ese orden luego de lo cual la temperatura baja; se espera un instante y se agrega 5 ml de Tiourea. Cuando la solución adquiere un color amarillento intenso es señal que se está formando el sulfuro de cadmio.

Figura 1
Sustrato de vidrio

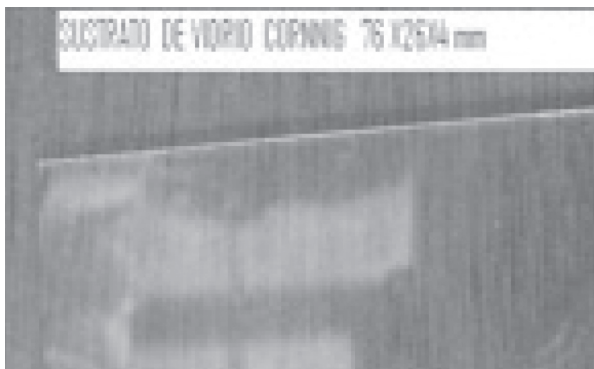
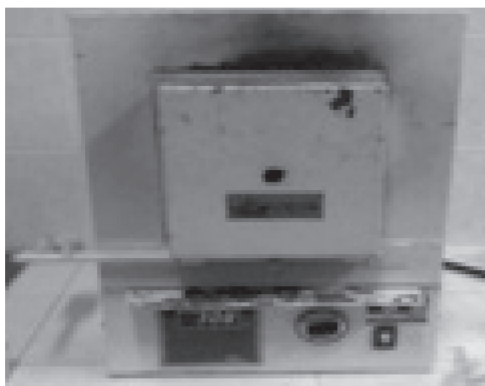


Figura 2
Equipo de hotplate-stirrer



Figura 3
Horno mufla



Resultados y discusión

Figura 4
Tabla de datos recogida por el espectrofotómetro
y desarrollado en el programa Origin para las diferentes muestras

	A00	Peliculasincort	138C	235C	310C
1	190	0,27766	0,24605	0,25484	0,22922
2	192	0,25632	0,25732	0,26234	0,24135
3	194	0,25809	0,25244	0,27544	0,2505
4	196	0,26787	0,27052	0,29752	0,24881
5	198	0,27371	0,27618	0,2817	0,24509
6	200	0,28507	0,28041	0,28041	0,25172
7	202	0,28783	0,27141	0,31265	0,24239
8	204	0,28586	0,30655	0,30284	0,2706
9	206	0,29576	0,29053	0,28069	0,25079
10	208	0,32724	0,31992	0,36696	0,29407
11	210	0,31956	0,29305	0,33273	0,27743
12	212	0,30974	0,34026	0,3326	0,26834
13	214	0,34218	0,32422	0,34877	0,28949
14	216	0,3627	0,30418	0,36752	0,27481
15	218	0,34114	0,34883	0,35182	0,33148
16	220	0,32967	0,33456	0,34325	0,28584
17	222	0,33911	0,30191	0,33165	0,29925
18	224	0,34073	0,32829	0,35936	0,29157
19	226	0,32324	0,31218	0,32886	0,29016

Figura 5
Absorbancia en función de la longitud de onda (nm) para las diferentes muestras

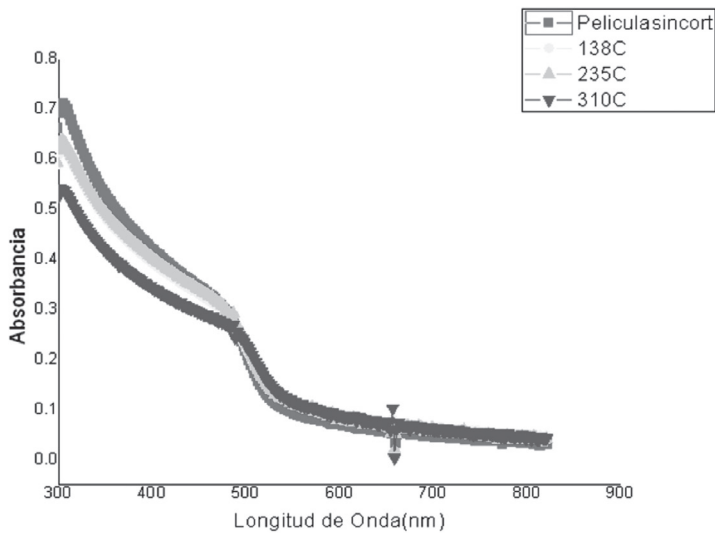


Figura 6
Transmitancia en función de la longitud de onda (nm) para las diferentes muestras

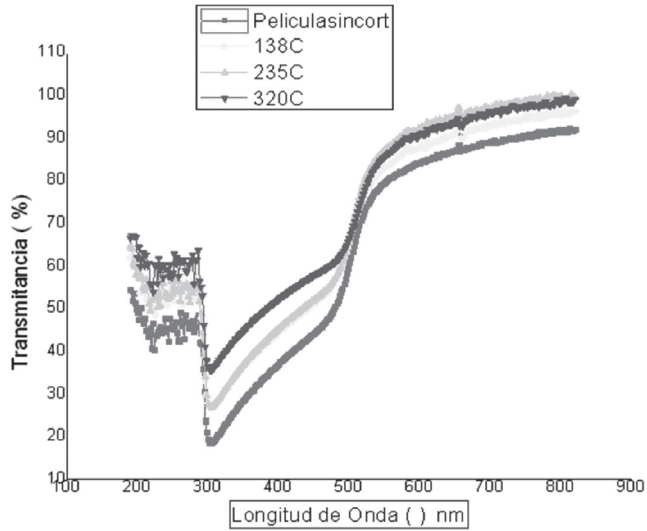
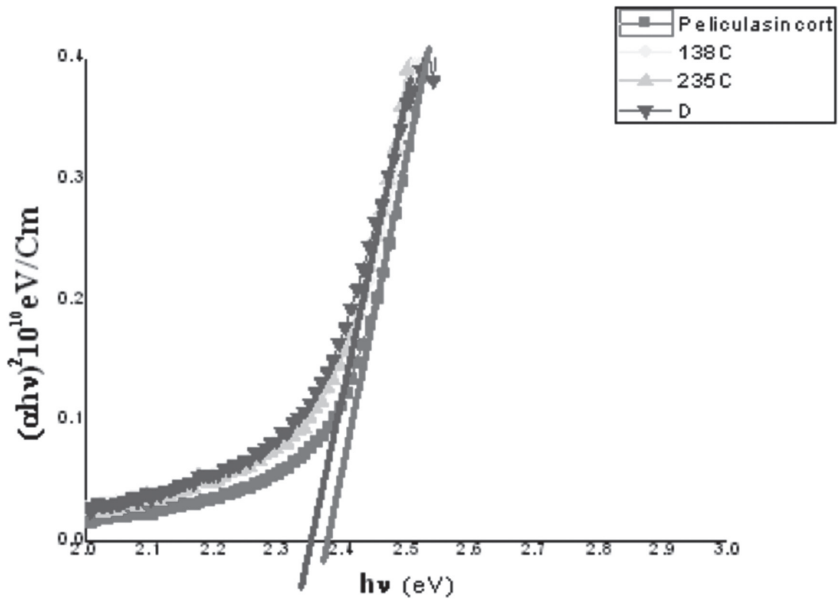


Figura 7
 $(\alpha h\nu)^2$ (eV/cm)² en función de la energía para las diferentes muestras



De la figura 6 se observa que a medida que se incrementa la temperatura de recido aumenta la Transmitancia, con un aumento de 10% entre 138° C a 310° C. Esto confirma, que

la recocida mejora la cristalinidad del material, también se observa un corrimiento hacia el violeta conforme se incrementa la temperatura.

Para longitudes de onda menores a 300 nm la Transmitancia menos del 20%, luego hay un aumento lineal hasta el 50% para longitudes de onda entre 300 y 500 nm. Siguen el aumento de la transmitancia entre 500 y 600 nm, pero con pendiente mayor, la transmitancia sigue aumentando entre 600 y 800 nm hasta un 93%. Por lo cual estas películas pueden ser utilizadas como material ventana en la construcción de celdas solares.

De la figura 7, utilizando la ecuación 2 se ha extrapolado cuando $\theta = 0$, se obtiene la brecha de energía (Band Gap) para las diferentes muestras de sulfuro de cadmio (CdS). Se observa que la Brecha de energía para la muestra sin recocer es de 2.39 eV. Y conforme aumenta la temperatura de recocido esta brecha de energía va disminuyendo, para la muestra recocida a 310° C, la brecha de energía es de 2.32 eV

Muchos de los autores (Feitozas, Fernández, Hadjeris y Mendoza, s.f.) obtuvieron resultados similares para la banda de energía a las temperaturas de recocido indicadas. Se debe tener en cuenta que la variación en la temperatura de recocido puede llegar hasta 10° C debido a la sensibilidad del horno utilizado. Se ha estimado el índice de refracción para longitudes de onda entre 660 y 700 nm utilizando la teoría de Swanepoel el resultado es 2.26, con lo cual se puede estimar el espesor de la película. Dando como resultado para $d = 137$ nm, se observa que a medida que aumenta la longitud de onda el índice de refracción disminuye. Por otro lado para determinar el tamaño de grano y el espesor de las películas se realizaron la caracterización estructural de las muestras, cuyos resultados no podemos entregarlos ahora.

Conclusiones

El crecimiento de películas delgadas por la técnica DBQ, es uno de los métodos más sencillo y económicos y presentan resultados satisfactorios para implementar materiales con diferentes características ópticas que pueden ser utilizadas como material ventana en las celdas solares.

La brecha de energía (band gap) para el sulfuro de cadmio crecida por DBQ a la temperatura de síntesis de $75 \pm 2^\circ$ C es de 2.39 eV, en excelente acuerdo con otros autores.

Se observó que al aumentar la temperatura de recocido la brecha de energía disminuye hasta 2.32 eV, lo que indica que el material mejora su cristalinidad.

Se observó que el índice de refracción de las películas delgadas de CdS disminuye hasta 2.2 a 990 nm.

Se estimó el espesor de la película $d = 137$ nm.

La transmitancia aumenta cuando la longitud de onda aumenta y para 990 nm la (T) es máxima 93%.

Referencias

Caicedo, L. *et al.*

- 2002 "Estudio de propiedades ópticas y cristalográficas de películas delgadas depositadas sobre sustrato de SnO₂ y vidrio". *Rev. Colombiana de Física*. Vol. 34.

- Feitozas, A., Miranday, M., Sasakiy, J. y Araujo, M.
2004 "Brazilian". *Journal of Physics*. Vol. 34, N° 2B, junio.
- Fernández, Ch. *et al.*
2005 "Elaboración y caracterización de películas semiconductoras de silicio amorfo". *Lab. Óptica UNI*.
- Hadjeris, J., Herissi, L., Assouar, M., Semicond, Ch., Thi., N. S. Yoon y E. Tae
2006 *Agency for defence Development*. Daejeon.
- Mendoza Pérez, R.
2007 "Desarrollo de celdas solares prototipos de CdTe con CdS procesado por baño químico". Tesis del Instituto Politécnico Nacional.
- Ning, H., Costa, M., Teixeira, V. y Zhang, J.
2006 "Publishing corporation international journal of photoenergy". Vol. Art. ID 24916: 1-4.
- Mahdi, M., Hassen, S., Swadi, A.
2009 *Anni. Int. J. Nanoelectronic y Materials 2*.
- Pérez, A y Arreola, V.
s.f. *Revista Mexicana de Física*, 54 (2) 112-117.
- Swanepoel, R.
1983 "Determination of the Thickness y optical constants of amorphous silicon". *J. Phys E. Sci.* Vol. 16. London.
- Ximelo, J.
2005 "Propiedades de películas delgadas de CdS depositadas por Baño Químico-Sputering en celdas solares de CdS/CdTe". Tesis del Instituto Politécnico Nacional de México.