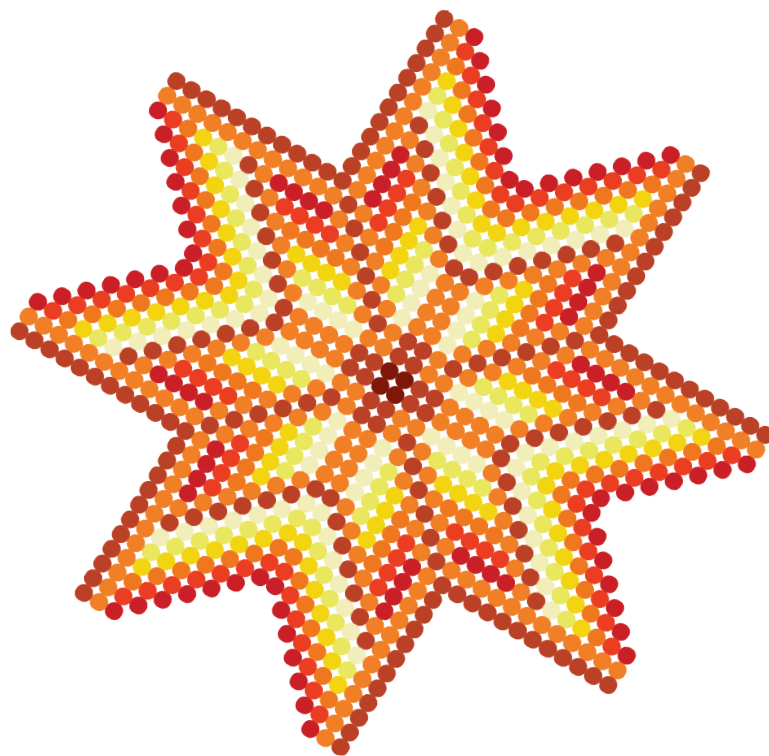


ACERCAMIENTO AL SOL

CALOR Y ELECTRICIDAD PARA VIVIR MEJOR



DR. MANUEL MARTÍNEZ FERNÁNDEZ
DRA. KARLA G. CEDANO VILLAVICENCIO

ACERCAMIENTO

AL SOL

CALOR Y ELECTRICIDAD PARA VIVIR MEJOR

CRÉDITOS

“Acercamiento al sol: calor y electricidad para vivir mejor”.

Red CONACyT de Energía Solar
Primera edición, 2017
Red CONACyT de Energía Solar
<http://redsolar.org/>
redsol@ier.unam.mx
+52 (777) 3620090 ext. 38028
Temixco, Morelos, México

Instituciones involucradas:
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
Instituto de Energías Renovables.
Red de Energía Solar.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de esta publicación, ninguna parte de ella podrá ser almacenada o transmitida por ningún medio, sea este eléctrico, químico, mecánico, óptico, de grabación o de fotocopia, sin el permiso previo del editor.

Compiladores:

Manuel Martínez Fernández (México)
Karla Cedano Villavicencio (México)

Colaboración científica:

Jesús Antonio del Río Portilla (México)

Colaboración técnica:

David Leal Fulgencio (México)

Coordinación de la colección:

Carolina Aguayo Miranda (México)

Colaboración en la colección:

Carmen Aranda Reza (México)
Samantha Bareto Lira (México)
Nydia Valladares Arias (México)

Editora de estilo:

Patricia Pérez Sabino (México)

Diseño y composición:

Jocelyne I. Flores Carreño (México)

Contribuciones de contenido:

Adolfo López Sánchez
Aarón Sánchez Juárez
Camilo Arancibia Bulnes
Dalia Martínez Escobar
David Ernesto Meza Martínez.
Diego Carlos Bouttier Figueroa
Eduardo Murillo Bracamontes
Eduardo Ramos Antonio
Francisco Javier Ceh Cih
Hugo Borbón Núñez

Hugo Tiznado Vázquez
Jorge Adolfo Jurado González
Jorge Octavio Mata Ramírez
Jorge Ortega Cruz
Jorge Ovidio Aguilar Aguilar
José Luis Cervantes López
José Luis Vázquez Arce
Juan José Alvarado
Juan Luis Peña Chapa
Karla Cedano Villavicencio
Manuel Martínez Fernández
Marcos Alan Cota Leal
Mariely Loeza Poot
Mario H. Farías Sánchez
Martha Escobar Toledo

Mérida Sotelo Lerma
Nicola Radnev Nedev
Oscar Alfredo Jaramillo Salgado
Pedro Andrés Sánchez Pérez
Rocío de la Luz Santos Magdaleno
Rafael Castrejón
Rafael García Gutiérrez
Ricardo Javier Mis Fernández
Ricardo Rangel Segura
Teresa de Jesús Ruíz Sánchez

Agradecimientos:

Consejo Nacional de Ciencia y
Tecnología.

ÍNDICE

Capítulo 1

1.1 Uso de colectores solares en el sector industrial.....	9
1.2 Materiales organometálicos.....	17
1.3 Las celdas solares fabricadas con Perovskita: Progreso hacia aplicaciones energéticas.....	22
1.4 ¿En qué consiste la técnica de depósito atómico en capas?.....	28

Capítulo 2

2.1 Perovskitas y kesteristas: El futuro para la fabricación de celdas solares de bajo costo.....	36
2.2 Comparación de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por RF-Sputtering.....	40
2.3 Activación de celda solar de películas delgadas de CdS/CdTe con mezcla de gases que contiene cloro.....	46
2.4 Fabricación de escalón para películas delgadas de Al ₂ O ₃ y curva de calibración para Trimetilaluminio (TMA) en sistema ALD térmico.....	53
2.5 Crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de depósito atómico en capas.....	61
2.6 Diseño de un sistema electrónico para amplificación y enfriamiento del detector de un radiómetro óptico.....	68

Capítulo 3

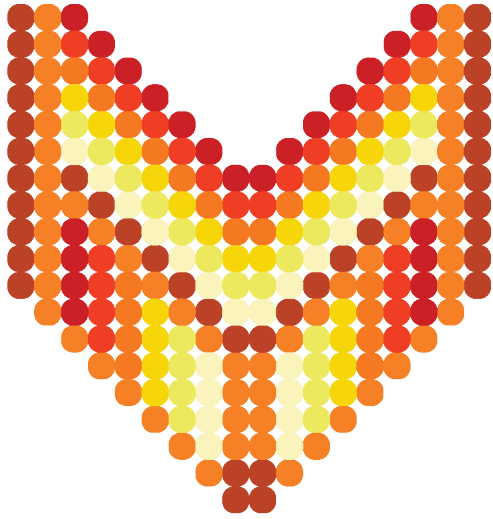
3.1 Influencia de la potencia y la temperatura en películas delgadas de ITO.....	80
---	----

“

El Sol da luz a todas las cosas con sus propias reservas, y efectúa una copiosa distribución no sólo en el cielo y en el aire sino también sobre la tierra, y en lo más profundo del abismo.

”

Heinrich Cornelius Agrippa von Nettesheim



1

CAPÍTULO

1. Uso de colectores solares en el sector industrial.
2. Materiales organometálicos.
3. Las celdas solares fabricadas con Perovskita: Progreso hacia aplicaciones energéticas.
4. ¿En qué consiste la técnica de depósito atómico en capas?

Uso de colectores solares en el sector industrial

Eduardo Ramos Antonio¹, Camilo Arancibia Bulnes², Martha Escobar Toledo³

¹Universidad Tecnológica de los Valles Centrales de Oaxaca.

² Instituto de Energías Renovables, UNAM.

Palabras Clave

Colectores solares, Análisis térmico, Calentamiento de agua, Calor de proceso industrial, Energía solar, Proceso Térmico.

Resumen

En este documento se presenta una descripción de los diversos tipos de colectores solares térmicos y aplicaciones. Se intenta una introducción el impacto de la industria en relación al crecimiento económico del país, seguida de la descripción de colectores incluyendo placa plana, compuesto parabólico, tubo de vacío, cilindro parabólico, lente Fresnel. Esto es seguido por un análisis sobre el uso de la tecnología de concentración lineal a nivel mundial y en específico a nivel nacional, como se ha estado desarrollando ésta tecnología dentro del país de México.

1. Introducción

En la actualidad el sector industrial desempeña un papel importante en el crecimiento económico de un país, por ello existe la necesidad de satisfacer la demanda energética en relación al consumo de la energía ya sea en forma eléctrica o térmica. Para esto sería deseable utilizar energías renovables. De acuerdo con la agencia internacional de energía (2016) el consumo mundial de energía en el sector industrial es de 29.2%. México se encuentra en un punto donde el sector energético es una fuente de oportunidades para impulsar el desarrollo y la transición hacia un modelo sustentable haciendo uso racional de los recursos energéticos del país. La tecnología de los colectores solares puede facilitar en gran medida los requerimientos de calor de proceso de las diferentes industrias, evitando el uso de fuentes convencionales de energía y por tan-

to disminuyendo el impacto ambiental. Las tecnologías solares pueden ser fotovoltaicas o térmicas. Es importante distinguir entre los paneles solares fotovoltaicos y los colectores solares, donde los primeros son un conjunto de celdas encargados de convertir la luz solar directamente a electricidad y los segundos consisten en el aprovechamiento de la luz del Sol para producir calor que pueden aprovecharse para diferentes procesos como: secado, escalado, cocción, esterilización, deshidratación, climatización, pasteurización, evaporación, entre otros. Existen dos tipos de colectores: los estacionarios y los de seguimiento solar; el primero se caracteriza por tener la misma área de captación y absorción de la radiación solar, mientras que el de seguimiento solar se compone de superficies cóncava reflectante para la captación y enfoque de la radiación del Sol hacia un receptor cuyas dimensiones son más pequeñas, lo favorece el aumento de la radiación de flujo.

Movimiento	Tipo de colector	Tipo de absorbedor	Razón de concentración ¹	Rango de temperatura
Estacionario	Colector de placa plana	Plano	1	30-80 °C
	Colector de tubo evacuado	Plano	1	50-200 °C
	Colector parabólico compuesto	Tubular	1-5	60-240 °C
De seguimiento de un solo eje	Colector lineal Fresnel	Tubular	10-40	60-240 °C
	Colector de canal parabólico	Tubular	14-45	60-300 °C

¹ Razón de concentración= Área de absorción dividido entre el área de abertura de captación.

Tabla 1. Collectores de mediana temperatura más utilizados en la industria.

Los colectores estacionarios tienden a estar estáticos, no presentan movimientos y tres de los cinco que se presentan a continuación entran en esta categoría:

1) Colector de placa plana. Es un colector que se componen de una cubierta transparente que permite el paso de la radiación solar e impide la pérdida de calor al contacto con el medio ambiente, similar a un invernadero. La placa absorbente

es recubierta de una superficie selectiva aumentando su eficiencia. La parte inferior de la placa de absorción y los lados del colector están aislados de manera uniforme con la finalidad de evitar pérdidas de calor.

2) Colector parabólico compuesto. Está constituido de dos superficies parabólicas cuyo foco o punto de concentración solar (receptor) es el mismo, en ese foco

se coloca un tubo de cobre que en su mayoría se pinta de color negro para transformar la luz solar que llega a la superficie de cobre en calor, el colector parabólico compuesto concentra la luz en el foco y puede aún recibir radiación difusa de acuerdo a su ángulo de aceptación el que puede ser aumentado con aletas de cobre soldadas a los tubos de cobre.

3) Colector de tubo evacuado. También llamado tubo de vacío, está compuesto de un tubo receptor dentro de otro tubo de vidrio borosilicato generando un vacío entre ambos. En la parte exterior del tubo interior se ha depositado una superficie selectiva donde tiene en un extremo una capa de bario color plata y se torna de color gris claro cuando pierde el vacío.

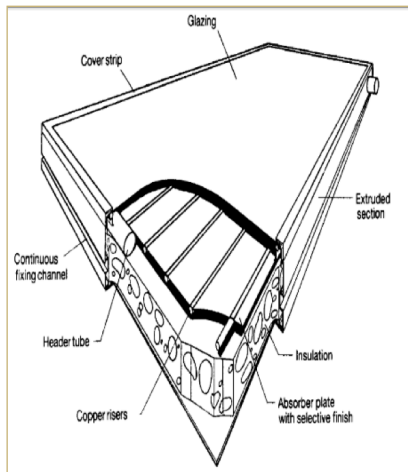


Figura 1. Colector de placa plana. Kalogiru, S. (2004).

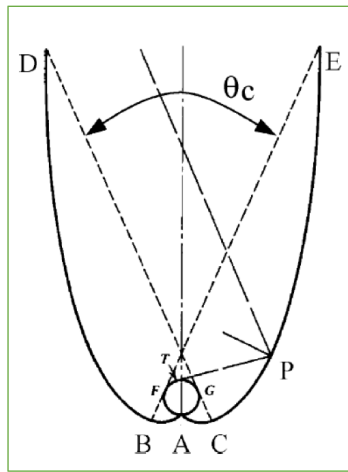


Figura 2. Colector parabólico compuesto. Kalogiru, S. (2004).

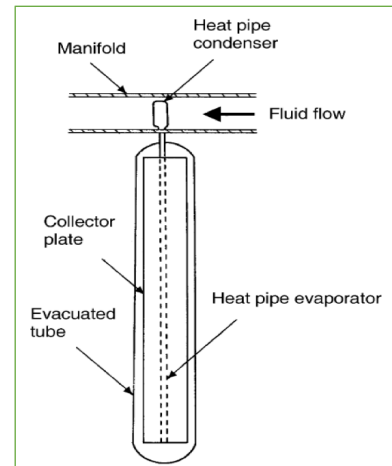


Figura 3. Colector de tubo evacuado. Kalogiru, S. (2004).

4) Colector lineal Fresnel. Éste tipo de colector se compone de un conjunto de espejos lineales en forma de tiras, que concentran la luz solar en un receptor fijo montado en la parte superior, cada tira de espejos adquiere un movimiento independiente de tal forma que todas

las tiras de espejos direccionen la luz solar al mismo receptor. La mayor ventaja de este tipo de colector es que utiliza reflectores que son más baratos en comparación con el vidrio borosilicato. Además, de que este tipo de colectores requieren un menor diseño en su estruc-

tura en comparación con los concentradores de tipo canal parabólico.

5) Colector de Canal Parabólico. Es un colector solar de concentración, que transforman la radiación solar directa en energía térmica, calentando un fluido de trabajo. El colector de canal parabólico consiste en reflejar la radiación solar directa sobre la línea focal de la parábola,

la, en la que se sitúa el receptor o tubo absorbedor. Desde el punto de vista estructural, este tipo de colector presenta un sistema de seguimiento solar, el más común consiste en un dispositivo que gira los reflectores del colector alrededor de un eje. Normalmente, los colectores de canal parabólico se instalan de forma que su eje de giro quede orientado en la dirección Este-Oeste o Norte-Sur.

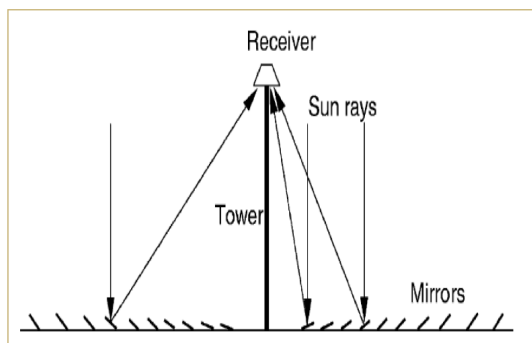


Figura 1. Colector lineal tipo Fresnel. Kalogiru, S. (2004).

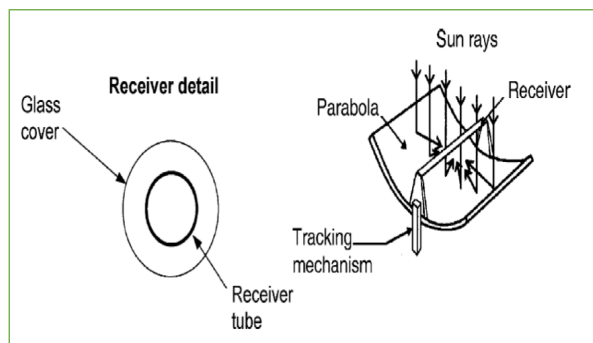


Figura 1. Colector de canal parabólico. Kalogiru, S. (2004).

Uso de la Tecnología de concentración solar en un entorno mundial y en México

A nivel mundial, el consumo total de energía para satisfacer la demanda energética del sector industrial varía considerablemente entre los diferentes países, dependiendo del nivel de actividad industrial, en base a los estudios realizados la gran mayoría de países no

cuenta con registros de datos específicos sobre el uso de la tecnología de concentración solar, los datos encontrados solo representan un estimado.

En México el sector industrial es el segundo consumidor de energía, durante el 2015 alcanzó el 31.4% del consumo energético total, además es claro que la mayoría de los estados tienen el potencial para la aplicación significativa de los sistemas solares térmicos para

la producción de calor de proceso, esto debido a que México se encuentra dentro del Cinturón solar; es decir un conjunto o grupo de 60 países que reciben mayor cantidad de radiación solar del planeta y México es uno de los cinco países que reciben mayor energía de este tipo a nivel mundial.

México es un país que tiene la gran ventaja de contar con incidencia del Sol en un rango muy elevado. En particular la región del norte es de los territorios

más iluminados del mundo. Chihuahua, Sonora, Durango y Baja California son los estados que tienen mayor oportunidad para el uso de la tecnología de concentración solar.

Hoy en día existen diferentes aplicaciones de procesos industriales donde se requiere calentamiento solar de proceso, siendo considerada como una de las opciones de energía limpia y renovable, de manera general se muestran a continuación los procesos industriales con mayor demanda energética.

Industria	Temperatura °C
Alimentos	70 - 120
Láctea	60 - 150
Bebidas	60 - 140
Textil	60 - 180
Papel	60 - 170
Química y Farmacéutica	100 - 200
Automotriz	40 - 225
Productos de cuero, caucho, plástico y fabricación de vidrio	60 - 80

Tabla 2. Industrias de mediana temperatura.

Proceso	Temperatura
Secado	40 - 200
Templado	40 - 80
Evaporización	110 - 170
Deshidratación	40 - 80
Destilación	100 - 200
Pasteurización	60 - 150

Tabla 3. Procesos Industriales de Mediana Temperatura.

Tecnología de concentración solar en México

En la actualidad el uso de la tecnología de concentración solar en el sector industrial en México es tecnología que se encuentra infrautilizada; es decir existen patentes, avances tecnológicos e investigaciones sobre la tecnología de concentración solar. Empresas que son

distribuidores de esta tecnología, pero en su mayoría son colectores solares de placa plana y de tubos evacuados. Cabe mencionar, que ésta tecnología no es nueva que y la respaldan años de investigación y desarrollo, pero se aplican relativamente muy poco en el sector industrial, porque lamentablemente la falta difusión en la sociedad, provocando desconfianza y poca inversión por parte de las empresas.

Conclusiones

De acuerdo al análisis sectorial sobre el uso de colectores solares en el sector industrial, en la actualidad el uso de la tecnología de concentración solar en el sector Industrial, es una alternativa tecnológica de bajo impacto ambiental, bajo costo, que permite atender los requerimientos energéticos en procesos industriales. Particularmente el desarrollo de esta tecnología, presenta condiciones favorables ya que busca crear innovaciones técnicas relacionadas con el diseño, construcción y operación de sistemas de concentración solar para la generación de calor de proceso, satisfaciendo las necesidades de la industria, además de reducir los costos de operación en los procesos.

REFERENCIAS

Ashish K. Sharmaa, C. S. (2017). Solar industrial process heating: A review. ELSEVIER, 124-133.

Kalogiru, S. (2004). ELSEVIER. Solar thermal collectors and applications, 235-253.

Shahjadi Hisan Farjanaa, N. H. (2017). Solar process heat in industrial systems – A global review. ELSEVIER, 1-16.

Materiales organometálicos Aplicaciones en la industria

Jorge Luis Vazquez Arce¹, Rafael García Gutiérrez¹, Jorge Octavio Mata Ramírez²

¹Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California, campus Ensenada.

²Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

En los últimos 15 años, la tecnología de los semiconductores ha adquirido gran relevancia en nuestra vida cotidiana. Tanto las computadoras como los celulares, las luces LED e innumerables aparatos que están a nuestro alcance, han evolucionado día con día mejorando su eficiencia, calidad y precio.

Los dispositivos semiconductores como los transistores y diodos que componen nuestros aparatos electrónicos, son hechos principalmente de elementos como Ga, Al, In, Si, Ge, C, Cd, As, entre otros, y son útiles, debido a que su comportamiento puede ser fácilmente manipulado por la adición de impurezas en su estructura a nivel atómica, conocidas como dopaje. La conducción de corriente en un semiconductor se produce a través de

electrones y espacios “libres” o “huecos” en la estructura, y se les conoce como portadores de carga¹.

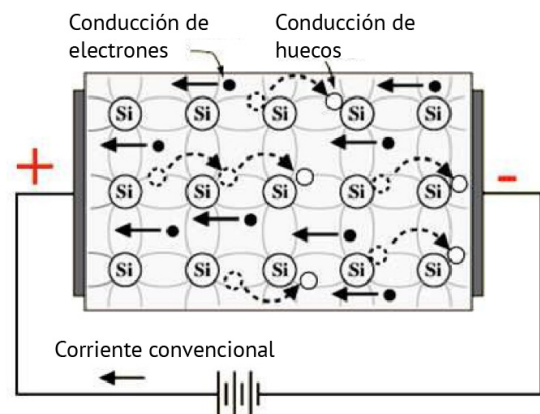


Figura 1. Esquema del flujo de electrones en un material semiconductor.

Estos dispositivos son sintetizados industrialmente mediante técnicas de deposición química en fase gas como:

depósitos por vapores químicos organometálicos (MOCVD, por sus siglas en inglés) y por depósitos por capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés), que utilizan como precursor del elemento semiconductor que quieren depositar, este compuesto.

Un material organometálico consiste en un átomo metálico, unido a uno varios ligandos orgánicos (compuestos de carbono); de tal forma que este compuesto adquiere propiedades intensivas totalmente diferentes a las del átomo metálico, como un aumento en la presión de vapor y una considerable disminución en el punto de fusión, las cuales, al ser una síntesis de deposición vía vapor, ayudan a disminuir los costos de producción ya que la temperatura a la cual los elementos semiconductores tienen una presión de vapor ideal para la deposición, es muy baja en comparación con un material organometálico, además ofrecen mayor control sobre el crecimiento del depósito debido a que ofrecen la posibilidad de colocar átomo por átomo².

PRECURSOS	FÓRMULA QUÍMICA
Trimetil Aluminio	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$
Trimetil Galio	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$
Tetraetil Germanio	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ge}$

www.strem.com

Tabla 1. Materiales organometálicos que se utilizan como precursores para síntesis de materiales semiconductores en técnicas como Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) y Atomic Layer Deposition (ALD)

Una de las principales aplicaciones donde se usaron materiales organometálicos como precursores, fue el descubrimiento del LED azul, premio nobel en 2014, por los Doctores Akasaki, Nakamura y Amano. Un diodo emisor de luz consiste en varias capas de materiales semiconductores: una capa de tipo n con un exceso de electrones, y una capa de tipo p con un exceso de huecos. Entre ellos, está una capa activa, en la que los electrones negativos y los agujeros positivos son accionados cuando se aplica una tensión eléctrica al semiconductor. Cuando los electrones y los agujeros se encuentran se recombinan y se crea la luz. Aproximadamente la eficiencia lumínica re-

ciente es algo más de 300 lúmenes/vatio, que se puede comparar a 16 para las bombillas incandescentes y cerca de 70 para las lámparas fluorescentes³.

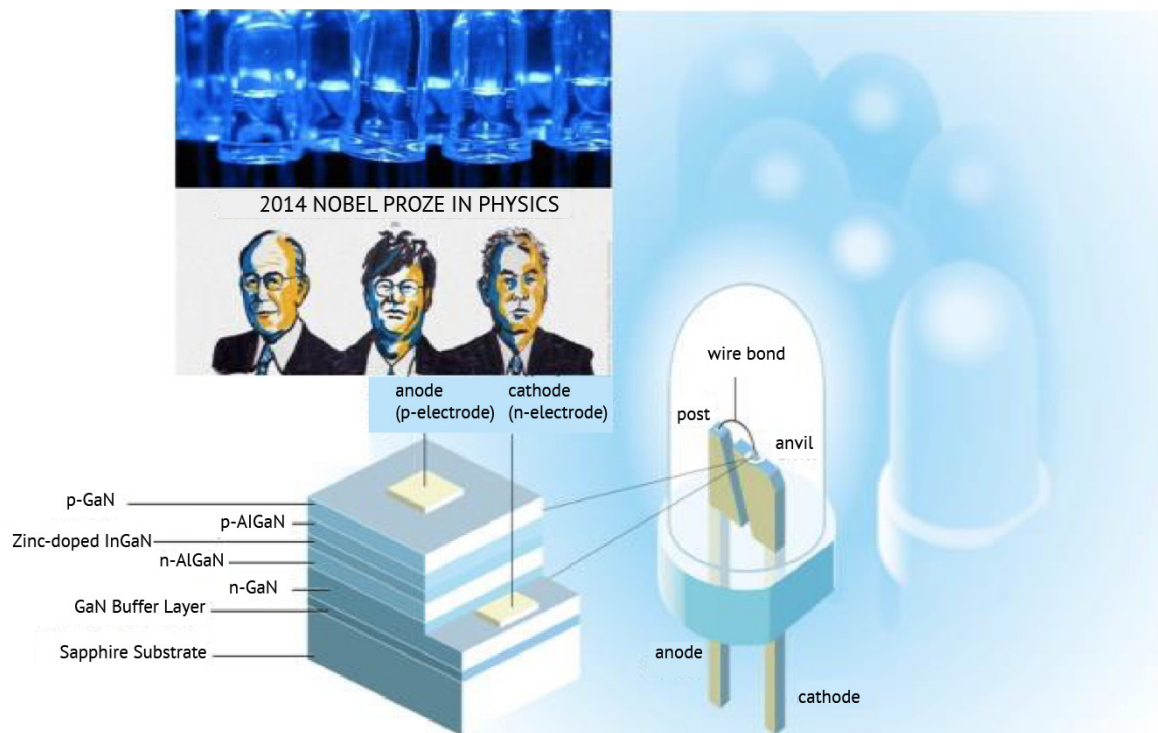


Figura 2. Estructura del led azul inventado por los doctores Akasaki, Nakamura y Amano, acreedores del premio nobel en 2014.

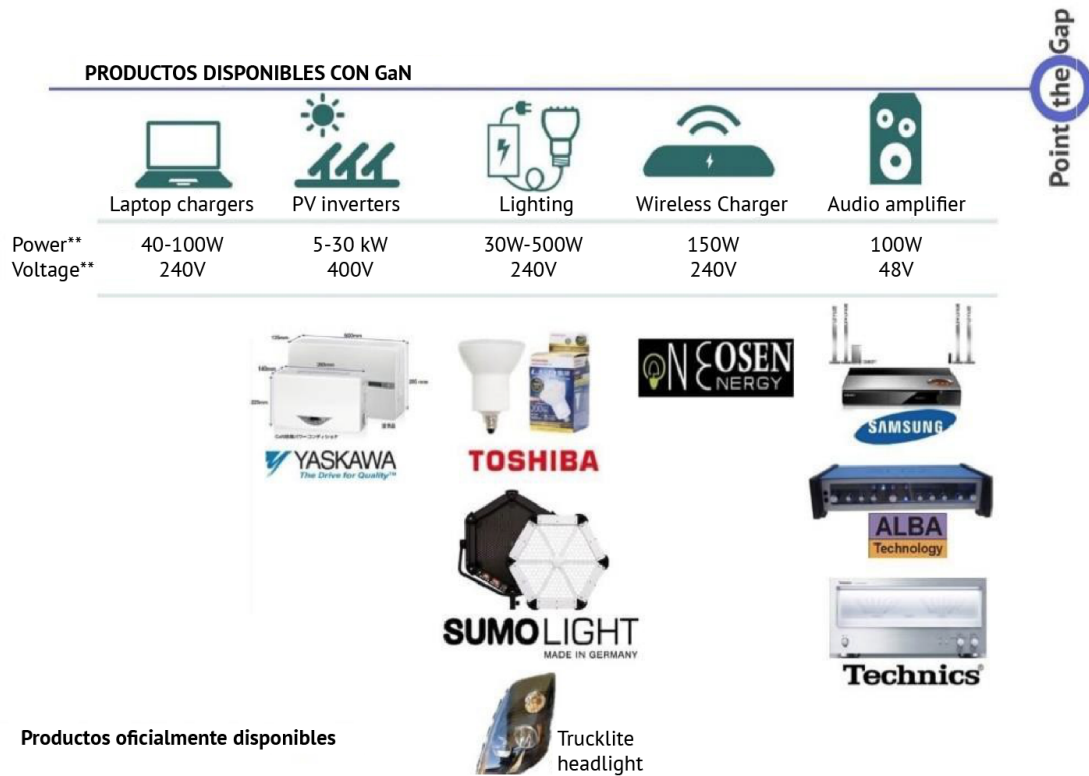


Figura 3. En esta imagen se muestran algunas de las aplicaciones que podemos encontrar en el mercado del Nitruro de Galio (GaN) sintetizado mediante la técnica Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) utilizando precursores organometálicos como el Trimeti-Galio (TMGa). <https://www.pntpower.com/our-reports/gallium-nitride-applications/>

En la actualidad, podemos encontrar una gran variedad de componentes electrónicos sintetizados utilizando materiales organometálicos que usamos de manera cotidiana en pantallas de televisión,

blue-ray, celdas solares, sensores de gas, computadoras, celulares, vidrios de baja emisividad y un gran número de dispositivos que cada día ayudan a mejorar nuestra calidad de vida¹.

Agradecimientos

A la Red Temática de Energía Solar del CONACyT, por su financiamiento para la realización de la estancia de investigación en el Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. Al Dr. Rafael García Gutiérrez del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora por todo el apoyo durante mi estancia y mi trabajo de investigación en Síntesis de Materiales Organometálicos.

REFERENCIAS

- [1] Ghibaudo, G. and Rafhay, Q. 2014. Electron and Hole Mobility in Semiconductor Devices. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. 1–13.
- [2] R. A. Fischer, Precursor Chemistry of Advanced Materials: CVD, ALD and Nanoparticles (Springer, Heidelberg, 2005). 1-48 125-145.
- [3] L. Bergstrom *et al.*, 2014 “Blue LEDs - Filling the World with New Light,” Royal Swedish Academy of Sciences.

Las celdas solares fabricadas con Perovskita: Progreso hacia aplicaciones energéticas

Diego Carlos Bouttier-Figueroa¹, Marcos Alan Cota-Leal², Merida Sotelo-Lerma¹

*¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora,
Calle Rosales y Blvd. Luis Encinas S/N, Col. Centro, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, México.*

Todos los días, los seres vivos recibimos la luz solar directamente del Sol que se encuentra sobre nosotros, esta luz solar puede ser aprovechada como una fuente de energía 100% natural por encontrarse ilimitada en la naturaleza y estar libre de contaminantes a diferencia de la producida a través de hidrocarburos.

El Sol posee una cantidad de energía inmensa, que llega al planeta en forma de calor y radiación, esto es lo que conocemos como energía solar, llegando todos los días sin costo alguno. Afortunadamente esta energía puede ser empleada al recolectarse empleando un dispositivo fotovoltaico, llamado celda solar [2]. El material Perovskita se nombró en honor a L.A. Perovski, quién es un mineral-

ogista ruso. Este tipo de celdas solares están fabricadas por una parte orgánica y una inorgánica, creando un material híbrido y han llegado a tener un gran impacto en la industria fotovoltaica, puesto que en el periodo de 2012 a 2015 subieron su eficiencia de un 9.8% a un 20.2% [3].

Este material híbrido posee un gran potencial, para ser empleado en diversas aplicaciones por sus propiedades asombrosas que incluyen: a) Puede recolectarse una gran cantidad de luz; b) Tiene un potencial de procesamiento de bajo costo; c) Es una buena opción para procesos de baja temperatura, por lo que puede emplearse en sustratos flexibles; d) Por su bajo costo de procesamiento y alta eficiencia, a este tipo de dispos-

itivos le toma menos tiempo regresar la inversión que se hará en su compra [4]. Existen 4 retos principales para lograr la comercialización de las celdas solares de perovskita: 1) Son muy sensibles al aire, por la presencia de oxígeno y vapores de agua. La presencia de oxígeno y vapores de agua degradan la perovskita, debido a que se comporta como una sal y se disuelve. 2) La preparación continua de perovskita necesita de cajas de guantes donde no haya contacto con oxígeno. 3) El plomo es muy común para fabricar este material, el cual puede provocar problemas de salud y ecológicos. 4) Tienen una vida útil más corta que las celdas solares comerciales actuales [5].

A continuación, se detallan algunas aplicaciones que pueden tener estas celdas solares [6]:

a) Plantas de poder: Se puede lograr que la luz solar y su energía, sean empleadas para calentar agua y producir vapor para rotar turbinas y generar electricidad.



Figura 1. Vapor generado en una taza al ser calentado por rayo solar.

b) Hogares: Tradicionalmente se puede emplear para calentar agua y ahorrar energía eléctrica, ahorrando dinero de la economía familiar.



Figura 2. Casa con paneles solares.

c) Usos comerciales: Los edificios pueden tener vidrios foto voltaicos o paneles solares. Los cuales recolectan energía solar, que es convertida en electricidad para posteriormente suplirse a las diferentes partes del edificio. Lo que permite a compañías generar su propia electricidad.



Figura 3. Edificio construido con vidrios fotovoltaicos.

d) Sistemas de ventilación: Se puede emplear para que ventiladores de baño, de techo y piso en edificios funcionen. Los abanicos se usan mucho en casas, oficinas y cocinas lo que incrementa las cuentas de electricidad, pero al usar energía solar estos costos disminuyen.



Figura 4. Abanico funcionando con celda solar.

e) Bombas de poder: El uso del poder solar no se limita solo a los sistemas de ventilación, sino que además se puede emplear para la circulación de agua. Seis bombas de poder se pueden conectar a una unidad de poder solar. Se necesita trabajar en corriente DC, pero es posible llevar agua a todo un edificio.

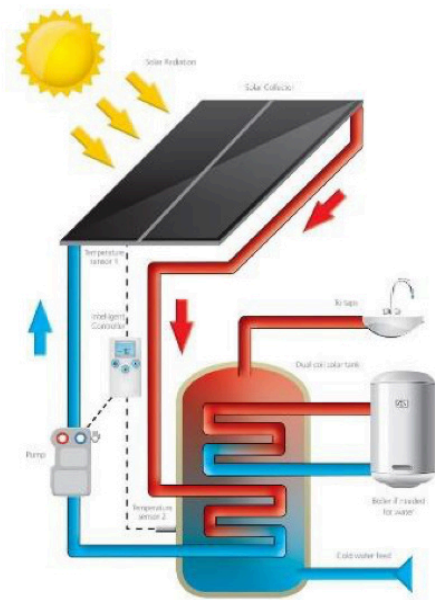


Figura 5. Sistema de distribución de agua que funciona con celda solar.

f) Albercas: Estos lugares son sinónimo de alegría para chicos y grandes, pero en invierno se vuelve difícil mantener el agua a temperatura corporal. Sin embargo, al emplear poder solar este problema se puede resolver. Los paneles solares pueden

generar calor que mantendrán el agua a una temperatura agradable.



Figura 6. Casa con panel solar para calentar alberca.

g) Luz solar: Algunas lámparas pueden almacenar energía del Sol. Estas luces son llamadas luz de día. Almacenan energía durante el día y la liberan durante la noche, con este tipo de lámparas muchos locales pueden ahorrar costos, una ventana de oportunidad para restaurantes.



Figura 7. Lámpara que funciona con panel solar.

h) Automóviles solares: Los paneles solares se pueden instalar en automóviles que absorben la luz del sol durante el día y la convierten en energía eléctrica. Este tipo de vehículos se llaman carros solares. La energía eléctrica que se genera se almacena en baterías dentro del carro. Debido a esta habilidad los carros también pueden usarse durante la noche.



Figura 8. Vehículo con panel solar.

i) Aplicaciones remotas: Varios edificios en lugares remotos hacen uso del poder eléctrico generado al cosechar la energía solar. Estos edificios usan esta energía a una escala impor-

tante. Existen escuelas, clínicas y salones comunitarios que toman estos paneles solares junto con baterías para llevarlas a dónde se requiera.

j) Satélites: Las comunicaciones satelitales necesitan una fuente de poder eléctrico que sea ligera, dure por muchos años y funcione bien en el vacío del espacio. La energía solar es abundante en la atmósfera terrestre, por lo que las celdas fotovoltaicas han probado ser una solución ideal para darle poder a los satélites.



Figura 9. Satélite con celdas solares.

Las celdas solares de perovskita son muy importantes para la comercialización de celdas solares en los próximos años, debido a su alta eficiencia, Sin embargo, algunos problemas se necesitan resolver antes de ser comercializadas como lo son la toxicidad, la durabilidad y que sea de precio accesible. Hasta el momento la eficiencia más alta se ha logrado en perovskitas que usan plomo, por lo que su utilización está restringida debido a su naturaleza tóxica. Pero al lograr una manera efectiva de evitar riesgos toxicológicos, no cabe duda de que se comercializará de una manera exponencial.

REFERENCIAS

- [1] Seelam Prasanthkumar, Lingamallu Giribabu, (2016). "Recent advances in Perovskite-Based Solar Cells", *Journal of Current Science*, Vol. 111, 1173-1181.
- [2] Ao Zhang, Yunlin Chen, Jun Yan, (2016). "Optimal Design and Simulation of High-Performance Organic-Metal Halide Perovskite Solar Cells", *Journal of Quantum Electronics*, Vol. 52, 90-96.
- [3] Steve Albrecht, Michael Saliba, Juan Pablo Correa Baena, Felix Lang, Lukas Kegelmann, Mathias Mews, Ludmilla Steier, Antonio Abate, Jorg Rappich, Lars Korte, Rutger Schlatmann, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Anders Hagfeldt, Michael Grätzel, Bernd Rech, (2016) " Monolithic Perovskite/Silicon-Heterojunction Tandem Solar Cells Processed at Low Temperature", *Journal of Energy and Environmental Science*, Vol. 9, 81-88.
- [4] Usha Mandadapu, S. Victor Vedanayakam, K. Thyagarajan, (2017) "Simulation and Analysis of Lead based Perovskite Solar Cell using SCAPS-1D", *Indian Journal of Science and Technology*, Vol. 10, 65-72.
- [5] Mohammad I. Hossain, Fahhad H. Andrabi, Nouar Tabet, (2015) "Copper Oxide as inorganic hole transport material for lead halide perovskite based solar cells", *Journal of Solar Energy*, Vol. 120, 370-380.
- [6] Navneet Kour, Rajesh Mehra (2017) "Recent Advances in Photovoltaic Technology based on Perovskite Solar Cell- A Review", *International Research Journal of Engineering and Technology*, Vol. 4, 1284-1296.

¿En qué consiste la técnica de depósito atómico en capas?

José Luis Cervantes¹, Ricardo Rangel², Juan José Alvarado³

¹ Estudiante del programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

² División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

³ Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida Yucatán, México.

En nuestra vida cotidiana, nos encontramos en contacto con materiales y tecnología de las cuales, desconocemos su procedencia. Algunos de estos materiales son producidos en forma de películas delgadas y que están ligadas a un sin fin de aplicaciones, las cuales incluyen a las películas anti-reflejantes, en lentes y parabrisas de autos, paneles fotovoltaicos; también formando parte de microcircuitos, ya sea en computadoras, pantallas de teléfonos celulares, relojes digitales, pantallas de televisores, monitores. Estas películas delgadas están constituidas con materiales con espesores muy pe-

queños, cuyas dimensiones son incluso inferiores a los micrómetros y que han sido depositadas mediante diversas técnicas. Comprender a profundidad el comportamiento, bajo ciertas condiciones, y características que presenta una película delgada es de vital importancia debido a las diferentes aplicaciones que podrían tener. La tendencia actual en la industria electrónica y de materiales, es buscar miniaturizar los dispositivos, lo cual ha llevado al extremo la precisión en las técnicas de depósito empleadas y, con el propósito de lograr un control estricto, inclusive a nivel atómico al momento de depositar las películas delgadas.



Figura 1. Aplicaciones de películas delgadas.

Existe una gran cantidad de técnicas disponibles para obtener películas delgadas; dependiendo de la aplicación deseada así como del tipo de sustrato empleado para lograr el depósito. Estos métodos se pueden dividir en tres grupos: métodos físicos, métodos químicos y métodos fisicoquímicos [1]. Dentro de estos, la síntesis de películas delgadas mediante el depósito atómico en capas, se puede clasificar como un método químico en fase gas. El depósito atómico en capas (ALD, por sus siglas en inglés), permite tener un control muy exacto, a nivel atómico de una película, debido a las características secuenciales de su proceso. Esta técnica fue

inventada por Suntola y colaboradores en Finlandia en 1970 [2]. La motivación detrás del desarrollo de ALD fue el deseo de hacer películas delgadas electroluminiscentes. Este método que en un principio se le llamó crecimiento epitaxial de capas atómicas (ALE), permite que las películas delgadas se depositen teniendo un control atómico en el crecimiento y composición química.

El depósito de capa atómica, es un método alternativo al de películas en fase gaseosa, basado en la reacción sobre una superficie hasta lograr saturarla. A diferencia de las técnicas de depósito de vapor químico, en la técnica de ALD, los vapores de origen son pulsados en el reactor de forma alternada, uno por uno, separados por periodos de purga y evacuación (ver **Figura 2**.) Esto da como resultado características ventajosas como uniformidad en la película, crecimiento a bajas temperaturas, y producir un espesor pequeño y preciso [3]. En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica. En el caso más simple, un ciclo consta de cuatro pasos:

1. La exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. La exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.

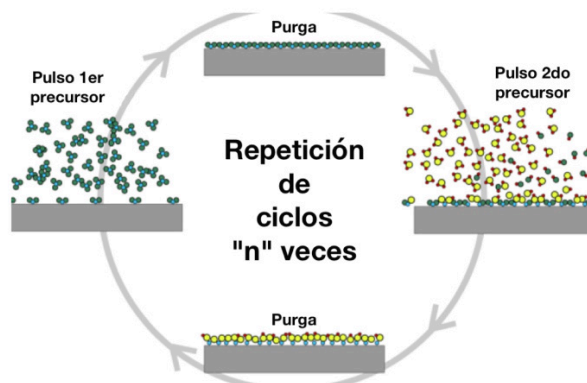


Figura 2. Etapas principales de ALD.

A medida que el crecimiento de la película procede de una manera espontánea, cada ciclo deposita la misma cantidad de material, y por lo tanto el espesor de la película puede ser controlado con precisión, simplemente por el número de ciclos de depósito. En régimen de ALD, las películas adoptan la forma de la superficie del sólido con el que reaccionan (conformalidad), esto se logra a través de la técnica de ALD con la cual es posible recubrir sustratos con características topográficas en su superficie, tales como relieves y vados que son propios de la naturaleza del material recubierto.

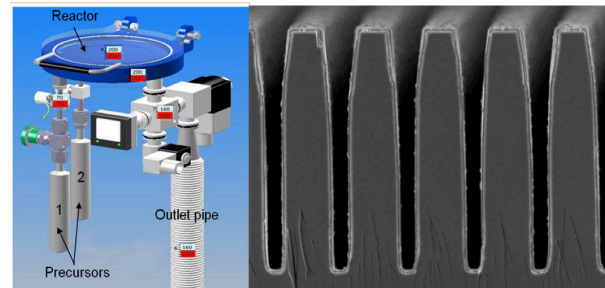


Figura 3. Reactor ALD y ejemplo de superficie recubierta.

La química de los precursores utilizados en las reacciones de ALD juega un papel clave en la generación de la película. Los precursores deben de presentar las siguientes características: ser volátiles, reactivos y térmicamente estables; estos pueden ser gases, líquidos o sólidos. Éstos deben reaccionar rápidamente y agresivamente entre sí con los grupos superficiales. De esta manera, es posible alcanzar la etapa de saturación en un tiempo corto (menos de 1 s), asegurando una velocidad de depósito razonable [4]. Además de las tres características esenciales de un precursor de ALD, se debe considerar una serie de factores, tales como la disponibilidad, costo, facilidad de manejo, la presencia

de elementos no deseados y su impacto en la tasa de crecimiento de la película. Junto a lo anterior, es deseable que los reactivos utilizados no generen problemas de seguridad ambiental y de salud. El interés por ALD ha aumentado constantemente en las últimas dos décadas, tanto desde el punto de vista tecnológico como desde el punto de vista de las aplicaciones. La investigación activa que se está llevando a cabo actualmente es hacia el desarrollo de nuevos materiales que puedan ser aplicados en actividades relacionadas con la energía y el medio ambiente. El

control del crecimiento de una capa de un material dado, a escala atómica es el desafío del futuro inmediato. El número creciente de estudios reportados en la fabricación de nanoestructuras con una forma definida controlando perfectamente sus dimensiones abre una puerta significativa para esta técnica [5]. La fabricación a escala industrial es un reto crucial que se plantea a la técnica ALD, y que podría ser superada mediante ampliación o aceleración de los procesos de síntesis; lo que puede dar lugar a nuevas áreas de investigación que podrían beneficiar a la humanidad.



Figura 3. Aplicaciones de la técnica ALD.

Otra vertiente de las aplicaciones de ALD es la utilización como platilla para sobre esta crecer estructuras con características específicas. Un ejemplo de ello, son los estudios realizados por Shin et al. [6] donde sintetizaron plantillas a través del método ALD para la síntesis de nanotubos de óxido de titanio (TiO_2), donde las dimensiones correspondientes a longitud y diámetro se encuentran controladas durante el proceso de fabricación. Otro ejemplo del empleo de ALD

como una semilla promotora, se encuentra reportado en el trabajo realizado por nuestro grupo de trabajo (J. L. Cervantes et al.) [7] en el cual se reporta el crecimiento de estructuras uni-dimensionales empleando como semilla la síntesis por medio de ALD, la cual sirve como base para crecer nanobarras hexagonales de óxido de zinc (ZnO), impurificadas con diversos elementos incluyendo al cerio, indio con lo que se mejora su intensidad fotoluminiscente (ver **Figura 4.**)

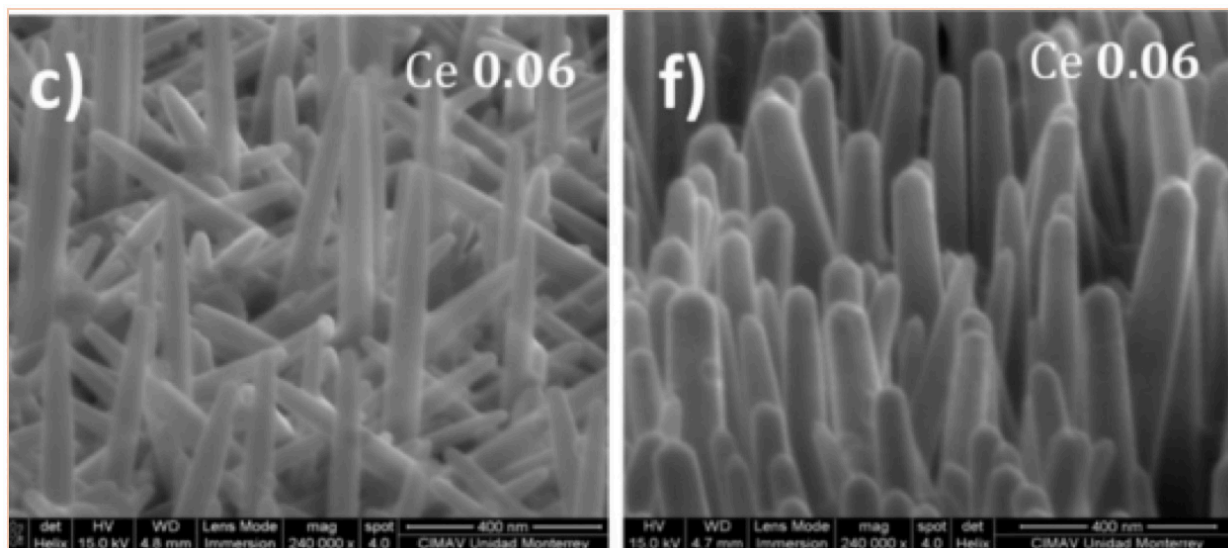


Figura 5. Nanobarras de ZnO crecidas por medio de ALD e hidrotérmico.

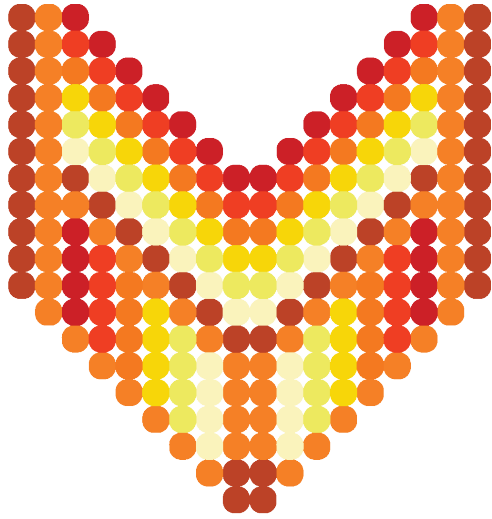
Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Energía Solar. Por su apoyo y colaboración a los técnicos académicos Wilian Cahuich, Dora Huerta, José Bante, Daniel Macías y Beatriz Heredia, adscritos al CINVESTAV-Unidad Mérida.

REFERENCIAS

- [1] E. Nieto, F. Fernandez, and P. D. C. Moure, "Cerámica y Vidrio Películas delgadas : fabricación y aplicaciones," vol. 258, pp. 245–258, 1994.
- [2] M. Ritala and M. Leskeld, *ATOMIC LAYER DEPOSITION*. 2002.
- [3] N. R. Yogamalar and A. C. Bose, "Synthesis , Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures : Mini Review," *Progresses Nanotechnol. Nanomater.*, vol. 2, pp. 25–44, 2013.
- [4] M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD) : from precursors to thin film structures," vol. 409, pp. 138–146, 2002.
- [5] J. S. Ponraj, G. Attolini, and M. Bosi, "Review on Atomic Layer Deposition and Applications of Oxide Thin Films," *Taylor Fr.*, vol. 32, no. 9, pp. 37–41, 2013.
- [6] B. H. Shin, D. K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, and J. Kim, "Formation of TiO₂ and ZrO₂ Nanotubes Using Atomic Layer Deposition with Ultraprecise Control of the Wall Thickness **," vol. 3, no. 14, pp. 1197–1200, 2004.
- [7] J. L. Cervantes-López et al., "Photoluminescence on cerium-doped ZnO nanorods produced under sequential atomic layer deposition?hydrothermal processes," *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 1, p. 86, 2017.





CAPÍTULO

2

1. Perovskitas y kesteristas: El futuro para la fabricación de celdas solares de bajo costo.
2. Comparación de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por RF-Sputtering.
3. Activación de celda solar de películas delgadas de CdS/CdTe con mezcla de gases que contiene cloro.
4. Fabricación de escalón para películas delgadas de Al_2O_3 y curva de calibración para Trimetilaluminio (TMA) en sistema ALD térmico.
5. Crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de depósito atómico en capas.
6. Diseño de un sistema electrónico para amplificación y enfriamiento del detector de un radiómetro óptico.

Perovskitas y Kesteristas: El futuro para la fabricación de celdas solares de bajo costo

Marcos Alan Cota Leal¹, Diego Bouttier Figueroa², Merida Sotelo Lerma³

¹Departamento de polímeros y materiales, Universidad de Sonora, Blvd Luis Encinas y Rosales SN, Centro, 83000 Hermosillo, Son.

La situación ambiental global ha orillado a la sociedad al uso de energías renovables, siendo las celdas solares las primordiales al ser las más accesibles para las personas.

La tecnología solar fotovoltaica sigue siendo un reto para los investigadores quienes buscan la mayor eficiencia de conversión de energía a bajo costo, obligándolos a desarrollar nuevos procesos y materiales, más accesible para sociedad.

En comparación con el silicio, el uso de materiales que absorben la luz solar fuertemente permite que se utilice menos material, lo que reduce el costo y abre más posibilidades de integrar la energía solar a las edificaciones. Sólo un pequeño número de tecnologías comer-

ciales de película delgada han alcanzado eficiencias de conversión de energía superiores al 20%: CdTe y Cu(In,Ga)-(S,Se)₂ (CIGS). La toxicidad del cadmio y la competencia en el suministro de indio son factores limitantes para la utilización a gran escala de estas tecnologías. [2]

En la actualidad, gran parte de la investigación sobre materiales para aplicaciones fotovoltaicas, se ha enfocado principalmente en los minerales perovskita y kesterita, los cuales han permitido la fabricación de celdas solares eficientes y económicas.

La kesterita es un compuesto semiconductor cuaternario, formado por elementos no tóxicos abundantes en la corteza

terrestre como es el cobre, zinc, estaño y azufre con la fórmula ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)). Su utilización surge ante la necesidad de sustituir al material semiconductor compuesto de cobre, indio, galio y selenio CIGS, debido a los altos costos de los elementos que lo componen. La kesterita al presentar excelentes propiedades como material absorbente de luz [3,4] se convierte en la candidato ideal para la fabricación de celdas solares.

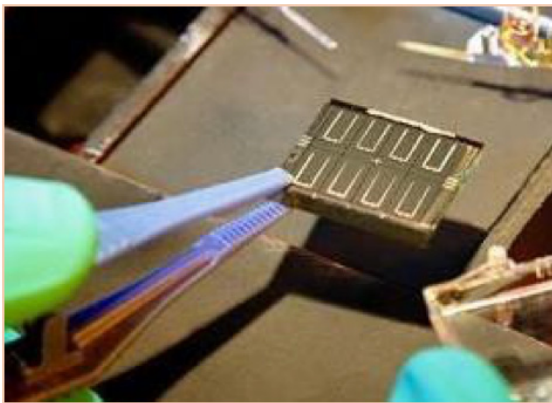


Figura 1. Celda solar de kesterita.

La primera celda solar de kesterita fue fabricada en 1997, y la eficiencia en conversión de energía del dispositivo campeón ha aumentado de 0.66% [5] al récord certificado actual de 12.6% establecido en 2013 [6], con un 13.8% para un

dispositivo de área pequeña reportado a fines de 2016 [7]. Estas eficiencias caen muy por debajo del 28% previsto para esta tecnología según su límite teórico por su bajo voltaje en circuito abierto (V_{oc}). Por otro lado, tenemos a los materiales semiconductores con una estructura tipo perovskita híbrida, los cuales se representan por la fórmula ABX_3 , representando al sitio A por un catión orgánico, que generalmente es metilamonio (CH_3NH_3^+) o formamidinio ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{=NH}_2^+$), el B es usualmente Pb^{2+} , y X son aniones I-, Cl- o Br-. Su aplicación comenzó en 2009 con reportes de Miyazaka sobre su aplicación en celdas solares sensibilizadas, demostrando en un inicio baja eficiencia de 3.8% [8]. No fue hasta el 2013 cuando Snaith y colaboradores asombraron a la comunidad científica con su gran avance en celdas solares basadas en perovskita híbridas (tipo plumbato de trihalogenuro de alquilamonio) demostrando una eficiencia del 15% [9]. El gran avance sobre celdas solares basadas en perovskitas marcó la pauta para el desarrollo de esta tecnología, logrando alcanzar actualmente una eficiencia del 22.1% [10].

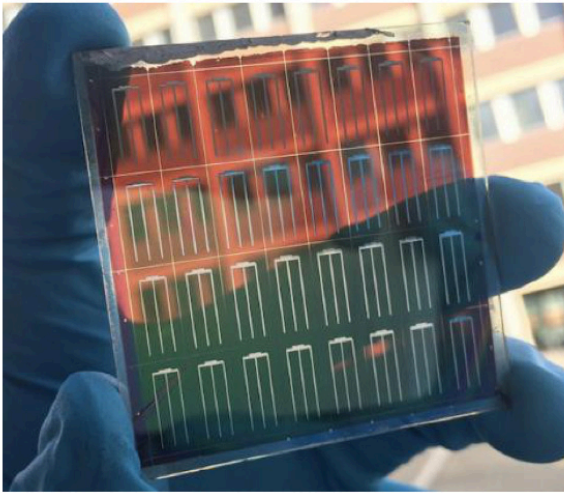


Figura 2. Celda solar de perovskita.

El incremento exponencial en la eficiencia de celdas solares tipo perovskita se debe a sus excelentes propiedades físicas y químicas intrínsecas del material, demostrando ser un gran absorbedor de luz en el espectro visible, alto coefi-

ciente de absorción, larga difusión de carga, propiedades de transporte ambipolar y capaz de ser fabricado a partir de procesos sencillos de bajo costo. Sin embargo, aún queda por resolver un gran problema que es su inestabilidad a la humedad lo cual ha obstaculizado su progreso hacia la comercialización delimitando el tiempo de vida de las celdas solares a no más de un año [11].

Se podría decir que las investigaciones sobre estos materiales aún siguen en una etapa inicial, lo que sugiere que hay más espacio para la innovación y avance tecnológico. Tanto los materiales tipo kesterita y perovskita son compuestos muy prometedores que podrían llegar en un futuro a desplazar tecnologías como la del silicio, reduciendo de esta manera el costo directo sobre celdas solares.

Agradecimientos

Se agradece a la Red Temática de Energía Solar del CONACyT- proyecto número 282309 y al proyecto de problemas nacionales del CONACyT, 2015-01-1739, por el apoyo económico para realizar una estancia de investigación en el IER-UNAM. Así mismo a la doctora Hailin Zhao Hu por permitirme realizar la estancia en su grupo de investigación y a sus alumnos por las facilidades brindadas.

REFERENCIAS

[1] Olman, A.; Knight, M.; Garnett, E. C.; Ehrler, B.; Sinke, W. C. Photovoltaic materials – present efficiencies and future challenges. *Science* 2016, 352, aad4424.

[2] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. Solar Cell Efficiency Tables (Version 49). *Prog. Photovoltaics* 2016, 24, 3.

[3] Ramasamy, K.; Malik, M.A.; O'Brien, P.; (2012): Routes to copper zinc tin sulfide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a potential material for solar cells, *Chem. Commun.*, 48:5703-5714. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cc30792h>

[4] Mitzi, D.B.; Gunawan, O.; Todorov, T.K.; Wang, K.; Guha, S.; (2011): The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energ. Mat.*

Sol. C., 95: 1421-1436. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.028>

[5] Katagiri, H.; Sasaguchi, N.; Hando, S.; Hoshino, S.; Ohashi, J.; Yokota, T. Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 1997, 49, 407.

[6] Wang, W.; Winkler, M. T.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Todorov, T. K.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv. Energy Mater.* 2014, 4, 1301465.

[7] Reported at PVSEC-36 by a research team led at DGIST in South Korea. A 0.181 cm^2 solar cell was certified at 13.80% by KIER.

[8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light.

[9] Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells by Vapour Deposition. *Nature* 2013, 501, 395–398.

[10] http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.

[11] Shida Yang, Weifei Fu, Zhongqiang Zhang, Hongzheng Chen and Chang-Zhi Li*. Recent advances in perovskite solar cells: efficiency, stability. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 11462.



Comparación de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por RF-Sputtering

M. Loeza-Poot^{1}, J. L. Peña¹, M. H. Farías², R. Mis-Fernández¹*

*¹Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Unidad Mérida Km. 6 carretera antigua a Progreso Mérida, Yucatán, México C. P. 97310.*

*²Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM
Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, B. C., México, C. P. 22860.*

e-mail: mariely_lop@hotmail.com

Palabras Clave

CdS, CdS:O, RF-Sputtering.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del análisis de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por la técnica de RF-Sputtering en una atmósfera de Ar+O₂. Para este estudio se utilizaron porcentajes de oxígeno de 0% (CdS) y 1.1% (CdS:O). Después del depósito de las películas se realizó un tratamiento térmico (TT) en una atmósfera de Ar+O₂ a 530°C. Los resultados muestran que la introducción de oxígeno durante el depósito produce un incremento en la transmitancia y el bandgap, sin embargo el TT genera que las muestras de CdS y CdS:O permanezcan con propiedades similares.

1. Introducción

Con el desarrollo de la tecnología y las necesidades que se crean a raíz de esta, se ha tomado un gran interés en el estudio de los materiales semiconductores, debido a que son los principales componentes utilizados en la fabricación de los dispositivos electrónicos. Uno de los semiconductores que ha sido objeto de estudio en las últimas décadas es el sulfuro de cadmio (CdS). Este compuesto inorgánico de color amarillo-naranja, se encuentra en la naturaleza como un mineral presenta múltiples aplicaciones como por ejemplo: su uso para la elaboración de fotorresistencias, en transistores de película delgada, filtros ópticos, y en la conversión fotovoltaica de energía solar [1, 2], entre otros. En esta última aplicación se encuentra su aplicación en las celdas solares de película delgada, materiales cuyo espesor se encuentra en el orden de nanómetros (nm) hasta unas cuantas micras (μm). Dentro de la celda solar, el CdS se emplea como capa ventana, cuya función es dejar pasar la mayor cantidad de luz hacia la capa absorbidora, por lo que el material debe poseer una alta transmitancia óptica. Sin embargo una de sus desventajas es que posee una brecha

de energía prohibida (bandgap) de 2.42 eV lo que provoca una absorción en la región azul del espectro. Trabajos anteriores han demostrado que es posible incrementar la transmitancia óptica del CdS cuando se deposita en presencia de oxígeno [3, 4]. Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivo comparar las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por la técnica de RF-Sputtering antes y después del tratamiento térmico.

Metodología experimental

Las películas delgadas de CdS y CdS:O fueron depositadas sobre sustratos de vidrio (Corning 2947) con un área de pulgada cuadrada, usando un blanco de CdS de 3 pulgadas de diámetro y 99.99% de pureza. Para el depósito de las muestras se utilizó la técnica de RF-Sputtering reactivo, el proceso se llevó a cabo en una cámara de vacío evacuada a una presión base de 1×10^{-5} Torr. Durante el depósito se utilizó una mezcla de gases de Ar + O₂, usando un porcentaje de oxígeno de 0% para el CdS y de 1.1% para el CdS:O. La presión de trabajo fue de 25 mTorr y una potencia de 35 W, manteniendo un espesor de 80 nm. Con el fin de conocer el comportamiento de

estos dos materiales cuando son incorporados en las celdas solares de CdTe, se realizó un tratamiento térmico (TT) a ambas estructuras en una atmosfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$, donde se simularon las condiciones depósito de la película delgada de CdTe, que es la capa que le prosigue a la capa ventana. Ambas estructuras CdS/vidrio y CdS:O/vidrio fueron caracterizadas óptica y morfológicamente, antes y después del TT. La caracterización óptica se efectuó en un espectrómetro Varian Cary 50 con lámpara de Xenón, donde se determinó los espectros de transmitancia y absorbancia. Las propiedades morfológicas fueron obtenidas mediante la técnica de AFM usando el microscopio Park System modelo XE-70.

2. Análisis de resultados

Es importante destacar que las películas delgadas de CdS y CdS:O fueron depositadas en el laboratorio de Celdas Solares del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, mientras que la caracterización se realizó en el CNyN- UNAM en Ensenada, B. C. En la **Figura 1**, se presentan las imágenes de la muestras de CdS y CdS:O sin TT (**Figura 1-a y 1c**) y con TT (**Figura 1-b y 1-d**). En ellas, se puede observar que todas las muestras presentan un color amarillo, sin

embargo, para el caso del CdS:O se tiene un tono más claro. Esto es similar a lo reportado por Kaminski y colaboradores, donde se tiene que a altos contenidos de oxígeno las películas delgadas de CdS:O llegan a ser transparentes [5]. Las muestras con TT poseen la misma coloración por lo que se esperaría que sus propiedades ópticas sean muy similares.

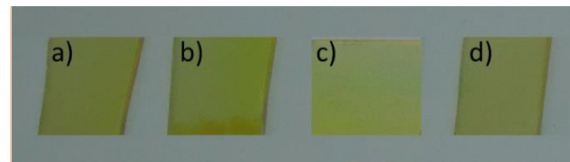


Figura 1. Muestras de a) CdS sin TT, b) CdS con TT, c) CdS:O sin TT y d) CdS:O con TT, depositadas por RF-Sputtering.

Los espectros de transmitancia óptica con un intervalo de longitud de onda (λ) de 200 a 1000 nm son presentados en la figura 2. En ellos se puede observar que el espectro de transmitancia del CdS permanece sin cambios significativo cuando se realiza el TT, manteniendo una transmitancia promedio mayor al 60% para $\lambda > 500\text{nm}$, esto concuerda con la imagen de la figura 1 al no variar la coloración. En el caso del CdS:O la muestra sin TT posee mayor transmitancia que el CdS, lo que demuestra que la incorporación de oxígeno durante el depósito permite ampliar el rango de transmisión del CdS; sin embargo después del TT la transmitancia de la muestra de CdS:O

tiende a ser la misma que para las muestras con 0% de oxígeno, esto podría deberse a una reducción de cantidad de oxígeno presente en la muestra y es uno de los motivos por el cual la imagen de la **Figura 1-d** se torna amarilla.

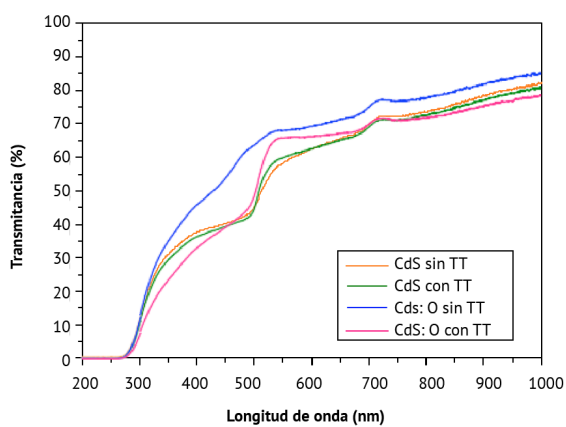


Figura 2. Espectros de transmitancia de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por Sputtering.

El incremento de la transmitancia para la película de CdS:O sin TT produce un corrimiento en el borde de absorción hacia la región azul del espectro, lo anterior se puede observar en la figura 3 donde se presentan los espectros de absorción. Después del TT la absorbancia para ambas muestras tiene la misma tendencia, sin embargo para la película de CdS:O es

ligeramente menor en comparación con la de CdS. Por lo tanto, los valores de la brecha de energía prohibida (bandgap) fueron obtenidos por extrapolación de la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ la cual se presenta en la **Figura 4**.

En las muestras sin TT se pudo observar un incremento en el valor del bandgap de 2.23 a 2.48 eV, cuando el oxígeno es introducido durante el depósito de la película. Después del TT los valores del bandgap por el TT concuerda con los resultados obtenidos por otros grupos [3-6]. Los cambios producidos por el TT nos podrían indicar cambios en las composiciones químicas de las películas analizadas.

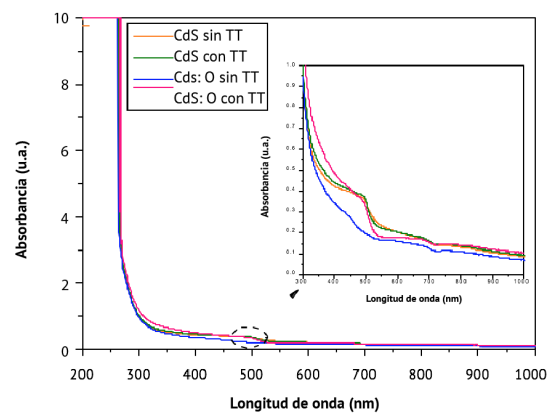


Figura 3. Espectro de absorción del CdS y CdS:O antes y después del TT. La imagen insertada muestra una ampliación del cambio de absorción en la región azul del espectro.

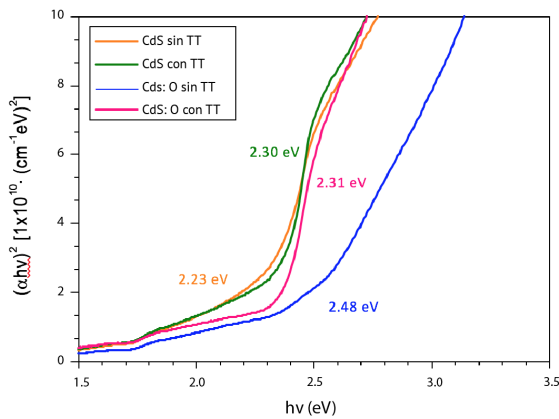


Figura 4. Bandgap de las muestras de CdS y CdS:O sin y con TT.

En la **Figura 5.** se presenta el análisis morfológico de la superficie mediante imágenes de AFM, las cuales fueron procesadas usando el programa XEImaging software, con el que se obtuvo la rugosidad promedio y el tamaño de grano. Las muestras sin TT presentan una superficie con granos de forma esférica, cuyos diámetros varían de 0.02 a 0.1 μm , siendo menores en la muestra que contiene oxígeno. La rugosidad promedio para el CdS y CdS:O es de 2.89 y 5.5 nm, respectivamente. Después del TT se puede observar un incremento en el tamaño de grano de ambas muestras, así como la presencia de unos cúmulos de entre 0.3 y 0.4 μm , dando como resultado una mayor rugosidad en las muestras las cuales son de aproximadamente 22.9 y 15.3 nm para el CdS y CdS:O con TT, respectivamente. La presencia de oxígeno en el CdS in

fluye en el tamaño de grano y la densidad de las películas, lo cual también ha sido observado por otros autores [7, 8]. En cuanto al TT, el hecho de que el tamaño de grano aumente se encuentra relacionado con el incremento de la cristalinidad de las muestras analizadas.

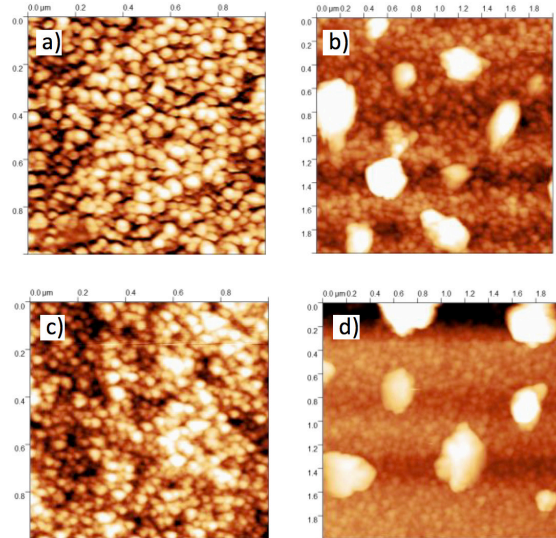


Figura 5. Imágenes de AFM para las muestras de a) CdS sin TT, b) CdS con TT, c) CdS:O sin TT y d) CdS:O con TT.

3. Conclusiones

Fue posible obtener películas delgadas de CdS y CdS:O por la técnica de RF-Sputtering. La introducción de oxígeno durante el depósito produce que un incremento en la transmitancia óptica y el valor del bandgap del CdS. El tratamiento térmico

a 530°C en atmósfera de Ar+O₂ provoca que la película delgada de CdS:O posea propiedades ópticas y morfológicas similares al CdS. Las muestras obtenidas son uniformes y no presentan huecos por lo que son candidatas a ser utilizadas en las celdas solares de película delgada.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Red de Energía Solar del CONACYT, así como por CONACYT-SENER (México) bajo el proyecto CEMIE-Sol 207450/P25. Loeza-Poot, M. agradece el financiamiento otorgado por CONACYT-México por la beca (número 556332) en el departamento de Física aplicada del CINVESTAV- Mérida. Los autores agradecen a M.C. Eduardo Murillo y Dr. Hugo Borbon por el soporte técnico, y a L. Pinelo y S. Rodríguez por el apoyo secretarial.

REFERENCIAS

- [1] Senthil, K., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa. K., Adachi, Sadao. *Materials Science and Engineering B*, 53–58, 2000.
- [2] Oumous, H., Hadiri, H. *Thin Solid Films*, 87–90, 2001.
- [3] X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins and B. To. *Physics state solid*, vol. 1, no. 4, pp. 1062-1066, 2004.
- [4] J. M. Kephart, R. M. Geisthardt and W. S. Sampath, *Progress in photovoltaics: research and applications*, 2015.
- [5] P.M. Kaminski, F. Lisco, A. Abbas, J.W. Bowers, G. Claudio, J.M. Walls. 43th IEEE, 2014, pp.1626-1631.
- [6] Hernández-Rodríguez, E., Loeza-Poot, M., Riech, I., Rejón, V., Peña, J.L. *Journal of Physics D: Applied Physics* 48, pp. 255102, 2015.
- [7] N. R. Paudel, C. R. Grice, C. Xiao and Y. Yan. *Journal of applied physics*, vol. 116, p. 044506, 2014.
- [8] Ipsita Chinmay, K. Poutray, Udai P. Singh. *Thin solid film*, Vol.527, pp. 147-150, 2013.

Activación de celda solar de películas delgadas de CdS/CdTe, con mezcla de gases que contiene cloro

A. López-Sánchez¹, J.L. Peña¹, Mario H. Farias²

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Mérida, Km. 6 Antigua carretera a Progreso, Apdo Postal 73, Cordemx, 97310, Mérida, Yuc., México.

²Universidad Nacional de México-Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, B.C. 22860, México .

e-mail: adolfo-ls@hotmail.com

Palabras Clave

Película delgada, Activación de CdS/CdTe, Límites de granos, Celda solar.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del efecto de activación en celda solar de películas delgadas CdS/CdTe. Después del proceso de activación, se produjeron cambios morfológicos sobre la superficie de CdTe debido a la presencia del cloro. Los cambios en la superficie son principalmente por erosiones en los límites de granos, esto se determinó mediante un análisis SEM. El contacto posterior es una película delgada de molibdeno con espesor de 200 nm que se obtuvo con AFM. La celda solar preparada se caracterizó mediante las curvas de densidad de corriente-voltaje (J -V) en oscuridad e iluminada a temperatura ambiente. El resultado de la medición de la curva J-V bajo iluminación muestra una eficiencia de 9.13%.

1. Introducción

El desarrollo tecnológico y bienestar social son las causas principales de mayor consumo energético, y nuestra fuente principal de energía, el petróleo, ha causado problemas ambientales. Una de las alternativas para contrarrestar la problemática, es generar energía por fuentes renovables. La energía solar es una de las alternativas para la generación de electricidad por medio de dispositivos fotovoltaicos, también llamadas celdas solares fabricadas con semiconductores que son capaces de absorber la luz solar y generar electricidad.

El telurio de cadmio (CdTe) se ha convertido en el material base para producir celdas solares de películas delgadas de alta eficiencia a bajo costo [1]. Debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y químicas ha sido objeto de estudio para su aplicación en celdas solares, sin embargo, para obtener conversión fotovoltaica altas es necesario someterlo a un proceso de activación que consiste en un tratamiento térmico a 400°C en una atmósfera que contiene cloro. Típicamente, la activación se realiza con CdCl_2 como fuente de cloro, pero debido que es altamente tóxico se ha buscado otras alternativas;

una de ellas son los clorofluorometano, CF's. Estudios realizados sobre los compuestos de Freón, indican que son de los más estables entre los compuestos orgánicos. Se ha demostrado que el gas Freón 22 (CHClF_2), se puede descomponer catalíticamente a una temperatura de 400°C en presencia de un óxido de metal, oxígeno, nitrógeno y vapor de agua [2]. El uso de una mezcla de gases que contiene CHClF_2 en la metodología de este trabajo nos permite tener un proceso de activación reproducible por el control de los gases. La celda solar sin proceso de activación produce baja eficiencia de conversión fotovoltaica debido a la alta densidad de defectos en la interfaz. La activación produce la recristalización, crecimiento de los granos de CdTe y disminuya la densidad de defectos en las fronteras de grano y genera la interdifusión del CdS y CdTe [3], es en la activación cuando se genera la unión pn, y este genera un campo eléctrico que es capaz de separar los pares electrón-hueco generados por la absorción de la luz solar. La etapa final en el proceso de fabricación de una celda solar es el contacto posterior (contacto metálico). Un contacto posterior debe tener baja resistencia laminar y ser estable. En este estudio la metalización de la celda fue hecha con Molibdeno.

2. Desarrollo experimental

La celda solar fue fabricada utilizando ZnO/CdS/CdTe depositadas sobre el contacto frontal de ITO en un sustrato de vidrio. Las películas delgadas de ZnO y CdS se depositaron por la técnica RF-Sputtering. La capa de CdTe se depositó por la técnica de CSS. La celda solar tiene como contacto posterior Cu/Mo ambos depositados por RF-sputtering.

La estructura Vidrio/ITO/ZnO/CdS/CdTe fue sometida al tratamiento de activación a una temperatura de 400°C por 15 minutos en una atmósfera de gases que contiene CHClF_2 a 150 Torr de presión total.

La caracterización morfológica de la película delgada de CdTe fue realizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) JOEL JIB 2400, el espesor de la película delgada de Mo, fue medido con AFM con el equipo XE-70 Parks System y la medición de la curva I-V en oscuras con equipo KEITHLEY, 2460 SourceMeter. Estas técnicas de caracterizaciones fueron realizadas en el Centro de Nanociencias y Nanotecnologías (CNyN) de la UNAM

campus Ensenada. El depósito de las películas delgadas y la medición de la curva J-V bajo iluminación fueron realizados en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV-IPN) unidad Mérida.

3. Análisis y discusión de resultados

3.1. Análisis morfológico del CdTe

En la **Figura 1.** se muestra la superficie del CdTe antes de la activación, se puede observar que la superficie del CdTe es homogénea, sin grietas o agujeros y los límites de granos son muy marcados. En la **Figura 2.** se observa que la superficie de la película delgada de CdTe presenta cambios morfológicos cuando es sometida a un proceso de activación a 400°C en una atmósfera que contiene CHClF_2 . Los cambios morfológicos consisten principalmente en coalescencia y erosiones en las fronteras de grano. Una superficie con coalescencia nos permite tener un mejor precontacto con el cobre (Cu) para una mejor extracción de los huecos.

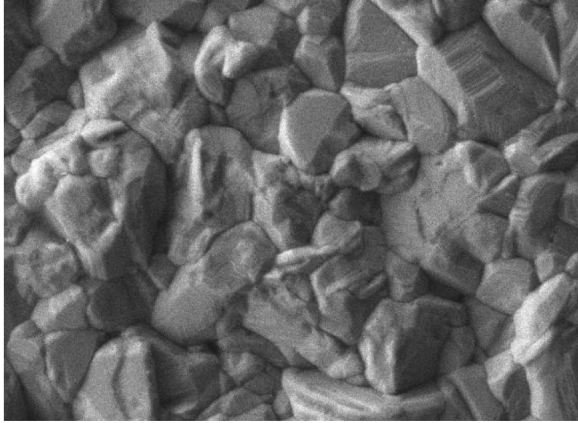


Figura 1. Micrografía SEM de CdTe antes de la activación.

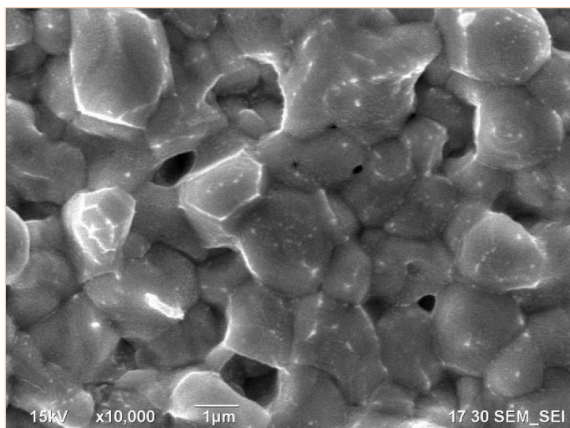


Figura 2. Micrografía SEM de CdTe después de la activación.

3.2 Medición de espesor de Molibdeno

La película de Mo fue depositada dejando un escalón para poder medir el espesor, como se muestra en la **Figura 3**. De acuerdo con la medición del escalón, el espesor de la muestra es de 200 nm. En la **Figura 4**, se muestra la imagen

en 3D y se puede observar que la superficie es uniforme y homogénea. Una superficie uniforme es apropiada para formar un buen contacto óhmico, sin embargo, el espesor obtenido es delgada lo que genera mayor resistencia serie.

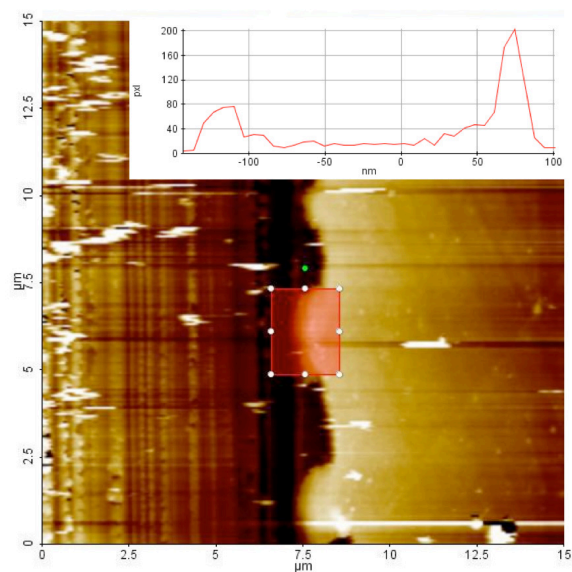


Figura 3. Imagen AFM de una película delgada de Molibdeno (Mo) sobre vidrio vista frontal.

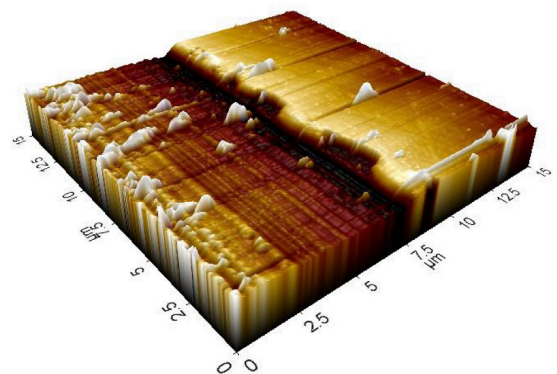


Figura 4. Imagen AFM de una película delgada de molibdeno (Mo) sobre vidrio en 3D.

3.3 Característica Corriente-Voltaje

En la **Figura 5**, se muestra la característica J-V de la celda solar de CdS/CdTe bajo oscuridad. De esta figura podemos ver en la parte superior de la curva que tiene una distorsión que influye en una resistencia serie relativamente alta y resistencia shunt alta, este último se puede observar en la pendiente de la curva de la parte inferior. La corriente de saturación I_0 es un mecanismo de conducción intrínseco de la unión pn que se puede calcular con la ecuación del diodo.

$$J = J_s \left(\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right)$$

Donde J es la corriente, J_s es la corriente de saturación, q la carga elemental, V el voltaje, n el factor de idealidad, K la constante de Boltzman y T la temperatura.

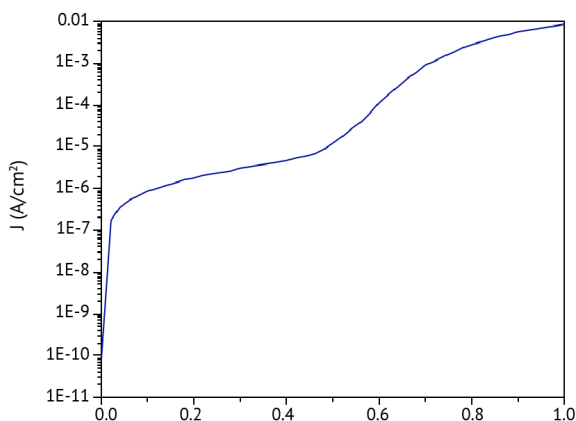


Figura 5. Caracterización eléctrica en oscuridad de la celda solar de CdS/CdTe.

Los parámetros eléctricos de una celda solar bajo iluminación, nos permiten determinar si el proceso de activación ha tenido una influencia en mejora de las propiedades eléctricas. Como se mencionó anteriormente, si no se realiza un tratamiento de activación a la celda solar, los valores de los parámetros eléctricos de la celda solar son bajos, y como consecuencia la eficiencia también lo es. De acuerdo con la medición de J-V bajo iluminación como se muestra en la **Figura 6**, se obtiene una corriente de 23.7 mA/cm² y un voltaje de 0.761 V de la celda solar con área de 1.22 cm². La corriente record alcanzado es de 30.94 mA/cm² con un voltaje de 877 mV [4]. Este record fue obtenido por la empresa *First Solar*.

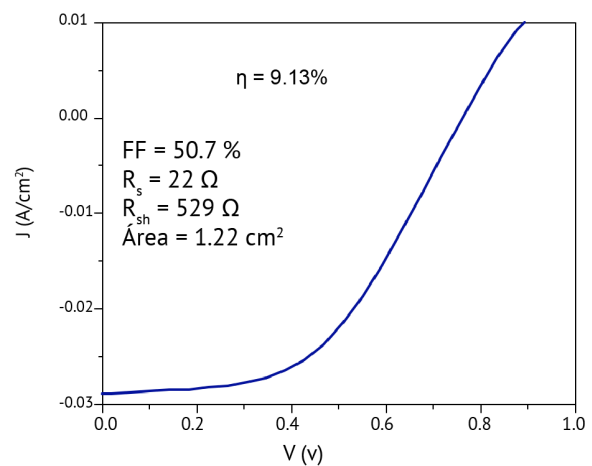


Figura 6. Caracterización eléctrica bajo iluminación de la celda solar CdS/CdTe.

Además de la mejora de los parámetros eléctricos después del proceso de acti-

vación, otro aspecto importante a considerar, es el contacto posterior. De acuerdo con la medición J-V, en la curva se puede ver que tiene roll-over, debido al contacto posterior con alta resistencia serie. La existencia del roll-over, se le atribuye a las propiedades eléctricas del CdTe, por la presencia de una barrera Schottky (CdTe/Cu/Mo), que afecta principalmente el transporte de huecos, por el aumento de la energía en la barrera potencial del contacto posterior [5, 6]. Por lo tanto, un buen contacto óhmico no debe presentar roll-over. En relación con el resultado obtenido, la película del-

gada de Mo requiere mayor espesor para disminuir la resistencia serie.

4. Conclusiones

Los cambios morfológicos en la superficie del CdTe, consisten principalmente en erosiones en las fronteras de los granos de CdTe por la presencia del cloro. La película del molibdeno, requiere de mayor espesor para no tener una resistencia serie alta. La activación de las celdas requiere de mayor estudio para tener una mezcla óptima, así generar una mejor pasivación en la interface CdS/CdTe.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por la Red de Energía Solar, al CONACYT, al proyecto CONACYT-SENER CeMIE-Sol 207450/25, al CNyN y a la UNAM. Los autores agradecen a Ricardo Mis, Hugo Borbón, Eduardo A. Murillo, David A. Domínguez y Eduardo Gradilla por su apoyo técnico.

REFERENCIAS

- [1] D. Bonnet y P. Meyers, «Cadmium-telluride, Material for thin film solar cells,» *Journal of Material Research*, vol. 13, nº 10, pp. 2740-2753, 1998.
- [2] L. Gong-Liang, T. Ishihara, Y. Moro-oka y Y. Takita, «Catalytic decomposition of HCFC22 (CHClF₂),» *Applied Catalysis*, vol. 9, pp. 239-249, 1996.
- [3] R. W. Miles, G. Zoppi, K. T. Ramakrishna Reddy y I. Forbes, «Thin Film solar cells based on the use of polycrystalline thin film materials,» de *Organic Nanostructured Thin Film Devices and Coatings for Clean Energy*, New York, CRC Press, 2010, pp. 1-56.
- [4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi y A. W. Y. Ho-Baillie, «Solar cell efficiency tables (version 49),» *Progress in photovoltaics*, pp. 3-13, 2016.
- [5] A. Salavei, I. Rimmaudo, F. Piccinelli, P. Zabierowski y A. Romeo, «Study of difluorochloromethane activation treatment on low substrate temperature deposited CdTe solar cells,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 190-195, 2013.
- [6] S. H. Demtsu y J. R. Sites, «Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells,» *Thin Solid Films*, nº 510, pp. 320-324, 2006.

Fabricación de escalón para películas delgadas de Al_2O_3 y curva calibración para Trimetilaluminio (TMA) en sistema ALD térmico

Jorge Adolfo Jurado González^{1,2}, Nicola Radnev Nedev³, Eduardo Murillo Bracamontes², Hugo Borbón Nuñez², Hugo Tizado²

¹Posgrado en Nanociencias, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Carretera Tijuana-Ensenada 3918, Fraccionamiento Zona Playitas, 22860 Ensenada, Baja California, México. Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada, B. C., México, C. P. 22860.

²Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Carretera Tijuana-Ensenada km107, Playitas, 22860 Ensenada, Baja California, México.

³Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n Col. Insurgentes Este, C. P. 21280 Mexicali, Baja California, México.

Correo electrónico: jjurado@uabc.edu.mx

Palabras Clave

Depósito por capa atómica, ALD, TMA, escalón AFM, elipsometría.

Resumen

En este proyecto se fabricaron diferentes escalones en películas delgadas de Al_2O_3 depositadas por la técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés), utilizando como mascarilla diferentes diluciones de pintura cerámica resistente a altas temperaturas, se midió la altura del escalón por elipsometría y AFM. También se realizaron curvas de saturación para conocer los tiempos ideales de dosis y purga para Trimetilaluminio (TMA), obteniendo una tasa de crecimiento de 1.08 Å/ciclo.

1. Introducción

La técnica de depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) permite crecer películas delgadas manteniendo un control preciso del espesor, manteniendo la geometría nanométrica del sustrato ya sea en forma lisa, rugosa, porosa o en forma de polvo [1].

Actualmente existen más de 300 precursores metálicos estudiados para depositar por medio de ALD [2]. Un problema que se enfrenta al trabajar con un nuevo precursor es que no se conocen sus parámetros de depósito (tiempo de dosificación del precursor, purga, presión y temperatura).

La denominada “ventana ALD” es un conjunto de condiciones que, una vez conocidas, permiten controlar la tasa de crecimiento del material de elección. Para crear una ventana ALD, el parámetro clave es el espesor de la película de prueba [3].

Una manera que permite determinar el espesor de una película es mediante la fabricación de un escalón, es decir, una diferencia de altura. Para esto, se protege el sustrato con una máscara removible

que evite que el material se deposite en una sección del sustrato durante el proceso ALD. Una buena máscara es aquella donde el cambio de altura sea abrupto, lo cual permite una lectura de un perfilómetro o un microscopio de fuerza atómica (AFM). Es importante tomar en cuenta que en ALD, los recubrimientos son en tres dimensiones, esto quiere decir, que no dependen de la línea de vista. Lo anterior implica que la máscara debe sellar la entrada de los gases de reacción por debajo de ella, y así evitar depósitos. Además, la máscara deberá soportar temperaturas entre 100-400 C, y poder ser removida completamente con procesos químicos y mecánicos suaves, de manera que no se dañe el material depositado.

2. Metodología

Fabricación de escalón de Al_2O_3 para AFM

Se realizaron 3 diluciones con agua de pintura cerámica resistente a altas temperaturas (máscara), cada dilución se aplicó con un pincel de punta hebra fina sobre la superficie de un sustrato de silicio tipo-p (100) (**Figura 1.**)



Figura 1. Sustrato de silicio con máscara removible de pintura cerámica resistente a altas temperaturas.

Cada muestra fue sometida a 100 ciclos ALD de Al_2O_3 en un reactor Beneq TFS-200 (equipo localizado en CNYN-UNAM, Ensenada), todo a 100 C, utilizando nitrógeno (N_2) como gas de arrastre. Una vez depositadas las películas se procedió a remover la máscara con acetona en un hisopo de algodón (Q-tips). La medición del espesor se realizó mediante elipsometría espectroscópica utilizando un sistema M-2000 J.A. Woollam Co. (equipo localizado en el Instituto de Ingeniería de la UABC, campus Mexicali) utilizando un modelo Si-SiO₂-Al₂O₃ (Cody-Lorentz) (**Figura 2.**) Se compararon los resultados con los espesores obtenidos en el microscopio de

fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) Park System modelo XE-70 (equipo localizado en CNYN-UNAM, Ensenada).

Curva de saturación-dosis para TMA

Para determinar el tiempo adecuado de dosis para Trimetilaluminio (TMA) en cada depósito el tiempo de dosis del precursor fue incrementando desde 20 hasta 100 milisegundos (Tabla 1). El espesor de la película resultante determinó mediante la técnica de elipsometría.

Muestra	Ciclos	Dosis TMA (ms)	Purga TMA (ms)	Dosis H ₂ O (ms)	Purga H ₂ O (ms)
D1 TMA	100	20	750	150	750
D2 TMA	100	30	750	150	750
D3 TMA	100	50	750	150	750
D4 TMA	100	75	750	150	750
D5 TMA	100	100	750	150	750

Tabla 1. Parámetros de depósito para curva de saturación-dosis.

Curva de saturación-purga para TMA

Similar a la curva de saturación-dosis se determinó el tiempo adecuado de purga para TMA. En cada depósito el tiempo de purga TMA fue incrementando desde 250 hasta 1500 milisegundos (**Tabla 2.**) El espesor de la película resultante se determinó mediante la técnica de elipsometría.

Muestra	Ciclos	Dosis TMA (ms)	Purga TMA (ms)	Dosis H ₂ O (ms)	Purga H ₂ O (ms)
P1 TMA	100	30	250	150	750
P2 TMA	100	30	500	150	750
P3 TMA	100	30	750	150	750
P4 TMA	100	30	1000	150	750
P5 TMA	100	30	1500	150	750

Tabla 2. Parámetros de depósito para curva de saturación-purga.

3. Resultados y Discusiones

Escalón AFM

Dilución 1:1

Para la disolución 1:1 (Fig. 3) se obtuvo un escalón con un espesor de ~45 nm por AFM, este resultado se comparó con elipsometría en donde se obtuvo un espesor de 42.6 nm. Esta disolución fue la más difícil de remover de manera mecánica debido a que la pintura tiene una consistencia espesa.

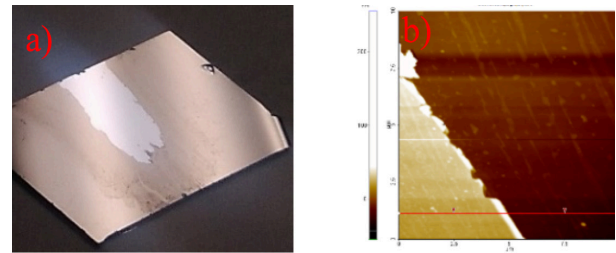


Figura 3. Escalón para la disolución 1:1. a) Fotografía de la película y escalón, b) imagen 2D AFM, c) gráfica de diferencia de alturas y d) imagen 3d AFM.

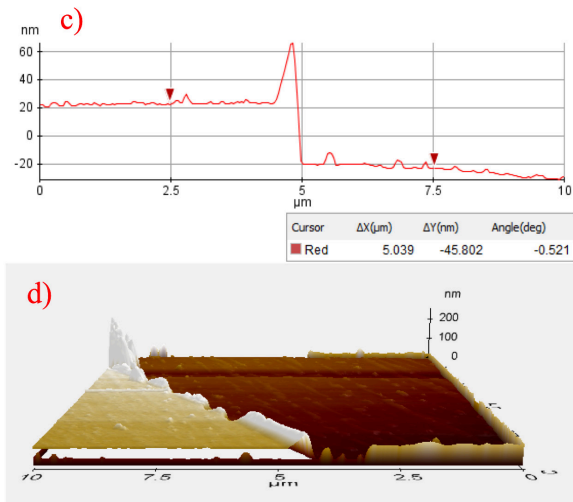


Figura 3. Escalón para la disolución 1:1. a) Fotografía de la película y escalón, b) imagen 2D AFM, c) gráfica de diferencia de alturas y d) imagen 3d AFM.

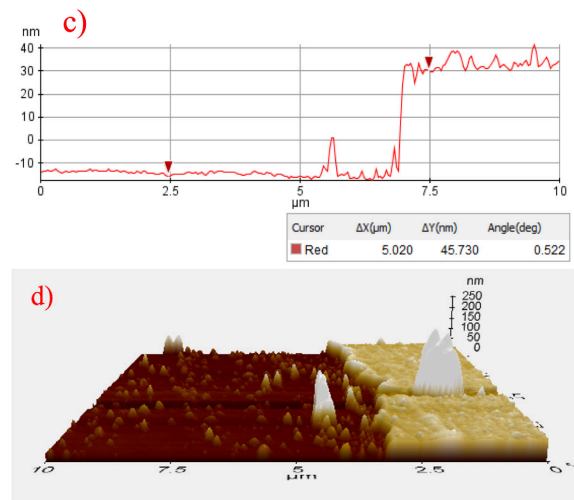


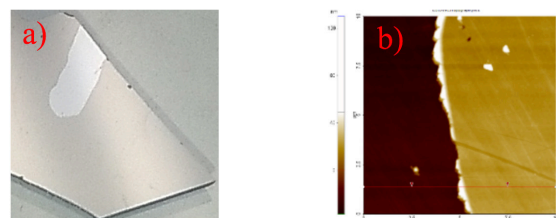
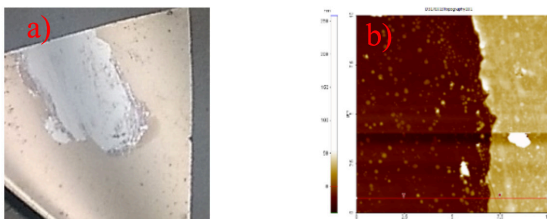
Figura 4. Escalón para la disolución 1:3. a) Fotografía de la película y escalón, b) imagen 2D AFM, c) gráfica de diferencia de alturas y d) imagen 3d AFM.

Dilución 1:3

Para la disolución 1:3 (**Figura 4.**) se obtuvo un escalón similar a la muestra anterior con un espesor de ~45 nm por AFM, este resultado se comparó con elipsometría en donde se obtuvo un espesor de 42.34 nm. Se observa que en la parte del sustrato quedaron residuos de pintura, por ello, la rugosidad de la muestra aumento.

Dilución 1:5

Para la disolución 1:5 (**Figura 5.**) se obtuvo un escalón con un espesor de ~47 nm por AFM, este resultado se comparó con elipsometría en donde se obtuvo un espesor de 41.3 nm. Esta dilución fue la más fácil de remover debido a la menor concentración de pintura, además la rugosidad tanto en el sustrato como en el depósito no se vieron afectadas.



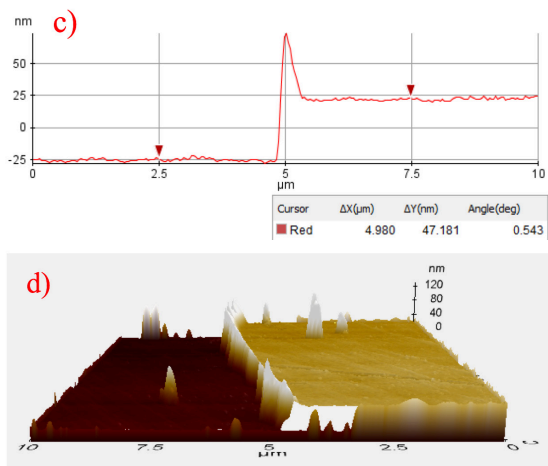


Figura 5. Escalón para la dilución 1:5. a) Fotografía de la película y escalón, b) imagen 2D AFM, c) gráfica de diferencia de alturas y d) imagen 3d AFM

Muestra	Dilución	Espesor escalón Elipsómetro (nm)	Espesor escalón AFM (nm)
Dilución 1	1:1	42.6	~45
Dilución 3	1:3	42.3	~45
Dilución 5	1:5	41.3	~47

Tabla 3. Resultados de espesor para las diferentes diluciones.

Curva de saturación-dosis

Se obtuvo una tasa de crecimiento para cada muestra dividiendo el espesor entre el número de ciclos, en la Tabla 4 se observan las tasas de crecimiento para las diferentes muestras. Se observa un con-

trol del espesor a 50 ms de dosis de TMA (Fig. 6) con una tasa de crecimiento de 1.08 (Å/c) (Tabla 4.)

Muestra	Tasa de crecimiento (Å/c)
D1 TMA	1.03
D2 TMA	1.05
D3 TMA	1.08
D4 TMA	1.08
D5 TMA	1.09

Tabla 4. Tasa de crecimiento obtenidas en las diferentes muestras.

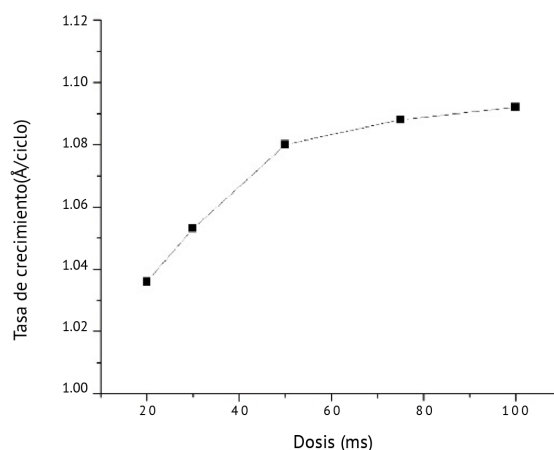


Figura 6. Curva de dosis para TMA a 100 °C.

Curva de saturación-purga

Se observa un control del espesor con 500 ms de purga para TMA (Fig.7) con una tasa de crecimiento de 1.08 (Å/c) (Tabla 5.)

Muestra	Tasa de crecimiento (Å/c)
P1 TMA	1.13
P2 TMA	1.08
P3 TMA	1.08
P4 TMA	1.07
P5 TMA	1.07

Tabla 5. Tasa de crecimiento obtenidas en las diferentes muestras.

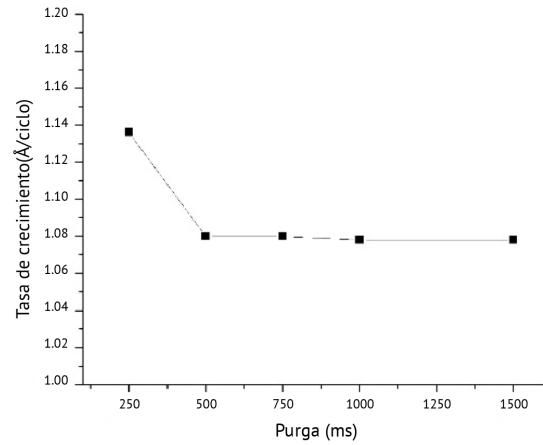


Figura 7. Curva de saturación-purga para TMA a 100 °C.

4. Conclusiones

Todas las diluciones de la pintura cerámica resistente a alta temperatura, son buenos candidatos para fabricar escalones. Cabe destacar que la dilución 1:5 resulta más fácil de remover en comparación

con las demás disoluciones. En la “Curva de saturación” se obtuvo un control del espesor con 50 ms dosis de precursor y una tasa de crecimiento de 1.08 Å/ciclo. En la “Curva de purga” se obtuvo un control del espesor con una purga de 500 ms y una tasa de crecimiento de 1.08 Å/ciclo.

Agradecimientos

A la Red Temática de Energía Solar del CONACyT, por su financiamiento para la realización de la estancia de investigación en el Instituto de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California. A DGAPA-UNAM por el apoyo brindado en los proyectos IT100314, IN107715, IN112117, PE101517 y PE101317. Al Dr. Javier López Medina por su apoyo en la síntesis y caracterización de películas delgadas por ALD. Al Dr. Roberto Machorro por su apoyo en la caracterización elipsométrica de las películas delgadas. Al M.C. David Domínguez por su apoyo para el desarrollo de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] M. Ritala, “Atomic layer deposition (ALD) : from precursors to thin film structures,” vol. 409, pp. 138–146, 2002.
- [2] L. M, N. J, and R. M, “Atomic Layer Deposition,” in *Comprehensive Materials Processing*, vol. 4, Finland: Elsevier, 2014, pp. 101–123.
- [3] M. R. Saleem, R. Ali, M. B. Khan, S. Honkanen, and J. Turunen, “Impact of Atomic Layer Deposition to Nanophotonic Structures and Devices,” *Front. Mater.*, vol. 1, p. 18, Oct. 2014.

Crecimiento de películas delgadas de ZnO mediante la técnica de depósito atómico en capas

Ricardo Rangel¹, José Luis Cervantes², Juan José Alvarado³

¹División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

²Estudiante del programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, División de estudios de posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de S.N.H., Morelia, Michoacán, México.

³Departamento de Física Aplicada, CINVESTAV-Unidad Mérida, Mérida Yucatán, México.

Las propiedades que presenta el óxido de zinc ZnO, se deben a la peculiaridad que posee su estructura cristalina, en la cual la diferencia de electronegatividad entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace; esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que sus átomos se encuentren suficientemente alejados [1]. Estas vacancias permiten transiciones electrónicas y recombinaciones que generan emisiones en el material, otorgándole excelentes propiedades electrónicas.

En la actualidad existen varias técnicas (métodos físicos y químicos) para preparar nanoestructuras, por ejemplo: el método de alta temperatura vapor-líquido-sólido, depósito por láser pulsado (PLD), depósito electroquímico en membranas porosas, crecimiento químico acuoso, depósito atómico en capas (ALD). Estos procedimientos son empleadas en la fabricación de películas, nanotubos, nanoprismas y demás configuraciones a nivel nanométrico, con el propósito de modular el crecimiento y las propiedades

del material. Las síntesis que han destacado sobre las demás, son aquellas que permitan la construcción de un material muy preciso y reproducible. Los métodos mixtos permiten tener esta versatilidad, dentro de

los cuales podemos mencionar al depósito atómico en capas, combinado posteriormente con la síntesis solvotérmica; técnica que posibilita obtener películas homogéneas, de dimensiones precisas y altamente reproducibles [2-4].

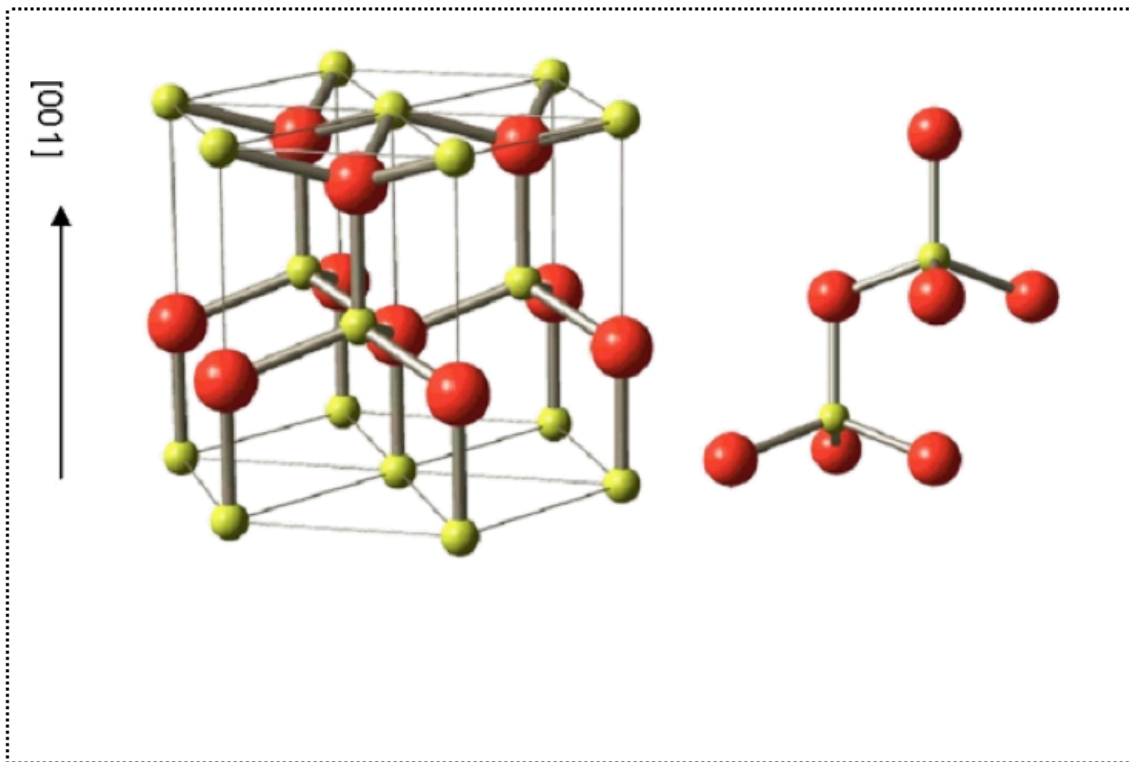


Figura 1. Estructura cristalina ZnO.

Depósito por Capas Atómicas (ALD)

El depósito por capas atómicas o ALD (Atomic Layer Deposition), por sus siglas en inglés, es un método alternativo del depósito de películas en fase gaseosa, basado en la reacción de la superficie hasta saturarla. A diferencia de las técnicas de depósito de vapor químico, en ALD los vapores de origen son pulsados en el reactor alternadamente, de uno en uno, separados por periodos de purga y evacuación. En cada paso se expone el precursor hasta saturar la superficie con una capa mono-molecular del mismo. Esto da como resultado un sistema de auto-limitación para el crecimiento de la película. Obteniendo características ventajosas como uniformidad, crecimiento a bajas temperaturas, con un espesor pequeño y preciso [5-7].

En el método de ALD, el crecimiento de la película se lleva a cabo de una manera cíclica dentro del reactor; donde tienen lugar miles de ciclos, lo cual es programando mediante un sistema de cómputo, automatizando esta metodología. En el caso más simple, un ciclo consta de las etapas siguientes y que se esquematiza en la **Figura 2**.

1. Exposición del primer precursor
2. Purga de la cámara de reacción
3. Exposición del segundo precursor
4. Purga o evacuación.

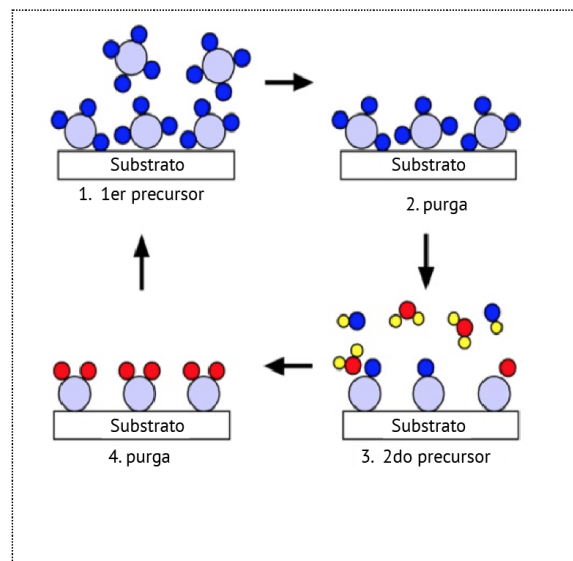


Figura 2. Etapas del ciclo del depósito atómico en capas.

Este ciclo se repite tantas veces, como sea necesario hasta obtener el espesor deseado de la película. El equipo empleado para el crecimiento de la semilla de ZnO fue un reactor de ALD “BENEQ-TFS200” (*Atomic Layer Deposition System*), con un flujo de 250 sccm (centímetro cúbico por minuto estándar) como gas inerte de acarreo de precursores, para el flujo de la purga de los materiales que no reaccionaron fue de 300 sccm. El vacío alcanzado dentro de la cámara del reactor fue de 10

mbar (.0098 atm). La temperatura dentro de la cámara del reactor fue de 190°C. El tiempo de exposición de los precursores fue de 30 ms para el dietilzinc y de 30 ms para el agua, seguidos de 500 ms de tiempo

de purga. Como resultado obtendremos estructuras como las mostradas en las **Figuras 4 a) y 4 b)**. En estas imágenes se muestra un patrón de crecimiento en forma de semillas con orientación diversa.



Figura 3. Esquema del reactor de ALD BENEQ.

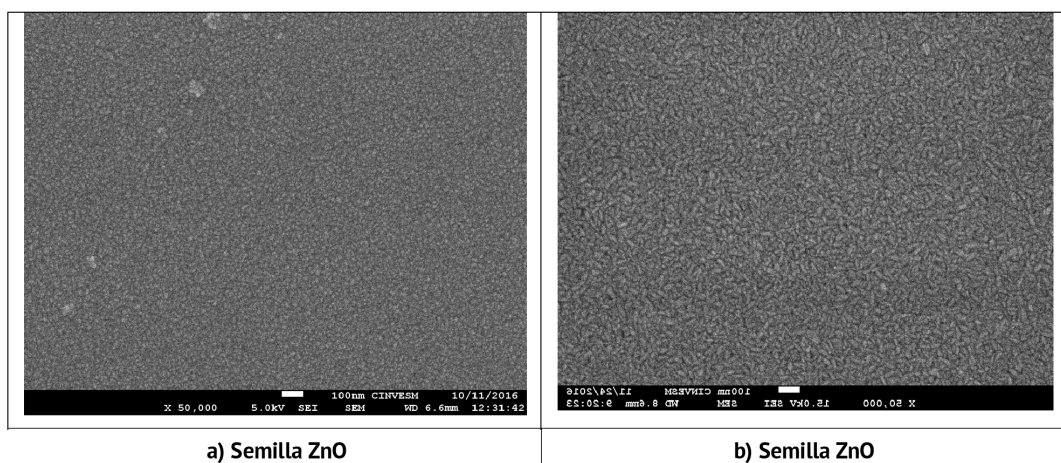


Figura 4. Imágenes de microscopía de barrido de la semilla inicial de ZnO.

Para promover el crecimiento de las estructuras en forma de barras, se empleó horno de micro ondas. Esta síntesis de las nanoestructuras de ZnO se realizó en un horno de microondas Shytos 3000 de la marca Anton Para, empleando una potencia de trabajo de 600W. La rampa de calentamiento en cada uno de los experimentos fue de 5°C/min.

Mientras que en las **Figuras 6 a) y 6 b)** se presentan detalles del crecimiento de estas estructuras una vez que se someten a un crecimiento en un horno de microondas especial, el cual es consta de un recipiente cerrado y bajo condiciones de temperatura y de presión controladas en contacto con una solución de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$.

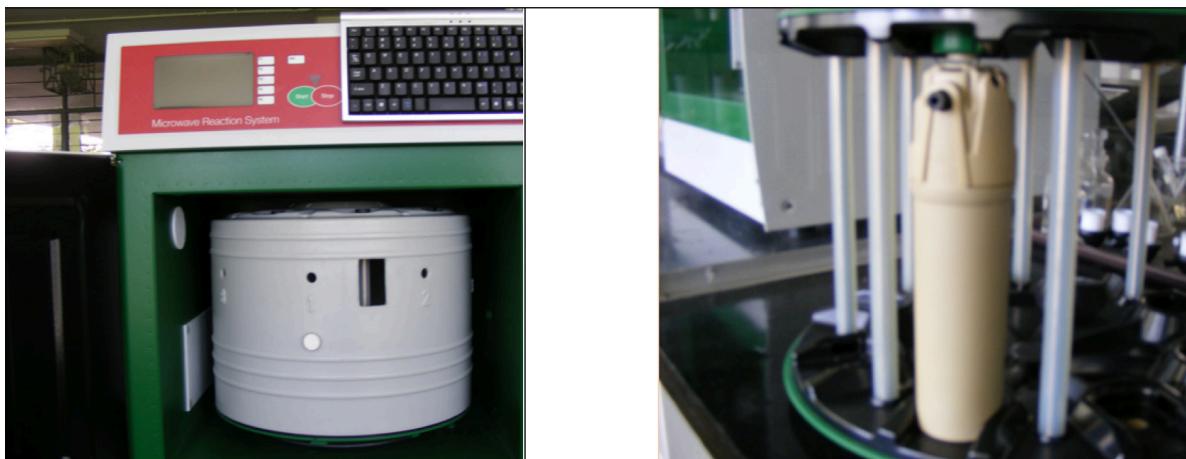


Figura 5. Equipo de microondas utilizado en la síntesis solvotérmica.

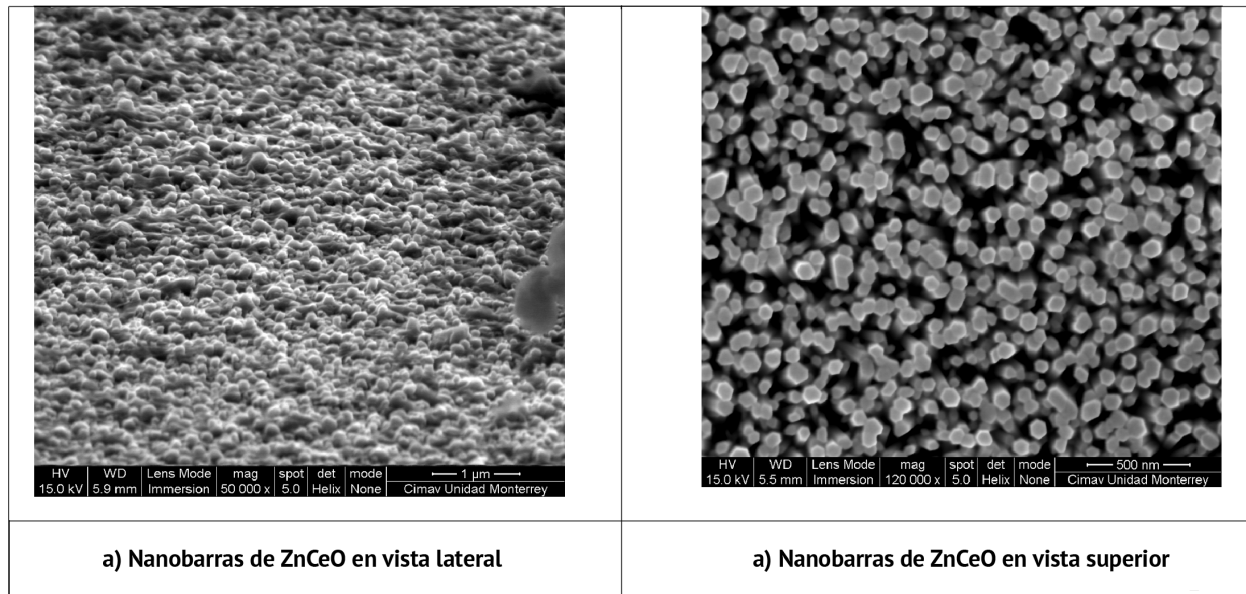


Figura 6. Imágenes de microscopía de barrido de estructuras hexagonales de ZnO y de ZnCeO.

Como resultado de este procedimiento mixto es posible obtener películas delgadas de unos nanómetros de espesor. Ya sea como compuestos puros de ZnO; o bien, en una etapa posterior impurificarlos para producir com-

puestos con una composición tan precisa como $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$. Estas estructuras están siendo investigadas en nuestro grupo de trabajo como películas fotoluminiscentes y como películas sensoras de gases.

Conclusiones

Es posible fabricar estructuras nanométricas crecidas epitaxialmente a través del método mixto ALD– Solvotérmico; con el que es posible obtener estructuras hexagonales tipo wurtzita con buena calidad cristalina, y si es requerido, pueden impurificarse con algunos elementos. También es posible lograr la síntesis de películas delgadas de gran calidad y con características adecuadas para aplicación en el campo de las celdas solares, sensores de gases. Así mismo, películas con propiedades ópticas específicas, buscando reducir los costos, fácilmente reproducibles; así como mejorar el rendimiento de las mismas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Energía Solar. Por su apoyo y colaboración a los técnicos académicos Wilian Cahuich, Dora Huerta, José Bante, Daniel Macías y Beatriz Heredia, adscritos al CINVESTAV-Unidad Mérida.

REFERENCIAS

[1] Guozhong Cao, Ying Wang. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World Scientific Publishing Co Pte Ltd. 04 Jun 2011. Singapore, Singapore. 2nd Revised Edition.

[2] Paul T. Craddock. Zinc in classical antiquity, 2000 years of zinc and brass. London British Museum. 1990. ISBN 0861591240.

[3] J. S. Kharakwal and L. K. Gurjar. Zinc and Brass in Archeological Perspective. *Ancient Asia*. Vol 1, 2006. 139-159.

[4] S. K. Patra and P. Roy Chaudhuri. Pijus Kanti Samanta, "Green Photoluminescence from Chemically Synthesized Zinc Oxide Nanostructures.," *International Journal Of Materials Sciences.*, pp. 239-242, noviembre 2009.

[5] Rodolfo Zanela, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*", vol. 5 no.1, Ene-Jun 2012.

[6] Sang Eun Park, Jung Chul Lee and Pung Keun Song. Se Hun Park, "Photoluminescence Characterization of Al-doped ZnO films Deposited by Using DC Sputtering.," *Journal Of The Korean Physical Society*, pp. 1344-1347, marzo 2009.

[7] R.Rangel, L.Chávez Chávez, E.Martinez, P. Bartolo-Pérez, Structural and transport properties study of nanostructured CeO_2 , $Ce_{1-x}Ru_xO_2$ and $Ce_{1-x}In_xO_2$ thin films, *Phys. Status Solidi B*, Vol. 249, No. 6, 1199–1205, 2012.



Diseño de un sistema electrónico para amplificación y enfriamiento del detector de un radiómetro óptico

J. O. Aguilar¹, R. Castrejón-García² y O. A. Jaramillo³

¹Universidad de Quintana Roo, Boulevard Bahía s/n esq. Ignacio Comonfort Col. Del Bosque. C.P. 77019 Chetumal, Quintana Roo, México Tel:(983) 8350300 ext. 224.

²Dirección de Desarrollo Tecnológico, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, Luis Enrique Erro # 1, Tonantzintla, Puebla, 72840, México.

³Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Privada Xochicalco s/n, Temixco, Morelos 62580, Mexico.

1. Introducción

En el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México, se ha estado utilizando un radiómetro unidireccional de amplio espectro de radiación y de lectura directa [1] para determinar el flujo radiativo de diferentes cuerpos y superficies a alta temperatura, así como el valor de variables radiativas como la emisividad y la transmitividad. El instrumento ha funcionado razonablemente bien, sin embargo, se ha encontrado que la temperatura a la que se encuentra el detector influye en la ex-

actitud de las mediciones que se realizan con el radiómetro. Por otra parte, se van a incorporar nuevos circuitos para amplificar con una mejor resolución y fidelidad la señal proporcionada por el detector.

Por las razones expuestas anteriormente, en el marco de un proyecto [2] se ha planteado como objetivo el desarrollo de un nuevo radiómetro óptico con mejores prestaciones, con el fin de apoyar las investigaciones relacionadas con la colección, uso y aprovechamiento de la energía solar. El radiómetro de nueva generación, tendrá entre sus innovaciones un sistema de enfriamiento para mantener el

detector termopila a una temperatura constante ligeramente inferior a la temperatura ambiente. De esta forma, el error en las lecturas de flujo radiativo del nuevo radiómetro, causadas por variaciones en la temperatura del detector podrá ser eliminado; como consecuencia de ello, el nuevo radiómetro tendrá una mejor estabilidad y una mayor precisión.

El enfriamiento del detector, se llevará a cabo con un dispositivo termoeléctrico conocido como celda Peltier, la cual consiste en la unión de dos metales distintos, de tal forma que si se hace pasar una corriente eléctrica a través de dicha unión, se establece una diferencia de temperatura ΔT entre los dos metales. Si uno de los metales, por mencionar, el que esté más caliente, se serena artificialmente, entonces el metal que está frío se temple aún más para seguir manteniendo esa ΔT . Para lograr el enfriamiento del detector del radiómetro, el lado frío de la celda Peltier estará en contacto con el detector, mientras que el lado caliente estará en contacto con un disipador, que disipará el calor al aire ambiente.

El control de la temperatura del detector lo realizará un sistema electrónico que suministrará la corriente necesaria a la celda Peltier para mantener al detector a una temperatura constante.

2. Desarrollo

En la **Figura 1.** se muestra el circuito electrónico del radiómetro antiguo. El circuito se puede dividir en dos partes principales. Estas son: la de la rectificación de señal de 120 VCA y la de amplificación de la señal. La parte de rectificación de señal tiene dos salidas de ± 4.5 Vdc para alimentar el convertidor analógico digital (CAD) y la pantalla; y otra para alimentar los amplificadores operacionales (OpAmps), que se utilizan en el acondicionamiento de la señal del detector, que es el componente encargado de sensar la energía radiada por el objeto a medir. El acondicionamiento de señal se realiza

a través de un arreglo de amplificadores operacionales colocados en cascada, empezando por un amplificador diferencial. El offset debe ser capaz de producir una f.e.m artificial equivalente a la radiación

ambiental producida por los cuerpos a temperatura ambiente (incluyendo el cuerpo del radiómetro y termopila misma). Puede ser offset interno, o externo mediante una derivación de las fuentes de 4.5 V.

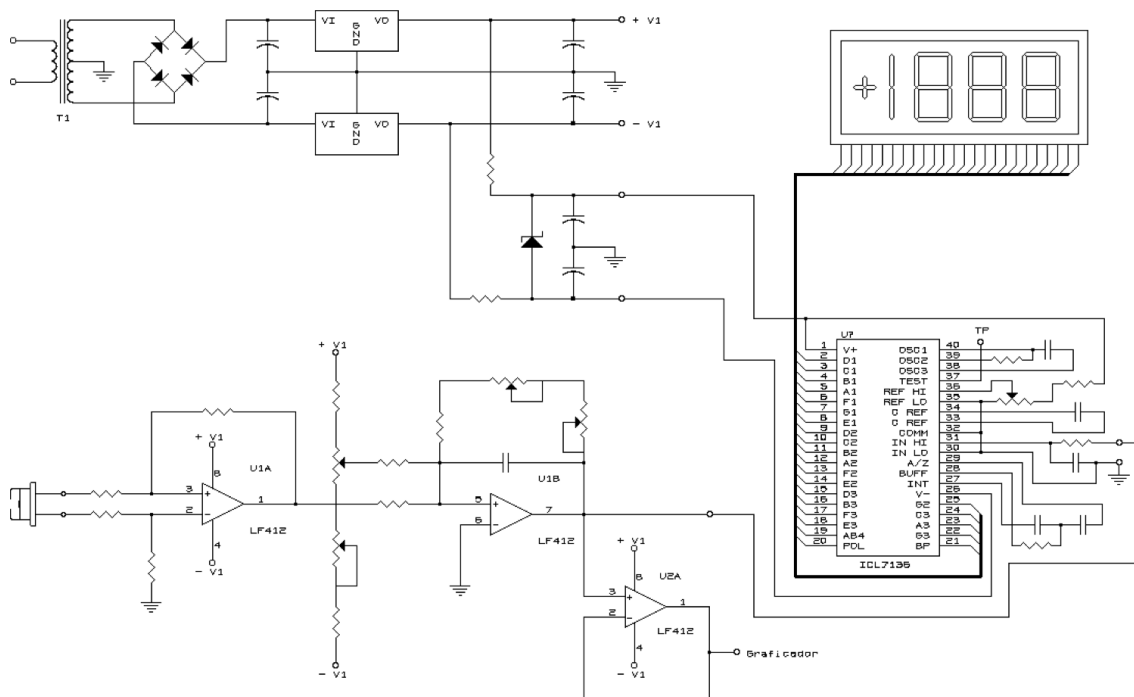


Figura 1. Sistema electrónico del radiómetro antiguo.

3. Circuito de rectificación

El circuito de rectificación de señal fue reproducido en Multisim-13, pero se encontraron dificultades al simular la

regulación utilizando los diodos Zener. Al simular el circuito propuesto, no había regulación por parte de los diodos, por lo que fue corregido utilizando reguladores variables de voltaje (LM317 para +V y LM337 para -V). Para

obtener una salida de ± 15 Vdc y mantener los 4.5 VCD habrá que cambiar los reguladores LM7812 y LM7912 por LM7815 y LM7915 respectivamente, modificando también las resistencias de salida de los reguladores variables por 290 Ω en positivo y 210 Ω en negativo (se mantienen las de 750 Ω y 550 Ω).

Se propone no utilizar la salida de 12 VCD, pues al utilizar los amplificadores LM324, éstos pueden ser alimentados por los mismos 4.5 VCD que utiliza el CAD. Al hacer esto se podría reducir costos de diseño, pues se reduce

la cantidad de componentes a utilizar. Estos amplificadores tienen un rango variable de alimentación proporcionando estabilidad en sus características de amplificación a pesar de los cambios. Los valores de los capacitores fueron elegidos a través de las hojas de datos de los reguladores de voltaje. Se añadieron dos capacitores para reducir el voltaje de rizo a la salida del puente de diodos que funciona como rectificador. Las resistencias en los reguladores variables son las encargadas de definir el voltaje regulado de salida. El cual está dado por la siguiente fórmula:

$$V_{out} = 1.25 V_{ref} \left(1 + \frac{R_3}{R_4} \right) + i_{load} R_3$$

A continuación, se muestra en la **Figura 2** el nuevo circuito de rectificación que incluye únicamente las salidas de 4.5 VCD, tanto la positiva como la negativa.

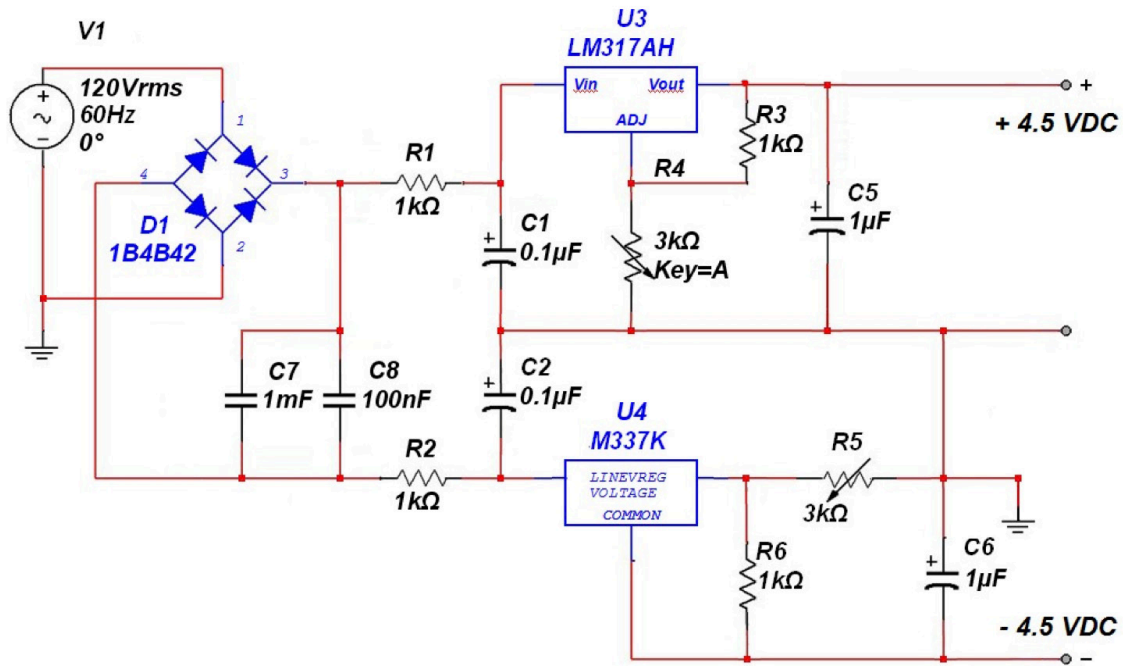


Figura 2. Circuito de rectificación y regulación propuesto, incluyendo únicamente las salidas de ± 4.5 Vdc.

4. Circuito de Acondicionamiento de la señal del detector

Al realizar la simulación del circuito de acondicionamiento de señal, se encontró que funciona mejor para señales en el rango de los mili-volts. Al utilizar micro-volts como señal de entrada, el cir-

cuito presentaba un comportamiento inadecuado, entregando voltajes negativos a la salida del circuito y mostrando un mayor error en la medición. Los mejores resultados fueron obtenidos utilizando resistencias de 20k en la entrada del amplificador diferencial. Uno de los cambios propuestos en este diseño es la utilización de amplificadores

En la **Figura 3**, se demuestra cómo puede tener un funcionamiento apropiado este circuito de acondicionamiento de señal. A través de pruebas se observó cómo, mientras más baja la señal de entrada, mayor es el error que presenta el circuito. Por esta razón, se propone utilizar un amplificador de instrumentación en lugar del amplificador diferencial. Con ello, se le da mayor sensibilidad al am-

plificador diferencial, un generador de instrumentación compuesto por dos amplificadores y un arreglo de resistencias a la entrada de un amplificador diferencial, como el que se muestra a continuación. En la **Figura 4**, se presenta la adición del amplificador de instrumentación al circuito de acondicionamiento de señal, alimentado por las salidas de ± 4.5 VCD del circuito de rectificación.

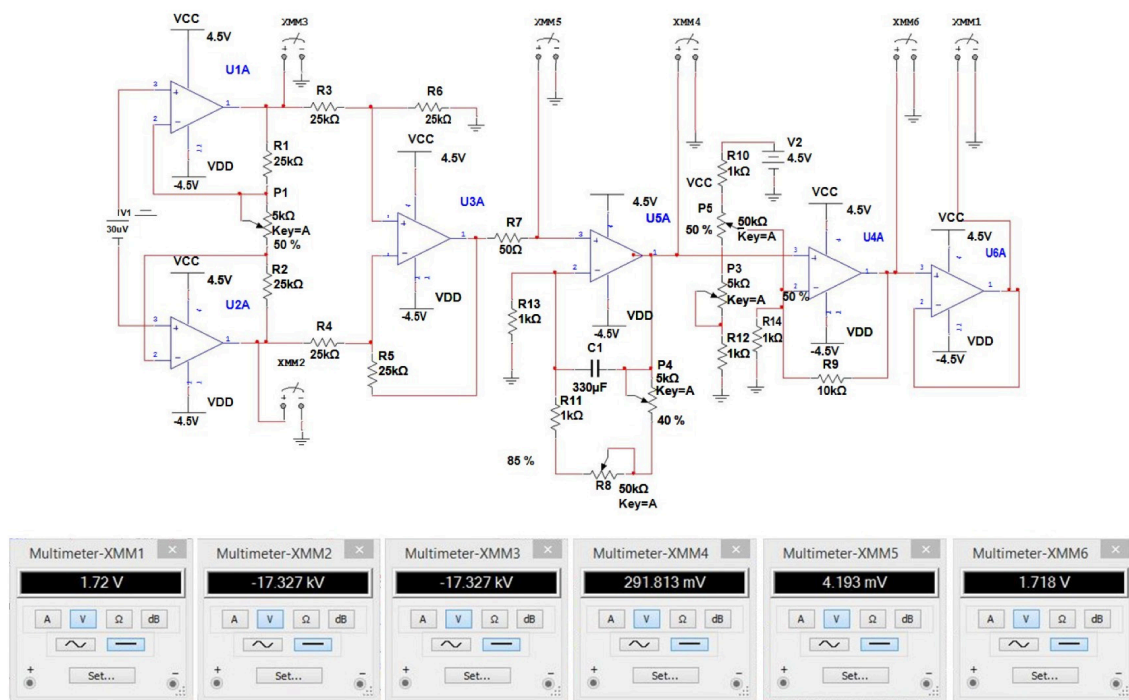


Figura 4. Amplificador de instrumentación a la entrada del circuito de acondicionamiento de señal.

Este amplificador de instrumentación puede encontrarse como circuito integrado en las pastillas AD8426 e INA114, así como en muchas otras. Estas presentan diferentes voltajes de offset, así como diferentes características de amplificación. Generalmente, como único componente externo a la pastilla, uno puede controlar la ganancia agregando el potenciómetro que se encuentra entre R1 y R2 en la **Figura 5**. Las resistencias de 25 k Ω fueron seleccionadas con base en los circuitos internos de los amplificadores antes mencionados.

5. Circuito de Enfriamiento del detector

Para el circuito de enfriamiento se requiere la utilización de una celda Peltier, la cual estará en contacto con la termopila para poder mantenerla a una temperatura estable y asegurar su funcionamiento adecuado. La utilización de un micro-controlador no es deseable debido a la gran cantidad de componentes que utiliza (memoria, reloj, etc.).

La alternativa es entonces, utilizar un circuito para controlar la dirección de la corriente que se suministra a la celda Peltier. La dirección de la corriente es la que determina si el lado de la celda que se utiliza se va a calentar o a enfriar. Una de las soluciones encontradas es un circuito integrado que tiene como propósito específico el control de la temperatura de dichas celdas, conocido como Controlador de enfriador termoeléctrico, por sus siglas en inglés TEC. Uno de ellos es el LTC1923, el cual, con la utilización de un termistor, permite mantener una temperatura estable de la celda. Una de sus aplicaciones típicas, ejemplificadas en su hoja de datos, es en el control de temperatura de diodos láser. El problema con este circuito es que también presenta una gran cantidad de componentes externos. Una solución alternativa es el circuito integrado MAX1978, el cual permite establecer la temperatura de la celda a través de un potenciómetro o un CDA (lo que no está especificado en el caso del LTC1923), y requiere además una menor cantidad de componentes. Este circuito es mostrado en la **Figura 5**.

la termopila y dos para el termistor. La termopila tiene un voltaje de salida que circunda los $50 \mu\text{V}$ ($\pm 25\%$). Se deberá tomar en cuenta que el voltaje de salida será positivo siempre y cuando el objeto a medir esté a una temperatura más alta que el sensor. De lo contrario el voltaje será negativo. Esto puede requerir la utilización de un amplificador diferencial que acepte voltajes tanto positivos como negativos. Una solución propuesta se encuentra en la hoja de datos de este componente. Aquí también se propone la utilización de ciertos amplificadores para acondicionar la señal de salida. Debido a que el nuevo radiómetro va a utilizar una termopila con un tipo específico de encapsulado, se propone la utilización de celdas Peltier con perforaciones, para permitir la salida de sus conexiones y a su vez lograr un mayor contacto con la termopila y, por lo tanto, mayor efectividad en el control de su temperatura. Dichas celdas se pueden encontrar a través del distribuidor TEC

Microsystems, el cual cuenta con una gran variedad de componentes con diferentes perforaciones para ser utilizados en una gran gama de productos. En la sección *Thermoelectric coolers with holes*, se puede apreciar la flexibilidad de sus componentes, con opciones para encasillados específicos o para encasillados con un rango variable de tamaños, como se muestra en la **Figura 6**.

Un aspecto a considerar en estas celdas es la disipación de calor. Mientras un lado de la celda enfría, el otro lado genera una magnitud considerablemente mayor de calor. Por esta razón la utilización de disipadores de calor (en conjunto con un ventilador y otros materiales con propiedades de conducción térmica) puede ser necesaria. Otro podría ser la condensación generada en la celda, ya que estas pueden llegar a enfriar a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente. La presencia de agua en los componentes puede ser un gran problema.

6. Conclusiones

Se lograron simular los circuitos propuestos en un simulador basado en SPICE llamado Multisim, de Texas Instruments. Además, se propusieron cambios que podrán brindar mayor precisión y una menor cantidad de componentes en los diferentes circuitos. Para el circuito de enfriamiento se encontró una pastilla de Maxim Integrated, que proporciona una forma de controlar la celda Peltier. Utilizando una termopila con un termistor integrado se puede lograr una mayor precisión en la temperatura y un diseño más sencillo del circuito. A través de esta investigación, se ha logrado una comprensión del proyecto y una modernización del circuito, que servirá de base para el desarrollo de un producto de vanguardia.

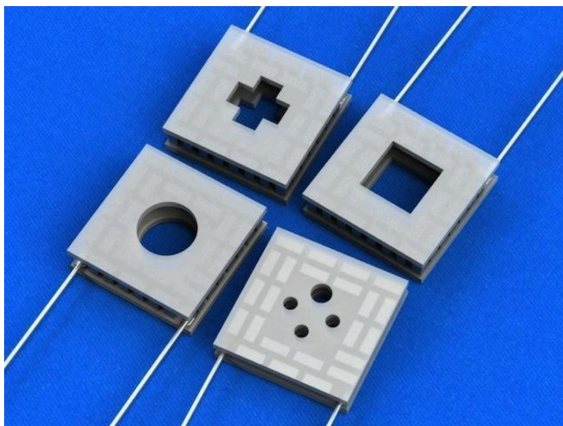
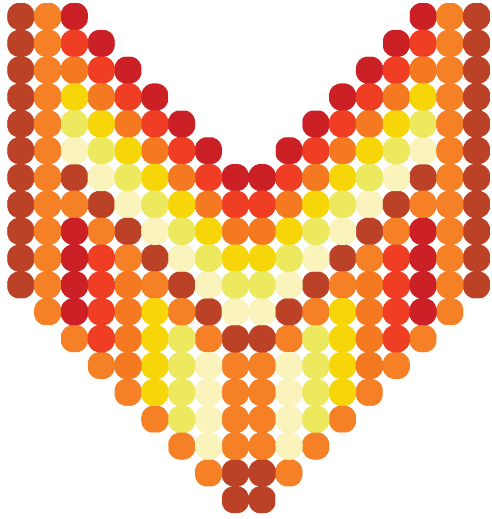


Figura 6. Celdas Peltier con perforaciones de TEC Microsystems

REFERENCIAS

- [1] Castrejón-García, R., Radiómetro Unidireccional de Amplio Espectro de Radiación y de Lectura Directa, Título de Patente de Invención Número 196176, Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, 2000.
- [2] Jaramillo Salgado, O. A., Proyecto PAPIIT, Instituto de Energías Renovables, UNAM, 2014.





3

CAPÍTULO

1. Influencia de la potencia y la temperatura en películas delgadas de ITO.

Influencia de la potencia y la temperatura en películas delgadas de ITO

F.J. Ceh¹, J.L. Peña¹, Mario H. Farias²

¹Centro de investigación y de estudios avanzados del IPN-Unidad Mérida, Km. 6 Antigua carretera a Progreso. Apdo. Postal 73, Cordemex, 97310, Mérida, Yuc., México.

²Centro de Nanociencia y Nanotecnología, Km. 107 Carretera Tijuana-Ensenada Apdo. Postal 14, 22860, Ensenada, B.C., México.

e-mail: frank_27_javier@hotmail.com

Palabras Clave

RF-Sputtering, Contacto frontal, Película delgada ITO.

Resumen

En el presente trabajo se realiza un estudio de películas delgadas de ITO depositadas por RF- Sputtering, con el objetivo de obtener los parámetros de depósito para una aplicación enfocada a celdas solares de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe), específicamente como contacto frontal. Las películas delgadas se depositaron bajo diferentes parámetros de potencia y temperatura de sustrato, posteriormente se caracterizaron mediante espectroscopia UV-Vis, efecto Hall y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). La caracterización óptica mostró espectros con puntos máximos de transmitancia por encima del 90% y valores de band-gap en un intervalo de 3.21 a 3.5 eV, se obtuvo una disminución en los valores de resistividad para películas delgadas depositadas con mayor potencia y temperatura de sustrato, así como para muestras tratadas térmicamente, y las imágenes de AFM mostraron un cambio en la forma y tamaño de los granos del material con la variación de las condiciones de depósito.

1. Introducción

Los óxidos conductores transparentes (TCO), por sus siglas en inglés, (*Transparent Conductive Oxide*) son materiales que tienen la propiedad de conducir electricidad y simultáneamente presentar una transparencia superior al 80% en la región visible del espectro electromagnético (400-800 nm). Estos materiales están compuestos de oxígeno y uno o dos elementos metálicos como por ejemplo aluminio (Al), indio (In) o estaño (Sn), y las propiedades del material son altamente dependientes de los elementos utilizados y del método de deposición.

El ITO se obtiene dopando al In_2O_3 con Sn, el cual reemplaza los átomos de In^{3+} de la estructura del óxido de indio. El estaño forma un enlace con el oxígeno, lo que resulta en SnO y SnO_2 los cuales cuentan con valencia de $2+$ y $4+$, respectivamente. Este estado de valencia está directamente relacionado con las propiedades eléctricas del material. Si predomina el SnO se produce una reducción en la concentración de portadores, debido a que se crean huecos (vacancias de electrones) y estos actúan como una trampa reduciendo la conductividad; mientras que, si predomina el SnO_2 , el estaño actuará como donante de tipo n lo que liberará electrones de la banda de valencia produciendo que la con-

ductividad sea alta. Las películas delgadas de ITO cuentan con un band-gap óptico directo que generalmente se encuentra con valores entre 3.0 a 4.0 eV. La alta transmitancia óptica de estas películas es una consecuencia directa del valor de ancho de band-gap que presentan estos semiconductores. El borde de absorción se encuentra generalmente en el intervalo de energía correspondiente al ultravioleta del espectro solar y se desplaza a longitudes de onda más cortas con el aumento de la concentración de portadores, N .

Debido a las propiedades eléctricas y ópticas que presenta el ITO, es aplicable en diversas áreas, como por ejemplo en la variación de la transparencia en ventanas, paneles de pantallas [1], espejos reflectantes de calor, revestimiento antirreflectante y sensores de alta temperatura. El ITO se utiliza también en la estructura de celdas solares de película delgada [2], además de fungir como electrodo en la estructura de la celda solar, esta es la primera película que interactúa con el haz de luz incidente, por tal motivo esta película delgada debe ser transparente para permitir la iluminación máxima de la capa absorbente; además debe contar con una buena conductividad eléctrica y proporcionar un buen contacto óhmico con las siguientes capas de la estructura para tener una mejor recolección de las cargas producidas por la

celda solar, evitando que se tengan bajos porcentajes de eficiencia. Por lo cual este trabajo tiene como objetivo obtener películas delgadas de ITO con las propiedades ópticas y eléctricas óptimas mediante la variación de las condiciones de depósito y a través de un posterior tratamiento térmico.

2. Desarrollo experimental

Para realizar el estudio de los cambios en las propiedades se depositaron películas delgadas mediante un blanco de ITO (10 wt.% SnO₂ and 90% In₂O₃) con potencias de 80 y 90W, manteniendo la temperatura de sustrato fija en 200°C, pos-

teriormente para realizar la comparación de muestras depositadas a diferentes temperaturas se depositó una película a 90W y 300°C. Los parámetros presión, tiempo y flujo de gas inerte se fijan en un mismo valor como se muestra en la **Tabla 1**. Posterior al depósito las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico a una presión constante de 800 mbar y una temperatura de 200°C en dos diferentes atmósferas, aire y nitrógeno, durante un tiempo de 35 minutos. Las propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas de las películas delgadas fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis, efecto Hall y microscopia de fuerza atómica (AFM), respectivamente.

Muestra	Temperatura (°C)	Potencia (Watts)	Presión (mTorr)	Tiempo (min)	Ar (sccm)
M80	200	80			
M90	200	90	20	30	30
M300	300	90			

Tabla 1. Parámetros de depósito para películas delgadas de ITO.

3. Resultados y Discusiones

3.1. Caracterización Óptica

Los espectros de transmitancia y la relación contra de películas delgadas de ITO depositadas a diferentes potencias y temperaturas (a) y su posterior tratamiento térmico (b) se presentan en la **Figura 1**. en el intervalo de longitud de onda de 290 a 1000 nm. En general, todas las muestras presentan un máximo de transmitancia por encima del 90%. Se observa que con el aumento de la potencia resultan muestras con un menor porcentaje de transmitancia. Por otro lado el incremento de la temperatura durante el depósito influye en el corrimiento de los espectros hacia longitudes de onda menores y en la disminución del borde de absorción debido al efecto Burstein-Moss [3].

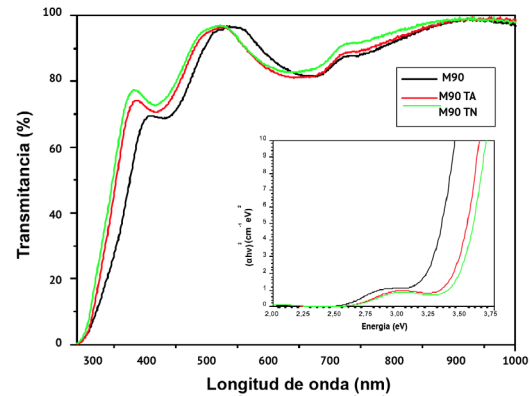
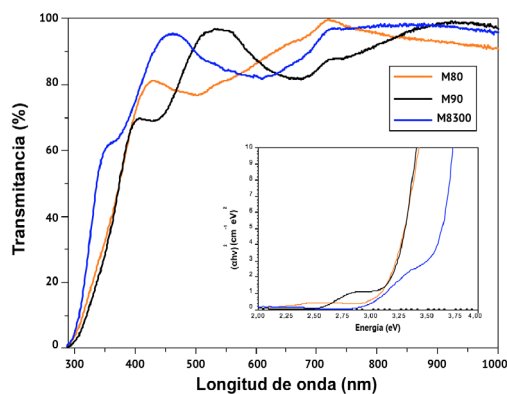


Figura 1. Espectros de transmitancia y relación $(ah\nu)^2$ contra $h\nu$ de películas a a) diferentes potencias y temperaturas y b) con tratamiento térmico.

Todas las muestras con tratamiento térmico mantienen la forma del espectro de transmitancia de su correspondiente muestra sin tratamiento, pero las longitudes de onda a la cual las películas transmiten se ven influidas por este, debido a que los espectros sufren un corrimiento hacia longitudes de onda menores, misma variación observada en las películas depositadas con diferentes temperaturas de sustrato, lo cual posiblemente se deba al incremento de portadores libres por la incorporación de Sn y al incremento de cristalinidad en la estructura. La influencia de la atmósfera durante el tratamiento térmico se presenta con un espectro con un mayor corrimiento en las muestras

tratadas en atmósfera de nitrógeno, en comparación con las muestras tratadas en aire. Las muestras **M80 y M90** presentaron valores similares de band-gap, por otro lado, un aumento en la temperatura de sustrato causa un incremento en este valor, debido a que la muestra depositada a 90W pasa de 3.26 eV al utilizar 200°C a 3.60 eV para un depósito realizado a 300°C. Las películas delgadas con tratamiento térmico sufren variaciones significativas en su valor de band-gap, las muestras presentaron un incremento posterior al calentamiento, mostrando un mayor cambio la película delgada tratada en atmósfera de aire (3.45 eV).

3.2. Caracterización Eléctrica

De acuerdo con el fenómeno de Burstein-Moss, una de las razones para el cambio del borde de absorción, es la alta concentración de portadores de carga. Por lo tanto, en estas muestras debería aumentar con el cambio de las condiciones de depósito y con el posterior tratamiento térmico, esto se confirma por la concentración de portadores que se muestra en la **Figura 2**.

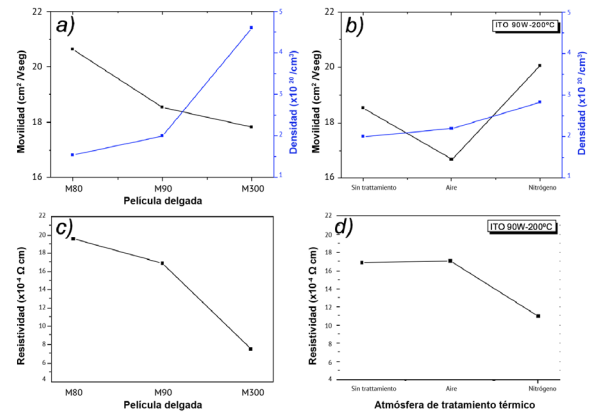


Figura 2. Movilidad, concentración de portadores y valor de resistividad eléctrica de muestras a (a,c) diferentes potencias y temperaturas y (b,d) con tratamiento térmico.

Se tiene que para películas delgadas depositadas con una mayor potencia y temperatura de sustrato la densidad de portadores tiene un aumento, por el contrario, la movilidad tiende a disminuir. El cambio en los portadores es debido a que con la variación de potencia se logra tener una mayor cantidad de material depositado, al utilizar una potencia de 90W la tasa de depósito será mayor a la que se obtiene con un depósito a 80W, esto resulta en películas delgadas con una mayor cantidad de material y estructuras con una mejor cristalinidad. El in-

cremento en la densidad de portadores al incrementar la temperatura se debe a la cantidad de energía que reciben los átomos cuando se encuentran en el sustrato, una mayor temperatura proporciona la energía suficiente para que el Sn pueda incorporarse en la estructura. Los valores de movilidad, densidad de portadores y resistividad para muestras con tratamiento térmico en atmósferas de aire y nitrógeno se presentan en la **Figura 2. (b,d)**; se observa que las muestras disminuyen su valor de resistividad después del calentamiento. La resistividad está relacionada con la concentración de corriente y de la movilidad de cargas, en las películas de ITO la principal fuente de portadores de carga es de los dopantes de Sn y de las vacancias de oxígeno, cuando se realiza el tratamiento térmico con aire como atmósfera el oxígeno libre reaccionará con las películas, la reacción reducirá las vacancias de oxígeno y la concentración de portadores que da lugar a un aumento en el valor de resistividad. Al realizar el

tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno las vacancias de O no se ocupan, lo que mejora los valores de resistividad debido a que las muestras logran una estructura más cristalina [4].

3.3. Caracterización Morfológica

Las imágenes AFM de las películas delgadas depositadas con diferentes potencias y temperaturas de sustrato, así como la tratadas térmicamente se obtuvieron de un área de $5 \times 5 \mu\text{m}$ y en la **Figura 3.** se presentan la vista superior y lateral de su morfología. Un incremento en la potencia genera un cambio en la geometría de los granos en la superficie del material, pasando de granos en forma circular (**Figura 3a**) a granos con forma triangular (**Figura 3b**), además por encima de estos se observan pequeños granos en forma alargada, esta variación es debido a que a altas potencias se tiene una mayor cantidad de material a causa de una alta tasa de depósito, así como de cambios estructurales como una mejor cristalinidad.

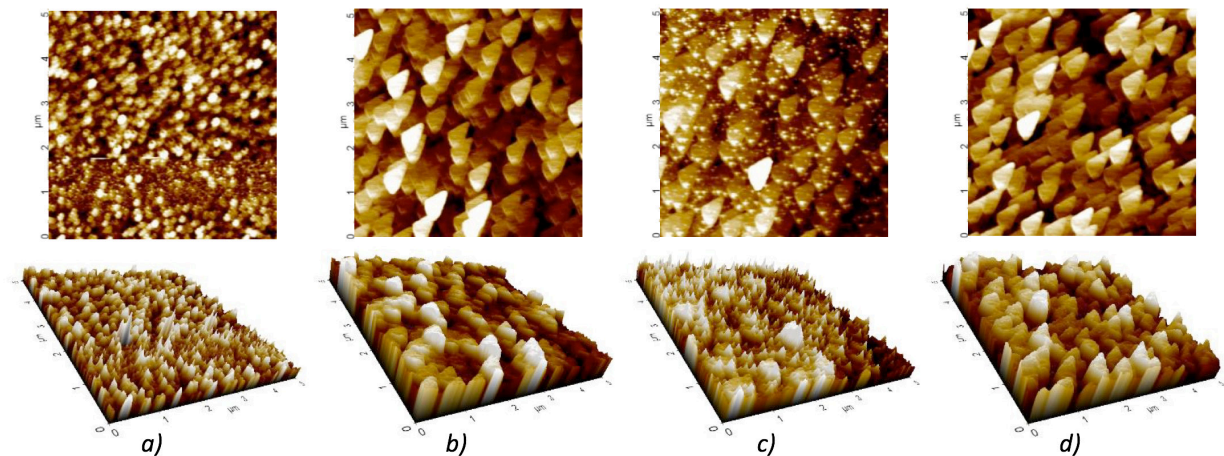


Figura 3. Imágenes AFM con vista superior y lateral correspondientes a las muestras a)M80,b) M90,c) M300 yd) M90TA.

Al incrementar la temperatura de sustrato se observan los mismos granos bases en forma de triangular (**Figura 3c**), sin embargo, los pequeños granos que se encuentran en la superficie de estos adquieren una nueva geometría, triángulos con una terminación en punta, esto sucede posiblemente a un cambio en las características estructurales del material, *Meng, et al.* [5] ha reportado que, a altas temperaturas, el ITO sufre modificaciones debido al cambio de orientación preferencial de sus celdas unitarias, resultando en una nueva morfología. Posterior al tratamiento térmico se presenta una superficie más uniforme, resultado de una estructura con mayor cristalinidad, lo cual es debido a la energía que se le proporciona a la muestra en forma de

calor, esto logra que los átomos puedan reacomodarse y enlazarse a la estructura.

La **Tabla 2.** presenta los valores de rugosidad obtenidas de las imágenes AFM presentadas en la **Figura 3.**, con el incremento de la potencia (**a y b**) se tiene una disminución en el valor de la rugosidad, esto debido a que tiene una menor cantidad de granos pero de un mayor tamaño, lo que hace a la superficie más homogénea; al incrementar la temperatura de sustrato (**b y c**) se tiene un incremento en el valor de rugosidad, debido a que la forma actual de los granos genera una gran cantidad de desniveles a causa de que los granos cuentan con forma de pico; finalmente el tratamiento térmico en atmósfera de aire (**b y d**) incrementa el

valor de la rugosidad, esto puede ser causado por el incremento en el tamaño de los granos, el cual es debido a que su estructura adquirió una mejor cristalinidad.

Muestra	Rugosidad (nm)
ITO80	3.607
ITO90	2.560
ITO300	3.116
ITO90TA	2.741

Tabla 2. Valores de rugosidad de películas delgadas de ITO.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de ITO depositadas con diferentes potencias y temperaturas de sustrato con puntos máximos de transmitancia por encima del 90%, se encontró que la variación de potencias no genera un cambio significativo en el valor de band-gap, por otro lado, una mayor temperatura de sustrato resulta en un incremento, comportamiento que se observa de igual manera al realizar un tratamiento térmico, en donde dependiendo de la atmósfera utilizada se obtiene una mayor variación (nitrógeno>aire). Una mayor potencia y temperatura de sustrato proporcionan al material una cantidad superior de portadores, menor valor de movilidad y menor valor de resistividad, por su par-

te el tratamiento térmico en atmósfera de aire aumenta la resistividad debido a una disminución en la movilidad de los portadores, mientras que la atmósfera de nitrógeno la disminuye a causa del incremento de la cantidad de portadores y de su movilidad.

Las condiciones de depósito generan cambios en la morfología del material, modificando la forma y tamaño de los granos con el incremento de la potencia y temperatura de sustrato, se encontró que el tratamiento térmico mejora la superficie de las películas, haciéndolas más uniformes y compactas. De lo anterior se concluye que la película delgada depositada con 90W y 300°C (M300) presentó las mejores propiedades ópticas y eléctricas, sin embargo cuenta con una morfología con un alto valor de rugosidad, lo que afectaría la interacción y acoplamiento con otras películas delgadas al momento de ser utilizada en una estructura de celda solar, por tal motivo se propone a la muestra depositada con 90W y 200°C (M200) para su posible aplicación como contacto frontal dentro de la estructura de celdas solares de película delgada. El tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno presentó los mejores resultados por lo que puede ser utilizado para el mejoramiento de las propiedades del material.

Agradecimientos

A la Red de energía Solar por el apoyo económico aportado para la realización de la estancia de investigación.

Al CINVESTAV unidad Mérida, al proyecto CONACYT SENER CeMIE-Sol 207450/25 y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) por las instalaciones y materiales proporcionados.

A los doctores: Ricardo Mis Fernández, Hugo Borbón, David Domínguez, Eduardo Murillo y Wensel de la Cruz por su apoyo técnico y ayuda en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. Escolá y F. Atamny, «Thin films engineering of indium tin oxide: Large area flat panel displays application,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5751-5759, 2006.
- [2] D. Cozza, C. M. Ruiz, D. Duché, S. Giraldo, E. Saucedo, J.J. Simon y L. Escoubas, «Optical modeling and optimizations of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells using the modified transfer matrix method,» *Optics Express*, vol. 24, pp. 1201-1209, 2016.
- [3] P. Chakraborty, G. Dattab y K. Ghatak, «The simple analysis of the Burstein–Moss shift in degenerate n-type semiconductors,» *Physica B*, vol. 339, pp. 198-203, 2003.
- [4] A. Chen, K. Zhu, H. Zhong, Q. Shao y G. Ge, «A new investigation of oxygen flow influence on ITO thin films by magnetron sputtering,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 120, pp. 157-162, 2014.
- [5] L.-j. Meng y M. D. Santos, «Properties of indium tin oxide films prepared by rf reactive magnetron sputtering at different substrate temperature,» *Thin Solid Films*, vol. 322, pp. 56-62, 1998.



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



IER

Instituto de Energías
Renovables



Red de Energía Solar