

Influencia de la temperatura de síntesis de la capa SnO₂ sobre la transmitancia óptica del sistema vidrio-SnO₂-CdS

Influence of the synthesis temperature of the SnO₂ layer on the optical transmittance of the glass-SnO₂-CdS system

Julio César Tiravanti Constantino^{1*}; Luis Manuel Angelats Silva^{2,3}

¹ Facultad de Ciencias de la Salud Universidad Privada Antenor Orrego, jtiravantic@upao.edu.pe

² Departamento Académico de Física- Universidad Nacional de Trujillo, langelatss@yahoo.com

³ Laboratorio de investigación multidisciplinaria-Universidad Privada Antenor Orrego, langelatss@upao.edu.pe

*Autor Correspondiente: tiravantiunpjulio@hotmail.com (J. Tiravanti)

DOI: [10.17268/rev.cyt.2021.02.08](https://doi.org/10.17268/rev.cyt.2021.02.08)

RESUMEN

Se evaluó la influencia de la temperatura síntesis sobre la transmitancia óptica de la estructura vidrio/SnO₂/CdS, para lo cual se preparó muestras de películas delgadas de SnO₂ sobre vidrio, por el método de Spray Pyrolysis a las temperaturas (340 °C, 360°C, 380°C y 400 °C) ± 10 °C; luego éstas sirvieron como sustrato para la deposición de películas de CdS por el método deposito por baño químico a (75 ± 2) °C. Los difractogramas para las películas de SnO₂, mostraron una estructura cristalina tetragonal evidenciando que la mejor estructura cristalina es la película cuya temperatura de síntesis fue de 380 °C. La película de CdS mostro una estructura cúbica. Dentro del rango de temperatura de síntesis considerado, resultó que la transmitancia óptica de las películas de SnO₂ varió entre 85 y 90 %. Así mismo, mediante microscopía de fuera atómica (AFM) se evaluó la rugosidad superficial promedio cuadrado (Rq) en función de la temperatura de síntesis la que resultó entre 9 a 20 nm aproximadamente. para el sistema vidrio-SnO₂-CdS, la mayor transmitancia óptica varió entre 50 a 70 %, en la película sintetizada a 380°C.

Palabras clave: Óxido de Estaño; Sulfuro de Cadmio; Películas delgadas; Baño Químico; Temperatura de Síntesis.

ABSTRACT

The influence of the synthesis temperature on the optical transmittance of the glass / SnO₂ / CdS structure was evaluated, for which samples of thin films of SnO₂ on glass were prepared, by the Spray Pyrolysis method at temperatures (340 °C, 360 °C, 380 °C and 400 °C) ± 10 °C; then these served as substrate for the deposition of CdS films by the method deposited by chemical bath at (75 ± 2) °C. The diffractograms for the SnO₂ films showed a tetragonal crystalline structure showing that the best crystalline structure is the film whose synthesis temperature was 380 °C. The CdS film showed a cubic structure. Within the considered synthesis temperature range, it turned out that the optical transmittance of the SnO₂ films varied between 85 and 90%. Likewise, by means of atomic outside microscopy (AFM), the square average surface roughness (Rq) was evaluated as a function of the synthesis temperature, which resulted between approximately 9 to 20 nm. for the glass-SnO₂-CdS system, the highest optical transmittance ranged from 50 to 70%, in the film synthesized at 380 °C.

Keywords: Tin oxide; cadmium sulfide; thin films; Bath Chemical; Temperature Synthesis.

1. INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de la mejora constante de la eficiencia de las celdas solares (dispositivos que convierten la energía de la radiación solar en energía eléctrica), un gran número de celdas solares conectadas entre si en serie se le conoce como panel solar, estos dispositivos funcionan bajo el efecto fotovoltaico, es decir aprovechan la energía solar para generar cargas (electrones y huecos) en dos semiconductores próximos de diferente tipo (NP o PN), produciendo así un campo eléctrico capaz de generar corriente eléctrica.

Las celdas solares pueden ser fabricadas sobre obleas de silicio mono o poli cristalino, las más eficientes actualmente, pero también las más caras por la tecnología empleada en su fabricación. Otra opción es emplear

celdas solares en base a películas delgadas de diferente material semiconductor como por ejemplo de $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ y un electrodo de material conductor (preferentemente de oro) que esencialmente forman una celda solar, sobre el sustrato de vidrio se adiciona una capa conductora (SnO_2) que debe tener ciertas características: buena conductividad y alta transmitancia, para mejorar esas condiciones al SnO_2 se dopa con hierro en cierto porcentaje (Lopez, 2012).

Para una celda solar del tipo CdS/CdTe , deben tomarse en cuenta ciertas consideraciones. Por ejemplo, si requerimos que la radiación solar llegue hasta la película de CdTe , el semiconductor CdS debe comportarse como una “ventana” con la mayor transmitancia posible (bajo coeficiente de absorción) y con una banda prohibida mayor a 2.4 eV (Paudal, 2013). También es necesario que tenga buena fotoconductividad (baja resistividad), alta concentración y baja recombinación de los portadores de carga, así como de buen acople reticular con el CdTe (Mahdi, 2009; Tiravanti, 2011; Miranda, 2016). El Sulfuro de cadmio es llamado material ventana en una celda solar ya que ofrece muy buena transmitancia y una elevada irradiación necesaria para la producción de pares electrón hueco en las entre caras de las dos capas, la capa ventana y la absorbente; como por ejemplo para la celda solar del tipo heterounión CdS/CdTe presenta una irradiación de $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (Cediel, 2002; Mendoza, 2007; Mosquera, 2007).

Reportes de los últimos 6 años sobre celdas solares en base a películas delgadas de $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ muestran resultados con una eficiencia de 5.6 a 6.5 % utilizando el método evaporación térmica (Chen, 2015; Gou, 2019). Sin embargo, este método también tiene graves inconvenientes, en tanto se calientan juntos la fuente y el sustrato, por lo tanto, no son independientes la regulación de la temperatura de la fuente y del sustrato. Además, para el depósito de $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (celda solar) usando CdS como la capa de transporte de electrones, se descubrió que Cd^{2+} se difunde en la capa Sb_2Se_3 , creando una homounión debajo de la capa Sb_2Se_3 , pero también causó una inestabilidad severa en la iluminación (Wang, 2015; Chan, 2014; Li, 2018).

Existen varias técnicas para producir películas delgadas sobre sustratos de vidrio como, por ejemplo, depósito por baño químico (DBQ), Rociado Piroclítico (RP), transporte de vapor en espacio cerrado, *spin coating*, *dip coating*, etc.

El método de rociado pirolítico (RP) es considerado como una técnica prometedora para la fabricación de películas delgadas de ZnO , SnO_2 , etc a bajo costo; sin embargo, escasa literatura se tiene sobre la posible generación de tensiones residuales por esta técnica (Minchola 2019, Tiravanti, 2016). Las películas delgadas sintetizadas por RP no requiere de alto vacío, presenta la ventaja de un fácil control de los parámetros de síntesis tales como, presión, flujo de gas atomizador, control de temperatura del sustrato, permite un buen control de la pureza, estequiometría, uniformidad, espesor de las películas delgadas semiconductoras (Angelats, 2013; Minchola, 2019).

El método de deposición por baño químico (DBQ) es otra técnica para la fabricación de películas delgadas de bajo costo y fácil control de los parámetros de temperatura, estequiometría, espesor, etc; ofrece la ventaja de películas de alta transmitancia, buena cristalinidad; si después de su síntesis se someten a un tratamiento de recocido (Tiravanti, 2013; Oliva, 2000)

La influencia de la concentración de tiourea sobre la transmitancia óptica, de las películas delgadas de CdS a la temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$, se determinó en un trabajo anterior (Tiravanti y Angelats, 2016). A medida que aumenta la concentración de tiourea en la solución de cloruro de cadmio ($\text{CdCl}_2 - 0.1 \text{ M}$) y tiourea [$(\text{CS}(\text{NH}_2))_2$ (0.4M, 0.5M y 0.6M)] la transmitancia disminuye, esto se debe a la mayor presencia de reactivo (mayor saturación) lo que provoca que la síntesis ocurre con mayor velocidad, por lo que para un mismo tiempo de deposición el espesor de la película debe ser mayor, ya que la transmitancia obedece a la ley de Lambert; resultando una concentración óptima de 0.4 M para la tiourea (Tiravanti y Angelats, 2016; Ximelo, 2005).

La banda de energía prohibida tanto del SnO_2 y del CdS es importante, hay que tener en cuenta que la radiación solar pasa a través del vidrio, el óxido conductor transparente (SnO_2) y el material capa ventana (CdS), hasta llegar al material absorbente en una posible estructura de una celda solar. Los fotones que lleguen a la capa absorbente con una energía igual o mayor a la banda de energía prohibida, excitarán a los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, generando pares electrón-hueco entre los semiconductores que forma la capa ventana y capa absorbente (Gonzales, 2013).

Como también es importante conocer la intensidad de luz reflejada y transmitida por el sistema $\text{SnO}_2\text{-CdS}$, debe tenerse en cuenta que al incidir un haz de luz en el medio aire-vidrio- $\text{SnO}_2\text{-CdS}$, una parte se refleja y otra se refracta en las diferentes capas. Si se toma el vidrio como blanco es posible determinar la relación entre la intensidad de luz transmitida (I_T) desde la segunda frontera de la capa CdS material hacia el aire y la intensidad de luz incidente (I_i) viene a ser el coeficiente de transmisión o transmitancia (T).

En el presente trabajo de investigación se reporta la influencia de la temperatura de síntesis de la capa SnO₂ sobre la transmitancia óptica del sistema vidrio-SnO₂-CdS. Las películas de SnO₂ fueron crecidas mediante la técnica de rociado pirolítico (RP) y la capa de CdS por deposición por baño químico (DBQ) sobre sustratos de vidrio borosilicato (soda lima glass). La evaluación de la transmitancia óptica del sistema se realizó: utilizando espectrofotometría en el rango visible del espectro electromagnético, de la intensidad de los picos de los difractogramas de rayos X de las estructuras cristalinas del SnO₂ y CdS, así como también de la morfología de las microfotografías por microscopía de fuerza atómica (AFM) y por Microscopía electrónica de barrido (SEM).

2. MATERIAL Y MÉTODOS

2.1 Objetos de estudio

Películas delgadas de SnO₂ por la técnica de spray pyrolysis a las temperaturas de síntesis: 340 °C, 360 °C, 380 °C y 400 °C, sobre las cuales se depositó una película de CdS por depósito por baño químico a 75 °C; como parte de la estructura CdS/SnO₂/vidrio.

2.2. Materiales, equipos e instrumentos

Las películas de SnO₂ que formaron parte del objeto de estudio, fueron crecidas sobre sustratos de vidrio porta objetos *soda lime glass* (SLG) de 76 x 26 x1 mm. Como reactivo precursor para obtener películas de SnO₂ se empleó Cloruro de estaño dihidratado [SnCl₂ · 2H₂O] (Lab. Merck) (99.95%); como solvente se utilizó metanol [CH₃OH (CH₄O)] grado reactivo. Para la limpieza de los sustratos y la preparación de las soluciones se usaron un agitador ultrasónico (figura 1a) y para la preparación de la solución un agitador magnético (*hot plate stirring*) AREC 20500011 figura 1c. El proceso de síntesis se realizó con un equipo de Spray pyrolysis, tal como se muestra en la figura 1b; se usaron también: vasos precipitados de 100 ml de capacidad, probetas graduadas (figura 1d) y balanza de precisión 0.1mg, Mettler Toledo ME 203 (figura 1e).

Las películas de sulfuro de cadmio (CdS) que complementan el objeto de estudio, fueron crecidas sobre películas de SnO₂ por deposición por baño químico (DBQ). Para este proceso se usaron los siguientes reactivos precursores:

cloruro de cadmio [CdCl₂] a 0.1M, cloruro de amonio [NH₄Cl] a 0.2 M, tiourea[CS(NH₂)₂] a 0.35M e hidróxido de amonio [NH₄OH] (Lab. Merck) (99.95%).

En el proceso de síntesis se utilizó: un agitador magnético que se encuentra dentro de la figura 1c, un porta sustratos (figura 1f) de acero inoxidable diseñado para mantener los sustratos en posición vertical durante la síntesis, en el cual se instalaron cuatro sustratos, un termómetro Leybold de 0.1 °C de precisión y todo dentro de una campana extractora de gases (figura 1c).

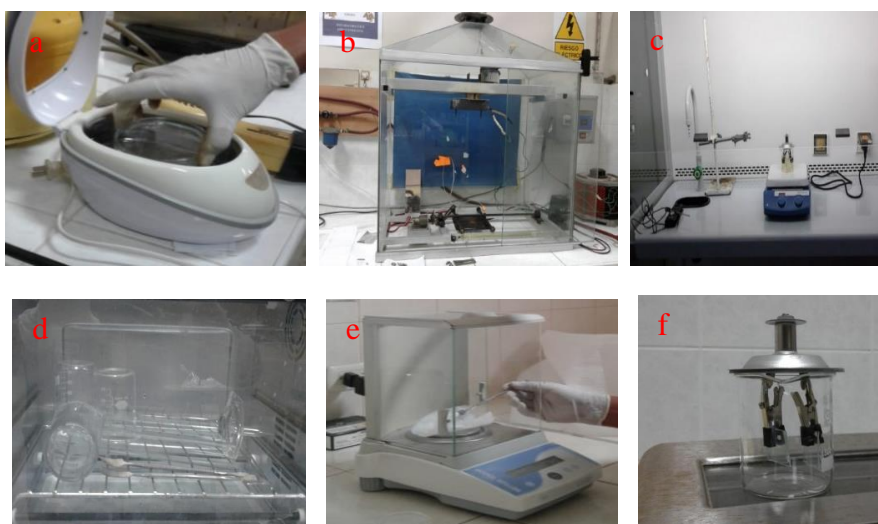


Figura 1. a) Equipo de ultrasonido b) Equipo de Spray pyrolysis (Angelats, 2013) c) Agitador magnético (hot plate stirr d) Vasos de precipitados de 100 ml de capacidad y probetas graduadas e) Balanza de precisión Mettled Toledo ME 203 f) Porta sustratos de acero quirúrgico.

2.3. Métodos y técnicas

2.3.1 Preparación de la solución precursora

Para la síntesis de las películas SnO₂/vidrio se preparó una solución de cloruro de estaño dihidratado [SnCl₂·2H₂O] en metanol (CH₃OH (CH₄O)) a una concentración de 0.2 M. Esto es, considerando una solución de 25 mL, la cantidad de gramos de soluto es 1.1275 g. de acuerdo con la ecuación 1.

$$M * V * \text{peso molecular} * 0.9995 = \text{masa de soluto en (g)} \quad \dots \quad [1]$$

Dónde: M es molaridad en moles/Litro; V, volumen en litros y el peso molecular en (gramos /mol).

Para las películas de CdS se prepararon las siguientes soluciones acuosas:

Cloruro de cadmio (CdCl₂ a 0.1 M), cloruro de amonio (NH₄Cl a 0.2 M), amoniaco (NH₃ a 2.0 M y al 28 %) y tiourea [CS(NH₂)₂] a 0.35M. La masa de los reactivos fue medida con una balanza analítica Mettler Toledo (± 0.1 mg). La solución de cloruro de estaño dihidratada fue agitada magnéticamente (pastilla dentro del vaso) a una temperatura de 65 °C durante 1h, resultando transparente y homogénea; Las soluciones de cloruro de cadmio, cloruro de amonio, amoniaco y tiourea fue agitada magnéticamente a temperatura ambiente durante 30 minutos.

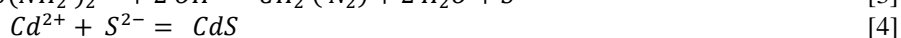
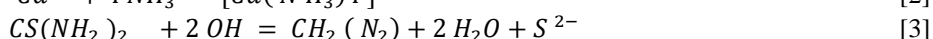
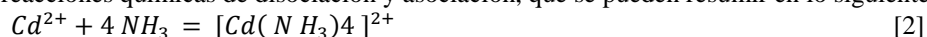
2.3.2 Procedimiento de síntesis

Oxido de estaño (SnO₂)

Las películas de SnO₂ fueron sintetizadas sobre vidrio usando la técnica de spray pyrolysis; variando la temperatura de sustrato desde 340 °C - 400 °C ± 10°C. La presión del compresor se mantuvo a 30 Psi, el flujo de aire a 6 L/min, la distancia boquilla –sustrato se mantuvieron en 2 cm ± 0.2 cm, con el fin de que el flujo nebulizado dirigido hacia el sustrato se mantenga en régimen laminar. El desplazamiento de la tobera/boquilla a lo largo del sustrato se hizo con una rapidez aproximada de 0.2 mm/s, con intervalo de 2 minutos entre cada ida y vuelta (durante 7 veces); tiempo necesario para recuperar la temperatura del sustrato que baja aproximadamente 10 °C respecto del señalado para la síntesis. Terminado el proceso, el sistema compuesto película SnO₂/vidrio se dejó enfriar lentamente dentro de la cámara hasta la temperatura ambiente, con el fin de lograr una buena cristalización. Se retiró la lámina y se dividió en cuatro partes iguales de 18 x 26 x 1 mm para su respectiva caracterización estructural, morfológica y óptica (transmitancia y absorbancia). Cada una de estas partes se consideró como un nuevo sustrato (SnO₂/vidrio) para el crecimiento de la película de CdS.

Síntesis de CdS/SnO₂/vidrio

El método de DBQ, está basado en la precipitación controlada del material que se desea obtener (CdS) sobre un sustrato caliente mediante un sistema de reacciones químicas que tienen lugar en disoluciones acuosas, de forma tal que la precipitación ocurre uniformemente sobre el sustrato. Para lograr la deposición de una película de CdS se necesita tener iones de Cd²⁺ y S²⁻ que no estén libres para tener concentraciones muy pequeñas en la disolución, cuyos detalles se encuentran en (Mendoza, 2007; Tiravanti, 2016) sugiriendo que durante el proceso ocurre reacciones químicas de disociación y asociación, que se pueden resumir en lo siguiente:



El proceso de síntesis consistió en colocar 50 ml de agua desionizada dentro de un vaso de precipitados, instalado sobre un agitador termo magnético; una vez que la temperatura alcanzó 75 °C se adicionó: 5 ml de cloruro de cadmio, 30 ml de hidróxido de amonio, 10 ml de cloruro de amonio, conservando el orden indicado. Como la temperatura de la solución disminuyó a 20 °C aproximadamente, se esperó que la solución alcance nuevamente la temperatura de 75 °C; inmediatamente se agrega 5ml de tiourea bajo agitación magnética vigorosa. El tiempo de deposición (30 minutos) se tomó después de agregar la tiourea.

Durante el proceso, se observó un cambio de color amarillo pálido a un amarillo más oscuro, lo cual es un indicador de la nucleación del cadmio con el azufre para formar el sulfuro de cadmio sobre el sustrato SnO₂/vidrio, como se observa en la figura 6.1 del Anexo.

Transcurrido 30 minutos los sustratos son extraídos, lavados con agua de ionizada y bajo agitación ultrasónica durante 10 minutos, luego secados en una estufa a 80 °C. Estas muestras se conservaron en papel aluminio hasta la realización de las caracterizaciones antes mencionadas.

2.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Se determinó el tamaño medio de los cristalitas utilizando la fórmula de Debye-Scherrer (Scherrer, 1918) dada por:

$$\langle D \rangle = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta} \quad [5]$$

Donde D representa el tamaño medio de los cristalitos, B es el ancho medio a media altura de intensidad del pico de rayos X, θ es el ángulo del pico de máxima intensidad en radianes y λ es la longitud de onda de los rayos X. Para determinar las orientaciones de los planos de las muestras, es necesario saber: las fases posibles de cristalización del material, los ángulos α , β , γ , las longitudes de los ejes cristalinos a , b , c . Para el sulfuro de cadmio las posibles fases de cristalización son cúbica y hexagonal. Con la información de los espectros de Rayos X se determinó la distancia interplanar d_{hkl} utilizando la ley de Bragg en cada uno de los picos del difractograma.

En el caso la fase sea tetragonal, como sucede con el SnO₂ cuando $a=b \neq c$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, la expresión que relaciona la distancia interplanar d_{hkl} con los índices de Miller es:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad [6]$$

Para el caso de fase hexagonal del sulfuro de cadmio, cuando $a = b$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$; la expresión que relaciona la distancia interplanar d_{hkl} con los índices de Miller es la siguiente.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad [7]$$

Y si la fase del CdS fuera cúbica la ecuación que relaciona la distancia interplanar con los índices de Miller es la siguiente.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + kh + k^2}{a^2} \quad [8]$$

2.3.4. Espectrofotometría UV-Vis

Las reflexiones múltiples que contribuyen al rayo que emergente de la capa de CdS se atenúan por un factor $\exp(-\alpha d)$ donde d es el espesor de la capas SnO₂-CdS y α su coeficiente de absorción, por lo que la transmitancia depende del espesor y de morfología de las capas SnO₂- CdS.

$$\frac{I_T}{I_I} = e^{-\alpha d} \quad [9]$$

El Valor $\frac{I_T}{I_I} =$ Es la transmitancia (T)

Y como la absorbancia (A) de un medio está relacionada con el coeficiente de absorción óptica (α), y el camino óptico por medio de :

$$A = \alpha d \quad [10]$$

Las mediciones de transmitancia y absorbancia óptica se realizaron por espectrofotometría UV-vis, donde el coeficiente de absorción α viene dado por (Minchola, 2019)

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad [11]$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estructura Mediante DRX de SnO₂ y SnO₂-CdS

Los patrones de difracción que se observan en las figuras 2a, 2b, 2c y 2d evidencian una película policristalina, con picos de difracción (110), (101), (200), (211), (220), (310) y (301); que corresponde a una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo. Además, en cada una de estas figuras se indica la temperatura de síntesis a) 340 °C, b) 360 °C, c) 380 °C y d) 400 °C de las películas de dióxido de estaño sobre vidrio por la técnica de spray Pyrolysis.

En la figura 3, se muestra los difractogramas de rayos X de las películas de SnO₂-CdS independientemente para cada temperatura entre 340 a 400 °C por SP y a 75 °C por DBQ, durante la síntesis por SP y DBQ respectivamente.

Teniendo en cuenta la intensidad de los picos de los DRX, las mejores muestras serían las que fueron preparadas sobre sustratos SnO₂-Vidrio a las temperaturas de 360⁰ y 380 °C, sobre las cuales fueron crecidas las películas de CdS por DBQ a la temperatura de 75 °C.

La intensidad para estructuras cristalinas depende de tres factores dadas por: el factor I_f (efecto de interferencia interno debido a la relación geométrica de átomos) no contribuye con la intensidad, por lo tanto, solo los

factores I_e (intensidad dispersada por un electrón) e I_i (efecto de interferencia externo debido a la estructura tridimensional de la red) contribuirán con la intensidad. De estos dos últimos el factor que contribuye significativamente en el aumento de la intensidad mostrada por el pico 111 es I_i ; el cual está relacionado con la temperatura, si la temperatura aumenta, la intensidad aumenta entre 340 a 380 °C, lo cual significa mejor calidad cristalina y disminución de los defectos de red; en acuerdo con (Serin, 2005; Tiravanti, 2013).

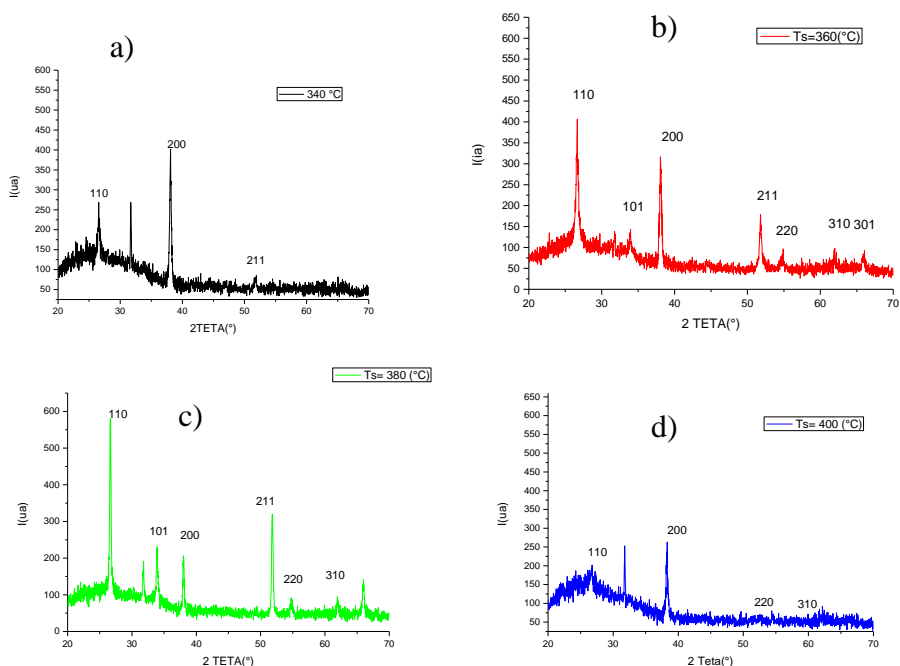


Figura 2. Difractogramas de rayos X de las películas de SnO₂ por spray Pyrolysis a las temperaturas de sustrato, a) 340 °C, b)360 °C, c)380 °C, d) 400 °C. El pico sin índice de Miller alrededor de $2\theta = 31.5^\circ$ corresponde al Sn₃O₄.

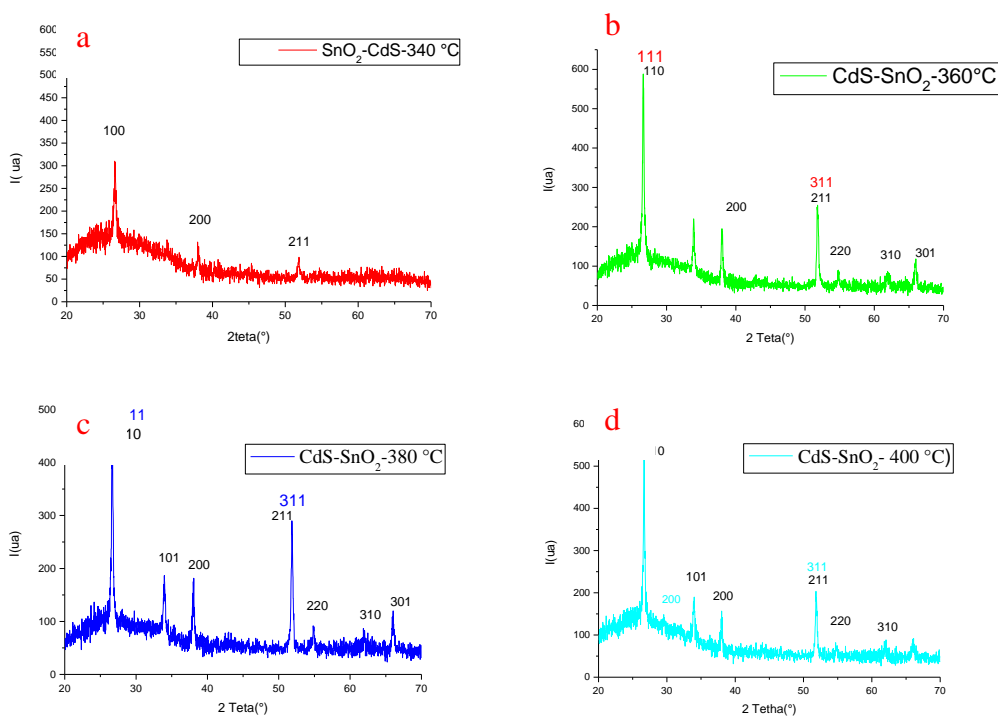


Figura 3. Difractogramas de rayos X de las películas de SnO₂-CdS por SP / DBQ a temperaturas de síntesis entre a) 340 °C b) 360 °C c)380 °C y d) 400 °C / 75 °C respectivamente.

Comparando los resultados de Caicedo 2002, sobre la bicapa SnO₂:F/CdS que se muestran en la figura 7 del anexo, y los resultados de este trabajo (SnO₂/CdS) que se muestran en la figura 2 y 3; respecto al pico alrededor de 26.6 ° hay crecimiento cristalino en todas las muestras que se sintetizaron sobre sustratos de SnO₂- Vidrio a las temperaturas (340 a 380 °C), excepto la de 400 °C, por lo que se concluye que la última película es amorfa y que coincide con los resultados de Caicedo y también Cuando la temperatura de síntesis es de 400 °C; la intensidad de los picos disminuye, esto posiblemente se debe a la difusión y pérdida de masa del estaño, durante la síntesis (Tiravanti-Angelats, 2016).

3.2 Morfología mediante MEB

En las figura 4 (a, b, c, d) se muestran las imágenes por microscopia electrónica de barrido del óxido de estaño crecido por spray pirolisis a las temperaturas de síntesis: a) 340 °C, b) 360 °C, c)380 °C y d) 400 °C); y en la figura 4 (e, f, g, h) se muestran imágenes por microscopia electrónica de barrido de la película de sulfuro de cadmio sintetizadas a 75 °C por DBQ, sobre oxido de estaño crecido por spray pyrolysis a diferentes temperaturas de síntesis e) 340°C, f)360°C, g)380 °C y h) 400 °C, en todos los casos con escala de 1000 nm.

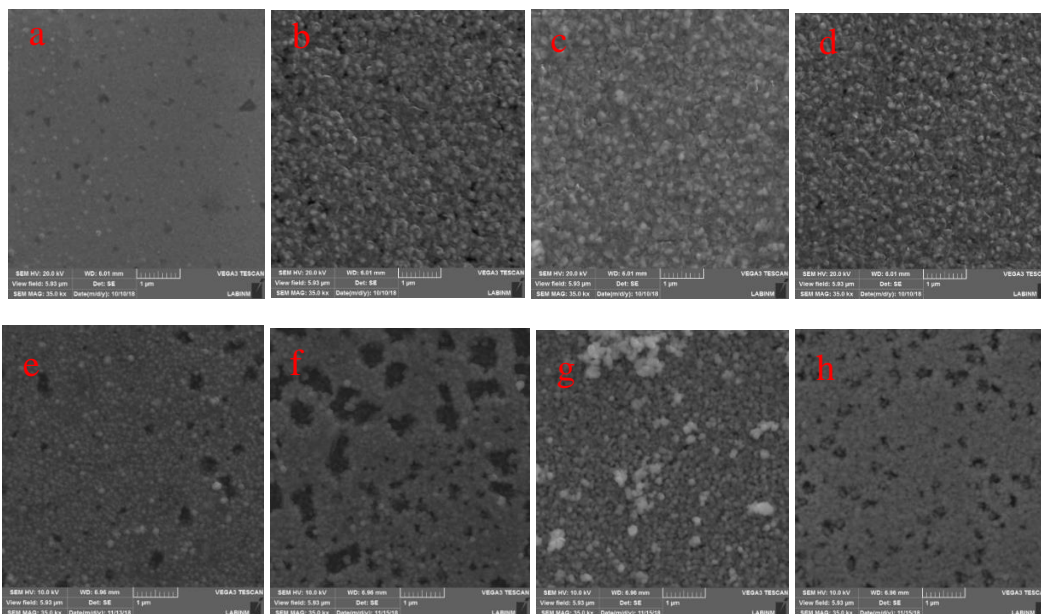


Figura 4. Imágenes por MEB del óxido de estaño crecido por spray pirolisis a temperaturas de síntesis: a)340 °C, b)360 °C, c)380 °C y d)400 °C; y las Imágenes por MEB de las de películas de CdS por DBQ a 75 °C, sobre sustrato vidrio-SnO₂, a diferentes temperaturas: e)340°C, f)360 °C, g)380 °C y h) 400 °C, a escala de 1000 nm.

Si comparamos las imágenes por MEB de las películas de SnO₂ antes de depositar el CdS que se muestran en las figuras 4 (a, b, c y d) y el de la película de CdS que se muestran en las figuras 4 (e, f, g y h), se observa que la película más homogénea y menor número de pinholes es aquella, cuya temperatura de sustrato a la cual se realizó la síntesis fué de 380 °C, figura 4g.

También se observa la variación del tamaño de grano, el cual aumenta conforme aumenta la temperatura, siendo la de mejor calidad, la muestra cuyo sustrato (snO₂/vidrio) se sintetizó a 380 °C.

Por lo que, la mejor temperatura a la cual se debe hacer la síntesis de la película de SnO₂, para luego ser acoplada la película de CdS por DBQ es de 380 °C, en acuerdo con los resultados por DRX.

3.3 Morfología mediante AFM

De las micrografías (figuras 8 y 9 del anexo) por AFM de las películas de SnO₂, sintetizada por spray pyrolysis a diferentes temperaturas de sustrato durante la síntesis, éstas permiten determinar la rugosidad promedio cuadrado de las películas, las cuales se muestran en la tabla 1, que fueron obtenidas con la siguiente metodología.; En un escaneo de la superficie de 5um x 5um, se toman 3 zonas de barrido de la rugosidad en áreas internas de 3.0 um x 1.0um.

De la tabla 1 se puede observar que la rugosidad (Rq) aumenta, conforme aumenta la temperatura del sustrato durante la síntesis por SP en el rango de 340 a 380 °C, y luego disminuye muy ligeramente para el rango entre 380 y 400 °C.

Tabla 1. Rugosidad superficial promedio cuadrado por AFM, del escaneo de las películas de SnO₂ sintetizadas por spray pyrolysis a diferentes temperaturas de sustrato.

	Ts= 340 °C	Ts =360 °C	Ts = 380 °C	Ts= 400 °C
Rugosidad superficial promedio cuadrado Rq(nm) Zona 1	9,8	16,6	19,0	12,8
Rugosidad superficial promedio cuadrado Rq (nm) Zona 2	9,19	16,5	19,2	13,6
Rugosidad superficial promedio cuadrado Rq (nm) Zona 3	8,67	17,2	19,6	13,1
Rugosidad Promedio (nm)	9,22	16,8	19,3	13,2

3.4 Transmitancia SnO₂ y SnO₂/CdS

En la figura 5 se muestra los espectros de transmitancia de las películas delgadas de SnO₂, sintetizadas por SP a las temperaturas de sustrato entre 340 °C - 400 °C.

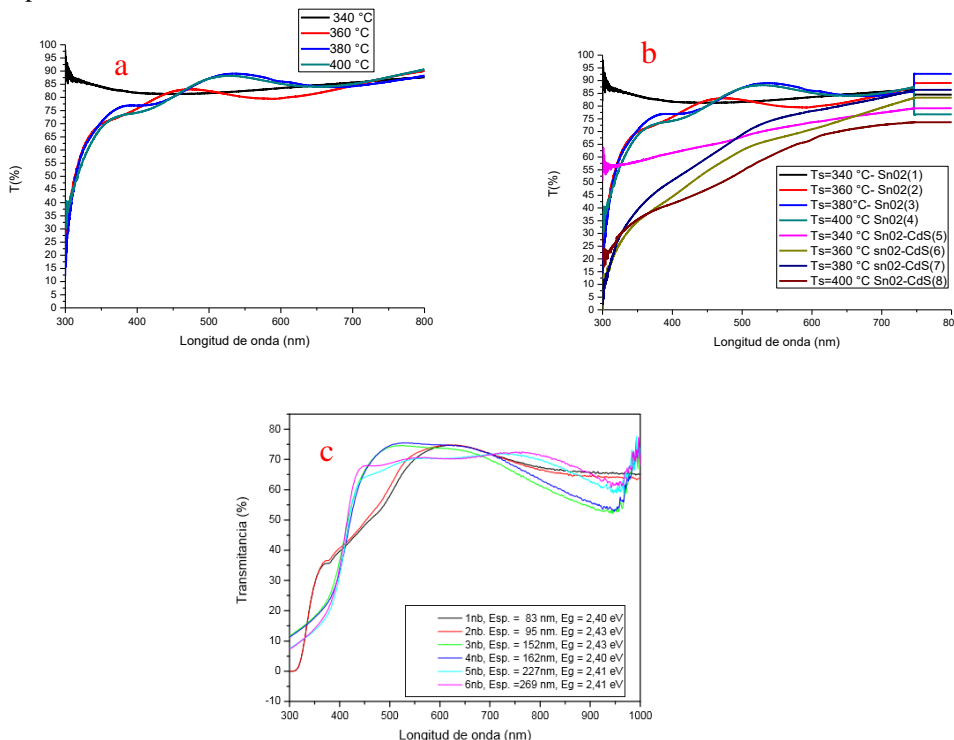


Figura 5. a) Espectros de transmitancia de las películas delgadas de SnO₂ por Spray Pyrolysis sintetizadas a las temperaturas de 340, 360, 380 y 400 °C. b) Espectros de transmitancia en función de la longitud de Onda para la película de SnO₂ por SP y SnO₂-CdS, por SP y DBQ a 75 °C. c) Espectros de transmitancia óptica para la bicapa SnO₂-CdS por Spray Pyrolysis / DBQ (Ximelo, J. 2005: 48).

En la figura 5 observa que la mayor transmitancia presenta la película cuya síntesis se realizó a la temperatura de 380 °C; y para éste caso, la transmitancia se encuentra alrededor de 75 % en el rango de 350 a 450 nm de longitud de onda; y para el rango de 450 a 650 nm, la transmitancia en encuentra alrededor del 85 %.

Cuando se midió la transmitancia a toda la bicapa (figura 5b), ésta disminuye entre 20 a 30 %, en la región comprendida entre 400 y 500 nm, disminuye entre 10 a 15 % en la región comprendida entre 500 y 600 nm y disminuye entre 5 a 10 % para la región entre 600 y 700 nm.

Si comparamos las figuras 5b y 5c que muestra la transmitancia para la bicapa SnO₂/CdS depositada por spray pyrolysis y DBQ (Ximelo, 2005), donde la transmitancia (alrededor de 70 %), con espesor de 500 nm (SnO₂) y 270 nm para el CdS, haciendo un total de 770 nm, está en completo acuerdo con los resultados de este trabajo, donde se debe tener en cuenta que la menor transmitancia en nuestro caso es porque la bicapa tiene mayor espesor (4.685 µm) frente a 0.77µm.

4. CONCLUSIONES

Se fabricaron bicapas de SnO₂-CdS sobre vidrio, la primera por spray pyrolysis (SP) a diferentes temperaturas y la segunda por depósito por baño químico (DBQ) a 75 °C, resultando con una transmitancia óptica entre 85 y 90 % para la primera capa (SnO₂), y reduciéndose, a (50 – 70) % para la bicapa, donde la influencia del espesor ha sido relevante.

La transmitancia del sustrato Vidrio/SnO₂ es óptima cuando la síntesis por Spray Pyrolysis se realizó a 380 °C, estando por encima de 85 %.

La transmitancia de la heteroestructura Vidrio/SnO₂/CdS, cuyo sustrato se sintetizó a 380 °C, presenta dos tramos de crecimiento constante, para longitudes de onda de entre 400 y 550 nm y una de menor crecimiento para longitudes de onda entre 550 y 700 nm.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Angelats, L. 2013. Efecto de la temperatura de síntesis por spray pyrolysis de nanorods de ZnO sobre sus estructura y absorción óptica. tesis doctoral. Universidad Nacional de Trujillo, Perú. 119 pp
- Caicedo, L.; Moreno, C.; Cediél, G.; Gordillo, G. 2002. Estudio de propiedades ópticas y cristalográficas de películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de SnO₂ – vidrio. *Revista Colombiana de Física*. 34(1): 104
- Cediél, G.; Rojas, F.; Infante, H.L.; Gordillo, G. 2002. Determinación de constantes ópticas y simulación teórica del espectro de transmitancia de películas delgadas de CdS, CdTe y Cd (S,Te) depositadas por evaporación. Departamento de física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. *Revista Colombiana de Física* 34(1): 48
- Chan, Y.; Hui, Y.; Hyuk, S.; Hong, J.; Nath, T.; Seok, W.; Il, S. 2014. Efficient Inorganic-Organic Heterojunction solar cell Employing Sb₂(S_x/Se_{1-x}) Grated-Composition Sensitizers. *Advanced Energy Materials*. 4(7): 1301680.
- Chen, C.; Li, W.; Zhou, Y.; Luo, M.; Liu, X.; Yang, B.; Zhang, C. 2015. Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb₂Se₃ thin films prepared by thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* 107 (4): 043905
- Guo, L.; Zhang, B.; Li, S.; Montgomery, A.; Li, L.; Xing, G.; Zhang, Q.; Qian, X.; Yan, F. 2019. Interfacial Engineering of Oxygenated Chemical Bath Deposited CdS Windows Layer for Highly Efficient Sb₂Se₃ Thin film Solar Cells. *University Alabama USA Material Today Physics*. 10():100125. doi:10.1016/j.mtphys. 100125
- Guo, H.; Cheng, Z.; Wang, X.; Can, Q.; Ma, C.; Jia, X.; Yuan, N.; Ding, J. 2019. Significant increase in efficiency and limited toxicity of a solar cell based on Sb₂Se₃ with SnO₂ as a buffer layer. *J. Mater. Chem. C*. 7(45): 14350. doi.org/10.1039/C9TC04169A
- Gonzales, J. 2013. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo CdS/Ag Sb(S_xSe_{1-x}) por medio de técnicas de baja toxicidad y costo. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, México. 232 pp
- Li, D.; Yin, X.; Carey, R.; Lei, G.; Song, Z.; Chao, C.; Cimaroli, J.; Rasha, A.; Zhao, D.; Song, H. 2018. Stable and efficient CdS/Sb₂Se₃ Solar Cells Prepared by Scalable Close Space Sublimation. *Nano Energy*. National Laboratory for Optoelectronics (WNLO), Huazhong University of Science and Technology, 1037 Luoyu Road, Wuhan, 430074, Hubei, P. R. China. *Nano Energy* 49(10) :346. doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.04.044
- López, E. 2012. Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopado con hierro al 10 %”. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. Colombia ISSN-e 1909-4841. 1(7):
- Mahdi, M.; Kasem, S.; Hassen, J.; Swadi, A.; Ani, S. 2009. Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films. *Int J. Nanoelectronics and Materials*. 2 (2): 41-52.
- Mendoza, R. 2007. Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico, Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional. México D. F. 128 pp
- Mendoza, R.; Aguilar, J.; Contreras, G.; Sartre, J. 2012. Estudio comparativo de la degradación de celdas solares de CdTe con CdS procesado por CBD y CSVT. *Revista Mexicana de Física*. 58(5): 397–403
- Miranda, H.; Watson, A.; Abrego, I.; Chin-Prado, E. 2016. Preparación y caracterización de películas delgadas de SnO₂:F depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico y sus aplicaciones como TCO's, Universidad Tecnológica de Panamá. Panamá. *Ridtec*. 12(1): 36
- Mínchola, J - Angelats, L. 2019. Efecto de la concentración de Fe en la estructura y propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO crecidas por rocío pirolítico. *Rev. Cien. Tecnol.* 15(3): 1235-130.
- Mosquera, A.; Arana, J.; Rodríguez, S. 2007. Synthesis of SnO₂ nanoparticles and their use in the fabrication of varistors. *Revista. Facultad de ingeniería Universidad de Antioquia. Medellín Colombia*. 1(39): 33-41

- Oliva, A.; Solis, R.; Castro, R.; Sosa, V.; Quintana, P. 2000. Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito. Yucatán México. Superficie y vacío 1(10): 15-19
- Paudel, R.; Yan, Y. 2013. Fabricacion and characterization of high-efficiency CdTe-Based thin-films solar cello n comercial SnO₂: F-coated soda lime glass substrates. Thin solid Films. 549(): 30-35.
DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.020
- Serin, T.; Serin ,N.; Karadeniz, S.; Sari, H.; Tugluoglu, N.; Pakma, O. 2005. Electrical structural and optical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis. Departament of ingineering physics Ankara University. Turkey. Journal of Non-Cristalline Solids. 352(3): 209-215.
- Tiravanti, J. 2011. Influencia de la temperatura de recocido en la banda prohibida en una película de CdS por DBQ. Universidad Privada Politécnica Salesiana, Cuenca. Ecuador: Phys Sci. 16(1): 954
- Tiravanti, J - Angelats, L. 2015. Optimización de temperatura y Concentración de tiourea durante la Síntesis de Películas de CdS y SnO₂ para celdas solares. Trujillo Perú. Rev. Pueblo Continente. 26 (1): 51.
- Tiravanti, J. 2013. Influencia de la temperatura de recocido sobre la transmitancia óptica y la banda prohibida de películas de CdS sintetizadas por baño químico, tesis de maestría, Universidad Nacional de Trujillo. Perú. 82 pp.
- Wang, L.; Luo, M.; Qin, S.; Liu, X.; Chen, J.; Yang, B.; Leng, M.; Xue, D.; Zhou, Y; Cao, L.; Song, H.; Tang, J. 2015. Ambient CdCl₂ treatment on CdS buffer layer improved performance Sb₂Se₃ thin film photovoltaics Stable App. Phys. Lett 107(14): 143902. doi.org/10.1063/1.4932544
- Ximelo, J. 2005. "Propiedades de películas delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares de CdS/CdTe, (Tesis de grado), Instituto Politécnico Nacional, México D. F. 59 pp

ANEXOS.

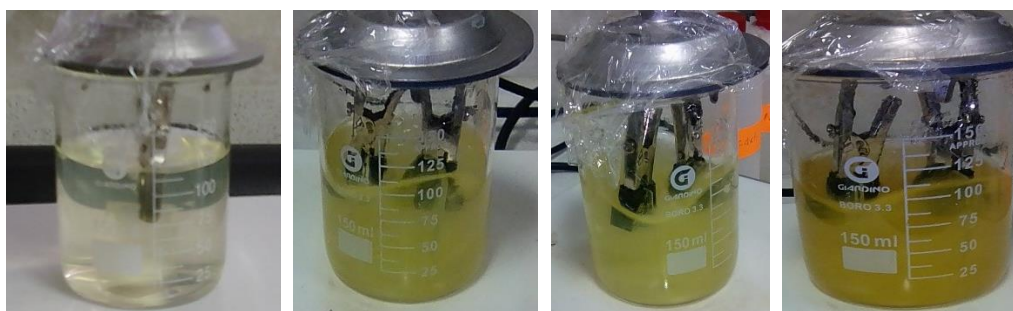


Figura 6. Se observa el cambio de color durante la síntesis del CdS

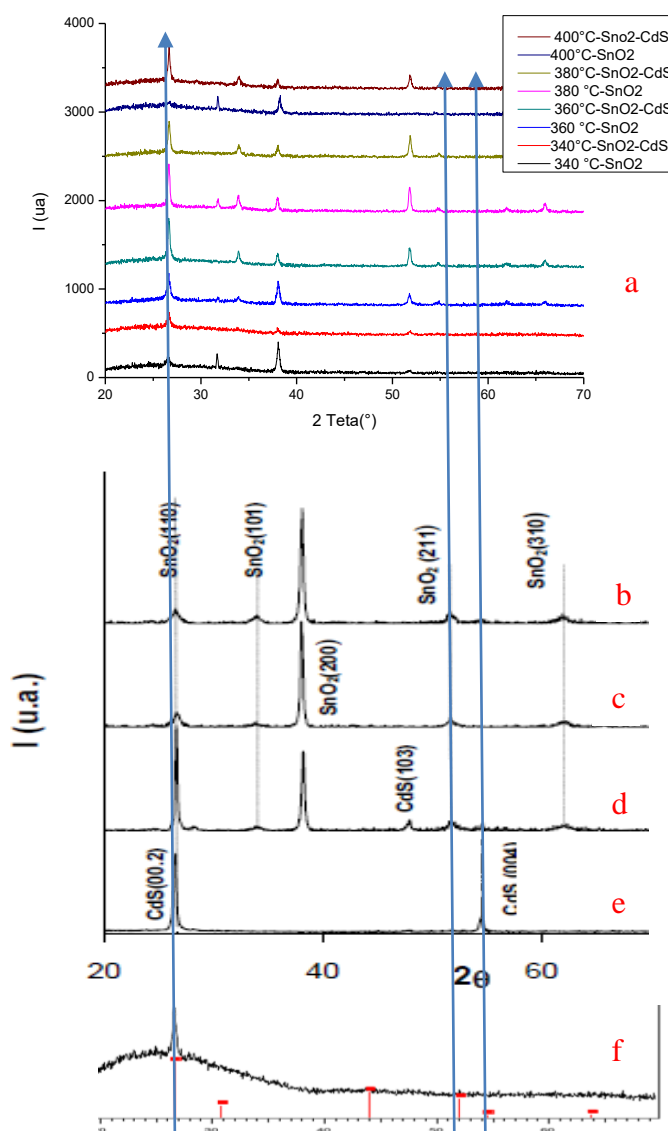


Figura 7. Difractogramas de Rayos X (DRX) de las películas: a) SnO₂ y SnO₂-CdS, sintetizadas por SP y DBQ a las temperaturas de: 340 -75 °C; 360 -75 °C; 380 -75 °C y 400 -75 °C. de éste trabajo y b) SnO₂:F depositada por atomización pirolítica c) SnO₂:F/CdS, d) SnO₂:F/CdS (evaporación) e) CdS depositado por evaporación f) patrón ICDD 1991 de Caicedo, L.2002).

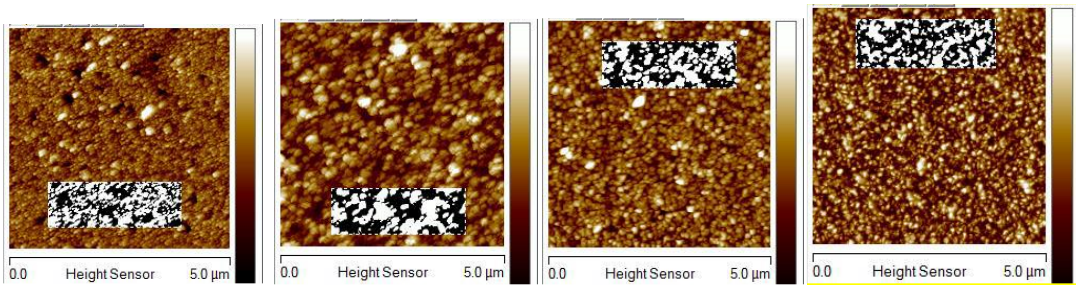


Figura 8. Micrograffías por AFM de las películas de SnO₂, sintetizada por spray pyrolysis a la Ts : a)340 °C, b) 360 °C, c) 380 °C, d) 400 °C, de una zona, cada una de (5x5um).

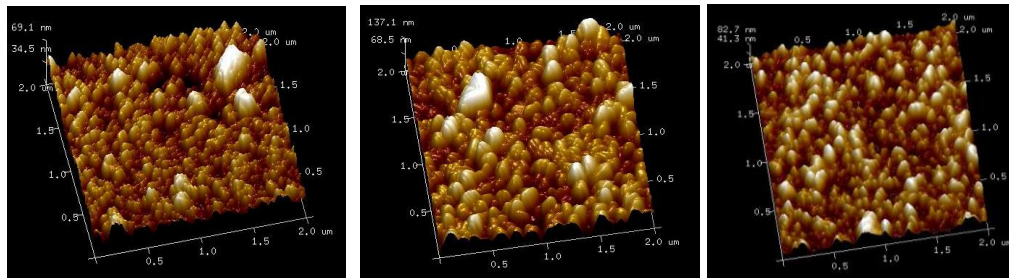


Figura 9. Micrograffías 3D por AFM de las películas de SnO₂, sintetizada por spray pyrolysis a la Ts: a)360 °C, b) 380 °C, y c) 400 °C, de una zona, cada una de (2 x 2um).