

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**Crecimiento y caracterización de películas de PbS obtenidas en diferentes  
medios acuosos**

**TESIS**

**Que para obtener el título de:**

**LICENCIADO EN FÍSICA**

**PRESENTA:**

**Carlos Alberto Marquez Ibarra**

**Director de Tesis:**

**Dr. Javier Hernández Paredez**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

## **AGRADECIMIENTOS**

En primera instancia por el apoyo y enseñanzas que me han brindado mis familiares los cuales siempre han creído en mí y me han alentado a lograr mis metas. Por otra parte, igualmente me gustaría agradecer a mis compañeros con quienes he compartido tanto tantas experiencias y horas de estudio que logramos una gran amistad que ha trascendido de lo académico.

También me gustaría agradecer al departamento de Física de la Universidad de Sonora por todo el apoyo recibido, del mismo modo a todos los profesores que nos transmiten sus conocimientos con la mejor disposición y con el objetivo de darnos las herramientas necesarias para nuestro desarrollo profesional.

Por otro lado, me gustaría dar un agradecimiento especial al Dr. Santos Jesús Castillo (DIFUS, UNISON), por el acceso a su laboratorio y apoyo técnico recibido, de igual forma al Dr. Horacio Antolín Pineda león (DIFUS y Departamento de Matemáticas, UNISON) por la formación recibida y el acercamiento al estudio de los semiconductores y el estado sólido.

Agradezco también a mi asesor de tesis el Dr. Javier Hernández Paredes (Departamento de Física, UNISON) por haberme brindado la oportunidad de transmitirme parte de sus conocimientos científicos, así como brindarme el apoyo para concluir con las etapas finales de mi desarrollo profesional.

Finalmente, un agradecimiento a la Dra. Hilda Esperanza Esparza Ponce (CIMAV, Chih.) por el apoyo brindado con la técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido, la cual fue de gran ayuda para el desarrollo de este trabajo.

# Tabla de contenido

1. Conceptos generales.....	8
1.1. Introducción.....	8
1.2. Justificación.....	9
1.3. Hipótesis.....	11
1.4. Objetivos.....	11
1.4.1. Objetivo general.....	11
1.4.2. Objetivos específicos.....	11
2. Marco teórico.....	12
2.1. Tipos de fuentes energéticas.....	12
2.2. Antecedentes.....	13
2.3. Celdas solares.....	16
2.3.1. Características del espectro solar:.....	17
2.4. Principios físicos de una celda fotovoltaica:.....	19
2.4.1. Modelo de gas de Fermi de electrones libres.....	19
2.4.2. Modelo de Kronig-Penney.....	21
2.4.3. Clasificación de los materiales según la teoría de bandas.....	25
2.4.4. Clasificación de los Semiconductores.....	27
2.4.5. Funcionamiento de una Celda Fotovoltaica de Unión PN.....	29
2.4.6. Composición de una celda solar de Unión PN.....	30
2.4.7. Características físicas y químicas del Sulfuro de Plomo.....	32
2.4.8. Diagrama de fase PbS.....	34
3. Materiales y métodos.....	35
3.1. Técnicas para la síntesis de películas delgadas.....	35
3.2. Caracterización de películas delgadas.....	37
3.3. Dopaje.....	39
3.4. Formulación química películas delgadas de sulfuro de plomo.....	41
3.5. Equipo de Caracterización.....	45
3.5.1. Microscopía óptica.....	45
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	46
4. Discusión y Resultados.....	46
4.1. Microscopía óptica.....	46
4.2. Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo EDS.....	52

5. Conclusiones.....	68
6. Recomendaciones para trabajos futuros .....	71
7. Referencias.....	72

## **TABLA DE FIGURAS**

Figura 1.1 mapa mundial de la distribución anual de irradiancia directa (GreenRhinoEnergy). .....	9
Figura 2.1 Gráfico del consumo energético mundial. ....	15
Figura 2.2 Gráfica de las mejores eficiencias logradas.....	17
Figura 2.3 Irradiancia espectral solar en función de la longitud de onda. <a href="https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/spectral-irradiance">https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/spectral-irradiance</a> .....	18
Figura 2.4 Barreras de potencial periódico. ....	22
Figura 2.5 Gráfico de $\rho \sin \alpha + \cos \alpha$ donde $\rho = 5\pi^2$ , podemos observar que las bandas sombreadas representan los valores de las energías permitidas para el electrón.....	25
Figura 2.6 Clasificación de los materiales según su ancho de banda de energías prohibidas. ....	27
Figura 2.7 Esquema de la configuración de un semiconductor intrínseco. ....	27
Figura 2.8 Esquema de ejemplos de semiconductor extrínseco de tipo-p y tipo-n.....	29
Figura 2.9 Esquema de un diodo de unión PN. ....	30
Figura 2.10 Esquema de la distribución por capas de una celda Fotovoltaica básica. ....	31
Figura 2.11 Celda unitaria de Sulfuro de plomo, donde los átomos grises son de plomo y los amarillos de azufre.....	32
Figura 2.12 Diagrama de fases de sulfuro de plomo con respecto a la variación de la concentración de azufre [23] .....	34
Figura 3.1 Volumen de interacción del Haz de electrones.....	38
Figura 3.2 Precursores de la reacción .....	43
Figura 3.3 esquema del proceso de baño químico .....	43
Figura 3.4 arreglo experimental para llevar a cabo el baño químico.....	44
Figura 3.5 aspecto de las películas delgadas con las distintas soluciones acuosas .....	45
Figura 4.1 Imágenes de las películas de <i>PbS</i> crecidas durante <i>20min</i> tomadas mediante microscopia óptica a 50X de: a) a partir de agua desionizada; b) agua destilada; c) agua del grifo; d) solución salina .....	47
Figura 4.2 1 Imágenes de las películas de <i>PbS</i> crecidas durante <i>20min</i> tomadas mediante microscopia óptica a 100X de: <b>a)</b> a partir de agua desionizada; <b>b)</b> agua destilada; <b>c)</b> agua del grifo; <b>d)</b> solución salina. ....	48
Figura 4.3 1 Imágenes de las películas de <i>PbS</i> crecidas durante <i>20min</i> tomadas mediante microscopia óptica a 200X de: <b>a)</b> a partir de agua desionizada; <b>b)</b> agua destilada; <b>c)</b> agua del grifo; <b>d)</b> solución salina. ....	50
Figura 4.4 1 Imágenes de las películas de <i>PbS</i> crecidas durante <i>20min</i> tomadas mediante microscopia óptica a 500X de: <b>a)</b> a partir de agua desionizada; <b>b)</b> agua destilada; <b>c)</b> agua del grifo; <b>d)</b> solución salina. ....	51
Figura 4.5 Imagen obtenida por MEB de la muestra obtenida por baño químico en agua desionizada a 50 °C por 20 min (muestra 1). Las zonas donde se realizó análisis químico semicuantitativo EDS. ....	52
Figura 4.6 Espectro EDS de la muestra 1 (agua desionizada) tomado en la zona 1 (zona homogénea) que se observa en la Figura 4.5. ....	54

Figura 4.7 ESPECTRO EDS de la muestra 1 (agua desionizada) tomado en la zona 2 (residuos sobre la película) que se observa en la Figura 4.5. ....	55
Figura 4.8 Imagen obtenida por MEB de la muestra obtenida por baño químico en agua destilada a 50 °C por 20 min (muestra 2). El análisis químico semicuantitativo EDS se realizó sobre toda el área de la imagen. ....	56
Figura 4.9 Espectro EDS de la muestra 2 (agua destilada) tomado en toda la zona de la imagen en la Figura 4.8. ....	57
Figura 4.10 Imagen obtenida por MEB de la muestra obtenida por baño químico en agua del grifo a 50 °C por 20 min (muestra 3). Las zonas donde se realizó análisis químico semicuantitativo EDS. .	59
Figura 4.11 Espectro EDS de la muestra 3 (agua del grifo) tomado en la zona 1 (partículas pequeñas sobre la superficie) que se observa en la Figura 4.10. ....	60
Figura 4.12 Espectro EDS de la muestra 3 (agua del grifo) tomado en la zona 2 (partículas pequeñas sobre la superficie) que se observa en la Figura 4.10. ....	60
Figura 4.13 ESPECTRO EDS de la muestra 3 (agua del grifo) tomado en la zona 3 (zona homogénea) que se observa en la Figura 4.10. ....	61
Figura 4.14 Imagen obtenida por MEB de la muestra obtenida por baño químico en solución salina (solución fisiológica) a 50 °C por 20 min (muestra 4). Las zonas donde se realizó análisis químico semicuantitativo EDS. ....	62
Figura 4.15 Espectro EDS de la muestra 4 (solución salina) tomado en la zona 1 (partículas pequeñas sobre la superficie) que se observa en la Figura 4.14. ....	63
Figura 4.16 Espectro EDS de la muestra 4 (solución salina) tomado en la zona 2 (zona homogénea) que se observa en la Figura 4.14. ....	63
Figura 4.17 Espectro EDS de la muestra 4 (solución salina) tomado en el punto 1 (zona oscura) que se observa en la Figura 4.14. ....	64
Figura 4.18 Imagen Comparativa Microscopia electrónica de Barrido, con <b>a)</b> PbS sol. Salina (0.9%), <b>b)</b> PbS-PEI[15], <b>c)</b> PbS – Zn [19] <b>d)</b> PbS -Sin Citrato de sodio[24]. ....	67

## **LISTA DE TABLAS**

Tabla 4.1 Composición en % <i>at.</i> de la película <i>PbS</i> obtenida en agua desionizada (muestra 1) en las zonas que muestra la Figura 4.5. ....	55
Tabla 4.2 Composición en % <i>at.</i> de la película <i>PbS</i> obtenida en agua desionizada (muestra 2) en toda la zona que muestra la Figura 4.8. ....	58
Tabla 4.3 Composición en % <i>at.</i> de la película <i>PbS</i> obtenida en agua del grifo (muestra 3) en las zonas que muestra la Figura 4.10. ....	61
Tabla 4.4 Composición en % <i>at.</i> de la película <i>PbS</i> obtenida en solución salina (muestra 4) en las zonas que muestra la Figura 4.14. ....	64
Tabla 4.5 Resumen de la Composición en % <i>at.</i> de las películas <i>PbS</i> en áreas donde se observó mayor homogeneidad (ver Figuras 4.5, 4.8, 4.10 y 4.14). ....	65

## Resumen

En este trabajo se estudió el papel que juega la presencia de cloruro de sodio u otros compuestos disueltos que son comunes en el agua común como lo pueden ser el calcio, flúor y magnesio, así como su papel para formar soluciones acuosas en la realización de la síntesis de películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS) mediante la técnica de depósito por baño químico. De particular interés fue estudiar el efecto de la presencia de electrolitos (NaCl) en la microestructura de las películas sintetizadas.

Las reacciones se llevaron a cabo con agua desionizada (Merck, agua para cromatografía), es decir, una solución acuosa en la que la presencia de electrolitos es mínima cuya resistividad es  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  y su pH es neutro. También se utilizó agua doble-destilada, agua directamente del grifo y finalmente solución salina de cloruro de sodio (Solución 0.9% p/V).

Con estos cambios en las soluciones acuosas, se estudió si la presencia de minerales como los antes mencionados afecta las características de las películas de PbS sintetizadas, especialmente la calidad en términos de adherencia, homogeneidad, composición química y microestructura.

Se depositó una película de PbS en cada una de las soluciones a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . La caracterización de las películas resultantes se llevó a cabo mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB), donde se observó la morfología superficial de las muestras, así como también la presencia de impurezas e irregularidades sobre la superficie de las películas.

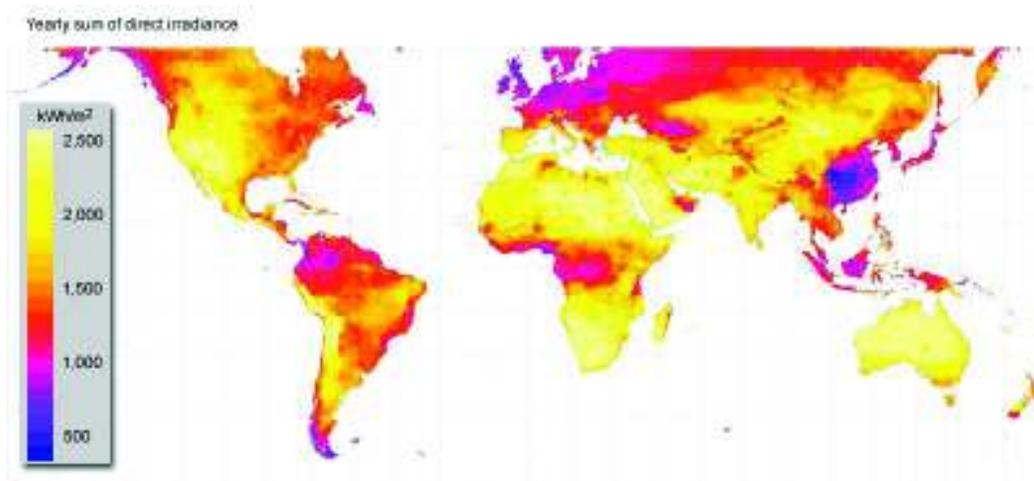
Además, se utilizó la herramienta de análisis químico semicuantitativo EDS para estudiar la composición química de las películas delgadas y descubrir si los iones presentes en las soluciones electrolíticas alteraron la composición química creando subproductos no deseados.

## ***1. Conceptos generales.***

### ***1.1. Introducción***

En la actualidad vivimos en un mundo en constante cambio y muy competitivo donde los países con mayor desarrollo tecnológico e industrial son los que alcanzan mayor prosperidad y progreso. Sin embargo, este progreso se sustenta en la mayoría de los casos en un mayor consumo energético, es en este panorama donde el acceso a la energía resulta vital para el desarrollo de los países. En México actualmente vivimos en una gran problemática de acceso a la energía a causa del precio de los hidrocarburos a nivel mundial. Debido a esto se han hecho numerosos esfuerzos en vano por garantizar el acceso a hidrocarburos a precios accesibles. Sin embargo, las alternativas que nos ofrece la industria privada no son viables por lo cual es importante el desarrollo tecnológico propio que haga viable su implementación, los países más desarrollados buscan alternativas menos contaminantes y que eliminen su dependencia de países que cuenten con hidrocarburos, es aquí donde las energías renovables han adquirido protagonismo como la nueva fuente energética de la humanidad [1].

Actualmente México busca distintas alternativas para solventar su necesidad energética, por esta razón es que ha comenzado a considerar el uso de fuentes de energía renovables. Sin embargo, México no ha desarrollado su sector tecnológico entorno a las energías renovables, sino que ha importado la tecnología de otros países. Dentro de las fuentes de energía renovables existe una que tiene un gran potencial en nuestro país, la energía solar, en la cual México cuenta con una posición geográfica envidiable ya que a diferencia de los países desarrollados México cuenta con una gran radiación solar en todo su territorio, como podemos ver en la figura 1, México cuenta con una intensa irradiancia que podría ser utilizada para la generación eléctrica, dicha posición favorable con la que cuenta México lo convierte en uno de los países más prometedores para el desarrollo de la energía solar [2].



**FIGURA 1.1** MAPA MUNDIAL DE LA DISTRIBUCIÓN ANUAL DE IRRADIANCIA DIRECTA (GREENRHINOENERGY).  
[HTTP://WWW.GREENRHINOENERGY.COM/SOLAR/RADIATION/EMPIRICAL EVIDENCE.PHP](http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/empiricalevidence.php)

## ***1.2. Justificación***

Las películas de PbS son de gran importancia en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como detectores infrarrojos, así como también en el desarrollo de celdas fotovoltaicas debido a que es posible modificar a conveniencia el ancho de la banda prohibida de estas películas, mediante numerosas técnicas física y químicas las cuales han sido ampliamente estudiadas.[3] Dentro de las técnicas de preparación más utilizadas tenemos al baño químico, una técnica muy versátil que permite preparar películas delgadas con distintos grosores a temperaturas relativamente bajas, además por la simplicidad y bajo costo de la técnica ha ganado popularidad como una técnica viable para su aplicación en celdas solares [1].

Sin embargo aun y cuando la técnica ha sido ampliamente estudiada y utilizada para crear películas delgadas desde principios de 1900, la implementación de esta técnica en semiconductores para celdas solares no sucedió hasta finales del siglo pasado, por lo que todavía existe mucho por estudiar para optimizar esta técnica en aplicaciones de tecnologías fotovoltaicas, más aun si tenemos en cuenta que existen varias tecnologías fotovoltaicas que se pueden ver beneficiadas de esto como lo es la tecnología de celdas solares de multicapa [1].

La técnica de baño químico tiene gran importancia debido a su versatilidad ya que muchos de los materiales que se perfilan como alternativas para su aplicación en celdas solares pueden ser preparados mediante esta técnica, en especial las tecnologías de celdas fotovoltaicas de películas delgadas, estas películas son de gran calidad debido a que la técnica de baño químico permite controlar la precipitación de los materiales que se desean depositar sobre sustratos, dicho control proviene de la posibilidad de controlar la hidrólisis de los precursores regulando la temperatura y la concentración de los mismos, de esta forma se pueden depositar capas muy delgadas (<50 nm) sobre la superficie de sustratos. Del mismo modo este método al no requerir de herramientas muy sofisticadas lo convierte en una técnica muy económica y replicable. [1]

Dentro de las características deseadas a la hora de preparar películas delgadas se encuentran el lograr arreglos cristalinos lo más perfectos posibles que permitan mejorar las propiedades ópticas y eléctricas del material, del mismo modo se busca una microestructura que sea lo más homogénea posible de manera que la deposición se logren superficies lo más uniformes donde las rugosidades y gránulos de la misma sean lo más pequeños posibles, en el mismo orden de ideas se busca que la película depositada tenga un grosor constante y que tenga el menor número de porosidades que puedan afectar su conductividad y su eficiencia [4].

Por este motivo este trabajo busca optimizar la técnica de depósito por baño químico utilizando distintos tipos de soluciones acuosas para descubrir qué papel juegan en la microestructura de las películas, de este modo lograr una microestructura favorable que mejore las propiedades de las películas semiconductoras y por ende mejore las propiedades de las celdas fotovoltaicas. Del mismo modo se busca que estos resultados puedan ser replicados para otros materiales y la posibilidad de desarrollar estudios en esta dirección.

Finalmente, comprobar que es posible modificar la microestructura de las películas delgadas de PbS y obtener películas más homogéneas con menos impurezas y una superficie donde la rugosidad sea mínima, a partir de todo esto lo más probable es

que mejoren las propiedades eléctricas y ópticas de las películas delgadas lo que podría ser replicado para otros materiales.

### ***1.3. Hipótesis***

La presencia de iones como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  en las soluciones acuosas puede alterar la microestructura de las películas delgadas de PbS depositadas mediante la técnica de baño químico. Lo que se espera es que las películas obtenidas en solución de cloruro de sodio muestren un mayor cambio en su microestructura debido a la cristalización de PbS con mayor adherencia sobre el sustrato de vidrio sin alterar en gran medida la composición del material semiconductor.

### ***1.4. Objetivos***

#### ***1.4.1. Objetivo general***

Obtener películas delgadas mediante la técnica de baño químico en diferentes medios acuosos para caracterizarlas y evaluar el efecto de la concentración de los iones de NaCl en su microestructura.

#### ***1.4.2. Objetivos específicos***

1. Crear películas de PbS en diferentes medios acuosos: a) agua desionizada; b) agua doble destilada; c) agua de la llave; d) solución salina (0.9%).
2. Observar las películas sintetizadas mediante microscopía óptica para hacer un análisis de su microestructura.
3. Hacer análisis fino de la microestructura empleando microscopía electrónica de barrido (MEB).
4. Hacer análisis químico semicuantitativo empleando espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

## ***2.Marco teórico***

### ***2.1. Tipos de fuentes energéticas***

En la actualidad las fuentes de energía [5] son el mayor impulso de nuestra sociedad ya que a partir de ellas podemos obtener energía eléctrica que alimenta todos los dispositivos y aparatos que utilizamos, así como también tienen un papel indispensable en las fábricas que generan todos los productos que consumimos actualmente. según sea el tipo de combustible por el cual generamos la energía podemos distinguir entre las fuentes de energía como energías renovables y no renovables, siendo las últimas también conocidas como energías tradicionales las cuales son combustibles limitados como es el caso de los combustibles fósiles el carbón y otros recursos naturales como el gas [6]. Las fuentes de energía no renovables son aquellas cuya materia prima proviene de recursos de la naturaleza y por lo tanto se considera limitados, además que dichos recursos solo se localizan en determinadas zonas del planeta, lo que crea dependencia de los países sin los recursos [1].

Dentro de las fuentes de energía no renovables tenemos al petróleo que es una mezcla homogénea de compuestos orgánicos en su mayoría hidrocarburos que se encuentran en depósitos sedimentarios en lugares donde hay o hubo mar [7]. El carbón también se encuentra dentro de este grupo siendo un combustible sólido conformado principalmente de carbono y está hecho de la fosilización de restos vegetales. Otro ejemplo es el gas natural que es una mezcla de hidrocarburos que se encuentran en yacimientos petroleros, aunque también se encuentran en yacimientos solos y finalmente tenemos a la energía nuclear que proviene de la desintegración de algunos tipos de átomos radioactivos que liberan energía que puede ser aprovechada [6].

En contraparte tenemos las fuentes de energía renovables que son aquellas que son virtualmente inagotables o que se renuevan constantemente, entre las fuentes de energía renovables se encuentra la energía hidráulica la cual aprovecha la energía potencial de distintos mantos acuíferos para transformarla en energía eléctrica por medio de transformadores. Sin embargo, esta tiene la desventaja de

no ser accesible para todos los países debido a la disponibilidad de mantos acuíferos.

Por otra parte, tenemos la energía eólica la cual es una fuente que aprovecha la energía cinética del viento para poderla transformar en energía eléctrica, dentro de sus ventajas se encuentra su disponibilidad. Sin embargo, su intermitencia juega un papel negativo en su contra [5].

La energía geotérmica es aquella que utiliza la actividad volcánica de la corteza aprovechando el calor para evaporar agua y mover turbinas, de esta forma se puede producir energía eléctrica. Sin embargo, resulta evidente que no cualquier territorio cuenta con la posibilidad de producir este tipo de energía ya que resulta muy difícil en terrenos rocosos e inestables [5].

También tenemos la biomasa la cual es una fuente de energía que aprovecha material orgánico para la generación de energía, este material orgánico tiene numerosos orígenes y distintas formas en las que se aprovechan, pero en general la biomasa tiene bajo contenido en carbono y más en compuestos volátiles como el oxígeno, esta fuente tiene la desventaja de que su logística para la obtención de biomasa muchas veces resulta muy complicada y costosa [5].

Finalmente, la energía solar la cual es una de las más prometedoras ya que esta se obtiene aprovechando la energía del sol por medio de celdas fotovoltaicas las cuales pueden ser ubicadas casi en cualquier territorio generando electricidad a diario siempre que haya sol. Sin embargo, su eficiencia aun no la hace lo suficientemente asequible lo cual crea un gran interés en el estudio de mejorar su eficiencia [7].

## ***2.2. Antecedentes***

A lo largo de la historia, la energía ha tenido un papel fundamental en su desarrollo, desde el descubrimiento del fuego por los seres humanos que significó una ventaja evolutiva el poder usar el fuego como fuente de energía para calentarse, ellos mismos y a sus alimentos lo que trajo como consecuencia un aporte extra de nutrientes que desencadenó en un mayor desarrollo cognitivo [5].

Durante la revolución industrial el uso del carbón como fuente de energía para las máquinas de vapor significó un gran motor de las economías de los países más industrializados [6]. Sin embargo, no fue hasta el siglo XX que el desarrollo económico y la alta demanda energética impulsó numerosas fuentes de energía como los combustibles fósiles, la energía eléctrica, la energía nuclear, etc. Todas estas fuentes energéticas fueron las responsables del gran desarrollo que se suscitó durante el siglo anterior y que construyó la sociedad en la que vivimos actualmente en la que los países más desarrollados son aquellos que tienen mayor demanda energética [5].

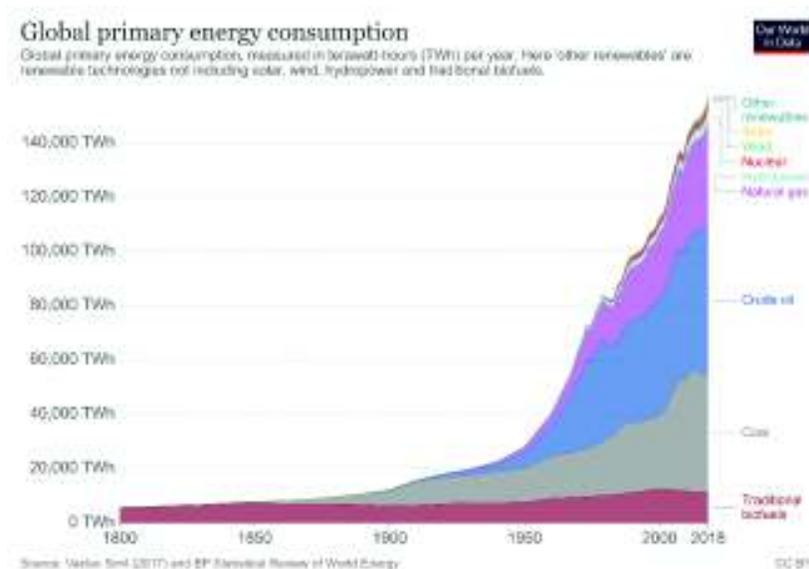
En la actualidad la energía es un recurso indispensable, por lo que ningún país podría desarrollarse sin el continuo suministro de ella, es por esa razón que muchos países como Estados Unidos consideran el suministro de fuentes energéticas como asunto de seguridad nacional, fue así como el petróleo reclamó su papel como fuente de energía predominante y formó parte de la agenda política de la mayor parte de países. Sin embargo, en países con alto grado de desarrollo como Noruega el cual a pesar de contar con recursos petrolíferos realizan ingentes inversiones en la transición energética y apuestan por las energías renovables [6].

A partir de la revolución industrial cuya fuente de energía predominante fue el carbón, donde Gran Bretaña a la cabeza de esta revolución se coronó como el principal consumidor de carbón. Gracias a su gran industrialización distintos países europeos y del resto del mundo emularon el modelo británico consumiendo carbón, esto perduró hasta finales del siglo XX, cuando el ya existente uso del petróleo tuvo su apogeo y comenzó a generalizarse su uso en aplicaciones industriales, pero su uso no solo se limitó a la industria, sino que también comenzó a ser utilizado domésticamente para iluminar y otras aplicaciones [6].

Otro factor que aceleró la dependencia actual de nuestra sociedad al petróleo fue la invención del automóvil y su posterior fabricación en masa que hizo más accesibles los carros a las personas lo que causó un aumento en el uso de petróleo, aunado a esto los avances científicos trajeron la electricidad a las ciudades, electricidad que

tenía que ser producida de alguna forma, fue ahí cuando el petróleo nuevamente comenzó a tener un papel más determinante [6].

Fue de esta forma en la que nuestra sociedad actual se convirtió en dependiente del petróleo y sus derivados para el progreso. Sin embargo, al ser un recurso que no es tan accesible y solo un puñado de países concentran grandes reservas de petróleo, se convirtió en un asunto de interés nacional el garantizar el suministro de petróleo a su país. A continuación, podemos observar en la figura 2.1, la evolución del consumo energético mundial en el que destaca el protagonismo y gran crecimiento que ha tenido el carbón, petróleo y gas natural [8].



**FIGURA 2.1 GRÁFICO DEL CONSUMO ENERGÉTICO MUNDIAL.**

<https://ourworldindata.org/energy>

Sin embargo, durante la segunda mitad del siglo XX los científicos se comenzaron a percatar que la explotación de los combustibles fósiles comenzaba a causar deterioros en el medio ambiente y fue ahí cuando se acuñó el término del calentamiento global, lo cual comenzó a preocupar a los gobiernos y se comenzaron a realizar diversos estudios para determinar los efectos que el calentamiento global podría tener [6].

A finales del siglo XX se llegó a la conclusión que el calentamiento global tenía causa humana por el uso extendido de combustibles fósiles que generaban gases de efecto invernadero, lo cual obligo a los gobiernos a tomar medidas al respecto, fue ahí cuando comenzó el auge de las energías renovables respaldados por numerosos acuerdos internacionales como el protocolo de Kioto que se acordó en 1997 y entro en vigor en 2005, este establece metas claras de los compromisos de los países desarrollados por hacer una transición energética a las energías sustentables [8]. En este contexto actualmente numerosos países desarrollados realizan grandes inversiones en energías alternativas. Sin embargo, el país que lidera la transición energética es Suecia quien es el primer país en llegar a ser 100% libre de petróleo [6].

### ***2.3. Celdas solares***

Como alternativa a los combustibles fósiles las energías renovables fueron ganando terreno, una de las fuentes de energía más prometedoras actualmente es la energía solar ya que se sabe que el sol es la fuente de energía más abundante de nuestro planeta, y es precisamente su gran disponibilidad lo que la hace tan atractiva ya que a diferencia de las energías fósiles cuyos recursos se encuentran solo en determinadas zonas geográficas, la energía solar está disponible para la mayor parte de la superficie terrestre. Sin embargo, es importante mencionar que no todos los territorios cuentan con la misma radiación solar como ya vimos anteriormente en la figura 1.1, existen ciertas zonas geográficas que cuentan con mayor irradiancia solar [6].

A pesar de que no todos los territorios cuentan con la misma irradiancia solar, actualmente esto no es un problema ya que actualmente los avances tecnológicos han hecho que la eficiencia de las celdas solares mitigue la falta de radiación solar, es por esta razón que no es extraño escuchar como países que no destacan por su radiación solar realizan grandes inversiones en energía solar, esto debido a que además de incrementar la eficiencia de las celdas solares los costos de las mismas también se han desplomado con el paso del tiempo, por ejemplo de 2010 a 2017 su

precio por kWh disminuyo en aproximadamente 70 % convirtiéndola en la energía renovable que más ha disminuido su precio en los últimos años [7]. En la figura 2.2 podemos observar la evolución de las eficiencias que han experimentado las distintas tecnologías de celdas solares.

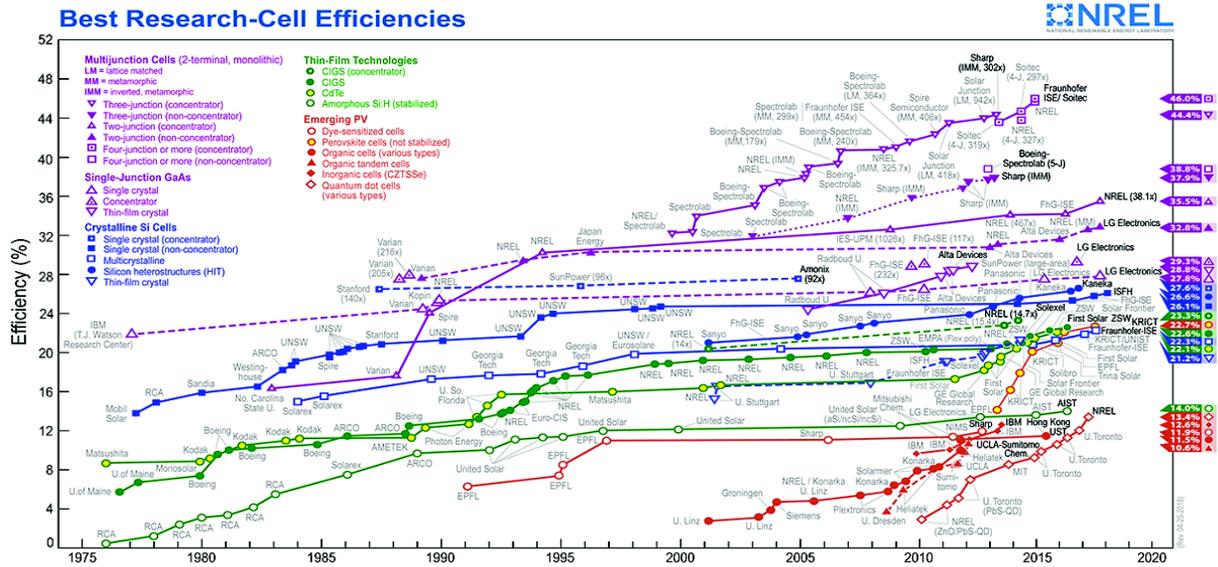


FIGURA 2.2 GRÁFICA DE LAS MEJORES EFICIENCIAS LOGRADAS. [HTTPS://WWW.NREL.GOV/PV/CELL-EFFICIENCY.HTML](https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html)

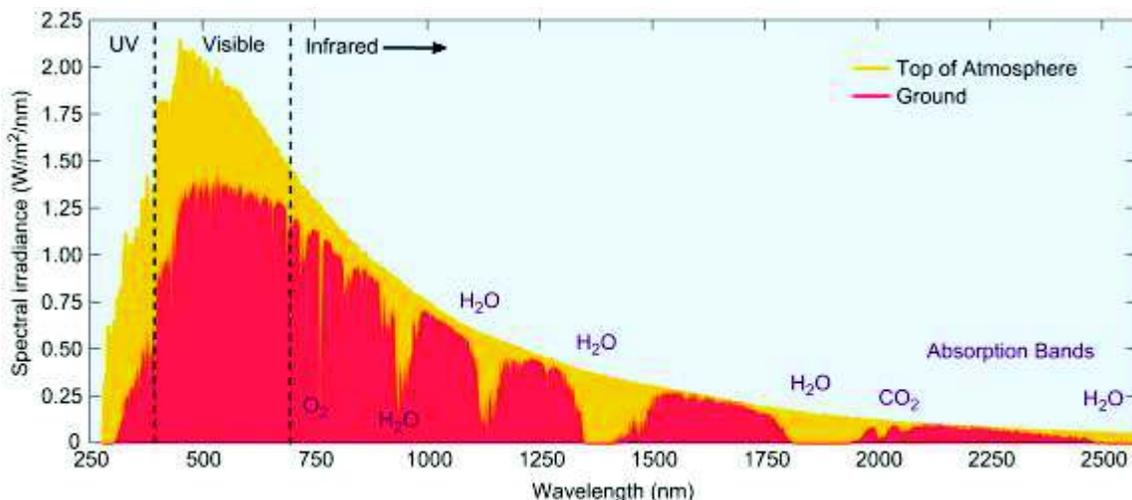
Sin embargo, la implementación de la energía solar aun cuenta con importantes retos siendo el principal su almacenamiento, esto debido a que para que su uso sea generalizado debe garantizar el acceso a la energía a cualquier hora del día y no solo mientras este el sol, lo que evidentemente también es un problema para lugares con pocos días soleados, para solucionar este problema generalmente son utilizadas distintas fuentes de energía como respaldo que complementan el suministro eléctrico [6].

### 2.3.1. Características del espectro solar:

El sol es considerado una fuente de energía ilimitada ya que se estima que el sol seguirá brillando por alrededor de 5,000 millones de años más. Por otro lado, la

energía que la tierra recibe del sol es inmensa de alrededor de 3 850 000 EJ al año mientras que el consumo mundial es de aproximadamente 470 EJ lo cual podría suministrar energía a toda la humanidad [9]. Sin embargo, más de la mitad de la energía solar es producida por países dentro de la unión europea lo que deja fuera a países con gran potencial en energía fotovoltaica como lo es México que es uno de los países con más potencial. Sin embargo, este potencial no es aprovechado [10].

La luz del sol está compuesta por fotones los cuales tienen tanto propiedades ondulatorias como corpusculares, estos fotones que la tierra recibe del sol tienen una distribución energética a lo largo del espectro electromagnético. Sin embargo, la distribución de estas energías no es uniforme y está determinada por el modelo de cuerpo negro, dicho modelo explica la relación que existe entre la temperatura de un cuerpo y su irradiancia, en el caso de sol su temperatura es de 6 000 K por lo que su máxima irradiancia se encuentra dentro de la luz visible entre los 400 y 700 nm, es por esta razón que hemos evolucionado para poder ver esas longitudes de onda ya que son las que más están presentes en la radiación solar, como consecuencia de esto es que las celdas fotovoltaicas más eficientes tienden a tener su máxima absorbancia en longitudes de onda en el infrarrojo cercano [10].



**FIGURA 2.3 IRRADIANCIA ESPECTRAL SOLAR EN FUNCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA.**  
[HTTPS://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/TOPICS/ENGINEERING/SPECTRAL-IRRADIANCE](https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/spectral-irradiance)

En la figura 2.3 podemos observar el espectro de irradiancia solar en función de la longitud de onda, donde podemos observar que parte de la energía emitida por el sol es la que recibimos en la superficie terrestre y podemos corroborar como es que efectivamente la energía proveniente del sol tiene su máxima irradiancia en longitudes de onda dentro de la luz visible, por esta razón es que las celdas solares tienen su máxima absorbanza en la zona del espectro visible y el infrarrojo.

## ***2.4. Principios físicos de una celda fotovoltaica:***

### ***2.4.1. Modelo de gas de Fermi de electrones libres***

Para poder explicar la teoría de bandas es importante partir del concepto de gas de Fermi de electrones libres el cual considera que los electrones que se encuentran más débilmente ligados a los núcleos de un metal pueden trasladarse con libertad dentro del volumen de dicho metal sin interaccionar ni con los núcleos ni con otros electrones por lo que la energía de este sistema es puramente cinética. A consecuencia de que los electrones son Fermiones es decir partículas que obedecen el principio de exclusión de Pauli, por lo que podemos considerar que los electrones comenzaran a llenar los niveles de energía según establece dicho principio a lo largo de un determinado volumen  $L^3$  [11].

Podemos modelar el comportamiento de los electrones como si se encontraran confinados en una caja tridimensional de longitud  $L$ , Para poder describir el comportamiento de los electrones debemos tomar en cuenta el spin y la función de onda  $\psi(x, y, z)$ , dicha función de onda la podemos expresar en la siguiente ecuación de Schrödinger, donde solo se contempla la contribución de energía cinética a la energía del sistema.

$$\frac{\hbar}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1)$$

Como dichos electrones se encuentran dentro de una caja cubica de arista  $L$  con muros impenetrables podemos establecer las condiciones de frontera de nuestro problema de la siguiente manera:

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) = 0 \quad (2.1)$$

$$\psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = 0 \quad (2.2)$$

Podemos encontrar que la solución a la ecuación de Schrödinger que cumple dichas condiciones de frontera será una función de onda de la siguiente forma:

$$\psi(x, y, z) = A_{x,y,z} \text{sen}(k_x x) \text{sen}(k_y y) \text{sen}(k_z z) \quad (3)$$

En forma vectorial lo podemos expresar como:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (4)$$

donde las componentes del vector  $\vec{k}$  están dadas por:

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, k_y = \frac{n_y \pi}{L}, k_z = \frac{n_z \pi}{L} \quad (5)$$

Donde

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3 \dots \quad (6)$$

De esta forma la energía estará dada de la siguiente forma:

$$E_{k_x, k_y, k_z} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (7)$$

Si tenemos en cuenta el espacio tridimensional formado los ejes  $k_x, k_y, k_z$  entonces podemos distinguir entre los planos formados por los respectivos valores de  $k_x, k_y, k_z$  y podemos notar que se forma una cuadrícula cuyas intersecciones representan estados estacionarios, además de que cada uno de los bloques formados por los planos tiene un volumen que está dado por  $\frac{\pi^3}{V} = \frac{\pi^3}{l_x l_y l_z}$ , y si tenemos en cuenta que en dicho volumen contiene  $N$  átomos que contribuyen con una cantidad de  $q$  electrones libres, entonces dichos electrones al ser fermiones solo dos pueden ocupar un mismo valor de energía pero con spin contrario, a consecuencia de esto y de la ecuación (6), estos rellenarán el octante positivo de una esfera en el espacio formado por  $K$ , cuyo radio llamaremos  $k_F$ , por lo que podemos comparar el volumen de dicho octante con los electrones de la siguiente manera:

$$\frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) = \frac{Nq}{2} \left( \frac{\pi^3}{V} \right) \quad (8)$$

Donde:

$$k_F = (3\rho\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Con:

$$\rho = \frac{Nq}{V} \quad (10)$$

La cual es la densidad de electrones libres por unidad de volumen, a partir de esto podemos definir la energía de Fermi la cual representa a la máxima energía que pueden tener los electrones libres que se encuentran en determinado material, dicha energía está dada por:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\rho\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

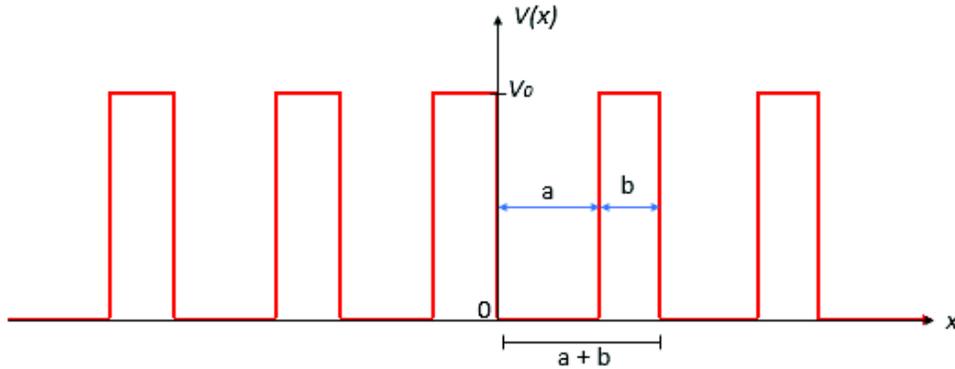
En dicha ecuación cabe mencionar que macroscópicamente tenemos una densidad de electrones  $\frac{N}{L^3}$

### ***2.4.2. Modelo de Kronig-Penney***

Este modelo propuesto por Ralph Kronig un físico de origen alemán y estadounidense que realizó importantes contribuciones en la cuántica y espectroscopia, dentro de sus contribuciones destacan el descubrimiento del spin y contribuciones a la teoría sobre la espectroscopia de rayos-X. Por otro lado, tenemos a William George Penney un matemático de origen inglés, profesor de física y matemáticas en el Imperial College de Londres, él desempeñó un papel protagónico en el desarrollo del programa nuclear de Gran Bretaña [11].

El modelo de Kronig-Penney fue de los primeros intentos formales para describir el comportamiento de los electrones en presencia de potenciales periódicos, como

podía ser el de una estructura cristalina de un metal o un semiconductor, dicho modelo se planteaba la idea de asumir los iones de un cristal metálico como una sucesión de barreras de potencial periódicos de altura  $V_0$  como el que podemos observar a continuación, ver Figura 2.4:



**FIGURA 2.4 BARRERAS DE POTENCIAL PERIÓDICO.**

Podemos formular la ecuación de Schrödinger para el sistema. Sin embargo, haremos la distinción entre dos diferentes regiones, la primera es  $0 < x < a$ , donde solo consideramos la energía cinética ya que en esta región la energía potencial es igual a cero. Por otro lado, tenemos la región  $-b < x < 0$  correspondiente a la barrera de potencial, por lo que partiremos de la ecuación de Schrödinger del sistema:

$$-\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi \quad (1)$$

Para la región de  $0 < x < a$  donde el potencial  $V = 0$ , la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha\psi = 0 \quad \text{con} \quad \alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (2)$$

Por otro lado, para la región  $-b < x < 0$  donde se encuentra una barrera de potencial  $V = V_0$ , en este caso la ecuación de Schrödinger queda de la siguiente forma:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \beta\psi = 0 \quad \text{con} \quad \beta^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (3)$$

La solución a la ecuación de Schrödinger para cada una de las regiones antes mencionadas, serán soluciones que podemos expresar mediante el teorema de Bloch, el cual establece que la función de onda para una partícula sometida a potenciales periódicos la podemos expresar con una función de onda plana que está siendo modulada por un término periódico que es característico del potencial. Por lo que dichas funciones tendrán la siguiente forma:

$$\psi_{nk_x}(x) = e^{ikx} U_{nk_x}(x) \quad \text{Teorema de Bloch} \quad (4)$$

Donde  $U_{nk_x}(x)$  representa el término que modula la onda plana  $e^{ikx}$ , a partir de estas podemos describir el movimiento de un electrón el cual se desplaza por un arreglo cristalino, sustituimos (4) en (2) y (3)

$$U''(x) + 2ikU'(x) + (\alpha^2 - k^2)U = 0 \quad 0 < x < a \quad (5)$$

$$U''(x) + 2ikU'(x) - (\beta^2 - k^2)U = 0 \quad -b < x < 0 \quad (6)$$

Resolviendo las ecuaciones (5) y (6), obtenemos las funciones de onda para cada una de las regiones, las cuales se cumple para el resto de los potenciales.

$$\psi(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad 0 < x < a \quad (7)$$

$$\psi(x) = Ce^{(\beta+ik)x} + De^{-i(\beta+ik)x} \quad -b < x < 0 \quad (8)$$

Debemos de tener en cuenta que  $A, B, C$  y  $D$  son constantes escogidas tales que,  $U(x)$  y  $U'(x)$  sean continuos cuando  $x = 0$  y  $x = a$ , y por la periodicidad de los potenciales también debe cumplirse para  $U(a) = U(-b)$  y  $U'(a) = U'(-b)$ , con

estas condiciones de frontera podemos expresar el siguiente sistema de ecuaciones:

$$A + B = C + D$$

$$i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = (\alpha - ik)C - (\alpha + k)D$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} = Ce^{-(\beta+ik)b} + De^{(\beta+ik)b}$$

$$i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)Be^{-i(\alpha+k)a} = (\beta + ik)Ce^{-(\beta+ik)b} - (\beta + ik)De^{(\beta+ik)b}$$

La solución no trivial al sistema de ecuaciones es la siguiente:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta\alpha} \text{Senh}(\beta b) \text{Sen}(\alpha a) + \text{Cosh}(\beta b) \text{Cosh}(\alpha a) = \text{Cos}[k(a + b)] \quad (9)$$

Esta ecuación la podemos simplificar si hacemos que  $V_0 \rightarrow \infty$  al mismo tiempo que hacemos  $b \rightarrow 0$ , pero conservando el producto de  $V_0 b$  constante, de esta forma como  $V_0 \gg E$  entonces logramos aproximar  $\beta \approx \frac{2mV_0}{\hbar^2}$ , por lo que  $\text{Cosh}(\beta b) \rightarrow 1$ , además por consecuencia de  $V_0 \gg E$  también podemos observar que el termino  $[(\beta^2 - \alpha^2)/2\beta\alpha] \text{Senh}(\beta b) \approx (\beta^2/2\beta\alpha) \text{Senh}(\beta b)$ . Sin embargo, podemos aplicar la aproximación de ángulos pequeños para  $\text{Senh}(\beta b) \approx \beta b$  cuando  $b \rightarrow 0$ , por lo que todo ese término se simplifica a  $(\beta^2 b/2\alpha) \text{Sen}(\alpha a)$ , de esta forma podemos escribir la siguiente expresión:

$$\text{Cos}(\alpha a) = \frac{\rho}{\alpha a} \text{Sen}(\alpha a) + \text{Cos}(\alpha a) \quad (10)$$

Donde  $\rho = 2\beta^2 ba/2$  es cual se le denomina parámetro de impermeabilidad y está relacionado con la intensidad del potencial de las barreras, donde si  $\rho \rightarrow \infty$  entonces es el caso de un material aislante, en contraparte si  $\rho \rightarrow 0$  entonces estamos hablando de un material conductor.

La ecuación (10) representa la energía de los electrones en la dirección  $x$ . Sin embargo, no todos los valores de energía están permitidos ya que los valores permitidos estarán determinados por el parámetro  $\rho$ , ya que  $\text{Cos}(ka)$  solo puede

tomar valores entre  $\pm 1$  y si  $\rho > 0$ , entonces esto genera bandas de energía permitidas.

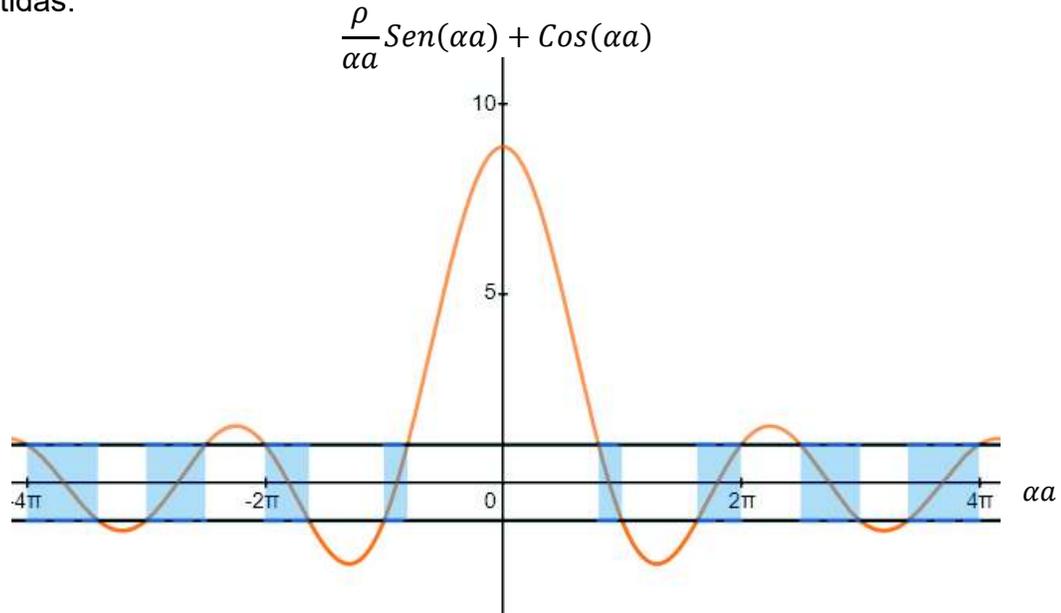


FIGURA 2.5 GRÁFICO DE  $\frac{\rho}{\alpha a} \text{Sen}(\alpha a) + \text{Cos}(\alpha a)$  DONDE  $\rho = \frac{5\pi}{2}$ , PODEMOS OBSERVAR QUE LAS BANDAS SOMBREADAS REPRESENTAN LOS VALORES DE LAS ENERGÍAS PERMITIDAS PARA EL ELECTRÓN.

### 2.4.3. Clasificación de los materiales según la teoría de bandas

A partir de las bandas energéticas obtenidas se puede hacer una clasificación de los materiales según sea el ancho de sus bandas de energía permitidas, de las cuales podemos distinguir entre, la banda de valencia la cual es la banda energética donde se encuentran los electrones ligados su correspondiente átomo. Por otro lado, tenemos la banda de conducción la cual es la banda energética en la cual los electrones que cuentan con esa energía tienen un enlace muy débil y estos pueden separarse fácilmente de su átomo. Sin embargo, existe una sección intermedia en la cual existen valores energéticos prohibidos para los electrones, a esta banda se le conoce como banda de energías prohibidas, a partir de ella podemos distinguir entre materiales conductores aislantes o semiconductores [12].

Para que exista el fenómeno de conducción es necesario que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción para lo cual deben adquirir

energía suficiente para superar la banda de energías prohibidas, a este fenómeno se le conoce como “band gap”.

En los materiales aislantes el ancho de la banda prohibida es muy grande por lo que resulta muy complicado que los electrones pasen de la banda de la banda de valencia a la banda de conducción ya que necesitarían mucha energía para que esto suceda. Estos son materiales que tienen muy baja conductividad eléctrica, por lo que oponen una gran resistencia al paso de corriente eléctrica a través de ellos, estos materiales son generalmente denominados no metales entre ellos se encuentran el carbono, flúor, nitrógeno entre otros [12].

Por otro lado, los materiales conductores tienen su banda de valencia y su banda de conducción casi traslapados por lo que resulta muy fácil que exista un transporte de electrones de la banda de valencia a la de conducción y que los electrones se puedan desplazar con facilidad a través de la estructura cristalina. Estos son materiales generalmente metálicos los cuales incrementan su conductividad eléctrica conforme baja su temperatura permitiendo el libre flujo de corriente eléctrica a través de ellos, algunos ejemplos son metales como el oro, la plata, cobre entre muchos otros.

Finalmente tenemos a los semiconductores los cuales tienen un ancho de banda prohibida intermedio por el cual sus transiciones de su banda de valencia a su banda de conducción son relativamente fáciles que ocurra, pero es necesario añadirle energía a los electrones para que esta transición ocurra. Estos materiales que comparten características tanto de aislantes como de conductores son los denominados semiconductores, los cuales incrementan su conductividad eléctrica conforme aumenta su temperatura, estos materiales generalmente son los metaloides o aleaciones con estos, algunos ejemplos son el silicio, germanio y antimonio por mencionar algunos. A continuación, podemos observar una representación de la clasificación de los tipos de materiales antes mencionados mediante la teoría de bandas [12].

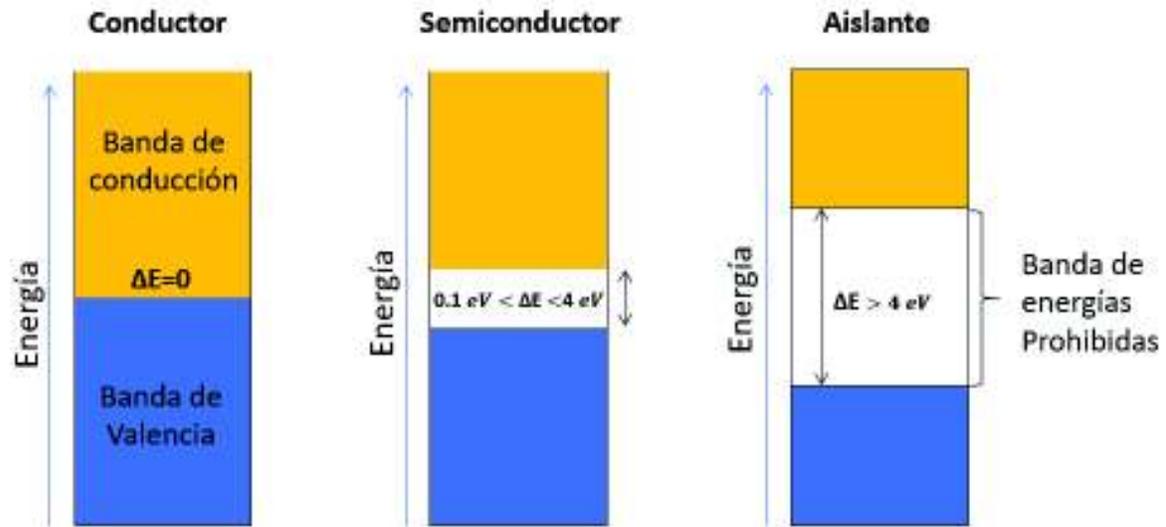


FIGURA 2.6 CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES SEGÚN SU ANCHO DE BANDA DE ENERGÍAS PROHIBIDAS.

#### 2.4.4. Clasificación de los Semiconductores

Los semiconductores a su vez suelen ser clasificados en dos grandes tipos, los semiconductores extrínsecos e intrínsecos, siendo los primeros los que están compuestos por átomos de un solo elemento formando estructuras cristalinas, mientras que los semiconductores extrínsecos son aquellos que cuentan con impurezas de otros átomos en su arreglo cristalino a lo que se le conoce como dopaje [12].

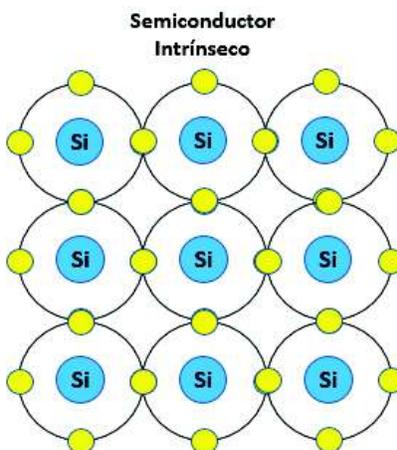


FIGURA 2.7 ESQUEMA DE LA CONFIGURACIÓN DE UN SEMICONDUCTOR INTRÍNSECO.

Por sus propiedades eléctricas los semiconductores fueron una gran revolución durante la segunda mitad del siglo pasado gracias en su implementación en numerosos dispositivos electrónicos, como lo son los transistores y los diodos. Los semiconductores que están compuestos por estructura cristalinas de un solo átomo son denominados semiconductores intrínsecos, algunos ejemplos son el germanio (Ge) y el Silicio (Si), siendo el silicio la base de la electrónica moderna gracias a su abundancia y sus propiedades [12].

Sin embargo, con el paso del tiempo se descubrió que se podía mejorar las propiedades eléctricas de los semiconductores añadiendo impurezas en su estructura cristalina, a lo que se denomina dopaje, y consiste en incorporar átomos de otro elemento para mejorar las propiedades eléctricas del material, estos materiales semiconductores dopados se les denomina semiconductores extrínsecos, según el dopaje podemos distinguir entre los materiales:

- Semiconductores tipo P: los cuales se caracterizan por contar con impurezas con átomos que otorgan deficiencia de electrones a la red cristalina tal es el caso del boro, Indio (In) o Galio (Ga), estos conducen a una deficiencia de portadores de carga a lo que se le conoce como “huecos” por lo que este tipo de material acepta electrones que no pertenezcan a su red cristalina, es por esta razón que se les denominan donadores de huecos.
- Semiconductores tipo N: son aquellos que cuentan con impurezas que causan un exceso de portadores de carga, algunos ejemplos son el fosforo (P), el Arsénico (As) o el Antimonio (Sb), estos otorgan un exceso de electrones que se podrán desplazar a través de la red cristalina mejorando sus propiedades eléctricas. En las figuras podemos observar ejemplos de semiconductores tipo N y tipo P respectivamente:

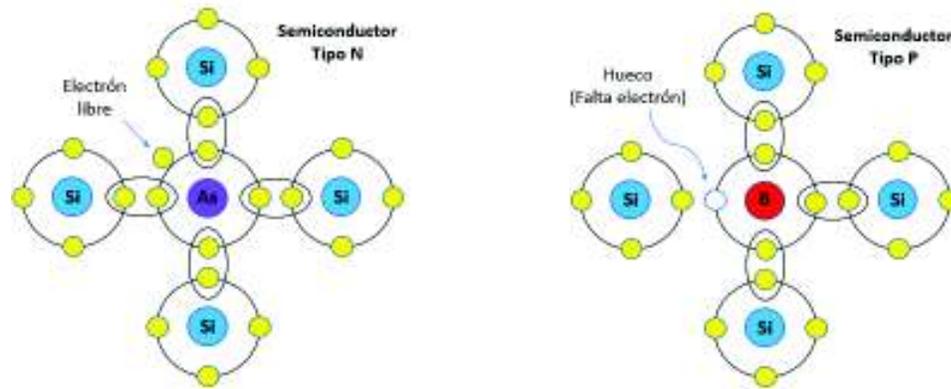


FIGURA 2.8 ESQUEMA DE EJEMPLOS DE SEMICONDUCTOR EXTRÍNSECO DE TIPO-P Y TIPO-N.

### 2.4.5. *Funcionamiento de una Celda Fotovoltaica de Unión PN*

Una celda fotovoltaica es un dispositivo que convierte la energía electromagnética proveniente del sol en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, el cual consiste en que los materiales semiconductores al ser expuestos a radiación electromagnética, más precisamente cuando se tiene la unión de un material semiconductor tipo P y un material tipo N, es en la interfase entre estos materiales donde la energía proveniente de los fotones es transmitida a determinados electrones que no están fuertemente enlazados a los átomos de la región N estos electrones son liberados y generan una carga negativa en material, a estos electrones se les conocen como portadores de carga negativa, los cuales se acumulan en la interfase entre los materiales generando lo que es conocido como zona de agotamiento [12].

Debido a la acumulación de carga en la zona de agotamiento y a que la región del material semiconductor tipo P tiene deficiencia de electrones a lo que se le conoce como portadores de carga positiva o "huecos", cuando la zona de agotamiento llega a una saturación crítica de portadores de carga negativos, es entonces cuando la diferencia de potencia es suficiente para que los electrones comiencen a cruzar hacia la región del material tipo P donde ocupan huecos y dichos huecos pasan a la región tipo N, cuando este proceso se prolonga llega un punto donde ya no hay

suficientes electrones para que continúen cruzando a la zona positiva es por esto que si se completa el circuito entre ambas regiones entonces los electrones que cruzan a la región P eventualmente por la diferencia de potencial van a ser nuevamente redirigidos a la región tipo N repitiendo el ciclo, es así como las celdas fotovoltaicas producen energía cuando existe una incidencia de energía electromagnética [12].

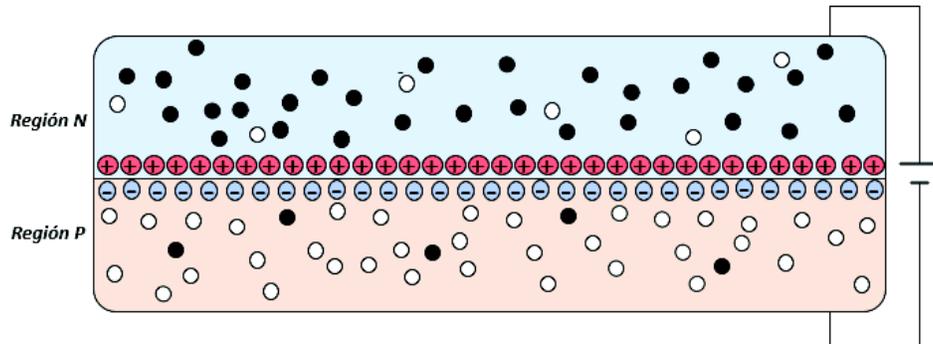


FIGURA 2.9 ESQUEMA DE UN DIODO DE UNIÓN PN.

#### ***2.4.6. Composición de una celda solar de Unión PN***

Una celda solar generalmente está compuesta de un sustrato de vidrio la cual tiene una primera capa de un óxido metálico transparente el cual servirá como contacto, pero al mismo tiempo deja pasar la luz a través de esta, generalmente es utilizado óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) el cual puede estar dopado con flúor o indio conocidos como FTO y ITO respectivamente. Después de esta capa le sigue la capa de un material semiconductor tipo N, la cual será la capa que aportará los electrones que serán desprendidos por la luz, seguida de esta capa se encuentra una capa de un material semiconductor tipo P la cual será la receptora de los electrones del semiconductor tipo N para que finalmente este circuito sea cerrado por medio de un contacto metálico que puede llegar a ser plata o algún metal conductor el cual será conectado al otro contacto de la celda para cerrar el circuito y permitir el flujo de energía [10].



FIGURA 2.10 ESQUEMA DE LA DISTRIBUCIÓN POR CAPAS DE UNA CELDA FOTOVOLTAICA BÁSICA.

Cabe aclarar que el sulfuro de plomo no se limita solo a ser un semiconductor tipo P ya que además de poder albergar impurezas de otros elementos en su estructura cristalina para ser una material tipo N, estas impurezas también pueden ser por átomos presentes en su estequiometria, donde si tenemos un cristal perfecto de sulfuro de plomo conformado por una cantidad equitativa de  $Pb^{+2}$  y  $S^{-2}$ , por lo que si se remueve un átomo de azufre esto dejaría a la estructura cristalina con un átomo sobrante de  $Pb^{+2}$  que dará lugar a que la estructura cristalina cuente con un exceso de dos electrones, lo que hará que el cristal en su conjunto se comporte como un semiconductor tipo N, del mismo modo si existe un exceso de átomos de azufre en la red cristalina estos otorgaran vacantes de electrones a la red lo que hará que el material tenga el comportamiento de un semiconductor tipo P.

Es por esto por lo que el tipo de semiconductor es una característica innata propia de cada material dependiendo de su red cristalina, por lo que independientemente de los elementos que tengamos presentes en un material semiconductor este va a contar con la característica de ser tipo P o tipo N dependiendo de los portadores de carga con los que cuente su arreglo cristalino [25].

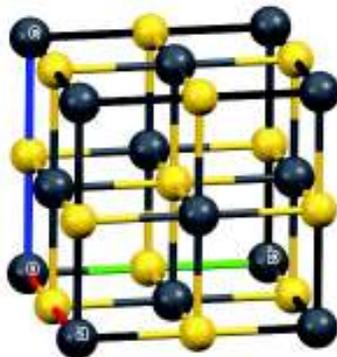
De esta forma la manera que existen distintas técnicas con las cuales se determina el tipo de semiconductor a través de sus propiedades eléctricas colectivas, una de estas formas es haciendo uso del efecto Hall en el cual se aplica un voltaje al

semiconductor para ver el comportamiento que presentan los portadores de carga con lo cual se determina que tipo de semiconductor se tiene.

#### ***2.4.7. Características físicas y químicas del Sulfuro de Plomo***

El sulfuro de plomo es un material conformado por átomos de plomo y de azufre intercalados cuya formulación química es PbS. El sulfuro de plomo puede extraerse del mineral llamado galena el cual posee la misma composición química, es un mineral de apariencia grisácea oscura o plateada, la cual es insoluble en agua y en ácidos débiles, puede ser disuelto en ácidos como el nítrico o el clorhídrico calentado, este mineral tiene un punto de fusión de 1114 °C y una densidad de 7.6 g/cm. [23]

El sulfuro de plomo es un compuesto que cuenta con enlaces iónicos, ya que este se forma a partir de la unión de un ion de plomo de valencia -2 y uno de azufre de valencia +2 formando una estructura similar a la del cloruro de sodio la cual es una sal que también cuenta con enlaces iónicos entre el cloro y el sodio. La estructura cristalina de del sulfuro de plomo consta de átomos de plomo y azufre intercalados los cuales forman una estructura cubica centrada en las caras donde hay un átomo de plomo en el centro de cada una de las caras de la estructura de la celda unitaria (Figura 2.11), dicha estructura es de las más compactas que existen, los ángulos de la celda  $\alpha=\beta=\gamma=90^0$  y las longitudes de celda  $a=b=c=5.931 \text{ \AA}$ .



**FIGURA 2.11 CELDA UNITARIA DE SULFURO DE PLOMO, DONDE LOS ÁTOMOS GRISES SON DE PLOMO Y LOS AMARILLOS DE AZUFRE.**

Dentro de las propiedades destacables de este compuesto tenemos que su fotosensibilidad es de  $2 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ , su índice de refracción es de 3.921 y este material presenta su mayor absorción de luz en el intervalo de los 300 a 600 nm, además al ser un material semiconductor cuyo ancho de su banda prohibida es de aproximadamente 0.41 eV, dichas características lo convierten en un material semiconductor de suma importancia ampliamente utilizado para fotodetectores y detectores de luz infrarroja debido al valor del ancho de su banda prohibida se corresponde con el infrarrojo. Sin embargo, una de sus aplicaciones más importantes es la de las celdas solares debido a que este material cuenta con una característica muy peculiar ya que su ancho de banda prohibida puede ser modificado dependiendo con que materiales sea conjugado en la unión PN lo que lo hace un material muy prometedor para celdas fotovoltaicas.[15]

Dentro de las técnicas de síntesis de películas delgadas de sulfuro de plomo más utilizadas tenemos métodos físicos como el depósito por láser pulsado con el cual por medio de un láser se evapora el material y dicho vapor es depositado sobre sustratos generalmente de vidrio. Sin embargo, uno de los métodos más prometedores con los que generalmente se preparan películas delgadas de sulfuro de plomo es el depósito de baño químico en el cual como su nombre lo indica es un método químico en el cual se lleva a cabo en un reservorio térmico donde se genera una reacción que crea el material que será depositado sobre el sustrato, este método tiene la ventaja de no requerir altas temperaturas ni equipo sofisticado lo que lo hace ideal para aplicaciones fotovoltaicas [1].

### 2.4.8. Diagrama de fase PbS

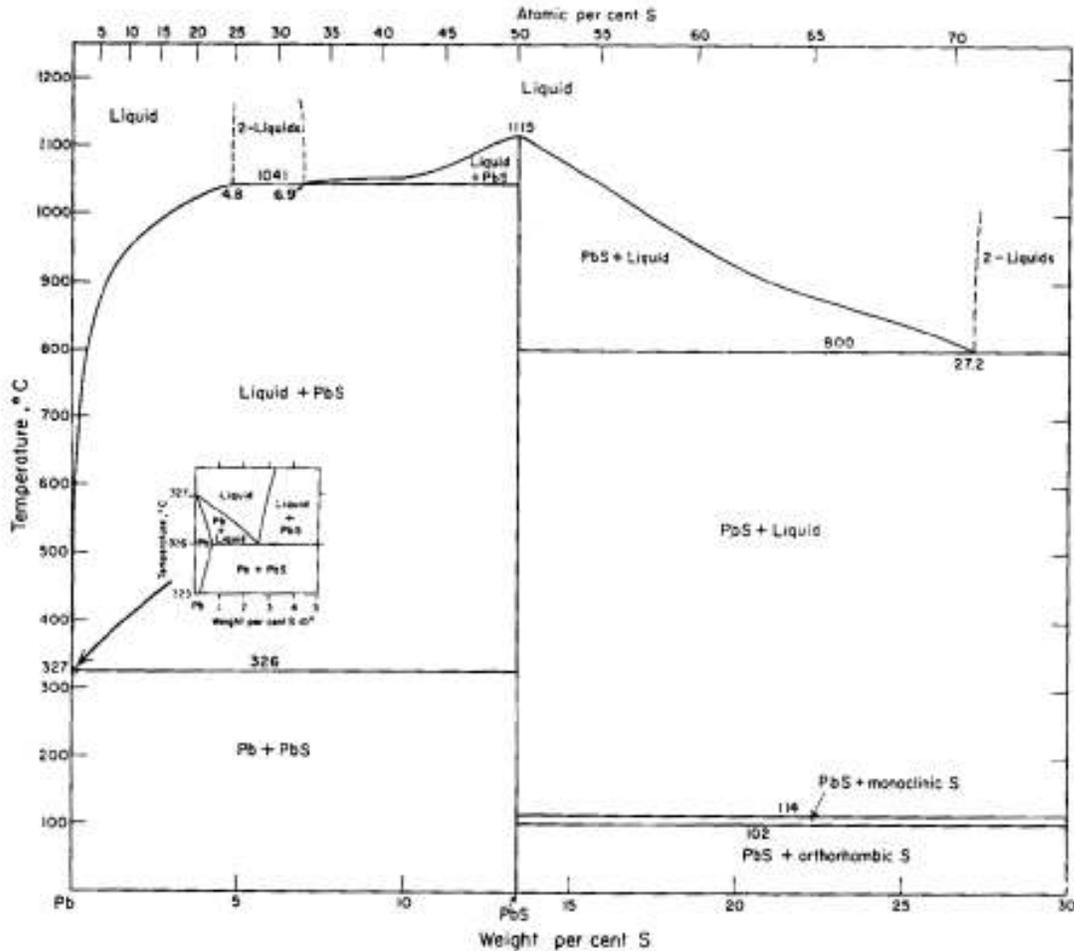


Fig. 1. Phase relations in the portion of the Pb-S system containing 0 to 30 wt percent S. All phases and phase assemblages coexist with vapor.

FIGURA 2.12 DIAGRAMA DE FASES DE SULFURO DE PLOMO CON RESPECTO A LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE [23]

En la figura 2.12 podemos observar el diagrama de fases del sulfuro de plomo con respecto a la concentración de azufre, donde podemos distinguir las distintas fases formadas a distintas temperaturas, en las cuales podemos ver como la reacción para llevar a cabo la formación de sulfuro de plomo solo tiene lugar cuando se tiene una relación de plomo y azufre uno a uno, por lo cual en cualquier otro caso podemos observar que no se pueden formar ningún otro compuesto derivado de la unión de estos átomos.

De este modo podemos ver como el sulfuro de plomo es un compuesto que requiere de una relación estequiométrica específica que es de igualdad de átomos de cada elemento, observamos como en cualquier otro caso fuera de la equidad de átomos de plomo y azufre tendremos la formación de sulfuro de plomo correspondiente a la cantidad de material disponible y el elemento que se encuentre en exceso se quedara como sobrante, de esta forma una saturación de plomo daría lugar a que este quedara por fuera del compuesto y lo mismo ocurriría con el azufre, solo que en el caso del azufre lo podemos encontrar en distintas disposiciones ya sea en su forma cristalina monoclinica o en su forma de cristalina ortorrómbico, en cual quiera de los casos estos sobrantes serán residuos de la formación de sulfuro de plomo según corresponda.

### ***3. Materiales y métodos***

#### ***3.1. Técnicas para la síntesis de películas delgadas***

Para obtener una celda fotovoltaica por medio de películas delgadas existen una gran variedad de métodos químicos y físicos para tal fin, dichas técnicas permiten la deposición de capas delgadas de material sobre una determinada superficie que generalmente son sustratos de vidrio, dichas capas delgadas pueden llegar a tener un grosor desde unos pocos nanómetros hasta unos cuantos micrómetros, por lo cual estas son muy frecuentemente utilizadas en la industria de la electrónica para realizar recubrimientos de materiales semiconductores para el desarrollo de componentes electrónicos de pequeñas dimensiones [16].

Dentro de las técnicas de deposición por métodos físicos se encuentran la deposición por Epitaxia por haces Moleculares o MBE por sus siglas en inglés (Molecular-Beam Epitaxy), [16] el cual es un método que consiste en sublimar o evaporar el material que se desea depositar sobre un sustrato monocristalino que se encuentra a una cierta temperatura, dicho sustrato será expuesto a un flujo en forma de un haz del material que ha sido sublimado o evaporado que es propulsado en la dirección del sustrato, todo este proceso se lleva a cabo en condiciones de alto vacío lo cual favorece que este proceso suceda. Este equipamiento normalmente cuenta con un cañón de electrones que se dirige en la dirección de la

deposición en el sustrato para observar el patrón de difracción de dichos electrones y observar el crecimiento de las películas delgadas lo que permite un gran control de las propiedades de dicha película logrando deposición muy controlada de material sobre el sustrato [16].

Otro método físico es el de Deposito por Laser Pulsado o PLD (Pulsed Laser Deposition), el cual consiste en el empleo de láseres potentes que inciden sobre el material que deseamos depositar causando su evaporación la cual creara un flujo de material que incidirá al sustrato depositando capas de material evaporado, dicho proceso también se da en condiciones controladas de alto vacío las cuales favorecen que el proceso suceda de la manera más optima. Al igual que la técnica anterior esta técnica requiere de equipo muy sofisticado. Sin embargo, dicho equipo permite tener un control muy preciso sobre el crecimiento de las capas de material [16].

Dentro de los métodos químicos de deposición podemos mencionar a la deposición química por vapor o CVD (Chemical Vapor Deposition) es un método que consiste en la evaporación del material que se desea depositar dentro de una cámara la cual no necesita estar en condiciones de alto vacío, dicha evaporación muchas veces se da con ayuda de plasma con el cual dicho vapor reacciona químicamente con la superficie del sustrato depositando capas de material formando una estructura cristalina, este método no es tan sofisticados como los antes mencionados y en principio es más sencillo, aun así permite un gran control del espesor de la película depositada [16].

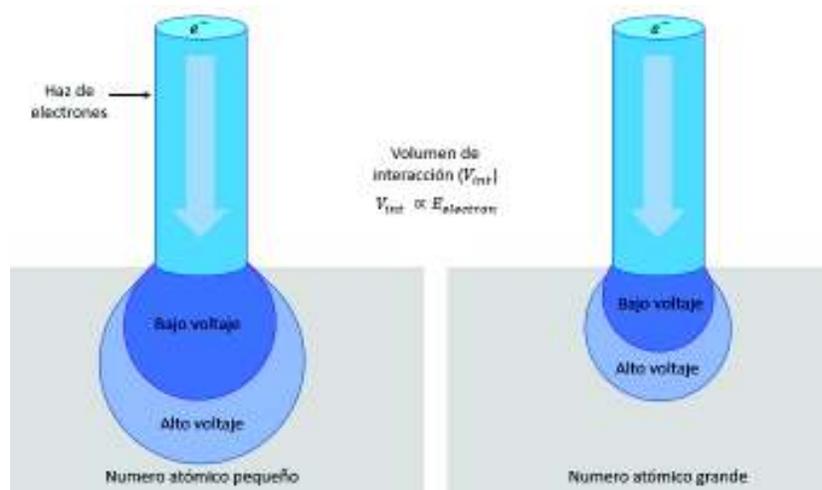
Finalmente, tenemos la técnica de depósito por baño químico o CBD (Chemical Bath Deposition) [3] la cual es una técnica que consiste en realizar una solución con los precursores del material que deseamos depositar sobre el sustrato para posteriormente sumergir los sustratos en la solución, la cual a su vez se encuentra en un reservorio térmico con un líquido que generalmente es agua que se encuentra a una determinada temperatura que favorece la reacción química la cual al realizarse y entrar en contacto con el sustrato comienza a depositar gradualmente el material sobre la superficie del sustrato formando capas muy homogéneas, dicha

técnica no requiere de equipos ni condiciones muy sofisticadas lo que la hace una técnica de bajo costo y que puede ser llevada a cabo con material básico de laboratorio, pero obteniendo películas de gran calidad [16].

### ***3.2. Caracterización de películas delgadas***

Para crear una celda solar es necesario tener una certeza de que materiales estamos depositando sobre el sustrato, además de conocer la microestructura de las capas depositadas, es por eso por lo que existen una gran cantidad de técnicas y dispositivos de microscopia que nos ayudan a conocer las características morfológicas, así como también su composición química, de esta forma nos podemos asegurar que cada una de las películas delgadas que conforman nuestra celda están compuestas del material deseado.

Para tal fin entre las técnicas de microscopia más utilizadas se encuentran la microscopia electrónica de Barrido (MEB) o SEM (Scanning Electron Microscopy) por sus siglas en inglés, el cual consiste en un dispositivo que generalmente tiene un filamento de tungsteno por el cual fluyen grandes cantidades de corriente, en este proceso algunos electrones son liberados, dichos electrones son acelerados por unos electroimanes que rodean el filamento, de esta forma los electrones acelerados son colimados al pasar por una serie de rendijas metálicas, después el haz de electrones es dirigido por medio de lentes magnéticas, que son electroimanes en forma toroidal que desvían la trayectoria del haz de electrones para escanear la muestra que se busca observar, todo esto sucede en una cámara que se encuentra al alto vacío [17].



**FIGURA 3.1 VOLUMEN DE INTERACCIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES**

Como podemos observar en la Figura 3.1, el volumen de interacción de los electrones es proporcional a la energía de los electrones, es decir la aceleración alcanzada por el voltaje del electroimán que acelera los electrones provenientes del filamento, de este modo se ajusta la energía de los electrones según el material que deseamos observar, donde para los materiales con un mayor número atómico las interacciones de los electrones con los átomos del material son más probables por lo que el volumen de interacción será menor que el volumen de interacción del mismo haz de electrones en un material con un número atómico menor, en otras palabras entre mayor sea el número atómico de los elementos con los que está compuesto el material se necesitara mayor voltaje para poderlo observar [17].

De esta forma la imagen será construida a partir de los electrones secundarios provenientes de la interacción del haz de electrones con los átomos del material, y como veíamos antes los materiales con mayor número atómico tienen mayor probabilidad de tener interacción por lo que el número de electrones dispersados será mayor y por lo tanto los átomos de mayor número atómico mostrarán mayor brillo, mientras que los átomos con menor número atómico como es más difícil que interaccionen con los electrones entonces estos se observarán más opacos [17].

Además de formar imagen con los electrones que provienen de los átomos con los que interaccionan, el equipo de microscopia electrónica de barrido generalmente cuenta con un sensor que puede realizar un análisis químico semicuantitativo EDS de la muestra que se está observando, esto lo logra debido a que como explicábamos anteriormente, al interaccionar los electrones con los átomos de la muestra, en algunos casos estos electrones interaccionan con los electrones de los niveles más bajos haciendo que se exciten y generen rayos X los cuales son característicos de cada elemento debido a su estructura atómica, de este modo a partir de ellos podemos conocer la composición de los elementos que están presentes en la muestra observada, otorgando más información sobre la muestra [17].

### ***3.3. Dopaje***

Para la síntesis de películas delgadas es muy común que se agreguen dopantes que mejoren las propiedades del material semiconductor por lo cual existe una gran variedad de compuestos que son añadidos para lograr cambios físicos y estructurales en la estructura del material que deseamos depositar. Por ejemplo Rex Rosario [18] y sus colaboradores realizaron un dopaje de películas delgadas de Sulfuro de Plomo (PbS) con Aluminio (Al) a distintas concentraciones (0,2,4,%) haciendo uso de la técnica de nebulización por spray pirolisis, la síntesis se realizó utilizando nitrato de plomo ( $\text{PbNO}_3$ ) como fuente metálica, cloruro de Aluminio ( $\text{ClAl}_3$ ) como dopante, tiourea como fuente de sulfuro donde la relación de molaridad entre la tiourea y el nitrato de plomo es uno a uno, finalmente se disuelve en agua desmineralizada y se hacen crecer sobre sustratos de vidrio [18].

Por medio de microscopia de UV-visible obtuvieron los espectros de absorbancia y transmitancia, de dichos espectros haciendo uso del método de Tauc, se obtuvo que conforme se incrementa el porcentaje de aluminio en la mezcla se incrementa significativamente el ancho de la banda de energías prohibidas (1.54 eV - 1.66 eV) del sulfuro de plomo esto se ve reflejado en una mejora en la eficiencia de las celdas solares construidas con este material

Por otra parte, Mengting Liu [19] y sus colaboradores doparon películas delgadas de PbS con zinc (Zn) por medio de la técnica de baño químico (CBD) donde los reactivos utilizados fueron, una solución de acetato de plomo ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ) y agua destilada a una concentración de 0.2 M, después se agregó citrato trisódico ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 1 M como agente a complejante finalmente se reguló el pH usando hidróxido de sodio procurando mantenerlo alrededor de 12, posteriormente fue añadido acetato de zinc a distintas concentraciones (0, 1, 2, 3, 4, 5%), finalmente fue adicionado a la solución tiourea 0.4 M para proporcionar los átomos de azufre, en ese momento se introdujeron los sustratos de vidrio sobre los cuales se hizo crecer el sulfuro de plomo en baño químico.

Al visualizar las muestras bajo la técnica de difracción de rayos-X (XRD) se observó que los cristales formados redujeron su tamaño de 20.6 nm a 16.7 nm con el aumento de la concentración de zinc como dopaje, lo que indica una superficie más homogénea. Por otro lado, se obtuvieron sus espectros de absorbancia por medio de espectroscopia de UV-visible y se observó que el ancho de la banda de energías prohibidas se incrementó notablemente. (1.14 eV a 1.74 eV).

También tenemos el ejemplo de Chávez. M [20] y su equipo realizaron celdas solares utilizando FTO como conductor después una capa de CdS como semiconductor tipo N posteriormente una capa de PbS dopada con iones de litio que juega el papel de semiconductor tipo P y finalmente una capa de Aluminio para completar el circuito, para la síntesis de Sulfuro de Plomo dopado con iones de litio se sintetizó una solución con acetato de plomo ( $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ), nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), hidróxido de potasio (KOH), Tiourea ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ) y nitrato de Litio ( $\text{Li}(\text{NO}_3)$ ), el crecimiento se realizó por medio de depósito por baño químico a 40°C sobre las capas de FTO y CdS.

Como resultado se pudo observar por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) que la rugosidad superficial se redujo notablemente haciendo más homogénea la morfología superficial de la capa de PbS, en adición a esto las celdas construidas a partir de PbS dopado con iones de litio presentaron una mejora en el voltaje de circuito abierto de la celda

### ***3.4. Formulación química películas delgadas de sulfuro de plomo***

Para realizar las películas delgadas se utilizó la técnica de depósito de baño químico (CBD) antes mencionado debido a las ventajas en cuanto a su practicidad, bajo costo y la gran versatilidad que ofrece la técnica. Además, esta técnica permite crecer películas delgadas de distintos espesores mediante el ajuste de varios parámetros como: la concentración de reactivos en la solución, la temperatura de la solución del baño químico, y el tiempo de crecimiento.

Se realizaron varias pruebas previas para determinar los parámetros óptimos de crecimiento de las películas atendiendo su aspecto a simple vista. Las características que fueron observadas para hacer este análisis fueron su homogeneidad de deposición, su espesor y acabado superficial. Una vez hecho esto se llevaron a cabo las reacciones de la siguiente manera.

Primeramente, se agregaron 50 mL de agua (desionizada, destilada, directamente del grifo o solución salina de cloruro de sodio 0.9%) en un vaso de precipitado (Pyrex) de 250 mL. A este volumen de agua se le agregó rápidamente en el siguiente orden: 1) 5 mL de acetato de plomo (Sigma-Aldrich, Toluca, 99.9% grado de pureza) a una concentración de 0.5 M<sup>(a)</sup>; 2) 4 mL de polietilenimina (3.5 mL/50 mL de agua); 3) 6 mL de tiourea 1 M y 4) 5 mL de hidróxido de sodio NaOH 1 M.

Cabe mencionar que se utiliza la tiourea en exceso para hacer una solución más ecológica al intentar garantizar que todo el Pb reaccione con el S. Hasta antes de agregar el hidróxido de sodio, el pH de la solución es cercano al neutro, pero al agregar el hidróxido de sodio este sube hasta aproximadamente 9. También es importante mencionar que se espera que la polietilenimina actúe como un agente complejante que se coordinará con los átomos de Pb para después liberarlos y que estos se unan al S. El mecanismo de reacción ya ha sido propuesto en la literatura [15], el cual se describe brevemente a continuación. Inicialmente, al agregar los

(a) Molaridad (moles soluto/volumen solución)

precursores a la solución lo más rápido posible se producen dos reacciones químicas de manera simultánea.

1) Por una parte, el acetato de plomo  $Pb(CH_3COO)$  en presencia del hidróxido de sodio  $NaOH$  da lugar a la formación de acetato de sodio  $Na(CH_3COO)$  e hidróxido de plomo  $Pb(OH)_2$ . El hidróxido de plomo y la polietilenimina PEI interactúan, entonces el plomo se coordina con la polietilenimina debido a la afinidad con los átomos de nitrógeno, los cuales presentan como característica ser donadores de electrones. También, a valores de pH alcalinos los nitrógenos de los grupos imina (R-NH-R) pierden sus protones, volviendo estas zonas aún más electronegativas y por ende presentando mayor afinidad por los iones  $Pb^{+2}$ .

2) Por otro lado, la tiourea  $SC(NH_2)_2$  en el medio alcalino se descompone y genera ácido sulfhídrico  $H_2S$ , dióxido de carbono  $CO_2$  y amoníaco  $NH_3$ , en forma gaseosa.

Posteriormente, la solución se llevó a una temperatura de  $50^\circ C$ , y bajo estas condiciones, el calor añadido provoca que los átomos de plomo sean liberados del PEI en forma de iones  $Pb^{+2}$ , los cuales, se recombinan con los iones  $S^{2-}$ , formando  $PbS$ .

Una vez es generado el sulfuro de plomo este comienza a adherirse a la superficie del sustrato, es en este momento que la solución comienza a mostrar un aspecto lechoso blanquecino el cual se va oscureciendo con el paso del tiempo conforme se generan los granos de  $PbS$ .

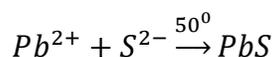
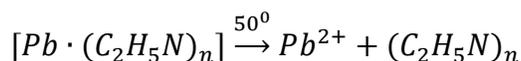
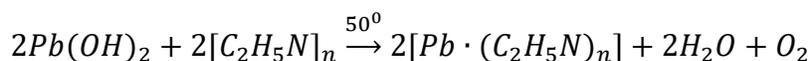
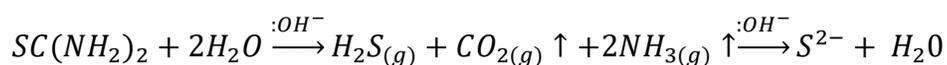
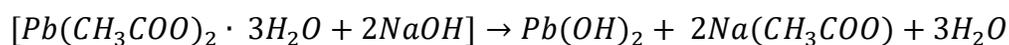




FIGURA 3.2 PRECURSORES DE LA REACCIÓN

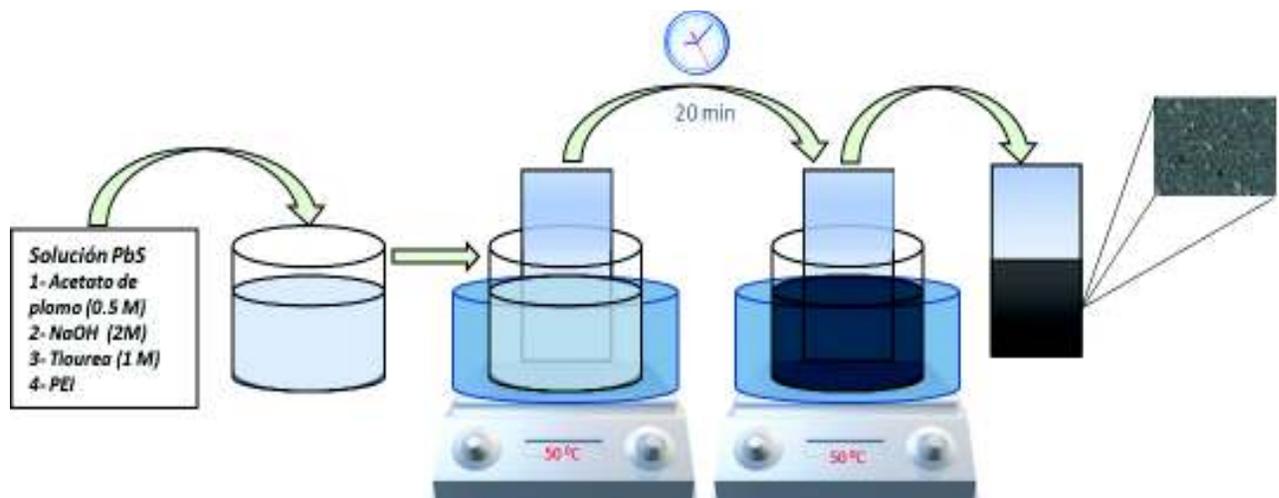


FIGURA 3.3 ESQUEMA DEL PROCESO DE BAÑO QUÍMICO



**FIGURA 3.4 ARREGLO EXPERIMENTAL PARA LLEVAR A CABO EL BAÑO QUÍMICO.**

Los sustratos fueron sometidos a baño químico durante 30 minutos para obtener un espesor considerable para poder realizar la caracterización. Además, las películas obtenidas y que corresponden al agua desionizada, tridestilada, del grifo y agua salina fueron analizadas para encontrar sus diferencias en cuanto a características químicas como su composición y físicas como su morfología estructural y superficial.

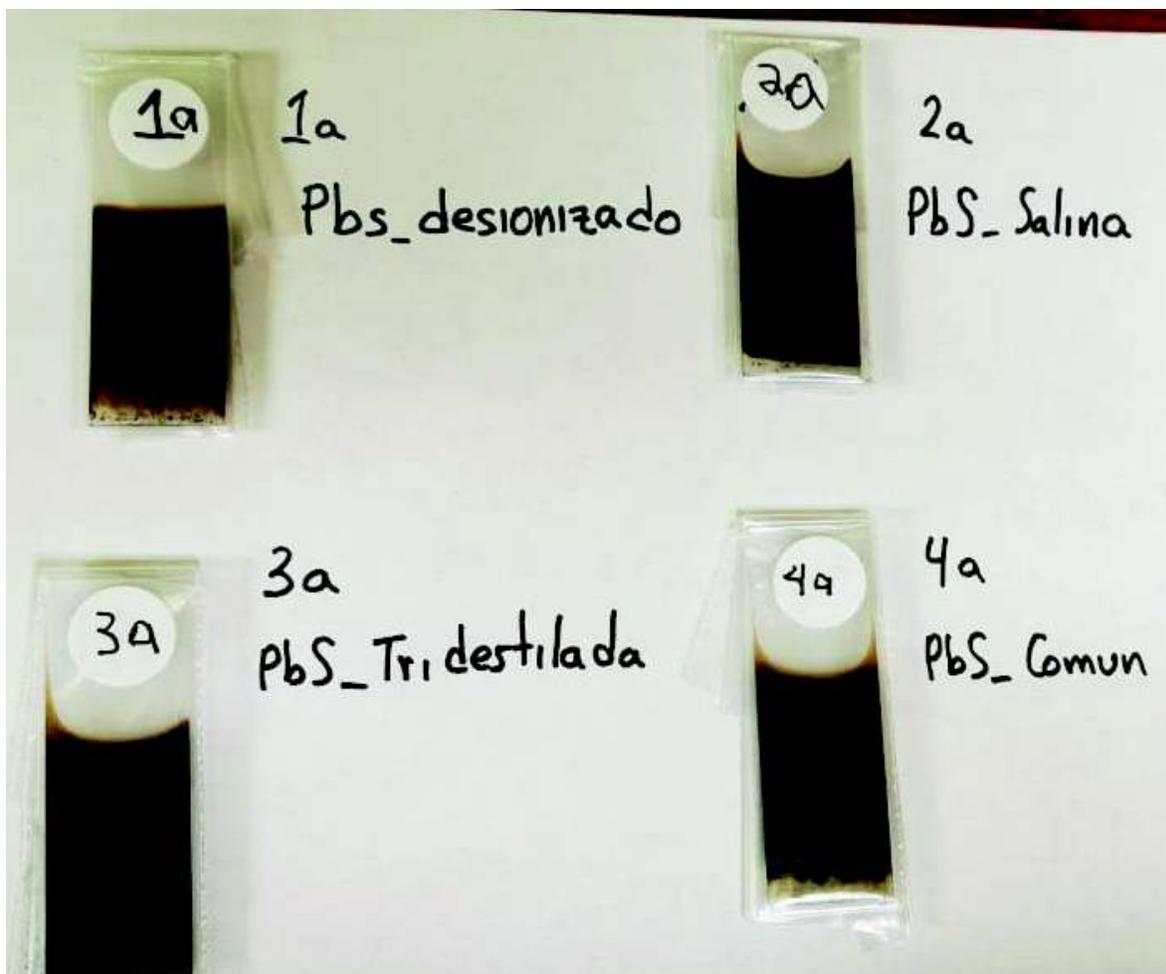


FIGURA 3.5 ASPECTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CON LAS DISTINTAS SOLUCIONES ACUOSAS

### ***3.5. Equipo de Caracterización***

#### ***3.5.1. Microscopia óptica***

Las películas obtenidas fueron observadas en un microscopio óptico Labomed MET 400 equipado con una cámara Atlas de 16 MP y con polarizador. Las imágenes fueron tomadas a 50, 100, 200 y 500X y analizadas a través del software PixelPro 3.0.

### ***3.5.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)***

Las muestras se analizaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEJSM-7401F equipado con un sistema EDS.

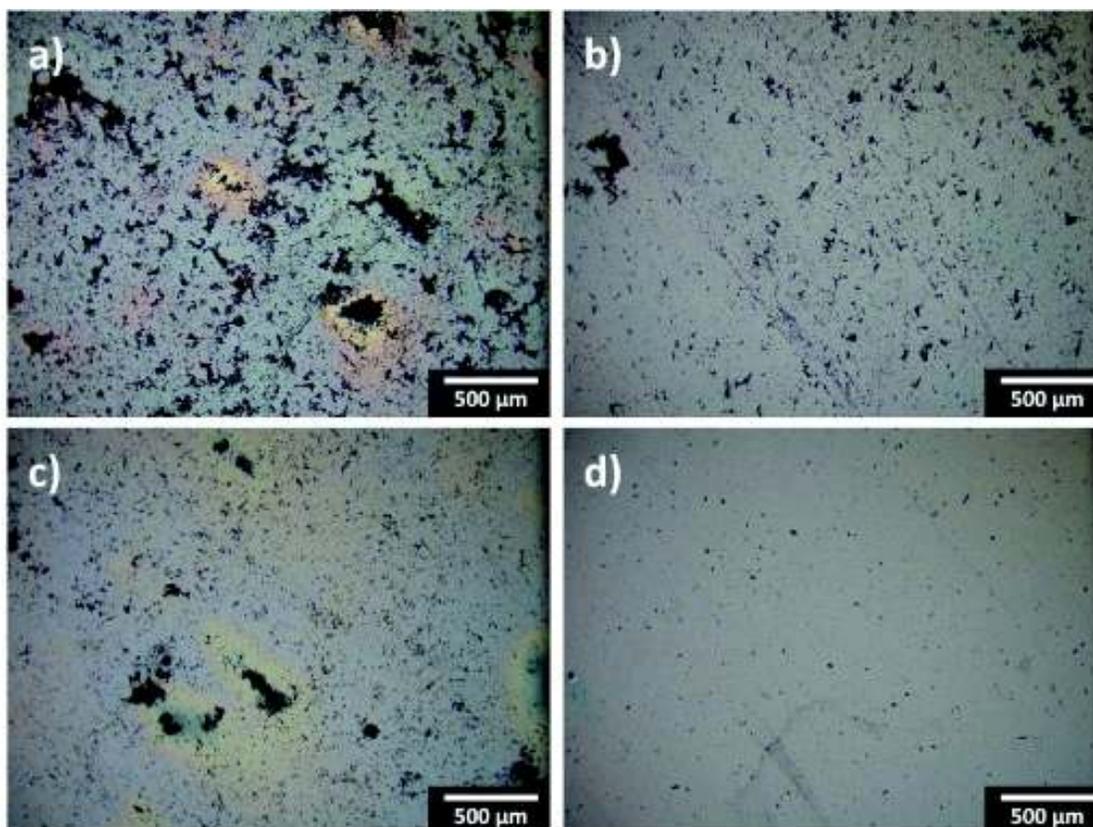
## ***4. Discusión y Resultados***

### ***4.1. Microscopía óptica***

La figura 4.1 muestra las películas de PbS obtenidas con diferentes condiciones de agua observadas a 50X. A esta escala logramos observar cómo es que la muestra hecha a partir de agua desionizada presenta muchas irregularidades que se muestran como manchas oscuras y como es que además de estas manchas podemos observar un cierto efecto tornasol que rodea a las manchas más grandes, según la literatura esto se observa cuando existen zonas de erosión sobre metales que causan distintos espesores en la superficie metálica, la cual al incidir luz causa un efecto de iridiscencia en el cual la luz blanca que incide es dispersada en distintos ángulos en sus componentes de otros colores causando ese efecto de anillos tornasol [21].

Por otra parte, lo que respecta a la muestra de agua destilada muestra nuevamente manchas negras. Sin embargo, estas son de menor tamaño y se encuentran igualmente distribuidas a lo largo de la imagen, por su parte la muestra de agua del grifo también muestra manchas similares en cuanto a tamaño y distribución por lo que resultan muy similares y debido a la resolución obtenida por el microscopio óptico no se distingue tan a detalle la forma y distribución de estas.

Finalmente vemos que la muestra sintetizada con agua salina parece tener un aspecto muy homogéneo y no presenta las manchas oscuras o por lo menos no son de las mismas dimensiones por lo que a esta escala resultan difícil de percibir las manchas de esta muestra, del mismo modo tampoco tenemos indicios que existan variaciones notables en el grosor de la película depositada.



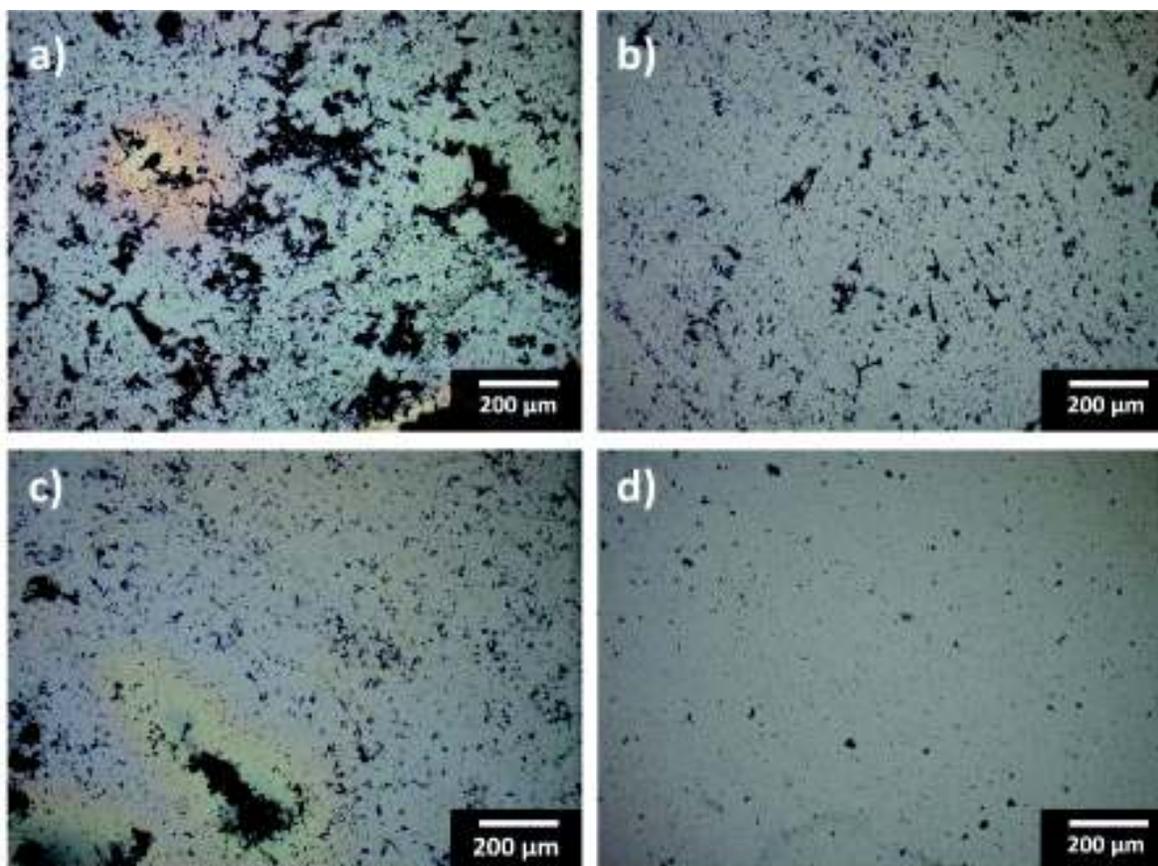
**FIGURA 4.1** IMÁGENES DE LAS PELÍCULAS DE *PbS* CECIDAS DURANTE *20min* TOMADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA A *50X* DE: A) A PARTIR DE AGUA DESIONIZADA; B) AGUA DESTILADA; C) AGUA DEL GRIFO; D) SOLUCIÓN SALINA .

La Figura 4.2 muestra las películas de PbS obtenidas con diferentes condiciones de agua observadas a 100X. Nuevamente podemos ver aún más de cerca algunas de las manchas oscuras de la muestra sintetizada con agua desionizada, en la cual vemos nuevamente el efecto tornasol con un poco más de ampliación, y en él se logra percibir como es que se encuentra rodeando a una de las manchas más grandes que tiene un tamaño aproximado de 200  $\mu\text{m}$ , por lo da indicios de que podría ser resultado de un desnivel que cause la reflexión en distintos ángulos causando ese efecto de iridiscencia.

Con lo que respecta a la muestra de agua destilada y del grifo, bajo observación a estos aumentos se logra distinguir un poco más las dimensiones de las manchas que tienen, donde podemos notar que la muestra de agua destilada tiene manchas notablemente más grandes que las de agua del grifo, ya que cuentan con un tamaño de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , mientras que la muestra de agua de grifo presenta

unas manchas muy pequeñas y finas a excepción de una gran mancha cercana a las 200  $\mu\text{m}$  la cual muestra nuevamente el patrón tornasol a su alrededor el cual lo más probable es que se trate del mismo fenómeno antes mencionado. También observamos que las manchas pequeñas de la muestra hecha con agua del grifo si bien son abundantes no son lo suficientemente grandes como las de la muestra de agua destilada.

Finalmente, al observar la muestra sintetizada con agua salina muestra una apariencia muy homogénea donde se logran percibir apenas unos puntos negros los cuales no son tan abundantes, pero logran ser percibidos. Fuera de eso tiene una apariencia muy uniforme sin ningún efecto tornasol. Donde se mira una apariencia muy uniforme nos indica que existe una estructura muy compacta que probablemente sea una estructura cristalina.

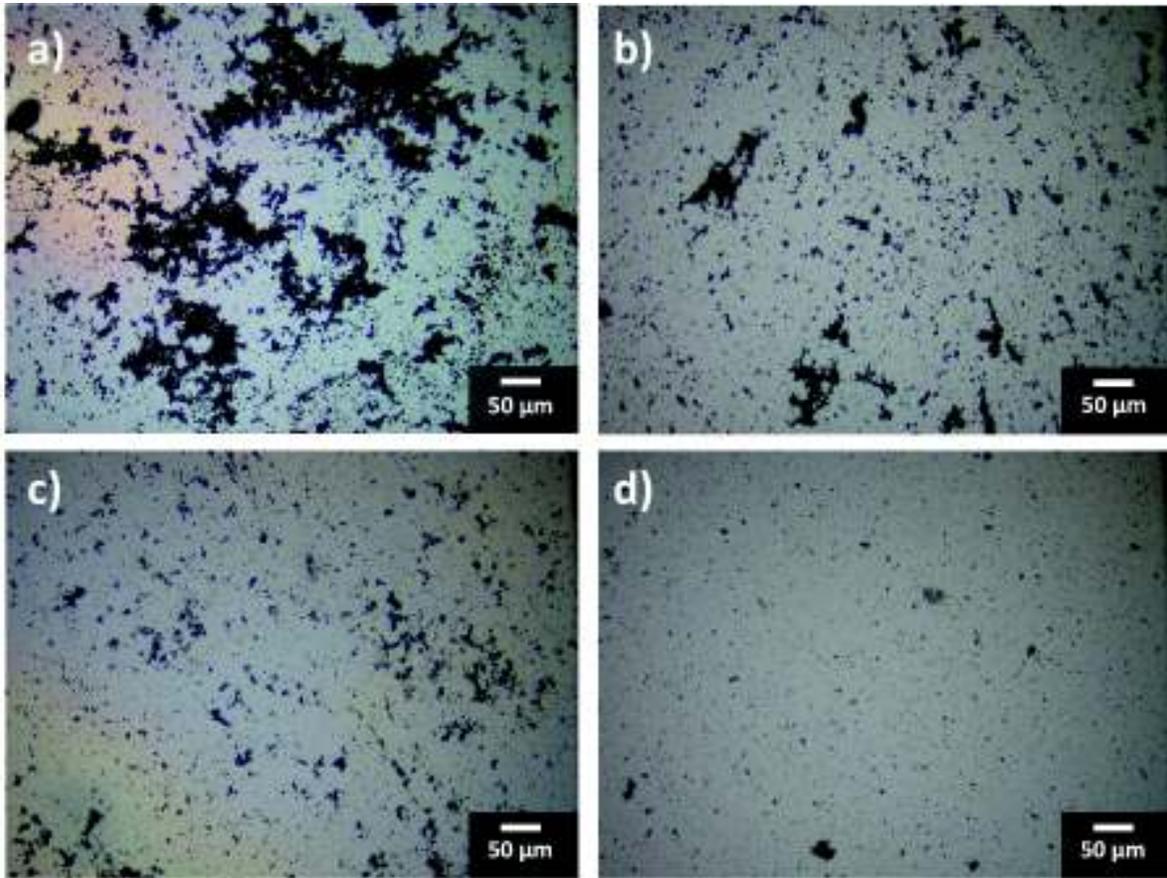


**FIGURA 4.2 3** IMÁGENES DE LAS PELÍCULAS DE *PbS* CRECIDAS DURANTE *20min* TOMADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA A 100X DE: *a)* A PARTIR DE AGUA DESIONIZADA; *b)* AGUA DESTILADA; *c)* AGUA DEL GRIFO; *d)* SOLUCIÓN SALINA.

La Figura 4.3 muestra las películas de PbS obtenidas con diferentes condiciones de agua observadas a 200X. En la muestra de agua desionizada a este aumento logramos ver una serie de irregularidades y manchas las cuales no tienen forma definida y en su entorno se logra ver el efecto tornasol que habíamos visto antes. Todo esto nos hace pensar que la adherencia en esta muestra no fue muy buena ya que vemos muchas manchas oscuras las cuales a juzgar con su apariencia lo más probable es que sean zonas donde no hubo deposición de material y lo que vemos es la superficie del sustrato que al ser de vidrio deja pasar la luz a través del material.

Con respecto a las muestras de agua destilada y agua del grifo logramos confirmar lo que habíamos observado anteriormente en donde la muestra de agua destilada tiene manchas más grandes cercanas a las 50  $\mu\text{m}$  mientras que las de agua del grifo son notablemente más pequeñas. Sin embargo, en esta muestra seguimos notando la presencia de ese efecto tornasol lo que nuevamente podría significar cierta erosión en la superficie de la película depositada que causa dicho efecto.

Finalmente, tenemos la muestra hecha con agua salina donde a pesar del acercamiento resulta difícil el estimar el tamaño de las manchas que se presentan ya que siguen siendo pequeños puntos a diferencia de las demás muestras donde los poros no tienen forma definida, y fuera de esos pequeños puntos vemos una superficie muy uniforme.



**FIGURA 4.4 5** IMÁGENES DE LAS PELÍCULAS DE *PbS* CECIDAS DURANTE *20min* TOMADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA A **200X** DE: *a)* A PARTIR DE AGUA DESIONIZADA; *b)* AGUA DESTILADA; *c)* AGUA DEL GRIFO; *d)* SOLUCIÓN SALINA.

En la Figura 4.4 se muestran las películas de PbS obtenidas con diferentes condiciones de agua observadas a 500X. En esta ocasión logramos ver como la muestra de agua desionizada aun con el aumento logramos ver a detalle las manchas grandes, así como que también se logran percibir nuevas manchas de menor tamaño por lo que podremos decir que esta muestra no tuvo buena adherencia en absoluto ya que lo que vemos son manchas en gran parte de la muestra y de hecho coincide con lo observado a escala real donde se ve una película de muy mala calidad.

Lo que respecta a la muestra de agua destilada y agua del grifo, podemos llegar a la conclusión de que el agua del grifo presenta manchas o irregularidades sutilmente más pequeñas lo que nos indicaría una mejor adherencia del material en comparación a su contraparte de agua desionizada.

Finalmente, tenemos la muestra hecha con solución salina, la cual muestra los mejores resultados al tener unas porosidades muy finas al punto que estas no superan las 5  $\mu\text{m}$  además de su presencia en la muestra no está tan generalizada como en las muestras anteriores, de esta forma podemos concluir que esta muestra es la que logra mayor adherencia del material sobre el sustrato ya que dichas manchas negras las podemos atribuir a zonas donde hubo adherencia.

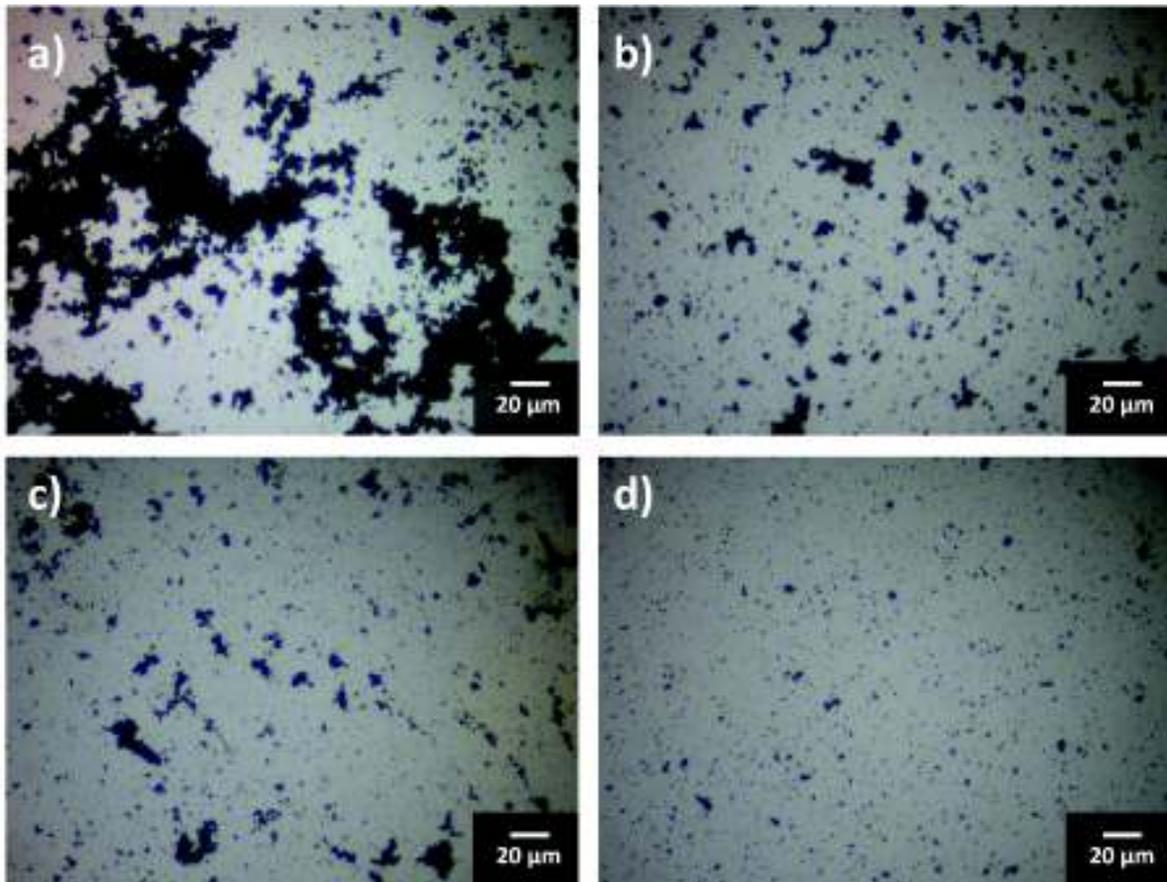


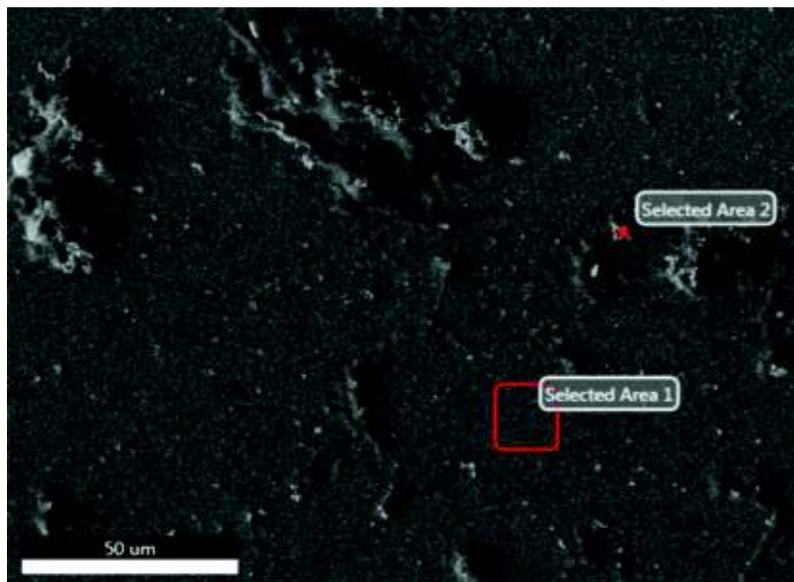
FIGURA 4.6 7 IMÁGENES DE LAS PELÍCULAS DE *PbS* CRECIDAS DURANTE *20min* TOMADAS MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA A 500X DE: *a)* A PARTIR DE AGUA DESIONIZADA; *b)* AGUA DESTILADA; *c)* AGUA DEL GRIFO; *d)* SOLUCIÓN SALINA.

## ***4.2. Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo EDS***

### **Muestra 1 agua desionizada**

La Figura 4.5 muestra la película de PbS sintetizada con agua desionizada la cual es observada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), además se utilizó la herramienta de EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) para hacer el análisis químico semicuantitativo sobre las áreas que se encuentran seleccionadas con la cual podemos a comenzarnos a dar una idea de los elementos que se encuentran presentes.

Lo primero que podemos observar es que el material depositado tiene ciertas protuberancias bastante pronunciadas en algunas zonas. Sin embargo, vemos que fuera de dichas irregularidades en general la capa depositada tiene un nivel muy homogéneo lo que es evidencia de que existe una estructura compacta en el material depositado. Además, podemos observar ciertas estructuras granulares que se encuentran dispersadas superficialmente de manera uniforme a lo largo de la muestra, las cuales según la literatura son comunes en procesos de deposición cuando se encuentran en presencia de un medio alcalino [2].



**FIGURA 4.8 IMAGEN OBTENIDA POR MEB DE LA MUESTRA OBTENIDA POR BAÑO QUÍMICO EN AGUA DESIONIZADA A 50 °C POR 20 MIN (MUESTRA 1). LAS ZONAS DONDE SE REALIZÓ ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO EDS.**

Dentro de la muestra se seleccionaron un par de áreas de interés, donde se realizó un análisis semicuantitativo EDS para conocer su composición química. En la zona 1 podemos ver que se seleccionó una sección donde se tiene una superficie uniforme, en dicha zona podemos observar que su espectro EDS muestra como efectivamente tenemos el doble pico característico de la presencia de azufre y plomo. Sin embargo, notamos que la intensidad de estos picos se ven un poco opacadas por la presencia del pico de silicio y el de oxígeno, lo cual es algo que se explica debido a que la capa depositada representa una pequeña proporción del volumen de interacción del haz de electrones, ya que debido a la aceleración de estos con el cual se realizó la caracterización. De este modo vemos que el silicio que aparece proviene del sustrato de vidrio, de igual forma los picos de oxígeno y de sodio aparecen debido a la composición del vidrio del sustrato ya que comúnmente es utilizado óxido de sodio y potasio para mejorar sus propiedades ópticas, así como de dureza [3].

Por otra parte, tenemos la zona 2, la cual representa una pequeña región sobre una de las protuberancias de la muestra. En esta zona vemos como efectivamente al representar una mayor proporción del volumen de interacción del haz de electrones predomina el doble pico característico del azufre y el plomo y en menor medida los correspondientes al silicio y oxígeno.

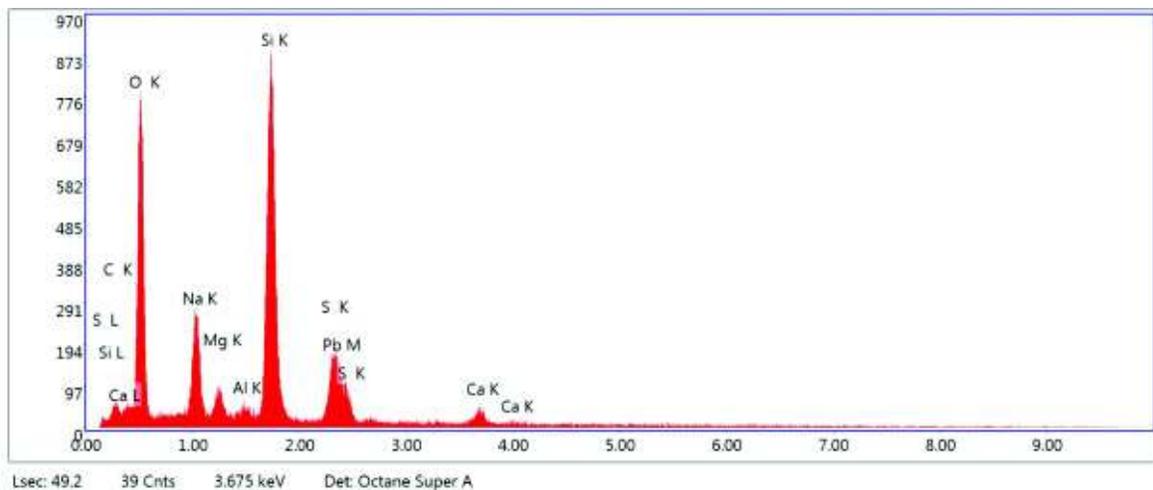
Algo que resulta importante destacar es que si observamos la Tabla 4.1 correspondiente al porcentaje en peso atómico de cada una de las zonas antes mencionadas, podemos encontrar que existe una relación aproximada de 2 a 1 en cuanto al porcentaje de átomos de azufre con respecto a los de plomo, por lo que se propone que son cristales de tiourea los que se tienen presentes causando esta presencia de azufre.

Dentro de la muestra se seleccionaron un par de áreas de interés, donde se realizó el examen semicuantitativo EDS para conocer su composición química. En la zona 1 podemos ver que se seleccionó una sección donde se tiene una superficie uniforme. En dicha zona podemos observar que su espectro EDS muestra como efectivamente tenemos el doble pico característico de la presencia de azufre y

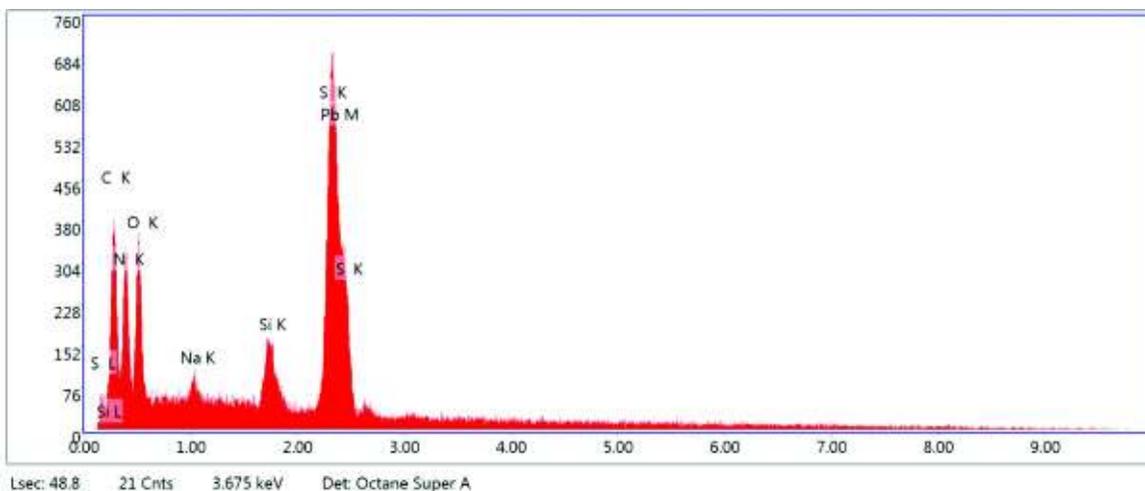
plomo. Sin embargo, notamos que la intensidad de estos picos se ven un poco opacadas por la presencia del pico de silicio y el de oxígeno, lo cual es algo que se explica debido a que la capa depositada representa una pequeña proporción del volumen de interacción del haz de electrones, debido a la aceleración de estos con el cual se realizó la caracterización. De este modo vemos que el silicio que aparece proviene del sustrato de vidrio, de igual forma los picos de oxígeno y de sodio aparecen debido a la composición del vidrio del sustrato ya que comúnmente es utilizado óxido de sodio y potasio para mejorar sus propiedades.

Por otra parte, tenemos la zona 2, la cual representa una pequeña región sobre una de las protuberancias de la muestra. Aquí se observa como efectivamente al representar una mayor proporción del volumen de interacción del haz de electrones vemos como predomina el doble pico característico del azufre y el plomo y en menor medida los correspondientes al silicio y oxígeno.

Algo que resulta importante destacar es que si observamos la tabla 4.1 correspondiente al porcentaje atómico de cada una de las zonas antes mencionadas podemos encontrar que existe una relación aproximada de 2 a 1 en cuanto al porcentaje de átomos de azufre con respecto a los de plomo.



**FIGURA 4.9 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 1 (AGUA DESIONIZADA) TOMADO EN LA ZONA 1 (ZONA HOMOGÉNEA) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.5.**



**FIGURA 4.10 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 1 (AGUA DESIONIZADA) TOMADO EN LA ZONA 2 (RESIDUOS SOBRE LA PELÍCULA) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.5.**

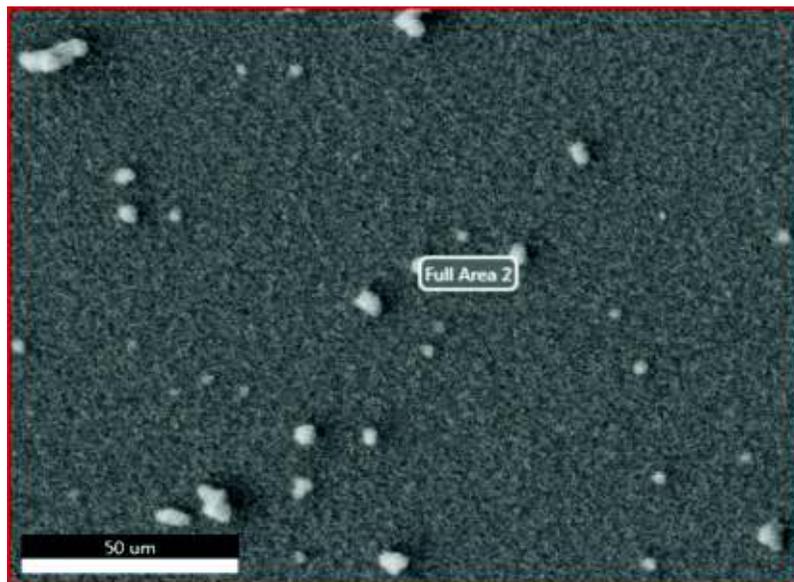
**TABLA 4.1 COMPOSICIÓN EN % *at.* DE LA PELÍCULA *PbS* OBTENIDA EN AGUA DESIONIZADA (MUESTRA 1) EN LAS ZONAS QUE MUESTRA LA FIGURA 4.5.**

Elemento	Zona 1	Zona 2
C	8,45	35,59
O	52,41	20,97
Na	11,82	2,33
Mg	2,67	-
Al	1,07	-
Si	19,41	1,64
S	0,81	4,10
Pb	1,76	2,34
Ca	1,60	
N	-	33,03

### Muestra 2 agua destilada

La Figura 4.8 muestra la película de PbS obtenida en agua destilada observada mediante microscopia electrónica de barrido. Además, nuevamente se realizó el análisis químico semicuantitativo EDS. En este caso solo se realizó el análisis EDS sobre la totalidad de la muestra debido a que se observa una superficie muy uniforme y no se vio la necesidad de tomar énfasis en alguna sección en específico.

Con respecto a la apariencia de esta muestra logramos observar una gran homogeneidad en gran parte de la muestra con excepción de las pequeñas partículas esféricas que parecen estar adheridas a la superficie de la muestra, las cuales son características de este tipo de proceso de deposición de materia. Dichas partículas suelen ser atribuidas a la alcalinidad de la solución, por la cual se producen agregados de los iones de algún material, que ha juzgar por el brillo que presentan las partículas podría indicar la presencia de material con un gran número atómico según la teoría de contraste ya que los átomos con mayor número atómico presentan una mayor probabilidad de interaccionar con los electrones haciendo que sean reflejados en mayor medida prestando mayor brillo, por lo que estas partículas podrían ser oxido o nanopartículas de plomo lo que explicaría su aspecto.

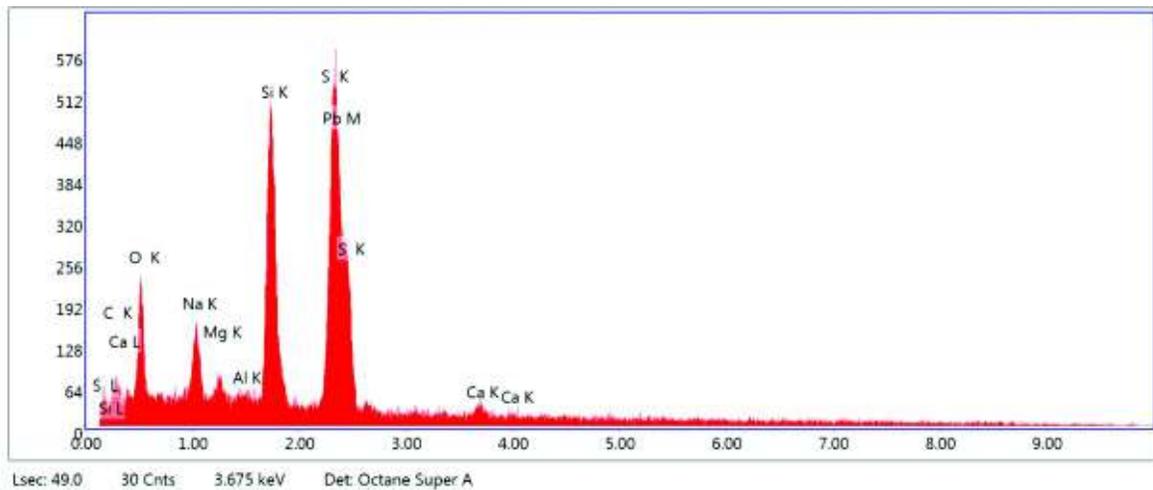


**FIGURA 4.11 IMAGEN OBTENIDA POR MEB DE LA MUESTRA OBTENIDA POR BAÑO QUÍMICO EN AGUA DESTILADA A 50 °C POR 20 MIN (MUESTRA 2). EL ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO EDS SE REALIZÓ SOBRE TODA EL ÁREA DE LA IMAGEN.**

Con lo que respecta al espectro de EDS, podemos observar cómo se encuentra predominando el doble pico característico al azufre y al plomo por lo que podemos decir que la capa depositada cuenta con un mayor espesor debido a que como ese pico predomina quiere decir que esos materiales son los que representan una mayor proporción en el volumen de interacción del haz de electrones. Por otra parte,

podemos observar que nuevamente vemos presente el pico característico al silicio del sustrato y en menor medida los correspondientes a los subproductos de la reacción como el oxígeno y el sodio.

Sin embargo, en este caso la tabla 4.2 que indica el porcentaje atómico en la muestra podemos observar una distribución más equitativa entre el porcentaje de azufre y plomo ya que logramos ver que la relación es casi de uno a uno, por lo que aunado a la apariencia uniforme de la superficie podría ser un indicio de que existe una estructura compacta que lo más probable es que sea el arreglo cristalino característico al sulfuro de plomo, mientras que las partículas más brillantes podrían ser óxidos o nanopartículas de plomo.



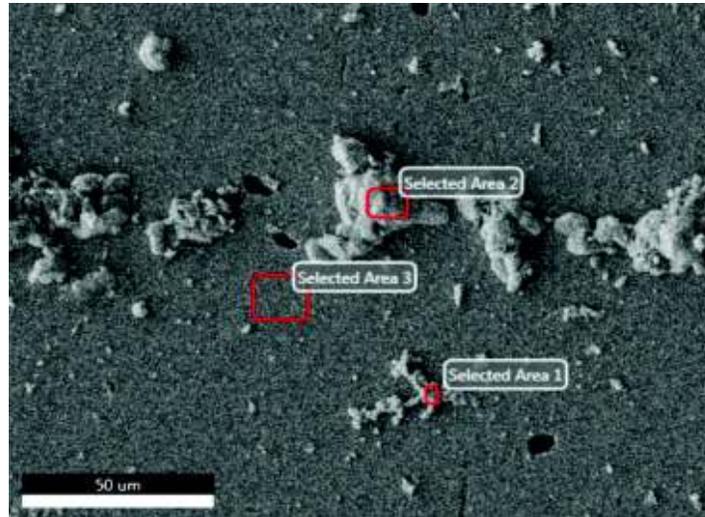
**FIGURA 4.12 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 2 (AGUA DESTILADA) TOMADO EN TODA LA ZONA DE LA IMAGEN EN LA FIGURA 4.8.**

**TABLA 4.2 COMPOSICIÓN EN % at. DE LA PELÍCULA *PbS* OBTENIDA EN AGUA DESIONIZADA (MUESTRA 2) EN TODA LA ZONA QUE MUESTRA LA FIGURA 4.8.**

<b>Elemento</b>	<b>Muestra 2</b>
<b>C</b>	9,87
<b>O</b>	34,34
<b>Na</b>	13,14
<b>Mg</b>	3,88
<b>Al</b>	2,05
<b>Si</b>	19,61
<b>S</b>	7,01
<b>Pb</b>	8,44
<b>Ca</b>	1,67

### **Muestra 3 agua del grifo**

La figura 4.10 muestra la película de PbS obtenidas con agua del grifo observadas mediante microcopia electrónica de barrido. Lo primero que podemos observar en cuanto a su apariencia es que cuenta con un fondo muy uniforme donde no se ven desniveles. Sin embargo, logramos ver ciertos poros puntuales además de unos cúmulos de material adherido a la superficie que sobresalen, dichas formaciones tienen unas dimensiones de entre 10 y 30  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, estas protuberancias tienen una tonalidad más clara lo que generalmente es atribuido a la presencia de elementos más pesados en este caso podría indicar concentraciones de plomo, pero fuera de estas tenemos una superficie lisa.

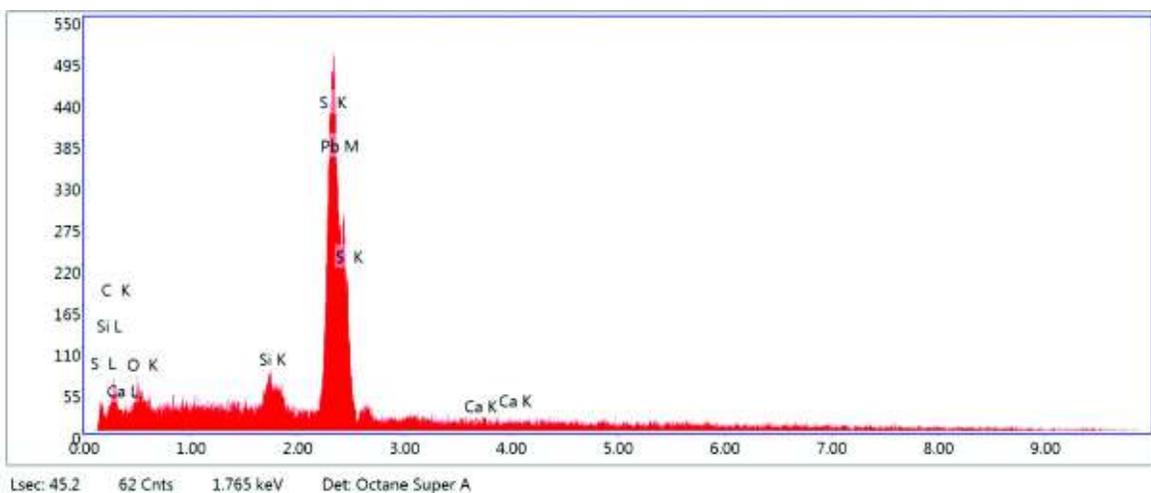


**FIGURA 4.13** IMAGEN OBTENIDA POR MEB DE LA MUESTRA OBTENIDA POR BAÑO QUÍMICO EN AGUA DEL GRIFO A 50 °C POR 20 MIN (MUESTRA 3). LAS ZONAS DONDE SE REALIZÓ ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO EDS.

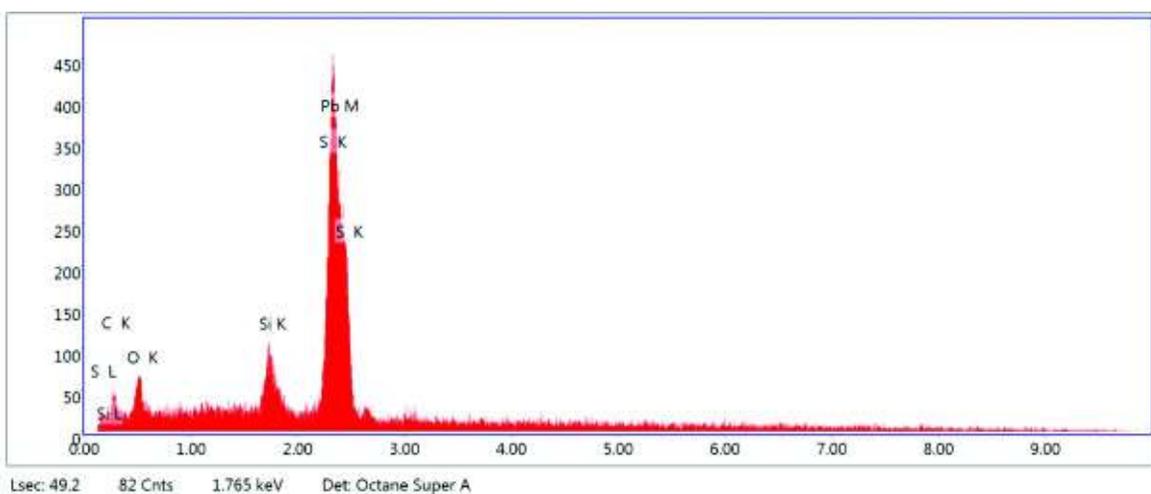
Dentro de la muestra se seleccionaron tres zonas de interés para realizarles el análisis semicuantitativo EDS. De esta forma podremos saber la composición química sobre estas zonas de interés y notar sus diferencias. Para comenzar tenemos la zona 1 que se encuentra sobre una de las protuberancias, en ella podemos observar cómo es que predominan los picos de azufre y plomo. Sin embargo, el del plomo es superior lo que si consultamos la tabla de composición química podemos observar cómo es que tenemos alrededor de 8 veces más de plomo que de azufre, lo que concuerda con lo que vemos en la imagen ya que esa zona cuenta con un mayor brillo el cual indica los elementos más pesados. Por esta razón, podríamos decir que esta protuberancia está compuesta principalmente por plomo lo que podría significar que se trata de una nanopartícula de plomo o un cristal de acetato de plomo por la presencia de carbono.

Por otra parte, en la zona 2 vemos que la composición es un poco más equilibrada y encontramos que existe el doble de átomos de plomo que de azufre, algo que nuevamente tiene sentido si tenemos en cuenta su contraste

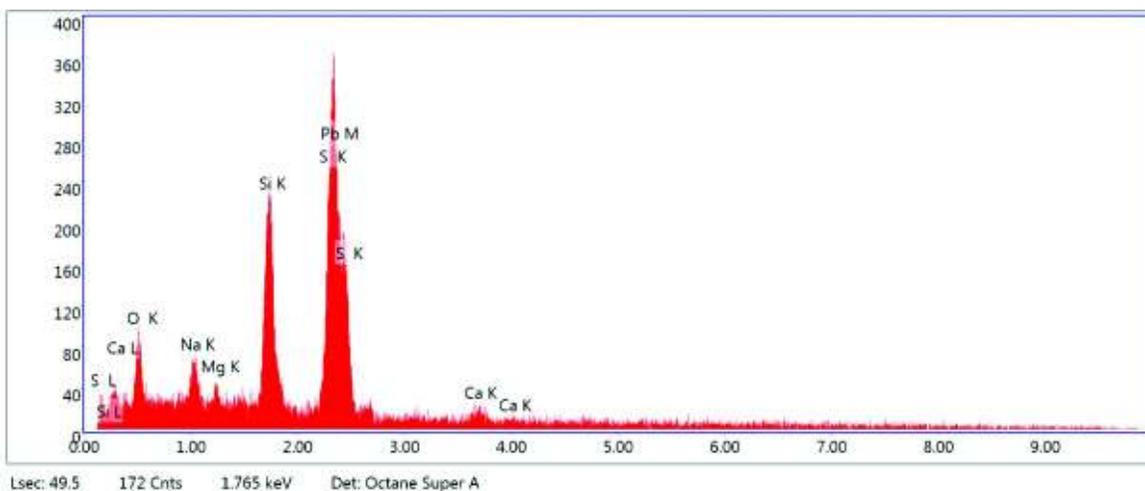
en la imagen lo que indicaría que esta protuberancia está hecha de cristales de acetato de plomo por la presencia de carbono observada en la Tabla 4.3, finalmente tenemos la zona 3 donde tenemos una zona de fondo homogénea donde podemos encontrar que existe prácticamente una relación uno a uno entre los átomos de plomo y azufre lo que aunado a su apariencia plana que nos indica un mayor ordenamiento de los átomos, entonces resulta altamente probablemente tengamos una estructura cristalina de sulfuro de plomo.



**FIGURA 4.14 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 3 (AGUA DEL GRIFO) TOMADO EN LA ZONA 1 (PARTÍCULAS PEQUEÑAS SOBRE LA SUPERFICIE) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.10.**



**FIGURA 4.15 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 3 (AGUA DEL GRIFO) TOMADO EN LA ZONA 2 (PARTÍCULAS PEQUEÑAS SOBRE LA SUPERFICIE) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.10.**



**FIGURA 4.16 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 3 (AGUA DEL GRIFO) TOMADO EN LA ZONA 3 (ZONA HOMOGÉNEA) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.10.**

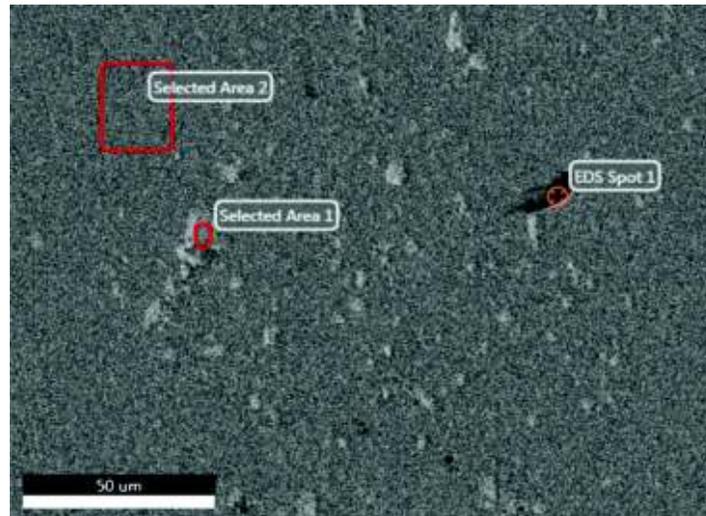
**TABLA 4.3 COMPOSICIÓN EN % *at.* DE LA PELÍCULA *PbS* OBTENIDA EN AGUA DEL GRIFO (MUESTRA 3) EN LAS ZONAS QUE MUESTRA LA FIGURA 4.10.**

Elemento	Zona 1	Zona 2	Zona 3
<b>C</b>	30,12	40,09	-
<b>O</b>	9,96	30,23	38,05
<b>Na</b>	-	-	12,37
<b>Mg</b>	-	-	2,55
<b>Al</b>	-	-	-
<b>Si</b>	2,67	6,87	21,94
<b>S</b>	8,47	7,61	10,84
<b>Pb</b>	71,07	15,19	12,99
<b>Ca</b>	0,86	-	1,26

#### **Muestra 4 solución salina**

La figura 4.14 muestra la película de *PbS* obtenidas con agua desionizada observadas mediante microscopía electrónica de barrido con el que se realizó el análisis químico semicuantitativo EDS en tres zonas de interés. En cuanto a la apariencia de esta muestra logramos ver cómo es la que presenta una apariencia más uniforme y homogénea. Sin embargo, aún logramos ver la presencia de partículas las cuales tienen unas dimensiones menores a 10  $\mu\text{m}$  y cuentan con un poco más de brillo. Sin embargo, la presencia de estas partículas es

considerablemente menor que la de las demás muestras, también logramos ver una pequeña mancha oscura como las que habíamos descrito antes, el cual probablemente sea un poro el cual no tiene material depositado y por eso se ve oscuro ya que no refleja electrones.

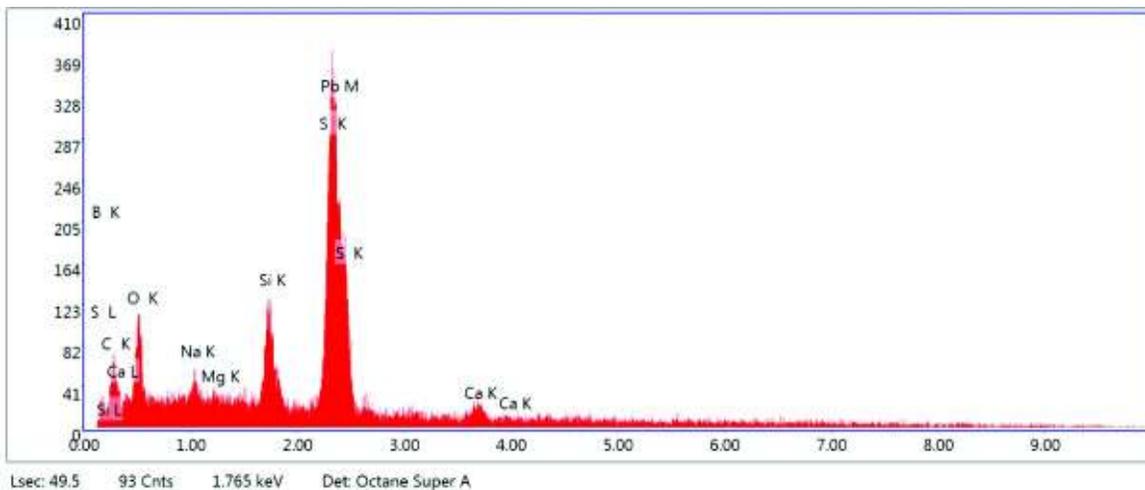


**FIGURA 4.17 IMAGEN OBTENIDA POR MEB DE LA MUESTRA OBTENIDA POR BAÑO QUÍMICO EN SOLUCIÓN SALINA (SOLUCIÓN FISIOLÓGICA) A 50 °C POR 20 MIN (MUESTRA 4). LAS ZONAS DONDE SE REALIZÓ ANÁLISIS QUÍMICO SEMICUANTITATIVO EDS.**

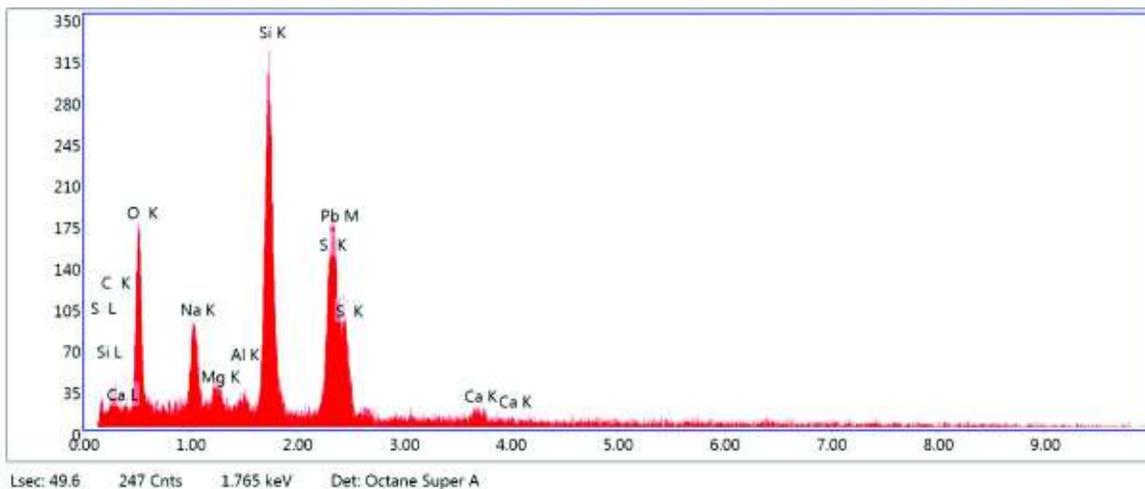
El análisis químico muestra que la zona 1, la cual corresponde a la de la partícula con mayor contraste muestra como predomina el pico doble característico del azufre y plomo además se ve la presencia del silicio del vidrio del sustrato y en menor medida algunos otros elementos, del mismo modo si observamos la tabla 4.4 podemos observar cómo es que la relación que existen entre el plomo y el azufre es prácticamente uno a uno con un sutil exceso de azufre, a pesar de que logramos percibir un pequeño contraste sobre esta partícula, además logramos notar que hay presencia de otros elementos que son característicos de la composición del vidrio.

Con respecto a la zona 2 no hay gran cambio ya que logramos observar el doble pico del sulfuro y plomo. Además, vemos la presencia del silicio como en casos anteriores y nuevamente vemos que la relación entre azufre y plomo es uno a uno, pero con una distribución más equitativa. Por otro lado, si observamos la zona 3 logramos percibir como es que solo vemos la presencia de elementos de los que

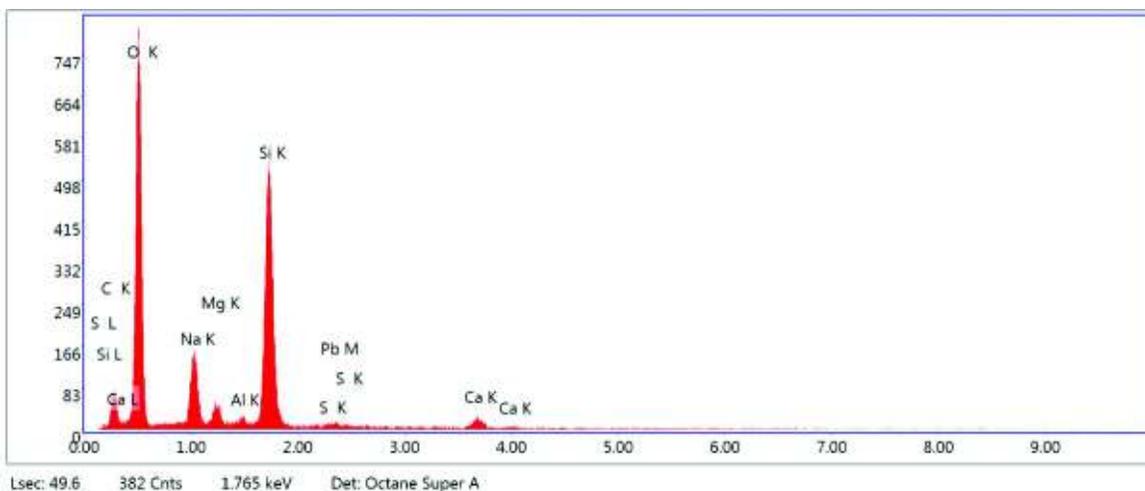
está compuesto el sustrato reafirmando nuestra teoría inicial de que las zonas de manchas oscuras eran poros donde no hubo adherencia de material.



**FIGURA 4.18 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 4 (SOLUCIÓN SALINA) TOMADO EN LA ZONA 1 (PARTÍCULAS PEQUEÑAS SOBRE LA SUPERFICIE) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.14.**



**FIGURA 4.19 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 4 (SOLUCIÓN SALINA) TOMADO EN LA ZONA 2 (ZONA HOMOGÉNEA) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.14.**



**FIGURA 4.20 ESPECTRO EDS DE LA MUESTRA 4 (SOLUCIÓN SALINA) TOMADO EN EL PUNTO 1 (ZONA OSCURA) QUE SE OBSERVA EN LA FIGURA 4.14.**

**TABLA 4.4 COMPOSICIÓN EN % *at.* DE LA PELÍCULA *PbS* OBTENIDA EN SOLUCIÓN SALINA (MUESTRA 4) EN LAS ZONAS QUE MUESTRA LA FIGURA 4.14.**

Elemento	Zona 1	Zona 2	Punto 1
<b>C</b>	26,85	12,66	15,12
<b>O</b>	18,86	43,20	58,86
<b>Na</b>	1,56	10,38	8,24
<b>Mg</b>	0,15	1,89	1,46
<b>Al</b>	-	0,35	0,24
<b>Si</b>	3,03	21,06	15,27
<b>S</b>	5,15	4,91	-
<b>Pb</b>	4,68	4,83	-
<b>Ca</b>	0,53	0,72	0,77
<b>B</b>	39,2	-	-

**TABLA 4.5 RESUMEN DE LA COMPOSICIÓN EN % at. DE LAS PELÍCULAS *PbS* EN ÁREAS DONDE SE OBSERVÓ MAYOR HOMOGENEIDAD (VER FIGURAS 4.5, 4.8, 4.10 Y 4.14).**

<b>Elemento</b>	<b>Muestra 1 Área 1</b>	<b>Muestra 2<sup>i</sup></b>	<b>Muestra 3<sup>ii</sup></b>	<b>Muestra 4</b>
<b>C</b>	8,45	9,87	-	12,66
<b>O</b>	52,41	34,34	38,05	43,20
<b>Na</b>	11,82	13,14	12,37	10,38
<b>Mg</b>	2,67	3,88	2,55	1,89
<b>Al</b>	1,07	2,05	-	0,35
<b>Si</b>	19,41	19,61	21,94	21,06
<b>S</b>	0,81	7,01	10,84	4,91
<b>Pb</b>	1,76	8,44	12,99	4,83
<b>Ca</b>	1,60	1,67	1,26	0,72

<sup>i</sup> La composición fue obtenida a través de un análisis general

<sup>ii</sup> C y Al no fueron cuantificados en este análisis

En la tabla 4.5 podemos encontrar el resumen de las composiciones en porcentaje atómico del examen semicuantitativo EDS realizado sobre las zonas más homogéneas de las muestras preparadas con las distintas soluciones acuosas. Lo primero que podemos observar es como la presencia del silicio está presente en todas las muestras en una proporción similar, lo que tiene sentido sabiendo que el sustrato de vidrio está compuesto de silicio, así como también de óxidos que le dan sus propiedades características.

Sin embargo, cuando vemos las relaciones de los precursores que nos interesan que en este caso son los átomos de azufre y plomo podemos observar una serie de fenómenos muy curiosos, ya que para comenzar podemos observar un gran cambio de la proporción de los mismos en cada una de las muestras, donde para la muestra 1 preparada con agua desionizada podemos observar cómo es que tenemos un exceso de plomo lo que aunado a la mayor presencia de oxígeno y a las imágenes vistas nos llevan a pensar que la saturación de plomo es debido a que no reaccionan correctamente los precursores y el acetato de plomo utilizado no cristaliza en la superficie junto con el material que si reacciono formando estas impurezas que veíamos en las imágenes de la microscopia.

Por otro lado, tenemos la muestra 2 hecha con agua destilada que se observa cómo es que existe una ligera saturación de átomos de plomo con respecto a los de azufre en cuanto a porcentaje lo que nos lleva a pensar que también tenemos la presencia de cristales de acetato de plomo. Sin embargo, esta presencia de acetato es pequeña. Por otro lado, la proporción azufre y plomo es más equitativa lo que nos lleva a pensar que la reacción tuvo lugar de una manera más óptima lo que nuevamente tiene concordancia con lo observado ya que esta muestra presenta menor cantidad de protuberancias y de mayor tamaño algo que da indicios de que el material depositado tiene una estructura más compacta que seguramente sean cristales de sulfuro de plomo.

Después tenemos la muestra 3 preparada con agua del grifo, en la cual podemos observar como la presencia de átomos de plomo y de azufre nuevamente es bastante pareja lo que evidencia que los reactivos reaccionaron de la manera adecuada formando cristales de sulfuro de plomo que fue depositado sobre la superficie del sustrato.

Finalmente, tenemos el caso de la muestra 4, la cual fue preparada con solución salina, en dicha muestra podemos observar como la proporción entre plomo y azufre es la más equitativa de las muestras al estar prácticamente uno a uno. Lo que es un hecho es que la con esta solución se favoreció que la reacción se llevara a cabo de una manera más eficiente depositando una capa de material cuyas características indican la existencia de cristales de sulfuro de plomo.

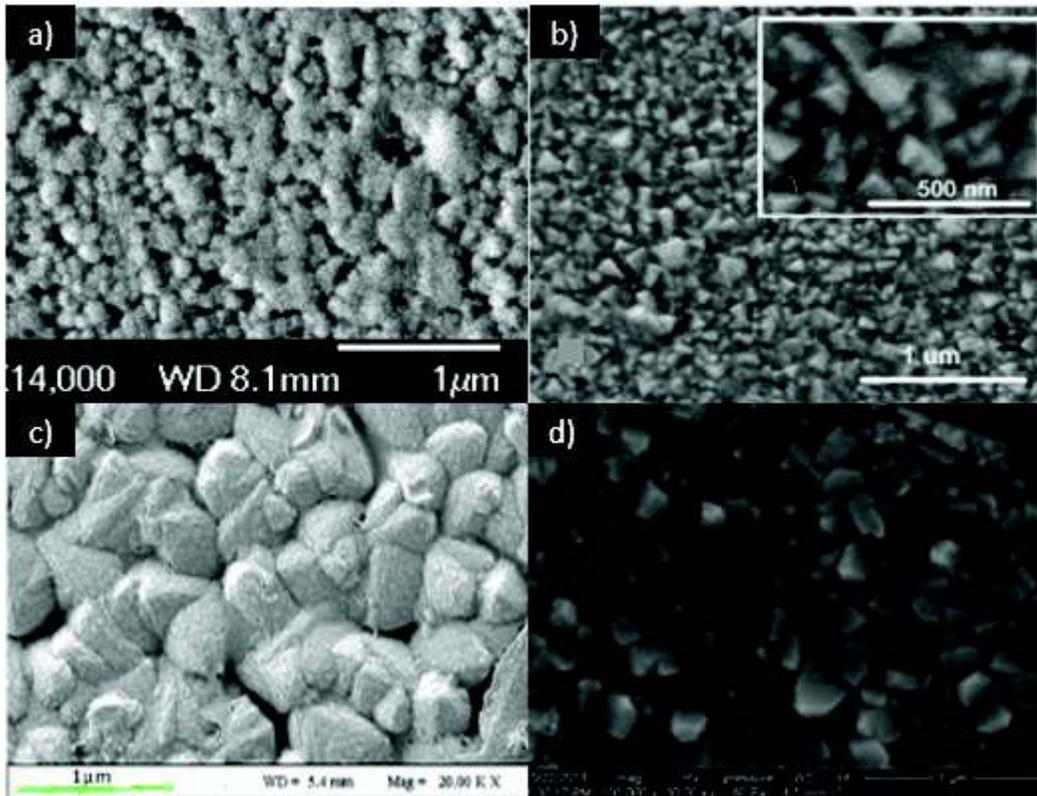


FIGURA 4.21 IMAGEN COMPARATIVA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, CON *a)* PbS SOL.SALINA(0.9%), *b)* PbS-PEI[15], *c)* PbS – Zn [19] *d)* PbS -SIN CITRATO DE SODIO[24].

En la Figura 4.18 podemos observar una comparativa entre las distintas imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB), donde podemos notar la microestructura que se forma en cada uno de los casos, de este modo dentro de la imagen a) preparada con solución salina, la cual es de este trabajo. Podemos notar como tiene una microestructura granuladas semiesféricas cuyo diámetro es de unos pocos cientos de nanómetros y tiene una distribución homogénea en la superficie de la película de PbS. Sin embargo, si comparamos con la estructura de las otras imágenes observamos como clara mente las otras imágenes muestran otro tipo de microestructura con una tendencia a geometría cubica.

En el inciso b) podemos ver como la película de PbS preparada de igual manera con PEI, la cual fue tomada del trabajo de Rivera-Niebla. J et al., [15] muestra una microestructura donde se pueden ver partes con bodes afilados incrustadas en la

superficie de la película, lo cual contrasta con la morfología superficial obtenida en el presente trabajo.

Por otro lado, el inciso c) muestra la superficie de una película de PbS con dopaje de estaño la cual fue tomada del trabajo de Liu. M et al., [19], en dicha película observamos una morfología superficial más parecida a la de nuestra muestra con rugosidades más curvas. Sin embargo, los gránulos no tienen forma tan esférica como los observados en este trabajo.

Finalmente, el inciso d) la cual fue tomada del trabajo de Sadovnikov. S et al., [24] muestra una película de PbS la cual muestra nuevamente una morfología superficial típica, en la que se notan cubos incrustados en la superficie de la película, lo que de nuevo contrasta con la morfología superficial que tiene la película hecha con solución salina.

De estos resultados podemos llegar a que las condiciones utilizadas en este trabajo modificaron notablemente la microestructura en la superficie de las películas de PbS por lo que habría que ver qué efectos tiene estas modificaciones en las propiedades de las películas, ya que la literatura muestra distinta morfología superficial sobre las películas, lo que significaría que la presencia de la solución salina en la reacción tuvo algún efecto en la modificación de la superficie de las películas depositadas.

## ***5. Conclusiones***

1. La técnica de baño químico que se implementó bajo las condiciones establecidas en el presente trabajo fue exitosa en la deposición de películas delgadas de sulfuro de plomo sobre los sustratos de óxido de silicio.
2. De este modo se produjeron 4 películas de sulfuro de plomo, preparadas en distintos medios acuosos, de los cuales bajo las observaciones del microscopio el medio de solución salina NaCl generó la película de mayor calidad óptica y siendo la de peor calidad la obtenida en agua desionizada.
3. La microscopía óptica mostró ciertos tipos de defectos entre los que se encuentran; diferencias entre los espesores (observables como zonas

tornasol), así como también porosidades y protuberancias identificadas como manchas oscuras, dichos defectos se encuentran acordes a lo observado en la literatura a la hora de sintetizar películas de PbS.

4. El análisis realizado por MEB confirmó la presencia de protuberancias, las cuales generalmente se tratan de material residual proveniente de los precursores los cuales se precipitan sobre la superficie del material depositado en los sustratos. También, fue confirmada la presencia de porosidades distribuidas sobre la capa depositada.
5. De acuerdo con MEB y EDS la muestra preparada con agua desionizada presentó muchas protuberancias, las cuales fueron atribuidas a cristales de tiourea. Además, el análisis químico también reveló que en las zonas planas (donde se esperaría ver PbS estequiométrico) existe un exceso de Pb acompañado de la presencia de carbono, lo cual sugiere que la reacción en agua desionizada no fue tan favorable para la formación de PbS bajo estas condiciones.
6. En el caso de la película formada en agua destilada se tiene que la relación Pb- S es casi igual a 1, lo cual indica que en este caso la reacción fue más favorecida. Sin embargo, únicamente se pudo lograr realizar el análisis químico de manera general, debido a esto no se pudo determinar la composición de pequeñas partículas semiesféricas que se observaron con un contraste más claro sobre la superficie de la película, estas podrían atribuirse a la formación de compuestos con un importante contenido de plomo.
7. En la película sintetizada en agua de grifo también se observó que se favoreció la reacción química para la formación de PbS. El análisis químico en la zona plana indica una relación estequiométrica Pb/S casi igual a 1. Además, no hay presencia de carbono, por lo que se sugiere que no hay presencia de acetato de plomo sin reaccionar en la zona de la película PbS. El análisis químico en los clusters no reveló la presencia de nitrógeno, por lo que se puede decir que no hay precipitación de cristales de tiourea. También

se observó que estos clusters tienen un muy alto contenido de Pb, el cual es acompañado por un alto contenido de carbono y oxígeno, por lo que sugerimos que en este caso el aceto de plomo sin reaccionar se aglomeró y formó estas protuberancias.

8. De acuerdo con lo observado en MEB y analizado con EDS, la reacción en solución salina produjo la película de PbS de mejores características con relación a estequiometría PbS y microestructura. También, se observó una notable menor cantidad de defectos superficiales y mayor homogeneidad de la película.
9. Las pruebas realizadas sobre las películas delgadas preparadas con diferentes soluciones acuosas, donde se utiliza la técnica de depósito de baño químico, las pruebas realizadas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y el análisis químico semicuantitativo EDS muestran una tendencia en el sentido de que las películas con mayor uniformidad, menor número de porosidades e impurezas son las que fueron sintetizadas por medio de soluciones acuosas que contenían más minerales en ellas.
10. La muestra preparada con agua salina la cual fue la que mostró una mejor calidad en comparación con las demás, mostró un cambio en su microestructura en comparación con la literatura, ya que presentó una superficie granulada con partículas con geometría semiesférica de unos cientos de nanómetros de diámetro.
11. Con relación a la microestructura, se observó que la reacción produjo características microestructurales diferentes a las reportadas generalmente en la literatura. Estas características incluyen la formación de partículas de geometría tendiendo a esférica de varios cientos de nanómetros aproximadamente.

## ***6.Recomendaciones para trabajos futuros***

1. Se recomienda repetir este trabajo sintetizando películas de PbS y otros materiales como lo pueden ser CdS, en distintas soluciones acuosas como las mencionadas en este trabajo, con el fin de realizar más pruebas con un mayor número de parámetros, como lo pueden ser la temperatura y el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción
2. Repetir las caracterizaciones con las técnicas utilizadas realizadas y complementarlas con técnicas como espectroscopia Raman, difracción de rayos-x (XRD) y microscopia electrónica de transmisión (MET) con el fin de obtener más información sobre las películas de PbS.
3. Realizar las mediciones pertinentes para obtener las propiedades ópticas y eléctricas, tales como: espectroscopia UV-Visible, medición de su banda de ancho prohibida, conductividad, etc.
4. Una vez con los resultados, proponer un mecanismo por el cual expliquemos los efectos de los iones presentes en la solución sobre la microestructura resultante de las películas de PbS.
5. Encontrar la relación estructura propiedades de este tipo de sistemas, donde se podría variar el tipo de sal utilizada para determinar el papel que juega está en la reacción.

## 7.Referencias

- 1- Yeon. D, Lee. S, Jo. Y, Moon. J & Cho.Y (2014) Origin of the enhanced photovoltaic characteristics of PbS thin film solar cells processed at near room temperature, *Journal of Materials Chemistry*, 2(47) 20112-20117.
- 2- Green Rhino Energy. 2016. Annual Solar Irradiance, Intermittency and Annual Variations (Disponible en: <http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/empiricalevidence.php>. Consultado el: 20 de mayo de 2020)
- 3- De Guire, M. R., Bauermann, L. P., Parikh, H., & Bill, J. (2013). Chemical bath deposition. In *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films* (pp. 319-339). Springer, Vienna.
- 4- Obaid, A. S., Mahdi, M. A., Hassan, Z., & Bououdina, M. (2012). Characterization of nanocrystalline PbS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15(5), 564-571.
- 5- Romerio. F (2006) La energía como fuente de crecimiento y desarrollo en la perspectiva del fin de la era de los combustibles fósiles, *Economía Informa*, Universidad Nacional Autónoma de México.
- 6- Roel, V. (1998). La tercera revolución industrial y la era del conocimiento. *UNMSM Fondo Editorial*, Lima.
- 7- Sampaio. P, González, M (2017). Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 590-601.
- 8- Ritchie, H. & Roser, M. (2014). Energy.Our World inData. (Disponible en <https://ourworldindata.org/energy>. Consultado el 25 de mayo de 2020)
- 9- Glaser, P. E. (1968). Power from the sun: Its future. *Science*, 162(3856), 857-861.
- 10- Vasquez. F (2016) Fortino Vázquez Monrroy. Tesis Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. México.
- 11- Griffiths. D, Schroeter. D (1995) Introduction to Quantum Mechanics; Solid state. Estados Unidos. Prentice Hall.pp 208-220
- 12- Horacio.P (2012) Presentacion de una Formulación Alternativa para la elaboración de películas nanoestructuradas de PbS mediante la técnica de Deposito de Baño Químico. Tesis Maestría. Universidad de Sonora. México
- 13- Hernández-Borja, J., Vorobiev, Y. V., & Ramírez-Bon, R. (2011). Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1882-1888.
- 14- Kullerud, G. (1969). The lead-sulfur system. *American Journal of Science*, 267, 233-256.
- 15- Rivera-Nieblas, J. O., Alvarado-Rivera, J., Acosta-Enríquez, M. C., Ochoa-Landin, R., Espinoza-Beltrán, F. J., Apolinar-Irbe, A., ... & Castillo, S. J. (2013). resistance and resistivities of pbs thin films using polyethyleneimine by chemical bath deposition. *Chalcogenide Letters*, 10(9).
- 16- Nieto, E., Fernández, J. F., Durán, P., & Moure, C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, 33(5), 245-258.

- 17- Microscopy Australia. Sf. Microscopy Training. (Disponibile en: [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_2\\_13](https://myscope.training/#/SEMlevel_2_13). Consultado el: 15 de mayo de 2020)
- 18- Rosario, S. R., Kulandaisamy, I., Kumar, K. D. A., Arulanantham, A. M. S., Valanarasu, S., Youssef, M. A., & Awwad, N. S. (2019). Deposition of p-type Al doped PbS thin films for heterostructure solar cell device using feasible nebulizer spray pyrolysis technique. *Physica B: Condensed Matter*, 575, 411704.
- 19- Liu, M., Zhan, Q., Li, W., Li, R., He, Q., & Wang, Y. (2019). Effect of Zn doping concentration on optical band gap of PbS thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 792, 1000-1007.
- 20- Portillo, M. C., Pulido, J. A., Hernández, S. G., Cruz, B. S., Iniesta, S. A., Pérez, R. G., & Moreno, O. P. (2018). Voc enhancement of a solar cell with doped Li<sup>+</sup>-PbS as the active layer. *Superlattices and Microstructures*, 118, 137-144.
- 21- Chen, H. (2010). Iridescent rings around cavitation erosion pits on surface of mild carbon steel. *Wear*, 269(7-8), 602-606.
- 22- Preetha, K. C., Murali, K. V., Ragina, A. J., Deepa, K., & Remadevi, T. L. (2012). Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films. *Current Applied Physics*, 12(1), 53-59.
- 23- Kullerud, G. (1969). The lead-sulfur system. *American Journal of Science*, 267, 233-256.
- 24- Sadovnikov, S. I., & Gusev, A. I. (2013). Structure and properties of PbS films. *Journal of alloys and compounds*, 573, 65-75.
- 25- Allgaier, R. S., & Scanlon, W. W. (1958). Mobility of electrons and holes in PbS, PbSe, and PbTe between room temperature and 4.2 K. *Physical Review*, 111(4), 1029.