



**Centro De Investigación y de Estudios Avanzados Del Instituto
Politécnico Nacional**

UNIDAD SALTILLO

**“Estudio comparativo en capas buffer de CdS-DBQ,
sus dopajes con Zn y Zn-Cu y su aplicación en celdas
de CdTe”**

Tesis que presenta:

Ing. Gregorio Villarreal Ruíz

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias

En la especialidad de:

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía

-

Directores de tesis:

Dr. Luis Alfredo González López

Dr. Osvaldo Vigil Galan

Ramos Arizpe, Coahuila, Enero 2016.

Dedicatoria.

*Para los que estaban, están y estarán. Pero
especialmente a ti que llegaste a mi vida:
Verónica.*

Agradecimientos.

Nunca bastará el dar las gracias a todas aquellas personas que siempre estuvieron cuando más se necesitaron, a todas ellas que siempre me brindaron su apoyo incondicionalmente, gracias.

Especial agradecimiento a mi familia que siempre apoyaron las metas que yo quería alcanzar, por enseñarme que en esta vida nada es fácil y que necesariamente se tiene que trabajar duro para alcanzar lo que tú quieras obtener. Por prepararme ante nuevos retos y especialmente por confiar en mí, gracias.

A mis amigos de siempre, amigos que me han brindado su aprecio por más de diez años. Por todas las buenas y malas aventuras que pasamos en todo este tiempo las cuales hicieron que nos uniéramos más. Por brindarme su idílica amistad, muchas gracias.

A las personas que se fueron y recordaré con singular alegría, por todos los buenos momentos que pase con ellos, por dejar disfrutar de su compañía ese efímero momento que estuvieron aquí.

De igual manera, gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Centro De Investigación y de Estudios Avanzados Del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) unidad Saltillo por la beca número 134530010 y el apoyo otorgado al proyecto CB-2009-01-134572 los cuales fueron de gran ayuda para la elaboración de esta tesis de maestría.

Por todos esos pequeños misterios de la vida, por todo aquello que tiene peso, valor o necesidad de obtener; ya que todo aquello que es necesario tiene peso y todo aquello que tiene peso vale. Porque todo lo que vale la pena es lo que creemos; y por lo que yo creo doy las gracias a las personas que creyeron en mí incluso antes de que yo creyera. A todas ellas es a quien dedico esta tesis.

Lo que creo y sé.

Tabla de contenido

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo I. Introducción.....	3
1.1. Generalidades	4
1.2. Tecnología fotovoltaica en México	5
1.3. Retos de la tecnología CdTe	7
Capítulo II. Antecedentes.....	9
2.1 Consideraciones Generales de las Celdas Solares de CdTe	10
2.1.1 Funcionamiento de la unión p-n	10
2.1.2 Ecuación ideal del diodo	12
2.1.3 Dispositivos fotovoltaicos: Heterouniones CdTe/CdS	14
2.1.4 Características voltampéricas de celdas solares de CdTe	17
2.1.5 Corriente de corto circuito	18
2.1.6 Voltaje de circuito abierto	20
2.1.7 Factor de llenado	21
2.1.8 Circuito equivalente	22
2.1.9 Eficiencia de conversión	24
2.1.10 Respuesta espectral y eficiencia cuántica	24
2.2 Capa ventana de Sulfuro de Cadmio	26
2.2.1 Generalidades	26
2.2.2 CdS-DBQ convencional vs libre de amoníaco	27
2.1.1 Dopaje del CdS-DBQ	33
Capítulo III. Justificación.....	37
Capítulo IV. Objetivos.....	39
4.1 Objetivo general	40
4.2 Objetivos particulares	40
Capítulo V. Metodología.....	41
5.1 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos de CdTe	42

5.1.1	Óxido Conductor Transparente y su limpieza.....	42
5.1.2	ZnO: Capa transparente de alta resistividad (HRT).....	42
5.1.3	Sulfuro de Cadmio: Depósito por baño químico.....	43
5.1.4	Depósito de Teluro de Cadmio.....	45
5.1.4.1	Sublimación en espacio cerrado.....	45
5.1.4.2	Transporte de vapor en espacio cerrado con pared caliente.....	46
5.1.5	Tratamiento de activación con CdCl ₂	47
5.1.6	Evaporación de contactos Cu-Au.....	48
5.2	Técnicas de caracterización de capa buffer.....	49
5.2.1	Perfilometría.....	49
5.2.2	Espectroscopia UV-Visible (UV-vis).....	49
5.2.3	Fotoluminiscencia (PL).....	50
5.2.4	Microscopía electrónica de barrido (MEB):.....	51
5.2.5	Difracción de Rayos-X (DRX).....	52
5.2.6	Espectroscopia Raman.....	53
5.3	Técnicas de caracterización del dispositivo.....	54
5.3.1	Tensión-Corriente.....	54
5.3.2	Eficiencia cuántica espectral.....	55
Capítulo VI. Resultados y discusiones.....		57
6.1	Capas ventana de Sulfuro de Cadmio.....	58
6.1.1	Velocidad de crecimiento de películas.....	58
6.1.2	Morfología de películas delgadas.....	61
6.1.3	Propiedades fotoluminiscentes.....	63
6.1.4	Espectroscopia Raman.....	67
6.1.5	Difracción de Rayos X – XRD.....	70
6.1.6	Espectroscopia ultravioleta-visible de las capas buffer.....	74
6.1.7	Análisis elemental.....	77
6.2	Análisis del dispositivo CdTe/CdS.....	81
6.2.1	Curvas I-V: Serie-A.....	81
6.2.2	Eficiencia cuántica espectral (QE).....	87

6.2.3	Longitud de difusión de portadores (Ln).....	88
6.2.4	Celda optimizada de CdTe/CdS-DBQ libre de amoniaco.....	89
Capítulo VII. Conclusiones.....		93
7.1	Películas de Sulfuro de Cadmio.....	94
7.2	Celdas de CdTe/CdS-DBQ.....	95
Referencias.....		98
Anexos.....		107

Resumen.

Esta tesis se enfocó en sintetizar el semiconductor *tipo-n* de Sulfuro de Cadmio a través de la técnica de depósito por baño químico libre de amoníaco y Cloruro de Cadmio como fuente de iones metálicos; además de realizar sus dopajes con Zn y Zn-Cu. Conjuntamente, también se depositaron películas de CdS por baño químico convencional y CdCl₂ con fines meramente comparativos. Lo anterior fue realizado con el objetivo de utilizar las diferentes películas como capas ventana en celdas fotovoltaicas heterounidas con el semiconductor *tipo-p* de CdTe.

Los resultados revelaron que un factor importante para la obtención de celdas eficientes es el tamaño de partícula y la reducción de defectos de la película de CdS. Estas propiedades se ven fuertemente influenciadas dependiendo de los precursores utilizados ya que se generan diferentes tasas de crecimiento debido a cambios en los mecanismos de reacción. Por su parte, el mecanismo de reacción por hidróxidos se dio mayormente en el proceso convencional; lo cual generó un tamaño de partícula grande y pocos defectos detectados a través de fotoluminiscencia produciendo así, la mayor eficiencia fotovoltaica.

Dentro de nuestro conocimiento, solo se sabe de un sólo trabajo donde se reporta una celda de CdTe heterounida con CdS sintetizado por depósito por baño químico libre de amoníaco y CdCl₂ como fuentes de iones metálicos. Ésta investigación reporta diferencias significativas en la concentración de los precursores y en las propiedades finales de la celda. De acuerdo a esta tesis y a los resultados obtenidos, se cree que la eficiencia de celdas CdTe se puede ver afectada debido al pequeño tamaño de partícula y la gran cantidad de defectos por vacancias de azufre, cadmio y azufre intersticial en el CdS libre de amonio. También, se comprobó que la incorporación de Zn al CdS generó un aumento en la transmitancia óptica, valor de banda prohibida y una disminución en la cantidad de defectos; esto promovió una mejor eficiencia en este dispositivo.

Por su parte, el compuesto cuaternario presentó la mayor cantidad de defectos. Especialmente se cree que las señales encontradas por fotoluminiscencia en la región verde se deben a la formación de fases metaestables del Cu_xS; generando así, una mala heterounión con el CdTe. Por último, se optimizó el CdS libre de amoníaco modificando la sal de CdCl₂ por CdSO₄. Esto repercutió en un mejoramiento en las propiedades finales del dispositivo.

Abstract.

This thesis was focused on synthesizing the *n-type* semiconductor of cadmium sulfide by an ammonia free chemical bath deposition process which uses cadmium chloride as a source of metal ions; in addition to its doping with Zn and Zn-Cu. Likewise, for comparison purposes, a window film by the conventional chemical bath deposition process was also synthesized. This was done in order to use different CdS window layers in solar cells heterojunction with p-type CdTe.

The results show that an important factor for obtaining efficient cells was that performing CdTe heterojunctions with the CdS films with large particle sizes and little sign of broadcast photoluminescence spectrum. Apparently, these properties are strongly dependent on the used precursors because different growth rates are obtained due to changes in reaction mechanisms. The reaction mechanism by hydroxides occurred in the conventional chemical bath deposition process which generated a film with large particle sizes and few defects detected by photoluminescence. The resulting device with such a film produced the highest photovoltaic efficiency of this work.

For the best of our knowledge, there is only a work where a cell of CdTe with CdS film prepared by a free ammonia process has been reported. This investigation, reports significant differences in the concentration of the precursors and the final properties of the cells. According to the results obtained in this thesis, it seems that the low efficiency achieved in the devices with CdS by the free ammonia process is due to the small particle size and the large number of defects by sulfur vacancies and interstitial cadmium. Also, it was found that the addition of Zn to the CdS resulted in an increase of optical transmittance, band gap energy and a decrease in the number of defects; which promoted a greater efficiency in this device.

Meanwhile, the quaternary compound has the greatest number of defects. Especially it is supposed that the mixed signals in the green region are due to the formation of metastable phases of Cu_xS which generated a bad heterojunction with CdTe. Finally, the CdS films by free ammonia was modified by using $CdSO_4$ instead of $CdCl_2$ which led to an improvement in the final properties of the photovoltaic device.

Capítulo I. Introducción.

1.1. Generalidades

La energía eléctrica ha proporcionado un desarrollo económico-social positivo además de una mejor calidad de vida para todos los países. A lo largo de los años su generación se ha realizado a través de combustibles fósiles tales como el petróleo, carbón mineral o gas natural; los cuales, amenazan con no poder solventar la demanda energética que requerirá la creciente poblacional a nivel mundial.

Sin embargo, los más de 100,000 TWh que capta la tierra en forma de radiación solar se pueden aprovechar para producir energía eléctrica renovable. De hecho, existen informes como el de M. Grätzel [1] donde aseguran que si se aprovechara toda esta radiación se generarían 10,000 veces más energía de la que se consume actualmente en todo el mundo.

Desde 1839 se sabe gracias a E. Becquerel [2] que la radiación solar puede ser convertida a electricidad debido a lo que él llamó efecto fotovoltaico. Sin embargo, fue hasta 1954 cuando Daryl M. y sus colaboradores desarrollaron el primer módulo solar de obleas de silicio cuya eficiencia era de tan solo 6% [3]. Con el paso de los años, la investigación en el área fotovoltaica llevó en 1972 al desarrollo de la primera celda de Teluro de Cadmio (CdTe) heterounida con Sulfuro de Cadmio (CdS).

Actualmente el costo de producción de estas celdas ha demostrado ser 40 % más económico en comparación con las convencionales celdas de Silicio [3, 4]. Esto ha generado que la tecnología de CdTe aumente su impacto en el mercado fotovoltaico a nivel mundial. No obstante, estos últimos dispositivos aún no superan la eficiencia que las celdas de Silicio alcanzan (25 %) [5]. De hecho, los valores de conversión de radiación solar a energía eléctrica están muy por debajo del límite teórico de 31% para las celdas solares de CdTe con valor de banda prohibida (E_g)~1,45 eV [8]

Aunque se busca alcanzar de manera práctica este límite teórico, en instituciones de alto renombre dedicadas al estudio de celdas solares tal como la Universidad del Sur de Florida (USF), National Renewable Energy Laboratory (NREL), First Solar (FSLR) o General Electric (GE) han obtenido eficiencias inferiores a 21 %. De hecho, como se puede observar en la Figura 1.1, el record mundial de eficiencia para esta tecnología se obtuvo en el 2015 por el equipo de investigación de la empresa First Solar con 20.4 %.

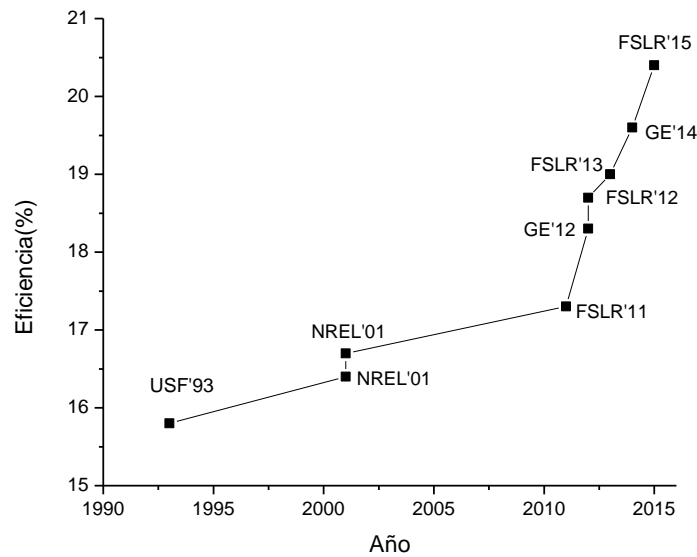


Figura 1.1: Eficiencia record reportada para la tecnología CdTe [6], [7], [9].

1.2. Tecnología fotovoltaica en México.

México se localiza geográficamente entre los 14° y 33° de latitud septentrional; esta característica resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar, pues la irradiación global media diaria en el territorio nacional es de alrededor de 5.5 kWh/m² al día, siendo así uno de los países con mayor potencial en aprovechamiento de la energía solar en el mundo [10]. Teniendo esto en cuenta, solo queda preguntarse: ¿Qué avances tecnológicos tiene México en relación a las celdas fotovoltaicas?

La investigación y desarrollo de la energía fotovoltaica en México se ha llevado a cabo desde mediados de los años 70's en las universidades y centros de investigación nacionales y estatales, así como en algunas asociaciones como la ANES (Asociación Nacional de Energía Solar) desde el año de 1977 [11]. Siendo en un inicio el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) el pionero en desarrollar celdas solares de Silicio; para posteriormente, con el paso de los años encontrarse en el desarrollo de nuevas alternativas en dispositivos fotovoltaicos tales como celdas solares basadas en películas delgadas CdS y CdTe. De hecho, el Departamento de Física Aplicada del Cinvestav, Unidad Mérida ha logrado obtener celdas de 1 cm² con eficiencia de 5 % y de 8 % para celdas menores a 0.1 cm² [12]. Recientemente, este grupo de investigación ha logrado eficiencias

de hasta 14 % en celdas del tipo Vidrio/ITO/ZnO/CdS/CdTe/ Cu-Mo tratadas con HCF_2Cl [13].

Por otra parte el Instituto de Energías Renovables (IER) de la Universidad Nacional Autónoma de México también forma parte de este desarrollo científico. Investigadores del IER trabajan desde hace varios años en el depósito de películas de CdS, CdTe y aleaciones de CdTe, así como en el procesamiento de celdas solares del tipo CdTe/CdS con eficiencias reportadas de 10 % [14] y CdMgTe/CdS con eficiencia de 9 % [15], [16]. Recientemente, esta institución ha desarrollado un minimódulo con cuatro celdas de 4 cm^2 y eficiencias de hasta 6 % [17]. De hecho, el equipo a cargo del Dr. Xavier Mathew recientemente ha logrado obtener celdas del tipo Vidrio/ SnO_2 /CdS/CdTe/Cu-Au con eficiencias de hasta 11.3 % realizando un tratamiento de activación con atmósfera de oxígeno [18].

En el grupo de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas (ESFM) del IPN se trabaja desde hace más de 15 años en la investigación básica de películas delgadas, procesamiento y caracterización de celdas solares de CdS/CdTe fabricadas en áreas pequeñas [19]–[22]. Algunos años atrás, el grupo de investigación de ESFM reportó la obtención de 12.1% en la eficiencia de la tecnología fotovoltaica de Teluro de Cadmio utilizando una configuración del tipo $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdTe/Cu-Au}$ [23]. Cabe destacar que la película de CdS fue depositada a través de la técnica convencional de Depósito por Baño Químico y el CdTe por la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado con pared caliente (CSVT-HW).

Es importante indicar que este ha sido uno de los mejores resultados obtenidos por este grupo de trabajo. Sin embargo, en publicaciones recientes el grupo de ESFM ha obtenido celdas fotovoltaicas con eficiencias cercanas a 8 % utilizando CSVT-HW como única técnica de depósito [24]. En años recientes se han reportado celdas fotovoltaicas del tipo Vidrio/ SnO:F (comercial) / SnO_2 buffer layer/CdS/CdTe/Cu-Au con eficiencias de hasta 11 % realizando un tratamiento térmico a $500 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ al TCO en atmósfera de argón [25]. Aunque este no es uno de los mejores resultados obtenidos por el grupo de trabajo de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas, aún se sigue adelante con la investigación aplicada en la tecnología fotovoltaica de CdTe.

1.3. Retos de la tecnología CdTe.

La producción de celdas de CdTe/CdS está aumentando en el mercado fotovoltaico debido a sus bajos costos. Sin embargo, el semiconductor *tipo-n* de Sulfuro de Cadmio (o capa ventana) aún presenta algunos retos tecnológicos.

En principio, se sabe que esta película es sintetizada a través de la técnica de Depósito por Baño Químico; la cual, convencionalmente utiliza reactivos precursores tóxicos como lo es el amoníaco. Es por este motivo que este trabajo de maestría enfocó sus esfuerzos en desarrollar una de las primeras celdas de CdTe que se basan en el tercer principio de la química verde: el uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida.

Por su parte, el Depósito por Baño Químico (DBQ) libre de amoníaco ha surgido como una técnica eficaz para el desarrollo de capas ventana de CdS cada vez más sustentables. No obstante, existen escasos estudios de esta tecnología aplicada en celdas de CdTe [26].

Conjuntamente se sabe que una de las problemáticas que limitan la eficiencia en estas celdas se debe a la baja recolección de fotones en la capa ventana por debajo de 510 nm ($E_g \sim 2.4$ eV). Las restricciones ópticas que presenta esta capa se han tratado de mejorar disminuyendo el espesor del CdS; sin embargo, estudios han demostrado que esto crea poros en el CdS lo cual genera micro cortos circuitos, degradación y una disminución en la eficiencia de la celda [27]. Por este motivo, considerando que el dopaje del CdS puede generar una modificación en sus propiedades ópticas, diferentes investigaciones han centrado su atención en dopar al Sulfuro de Cadmio con un elemento con valor de banda prohibida más grande. Uno de los dopajes que más se menciona en la literatura es el $Cd_{1-x}Zn_xS$ cuyo valor de E_g varía con respecto al valor de $x=0$ (~ 2.4 eV) $< x=1$ (~ 3.7 eV). De hecho, estudios teóricos como el hecho por Abderrahmane Belghachi y Naima Limam [28] informan sobre celdas solares de p-CdTe/n- $Cd_{1-x}Zn_xS$ con bajas concentraciones de Zn que pueden obtener eficiencias de hasta 21.15%.

Otra desventaja que el CdS presenta se basa en su alta resistividad en condiciones de oscuridad (10^5 - 10^7 Ω cm). Según comenta D. Petre y cols. [29] esta debe ser disminuida a 10 Ω cm para obtener una mejora en la fotosensibilidad de la celda. Esto concuerda con la investigación de Belghachi en donde reporta que altas concentraciones de Zn aumentan la

resistividad del CdS lo cual influencia directamente la degradación de la eficiencia en la celda fotovoltaica. Una forma de mitigar esta desventaja del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$, y posiblemente de mejorar la eficiencia de la celda, es dopando a este compuesto con un elemento metálico que mejore la conductividad eléctrica; por ejemplo Cu.

Considerando lo anterior, los siguientes capítulos de este escrito organizan la información desde lo más particular hasta lo más general en cuanto a las propiedades que genera el CdS sintetizado a través de la técnica que sustituye al amoníaco por citrato de sodio, el DBQ libre de amoníaco; sus dopajes con Zn y Zn-Cu. Además de su aplicación en celdas de CdTe.

Capítulo II. Antecedentes.

2.1 Consideraciones Generales de las Celdas Solares de CdTe.

2.1.1 Funcionamiento de la unión p-n.

Una celda solar es un dispositivo que convierte la radiación solar en electricidad por medio de la unión de dos semiconductores, una capa superior *tipo-p* y una inferior *tipo-n*.

El principio de operación de estos dispositivos puede ser explicado a través del trabajo realizado por Enrico Fermi y Paul Dirac en donde se define el nivel de Fermi para materiales sólidos [30]. Este nivel indica la probabilidad de que un electrón ocupe un estado específico de energía; aunque también define la magnitud de energía requerida para remover un electrón de un semiconductor en el espacio libre (banda prohibida, o E_g). En el caso de los semiconductores *tipo-n*, el nivel de Fermi se ubica cerca de la banda de conducción y en los *tipo-p*, este se encuentra desplazado hacia la banda de valencia (Figura 2.1a).

Cuando los semiconductores *tipo-n* y *tipo-p* son unidos, los niveles de Fermi quedan alineados generando una flexión en la banda de valencia y la banda de conducción [31]. Esto forma un campo eléctrico E entre los iones positivos de la región- n y los iones negativos de la región- p (Figura 2.1b). Al mismo tiempo, un potencial de contacto V_{bi} se origina en la región de la unión. En esta zona donde se encuentra el campo eléctrico no existen portadores de carga ya que el campo los arrastra hacia cada parte de la unión. Por este motivo, esta región se le denomina como: región de empobrecimiento.

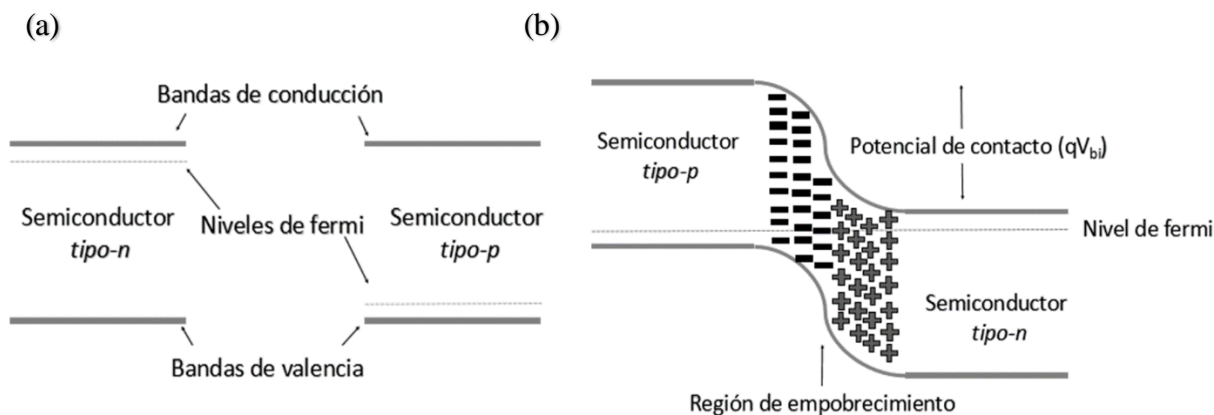


Figura 2.1: (a) Posición de los niveles de Fermi para un semiconductor *tipo-n* y *tipo-p*. (b) flexión de la banda de valencia y conducción debido al alineamiento de los niveles de Fermi.

En ausencia de un campo eléctrico externo, en la unión p-n, los portadores se encuentran en equilibrio, esto es, el mismo número de portadores que se generan térmicamente se recombinan. Al aplicar un voltaje positivo a la región *tipo-p* y uno negativo a la región *tipo-n*, la celda se polariza directamente y se generan portadores fuera del equilibrio. Es importante indicar que existe una caída de voltaje en la región de empobrecimiento debido a que no existen portadores libres. Esto origina un campo eléctrico en dirección contraria al campo eléctrico interno creado por los átomos ionizados. La superposición de ellos conlleva a un campo eléctrico disminuido provocando una reducción en la barrera energética cuyo valor es ahora $e(V_{bi}-V_D)$, donde e es la carga del electrón, V_{bi} la barrera de contacto y V_D la disminución de esta barrera. Este efecto ocasiona un aumento de la difusión del flujo de portadores, de un lado de la unión a otro incrementándose así, la corriente de difusión [32], ver figura 2.2a.

Una polarización inversa se genera en la unión cuando se aplica un voltaje negativo a la región-*p* y positiva a la región-*n*. Esto ocasiona que aparezca un campo eléctrico adicional que -en este caso- refuerza al campo interno en la zona de empobrecimiento (Figura2.2b). En otras palabras, la altura de la barrera V_{bi} aumenta en una relación de $e(V_{bi}+V_A)$ ¹, impidiendo el flujo de electrones y huecos por difusión.

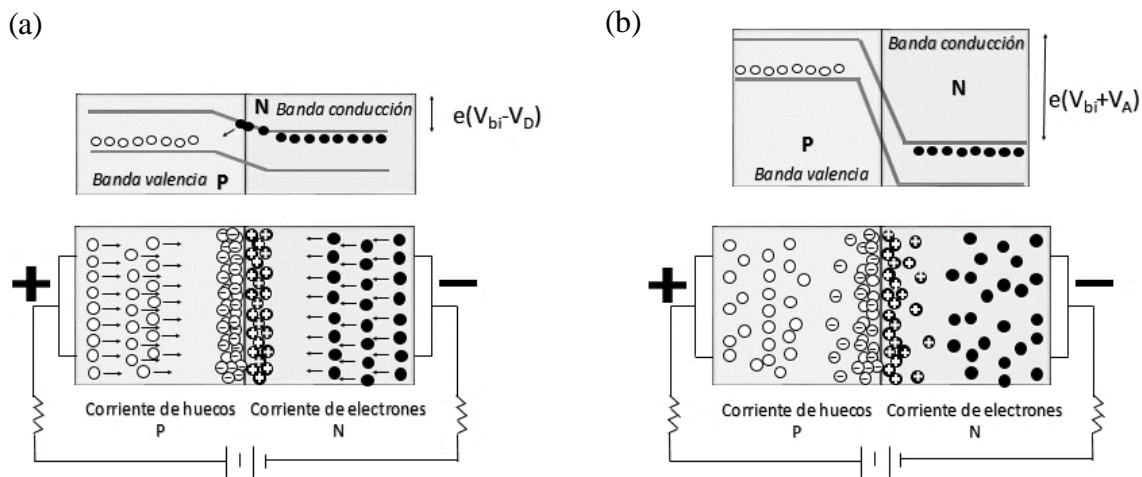


Figura 2.2. Unión p-n, polarización: (a) directa y (b) indirecta.

¹ V_A hace referencia al aumento de la barrera de potencial debido a la generación de un campo eléctrico en la misma dirección al campo eléctrico interno creado por los átomos ionizados.

2.1.2 Ecuación ideal del diodo

Tal y como se comentó, la corriente de difusión aumenta cuando la unión se polariza directamente. En cambio, cuando se polariza inversamente la corriente de difusión disminuye bastante. Teniendo estos dos fenómenos en consideración se puede intuir que la unión p-n no es más que un diodo que permite el paso de la corriente en una dirección y la disminución de corriente en la otra. La ecuación que describe este comportamiento viene dada por [32]:

$$I = I_s \left(\exp \left[\frac{eV}{nkT} \right] - 1 \right) \quad (2.1)$$

Donde:

I es el flujo neto de la corriente que circula por el diodo.

I_s es la corriente de saturación inversa que da cuenta de las pérdidas de corriente en ausencia de luz.

V es el voltaje aplicado entre las terminales del diodo.

T es la temperatura en Kelvin (300 °K).

k es la constante de Boltzman ($8.61733 \cdot 10^{-5}$)

e es la carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C)

n es el factor ideal del diodo

La corriente que circula por el diodo es un parámetro básico que diferencia cada diodo en particular y es una medida de los mecanismos de recombinación que ocurren en la celda solar de manera que, a mayor recombinación el valor de I incrementa. La representación gráfica de esto se exhibe en la Figura 2.3.

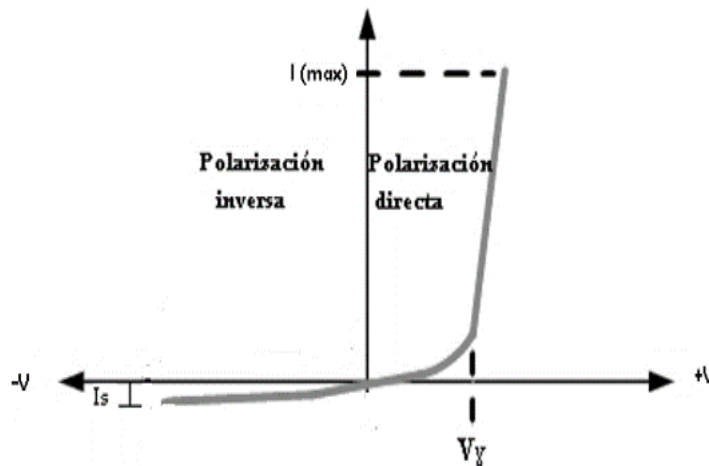


Figura 2.3. Dependencia voltamperométrica en oscuridad de un diodo ideal.

Obsérvese que en polarización directa, la corriente incrementa lentamente de manera exponencial hasta alcanzar la tensión umbral (V_y); la cual coincide con la zona de carga espacial del diodo no polarizado. Cuando la tensión externa supera la tensión umbral, la barrera de potencial desaparece, de forma que se producen variaciones grandes de intensidad hasta alcanzar la corriente máxima (I_{max}). Por otra parte, al polarizar inversamente a la unión p-n se genera una corriente de saturación inversa (I_s) la cual está fuertemente ligada por fugas de corriente [33].

Por otra parte, el factor de idealidad del diodo (n) es un valor que nos da una idea de cuánto los mecanismos de transporte de los portadores de carga pueden ser descritos o no por el modelo explicado antes; el modelo ideal de difusión para el cual $n=1$ (ecuación 2.1). Sin embargo, desviaciones en el valor de n indican que existen mecanismos de transporte que no han sido considerados en el modelo anterior. En general, los modelos de mecanismo de transporte de cargas más conocidos para las heterouniones son [34]:

- I. Modelo de difusión: No consideran los estados en la interfase de la heterounión y su influencia en los mecanismos de transporte de carga; por lo que el transporte se realiza por difusión.
- II. Emisión termoiónica: asume que los portadores mayoritarios sobrepasan sus respectivas barreras por la activación térmica despreciando los estados en la interfase.
- III. Emisión-recombinación: este modelo supone una fina capa en la interfase de los semiconductores, la cual influencia la velocidad de recombinación de los portadores; estos, llegan a los estados de la interfase a través de la emisión térmica sobrepasando sus respectivas barreras.
- IV. Efecto túnel: En este modelo se asume que los portadores de carga pasan la barrera de potencial a través de un mecanismo de efecto tunelaje

Es importante entender que la extracción de la corriente de saturación inversa y del factor ideal del diodo en la ecuación (2.1) se realizan considerando que para voltajes de polarización del diodo (V) mayores a 0.1V, el término exponencial de la ecuación será mucho mayor que uno; por lo que la expresión de la corriente del diodo se puede aproximar a [35], [36]:

$$I = I_s \left(\exp \left[\frac{eV}{nkT} \right] \right) \quad (2.2)$$

Calculando el logaritmo natural en ambas partes y aplicando las leyes de los logaritmos se obtiene que:

$$\ln(I) = \ln(I_s) + \left(\frac{e}{nkT}\right)V \quad (2.3)$$

De la ecuación (2.3) se puede observar que el logaritmo de la corriente del diodo tiene un comportamiento lineal de acuerdo a la ecuación de la línea recta ($y=mx+b$) donde:

$$n = \left(\frac{e}{mkT}\right) \quad (2.4)$$

$$I_s = \exp(b) \quad (2.5)$$

2.1.3 Dispositivos fotovoltaicos: Heterouniones CdTe/CdS.

Como se ha descrito, una celda solar consiste de una unión *p-n*. Esta unión puede estar hecha de un semiconductor *tipo-p* y un *tipo-n*, ya sea del mismo material (homounión) o de diferentes materiales (heterounión). Por una parte, las ventajas de las homouniones es el perfecto alineamiento de las bandas y de los parámetros de red en la unión. Sin embargo, una importante ventaja que tienen las heterouniones es que la capa ventana (semiconductor *tipo-n*) puede tener una banda prohibida más amplia que la de la capa absorbente (semiconductor *tipo-p*), lo cual, puede generar una mayor fotocorriente en la celda debido a una captación mayor de fotones provenientes de la luz solar[37].

Para desarrollar un dispositivo fotovoltaico eficiente, es necesario tener en consideración las propiedades más apropiadas para cada uno de los componentes esenciales de la celda: sustrato, contacto metálico frontal (también llamado TCO por las siglas en inglés de Transparent Conductive Oxide), capa ventana (o capa buffer), capa absorbente y contacto metálico trasero; ver figura 2.4a.

Como se notará en la Tabla 2.1, cada componente tiene diferente función y por lo tanto, diferentes requerimientos que son cumplidos -en lo general- por las heterouniones de CdTe/CdS; ver figura 2.4b. Cabe destacar que el depósito consecutivo de ambos semiconductores conlleva a que el grado de perfeccionamiento en el crecimiento de las películas dependa en gran medida del desajuste entre los parámetros de red. A un menor desajuste se tendrán menos tensiones elásticas en la estructura cristalina de ambos materiales y por lo tanto, una mejora en las propiedades de la heterounión.

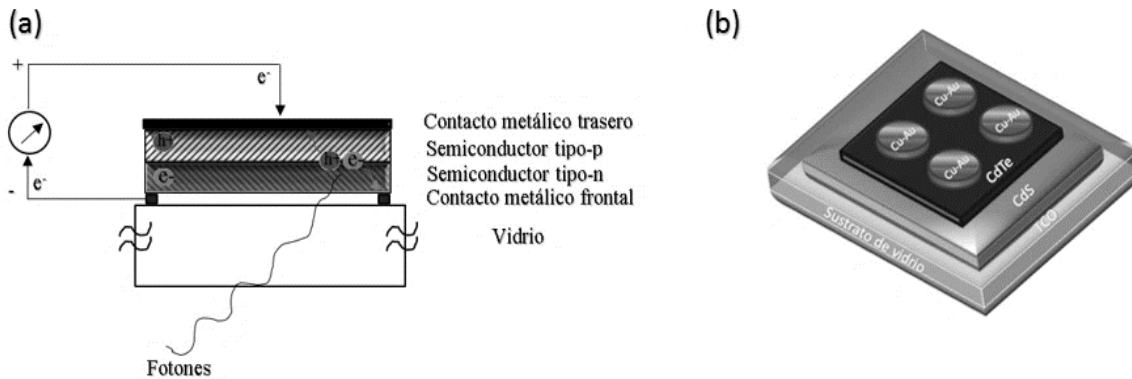


Figura 2.4. (a) Esquema transversal de una celda solar donde se exhiben cada una de sus capas y la generación de fotocorriente; (b) Celda solar de CdTe/CdS.

El desajuste de los parámetros de red entre dos semiconductores con constantes de red λ_1 y λ_2 es definido por B. L. Sharma and R. K. Purohit [38] como:

$$\frac{2(\lambda_2 - \lambda_1)}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad \text{si } \lambda_1 < \lambda_2 \quad (2.6)$$

Tomando esto en cuenta, Sharma menciona que un desajuste de red de hasta 7 % no inhibirá el crecimiento de películas delgadas. Sin embargo, un valor tan elevado conllevará consecuencias eléctricas indeseables por el desajuste entre estructuras cristalinas.

En el caso de la tecnología CdTe, se sabe que el Telurio de Cadmio presenta una estructura de cristalización del tipo Zinc blenda, donde una de las redes Fcc se ocupa con átomos de Cd y la otra con átomos de Te. Algunas propiedades estructurales que este material presenta son: constante de red $a_0=6.46$, densidad de 5.86 gr/cm^3 y $E_g=1.475 \text{ eV}$. Por otra parte, el Sulfuro de Cadmio puede presentar dos diferentes estructuras cristalinas. Una estructura hexagonal tipo Wurtzita y una cúbica del tipo Zinc blenda. Aquellas del primer tipo presentan constantes de red $a_0=4.135$ y $C_0=6.749$, una densidad de 4.82 gr/cm^3 y una $E_g=2.482 \text{ eV}$. En cuanto a las del tipo Zinc blenda, la constante de red es de $a_0=5.82$, presenta una densidad de 4.82 gr/cm^3 y una $E_g=2.5 \text{ eV}$ [39].

De acuerdo con la ecuación 2.6, en la heterounión CdTe/CdS con estructuras Zinc blenda y Wurtzita se tendrá un 4.1 % de desajuste entre los parámetros de red. En el caso de que el CdS tenga una estructura Fcc, el desajuste en los parámetros de red será cercano a 10 % haciendo que sea indeseable la formación de esta fase.

Por este motivo, para identificar estas fases se realiza un análisis cristalográfico a las películas. De hecho, a través de esta caracterización Hamid S. AL-Jumaili y Omar

O.Abdolhadi [40] reportaron el crecimiento de CdS hexagonal (Wurtzita) con orientación preferencial en la dirección (002). Hamid también analizó la heterounión del CdS con CdTe cúbico (Zinc blenda), el cual creció en una orientación preferencial de los granos a lo largo de la dirección cristalográfica (111).

Tabla 2.1. Tecnología fotovoltaica y sus requerimientos: heterouniones de CdTe/CdS.

	Función	Espesor optimo	Requerimientos	Material preferente	Propiedades
Contacto trasero	Actúa como electrodo positivo.	1-50µm	Función de trabajo mayor a 5.7 eV. Esto disminuye la resistencia al flujo de electricidad.	Ni/MoO ó Cu-Au	Presentan una alta estabilidad y una función de trabajo de 6.8 eV. Nota: Cu-Au por su excelente carácter óhmico.
Semiconductor tipo-p (Capa absorbente)	Absorbe la radiación solar y genera fotocorriente. Presenta más huecos que electrones.	2- 5µm	Alta absorción de fotones, banda prohibida directa cerca de 1.45eV	CdTe	*Banda prohibida (Eg) de 1.45 eV. *Absorbe casi el 100% de los fotones que inciden en él.
Semiconductor tipo-n (Capa buffer)	Permite la entrada de radiación hacia la heterounión p-n y capa absorbente . Presenta carga negativa (exceso de electrones).	0.05-.16µm	Banda prohibida grande para una alta transmisión óptica y bajos espesores para no incrementar resistencia.	CdS	*Banda prohibida directa de 2.4 eV. *Alta resistencia *Absorbe pocos fotones por debajo de 510nm provocando baja densidad de corriente.
*Capa transparente de alta resistividad (HRT, por sus siglas en ingles)	*Mejora la morfología de las películas de CdS (mayor tamaño de grano). *Incrementa la Jsc, FF y Voc. *Evita un contacto directo entre el TCO y los contactos	~ 70nm	Espesores pequeños para alta transmitancia. Alta resistividad y una banda prohibida estrecha	ZnO	*Banda prohibida de 3.37eV *Transmitancia ~ 85% *Resistividad: 10 ³ -10 ⁹ *Se ha demostrado un mejoramiento en la eficiencia al aplicarse sobre celdas de CdTe
Oxido conductor transparente (TCO)	Actúa como electrodo negativo transparente..	~ 0.25µm	Alta transparencia, alta conductividad eléctrica y uso de materiales abundantes en la tierra.	SnO2:F	*Resistencia eléctrica ~ 10Ω/□ *Transmitancia~ 70-80%
Sustrato	Recolecta la radiación solar del medio y la transfiere hasta la capa absorbente	2~3mm	Bajos costos y alta transparencia.	Sodocalcicos	*3.8mm de espesor. *Transmitancia de 90~95% con borde de absorción a ~300nm. *Muy económicos (9.99Dls)

*No fundamental para el funcionamiento de las celdas fotovoltaicas.

2.1.4 Características voltampéricas de celdas solares de CdTe

La curva voltampérica (I-V) de cualquier celda solar bajo iluminación es la curva I-V de un diodo en oscuridad a la cual se le superpone la corriente generada por la luz tal como se muestra en la figura 2.5, en donde también se dibuja el circuito equivalente de una celda solar: un diodo semiconductor que se convierte en generador de corriente cuando sobre él incide luz.

Entonces, la luz tiene el efecto de desplazar la curva I-V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo. Si a la corriente oscura del diodo se le suma la corriente generada por la luz se tiene [32]:

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2.7)$$

Donde I_L es la corriente generada por la luz, I_s la corriente de saturación inversa del diodo y n es el factor ideal del diodo, que generalmente varía entre uno y tres.

A partir de una curva I-V, varios son los parámetros importantes para caracterizar a una celda solar, a saber, la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje a circuito abierto V_{oc} y el factor de llenado FF .

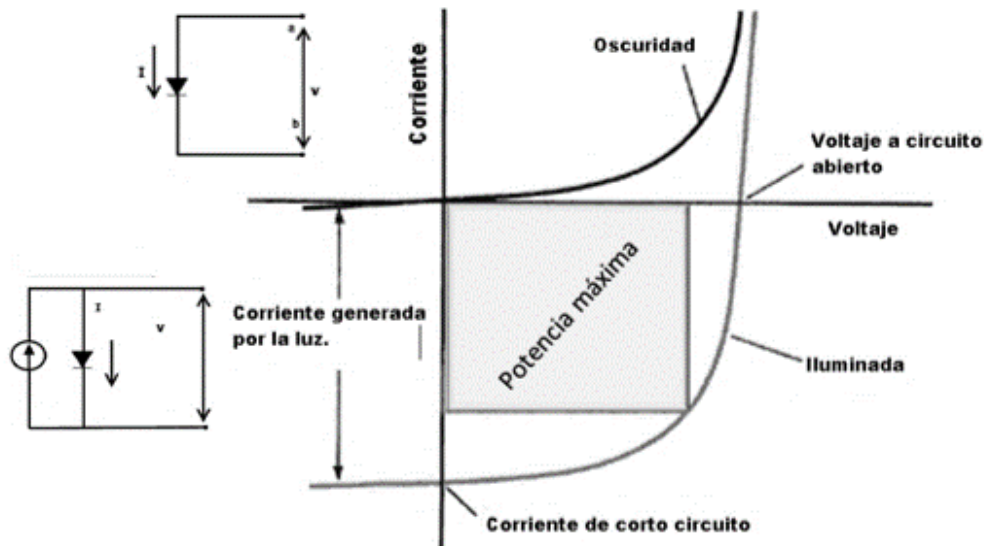


Figura 2.5. Dependencia I-V de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. También se muestra el circuito equivalente.

2.1.5 Corriente de corto circuito.

La corriente de cortocircuito (I_{sc}) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda solar está cortocircuitada. El valor de I_{sc} depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz. Para una buena celda, donde las pérdidas resistivas no son significativas, la corriente de cortocircuito es la corriente generada por la luz, esto es, $I_{sc} = I_L$, de tal forma que la corriente de cortocircuito es el máximo de corriente que puede ser extraída del dispositivo. La corriente de cortocircuito depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento. Por tanto, hay una serie de factores que pueden afectar al valor de la corriente de corto circuito [41]:

1. El área de la celda. Cuanto mayor sea, más fotones serán absorbidos. Generalmente para evitar esta dependencia, el valor que se maneja es la densidad de corriente J_{sc} en vez de la corriente I_{sc} , para que sea posible comparar dos celdas, independientemente de su área.
2. El número de fotones incidentes. En muchos casos la corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente, de manera que cuanto mayor sea la intensidad de la luz mayor será el valor de I_{sc} .
3. El espectro de la radiación incidente. Por ejemplo: el espectro de la radiación solar en el espacio extraterrestre es más intenso y amplio que en la superficie terrestre debido a la absorción de las capas atmosféricas; el espectro de la radiación solar en las altas latitudes de la Tierra es diferente al de las bajas porque la luz en ese caso recorre un mayor camino óptico.
4. Las propiedades ópticas del material semiconductor, es decir, cuánto absorbe y cuánto refleja el material. Así, un material semiconductor que tenga un mayor coeficiente de absorción debe tener un mayor valor de I_{sc} . Por ejemplo, una celda de GaAs debe tener una corriente de cortocircuito superior a la de Si, ya que su coeficiente de absorción es mayor al del valor de la banda prohibida del semiconductor. Sin embargo, el Si absorbe radiaciones solares con longitud de onda mayores que el GaAs porque su brecha de energía es menor. Para semiconductores con brecha energética menor, mayor espectro de radiación es absorbido.

5. Las propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de los portadores. Dos parámetros esenciales en este punto son: la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial (V_R). En una celda con superficie perfectamente pasivada ($V_R \sim 0$), la J_{sc} depende de la longitud de difusión ya que cuánto mayores sean sus valores, también será mayor el valor de la corriente de corto circuito. Así, un material semiconductor de buena pureza cristalina poseerá mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de cortocircuito. Por supuesto, altos valores de longitud de difusión facilitan que un mayor número de pares electrón-hueco alcance la zona de la unión.

La longitud de difusión de los portadores (L_n) es un parámetro fundamental que determina la calidad de los materiales semiconductores usados en celdas solares. Este valor afecta directamente al voltaje de circuito abierto y a la corriente de corto circuito; los cuales, tienen una fuerte relación con la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.

Si L_n es suficientemente grande, el movimiento aleatorio que siguen los portadores puede llevarles hasta las proximidades de la región espacial de carga. De ser así, el campo eléctrico allí existente desplazará el hueco al lado de la unión (lado- p), mientras que repelerá al electrón que quedará confinado en el lugar donde fue generado (lado- n). Por este motivo, es necesaria una longitud de difusión alta para asegurar que los portadores generados lleguen al área de contacto de las celdas con el fin de que puedan ser colectados antes de que se recombinen. Por lo tanto, la medición de este parámetro es una parte fundamental de la caracterización de las celdas solares [42], [43].

La técnica estándar para la evaluación de la eficiencia cuántica (QE por sus siglas en inglés) asume que una celda tiene un grosor grande comparado con la longitud óptica de absorción $L_\alpha = 1/\alpha$; además de una longitud de difusión homogénea de los portadores. Es importante indicar que en la ecuación anterior, α corresponde al coeficiente de absorción del material absorbente; el cual se puede calcular en función de la longitud de onda de acuerdo a [44]:

$$\alpha(\lambda)(cm^{-1}) \tag{2.8}$$

$$= -5.79945 * 10^6 + 23217.3649\lambda(nm) - 29.92841\lambda^2(nm) + 0.01257\lambda^3(nm)$$

Cabe destacar que el perfil de la tasa de generación de portadores decae exponencialmente con la distancia de la superficie de la celda. Cuando la absorción óptica en el emisor de la celda es despreciable, el inverso de la eficiencia cuántica depende linealmente de la longitud óptica de absorción. Por lo tanto, la longitud de difusión L_n puede ser determinada con la pendiente de QE^{-1} cuando se grafica contra la longitud de absorción óptica del material L_α [45].

$$QE^{-1} = 1 + L_\alpha/L_n \quad (2.9)$$

Este es en esencia el fundamento físico en el que se basa el funcionamiento de una celda solar dominada por un mecanismo de difusión. Es el caso, por ejemplo, de los dispositivos fotovoltaicos de CdTe, donde el valor de $L_n \geq 200 \mu\text{m}$ es del mismo orden que el espesor de material necesario para absorber la luz solar, asegurando así la correcta colección de los portadores fotogenerados.

2.1.6 Voltaje de circuito abierto.

Tomando $I=0$ en la ecuación (2.7) obtenemos el valor de voltaje de circuito abierto (V_{oc}):

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1\right) \quad (2.10)$$

Obsérvese que el V_{oc} depende de manera logarítmica de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente de saturación inversa. Ahora bien, el I_{sc} varía poco, en tanto I_s lo puede hacer en varios ordenes, de manera que el valor de V_{oc} está fuertemente condicionado por los valores de I_s . La corriente inversa de saturación depende fuertemente de los mecanismos de recombinación, es decir, de aquellos procesos en los cuales los pares electrón-hueco se recombinan antes de participar en la corriente de conducción. Mientras menos portadores se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y mayores valores se obtienen del voltaje a circuito abierto.

La corriente inversa de saturación depende de la temperatura, cuando ésta incrementa, el valor de I_s aumenta y el V_{oc} disminuye. El valor del voltaje de corto circuito también depende de la brecha energética, mientras mayor sea el valor de ésta, mayor será el valor de V_{oc} . De manera que existe un efecto opuesto: mayor brecha energética en el semiconductor menor I_{sc}

y mayor V_{oc} . Esta situación determina valores óptimos de brecha de energía prohibida, que de acuerdo con cálculos teóricos está alrededor de los 1.4 eV [32], [41].

2.1.7 Factor de llenado.

La corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto son los máximos valores de corriente y voltaje que se pueden extraer de una celda solar, sin embargo, en estos puntos de operación la potencia $P=I*V=0$. Por ello, es necesario encontrar un punto de la curva I-V en donde el producto $I*V$ posea un máximo valor; en la figura 2.6 se muestra que este punto corresponde a (I_{mp}, V_{mp}) .

En la figura, la dependencia I-V se ha graficado en el primer cuadrante por simple comodidad. El factor de llenado (FF, por sus siglas en inglés), es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda solar para una radiación dada y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto de $I_{sc}*V_{oc}$ [32]:

$$FF = \frac{I_{mp} * V_{mp}}{I_{sc} * V_{oc}} \quad (2.11)$$

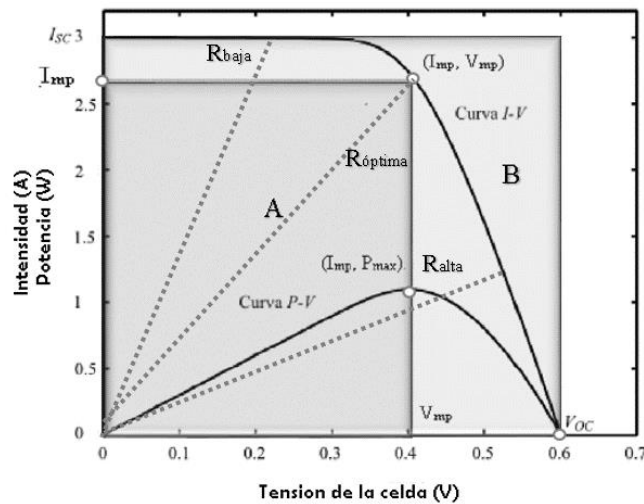


Figura 2.6. Curva I-V y curva de potencia contra voltaje. El área A es el producto de $I_{mp}*V_{mp}$ (área roja) mientras que el área B es el producto de $I_{sc}*V_{oc}$.

Gráficamente el FF es una medida de la cuadratura de la curva I-V siendo el punto $(I_{mp}*V_{mp})$ la mayor área del rectángulo que se puede insertar bajo la curva; ver figura 2.6. El máximo valor teórico del FF puede determinarse a través de la derivada de la potencia de la celda

solar con respecto al voltaje e igualando este valor a cero ($FF = \partial(IV)/\partial V = 0$). La expresión empírica que más se aproxima a esta determinación viene dada por [46]:

$$FF = \frac{V_{oc} - \ln(V_{oc} + 0.72)}{V_{oc} + 1} \quad (2.12)$$

2.1.8 Circuito equivalente.

La ecuación (2.7) describe analíticamente el comportamiento de una celda solar ideal. Sin embargo, en la práctica la potencia máxima de la celda depende del valor óhmico de la carga resistiva que presenta el dispositivo. Como se puede observar en la Figura 2.6, este valor coincide con la intersección de la curva I-V con la recta que define el funcionamiento de la resistencia característica (R_{CH}) de acuerdo a la ley de Ohm:

$$R_{CH} = \frac{V_{mp}}{I_{mp}} = \frac{V_{oc}}{I_{sc}} \quad (2.13)$$

Como se puede suponer, este factor afecta el comportamiento de la celda solar debido a la disipación de potencia a través de la resistencia característica constituyendo pérdidas de calor. En general, este efecto extrínseco se puede clasificar en dos: (i) la resistencia en serie o R_s y (ii) la resistencia en paralelo o R_{sh} , ver Figura 2.7a.

La resistencia en paralelo presenta un efecto más fuerte cuando el voltaje es muy bajo, p.e. cuando la corriente pasa a través del diodo. El origen de esta resistencia puede ser asociada a fugas de corriente debido a recombinación, difusión de los portadores en fronteras de granos o a lo largo de dislocaciones presentes en los materiales; además de micro cortos circuitos en el dispositivo. Por otra parte, la resistencia en serie está asociada a la resistencia de: los contactos, la unión del contacto con el semiconductor y la resistencia de las películas semiconductoras (en las cuales la corriente puede fluir lateralmente) [47].

Como se puede notar, la figura 2.7b representa el efecto que tiene la R_s en el comportamiento ideal de una celda solar. La curva marcada como uno ($R_s=1$) representa la curva I-V de comportamiento óptimo. Incrementos en los valores de R_s no influyen en el valor de V_{oc} pero sí caracterizan marcadamente la pendiente de la curva en tal valor. En efecto, conforme R_s crece, la pendiente de la curva en el corte con el eje horizontal disminuye de manera

ostensible. Además, el factor de llenado se deteriora de manera dramática. En la figura 2.7c se puede observar el efecto de R_{sh} en las características eléctricas de la celda.

Cuando los valores de R_{sh} son altos ($R_{sh}=1$ en figura), la incidencia sobre la característica ideal es prácticamente inobservable. Sin embargo, conforme R_{sh} disminuye, no solamente el factor de llenado disminuye, sino que además, principian a encontrarse pendientes cada vez mayores en $V=0$ [48].

Una vez que R_s y R_{sh} son tomados en cuenta, la ecuación (2.7) de la celda solar puede ser re-escrita como:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV+IR_s}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L - \frac{V+IR_s}{R_{sh}} \quad (2.14)$$

Por otra parte, la ecuación del factor de llenado también presenta ligeras modificaciones [19]:

$$FF = FF_0 (1 - r_s) \quad (2.15)$$

$$FF = FF_0 \left(\frac{V_{oc} + 0.72}{V_{oc}} \frac{FF_0}{r_{sh}} \right) \quad (2.16)$$

donde, la resistencia en serie normalizada (r_s) se define como:

$$r_s = \frac{R_s}{R_{CH}} \quad (2.17)$$

Similarmente, la resistencia en paralelo normalizada (r_{sh}) se obtiene de la relación entre:

$$r_{sh} = \frac{R_{sh}}{R_{CH}} \quad (2.18)$$

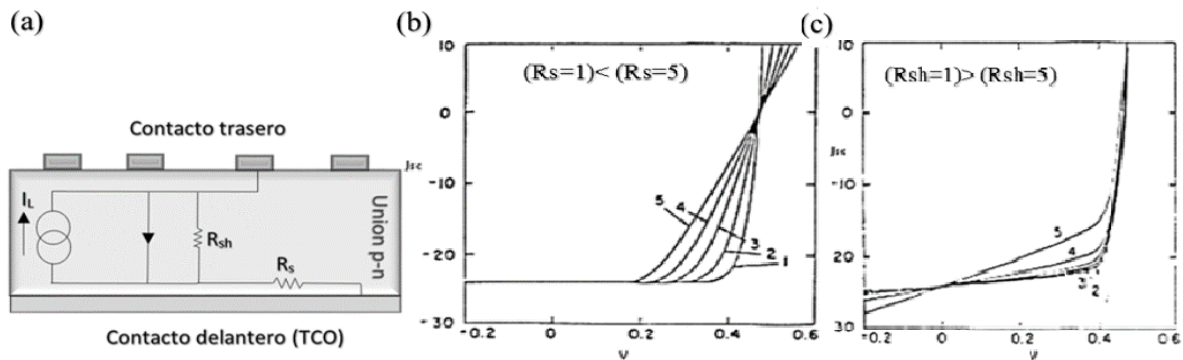


Figura 2.7. (a) Circuito equivalente de una celda solar, (b) efecto de R_s y (c) efecto de R_{sh}

2.1.9 Eficiencia de conversión.

La eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica es la figura de mérito de toda celda solar. La eficiencia de conversión o simplemente eficiencia (η) se define como la razón de la potencia que suministra la celda entre la potencia (P) de la radiación solar que ella absorbe [32]:

$$\eta = \frac{I_{sc} * V_{oc}}{P} * FF \quad (2.18)$$

La eficiencia depende de todos aquellos factores que afecten el I_{sc} , V_{oc} o FF . Por ejemplo, del espectro o intensidad de la radiación incidente ya que no es lo mismo la radiación solar en el espacio extraterrestre que en un país del trópico o uno nórdico. También, la eficiencia depende de la temperatura a la cual se realiza la medición de la intensidad de la radiación solar; ver figura 2.8.

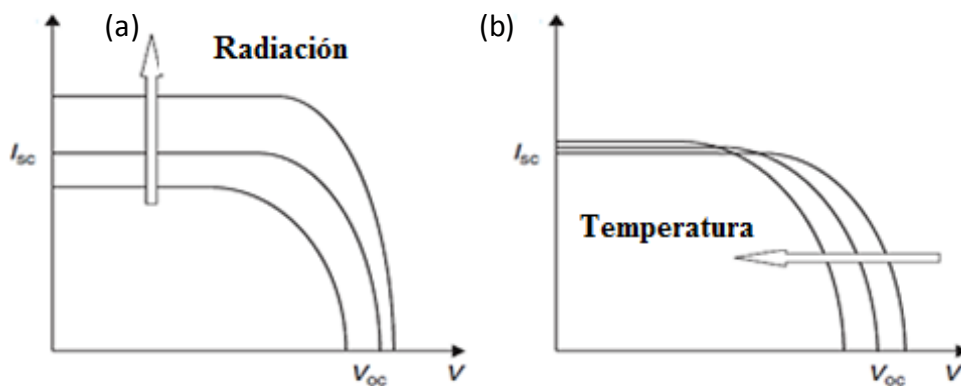


Figura 2.8. Efecto de la intensidad de la radiación y la temperatura en las características voltampéricas de una celda solar. (a) Incremento en la intensidad y (b) Incremento en la temperatura.

2.1.10 Respuesta espectral y eficiencia cuántica.

La respuesta espectral (RE) de una celda solar se define como la razón entre la corriente generada por la celda y la potencia de la luz que incide sobre ella y que es absorbida. Por este motivo, la densidad de corriente total que genera una celda fotovoltaica es la suma de las corrientes fotogeneradas para cada longitud de onda [41]:

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} F(\lambda) QE(\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda \quad (2.19)$$

donde $F(\lambda)$ es el flujo de fotones que incide en la muestra por unidad de área, $QE(\lambda)$ es la eficiencia cuántica, $R(\lambda)$ la reflectividad de la superficie de la celda y q la carga del electrón. Para una longitud de onda concreta, podemos escribir:

$$J_{sc}(\lambda) = qF(\lambda)QE(\lambda)[1 - R(\lambda)] \quad (2.20)$$

Si esta expresión se reescribe de la siguiente manera, multiplicando y dividiendo por el área del dispositivo y la energía del fotón, obtenemos una expresión para la respuesta espectral con unidades de amperio sobre watts:

$$\frac{I}{P} = \frac{J(\lambda)A}{hv F(\lambda)A} = \frac{qQE(\lambda)[1-R(\lambda)]}{hv} = RE(\lambda) \quad (2.21)$$

Por otra parte, la eficiencia cuántica (QE) es la relación entre el número de pares electrón-hueco fotogenerados en el semiconductor y el número de fotones absorbidos en una celda solar para cada longitud de onda de la radiación incidente:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} \quad (2.22)$$

donde n_e es el número de electrones (o huecos) generados por el número de fotones n_f absorbidos por el semiconductor, de tal manera que cuando QE vale uno, significa que todos los fotones absorbidos se transforman en electrones y huecos que contribuyen a la corriente generada por la luz en la celda. Al mismo tiempo, la corriente que circula a través de las terminales de la celda solar puede escribirse como:

$$I = \frac{n_e q}{t} \quad (2.23)$$

donde q es la carga del electrón y t es el tiempo. Por otra parte, la potencia de la radiación incidente en la celda viene expresada por la ecuación:

$$P = \frac{n_f hv}{t} \quad (2.24)$$

donde hv es la energía de los fotones incidentes. Combinando las ecuaciones (2.22-2.24); y, teniendo en cuenta que $v = \frac{c}{\lambda}$ se obtiene:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} = \frac{hc}{q} \frac{I}{P \lambda} \quad (2.25)$$

De manera que, midiendo la corriente que circula por las terminales de la celda producto de la absorción de una radiación luminosa monocromática, cuya potencia P es conocida, (generalmente se utiliza una radiación laser) se determina el valor de QE . La QE es un factor adimensional y varía con la longitud de onda. El máximo valor posible para QE es la unidad.

2.2 Capa ventana de Sulfuro de Cadmio.

2.2.1 Generalidades.

El Sulfuro de Cadmio (CdS) ha generado un gran interés a la comunidad científica debido al efecto fotovoltaico observado por Reynolds y cols. en el año de 1954 [49]. Sin embargo, no fue hasta 1956 cuando Carlson y Cols. [50] estudiaron y demostraron la posibilidad de fabricar celdas fotovoltaicas con películas delgadas de CdS policristalino, lo cual generó en 1958 una de las primeras patentes de esta tecnología [51].

Por su parte, en las celdas de CdTe el semiconductor *tipo-p* basado en Telurio de Cadmio presenta las propiedades ideales para alcanzar la máxima eficiencia teórica que es de 31 %; sin embargo, su compañero *tipo-n*, o capa ventana, basado en CdS aún presenta diferentes desventajas que impiden alcanzar el idilio fotovoltaico.

Esto se puede apreciar en los requerimientos de esta capa y las propiedades que presenta el CdS. Por ejemplo, bajos espesores son necesarios para poder transmitir la mayor cantidad de fotones hacia las subsiguientes capas. El CdS con espesores entre 50-160 nm ha demostrado generar eficiencias elevadas. Sin embargo, de acuerdo a T. M. Razykov y cols. [52] serían necesarios valores de 10-50 nm para tener un mejoramiento significativo en la eficiencia fotovoltaica. No obstante, el reducir tanto los espesores conllevaría a que se genere porosidad en la película de Sulfuro de Cadmio y consecuentemente cortos circuitos en la celda fotovoltaica.

En relación a esto, el Sulfuro de Cadmio puede transmitir sólo aquellos fotones con energía mayor a su banda prohibida (~ 2.4 eV); o en todo caso, a longitudes de onda menores a ~ 510 nm (región verde-azul del espectro electromagnético). Por este motivo, diferentes investigaciones se han centrado en mejorar las propiedades ópticas de este material modificando su banda prohibida hacia mayores valores [52], [53].

Por otra parte, es importante aclarar que la ganancia fotoconductiva neta (β) en una celda solar es igual a la diferencia entre la fotoconductividad bajo oscuridad y la de

iluminación. Por lo cual, si se presenta una alta resistividad al paso de la corriente es posible que se disminuya la eficiencia del módulo fotovoltaico debido a una baja fotosensibilidad. Por este motivo, una capa ventana ideal debe presentar resistividades bajo oscuridad en el orden de los $10 \Omega\text{cm}$ para generar así una alta fototensibilidad en la celda [53]. A pesar de esto, diferentes investigaciones han reportado al CdS con resistividades en oscuridad que están en el orden de 10^4 - $10^9 \Omega\text{cm}$ y bajo iluminación de 10^2 - $10^4 \Omega\text{cm}$ [54]–[56].

Por su parte, el depósito por baño químico recientemente ha emergido como la técnica más eficaz para el depósito de CdS debido a que se logran obtener películas bastante uniformes utilizando equipos simples, precursores de bajo costo y una baja temperatura de depósito. Sin embargo, la fabricación de estas películas a gran escala representa un serio problema ambiental debido a que el depósito por baño químico convencional utiliza compuestos de amoníaco; los cuales son altamente volátiles, tóxicos y peligrosos para el ambiente [57].

2.2.2 CdS-DBQ convencional vs libre de amoníaco.

El método de Depósito por baño químico (DBQ) se fundamenta en la precipitación controlada del material deseado sobre un sustrato a través de reacciones químicas que tienen lugar en soluciones acuosas.

Por su parte, el depósito de CdS convencional consiste en la reacción química entre: (i) una sal de cadmio (CdB)² que funge como fuente de iones de Cd^{+2} , (ii) tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ como fuentes de iones S^{-2} , (iii) hidróxido de amonio (NH_4OH) como fuente de OH^{-1} y (iv) cloruro de amonio (NH_4Cl) que actúa como ligante de iones Cd^{+2} .

Como se comentó anteriormente, la sustitución del amoníaco por otro compuesto más amigable con el medio ambiente ha llevado a investigaciones recientes sobre la optimización del proceso de DBQ bajo el *3^{er} principio de la química verde*³ al utilizar Citrato de Sodio $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ como agente complejante.

Particularmente, este compuesto orgánico es ampliamente usado en la industria alimenticia como aditivo alimentario (saborizante o conservante), además de que es un ingrediente

² El termino B hace referencia al tipo de sal. P.e. Cl_2 , SO_4 , $(\text{NO}_3)_2$, etc.

³ Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida.

común en diferentes bebidas. Al mismo tiempo, el Citrato de Sodio ha demostrado ser un ligante económico, inofensivo y de alta estabilidad en comparación con el NH_4 [58].

Es importante destacar que el proceso de crecimiento por medio de la técnica de depósito por baño químico no ha sido comprendido completamente debido al gran número de iones y mecanismos involucrados. De hecho, en la literatura se encuentran pocos trabajos que enfoquen su estudio en esta parte, sin embargo, existen algunas hipótesis que han sido apoyadas a lo largo de los años. La mayoría de los grupos de investigación dedicados a este tema coinciden en que, en general, el proceso de crecimiento tanto del CdS-DBQ convencional como el libre de amoníaco se lleva a cabo en cuatro diferentes etapas [59], [60]; ver Tabla 2.2.

De acuerdo a G. Hodes [61], [62] las condiciones generales que se deben cumplir para obtener el depósito de CdS convencional a través de estas etapas consisten en que el producto iónico (PI) de $[\text{Cd}^{+2}][\text{S}^{-2}]$ debe ser igual o mayor a la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del material a obtener. El por qué de esto se puede explicar de la siguiente manera: sabemos que prácticamente todos los materiales son solubles en mayor o menor medida, siendo el agua el disolvente universal. La solubilidad de las sustancias en este disolvente es expresada a través del coeficiente de solubilidad; definido como la masa del soluto anhidro que se disuelve a una temperatura dada en 100 mL de agua.

Sí se evalúa cuantitativamente la solubilidad de sustancias poco solubles tenemos que utilizar el concepto del producto de solubilidad de un sólido; definida como la constante de equilibrio para establecer el equilibrio entre un soluto sólido y sus iones en una solución saturada [63]:

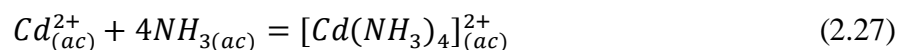


Tabla 2.2: Crecimiento de películas delgadas por DBQ y sus etapas.

ETAPAS	DESCRIPCIÓN
I: INCUBACIÓN	Los reactivos formadores de la solución se ponen en contacto y llegan a un equilibrio químico. Algunos compuestos se disocian y otros se complejan.
II: NUCLEACIÓN	El sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal estudiado; el cual funcionará como una superficie que promueve el crecimiento de la película semiconductora.
III: CRECIMIENTO	Ocurre un aumento relativamente rápido en el espesor de la película.
IV: TERMINACIÓN	El crecimiento de la película es más lento hasta que finalmente se detiene debido al agotamiento de los reactivos y al bajo coeficiente de adherencia por la formación de partículas “grandes” en la superficie del sustrato, lo cual ocasiona que haya una capa polvosa sobre la superficie.

Por su parte, el CdS tiene un K_{ps} muy pequeño ($10^{-28} \text{ mol L}^{-1}$) por lo que se deduce que este compuesto es poco soluble. En este caso, aunque las concentraciones de iones Cd^{+2} y S^{+2} sean muy pequeñas, su producto alcanzará muy rápido el valor de la constante del producto de solubilidad, por lo cual, precipitará sin control. Como se ha de suponer, es casi imposible formar compuestos de Sulfuro de Cadmio debido al K_{ps} que presenta. No obstante, la forma más simple de sintetizar estos compuestos es a través de la generación de compuestos complejos.

En el caso del Cd^{+2} , se remueven los dos electrones de su última capa electrónica (5s) quedando libre este orbital para aceptar electrones de otro compuesto; siendo el amoníaco el que tiene un par de electrones libres para formar así el complejo que es soluble en agua en un medio básico. En este punto, se pueden generar varias moléculas de amoníaco siendo cuatro las más estables ($[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$); esto debido a alta constante de estabilidad (K_e)⁴ [63]:

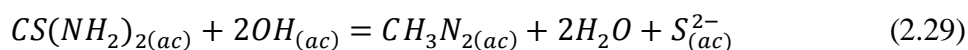


$$K_e = \frac{c([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})c^4(\text{NH}_3)} = 1.3 * 10^7 \quad (2.28)$$

El compuesto complejo de $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]_{(ac)}^{2+}$ es una disolución en la que se genera una liberación controlada de iones de Cd^{+2} ; esto, en sentido inverso a la ecuación (2.27) y cuya reacción es favorecida en los productos por la constante de estabilidad.

⁴⁴ K_e usualmente se expresa en escala logarítmica debido a variaciones en su valor.

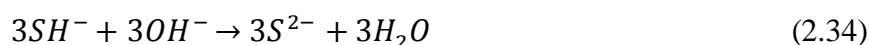
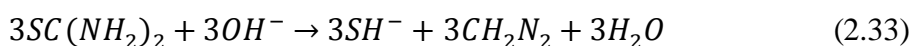
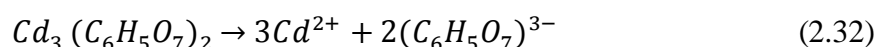
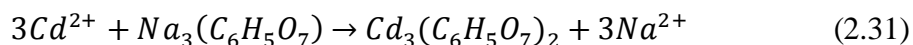
Por otra parte, para obtener el ion de azufre (S^{2-}) se emplean compuestos que tengan el átomo de azufre enlazado covalentemente; siendo uno de estos una tiourea llamada tiourea ($CS(NH_2)_2$). El ion de azufre libre se produce debido a la hidrolisis de la tiourea en un medio alcalino (Ec. 2.29), de la misma forma en la que se produce la hidrolisis de la fuente de amoníaco para así, formar el compuesto complejo de $[Cd(NH_3)_4]_{(ac)}^{2+}$.



Una vez que se obtuvieron los iones de azufre y cadmio disueltos (procedentes de las soluciones precursoras de tiourea y cloruro de cadmio), estos se van precipitando para formar el Sulfuro de Cadmio, es decir:



Por otra parte, el Sulfuro de Cadmio libre de amoníaco es sintetizado de forma similar utilizando Citrato de Sodio. Publicaciones como las realizadas por Ortuño M.B [64] o Arreola Jardon [65] coinciden en que las reacciones que se llevan a cabo son:



Como se puede apreciar en las reacciones anteriores, el uso de citrato trisódico tiene un mecanismo muy similar a los depósitos con amoníaco; la formación de hidróxidos, la generación de iones y al final, el depósito del Sulfuro de Cadmio sobre el sustrato. Sin embargo, aunque tienen varias similitudes en las etapas de síntesis, también es importante notar que dependiendo de los reactivos precursores se obtienen diferentes subproductos, tanto para el CdS libre de amonio como para el convencional. Aunque estos subproductos se encuentran en estado acuoso y no precipitan, en teoría no afectan el crecimiento del CdS; sin embargo, en la práctica se han demostrado diferencias en la velocidad de crecimiento de la

película y propiedades modificadas dependiendo del mecanismo de nucleación que ocurra en el DBQ:

- **Nucleación ion por ion.**

Este mecanismo de nucleación se inicia por la atracción de un catión y un anión en un medio básico (ecuaciones 2.27, 2.29 y 2.30). Esto genera la adsorción de partículas cargadas sobre el sustrato (vidrio-SnO₂:F). En estas condiciones, el sustrato constituido por óxido, tiende a cargarse negativamente y por lo tanto, se favorece la adsorción de iones positivos sobre el sustrato (p.e. Cd⁺²). Por otra parte, el tiempo de liberación del S⁻² -proveniente de la tiourea- es un poco más lento que el del Cd⁺²; por este motivo, el proceso dominante es la adsorción primaria de iones metálicos sobre el sustrato y consecutivamente, la difusión de iones de azufre para así, generar la nucleación y el crecimiento de CdS [63]. La figura 2.9 exhibe este mecanismo de nucleación.

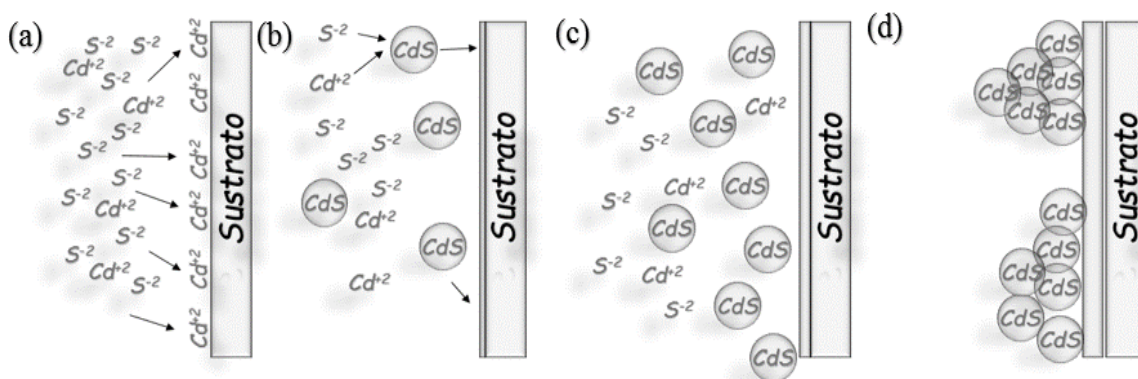
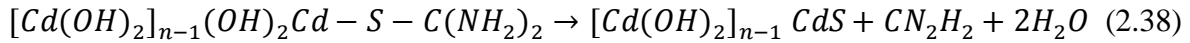
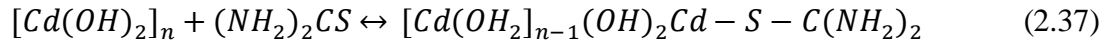
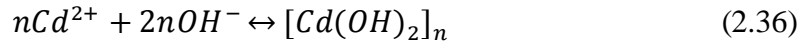


Figura 2.9: Mecanismo ion por ion: (a) difusión de iones de Cd en sustrato, (b) nucleación de azufre sobre la película de cadmio para formar núcleos de CdS; (c) crecimiento de película delgada de CdS y (d) terminación de crecimiento.

- **Nucleación por formación de hidróxidos.**

Este mecanismo de nucleación inicia con la adhesión de partículas sólidas de hidróxidos en la superficie del sustrato a través de interacciones Van der Waals. Los hidróxidos son formados por reacciones químicas dentro del DBQ (ecuaciones 2.39-38), lo cual genera un depósito primario de cúmulos granulares de Sulfuro de Cadmio.



que continúa hasta convertir todos los $Cd(OH)_2$ a CdS .

Conforme se realiza la reacción de transformación del $Cd(OH)_2$ en CdS , se van adheriendo al sustrato libre (o al ya depositado) nuevas partículas del material. Es importante indicar que la nucleación inicial del hidróxido ocurre homogéneamente en la solución, sin embargo, el Sulfuro de Cadmio también se forma homogéneamente pero este se precipita en la solución -en su mayoría- sobre todo cuando se forman cúmulos granulares; por lo que la formación de la película tiene lugar solamente cuando las partículas de mayor energía superficial (menor tamaño) alcanzan la superficie del sustrato antes de formar otros agregados, ver Figura 2.10.

Por último, es importante indicar que en publicaciones como la realizada por Hani Khallaf y cols. [66] se comparan diferentes fuentes de iones metálicos (p.e. $CdSO_4$ o $CdCl_2$) para el depósito de Sulfuro de Cadmio. Hani y cols. reportan que el mecanismo de nucleación varía en función de la sal utilizada (ion por ion para $CdCl_2$ y clúster por clúster para $CdSO_4$).

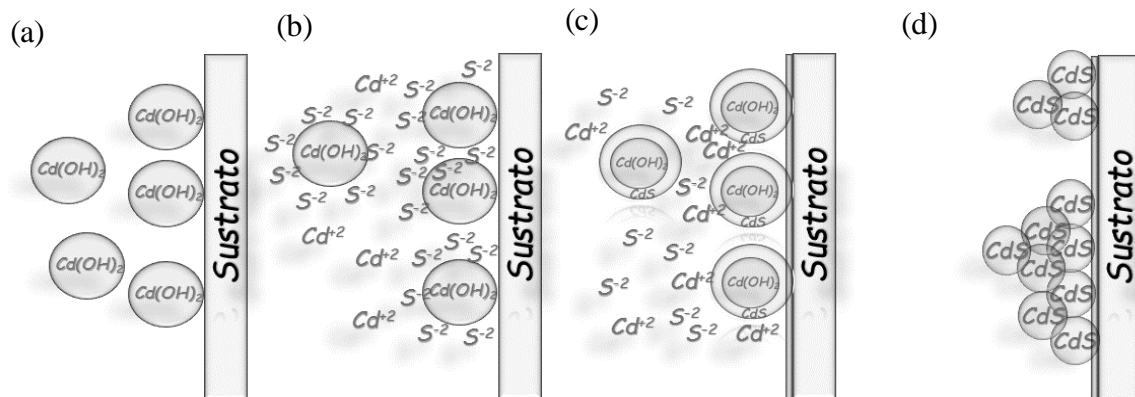


Figura 2.10: Mecanismo por formación de hidróxidos: (a) difusión de partículas coloidales de hidróxidos; (b) reacción de hidróxidos con iones de azufre hasta: (c) convertirlos en sulfuros; (d) reacción continua hasta transformar todos los hidróxidos en Sulfuro de cadmio.

De hecho, llegaron a esta conclusión debido a que el CdS sintetizado con sulfato de cadmio presentó un tamaño de grano y espesor mucho mayor que aquel desarrollado con cloruro de cadmio; lo cual, se debe a que el mecanismo de ion por ion es lento debido a una generación lenta de los iones de azufre y cadmio. En comparación, el mecanismo por formación de hidróxidos sucede a una tasa de depósito mucho más rápida generando tamaños de partícula más grande.

2.1.1 Dopaje del CdS-DBQ.

Las propiedades del CdS pueden ser modificadas al adicionar un pequeño porcentaje de átomos o impurezas en su red cristalina. Para poder realizar un dopaje efectivo, el radio iónico del dopante debe ser similar a aquel elemento que se va a sustituir en la estructura. En el caso del CdS, el cadmio presenta un radio iónico $r_i = 0.151$ nm; por lo cual, este puede ser sustituido por elementos como Cu ($r_i = 0.128$ nm) o Zn ($r_i = 0.134$ nm).

Películas de $Cd_{1-x}Zn_xS$ han sido señaladas ampliamente para aplicaciones en celdas solares CdTe debido a sus atractivos valores de banda prohibida. Mientras que el CdS tiene un valor de energía de banda prohibida de 2.4 eV (510 nm), el ZnS reporta valores de 3.7 eV (336 nm) [67]–[69]. Esto significa que la banda prohibida puede aumentar en función de la cantidad de Zinc; lo cual, consecuentemente ayudaría a captar una mayor cantidad de fotones y con esto, un aumento en la eficiencia de la celda fotovoltaica. No obstante, diferentes estudios han demostrado que la resistividad de la capa buffer incrementa hasta un máximo de 10^{12} Ω cm en función del Zn en el rango de $0 < x < 1$ [70], [71].

Este mejoramiento en las propiedades ópticas deteriora, al mismo tiempo, las propiedades eléctricas del CdS dopado con altas cantidades de Zn. Por otra parte, en diferentes artículos se menciona que al igual que el Sulfuro de Cadmio, el compuesto ternario de $Cd_{1-x}Zn_xS$ presenta una estructura hexagonal tipo Wurtzita. Sin embargo, al incrementar la cantidad de Zn existe un cambio en la dirección preferencial en la que crecen los granos [72], [73]. Moncada y cols. [67] atribuyen el incremento en la intensidad del pico (100) y el empobrecimiento en (002) a la sustitución del Zn por el Cd y su radio iónico menor; el cual, consecuentemente produce estrés y posibles impurezas en la estructura cristalina.

Por este motivo, para obtener altas eficiencias en celdas solares se ha optado por utilizar bajas concentraciones de este elemento para aplicaciones en celdas del tipo CdTe/ $Cd_{1-x}Zn_xS$. Un

ejemplo de ello es obtenido por Abderrahmane Belghachi y Naima Limam [74] quienes reportan una eficiencia teórica de 21.15 % con concentraciones cercanas a 10 % de Zn.

Como se puede apreciar, el $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ puede tener mejores eficiencias que el CdS a pesar del incremento en la resistencia. Una forma de mitigar esta desventaja y posiblemente aumentar aún más la eficiencia es adicionando un elemento metálico que mejore la conductividad eléctrica. Por ejemplo, los compuestos de CdS: Cu han demostrado que el cobre actúa como un aceptor en el sulfuro de cadmio por lo cual disminuye la resistividad y modifica la banda de energía [52]–[54]. De hecho, la investigación hecha por P. J. Sebastian [55] demostró que el dopar al CdS con una solución de CuCl puede aumentar hasta nueve veces la conductividad del Sulfuro de Cadmio. Sin embargo, el CuS ha reportado tener una banda prohibida de 2.2 eV [56]; lo cual quiere decir que este compuesto absorberá fotones cerca de 566 nm y por lo tanto, disminuirá la cantidad de fotones que pueden ser transmitidos por el CdS en la región visible. Esto ha sido comprobado por P. J. Sebastian y M. Ocampo [52] quienes encontraron una disminución en la banda prohibida del CdS al dopar con Cu y por P. Reyes and S. Velumani [53] quienes presenciaron un corrimiento del CdS hacia mayores longitudes de onda (menor energía). Por otra parte, Susumu Keitoku y col. [75] indican que al dopar con concentraciones mayores a 10 % de Cu puede transformar al n-CdS en semiconductor *tipo-p* por lo que es necesario utilizar bajas concentraciones. Por este motivo, y teniendo en cuenta que la banda prohibida del Sulfuro de Cadmio, Zinc y Cobre presentan la siguiente relación:

$$\text{CuS (2.2 eV)} < \text{CdS (2.4 eV)} < \text{ZnS (3.7 eV)} \quad (2.39)$$

se esperaría que el sintetizar un compuesto cuaternario del tipo CdS: Zn, Cu utilizando bajas concentraciones de Zinc y Cu se podría tener, en teoría, un corrimiento del borde de absorción a menores longitudes de onda con una resistencia intermedia entre el CdS y el $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$; lo cual posiblemente llevaría a un mejoramiento en la eficiencia de una celda del tipo CdTe/CdS:Zn, Cu. No obstante, existen muy pocos estudios de este compuesto pese a las posibles ventajas que pudiera tener como capa buffer en celdas solares.

De acuerdo a nuestro conocimiento, cerca de catorce años atrás se sintetizó uno de los primeros compuesto del tipo $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$: Cu por Abdul Nayeem y cols. [76]. No obstante, este fue realizado en forma de bulto y sin utilizar la tecnología de películas delgadas que se

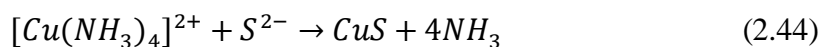
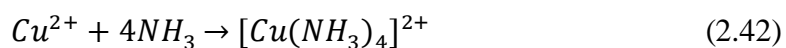
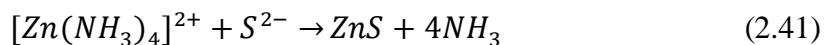
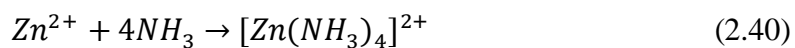
requiere en las celdas fotovoltaicas de tercera generación. Posteriormente, en el 2010 se publicó un artículo donde se sintetizaron nanoesferas de sulfuro de Zn-Cd-Cu [77]. Sin embargo, su aplicación principal se fundamenta en la producción de hidrogeno. En este año, M. Ashokkumar y S. Muthukumaran [78] publicaron el primer artículo donde se analizó el dopaje con Cu en películas delgadas del tipo $Cd_{0.9-x}Zn_{0.1}Cu_xS$ ($0 \leq x \leq 0.04$) para emplearse como capa ventana en celdas solares. Cabe destacar que este compuesto cuaternario fue sintetizado a través de la técnica de Depósito por Baño Químico (DBQ), la cual, generalmente crece estructuras hexagonales del tipo Wurtzita. Sin embargo, Ashokkumar reporta una fase cúbica del tipo Zinc blenda y lo ya esperado, un corrimiento de banda prohibida.

Por otra parte, es importante indicar que este tipo de películas no han sido probadas en celdas de CdTe. De hecho, en la literatura se reporta que la obtención de una fase hexagonal en el CdS es necesaria para una buena eficiencia. Por su parte, B. L. Sharma and R. K. Purohit [79] comentan en su investigación que un desajuste entre los parámetros de red entre el semiconductor *tipo-n* y *tipo-p* mayor a 7% no inhibirá el crecimiento de películas delgadas. Sin embargo, un valor tan elevado conllevará consecuencias eléctricas indeseables por el desajuste entre estructuras cristalinas. En el caso del CdS hexagonal se presenta un desajuste de 4.1% y con una estructura cúbica un valor cercano a 10% al realizar la heterounión con el CdTe. Es por este motivo que es necesario obtener una estructura hexagonal tipo Wurtzita en el Sulfuro de Cadmio.

Como se comentó, la modificación de los parámetros de la DBQ puede permitir la obtención de este compuesto cuaternario. Sin embargo, es necesario conocer más de esta técnica para estudiar el mecanismo de crecimiento de capas buffer dopadas.

Por otra parte, para el depósito de películas delgadas del tipo CdZnS:Cu es necesario un paso adicional en la metodología del CdS: utilizar sales de Zn y Cu -generalmente cloruros- como fuentes de iones metálicos. Como se indicó anteriormente, los radios iónicos del Cobre (0.128 nm) y del Zinc (0.134 nm) son ligeramente menores al del Cd (0.151 nm) lo cual sugiere que sus respectivos iones podrían sustituir parcialmente al Cd^{2+} en la estructura cristalina del CdS. Teniendo en cuenta esto, y de acuerdo a A I Oliva[62], las reacciones

adicionales para el proceso de dopaje probablemente se realicen de acuerdo a la formación de ZnS, (2.37) y (2.38); y CuS (2.39) y (2.40) a través del DBQ convencional:



Adicionalmente el proceso de formación del compuesto cuaternario -de acuerdo a las reacciones presentadas- podría tener a un mecanismo similar al propuesto por B.Vidhya y S. Velumani[80] para el depósito de CdS: Zn (ver Figura 2.11).

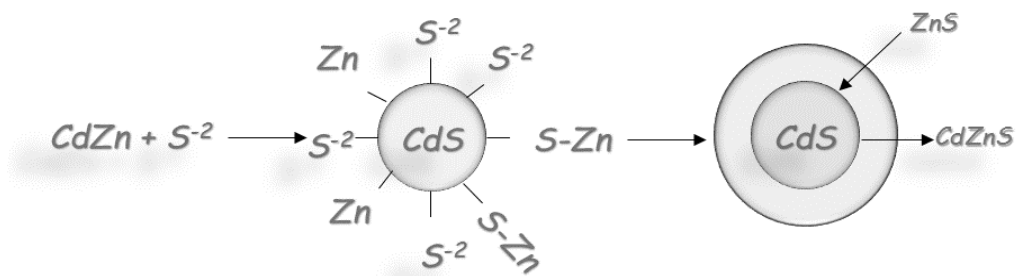


Figura 2.11. Mecanismo de depósito de películas delgadas de CdS:Zn.

Capítulo III. Justificación.

La electricidad es fundamental para el desarrollo socio-económico de cada país. La principal fuente de generación de esta energía son combustibles no renovables como el petróleo. Sin embargo, investigaciones recientes han demostrado una disminución que amenaza la disponibilidad de estos combustibles. Por este motivo, una alternativa para satisfacer las futuras necesidades energéticas es el aprovechar los más de 100, 000 TW/h que capta la superficie de la Tierra en forma de radiación solar.

Empresas de primer mundo han demostrado que las celdas de CdTe/CdS producen energía eléctrica con costos 40% menores que las celdas convencionales de silicio. Debido a estos bajos costos, la tecnología de CdTe se está posicionando fuertemente en el mercado como una de las mejores opciones para producir energía eléctrica renovable. Por su parte, el semiconductor *tipo-n* de CdS presenta varias limitaciones para la celda. En principio, se sabe que esta película es sintetizada convencionalmente por la técnica de Depósito por Baño Químico; la cual, utiliza precursores de amoníaco los cuales son tóxicos para el medio ambiente. Además, diferentes estudios han demostrado que esta capa presenta un valor de banda prohibida de 2.4 eV; por lo cual, se genera una baja recolección de fotones por debajo de 510 nm, esto, limitando la eficiencia del dispositivo final. Asimismo, se sabe que el CdS presenta una alta resistividad que afecta las propiedades eléctricas de la celda fotovoltaica.

Es por este motivo que esta tesis de maestría enfocó todos sus esfuerzos en entender y desarrollar una de las primeras celdas solares de CdTe/CdS que generan energía eléctrica renovable cada vez más sustentablemente; esto, al utilizar la novedosa técnica de Depósito por Baño Químico libre de amoníaco. Esta técnica ha demostrado la obtención de películas de CdS más amigables con el medio ambiente. Sin embargo, existen pocos estudios de esta película aplicada en celdas fotovoltaicas de CdTe. Además, el dopaje del CdS con Zn ha demostrado un aumento de la recolección de fotones debido al valor característico de E_g para el ZnS (3.7 eV); lo cual, se ostenta puede producir un aumento en la eficiencia de la celda. No obstante, este dopaje genera un indeseable aumento la resistividad del CdS limitando así la obtención de mejores eficiencias. Considerando esto, se realizó el co-dopaje con Zn-Cu al Sulfuro de Cadmio para mejorar la conductividad eléctrica de la película y así, desarrollar celdas de CdTe heterounidas con CdS-DBQ libe de amoníaco, CdS:Zn y CdS:Zn,Cu; para así, comparar la eficiencia con una celda convencional.

Capítulo IV. Objetivos.

4.1 Objetivo general.

Hacer un análisis comparativo de las propiedades ópticas y eléctricas en películas delgadas de CdS, CdS:Zn y CdS:Zn,Cu depositadas con una formulación libre de amoníaco y su desempeño como capa ventana en celdas fotovoltaicas de Telurio de Cadmio.

4.2 Objetivos particulares.

- ✓ Utilizar la técnica de Depósito por Baño Químico libre de amoníaco para la síntesis de Sulfuro de Cadmio sin dopar y dopado con Zn y Zn-Cu.
- ✓ Emplear la técnica de Depósito por Baño Químico convencional para la síntesis de una película de CdS con fines meramente comparativos.
- ✓ Valorar las propiedades ópticas, estructurales, eléctricas y elementales de dichas películas.
- ✓ Evaluar las películas delgadas de CdS-DBQ libre de amoníaco, sus dopajes con Zn y Zn-Cu; así como la capa ventana convencional en una celda fotovoltaica de CdTe.
- ✓ Investigar las propiedades eléctricas de los diferentes dispositivos fotovoltaicos y comparar sus eficiencias de conversión de radiación solar en energía eléctrica.

Capítulo V. Metodología.

5.1 Fabricación de los dispositivos fotovoltaicos de CdTe.

5.1.1 Óxido Conductor Transparente y su limpieza.

La limpieza del TCO comercial se llevó a cabo de acuerdo a lo expuesto en el trabajo de investigación de J.G. Santoyo Morales [24]; en donde se comenta que este primer paso es fundamental para el depósito de la siguiente película, el Sulfuro de Cadmio. La metodología para el lavado del sustrato de Vidrio-SnO₂:F y Vidrio-SnO₂:F/ZnO es la siguiente:

- I. Los sustratos son limpiados con agua desionizada (DI) y detergente Alconox (con bajo contenido alcalino).
- II. Se colocan los vidrios dentro de un porta-sustratos (de teflón) y se introducen en un vaso de precipitados por 10 minutos con H₂O DI para después colocarlos en un baño ultrasónico durante 10 min.
- III. Se enjuagan los vidrios con abundante agua desionizada y se introducen en un segundo vaso de precipitado con alcohol isopropílico, el cual posteriormente se coloca en el baño ultrasónico durante 10 min.
- IV. Por último, cada sustrato se rocía con abundante H₂O DI para después secarlos con nitrógeno seco industrial de alta pureza (99.9 %) marca Infra. Por último, los vidrios se almacenan envueltos en papel aluminio en un contenedor completamente libre de polvo y en ambiente seco.

5.1.2 ZnO: Capa transparente de alta resistividad (HRT).

Estudios recientes realizados en el IER por Reyes Banda [81] demostraron una mejora en la eficiencia de celdas CdTe al utilizar una capa HRT de ZnO. Esta película es depositada a través de erosión catódica (en inglés “Sputtering”) con espesores cercanos a los 60 nm.

En esta técnica, se bombardea una superficie determinada con partículas (átomos o iones) energizadas provocando la erosión de dicha superficie (blanco de ZnO). Los átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie serán expulsados del material formando una pulverización del mismo. Este material pulverizado al condensarse forma la película delgada [82].

La figura 5.1 ejemplifica al sistema Sputtering utilizado para el depósito de la película de Óxido de Zinc. En principio, el TCO de Vidrio-SnO₂:F (TEC 15) es puesto sobre el portamuestras giratorio. Posteriormente se prende la bomba mecánica a 1200 rpm hasta

alcanzar $5 \cdot 10^{-5}$ Tor. Seguido a esto se abre la atmósfera inerte de argón y la fuente de radiofrecuencia hasta 30 W. El tiempo total de depósito fue de 2 hr 30 min.

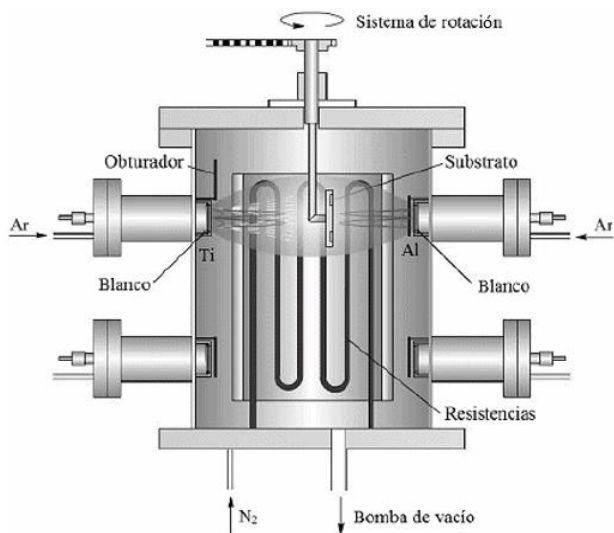


Figura 5.1. Diagrama esquemático del sistema Sputtering.

5.1.3 Sulfuro de Cadmio: Depósito por baño químico.

La metodología utilizada en esta tesis tomó como punto de partida el trabajo realizado por I. Carreón-Moncada y cols. [67] donde demostraron que es posible realizar compuestos ternarios de CdZnS por baño químico libre de amoníaco. De acuerdo a ello, el proceso de depósito de la primer serie de películas de Sulfuro de Cadmio (CdS_{-A}, CdS: Zn_{-A} y CdS:Zn, Cu_{-A}) se realizó de la siguiente manera⁵:

Para el CdS_{-A}, se prepararon a temperatura ambiente soluciones precursoras de iones metálicos de Cd, Zn y Cu con CdCl₂, ZnCl₂ y CuCl₂ a 0.05M. Como agente complejante se empleó citrato tri-sódico (C₆H₅O₇Na₃·2H₂O) 0.5M y como precursor de azufre, tiourea (CS(NH₂)₂) a 0.5M. Estas soluciones se vertieron en un vaso de precipitado con 25 ml de agua desionizada a agitación constante para obtener una solución homogénea.

⁵El prefijo -A ilustrado al final de cada compuesto hace referencia a la primera serie de películas sintetizada.

En el caso de los dopajes, la proporción de la mezcla de precursor de Cu y Zn se variaron con respecto al Cd en una relación de porcentaje en volumen de acuerdo a la fórmula estequiométrica $Cd_{0.9}Zn_{0.1-x}Cu_xS$ ($x=0$ y 0.01).

La solución de reacción que se empleó para el depósito de esta primera serie de películas fue ajustada a $pH=11$ mediante una solución de hidróxido de potasio (KOH) a $0.25M$. El depósito del material empezó cuando los sustratos de vidrio sodo-cálcico se sumergieron en la solución de reacción en un baño con agua controlada a $75\text{ }^{\circ}C$ (Figura 5.2). El tiempo de depósito se varió conforme a cada muestra hasta alcanzar un espesor óptimo de 100 nm .

Dentro de esta primera serie, se decidió realizar un Sulfuro de Cadmio convencional con el fin de comparar propiedades con la película libre de amoníaco. A esta muestra se le denominó como $CdS-A_2$ y se preparó con el complejante convencional de NH_4Cl ($0.2M$), NH_4OH ($2M$) como regulador de pH , $CdCl_2$ ($0.12M$) como fuente metálica de cadmio y como fuente de azufre se empleó Tiourea a una concentración de $0.3M$. El proceso de depósito se realizó conforme a lo descrito en el trabajo del Dr. Rogelio Mendoza[63].

De acuerdo con estos primeros resultados, se realizó la propuesta de cambiar la sal de $CdCl_2$ que se estaba utilizando en el CdS libre de amoníaco por $CdSO_4$ ($CdS-B$). Esto debido a que la investigación realizada por Hani Khallaf y cols. [83] demostró un mejoramiento en las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas en películas de Sulfuro de Cadmio con esta fuente de iones metálicos. Cabe destacar que la metodología de depósito utilizada fue la misma que para la película $CdS-A$.

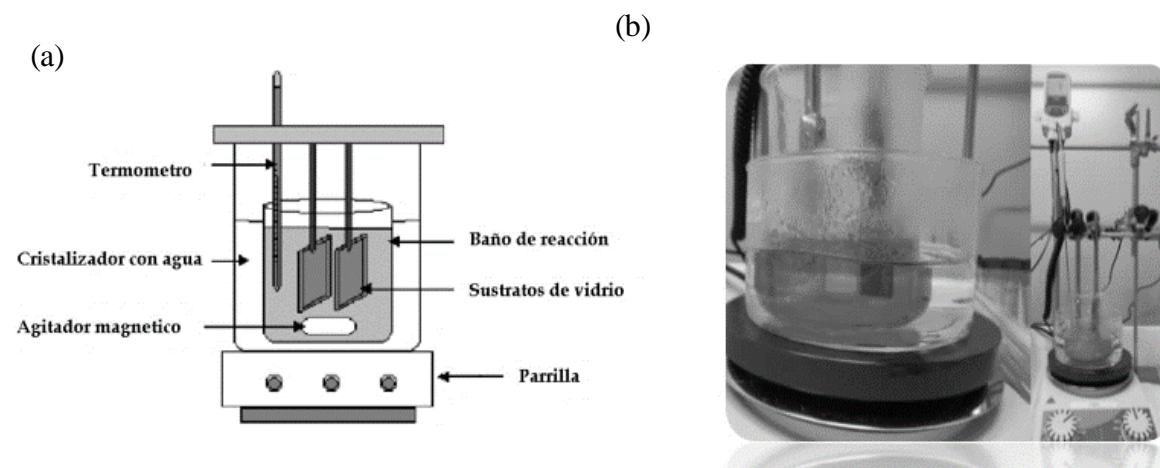


Figura 5.2. Depósito por baño químico: (a) esquema y (b) experimentación

5.1.4 Depósito de Teluro de Cadmio.

Como se comentó, este trabajo se realizó en colaboración con el IER y la ESFM. Como se ha de suponer, estas instituciones cuentan con diferentes parámetros de depósito para la capa de Teluro de Cadmio; en principio, debido a que cuentan con equipos distintos. Como por ejemplo:

5.1.4.1 Sublimación en espacio cerrado.

El depósito de CdTe a través de Sublimación en espacio cerrado (CSS por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada por diferentes grupos de investigación; entre ellos el Instituto de Energías Renovables.

La figura 5.3 representa un esquema del CSS. Como se puede ver, este sistema se compone de una cámara de vacío de cuarzo dentro de la cual se encuentra un soporte del mismo material que sujeta a dos chalupas de grafito (las cuales tienen alta estabilidad térmica). En el chalupa inferior se encuentra la fuente de CdTe y en el superior se coloca el sustrato. La separación entre la fuente y el sustrato es de 2 mm. La temperatura de los grafitos se eleva de manera independiente con lámparas de halógeno-tungsteno de 2 kW de potencia y es monitoreada con un par de termopares. Además, este equipo también cuenta con una bomba de vacío mecánica y un control de flujos con el cual se controlan gases de Ar y O₂ de acuerdo a los siguientes parámetros de depósito[81]:

- Temperatura de Sustrato: 550 °C.
- Temperatura de Fuente: 650 °C.
- Argón: 50 %.
- Oxígeno: 50 %.
- Presión de depósito: $9.9 \cdot 10^{-1}$ mbar.
- Tiempo de depósito: 1 min 30 seg.

La pequeña distancia además del escaso gradiente de temperatura entre la fuente y el sustrato garantizan que el crecimiento de las películas se realice en equilibrio térmico. Cabe destacar que el depósito del semiconductor *tipo-p* a través de esta técnica se basa en la reacción reversible de disociación del CdTe a altas temperaturas [84]:



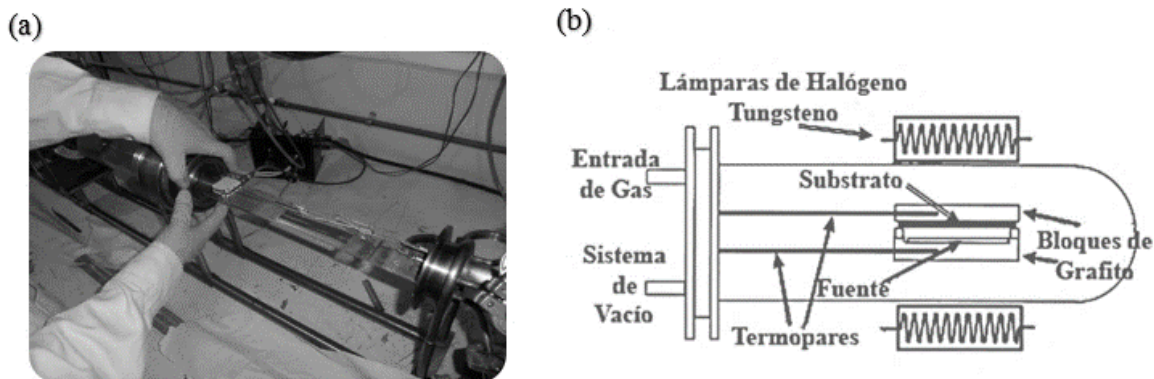


Figura 5.3. Sistema de Sublimación en Espacio Cerrado: (a) sistema empleado y (b) diagrama.

5.1.4.2 Transporte de vapor en espacio cerrado con pared caliente.

La técnica de Transporte de vapor en espacio cerrado con pared caliente (CSVT-HW, por sus siglas en inglés) utilizada en ESFM permite obtener películas homogéneas de Teluro de Cadmio. En general, el CSVT-HW y el CSS tienen el mismo principio, sin embargo, una diferencia entre ellos es la configuración del equipo. Por ejemplo, el CSS presenta lámparas fuera de la cámara de vacío mientras que el CSVT las tiene dentro; además, este último utiliza, además de la bomba mecánica, una bomba turbomolecular la cual le permite tener una mejor limpieza de la cámara y una sublimación y depósito más uniforme.

El sistema de crecimiento de CSVT-HW que se encuentra en las instalaciones de la Escuela Superior de Física y Matemáticas consta esencialmente de tres partes: (i) sistema de medición y control de temperatura, (ii) cámara de crecimiento y (iii) sistema de vacío y control de atmósfera. La figura 5.4 muestra las partes principales de este equipo.

Para realizar el depósito primeramente se esparcen 0.03 g de CdTe en polvo con pureza de 99.99 % sobre una chalupa de grafito y sobre esta, se pone el sustrato de Vidrio-SnO₂:F/ZnO/CdS. Posteriormente, la chalupa se coloca sobre los bloques de grafito (los cuales elevan la temperatura de la fuente y el sustrato) cuya proximidad es de 1 mm. Dentro de la cámara de evaporación se hace un vacío previo con la bomba mecánica de $5 \cdot 10^{-3}$ Tor; el cual dura aproximadamente 10 minutos. Luego se enciende la turbomolecular para alcanzar vacíos cercanos a $5.4 \cdot 10^{-5}$ Tor y se introduce una atmósfera de argón hasta alcanzar 50 mTor dentro de la cámara de crecimiento. Enseguida a esto, se encienden las lámparas hasta alcanzar una $T_{\text{sustrato}}=400$ °C y una $T_{\text{fuente}}=640$ °C durante 25 minutos. Cabe destacar que el espesor aproximado del CdTe es de 4 μm .

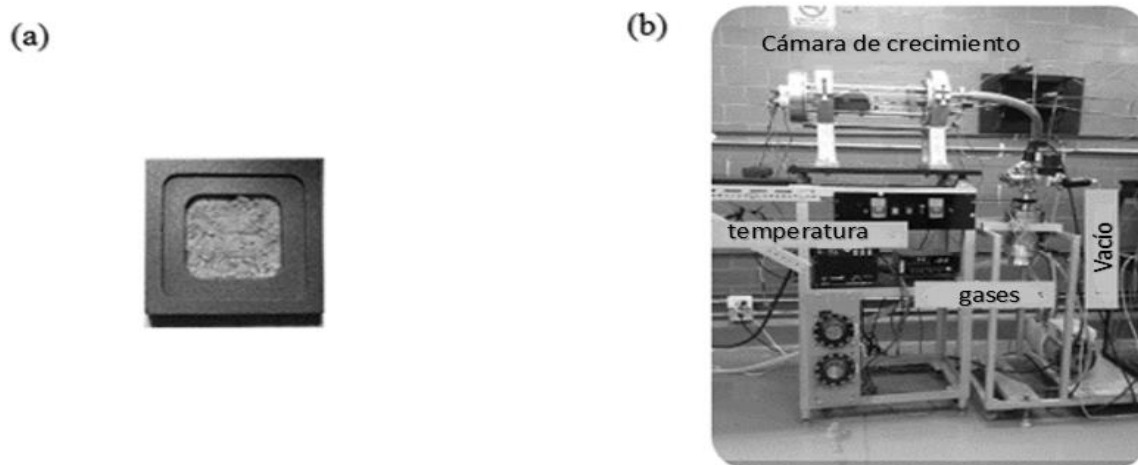


Figura 5.4. Sistema CSVT. (a) Chalupa y (b) partes del equipo.

5.1.5 Tratamiento de activación con CdCl_2 .

Los compuestos que forman la *heterounión p-n* presentan una diferencia cercana a 10 % en sus *constantes de red*. Esta diferencia puede ser reducida a través de la formación de $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ a través de un tratamiento térmico con cloruro de cadmio. Celdas sin este paso fundamental presentan eficiencias cercanas a 1 %. Por este motivo, este tratamiento de activación en presencia de CdCl_2 produce una mejora en el rendimiento de las celdas [5, 6].

Como se puede suponer, se utilizaron dos diferentes tratamientos de activación: el del IER y el de la ESFM. En el primer caso, las películas de CdTe fueron tratadas en un sistema CSS semejante a la cámara de sublimación utilizada para el depósito del CdTe.

Los parámetros utilizados para este tratamiento de activación fueron [4]:

- Temperatura de Sustrato: 410 °C.
- Temperatura de Fuente: 390 °C.
- Atmosfera: 50 % Argón y 50 % Oxígeno.
- Presión de tratamiento: 1.7 mbar (1275 mTor).
- Tiempo de depósito: 10 min

Posterior a esto, la muestra se introdujo en metanol a 60 °C. Esto, con el objetivo de remover el exceso de Cloruro de Cadmio en la superficie.

Por otra parte, el tratamiento de activación de CdCl_2 realizado en ESFM se efectuó en el CSVT de acuerdo a los siguientes parámetros:

- Temperatura de Sustrato: 350 °C.
- Temperatura de Fuente: 200 °C.
- Atmosfera: Argón
- Presión de tratamiento: 50 mTorr.
- Tiempo de depósito: 3 min

En este caso, conjuntamente se realizó un tratamiento térmico a las películas tratadas con CdCl₂ en una mufla a 400 °C durante 30 min. Posteriormente se realizó la limpieza con metanol a 60 °C. Cabe destacar que esta última metodología fue la que se utilizó para sintetizar la celda de CdTe/CdS-B.

5.1.6 Evaporación de contactos Cu-Au

El equipo de Evaporación térmica de alto vacío fue utilizado para fabricar el contacto trasero de las celdas de CdTe; este proceso constó de depositar 2 nm de cobre con una tasa de depósito de 0.2 Å/s y 20 nm de Au cuya tasa de depósito fue de 0.5 Å/s. La presión de alto vacío a la cual los contactos fueron depositados fue de 5×10^{-5} Torr.

Para cada dispositivo realizado en el IER se le depositaron 9 contactos de Au/Cu con un área de 0.25 cm² y 0.07 cm² en el caso de ESFM (Fig. 5.5). Por último, a los contactos se les realizó un tratamiento térmico a 150 °C por 30 min para garantizar una buena ohmicidad de este mismo.

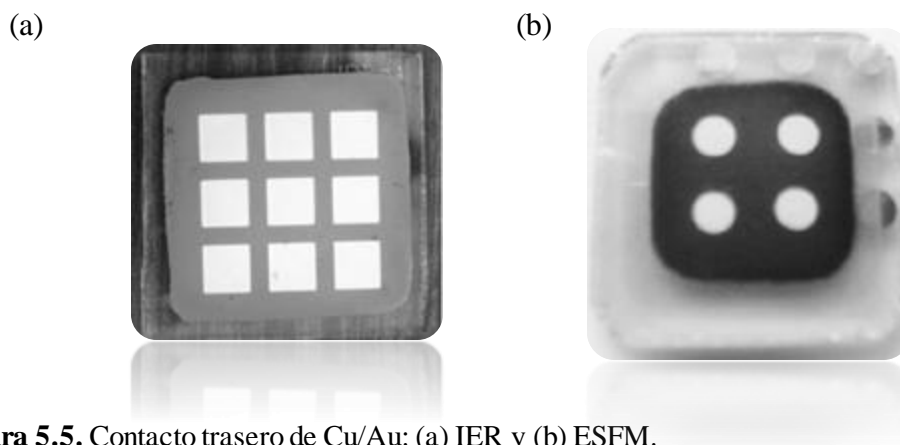


Figura 5.5. Contacto trasero de Cu/Au: (a) IER y (b) ESFM.

5.2 Técnicas de caracterización de capa buffer.

5.2.1 Perfilometría.

Con ayuda de un perfilómetro es posible medir espesores de películas delgadas. Este tipo de instrumento posee una punta móvil que se pone en contacto con la muestra; la cual, hace un recorrido en la superficie de la película aplicando sobre ella una fuerza constante en donde se puede variar la longitud del barrido realizado. La punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra; teniendo como consecuencia la detección de los cambios de espesor. El instrumento utilizado en esta investigación fue un perfilómetro modelo Sloan Dekatk III realizando un barrido de 5 mm de longitud a una velocidad moderada.

5.2.2 Espectroscopia UV-Visible (UV-vis)

La transmitancia óptica fue obtenida con ayuda de un Espectrofotómetro UV-VIS de la marca Varian modelo Cary 50 en un rango de longitud de onda de 300 a 900 nm. El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra I , y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra I_0 . La relación I/I_0 se conoce como transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). Es importante indicar que de los espectros de transmitancia de las muestras se encuentra el valor del ancho de la banda prohibida del material en cuestión. Esto se llevó a cabo conforme a la relación que existe entre la T y λ :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(4.14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs})(3 \cdot 10^{17} \frac{\text{nm}}{\text{s}})}{\lambda} = \frac{1245 \text{ eV nm}}{\lambda} \quad (5.2)$$

$$DO = \text{Log} \left(\frac{1}{\%T/100} \right) \quad (5.3)$$

$$A^2 = (DO * E_g)^2 \quad (5.4)$$

donde, E_g es la energía del fotón; h es la constante de Planck; DO es la densidad óptica en función del porcentaje de transmitancia (%T) y A^2 es la relación cuadrática entre la densidad óptica y la energía fotónica. Mediante la relación gráfica entre la E_g vs $(DO * E_g)^2$ se puede

realizar una estimación de la banda prohibida al extrapolar la porción recta de cada grafic a hacia el eje x ($(DO * E)^2 = 0$).

5.2.3 Fotoluminiscencia (PL).

La emisión de radiación es un proceso inverso a la absorción, en donde los electrones que están ocupando estados de energía mayor al que ocuparían en condiciones de equilibrio realizan una transición fuera del equilibrio. Este fenómeno sucede al irradiar el material con fotones de energía $h\nu > E_g$; los cuales excitan un electrón del material (excitón). Estos últimos decaerán a su estado basal emitiendo valores de energía $h\nu$ los cuales corresponderán al nivel energético de los estados de no equilibrio; es decir, nos da información de la recombinación del excitón debido a impurezas/defectos. Los procesos de recombinación radiativa más importantes son [85]; ver figura 5.7:

- **Banda a banda:** la emisión dominante es la emisión banda a banda cuya energía equivale al de la brecha de prohibida (E_g). También conocida como recombinación radiativa.
- **Excitones libres:** estos pares generan unos niveles de energía cercanos a la banda de conducción. En este caso, el fotón emitido tendrá una energía dada como $h\nu = E_g - E_{ex}$ donde E_{ex} es la energía de enlace del excitón.
- **Transiciones banda- nivel de defecto:** estas transiciones tienen lugar entre una de las bandas y un nivel de impureza. Los fotones emitidos tienen una energía equivalente a la distancia entre el nivel y la banda con la que se recombina
- **Transiciones entre niveles de defectos:** aquí la recombinación es entre dos distintos niveles de defectos, un aceptor con un donante.

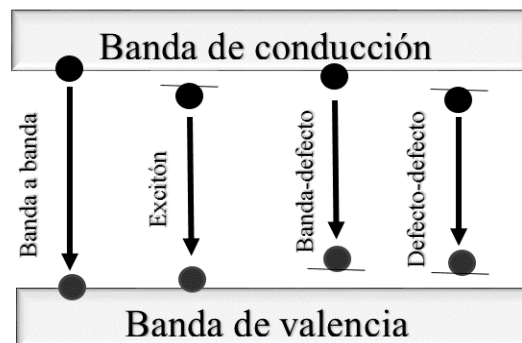


Figura 5.7: Generación de pares electrón hueco y sus transiciones radiativas.

Tomando en cuenta lo anterior, la espectroscopía de excitación fotoluminiscente es una gráfica de la intensidad de fotoluminiscencia I_{PL} (a una frecuencia de emisión fija $\nu=c/\lambda$) en función de la energía de excitación del fotón $h\nu_{ex}$. Esta gráfica, nos da una idea de los estados de energía fuera de equilibrio en nuestro material.

En nuestro caso, el sistema utilizado para obtener los espectros de fotoluminiscencia consistió en un doble monocromador Mca. SPEX Mod. 1403, la señal se detectó usando un fotomultiplicador RCA-C31034 acoplado a un contador de fotones, enfriado termoeléctricamente. Como fuente de excitación se utilizó un láser de Argón enfocado en $\lambda = 457.9$ nm, 2.71 eV, la intensidad del láser fue de 26 mW. Generalmente el CdS depositado por DBQ no presenta señal de fotoluminiscencia a temperatura ambiente ($T \cong 300$ °K) debido a la alta densidad de centros de recombinación no radiativos cuyos niveles de energía se localizan a la mitad de la banda prohibida del CdS. Por este motivo, para tener una buena señal de PL fue necesario disminuir la temperatura hasta 12 K con la finalidad de disminuir los procesos de recombinación activados térmicamente.

5.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB):

El MEB proporcionó información morfológica y topográfica sobre la superficie de las películas obtenidas. En él, se realiza un barrido mediante un rastreo programado en la superficie de la muestra a analizar con un haz de electrones de energía elevada. Como consecuencia de ello se producen diversos tipos de señales, las cuales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger.

El microscopio de barrido utilizado en esta investigación es de la marca PHILLIPS modelo XL30ESEM, se encuentra compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. Cabe destacar que este último cumple la función de detector de la composición química de los puntos o zonas de la superficie de la muestra analizada.

Las condiciones de operación tanto para SEM y EDS se realizaron a un voltaje de aceleración de 25 kV, una distancia de trabajo de 7.6-11 mm y una magnificación de 50,000x.

5.2.5 Difracción de Rayos-X (DRX)

Para el estudio de las propiedades estructurales de las películas se recurrió a la caracterización por DRX. El fenómeno de difracción de rayos X depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda incidente. Esta caracterización en particular arroja información sobre las propiedades estructurales de la muestra y tamaño de cristalito, así como la identificación de las fases cristalinas

En nuestro caso, el haz de electrones de rayos X incide en la superficie del Vidrio/CdS con un ángulo rasante de 0.5 grados. Esto con la finalidad de no tener gran contribución del sustrato. En cuanto el haz incide, los rayos X serán difractados para un ángulo θ_{hkl} cuando el plano paralelo al sustrato (hkl) satisfaga la ecuación de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (5.5)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar (hkl)⁶, θ es el ángulo incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, y n es el entero que representa el pico de difracción. Es importante indicar que en el caso del Sulfuro de Cadmio se ha demostrado que puede presentar estructura hexagonal tipo Wurtzita (WZ) o cúbica centrada en las caras del tipo blenda de Zinc (ZB). La figura 5.8 exhibe algunos planos y direcciones que cumplen la ley de Bragg para estas estructuras cristalinas:

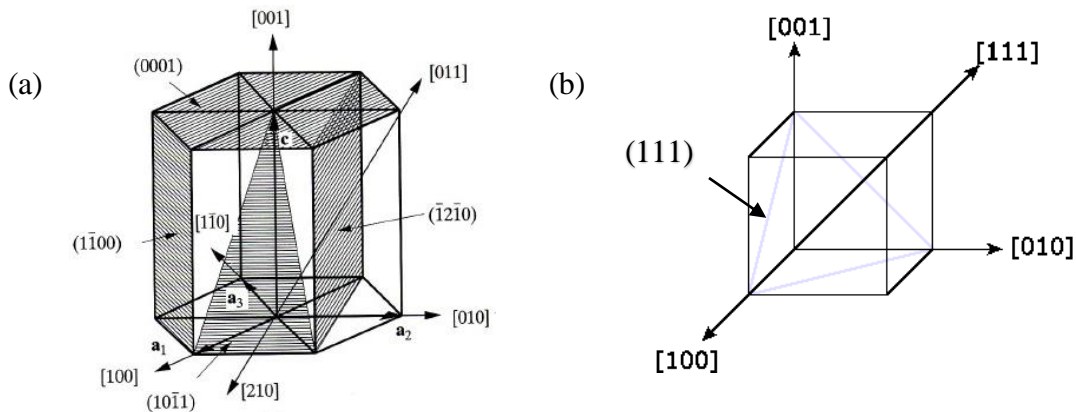


Figura 5.8. Planos y direcciones cristalográficas de: (a) Wurtzita y (b) Blenda de Zinc.

⁶ Para poder identificar un sistema de planos cristalográficos se les asignan tres números que se conocen como índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (hkl).

5.2.6 Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural de un material permitiendo así su identificación. En esta técnica una molécula es irradiada por luz monocromática con una frecuencia ν_0 , dos procesos se pueden llevar a cabo: (i) La dispersión Rayleigh y (ii) La dispersión Raman.

La dispersión Rayleigh, ocurre cuando un fotón colisiona elásticamente con la molécula, es decir, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente ($\nu_0 = \nu_{disp}$). Por otra parte, una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente (existe transferencia de energía entre el compuesto y el fotón) experimentando ligeros cambios de frecuencia respecto a la luz incidente. Las nuevas frecuencias $+\nu_{vib}$ y $-\nu_{vib}$ son frecuencias Raman características de la naturaleza química de la muestra [86].

Si la molécula se encuentra en el estado fundamental y después de una colisión inelástica llega a un estado vibracional virtual excitado inestable, la energía del fotón dispersado es menor a la energía del fotón incidente (Raman Stokes); si por el contrario la molécula se encuentra en un estado excitado, puede ocurrir que la energía del fotón dispersado sea de mayor energía que el fotón incidente (Raman anti Stokes); ver Figura 5.9.

Cada material tendrá un conjunto de valores ν_{vib} característicos de su estructura poriatómica y de su naturaleza de los enlaces químicos que lo forman. Por su parte, el espectro Raman recoge esos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda ν al que se produce; el cual, es inversamente proporcional a la longitud de onda que se expresa en cm^{-1} [87]:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (5.6)$$

Cabe destacar que las estructuras del tipo WZ del CdS pertenecen al grupo espacial C^4_{6v} ; en éste, se han señalado teóricamente que presenta modos ópticos vibracionales $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Los modos A_1 , E_1 y los dos modos E_2 se encuentran activos en espectroscopia Raman mientras que el modo B_1 no genera dicha dispersión. Además, solo los modos A_1 y E_1 son polares: sus vibraciones polarizan la celda unitaria, lo cual resulta en la creación de un campo electrostático de largo alcance.

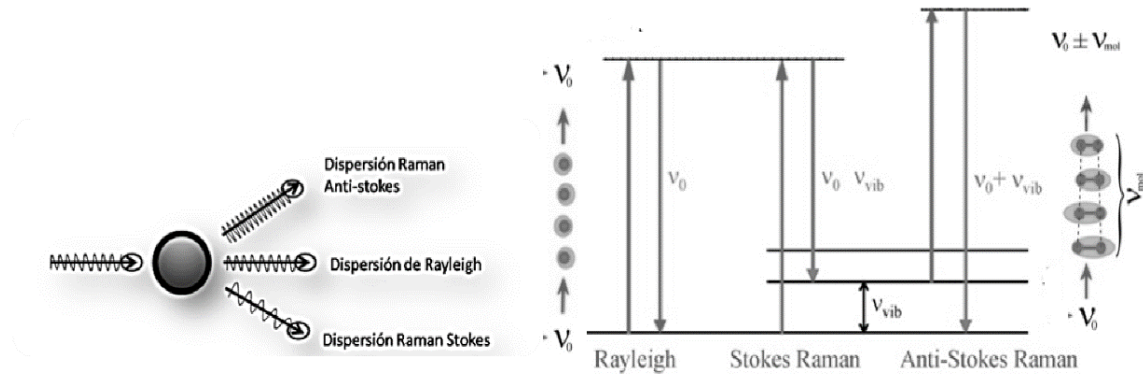


Figura 5.9. La Espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión de la luz, esta dispersión se produce debido a las colisiones entre fotones y moléculas.

El efecto de este campo se manifiesta en que los fonones que pasan a través de los modos A_1 y E_1 se descompongan en componentes *Longitudinales Ópticos (LO)* y *Transversales Ópticos (TO)*⁷. Por otra parte, la estructura tipo ZB pertenece al grupo espacial T_d^2 . La teoría de modos vibracionales predice que para este grupo espacial solo existe un modo Raman activo (F_2) el cual es un modo polar que, al igual que en el tipo WZ, se divide en componentes LO y TO [88][89]. Posiblemente por este motivo en investigaciones como [90] y [91] comentan que es difícil distinguir entre los modos Raman del CdS en fase cúbica y hexagonal ya que estos aparecen en la misma longitud de onda.

Teniendo en cuenta estas características de nuestro material, se procedió a realizar la caracterización de las películas. Para esto, se utilizó el espectrómetro Raman del Centro de nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN marca Dilor-Jobin Yvon Spex, el cual utiliza un láser con una longitud de 532.07 nm. Las muestras en forma de película se enfocaron con un objetivo de 100X, en un tiempo de barrido de 1 segundo y en rango de 200-800 cm^{-1} ya que en ese rango se encuentran las señales características del CdS [92][93].

5.3 Técnicas de caracterización del dispositivo.

5.3.1 Tensión-Corriente.

Uno de los ensayos experimentales más utilizados en celdas solares es la obtención de curvas I-V bajo oscuridad e iluminación. El esquema de la Figura 5.10 muestra el sistema utilizado para medir dichas curvas. A través de un computador se adquieren los valores de corriente a

⁷ Movimiento de los fotones en una red cristalina tridimensional.

partir del voltaje aplicado desde una fuente Keithley 2400; el cual tiene la capacidad de funcionar como generador de tensión/corriente.

Es importante indicar que para obtener curvas de IV a oscuridad solo es necesario determinar la corriente que circula en la celda al aplicar un voltaje de -0.2 a 0.8V ; el cual, es el rango promedio en el que se miden las celdas de CdTe. Por otra parte, para las curvas bajo iluminación se utilizó un Simulador Solar con una fuente de luz de Xenon de 250 W la cual genera aproximadamente a 100 mWcm^{-2} . Sin embargo, para tener una medición más exacta de la intensidad en la lámpara, esta fue calibrada con una celda solar de referencia cuya corriente de cortocircuito es conocida. Esta celda fue iluminada con la lámpara y se ajustó la distancia a la lámpara hasta obtener la I_{sc} de calibración. Así, el sistema queda calibrado a una potencia radiante comparable a la solar estándar.

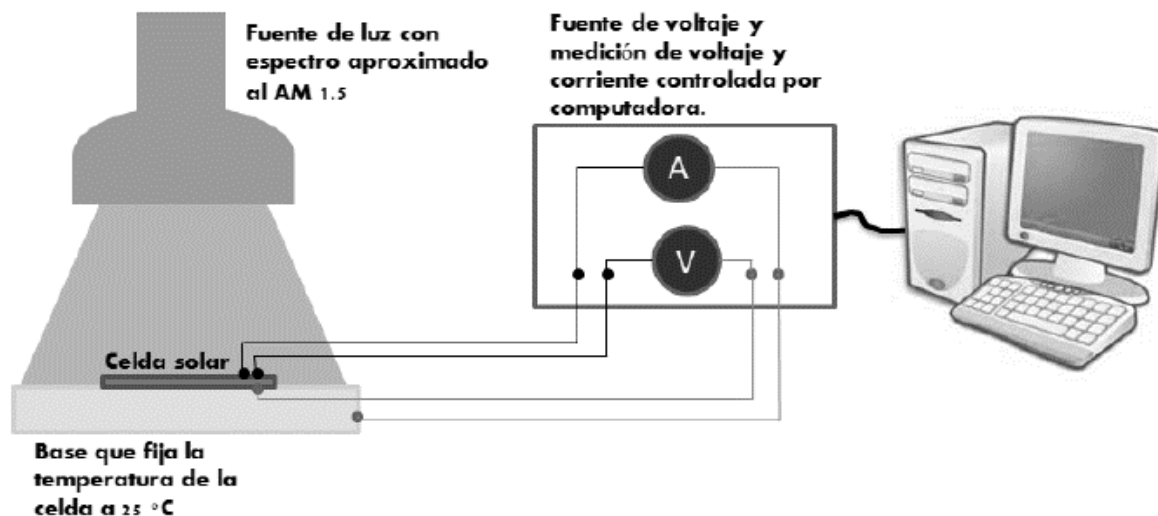


Figura 5.10. Sistema utilizado para medir propiedades voltampéricas de celdas fotovoltaicas.

5.3.2 Eficiencia cuántica espectral.

La eficiencia cuántica (EQ), como ya se mencionó, es el cociente entre la cantidad de pares electrón-hueco generados con respecto al número de fotones incidentes para cada longitud de onda en una celda solar; y por otra parte, la medición de la respuesta espectral (RE) es la razón entre la corriente generada por la celda y la potencia de luz incidente.

Las mediciones realizadas de estas propiedades fueron realizadas con una lámpara de tungsteno de 250 W y un monocromador SPEX, el cual permite separar la luz proveniente de la lámpara en sus diferentes λ para así, hacerlas incidir en la celda solar. El rango de longitud

de onda en el que se trabajó fue de 400-1100 nm. Por otra parte, cabe destacar que el sistema de EQ fue calibrado haciendo un barrido en el rango de longitud de onda seleccionado con una celda solar de referencia (de silicio) cuya respuesta espectral es conocida, ver figura 5.11.

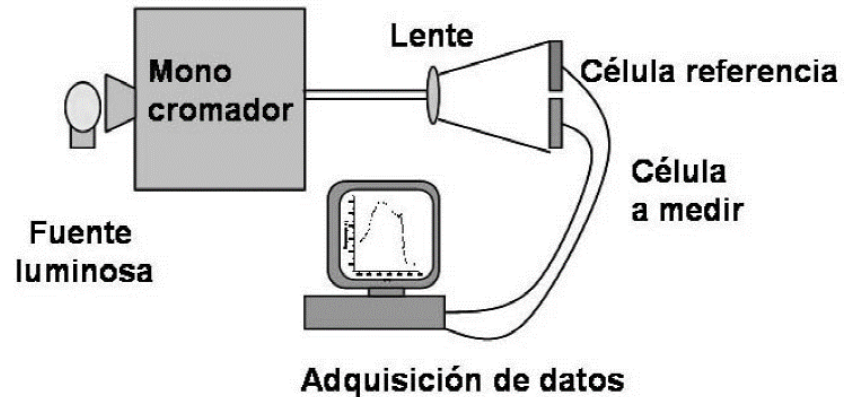


Figura 5.11. Diagrama esquemático del equipo para medir respuesta espectral.

Capítulo VI. Resultados y discusiones.

6.1 Capas ventana de Sulfuro de Cadmio.

6.1.1 Velocidad de crecimiento de películas.

El espesor de las películas de Sulfuro de Cadmio fue depositado a 100nm en cada una de las muestras con el fin de obtener una mayor uniformidad y así, evitar la formación de los indeseables huecos. Otra razón de depositar con el mismo espesor todas las películas fue el tener una mayor certeza de comparación en las propiedades de cada una de las celdas que contengan las diferentes capas ventana.

De acuerdo con esto, se realizó un estudio de la velocidad de crecimiento para cada película; ver tabla 6.1.

Tabla 6.1. Espesores para las diferentes muestras sintetizadas.

Muestra	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Tiempo (min)	Espesor (nm)
			<u>Primer depósito</u>	<u>Segundo depósito</u>
CdS_A	30	42	30	105
	40	52	40	115
	50	85	50	123
	60	75	-----	-----
CdS:Zn_A			30	65
			40	73
	60	67	50	82
			60	108
CdS:Zn,Cu_A			30	76
			40	90
	60	72	50	107
			60	119
CdS_{A2}	7	42		
	10	65		
	15	78	-----	
	20	~100		
CdS_B*	40	60		
	50	75		
	60	89	-----	
	70	103		

**Capa buffer propuesta de acuerdo a los resultados de la serie A.*

En principio, la muestra de CdS-A fue sintetizada de 30 a 60 minutos con el fin de verificar los espesores obtenidos en ese intervalo de tiempo. Como se puede observar en la tabla, el espesor de esta muestra fue creciendo hasta 85 nm a los 50 min; sin embargo, a los 60 min el espesor decayó a 75 nm. Lo cual, posiblemente se deba a que en la última etapa de la técnica de Depósito por Baño Químico existen partículas que están precipitando en la solución. Estas precipitaciones probablemente generaron un “decapado” de la última capa depositada en el sustrato; generando así, un menor espesor.

Teniendo en cuenta que en estos primeros resultados no se obtuvieron los 100 nm, se procedió a realizar un segundo depósito sobre la película de CdS ya crecida. Posteriormente, se realizó el crecimiento de los dopajes CdS:Zn-A y CdS:Zn,Cu-A siguiendo la misma metodología. Además de estos depósitos, se procedió a sintetizar y analizar la tasa de crecimiento del CdS convencional con el fin de realizar una comparación con el Sulfuro de Cadmio libre de amoníaco. Por último, se procedió a realizar el análisis de la capa ventana propuesta de Sulfuro de Cadmio sintetizado con CdSO₄ (CdS-B).

Como se puede observar en la tabla 6.1, los 100 nm se alcanzaron a diferentes tiempos de depósito lo cual implica una tasa de crecimiento diferente para cada una de las películas de CdS. Por su parte, en el CdS-A solo necesitó de 30 minutos para obtener el espesor deseado, mientras que al dopar con Zn se necesitó cerca del doble de tiempo para obtener valores semejantes. Esto posiblemente se pueda explicar con lo expuesto en el capítulo II:

Recordemos que la formación de un compuesto ternario del tipo Cd_{1-x}Zn_xS involucra la nucleación de Sulfuro de Cadmio ($K_{ps}=10^{-28}$) y Sulfuro de Zinc ($K_{ps}=10^{-25}$). Como se puede notar, el producto de solubilidad del CdS es cerca de tres órdenes menores que el de ZnS. Como se había comentado anteriormente, entre más pequeño el K_{ps} menos soluble será el compuesto; o en todo caso, más rápida será la precipitación. En otras palabras, la cinética de formación del CdS será más rápida que la del ZnS generando así, espesores más gruesos en el compuesto binario que en el ternario en un mismo tiempo de depósito.

De hecho, esto ya ha sido reportado anteriormente por Y. F. Wang [94] y Qi Liu [95] donde, entre otras cosas, se comenta que la constante de estabilidad (K_e) del complejo juega un rol importante en la cinética de reacción; ya que, el complejo de Zn que ellos utilizan ($K_{eZn[NH_3]_4+2}=10^{8.4}$) tiene una mayor estabilidad que el de Cd ($K_{eCd[NH_3]_4+2}=10^{6.9}$). En este

caso, los valores de la constante de estabilidad para los complejos de $\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ y $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ no fueron encontrados en la literatura; sin embargo, nos inclinamos a la idea de que siguen la misma tendencia que aquellos con amoníaco.

Por otra parte, para el compuesto cuaternario posiblemente ocurra algo similar. Como se exhibe en la tabla, los 100 nm se obtuvieron a los 60 minutos para el CdS:Zn y en 50 min para el CdS:Zn,Cu. Esto puede deberse a que el valor de la constante del producto de solubilidad para el CuS ($K_{ps}=5*10^{-36}$) es mucho menor a las de ZnS y CdS; lo cual significaría que la precipitación del Sulfuro de Cobre empezará más rápido, generando así, una modificación en la cinética de reacción general.

En cuanto al CdS-DBQ_{NH4}(CdS-A₂) se obtuvo el espesor deseado con un solo baño de 20 min. En comparación con las muestras anteriores, la cinética de crecimiento de ésta es mucho más rápida. Como se comentó anteriormente, los posibles mecanismos de nucleación del DBQ son *ion por ion* (donde Cd^{+2} y S^{-2} reaccionan para formar CdS) y *formación de hidróxidos* (el CdS se forma por la reacción entre $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y iones de azufre). De acuerdo a lo publicado por H. Khallaf y cols. [66] se comenta que el mecanismo ion por ion es lento debido a una lenta generación de los iones de azufre y cadmio; esto, generalmente produce películas muy homogéneas con tamaño de partícula pequeño. Por otra parte, se comenta que el mecanismo por formación de hidróxidos sucede a una tasa de depósito más rápida generando tamaños de partículas más grandes. Por este motivo, se puede llegar a la conclusión de que la capa buffer convencional de CdS-A₂ posiblemente presente un mecanismo de nucleación de hidróxido; mientras que los Sulfuros de Cadmio por DBQ libre de amoníaco y CdCl_2 suceden a través de ion por ion.

Además, considerando que el CdS-DBQ libre de amoníaco sintetizado con CdSO_4 sólo se necesitaron de 70 minutos para obtener los 100 nm; se cree que probablemente se presente una mezcla de los dos mecanismos de nucleación debido a la tasa de crecimiento intermedio de la película. De hecho, en publicaciones como la de H. Khallaf [96] se comenta que el CdSO_4 (<2) presenta una menor constante estabilidad⁸ que el CdCl_2 (2.93) lo cual genera mayores espesores en películas de CdS. Esto concuerda con los resultados obtenidos.

⁸Escala logarítmica

6.1.2 Morfología de películas delgadas.

El análisis morfológico de las películas se llevó a cabo en el microscopio electrónico de barrido con la finalidad de estudiar y comprender el cambio en la morfología dependiente de los precursores utilizados en la técnica de depósito por baño químico.

Las micrografías tomadas se presentan de forma superficial exhibiendo ampliaciones de X50000 para todas las películas (Fig. 6.1). En este caso se utilizó el software Image Pro Plus como analizador de imágenes para realizar mediciones en el tamaño de partícula. Para cada micrografía se efectuó la medición de 100 diferentes partículas teniendo así una mayor exactitud en los cálculos obtenidos.

En el primer caso, la película de CdS_{-A} presenta una mezcla de partículas; en su mayoría del tipo aguja y en menor cantidad partículas en forma de cúmulos esféricos. De acuerdo a los cálculos realizados se encontró que las partículas en forma de aguja miden en promedio 15 nm transversalmente y cerca de 45 nm longitudinalmente. Por otra parte, los cúmulos presentan una gran variedad de tamaños que van desde 70 nm hasta los 170 nm. En cuanto a la muestra dopada con Zinc no se encuentra una diferencia muy marcada con respecto a la morfología del CdS_{-A}. De hecho, el CdS:Zn_{-A} de igual manera presenta cúmulos (con tamaño un poco más pequeño; 46-120 nm) y partículas tipo aguja con un ancho y largo promedio de 16 nm y 41 nm respectivamente.

Además, como se puede ver en la Figura 6.1 la muestra sintetizada con amoníaco presenta una morfología totalmente distinta. Partículas en forma de cúmulos esféricos es la principal característica de esta película. El tamaño promedio de partículas medido fue de 111 nm con variaciones que van desde los 60 nm hasta los 190 nm. Por último, la película de Sulfuro de Cadmio sintetizado con Sulfato de Cadmio (CdS_{-B}) pareciera que tiene una mezcla entre la microestructura de las muestras sintetizadas por DBQ convencional y libre de amoníaco; esto debido a que el CdS_{-B} exhibe una gran cantidad de Cúmulos granulares sobre lo que pareciera una matriz de partículas en forma de aguja. Las mediciones del tamaño de grano que exhibieron las agujas presentan una longitud promedio de 47 nm con grosores cercanos a los 12 nm; mientras que los cúmulos fueron de 88 nm con variaciones entre los 40-190 nm.

De acuerdo a la morfología de las películas y relacionándolo con la tasa de crecimiento de éstas se puede llegar a algunas conclusiones preliminares:

Las películas de Sulfuro de Cadmio sintetizadas con CdCl_2 por DBQ libre de amoníaco presentan una morfología similar entre ellas con partículas, en su mayoría, con forma del tipo aguja y pocos cúmulos esferoidales. Esto concuerda con lo obtenido en el estudio de la tasa de crecimiento; en donde se planteó que una velocidad de crecimiento tan lenta podría generar el mecanismo de crecimiento ion por ion -debido a que produce películas muy homogéneas con tamaño de partícula pequeño-. Como se pudo notar en la Tabla 6.1, el CdS_A creció a 100 nm en dos depósitos de 30 min mientras que el CdS:Zn_A en 60 min. Esto posiblemente explique el porqué de los cúmulos más grandes en el CdS_A ya que, a un tiempo de depósito más rápido una mayor entropía; lo cual, podría dar indicios del mecanismo por formación de hidróxidos.

Sin duda alguna el CdS convencional presenta el mecanismo por formación de hidróxidos debido al tiempo de depósito tan rápido. Por su parte, la tasa de crecimiento del CdS_B resultó ser intermedia entre el CdS-DBQ convencional y el libre de amoníaco; lo cual concuerda con la mezcla de Cúmulos y partículas tipo aguja.

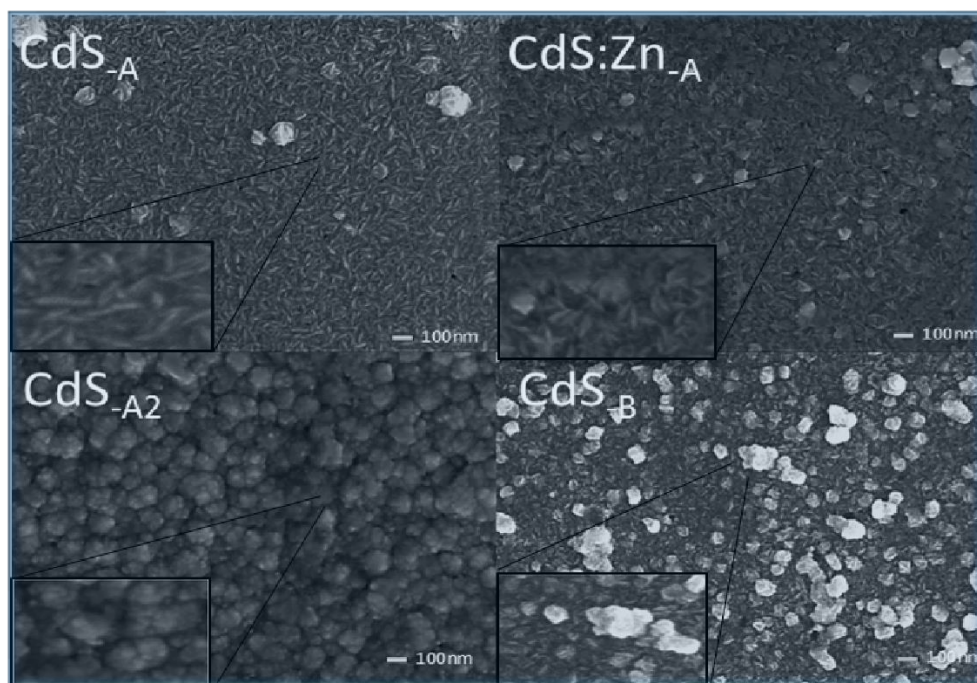


Figura 6.1: Análisis microestructural de las diferentes muestras.

6.1.3 Propiedades fotoluminiscentes.

Es bien sabido que los materiales reales nunca son totalmente perfectos ya que estos siempre contienen una considerable cantidad de defectos e imperfecciones que afectan sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y eléctricas.

En el caso del Sulfuro de Cadmio, los resultados de fotoluminiscencia demostraron que este material no está libre de este tipo de defectos o impurezas. La Figura 6.2 exhibe una comparación de los resultados de PL para cada una de las muestras. Por otra parte, en la Figura 6.3 se puede observar que se utilizó el método de deconvolución Gaussiana para la identificación de las diferentes transiciones energéticas en los espectros. Es importante indicar que esta medición se realizó con el software Origin Lab de acuerdo a lo expuesto en [97].

Como se puede observar, cada muestra presenta diferencias significativas en la forma del espectro de fotoluminiscencia; de hecho, esto implica que se están generando diferentes bandas de emisión dependiendo de los precursores utilizados en la síntesis de las películas. Es importante indicar que estas bandas de emisión están fuertemente relacionadas con centros de recombinación del fotón lo cual nos da información sobre los defectos en el material.

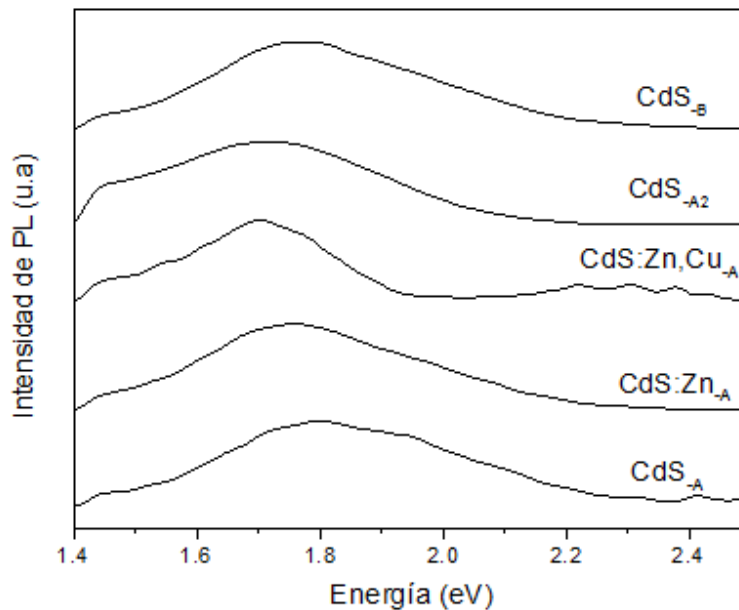


Figura 6.2: Espectro característico de fotoluminiscencia para diferentes capas buffer.

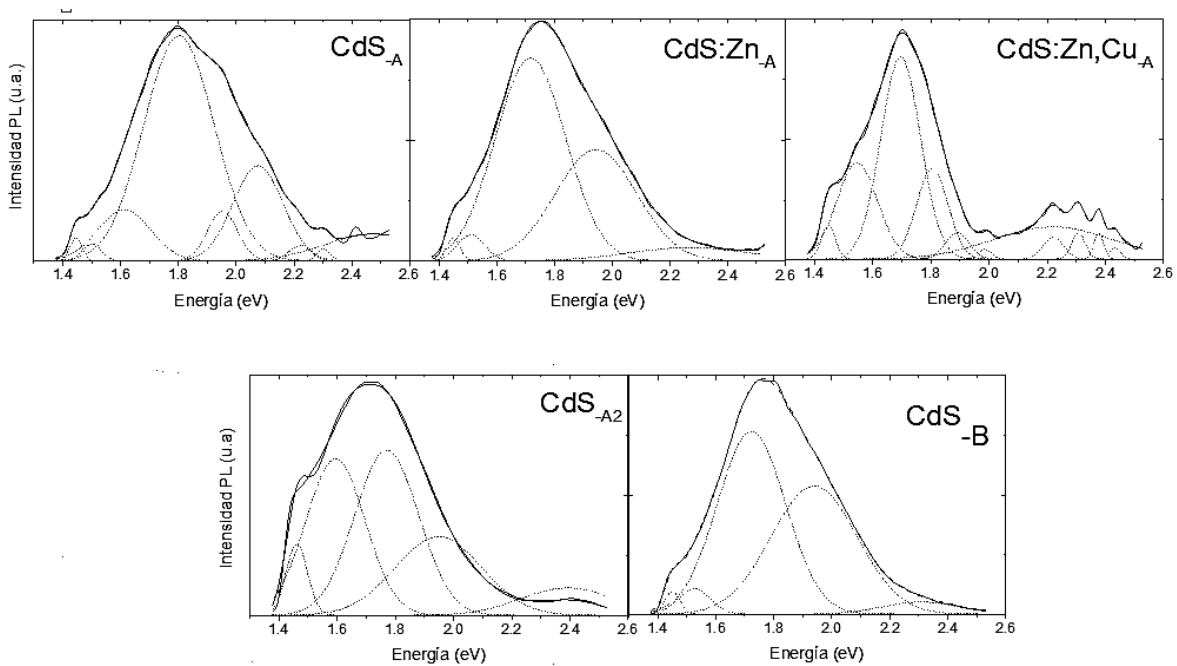


Figura 6.3: Identificación de señales en el espectro de fotoluminiscencia.

La tabla 6.2 exhibe las diferentes señales encontradas a través del método de deconvolución.

A través de la tabla y las figuras se pueden destacar diferentes cuestiones importantes:

- Se encontraron bandas de fotoluminiscencia rojas (1.41-1.94 eV), naranjas (1.95-2.07 eV) y verdes (2.15-2.53 eV) [98][99].
- Una característica muy clara es que la banda roja domina en todos los espectros de PL. Como se puede notar, la banda principal que se encuentra cerca de 1.7 eV presenta una asimetría de baja energía en todos los casos; lo cual, se debe a la superposición de bandas con menor intensidad.

En el caso de las emisiones rojas, estas son atribuidas a vacancias de azufre[100]. Especialmente la banda que se encuentra~ 1.77 eV se cree que tiene su origen en la transición a través de un nivel profundo creado por dichas vacancias [101]. Por otro lado, la señales de PL en 1.8 eV la han relacionado con transiciones radiativas que involucran estados de defectos superficiales[102]; esto concuerda con lo publicado en [103] donde se reporta que los niveles aceptores y donadores se originan a partir de estados superficiales. Además, algunas otros autores indican en sus publicaciones que las bandas de emisión rojas también se pueden deber a la formación de complejos neutrales $[V^{-2}_{Cd} + V^{2+}_S]$ [104].

- Además de esto, se aprecia que existen emisiones de similar energía para las diferentes muestras. Sin embargo, no en todos los casos existen la misma cantidad de estados energéticos de emisión. Por ejemplo, el compuesto cuaternario de CdS:Zn,Cu_A presenta diez estados mientras que existen muestras que exhiben sólo la mitad de estos estados de emisión.
- Otra cuestión importante es que la muestra que presenta la mayor cantidad de estados de emisión en la región verde es la película de CdS:Zn,Cu_A . De hecho, como se puede distinguir existen muestras como el CdS:Zn_A , CdS_{-A2} o CdS_{-B} que presentan un sólo estado en esta región de fotoluminiscencia.

Cabe destacar que las bandas de emisión verde han sido atribuidas a niveles aceptores de azufre intersticial (I_S) [100][105]. De hecho, en publicaciones como [103] se comenta que existen diferentes explicaciones para el origen de una banda de PL verde en un cristal o película delgada. Algunas de estas explicaciones pueden ser a través de: (i) recombinación de electrones libres de la banda de conducción con huecos capturados en un nivel aceptor; (ii) recombinación de electrones capturados desde un estado donante con electrones libres; o (iii) recombinación de electrones desde un estado donante con huecos atrapados en niveles aceptores.

- También, es importante enfatizar que tanto el compuesto cuaternario como el CdS_A son los únicos que presentan bandas de emisión en la región Naranja. En publicaciones como [103], la formación de estas bandas ha sido atribuida a Cadmio intersticial (I_{Cd}) e impurezasceptoras distantes. Cabe destacar que en el trabajo de Anke E. y cols. [99] atribuyeron la señal de PL para el CdS localizada en 2.0eV a un Par Donante-Aceptor (PDA); lo cual concuerda con otras publicaciones.

Como se comentó, la mayoría de los estados energéticos de emisión suceden en la banda roja de PL. De acuerdo a esto, se puede asumir que la fotoluminiscencia de las películas de Sulfuro de Cadmio fue fuertemente influenciada por la estequiometría desequilibrada típica del CdS; la cual es evocada por un excedente de Cadmio. Posiblemente, por esta razón el espectro de emisión se encuentra lejos de la banda prohibida hacia la región roja.

Tabla 6.2: Señales de fotoluminiscencia identificadas.

Muestras					Bandas de emisión	Niveles energéticos de emisión -Representación gráfica-	
CdS _A	CdS:Zn _A	CdS:Zn,Cu _A	CdS _{A2}	CdS _B			
Posición de las Señales (eV)							
1.44	1.45	1.45	1.46	1.45	Roja (1.41-1.94eV)		
1.50	1.51	1.54**	-----	1.52			
1.61	-----	-----	1.60**	-----			
-----	1.72*	1.70*	1.77*	1.72 *			
1.80*	-----	1.80***	-----	-----			
-----	-----	1.89	-----	-----			
1.94	1.94**	-----	1.94***	1.94 **			
-----	-----	1.99	-----	-----			
2.07**	-----	-----	-----	-----			Naranja (1.95-2.07eV)
2.22	2.22	2.22	-----	-----			
2.30	-----	2.30	-----	2.30			
-----	-----	2.38	2.39	-----			
2.47	-----	2.47	-----	-----	Verde (2.15-2.53eV)		

*Señales principales de fotoluminiscencia para cada muestra.

** Señales secundarias de intensidad similar a señal principal.

*** Tercera señal más intensa en el espectro de PL.

En cuanto al compuesto cuaternario, posiblemente se tenga una mayor cantidad de niveles de emisión por la influencia del dopaje con Cu. Aunque las muestras tengan deficiencia de azufre, posiblemente el cobre se esté enlazando a átomos de azufre; lo cual generaría imperfecciones en la red cristalina por el dopaje. Como se había comentado anteriormente, el compuesto binario de Sulfuro de Cobre puede presentar una banda prohibida cercana a los 2.2 eV. Sin embargo, de acuerdo a Ortiz Ramos [106] este valor puede variar de 2.1-2.35 eV por la formación de diferentes formas metaestables del compuesto (Cu_xS).

Por último, es importante indicar que la identificación específica de cada señal no se encontró de forma concreta en la literatura. Por ejemplo, en [99] se cree que las señales cerca de 1.43, 1.54, 1.65 y 1.77 eV son réplicas de fonones acoplados con modos vibraciones locales. Por este motivo, se deja a discusión el origen de estas señales y se propone una investigación más detallada posteriormente sobre modelos de bandas tal y como se reporta en [107] o [108].

6.1.4 Espectroscopia Raman.

Como se comentó anteriormente, la dispersión Raman nos ayuda a identificar elementos químicos gracias al estudio de los modos vibraciones, rotacionales y otros de baja frecuencia que ocurren en un sistema; esto de acuerdo a la interacción que existe entre la materia y la radiación proveniente de un láser.

Generalmente se trabaja con una longitud de onda constante -en este caso, 532 nm- la cual genera dispersión inelástica que se manifiesta como un corrimiento en frecuencia de la luz dispersada que corresponde a una pérdida o ganancia de energía (proceso Stokes o anti-Stokes); ésta, es producida por la emisión o aniquilación de una excitación colectiva, lo cual genera o no, una polarización en la nube electrónica del material a analizar.

La Figura 6.4 exhibe los resultados obtenidos a través espectroscopia Raman. En ella, se pueden destacar algunos aspectos importantes:

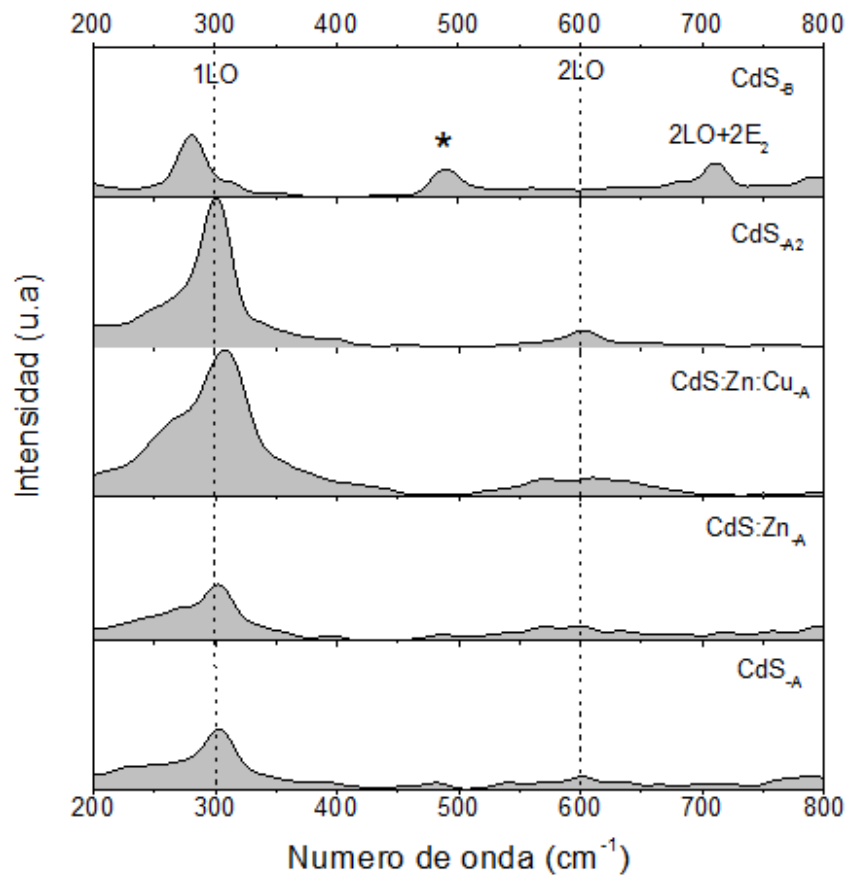


Figura 6.4: Espectroscopia Raman para las diferentes capas buffer de Sulfuro de Cadmio.

Como se puede observar, cada espectro tiene al menos dos señales características; una cerca de 300 cm^{-1} y otra por 600 cm^{-1} . Estos picos del Sulfuro de Cadmio han sido identificados como 1LO y 2LO. Cabe destacar que en la literatura se comenta que estas señales son resultantes de la vibración del enlace Cd-S en el modo A_1 ; algunos otros trabajos han encontrado estas mismas señales [92][93][109][110][111].

Otra cuestión importante de resaltar es la aparición de una señal cerca de 500 cm^{-1} y otra por 700 cm^{-1} para la película de Sulfuro de Cadmio sintetizada con CdSO_4 como fuentes de iones metálicos (CdS-B). La señal cerca de 500 cm^{-1} se cree que posiblemente se deba a la vibración de enlaces Cd-O; de hecho, en investigaciones como la de Lijing Ma y cols. [112] reportan una señal que se asemeja mucho a la obtenida en el CdS-B y la atribuyen a la sustitución de algunos átomos de azufre por átomos de oxígeno en la estructura cristalina del CdS.

Por otra parte, la señal cerca de 700 cm^{-1} se ha reportado anteriormente en trabajos como el de Pragati Kumar y cols. [113]. Kumar comenta que este tipo de vibración se debe a dispersión Raman multifonónica del CdS por lo que aparece un modo vibracional del tipo $2\text{LO} + 2\text{E}_2$. Como se comentó anteriormente, el CdS presenta diferentes modos activos en la interacción Raman. La diferencia entre cada uno de estos modos es la dirección en la que se polariza el fonón en la molécula del material a analizar. Por ejemplo, el modo A_1 tiene su polarización en el eje z (el mismo en el que incide la radiación del láser); mientras que en los modos E_1 y E_2 la polarización sucede en el plano x-y lo cual genera que los fonones involucrados en el proceso de dispersión sea del modo óptico transversal (TO). [114]

Además, en la Figura 6.5 se puede apreciar que la posición del modo 1LO es muy parecida para las películas de CdS-A , CdS:Zn-A y CdS-A_2 , sin embargo, para las películas de CdS-B y CdS:Zn,Cu-A se presenta un desplazamiento de esta señal. Por su parte, el desplazamiento del CdS-B hacia menores longitudes de onda se puede deber a una baja dispersión de los fonones en el modo LO en películas policristalinas [111]. De hecho, D. S. Chuu comenta en su trabajo que este desplazamiento hacia menores frecuencias puede deberse a un tamaño pequeño de cristalito (efecto de tamaño) [115]. Lo cual confirma lo obtenido por DRX; ver siguiente sección.

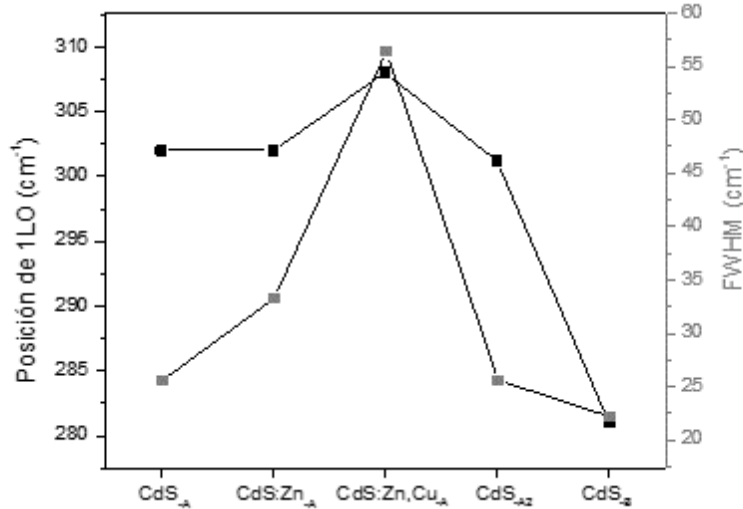


Figura 6.5: Anchura a media altura (FWHM) y posición de la señal principal encontrada en los espectros Raman para las diferentes capas buffer de Sulfuro de Cadmio.

En cuanto al desplazamiento hacia mayores frecuencias del cuaternario, posiblemente se deba a los dopajes con Zn y Cu en la muestra. Esto, seguramente se puede explicar si se tiene en cuenta el ancho de la altura media (o FWHM por sus siglas en inglés) de la señal identificada como 1LO; ya que los dopajes posiblemente puedan afectar la cristalinidad del CdS. De hecho, en el trabajo de K. Lakshmi Narayanan [91] se comenta que altos valores de FWHM en señales Raman del CdS pueden deberse a una baja calidad cristalina del material; lo cual, es apoyado por K Senthil [116] quien comenta que un valor pequeño de este parámetro indica una red cristalina con menos desorden estructural. De acuerdo a esto, y teniendo en cuenta la Figura 6.8, se puede asumir que el compuesto cuaternario presenta una baja calidad cristalina debido a que presenta un valor muy alto de la Anchura a media altura (56 cm^{-1}). Además, si se observa detalladamente los espectros Raman, se puede apreciar que el aumento en el FWHM se debe a que el pico principal del Sulfuro de Cadmio dopado con Zn y Zn-Cu pareciera que presentan más de una señal⁹. Esto posiblemente se puede relacionar con estudios previos sobre dispersión Raman para Sulfuro de Zinc [117] y para Sulfuro de Cobre [118] en donde se identificaron modos vibracionales TO en 278 cm^{-1} para el enlace Zn-S y en 265 cm^{-1} para enlaces Cu-S.

⁹Nota. Se trató de separar las señales por el método de deconvolución sin embargo no fue posible detectarlas con exactitud.

Otra cuestión importante de destacar en la Figura 6.4 es la amplitud de la señal principal para las diferentes películas. Como se puede observar, la capa buffer de CdS-A₂ y el compuesto cuaternario de CdS:Zn,Cu-A presentan la mayor amplitud de todas las muestras. Posteriormente le siguen las películas de CdS-B, CdS:Zn-A y CdS-A las cuales presentan una intensidad similar entre ellas. Teniendo en cuenta que la intensidad de la radiación Raman se relaciona con el número de moléculas dispersadas y la polarizabilidad de éstas [119]; se podría asumir que la capa buffer sintetizada por DBQ convencional (CdS-A₂) y la película de CdS:Zn,Cu-A presentan una mayor cantidad de moléculas polarizadas que dispersaron la radiación incidente. En comparación, las demás películas sintetizadas por DBQ libre de amoníaco presentaron -en general- una menor cantidad de especies polarizadas.

6.1.5 Difracción de Rayos X – XRD.

Algunos Semiconductores compuestos del grupo II-VI como lo es el Sulfuro de Cadmio se caracterizan por tener cuatro nubes elongadas de electrones alrededor de cada átomo. Estas nubes de electrones tienen una configuración sp^3 debido a la hibridación del orbital más externo del Cadmio ($5s^2$) y del Azufre ($3p^4$). Esto conduce a una red cristalina en la que los átomos de Cd y S son tetraédricamente coordinados de tal manera que cada átomo está simétricamente rodeado por cuatro átomos vecinos más cercanos del otro elemento. Dos posibles estructuras que pueden satisfacer este arreglo de átomos son la estructura Hexagonal del tipo Wurzita y la estructura cúbica del tipo Blenda de Zinc [93].

La formación de la fase cúbica o hexagonal depende de muchos factores que incluyen la técnica de depósito. Para el caso de la técnica de baño químico, la estructura cristalina del CdS puede depender de los precursores utilizados; de hecho, como se puede observar en la Figura 6.6 los Sulfuros de Cadmio crecidos por DBQ libre de amoníaco (CdS-A, CdS:Zn-A, CdS:Zn,Cu-A y CdS-B) presentan un patrón de difracción diferente al depositado por DBQ convencional (CdS-A).

Con el fin de tener una información más precisa sobre la posición, intensidad, la anchura y la forma de cada señal de los difractogramas se utilizó el software HighScore Plus – PANalytical's; además, con este programa se realizó la identificación de fases presentes en las películas y de acuerdo al informe de S. Speakman [97], se utilizó la opción *Fit*

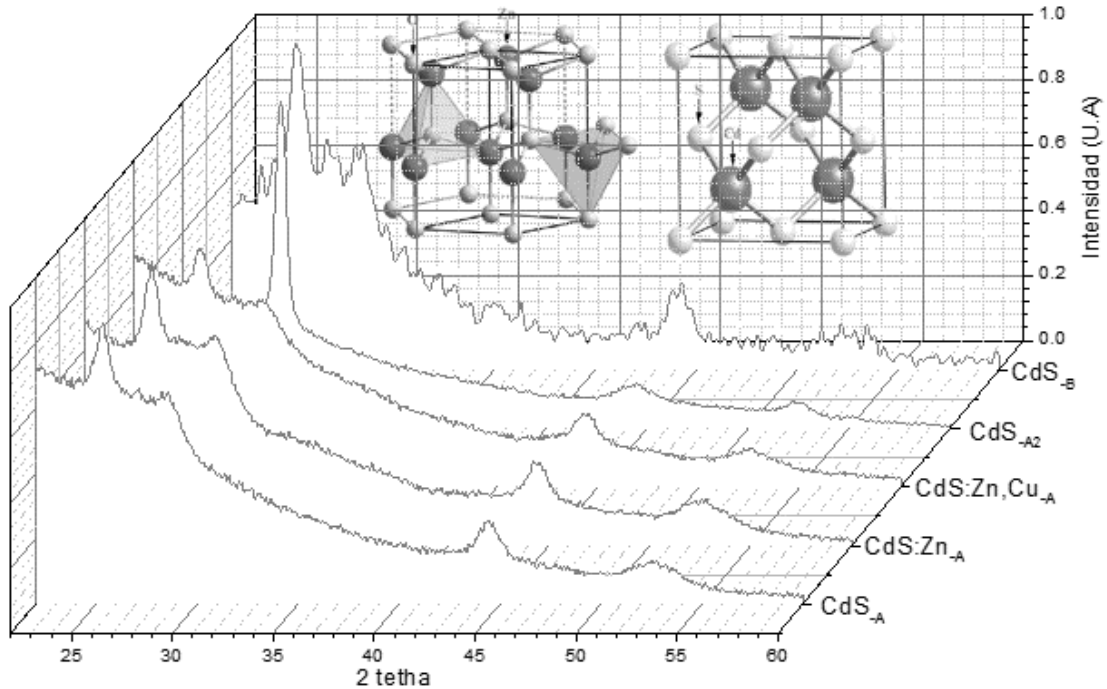


Figura 6.6: Difractogramas de DRX para las diferentes películas de Sulfuro de Cadmio.

Profile para realizar 20 ciclos de refinamiento¹⁰ en cada caso para obtener los valores de los parámetros de red.

Como se puede observar en la Tabla 6.3, la tarjeta ICSD98-015-4188 (fase hexagonal) coincide perfectamente con los difractogramas de las películas de CdS por DBQ libre de amonio. Los resultados obtenidos exhiben un crecimiento preferencial en la orientación (0 1 0) para estas muestras. Por otra parte, la película CdS_{-A2} se identificó con una estructura cúbica del tipo Blenda de Zinc de acuerdo a la tarjeta ICSD 98-018-1739 la cual, como se puede apreciar, presenta un crecimiento preferencial en la orientación (1 1 1).

Posteriormente a la identificación de los parámetros estructurales se calculó el tamaño de cristalito a través de la fórmula de Scherrer ($D = \frac{0.94\lambda_{Cu}}{\beta \cos\theta}$) [120]. Como se puede apreciar en la Figura 6.7 el tamaño de cristalito para el CdS sintetizado con DBQ libre de amoniaco y CdCl₂ como fuentes de iones metálicos (CdS_{-A}) presenta una valor muy cercano (9.21 nm) al de sus dopajes con Zn (9.32 nm) y Zn,Cu (9.87 nm). Por otra parte, el CdS-DBQ convencional (CdS_{-A2}) presenta el mayor tamaño de cristalito (14.2 nm) mientras que el

¹⁰Ver graficas en anexos.

CdS-B exhibe el menor tamaño (5.5 nm). Esto claramente nos indica que existe una modificación en el tamaño de cristalito de acuerdo a los precursores utilizados; además de que las películas de CdS-DBQ libre de amoníaco crecen sobre partículas de menor tamaño que aquellas sintetizadas por DBQ convencional.

En cuanto al parámetro de red a , se puede observar que al momento de realizar el dopaje de Zn y Zn,Cu existe una disminución en dicho parámetro. Esta posiblemente se pueda explicar de la siguiente manera: el Cd presenta un radio iónico de 0.151 nm mientras que el Zinc y Cobre presentan un radio iónico menor; 0.134 nm y 0.128 nm, respectivamente. Esto sugiere que la disminución en el parámetro de red se puede deber a que los elementos dopantes remplazan al Cadmio de forma sustitucional en la red. Esto ha sido observado en otras investigaciones [121].

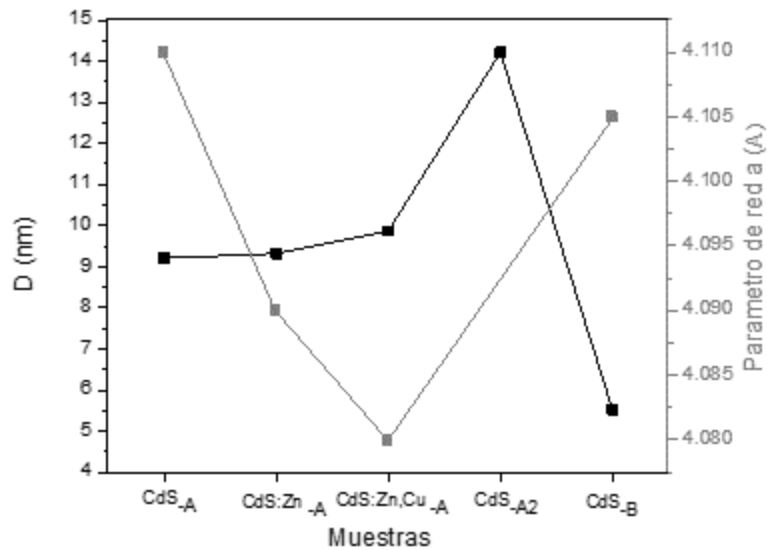


Figura 6.7: Tamaño de cristalito y parámetros de red para las capas buffer de Sulfuro de Cadmio.

Tabla 6.3: Parámetros estructurales.

Muestra	2 θ	d(nm)	(hkl)	FWHM [$^{\circ}$ 2 θ .]	Rel. Int. [%]
Referencia: ICSD98-015-4188					
CdS_A a=b=4.114Å c=6.67Å	25.31	3.51	(0 1 0)	0.90	100
	27.04	3.29	(0 0 2)	1.7	30.19
	28.59	3.12	(0 1 1)	1.55	62.91
	44.40	2.04	(1 1 0)	1.40	49.72
	51.735	1.77	(0 2 0)	0.07	7.85
	52.3	1.74	(1 1 2)	2.4	18.85
	53.3	1.71	(0 2 1)	0.11	6.88
Referencia: ICSD 98-015-4188					
CdS:Zn_A a=b=4.09Å c=6.65Å	25.31	3.52	(0 1 0)	0.89	100
	26.88	3.31	(0 0 2)	1.66	36.91
	28.46	3.13	(0 1 1)	1.64	69.01
	44.40	2.04	(1 1 0)	1.43	48.77
	51.68	1.77	(0 2 0)	1.00	7.43
	52.71	1.74	(1 1 2)	2.10	13.78
	53.82	1.70	(0 2 1)	0.70	5.96
Referencia: ICSD 98-015-4188					
CdS:Zn,Cu_A a=b=4.08Å c=6.66Å	25.322	3.51	(0 1 0)	0.84	100
	27.09	3.26	(0 0 2)	1.66	41.53
	28.61	3.12	(0 1 1)	1.37	71.49
	44.413	2.04	(1 1 0)	2.01	72.66
	51.5	1.76	(0 2 0)	1.3	12.1
	52.5	1.74	(1 1 2)	2.0	36.48
	53.71	1.70	(0 2 1)	0.5	6.22
Referencia: ICSD 98-018-1739					
CdS_{A2} a=b=c= 5.76Å	26.85	3.32	(1 1 1)	0.60	100
	44.44	2.04	(0 2 2)	0.63	8.94
	52.42	1.75	(1 1 3)	0.94	7.41
Referencia: ICSD 98-015-4188					
CdS_B a=b=4.105Å c=6.64Å	25.20	3.53	(0 1 0)	1.50	100
	26.91	3.31	(0 0 2)	0.78	32.1
	28.4	3.14	(0 1 1)	1.70	59.99
	44.1	2.05	(1 1 0)	1.50	34.4
	52	1.76	(0 2 0)	7.00	12.61
	52.8	1.73	(1 1 2)	0.10	7.33
	53.5	1.71	(0 2 1)	0.40	6.32

6.1.6 Espectroscopia ultravioleta-visible de las capas buffer.

A lo largo de este documento se ha planteado que el Sulfuro de Cadmio es el semiconductor *tipo-n* más utilizado para generar la heterounión con el Teluro de Cadmio. Las propiedades ópticas que este material presenta tienen un rol importante en la eficiencia de la celda. Esto debido a que en cuanto mayor porcentaje de radiación sea transmitido al semiconductor *tipo-p*, mayor serán los pares electrón huecos generados; y por lo tanto, se podría obtener una mejor eficiencia en el dispositivo fotovoltaico.

Como se puede observar en la Figura 6.8, el CdS convencional con NH_4 (CdS-A₂) presenta una menor transmitancia que aquellas libres de amoníaco. De hecho, la muestra CdS-A₂ puede transmitir solo el 53.76 % de la radiación generada de 300-1000 nm hacia el CdTe. En comparación, el CdS-A transmite 61.9 % en el mismo rango de longitud de onda. Por su parte, los dopajes de Zn y Zn,Cu demostraron tener 62.24 % y 61.19 %T respectivamente. Además, el CdS-DBQ libre de amoníaco sintetizado con sulfato de cadmio (CdS-B) demostró una transmitancia promedio de 62.52 %. Esta diferencia del %T entre el DBQ convencional y el DBQ libre de amoníaco tal vez se pueda explicar con lo publicado por M.A. Islam [122] en donde comenta que la transmitancia de las películas de CdS puede ser aumentada al incorporar oxígeno en él; lo cual concuerda con los resultados obtenidos en EDS (ver Tabla 6.4).

En cuanto a la estimación de la banda prohibida a través de la extrapolación de $(\text{DO}^*E)^2=0$ se pueden apreciar las mismas diferencias entre las películas sintetizadas con NH_4 y $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$. La evaluación gráfica de E_g para las películas de CdS-A, CdS:Zn-A, CdS:Zn,Cu-A, CdS-A₂ y CdS-B a través de este método fueron 2.52, 2.55, 2.51, 2.40 y 2.53 eV respectivamente.

Además, otra cuestión importante de resaltar en la Figura 6.8 es la forma de las curvas de transmitancia. Como se puede observar, todas las capas buffer presentan el borde de absorción convencional cerca de 500 nm. Sin embargo, aquellas sintetizadas libre de amonio también presentan un borde no convencional entre 300-400 nm (el cual, no aparece en la muestra CdS-A₂). Con el objetivo de determinar el valor de estos bordes, y de comparar los valores de E_g , se calculó la derivada de la transmitancia óptica (Figura 6.9a).

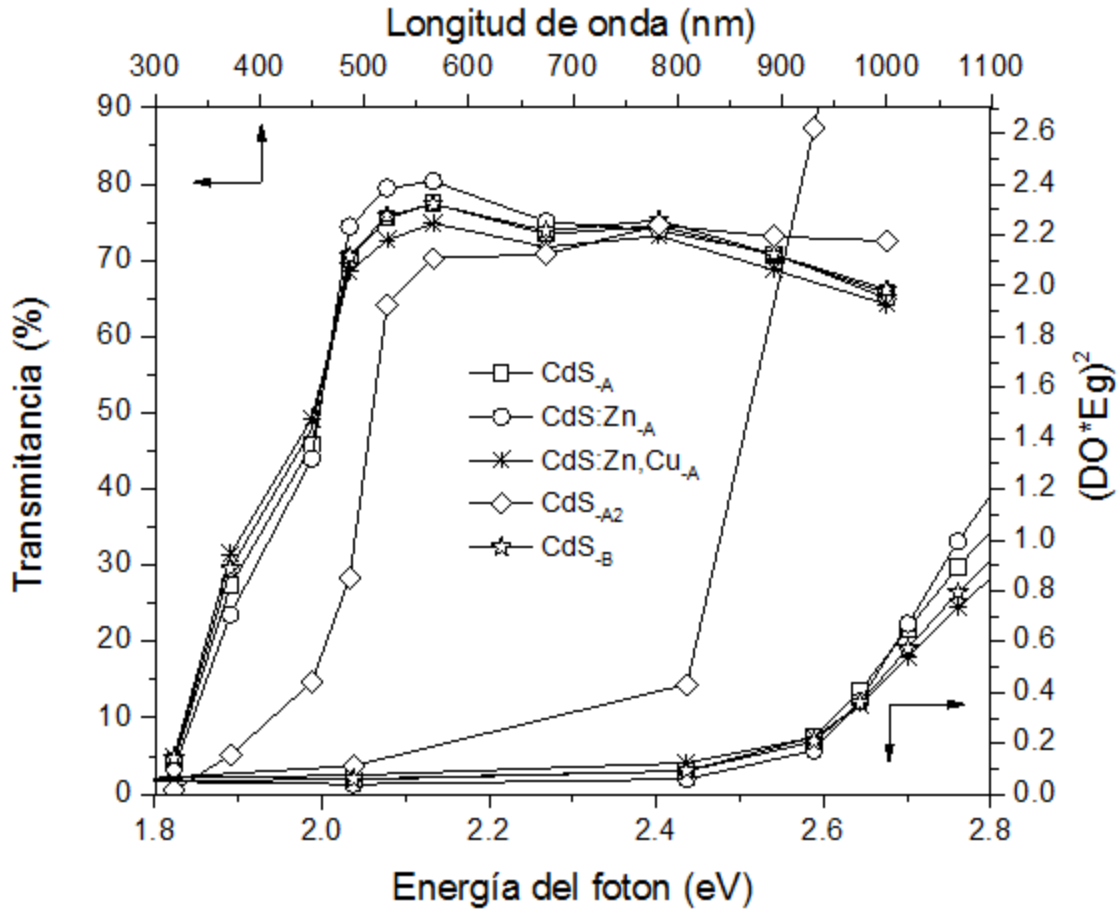


Figura 6.8: Transmitancia de diferentes capas buffer y estimación de banda prohibida.

Cabe resaltar que las gráficas de dT vs E_g dan un pico correspondiente al borde de la banda de absorción del material analizado; el cual, representa una transición banda-banda [123].

De acuerdo con esto, se puede observar que el CdS convencional presenta un solo pico de absorción a 2.47 eV. Por otra parte, el CdS-A exhibe un aumento en el E_g hasta 2.62 eV; los dopajes de Zn y Zn,Cu de 2.64 eV y 2.61 eV respectivamente. En cuanto al CdS-DBQ libre de amoníaco sintetizado con $CdSO_4$ (CdS-B) se calculó un valor de 2.63 eV.

Tal y como se puede percibir, los valores de E_g varían de acuerdo al método empleado, sin embargo, siguen la misma tendencia. Una cuestión importante de destacar de estas estimaciones son los bajos valores de E_g para la película de CdS-A2. Esto probablemente se pueda explicar considerando lo publicado por Gary Hodes [61]; en donde indica que a medida que el tamaño del partícula disminuye por debajo de un cierto tamaño limitante, asociados

con el diámetro del excitón de Bohr, el espaciado entre los niveles en las bandas se hace más grande (la estructura de energía cambia de una banda cuasi-continua a niveles discretos) lo cual genera que la banda prohibida aumente. Cabe destacar que Hodes referencia nanopartículas de CdS que tienen tamaño de partícula menor a los 20 nm con bandas prohibidas de hasta 2.6 eV. Esto concuerda con lo obtenido por DRX, SEM y UV-vis.

Además de lo descrito anteriormente, en la Figura 6.9a se puede observar que en las películas de CdS-DBQ libre de amoníaco se presenta un segundo borde de absorción cerca de 3.7 eV (336 nm) el cual, como se puede notar, corresponde al valor de banda prohibida del sustrato en el que fueron depositados los semiconductores de Sulfuro de Cadmio; cabe destacar que valores similares de E_g para sustratos de SnO₂:F han sido reportados antes [124].

En este caso, las diferencias entre las capas ventana libre de amoníaco con las capas convencionales de NH₄ se puede explicar con la aportación del trabajo de Marwa Fathy y cols. [125]; en él, se expone que una alta transmitancia indica una baja absorción de la luz. Teniendo en cuenta esto, se calculó la absorbancia (A) de acuerdo a la relación que tiene con la transmitancia: $A = -\log(T)$.

La figura 6.9b nos demuestra que el CdS-A₂ presenta una mayor absorción de fotones en el rango de 300-500 nm; en comparación con las muestras sintetizadas por DBQ libre de amoníaco. Si relacionamos esto con la Figura 6.9a, se podría concluir que la razón por la que el CdS-A₂ no se aprecia la banda en 3.8 eV es porque a en ese rango de energía este material es más absorbente.

Estos resultados nos comprueban un claro mejoramiento en la cantidad de radiación transmitida del CdS sintetizado con Citrato Trisódico en comparación con aquél desarrollado con amoníaco. Estas modificaciones pueden relacionarse con la diferencia en la tasa de crecimiento de cada muestra, los diferentes mecanismos de nucleación para formar el Sulfuro de Cadmio y su consecuente cambio en la morfología y cristalito.

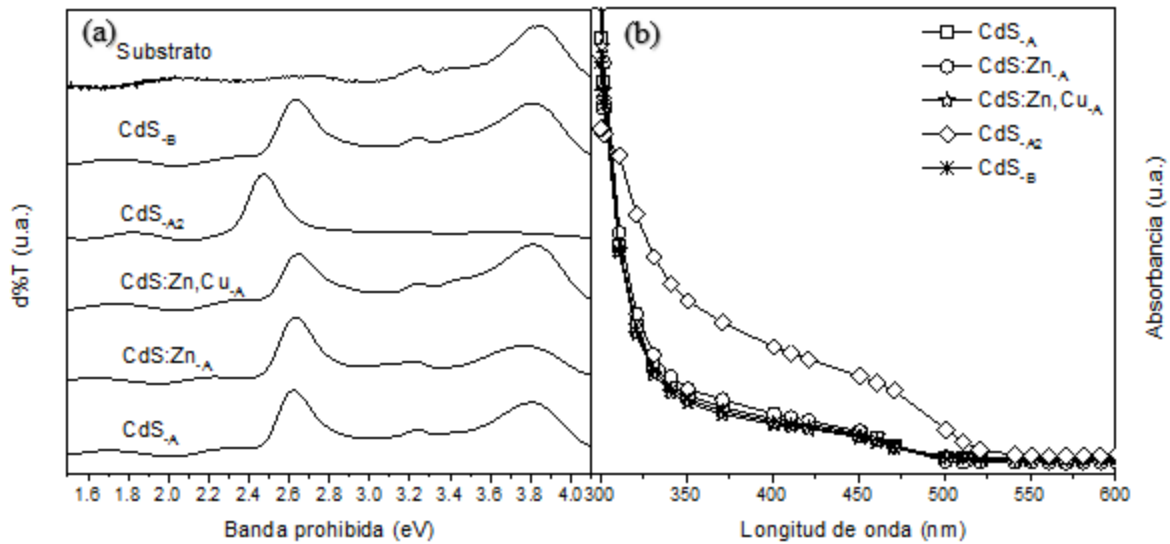


Figura 6.9:(a) Derivada de la transmitancia y (b) Absorbancia de las diferentes películas sintetizadas.

6.1.7 Análisis elemental.

La identificación de la presencia de Cd, S y los dopantes de Zn y Cu se llevó a cabo mediante espectroscopia electrónica de barrido por energía dispersada de rayos X (EDS). Cabe destacar que el análisis se realizó en películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio sodocálcicos con bajo contenido de sodio. La razón principal en el uso de estos sustratos es que la señal de Zn de las películas se traslapa con la de sodio (~ 1 keV) impidiendo determinar las proporciones de Zinc depositadas en cada dopaje.

Teniendo esto en cuenta, la Tabla 6.4 y la Figura 6.10 exhiben los resultados obtenidos a través de EDS. Como se puede observar, en el análisis también se consideró el oxígeno con la finalidad de verificar si existían modificaciones de consideración en los porcentajes de éste elemento; lo cual, podría significar la formación de algún óxido en la película. Es importante indicar que la cantidad tan elevada de oxígeno se debe a la influencia del sustrato de vidrio sodo-cálcico; de hecho, en la Figura 6.10 se puede observar, entre otras peculiaridades, la identificación de componentes como Na, Mg, Al, Si o Ca; los cuales, son característicos de este tipo de sustrato.

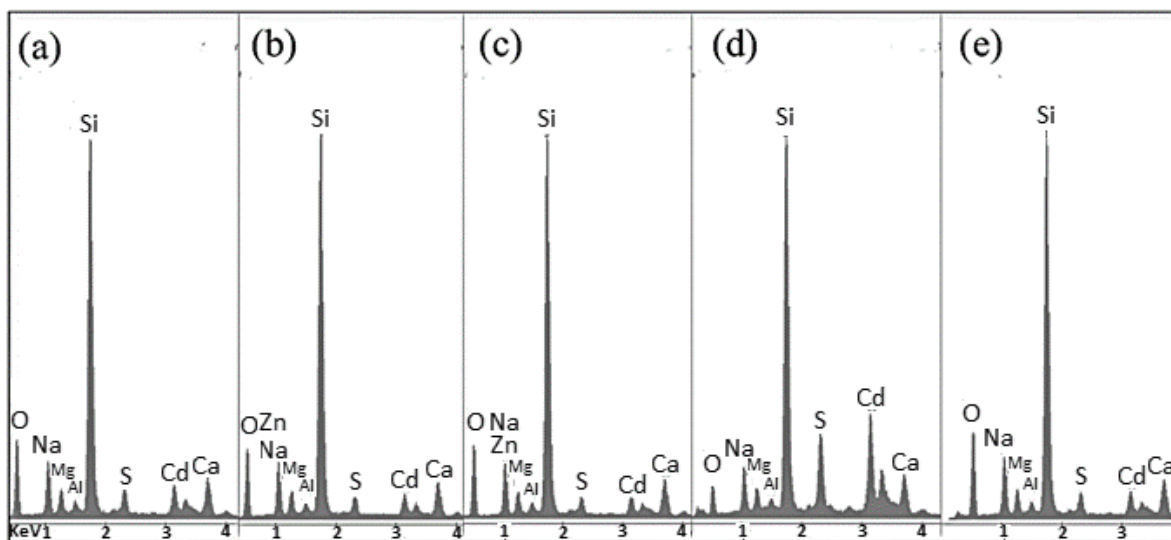


Figura 6.10: Espectro EDS para las capas buffer de: (a) CdS_A, (b) CdS:Zn_A, (c) CdS:Zn,Cu_A, (d) CdS_{A2} y (e) CdS_B.¹¹

Tabla 6.4. Análisis elemental a la matriz y al cúmulo de las diferentes capas buffer.

Muestra	S (At%)	Cd (At%)	Zn (At%)	Cu (At%)	O (At%)	S/ ΣM	O/ ΣM
CdS _A	4.26	4.82	0	0	90.93	0.85	18.41
CdS:Zn _A	4.92	5.62	0.44	0	89.02	0.811	14.68
CdS:Zn,Cu _A	4.76	4.86	0.52	0.61	89.25	0.793	14.90
CdS _{A2}	17.12	20.47	0	0	62.4	0.83	3.11
CdS _B	3.69	4.07	0	0	92.24	0.89	22.66

Al analizar los resultados anteriores lo primero que se puede notar son las siguientes características:

- i. Para todas las muestras existe un mayor porcentaje de cadmio en comparación con el azufre.
- ii. La incorporación de Zn y Zn-Cu en la estructura del CdS ocurrieron de forma exitosa.
- iii. La cantidad de zinc en el compuesto cuaternario es mayor que en el ternario.
- iv. En la película de CdS:Zn,Cu_A se presenta más cobre que zinc.
- v. Los porcentajes de S y Cd aumentaron al realizar el dopaje con Zn,Cu; pero aumentó más al realizar el dopaje con Zn.

¹¹Es importante indicar que el espectro (c) tienen la señal del Cu cerca de 8 keV sin embargo no se exhibe en la figura por estética.

- vi. Todas las películas sintetizadas con Citrato de Sodio (CdS-A, CdS:Zn-A, CdS:Zn,Cu-A y CdS-B) presentan una cantidad de Oxígeno similar entre ellas; ~90 %.
- vii. El CdS-DBQ convencional (CdS-A2) presenta cerca de 30 % menos Oxígeno a diferencia de aquellos sintetizados con DBQ libre de amoníaco; de igual manera,
- viii. Se observa que el CdS-A2 presenta una mayor cantidad de Cd y S que aquellas sintetizadas por DBQ libre de amoníaco.
- ix. El CdS sintetizado con CdCl₂ y citrato de sodio (CdS-A) presenta un mayor %At. de Cadmio y Azufre a diferencia del CdS sintetizado con CdSO₄(CdS-B).
- x. La mayor relación de O/ΣM, donde ΣM representa la sumatoria del %At de los metales, se presenta en la película de CdS-B y la menor para el CdS-A2.
- xi. La relación S/ΣM varía conforme a: CdS:Zn,Cu-A < CdS:Zn-A < CdS-A2 < CdS-A < CdS-B

En cuanto a la deficiencia de azufre, existen diferentes publicaciones que se enfocan en analizar esta característica del Sulfuro de Cadmio. Por su parte, Fouad Ouachtari y cols. citan en [126] que las vacancias de azufre que existen en la formación del CdS lleva a este semiconductor a ser *tipo-n*. Por otra parte, estudios como el de Ch. Kiran Kumar y cols. [127] comprueban una fuerte relación entre la fotoconductividad y la deficiencia de azufre en las películas de CdS; lo cual concuerda lo publicado con O. Vigil y cols. [128]. Por este motivo, tomando lo anterior en cuenta, se podría asumir que todas las capas ventana sintetizadas en este trabajo de tesis son semiconductores *tipo-n* debido a las vacancias de azufre en la película. Además, de que se comprueban los resultados obtenidos por PL: la no estequiometría del CdS.

Como se comentó anteriormente, una de las razones por las cuales se realizó el dopaje con Zn y Zn,Cu fue debido a que se quería modificar la banda prohibida del CdS. Por su parte, el compuesto de CdS:Zn-A demostró un pequeño aumento en la banda prohibida debido a la incorporación de zinc en la estructura cristalina ya que como se recordará, el ZnS presenta un E_g de 3.7 eV, lo cual propició este incremento.

En cuanto al compuesto cuaternario de CdS;Zn,Cu-A, este presenta una relación Zn/Cu=0.85 lo cual indica una mayor cantidad de cobre que de zinc. Por este motivo, aunque esta película presenta una mayor cantidad de Zn que el ternario no se manifiesta un mayor E_g debido a la alta cantidad de cobre. La razón de esto se puede asociar al valor característico de la banda prohibida para el CuS (2.2eV); el cual propició la disminución de E_g hacia valores menores del CdS-A.

Como se expuso en la caracterización óptica de las diferentes capas ventana, la incorporación de oxígeno en las películas pudo haber generado el aumento en la transmitancia de las películas de Sulfuros de Cadmio sintetizados por DBQ libre de amoniaco. Esto fue confirmado a través de EDS donde se encontró que efectivamente estas películas contienen una mayor cantidad de oxígeno en comparación con el CdS-A₂.

El oxígeno tiene cuatro electrones en su última capa ($2p^4$) al igual que el azufre; además, este elemento presenta una alta electronegatividad. Por su parte, el CdS es un semiconductor *tipo-n* con deficiencia de azufre. Esto, genera que aniones de O sean quimiabsorbidos sobre la superficie en el Sulfuro de Cadmio localizándose esencialmente cerca de las vacancias de azufre. Esto ha sido reportado en otras investigaciones [129][130][131].

La diferencia de oxígeno quimiabsorbido entre el DBQ convencional y el DBQ libre de amoniaco posiblemente se pueda explicar de la siguiente manera: en principio, se tiene que destacar que el CdS sintetizado con amoniaco se realizó de acuerdo a la formulación óptima desarrollada por R. Mendoza [63] en donde la concentración de iones metálicos de CdCl₂ fue 0.12 M; mientras que la concentración de iones calcógenos (Tiourea) fue de 0.3 M. Por otra parte, las películas de Sulfuro de Cadmio sintetizadas por DBQ libre de amoniaco se realizaron de acuerdo al trabajo de I. Carreón-Moncada y cols. [67] en donde se utilizó 0.05 M de CdCl₂ y 0.5 M de Tiourea.

Como se puede observar, la relación $[CdCl_2]/[Tiourea]$ para el DBQ convencional es de 0.4 mientras que para el DBQ libre de amoniaco es 0.1. Teniendo en cuenta esto, la alta cantidad de Cd y S encontrados a través de EDS en la película de CdS-A₂ puede tener una fuerte relación con la concentración de los precursores utilizados; ya que, como se puede observar en la Tabla 6.2, se tiene cerca de 4 veces más Cadmio y Azufre en la película de CdS-A₂ en comparación con el CdS-A. Esto a su vez pudo generar la menor cantidad de oxígeno quimiabsorbido en el CdS convencional.

Por otra parte, al cambiar la sal de Cadmio de la película CdS-A por CdSO₄ (CdS-B) se detectó una menor cantidad de cadmio y azufre; esto, debido a una mayor cantidad de oxígeno superficialmente absorbido. De hecho, como se distingue en los resultados de EDS, el CdS-B es la película con mayor relación O/ ΣM ; por este motivo, posiblemente solo en esta película apareció la señal cerca de 500 cm^{-1} en la caracterización Raman.

6.2 Análisis del dispositivo CdTe/CdS

6.2.1 Curvas I-V: Serie-A

En la figura 6.11 se muestra las curvas de Densidad de corriente vs Voltaje bajo oscuridad de la unión entre el semiconductor de CdTe y las diferentes capas ventana de CdS. Como se comentó en el Capítulo II, bajo polarización directa la corriente incrementa lentamente de manera exponencial hasta alcanzar la tensión umbral (V_T); la cual, coincide con la zona de carga espacial del diodo. Como se puede observar, los dispositivos con el CdS_{-A}, CdS:Zn_{-A} y el CdS_{-A2} empiezan a incrementar su densidad de corriente (J_{sc}) desde los 0.46 V; mientras que para el dispositivo con CdS:Zn,Cu_{-A} la densidad de corriente aumenta casi linealmente al aplicar los primeros milivoltios. Esto nos indica que no existe una zona de carga espacial verdadera entre el Teluro de Cadmio y el compuesto cuaternario lo cual posiblemente se deba a que no se está formando una buena unión p-n.

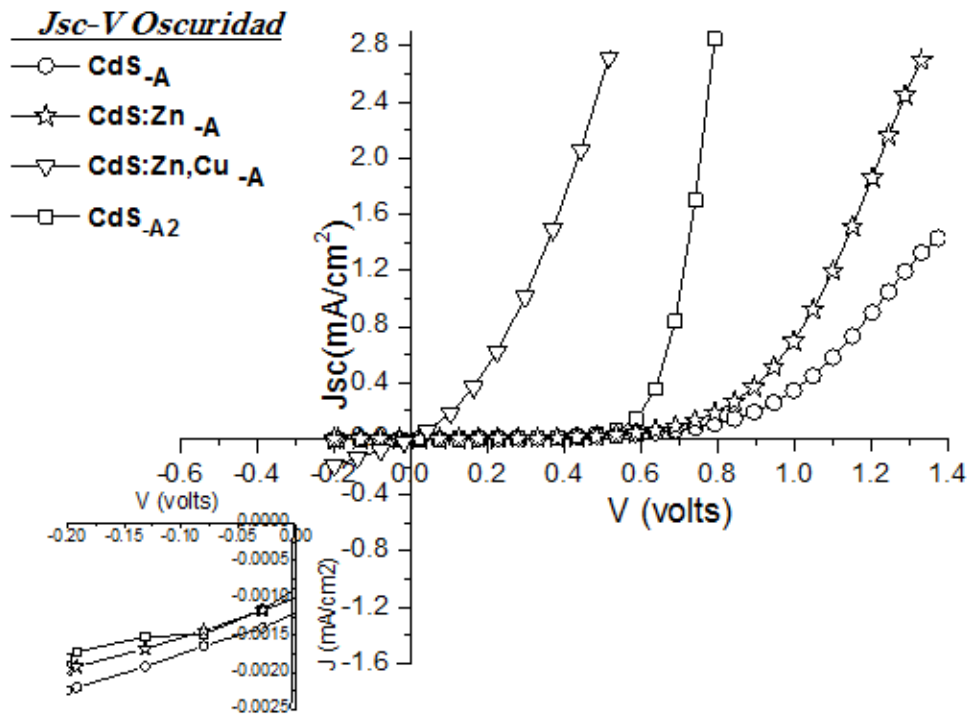


Figura 6.11: Curvas de Jsc-V bajo oscuridad.

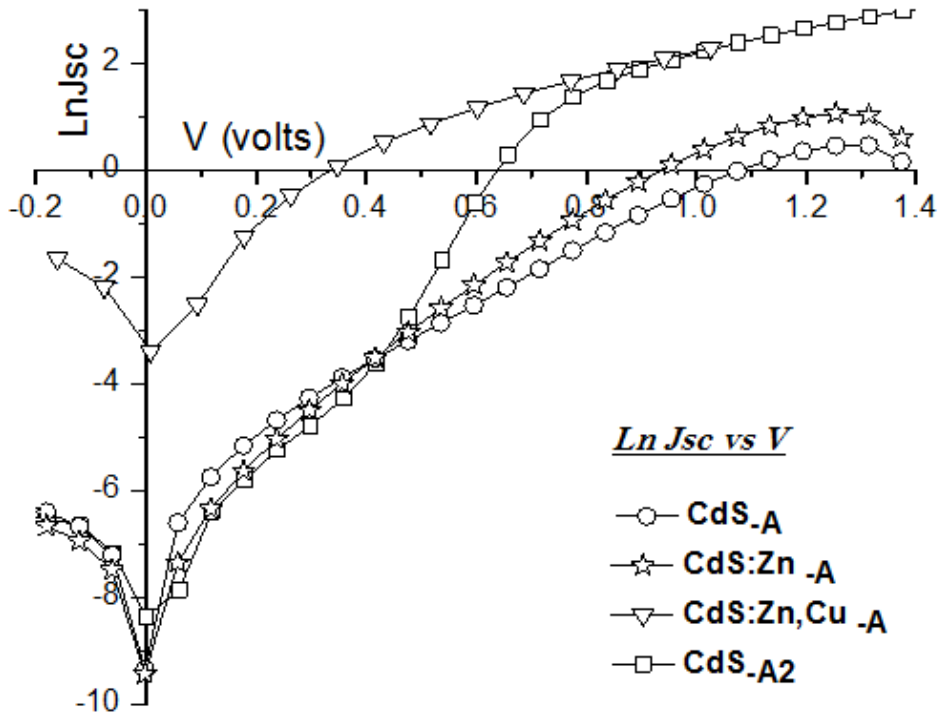


Figura 6.12 Factor de idealidad del diodo (n) y corriente inversa de saturación (I_{sc}).

Tabla 6.5. Factor de idealidad y corriente inversa de saturación: Serie A.

Celdas CdTe	Factor de idealidad (n)	Corriente inversa de saturación (mA/cm^2)
CdS _A	9.48	0.00223
CdS:Zn _A	6.12	0.00196
CdS:Zn,Cu _A	11.12	0.1777
CdS _{A2}	3.97	0.00179

Además de esto, se aprecia a simple vista que bajo polarización inversa, la capa ventana de CdS:Zn,Cu_A presenta una corriente de saturación inversa (I_s) prominente lo cual se relaciona directamente con una fuga de corriente elevada en comparación con los demás dispositivos. Otra cuestión importante de resaltar en las curvas de J_{sc} - V en oscuridad es la diferencia en la pendiente de las curvas lo cual se relaciona directamente con el factor de idealidad del diodo (n).

De hecho, como se puede observar en la Figura 6.12 se graficó el $\text{Ln } J_{sc}$ vs V para calcular así el factor n y la I_s de las diferentes celdas. Para estimar el factor de idealidad, primeramente se calculó la pendiente de cada curva de la Figura 6.12; los resultados exhibieron una pendiente $m= 4.08697$ para el dispositivo con CdS_A, 6.32539 para el de CdS:Zn_A y de

3.37426 para el de CdS:Zn,Cu-A. En el caso de la celda sintetizada con la capa ventana convencional (CdS-A₂), m fue de 9.7367.

Teniendo en cuenta lo anterior, la Tabla 6.5 exhibe la estimación de n e I_s para cada celda. Como se puede apreciar, el dispositivo fotovoltaico de CdTe/CdS-A₂ presenta el valor de n más cercano a la idealidad, mientras que las celdas de CdTe con las capas ventana sintetizadas por DBQ libre de amoniaco presentaron factores de diodo muy grandes indicando una mala heterounión entre el semiconductor *tipo-p* y *tipo-n*. Particularmente, la celda que utiliza el compuesto cuaternario presentó un desfavorable factor de idealidad y un valor de fuga de corriente que exhibe cerca de tres órdenes de magnitud mayor que las demás celdas.

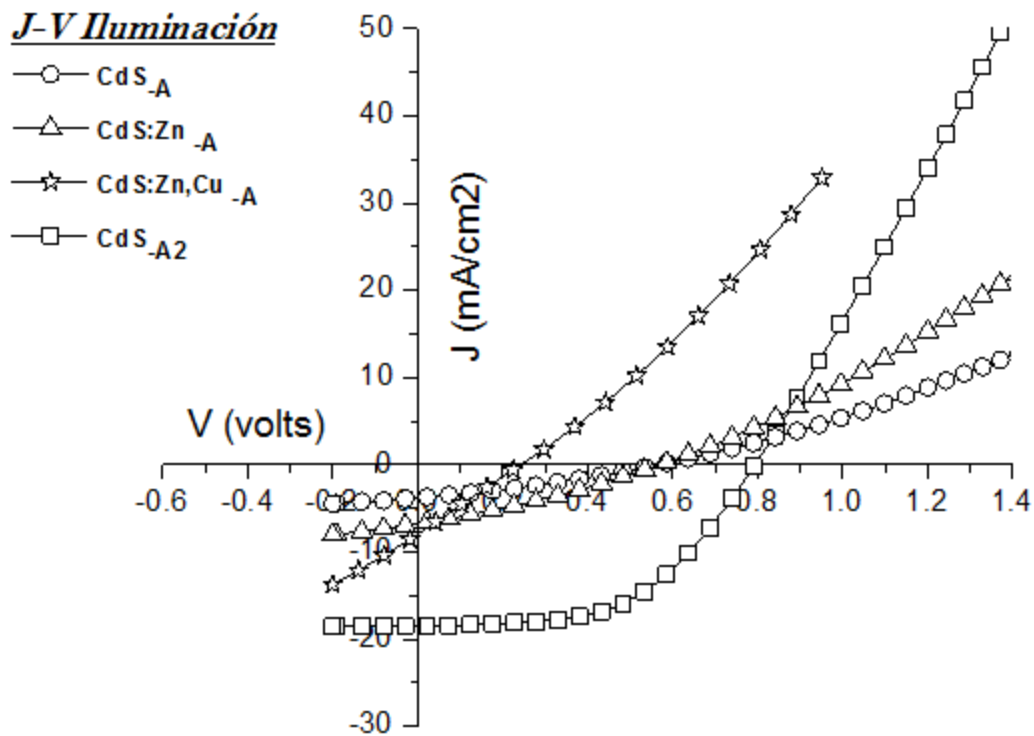


Figura 6.13: (a) Curvas de J_{sc} -V bajo iluminación

Tabla 6.6. Parámetros de las celdas extraídos de la gráfica I-V bajo iluminación. .

Celdas	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (ohm)	R_{sh} (ohm)	P_{max} (mW)
CdS _{-A}	0.56534	3.78656	31.1427	0.6667	406.27875	1019.356	0.1668
CdS:Zn _{-A}	0.5693	6.73506	30.3407	1.1633	238.77521	535.931	0.2910
CdS:Zn,Cu _{-A}	0.24369	7.92167	24.8349	0.34245	120.69	131.55	0.1198
CdS _{-A2}	0.79349	18.4239	53.344	7.7985	54.40455	3913.567	1.9475

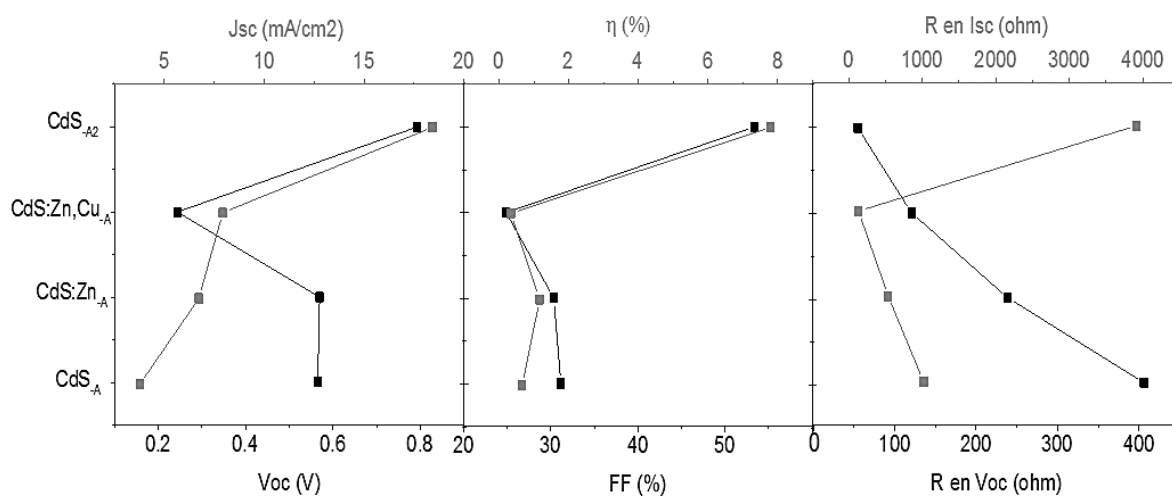


Figura 6.14: Gráficos de los parámetros fotovoltaicos.

Por otra parte, en la Figura 6.13 se presenta la curva de corriente vs voltaje bajo iluminación de 100 mWcm⁻² para las mismas celdas. En ella, se corroboran los datos obtenidos en la Tabla 6.5, donde la celda de CdTe con mayor factor de idealidad (CdS-A₂) presenta la mayor corriente generada por la luz (J_{sc}), el mayor voltaje de circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF) y consecuentemente, la mayor eficiencia de conversión de radiación solar a energía eléctrica (η) (ver Tabla 6.6 y Figura 6.14). De esta manera se puede apreciar en la Figura 6.15 que la celda de CdTe desarrollada con el CdS-DBQ convencional tiene una generación de potencia cerca de doce veces mayor a aquella desarrollada con el CdS-A (CdS-DBQ libre de amoníaco).

Como se comentó anteriormente, la corriente de cortocircuito depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento. Esto se relaciona directamente con la longitud de difusión de los portadores y la eficiencia cuántica; ver en la siguiente sección.

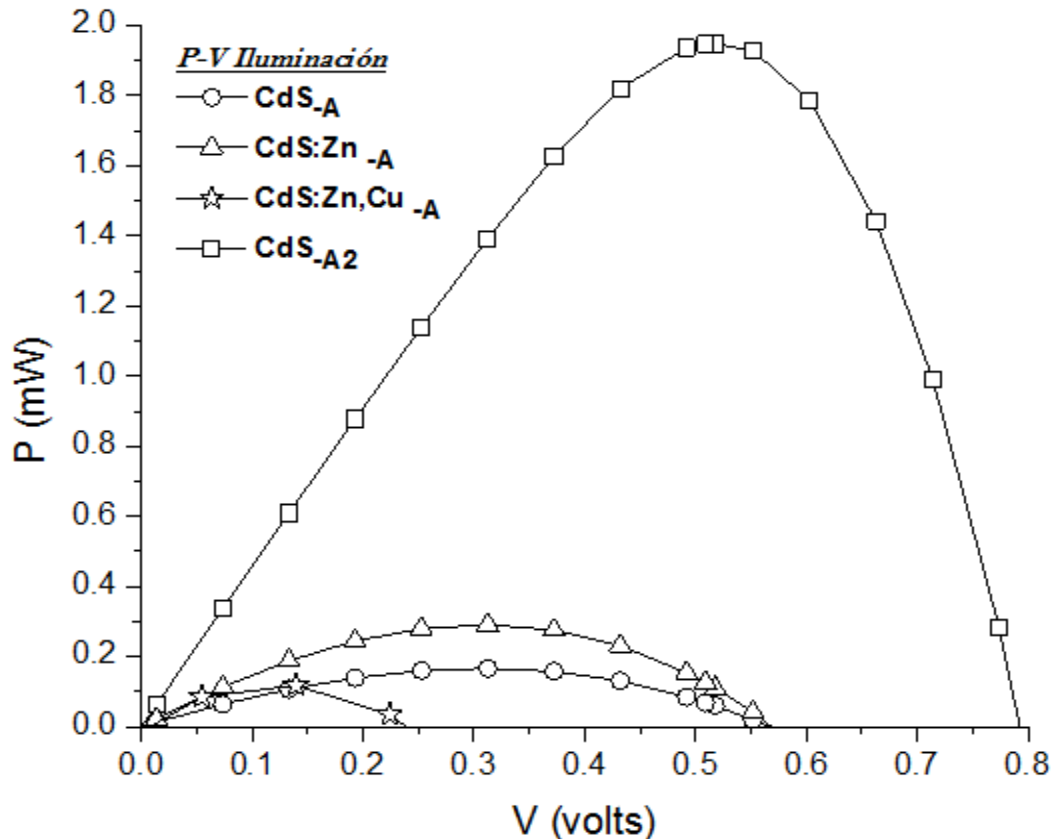


Figura 6.15: grafica de potencia vs voltaje.

Por otra parte, el voltaje de circuito abierto depende de manera logarítmica de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente de saturación inversa. Teniendo en cuenta lo anterior y considerando los valores de I_s calculados en la tabla 6.5, se pueden explicar las variaciones del V_{oc} que se obtuvieron para las diferentes celdas. Especialmente el valor de 0.79349 para el CdS-A₂ es debido al alto valor de J_{sc} y el bajo valor de I_s . En el otro extremo, el V_{oc} de 0.24369 para el compuesto cuaternario se debe principalmente a su alto valor de fuga de corriente.

Otra cuestión importante que se tomó en cuenta para calcular la eficiencia de las celdas fotovoltaicas fue la resistencia en serie (R en V_{oc} , o R_s) y la resistencia en paralelo (R en I_{sc} , o R_{sh}). Cuanto menor sea el valor de R_s en la celda da indicios de una baja resistencia en los contactos, la unión del contacto con el semiconductor y la resistencia de las películas semiconductoras. Por otra parte, entre mayor sea el valor de R_{sh} indica baja fuga de corriente debido a recombinación y baja difusión de los portadores en fronteras de granos o a lo largo de dislocaciones presentes en los materiales. Por este motivo, como se aprecia en la Tabla

6.6, la alta eficiencia de la celda de CdTe/CdS_{-A2} se relaciona directamente con el bajo valor de R_s y el alto valor de R_{sh} . Mientras que la baja eficiencia de la celda de CdTe/CdS_{-A} se debe a que presenta el máximo valor de R_s y un valor de R_{sh} relativamente bajo en comparación con el CdS-DBQ convencional.

Es importante aclarar que, de acuerdo a los conocimientos adquiridos en esta investigación, la única celda de Teluro de Cadmio desarrollada con una capa ventana sintetizada con Citrato de Sodio como agente complejante fue hecha por R. Ochoa-Landín y cols. en el 2010 [26]. En esta publicación, Ochoa-Landín reporta una formulación muy parecida a la utilizada en este trabajo de tesis, sin embargo, con diferentes molaridades (10 ml de 0.05 M CdCl₂, 20 ml de 0.05 M Na₃C₆H₅O₇, 5 ml de 0.3 M KOH y 10 ml de 1 M CS(NH₂)₂). Estos cambios en la concentración de los reactivos resultaron en diferencias significativas de la morfología ya que, en este caso, se reportan partículas semiesféricas con tamaños que varían de los 200-300 nm; en comparación con la forma tipo aguja de 45 nm largo y 15 nm de ancho que presentan los CdS-DBQ libre de amoníaco desarrollados en esta tesis.

Otras caracterizaciones hechas por Ochoa-Landín a la película de CdS reportan una estructura hexagonal tipo Wurzita y un borde de absorción entre los 300-500 nm muy parecido al CdS_{-A}. La eficiencia de la celda de CdTe reportada en [26], generó una eficiencia de 5.7 % con un V_{oc} de 568 mV, un factor de llenado de 50 % y un J_{sc} de 10.1 mAcm⁻².

Ya que el trabajo realizado en el 2010 es el único que empata con el CdS_{-A} sintetizado en esta investigación, y teniendo en cuenta las pocas caracterizaciones presentadas en él, se atribuye la diferencia en la eficiencia de las celdas al gran tamaño de partícula obtenido en el CdS desarrollado por Ochoa-Landín. De hecho, esto también podría explicar la alta eficiencia obtenida en el CdS_{-A2} ya que el CdTe sintetizado por CSS generalmente presenta tamaños de partícula cercanos a los 3000 nm [81]; por lo cual, posiblemente se genere una mejor heterounión con Sulfuros de Cadmio que presenten un tamaño de partícula grande debido a que existiría menor concentración de bordes de grano que puedan afectar la movilidad de los portadores.

Además, si tomamos en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo; aunque el CdS_{-A} presenta una mayor transmitancia y banda prohibida que el CdS_{-A2}, sin mencionar la estructura cristalina preferencial tipo Wurzita, no se generó una gran influencia en las

propiedades finales de la celda fotovoltaica. Lo que probablemente si influyó es la forma de las partículas y la gran cantidad de defectos que se encontró por fotoluminiscencia en el Sulfuro de Cadmio sintetizado por DBQ libre de amoniaco. De hecho, esto posiblemente también pueda explicar por qué el CdS:Zn-A presentó una mejor eficiencia que el CdS-A; ya que en el compuesto ternario se detectó una menor cantidad de defectos a través de PL además de que esta capa ventana exhibió un mayor % T y E_g , lo cual posiblemente favoreció la generación de pares electrón-hueco en esta celda fotovoltaica.

6.2.2 Eficiencia cuántica espectral (QE).

La eficiencia cuántica fue realizada midiendo la respuesta espectral del lado del CdS y detectando la señal en los contactos de SnO₂:F y Cu-Au. El sistema fue calibrado haciendo un barrido en el rango de longitud de onda seleccionado con una celda solar de referencia (de silicio) cuya respuesta espectral es conocida y luego, un barrido en el mismo rango de longitud de onda para las diferentes celdas solares. Posteriormente se utilizó un láser con una potencia de 1 mW de 632.8 nm para calcular la corriente generada con esta λ y posteriormente la eficiencia cuántica característica de cada celda fotovoltaica.

La Figura 6.16 exhibe los resultados obtenidos de la QE. Como se puede observar, existe una amplia diferencia en la distribución de QE para la celda de CdTe sintetizada con el CdS-DBQ convencional en comparación con aquellas que utilizan la capa ventana libre de amoniaco. Esto claramente nos indica que la celda de CdTe/CdS-A₂ absorbe mucho más fotones los cuales se transformaron en electrones y huecos que contribuyeron a la corriente generada por la luz en la celda.

Otra cuestión importante de destacar en la Figura 6.16 es la forma de las gráficas. En general, se aprecia que a partir de los 400 nm existe un incremento en la eficiencia cuántica hasta alcanzar un máximo de QE; esto, se relaciona directamente con el borde de absorción de cada capa ventana. De hecho, si tomamos en cuenta los resultados expuestos en la sección de propiedades ópticas, el máximo de QE guarda la misma relación con la banda prohibida obtenida para las diferentes capas ventana; en donde la banda prohibida del CdS:Zn-A > CdS-A > CdS:Zn,Cu-A > CdS-A₂. Como se comentó anteriormente, el mayor valor de % T y E_g en el compuesto ternario posiblemente generó las mejores propiedades en comparación con el CdS-A.

Por otra parte, en los espectros también se puede apreciar que la eficiencia cuántica decae en todos los casos después del máximo de eficiencia cuántica hasta el borde de absorción del CdTe (800 nm). Esta región de los espectros hace referencia a la heterounión de CdTe/CdS, en donde se aprecia que la generación de pares electrón-hueco disminuye posiblemente a la unión desfavorable que se suscitó entre el semiconductor *tipo-p* y *tipo-n*; lo cual se relaciona con el alto valor del factor de idealidad del diodo.

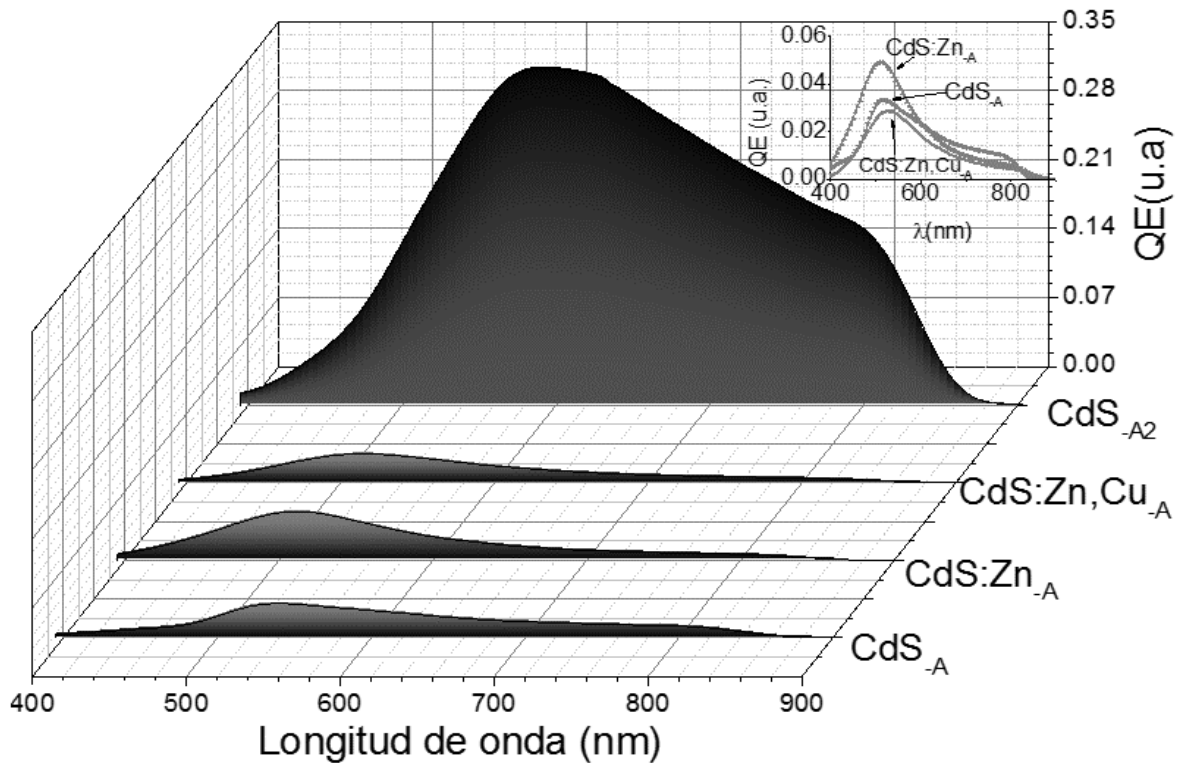


Figura 6.16: Eficiencia cuántica de las diferentes celdas de CdTe.

6.2.3 Longitud de difusión de portadores (L_n).

Utilizando las curvas previas de $QE = f(\lambda)$ se calculó el inverso de QE para cada longitud de onda y se graficó $(QE)^{-1}$ en función del coeficiente de absorción (α^{-1}) de acuerdo a la ecuación 2.8. Posteriormente se calculó la longitud de difusión L_n , mediante la pendiente de este gráfico, ver Figura 6.17.

Si L_n es suficientemente grande, el movimiento aleatorio que siguen los portadores puede llevarles hasta las proximidades de la región espacial de carga. De ser así, el campo eléctrico allí existente empujará el hueco al lado de la unión (lado-*p*), mientras que repelerá al electrón

que quedará confinado en el lugar donde fue generado (lado- n). Por este motivo, es necesaria una longitud de difusión alta para asegurar que los portadores generados lleguen al área de contacto de las celdas con el fin de que puedan ser colectados antes de que se recombinen.

De hecho, tal y como se aprecia en la Figura 6.17 se generaron diferentes longitudes de difusión dependiendo de las capas ventana utilizadas. En el caso del CdS- A_2 se presenta el mayor valor con $0.23 \mu\text{m}$, lo cual se relaciona directamente con su alto J_{sc} y η . Por otra parte, también se puede apreciar como la heterounión del CdTe con el compuesto ternario presenta una L_n un poco mayor a la presentada con la celda de CdTe/CdS- A , lo cual concuerda con los resultados expuestos anteriormente.

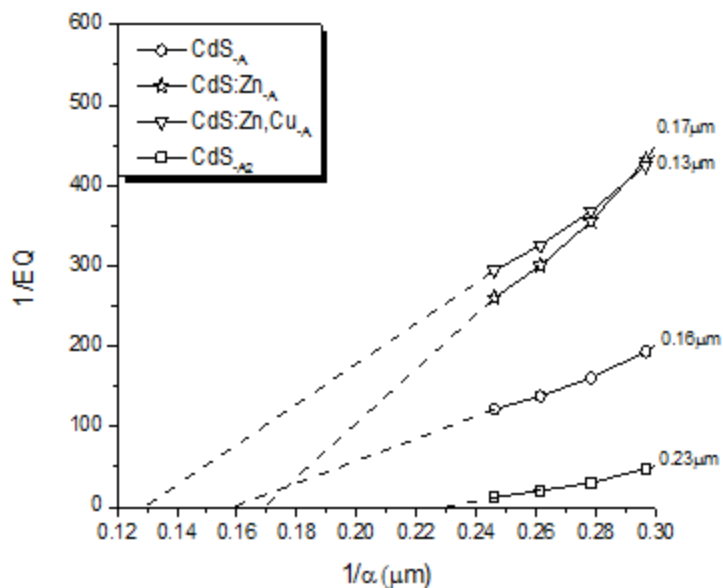


Figura 6.17: Longitud de difusión de portadores para las diferentes celdas fotovoltaicas de CdTe.

6.2.4 Celda optimizada de CdTe/CdS-DBQ libre de amoníaco.

Como se comentó en el capítulo de metodología, se sintetizó una capa ventana de Sulfuro de Cadmio libre de amoníaco utilizando Sulfato de Cadmio como fuente de iones metálicos en vez de Cloruro de Cadmio. Esto con el motivo de verificar las propiedades al aplicar esta capa en una celda de CdTe. Los primeros resultados de esta optimización no se pudieron realizar con la misma tecnología y equipos que la serie A. Por este motivo, en esta sección se compara este dispositivo fotovoltaico con el mejor resultado obtenido; el CdTe/CdS- A_2 . La Figura 6.18 exhibe la comparación bajo oscuridad de estas dos diferentes series.

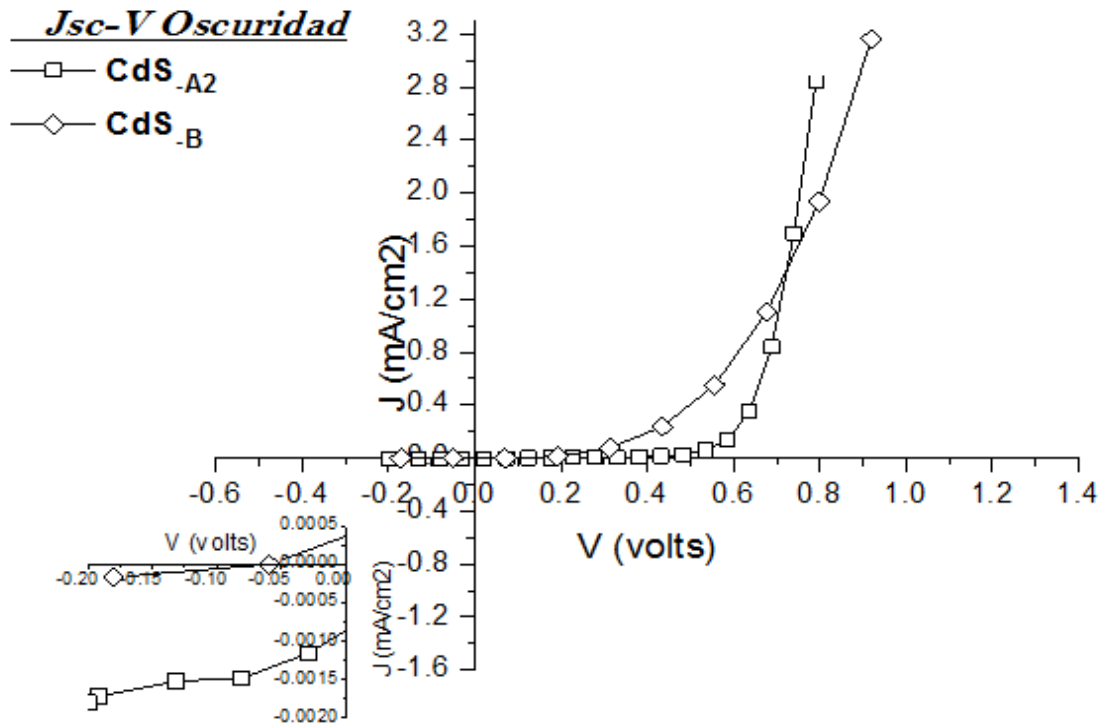


Figura 6.18: Comparación de Celdas CdTe/CdS_{-A2} y CdTe/CdS_{-B}

A simple vista se puede apreciar en la curva de I-V bajo oscuridad de la celda de CdTe/CdS_{-B} presenta una menor I_s en comparación con la celda convencional. Además, la tensión umbral de la heterounión de Teluro de Cadmio con el CdS_{-A2} fue de 0.46 V, mientras que con el CdS_{-B} fue de 0.25 V. Recordemos que al polarizar directamente el diodo, la barrera de potencial inicial se va reduciendo y la corriente se incrementa hasta que la tensión umbral presenta el mismo valor de dicha barrera; esto quiere decir que la celda de CdTe/CdS_{-B} presenta una zona de carga espacial más pequeña que posiblemente permite una mejor movilidad de los pares electrón-hueco.

De hecho, en la gráfica de $\ln J_{sc}$ vs V (Figura 6.19) se calculó una pendiente de 12.5548 para la celda con el CdS_{-B} en comparación con la pendiente de 9.7365 para el CdS_{-A2}. Dicho de otra forma, se encontró un factor de idealidad de 3 y un $I_s=0.2127 \cdot 10^{-3}$ mAcm⁻² para la celda libre de amoniaco a diferencia del $n = 4$ e $I_s= 1.7999 \cdot 10^{-3}$ mAcm⁻² para la celda con capa ventana convencional.

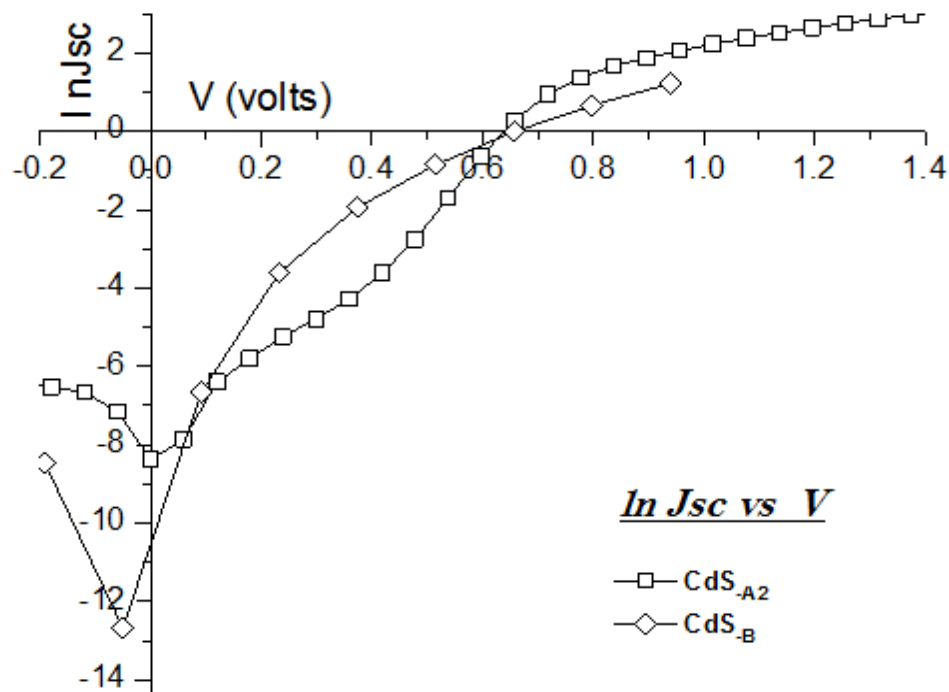


Figura 6.19: Celdas CdTe/CdS_{A2} y CdTe/CdS_B: Factor de idealidad y Corriente inversa de Saturación.

Por otra parte, la Figura 6.20 exhibe la curva de corriente contra voltaje bajo iluminación de las mismas celdas. Como se exhibe, la celda de CdTe/CdS_B presenta un mayor J_{sc} que la celda convencional, sin embargo, también presenta un menor V_{oc} y FF . Estas propiedades hacen que la capa ventana por DBQ libre de amoníaco optimizada con CdSO₄ presente mejores propiedades que sus homologas sintetizadas con Cloruro de Cadmio. No obstante, se presenta una eficiencia menor a la celda de CdTe/CdS_{A2}; ver Tabla 6.8. De hecho, como se observa en la gráfica de P vs V (Fig. 6.21) el bajo V_{oc} y FF que se presentan en la celda fotovoltaica optimizada de CdTe/CdS-DBQ libre de amoníaco produce una potencia máxima de sólo 0.3102 mW; lo cual sigue siendo menor a lo obtenido por la celda convencional de amoníaco.

Tabla 6.8. Parámetros de las celdas extraídos de la gráfica I-V bajo iluminación.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mAcm ⁻²)	FF (%)	η (%)	R_s (ohm)	R_{sh} (ohm)	P_{max} (mW)
CdS_{A2}	0.79349	18.4239	53.344	7.7985	54.40455	3913.567	1.9475
CdS_B	0.4329	31.75566	32.2155	4.42	126.84	575.15	0.3102

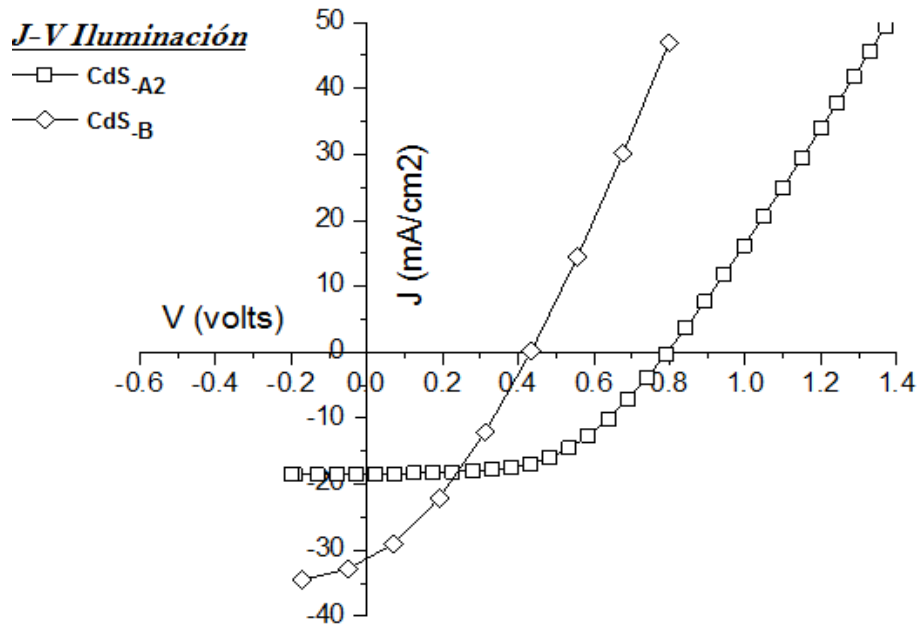


Figura 6.20: Comparación de Celdas CdTe/CdS_{A2} y CdTe/CdS_B; Curva I-V bajo iluminación.

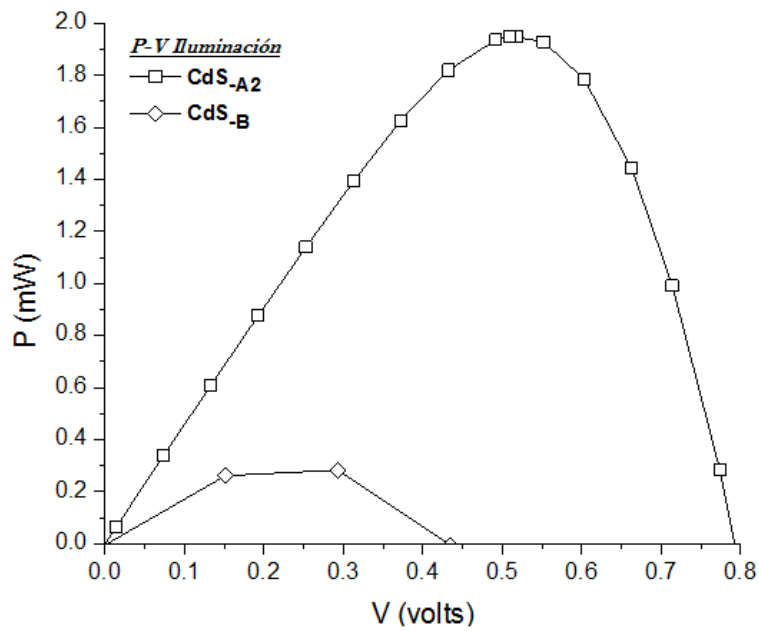


Figura 6.21: Comparación de Celdas CdTe/CdS_{A2} y CdTe/CdS_B; gráfica de P-V.

Capítulo VII. Conclusiones.

7.1 Películas de Sulfuro de Cadmio.

En el capítulo de resultados y discusiones se expusieron varios hechos importantes de las diferentes capas ventana de Sulfuro de Cadmio. Las conclusiones respecto a esto se exponen de modo unificado en este apartado:

1. La cinética de crecimiento del CdS es influenciada por los precursores utilizados en la técnica de DBQ. Por su parte, se estableció que el CdS_{-A} y sus dopajes presentan un mecanismo de nucleación ion por ion; en comparación, el CdS convencional demostró un mecanismo de formación de hidróxido. Además, se estableció que al cambiar la fuente de iones metálicos de CdCl₂ por CdSO₄ en el CdS_{-A} se tiene una mezcla de los mecanismos de nucleación (ion por ion e hidróxido).
2. Los diferentes mecanismos de nucleación se confirmaron a través de MEB ya que se encontró un cambio morfológico en las distintas películas. En el caso del CdS_{-A2} se obtuvieron cúmulos esféricos cercanos a los 100 nm mientras que en el caso del CdS_{-A} y CdS:Zn_{-A} se obtuvo una morfología tipo aguja con un tamaño mucho menor. Por su parte, el CdS_{-B} se formó con una mezcla de cúmulos y partículas tipo aguja.
3. El estudio hecho por PL reveló diferente cantidad de defectos para cada película. Por ejemplo, el CdS_{-A} y CdS:Zn,Cu_{-A} manifestaron más vacancias de S (bandas rojas) en comparación con las demás muestras. También se encontró que el CdS:Zn_{-A}, CdS_{-A2} y CdS_{-B} presentaron sólo una señal de S intersticial (banda verde); mientras que el CdS_{-A} presentó tres señales y el CdS:Zn,Cu_{-A} cuatro en esta misma banda. Se cree que el compuesto cuaternario probablemente presenta más defectos en la región verde por la formación de fases metaestables de Cu_xS. Adicionalmente, se encontraron señales de Cd intersticial en la región naranja para el CdS_{-A} y el cuaternario; esto posiblemente afectó las propiedades de la celda.
4. Los resultados de espectroscopía Raman demostraron que todas las películas de CdS presentan la señal característica 1LO cerca de 300 cm⁻¹. En el caso del CdS_{-A}, CdS:Zn_{-A} y CdS_{-A2} se tiene un valor similar en la posición de esta señal; sin embargo, en el CdS_{-B} se desplazó hacia la derecha indicando un tamaño pequeño de cristalito. En el caso del cuaternario existió un desplazamiento hacia mayores frecuencias; esto se atribuyó a una baja cristalinidad. Además, también se encontró la señal 2LO (600 cm⁻¹) para la mayoría de las películas; excepto para el CdS_{-B}. En el caso de esta

película se generó una señal en 500 cm^{-1} debido al oxígeno quimiabsorbido y otra en 700 cm^{-1} que se identificó como un modo vibracional transversal del CdS del tipo $2\text{LO}+2\text{E}_2$.

5. Por su parte, la caracterización hecha por Difracción de Rayos X confirmó un cambio estructural de una fase hexagonal en los CdS libre de amoníaco a una fase cúbica en el CdS convencional. Consecuentemente también se generaron modificaciones en el tamaño de cristalito. En el caso del CdS-A y sus dopajes fue de 9.5 nm mientras que en el CdS-A2 aumentó hasta 14.2 nm . De hecho, a través de esta técnica se confirmó lo obtenido por Raman; un tamaño pequeño de cristalito en el CdS-B (5.5 nm).
6. El análisis elemental demostró que las películas con CdS libre de amoníaco presentan mayor cantidad de oxígeno en comparación con el CdS-A2. En el caso del CdS-B se presentó la mayor relación O/ ΣM ; esto explicó la señal en 700 cm^{-1} obtenida por Raman. Además, se comprobó la incorporación de Zn en el compuesto ternario y de Zn-Cu en el cuaternario. También se evidenció un mayor porcentaje de Cd y S en el CdS-A2 lo cual se relacionó a la concentración de los reactivos precursores.
7. Las propiedades ópticas exhibieron un aumento en el %T de las películas libres de amoníaco en comparación con el CdS-A2; esto se relacionó con la alta cantidad de oxígeno encontrado por EDS. Además, la evaluación gráfica de E_g para las películas de CdS-A, CdS:Zn-A, CdS:Zn,Cu-A, CdS-A2 y CdS-B fueron 2.52 , 2.55 , 2.51 , 2.40 y 2.53 eV respectivamente. Cabe destacar que los altos valores de E_g en las películas libre de amoníaco se atribuyeron al efecto de tamaño del cristalito.

7.2 Celdas de CdTe/CdS-DBQ.

Bajo la misma metodología de síntesis de las celdas solares se varió la capa ventana utilizada en ellas; generándose así, diferentes propiedades fotovoltaicas. De acuerdo a las caracterizaciones realizadas a los distintos CdS se llegaron a las siguientes conclusiones:

1. La eficiencia de sólo 0.66% en la heterounión del CdTe/CdS-A se asoció a la alta resistencia en la unión p-n (alto valor de R_s) y al bajo valor de R_{sh} ; el cual indicó una alta difusión de los portadores en fronteras de partícula a lo largo de dislocaciones presentes en la celda. Lo anterior fue asociado al tamaño pequeño de partícula del CdS y a la gran cantidad de defectos encontrados por PL.

2. El dopaje con Zn al CdS-A evidenció un aumento de la eficiencia fotovoltaica a 1.16 %. Esto se relacionó con la disminución de defectos encontrados por PL, el aumento del % T y E_g . Además, esta celda exhibió un menor R_s que la celda CdTe/CdS-A, lo cual, se asoció a la relación $O/\Sigma M$ para el CdS-A>CdS:Zn-A; ya que en [129] o [131] se comenta que el oxígeno puede disminuir la conductividad del material. También, se supone que la disminución en R_{sh} se puede relacionar con la incorporación de Zn ya que en [132] se exhibe que la ganancia fotoconductiva se reduce con el dopaje de este elemento en el CdS. A menor ganancia, menor movilidad y mayor recombinación de los portadores; menor R_{sh} . Pese a esto, se generó una mayor longitud de difusión, probablemente, por la influencia de las demás propiedades.
3. La disminución de la eficiencia en el CdTe/CdS:Zn,Cu-A hasta 0.34 % se puede explicar con la baja cristalinidad, % T y E_g ; además del posible tamaño pequeño de partícula y el alto valor de n e I_s . En este caso, el bajo valor de R_s se relacionó con la alta conductividad del cobre; en el caso del bajo valor de R_{sh} se asoció con la gran cantidad de defectos encontrados por PL.
4. De acuerdo con lo anterior, se concluyó que un factor importante para obtener celdas eficientes es sintetizar CdS con tamaño de partícula grande y pocas señales de emisión en el espectro de fotoluminiscencia. Este es el caso de la celda convencional CdTe/CdS-A2 ($\eta=7.79$), en la cual se generó una baja resistencia de la unión $p-n$ (bajo R_s) y baja difusión de portadores en fronteras de partícula (alto R_{sh}). De hecho, la alta eficiencia posiblemente también tenga que ver con la alta concentración de Cd y S encontrados por EDS.

Por último, aunque no se puede hacer una verdadera comparación entre el CdTe/CdS-B y los demás dispositivos, por diferencias en la síntesis de fabricación; si se pueden notar algunas características importantes:

Como se demostró, la celda de CdTe/CdS-B presentó un eficiencia de 4.42 % en comparación con el 0.66 % de la celda con el CdS-A. Esto quiere decir que se mejoró cerca de 6.5 veces la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico libre de amoníaco. Esto posiblemente se debe a: (i) la mezcla de cúmulos y partículas tipo aguja, (ii) la baja cantidad de defectos por PL, (iii) el

alto valor en %T y (iv) el pequeño aumento en E_g . En cuanto a la alta relación $O/\Sigma M$ y la señal de oxígeno exhibida en Raman no se llegó a una conclusión certera debido a la falta de estudios. Sin embargo, en publicaciones como la hecha por M.A. Islam [122] se cree que una alta concentración atómica de oxígeno en el Sulfuro de Cadmio puede llegar a reducir la difusión de Te procedente del Teluro de Cadmio hacia el CdS; mejorando así, la eficiencia de la celda. Sin embargo, esto se deja a discusión.

Por último, se quiere destacar que estos son los primeros estudios sobre la optimización de la capa ventana libre de amoníaco. Por este motivo, se propone como trabajo a futuro una investigación más detallada sobre dicha formulación; generando de igual manera el dopaje con Zn al CdS-DBQ libre de amoníaco y $CdSO_4$, el cual demostró forjar mejores eficiencias. También, se propone el estudio de nuevas formulaciones para la síntesis de esta película; las cuales consideren una mayor molaridad de la fuente de cadmio y azufre (tal como en el caso del CdS- A_2). Así como una modificación del baño hacia mayores pH; esto debido a que en publicaciones como la de A. Carrillo [133] se demostró que un pH cercano a 12 genera una modificación de la morfología del CdS-DBQ libre de amoníaco y $CdCl_2$ de partículas tipo aguja a cúmulos esféricos.

Referencias.

- [1] M. Gratzel, "Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 365, no. 1853, pp. 993–1005, Apr. 2007.
- [2] L. L. Kazmerski, "Photovoltaics: A review of cell and module technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 1, no. 1–2, pp. 71–170, Mar. 1997.
- [3] L. Char, L. A. Lamont, and N. Zein, "Review of photovoltaic technologies," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 5, pp. 2165–2175, Jun. 2011.
- [4] A. Goodrich, P. Hacke, Q. Wang, B. Sopori, R. Margolis, T. L. James, and M. Woodhouse, "A wafer-based monocrystalline silicon photovoltaics road map: Utilizing known technology improvement opportunities for further reductions in manufacturing costs," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 114, pp. 110–135, Jul. 2013.
- [5] First Solar, Inc., "First Solar. First Solar restructures operations to align with sustainable market opportunities," 17-Apr-2012. [Online]. Available: <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=664717>
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 43): Solar cell efficiency tables," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 22, no. 1, pp. 1–9, Jan. 2014.
- [7] First Solar, Inc., "First Solar Sets World Record for CdTe Solar Cell Efficiency," 25-Feb-2014. [Online]. Available: <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=828273>
- [8] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt, and C. Wang, "High efficiency thin film CdS/CdTe heterojunction solar cells," *J. Cryst. Growth*, vol. 117, no. 1–4, p. 1073, Feb. 1992.
- [9] M. Gloeckler, I. Sankin, and Z. Zhao, "CdTe Solar Cells at the Threshold to 20 % Efficiency," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 4, pp. 1389–1393, Oct. 2013.
- [10] Secretaría de Energía (SENER), "Prospectiva de Energías Renovables 2013-2027," 2013. [Online]. Available: <http://es.scribd.com/doc/279909413/Prospectiva-Energias-Renovables-2013-2027#scribd>
- [11] E. Rincon. y M. Aranda, "30 años de energía solar en México," Asociación Nacional de Energía Solar A.C. México D.F. 2006.
- [12] A. Rios-Flores, J. L. Peña, V. Castro-Peña, O. Ares, R. Castro-Rodríguez, and A. Bosio, "A study of vapor CdCl₂ treatment by CSS in CdS/CdTe solar cells," *Sol. Energy*, vol. 84, no. 6, pp. 1020–1026, Jun. 2010.
- [13] A. Rios-Flores, O. Arés, J. M. Camacho, V. Rejon, and J. L. Peña, "Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas," *Sol. Energy*, vol. 86, no. 2, pp. 780–785, Feb. 2012.
- [14] G. P. Hernández, A. S. Juárez, M. C. Resendiz, and X. Mathew, "Influence of the Au interlayer on the contact resistance and morphology of CdTe films deposited on molybdenum substrate," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 15, pp. 2289–2296, Sep. 2006.
- [15] O. S. Martinez, D. Reyes-Coronado, and X. Mathew, "Cd_{1-x}Mg_xTe thin films and top cells for possible applications in tandem solar cells," 2009, p. 74090V.
- [16] X. Mathew, J. Drayton, V. Parikh, N. R. Mathews, X. Liu, and A. D. Compaan, "Development of a semitransparent CdMgTe/CdS top cell for applications in tandem solar cells," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, p. 015012, Jan. 2009.

- [17] X. Mathew, "Procesamiento de módulos fotovoltaicos de CdTe/CdS de baja potencia para su transferencia tecnológica al sector industrial," Anexo 1 a la convocatoria de la Secretaria de Energía no. S0019-2009-01; México D.F. (2009).
- [18] E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, and X. Mathew, "Influence of oxygen concentration in the CdCl₂ treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 134–138, May 2015.
- [19] R. Ferro, J. A. Rodríguez, O. Vigil, A. Morales-Acevedo, and G. Contreras-Puente, "F-Doped CdO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis," *Phys. Status Solidi A*, vol. 177, no. 2, pp. 477–483, Feb. 2000.
- [20] G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán, J. Vidal-Larramendi, F. Cruz-Gandarilla, M. Hesiquio-Garduño, J. Aguilar-Hernández, and A. Cruz-Orea, "Influence of the growth conditions in the properties of the CdTe thin films deposited by CSVT," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 50–53, May 2001.
- [21] G. Contreras-Puente, O. Vigil, M. Ortega-López, A. Morales-Acevedo, J. Vidal, and M. . Albor-Aguilera, "New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 378–382, Feb. 2000.
- [22] H. Hernández-Contreras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, A. Morales-Acevedo, J. Vidal-Larramendi, and O. Vigil-Galán, "CdS and CdTe large area thin films processed by radio-frequency planar-magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 148–152, Feb. 2002.
- [23] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal, R. Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastre-Hernández, J. C. Alonso, E. Moreno-García, G. Contreras-Puente, and A. Morales-Acevedo, "Improving the efficiency of CdS/CdTe solar cells by varying the thiourea/CdCl₂ ratio in the CdS chemical bath," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 8, pp. 819–822, Aug. 2005.
- [24] J. Santoyo-Morales, "Obtención y caracterización de celdas solares CdTe/CdS por la técnica CSVT a partir de materiales sinterizado," Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2013.
- [25] O. Vigil-Galán, D. Jiménez-Olarte, G. Contreras-Puente, and M. Courel, "SnO₂ buffer layer deposition for thin film solar cells with superstrate configuration," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 7, no. 1, p. 013115, Jan. 2015.
- [26] R. Ochoa-Landín, J. Sastre-Hernández, O. Vigil-Galan, and R. Ramírez-Bon, "Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers," *Sol. Energy*, vol. 84, pp. 208–214, 2010.
- [27] H. Dang, V. Singh, S. Rajaputra, S. Guduru, J. Chen, and B. Nadimpally, "Cadmium sulfide nanowire arrays for window layer applications in solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 126, pp. 184–191, Jul. 2014.
- [28] A. Belghachi and N. Limam, "Analysis of Cd_{1-x}Zn_xS window effect on CdTe solar cells," *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, Ouarzazate, Morocco, pp. 5–9, 2013.
- [29] D. Petre, I. Pintilie, E. Pentia, I. Pintilie, and T. Botila, "The influence of Cu doping on opto-electronic properties of chemically deposited CdS," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 58, no. 3, pp. 238–243, Mar. 1999.
- [30] H. Fredriksson, U. Åkerlind. *Physics of Functional Materials* 1st ed., John Wiley & Sons Inc. England, England, 2008.

- [31] U. Balasubramanian, "Indium Oxide as a High Resistivity Buffer Layer for CdTe/CdS Thin Film Solar Cells.," Thesis master's degree. University of South Florida. United States, 2004.
- [32] O. Vigil-Galán; L. Hernández-García; G. Santana Rodríguez. "Fotovoltaicos: fundamentos y aplicaciones," 1^{er} ed., Instituto Politécnico Nacional. México D.F., 2011.
- [33] M. Fukuda, Optical Semiconductor Devices. John Wiley & Sons. New York, 1999.
- [34] C. Honsberg and S. Bowden, "A collection of resources for the photovoltaic educator: types-of-recombination," 18-Aug-2015. [Online]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junction/types-of-recombination>.
- [35] C. Honsberg and S. Bowden, "A collection of resources for the photovoltaic educator: Measuring Ideality Factor," 18-Aug-2015. [Online]. Available: <http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/measurement-of-ideality-factor>.
- [36] R. García-Lozano, R. Sandoval-Trejo, J. Pineda-Aguillón., "Extracción de parámetros y modelado de características eléctricas de diodo unión p-n," Revista de Divulgación Institucional TESCoatl., 2011.
- [37] A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion. Academic Press. New York, 1983.
- [38] B. L. Sharma and R. K. Purohit, Semiconductor Heterojunctions. Pergamon Press, Oxford, 2013.
- [39] F. A. Devillanova and W.-W. D. Mont, Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium. Royal Society of Chemistry, UK 2013.
- [40] S. AL-Jumaili y Omar Abdolhadi, "Structural and Optical Properties of CdSxTe1-x Thin Films Fabricated by Thermal Evaporation," Journal of University of Anbar for Pure Science, vol. 7, 2013.
- [41] C. Ruiz-Herrero., "Modificación de las propiedades optoelectrónicas por medio del dopado con Bi en células fotovoltaicas basadas en CdTe," Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. España, 2007.
- [42] H. Mäckel and A. Cuevas, "Determination of the diffusion length of solar cells from the spectral response of the open-circuit voltaje," Destination Renewables- ANZSES, pp. 564–570, 2003.
- [43] J. Santos Rodríguez, "Desarrollo y caracterización de dispositivos fotovoltaicos p-i-n de silicio amorfo depositados por PECVD," Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, 2012.
- [44] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal, R. Mendoza-Pérez, G. Santana, J. Sastré-Hernández, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, and M. Tufiño-Velázquez, "Spectral response of CdS/CdTe solar cells obtained with different S/Cd ratios for the CdS chemical bath," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 90, no. 15, pp. 2221–2227, Sep. 2006.
- [45] R. Brendel, "Appendix C: Quantum Efficiency, in Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells," Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, pp. 241–257.
- [46] M. A. Green, "Solar cell fill factors: General graph and empirical expressions," Solid-State Electron., vol. 24, no. 8, pp. 788–789, Aug. 1981.
- [47] E. Lorenzo, Solar Electricity: Engineering of Photovoltaic Systems. PROGENSA, Sevilla, Spain, 1994.
- [48] G. Castañeda. "Celdas solares no-ideales: Una caracterización electrotécnica," Revista de Física de la Universidad Nacional de Colombia, vol 5, 1991.

- [49] D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes, and R. E. Marburger, "Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide," *Phys. Rev.*, vol. 96, no. 2, pp. 533–534, Oct. 1954.
- [50] A. E. Carlson, "Research on Semiconductor Films," Wright Air Development Center (WADC) Technical Report United States Air Force 56-62, Clevite Corporation, Dayton, 1956.
- [51] A. E. Carlson, L. R. Shiozawa and J. D. Finegan, "Photovoltaic Cells and Methods of Fabricating Same," Patent no. 2820841, 1956.
- [52] P. J. Sebastian and M. Ocampo, "Modification of structural and opto-electronic properties of CdS thin films by Cu doping," *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 9, p. 4548, 1995.
- [53] P. Reyes and S. Velumani, "Structural and optical characterization of mechanochemically synthesized copper doped CdS nanopowders," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 16, pp. 1452–1459, Sep. 2012.
- [54] M. Grus and A. Sikorska, "Characterization of the absorption edge in crystalline CdS:Cu powder by use of photoacoustic and reflection spectroscopy," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 266, no. 3, pp. 139–145, May 1999.
- [55] P. J. Sebastian, "p-type CdS thin films formed by in situ Cu doping in the chemical bath," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 23, p. 2956, 1993.
- [56] C. Naşcu, I. Pop, V. Ionescu, E. Indrea, and I. Bratu, "Spray pyrolysis deposition of CuS thin films," *Mater. Lett.*, vol. 32, no. 2–3, pp. 73–77, Aug. 1997.
- [57] D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Schindler, and B. Dimmler, "Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 179–181, May 2001.
- [58] R. Ochoa-Landín, J. Sastre-Hernández, O. Vigil-Galan, and R. Ramírez-Bon, "Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers," *Sol. Energy*, vol. 84, no. 2, pp. 208–214, Feb. 2010.
- [59] R. Ortega-Borges, "Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Films in the Ammonia-Thiourea System," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 12, p. 3464, 1993.
- [60] D.A Mazón, "Estudio del mecanismo de crecimiento de películas delgadas de sulfuro de Cadmio (CdS) depositadas por baño químico," Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora., México, 2006.
- [61] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. Marcel Dekker Inc. New York, 2002.
- [62] A. I. Oliva, J. E. Corona, R. Patiño, and A. I. Oliva-Avilés, "Chemical bath deposition of CdS thin films doped with Zn and Cu," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 247–255, Apr. 2014.
- [63] R. Mendoza Pérez, "Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico," Tesis doctoral. Escuela Superior De Física Y Matemáticas. IPN, México, 2007.
- [64] M. B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, and R. Ramírez-Bon, "Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium–sodium citrate system," *Thin Solid Films*, vol. 457, no. 2, pp. 278–284, Jun. 2004.
- [65] G. Arreola-Jardón, L. A. González, L. A. García-Cerda, B. Gnade, M. A. Quevedo-López, and R. Ramírez-Bon, "Ammonia-free chemically deposited CdS films as active

- layers in thin film transistors,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 1, pp. 517–520, Oct. 2010.
- [66] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, and L. Chow, “Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7306–7312, Sep. 2008.
- [67] I. Carreon-Mondaca, L.A. González, M.I. Pech-Canul, R. Ramírez-Bon., “Cd_{1-x}Zn_xS thin films with low Zn content obtained by an ammonia-free chemical bath deposition process,” *Thin Solid Films*, vol. 548, pp. 270–274, 2013.
- [68] F. Ongul, and I. Karabay, “Formation of CdZnS thin films by Zn diffusion,” *Journal of Physics D*, vol. 39, pp. 3221–3225, 2006.
- [69] Z. Tian-Wei, Z. Cheng-Jun, W. Chao-Zheng and L. Jian. “Preparation and characterization of Cd_{1-x}Zn_xS buffer layers for thin film solar cells,” *Rare Met.*, vol. 32, pp. 47–51, 2013.
- [70] L. Burton and T. Hench, “Zn_xCd_{1-x}S films for use in heterojunction solar cells,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 29, pp. 612–614, 1976.
- [71] G. K. Padam, G. L. Malhotra and S. Rao, “Studies on solution-grown thin films of Zn_xCd_{1-x}S,” *J. Appl. Phys.*, vol. 63, pp. 770–773, 1988.
- [72] R. Mariappan, M. Ragavendar and V. Ponnuswamy, “Growth and characterization of chemical bath deposited Cd_{1-x}Zn_xS thin films,” *Journal of Alloys and Compounds* vol. 509, pp. 7337–7343, 2011.
- [73] R. S. K. Malay, D. Dhruva, “Deposition and characterization of Zn_xCd_{1-x}S thin films prepared by the dip technique,” *Thin Solid Films*, vol. 322, pp. 117–122, 1988.
- [74] A. Belghachi and N. Limam, “Analysis of Cd_{1-x}Zn_xS window effect on CdTe solar cells,” *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, Ouarzazate, Morocco pp. 5–9, 2013.
- [75] S. Keitoku, H. Ezumi, Hiroto Osono, and M. Ohta, “Preparation of p-Type CdS Thin Film by Laser Ablation,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. Part 2, No. 1B, pp. L138–L140, Jan. 1995.
- [76] A. Nayeem, K. Yadaiah, G. Vajralingam, P. Mahesh, and M. Nagabhooshanam, “Synthesis and characterization of Cd_{1-x}Zn_xS:Cu crystals by co-precipitation method,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 15, no. 17, pp. 2387–2407, Jul. 2001.
- [77] Y. Wang, Y. Wang, and R. Xu, “Synthesis of Zn–Cu–Cd sulfide nanospheres with controlled copper locations and their effects on photocatalytic activities for H₂ production,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5245–5253, Jun. 2010.
- [78] M. Ashokkumar and S. Muthukumaran, “Cu doping effect on optical, structural and morphological properties of Cd_{0.9}Zn_{0.1}S thin films,” *J. Lumin.*, vol. 145, pp. 167–174, Jan. 2014.
- [79] B. L. Sharma and R. K. Purohit, *Semiconductor Heterojunctions*. Elsevier, 2013.
- [80] B. Vidhya and S. Velumani, “Effect of thickness on the structural, optical and electrical properties of MW-CBD CdZnS thin films,” *Electrical Engineering, Computing Science and Automatic Control, CCE*, 6th International Conference; Toluca, México pp. 1–5, 2009.
- [81] M. Reyes-Banda, “Estudio de la interfaz CdTe/CdS y análisis del efecto de la técnica de depósito de CdS,” Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México, IER. Morelos, 2014.

- [82] J. N. Ximello. "Propiedades de películas delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares de CdS/CdTe," Tesis de maestría. Escuela Superior de Física y Matemáticas, IPN. México D.F. 2005.
- [83] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, and L. Chow, "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7306–7312, Sep. 2008.
- [84] J. Pantoja. "Formación e investigación de la unión CdTe-CdS desarrollada sobre sustratos metálicos," Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México, México, Distrito Federal., 2003.
- [85] Adriana Caballero Rosas, "Estudio de la fotorreflectancia y fotoluminiscencia en pozos cuánticos de AlGaAs/GaAs/AlGaAs como función de la temperatura," Tesis de Maestría en Física., Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matemáticas, 2007.
- [86] G. Sauthier, "Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activadas mediante radiación UV o Visible," Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. España, 2012.
- [87] L. García. "Crecimiento y caracterización de películas de CdTe:Cu," Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Altamira Tamaulipas, 2007.
- [88] W. H. Weber and R. Merlin, *Raman Scattering in Materials Science*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [89] A. Patane and N. Balkan, *Semiconductor Research: Experimental Techniques*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [90] D. Zahn, C. Maierhofer, A. Winter, M. Reckzügel, R. Srama, A. Thomas, K. Horn, and W. Richter, "The growth of cubic CdS on InP(110) studied insitu by Raman spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 9, no. 4, pp. 2206–2211, Jul. 1991.
- [91] K. Lakshmi, "Ion implantation effects in CdS thin films," PhD. Thesis, Cochin University of Science and Technology. India, 1997.
- [92] B. Xuan-Hop, H. Van-Trinh, K. Quang-Dat, and P. Quoc-Bao, "Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique," *VNU Journal of Science, Mathematics - Physics*, vol. 24, pp. 119–123, 2008.
- [93] H. Khallaf, "Chemical bath deposition of group II-VI semiconductor thin films for solar cells applications," Phd. Thesis, University of Central Florida Orlando, Florida, 2009.
- [94] Y. F. Wang and W. Zhang, "Chemical depositing of CdS/ZnS composition nanostructure modified TiO₂ thin film," *Chalcogenide Letters*, vol. 11, no. 8, pp. 389–395, Aug. 2014.
- [95] Q. Liu and G. MAO, "Comparison of CdS and ZnS thin films prepared by chemical bath deposition," *Surf. Rev. Lett.*, vol. 16, pp. 469–474, 2009.
- [96] H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, and L. Chow, "Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7306–7312, Sep. 2008.
- [97] S. M., "Add Peak Indices and Peak Properties Table After Peak Deconvolution | Origin Blog". [Online]. Available in: <http://blog.originlab.com/graphing/add-peak-indices-and-peak-properties-table-after-peak-deconvolution>.
- [98] D. R. Vij and N. Singh, *Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors*. Nova Publishers, 1998.

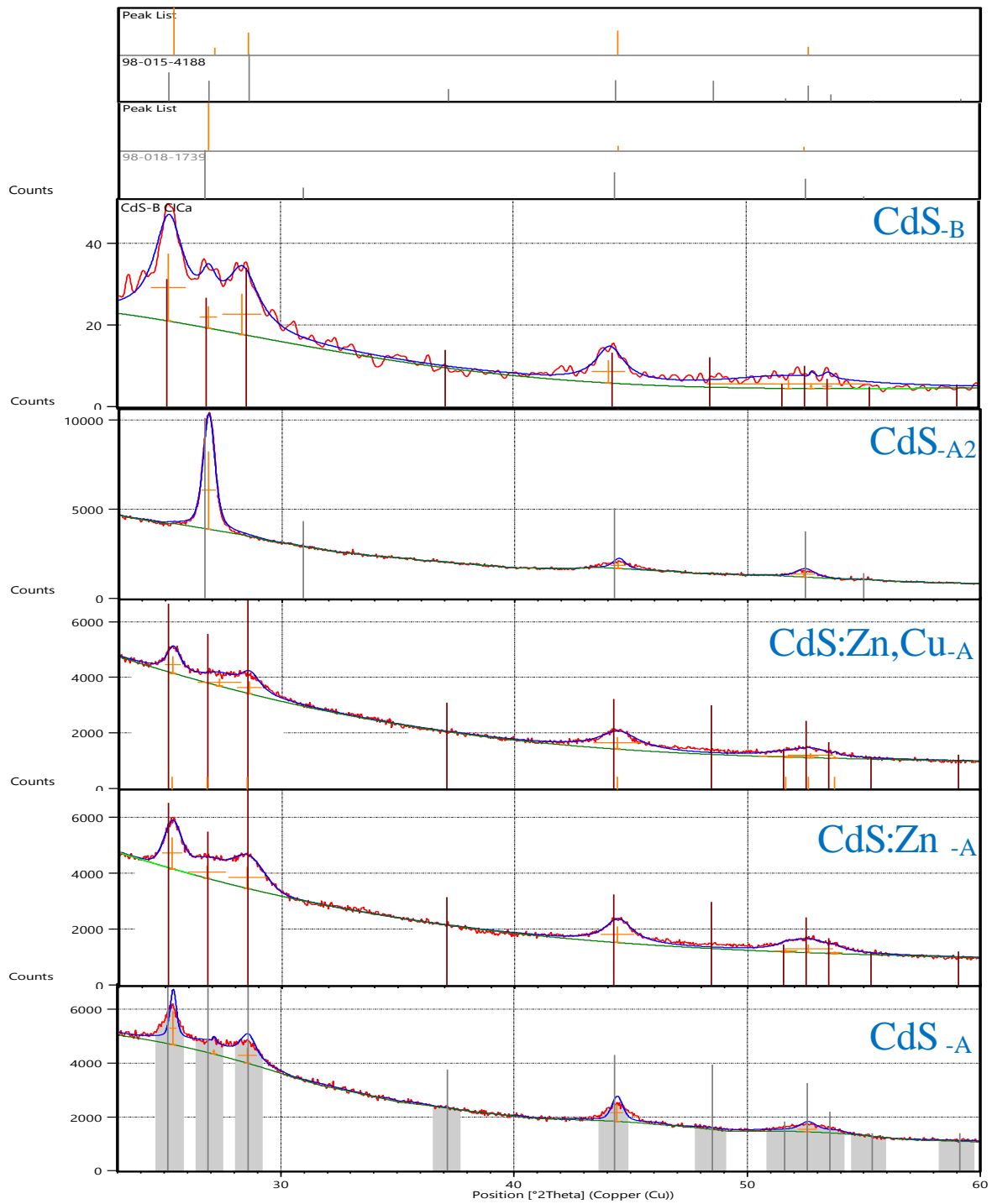
- [99] A. E. Abken, D. P. Halliday, and K. Durose, "Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 6, p. 064515, 2009.
- [100] J. Aguilar-Hernandez, G. Contreras-Puente, A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galan, F. Cruz-Gandarilla, J. Vidal-Larramendi, A. Escamilla-Esquivel, H. Hernandez-Contreras, M. Hesiquio-Garduo, A. Arias-Carbajal, M. Chavarría-Castañeda, and G. Arriaga-Mejía, "Photoluminescence and structural properties of cadmium sulphide thin films grown by different techniques," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 111–114, Feb. 2003.
- [101] A. Seyhan, "Photoluminescence spectroscopy of CdS and GaSe," Thesis of master's degree. The Middle East Technical University. Turkish, 2003.
- [102] H. Ariza-Calderon, "Photoluminescence measurements in the phase transition region for CdS thin films," *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 14, no. 4, p. 2480, Jul. 1996.
- [103] R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, and G. Torres-Delgado, "On the yellow-band emission in CdS films," *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.*, vol. 73, no. 1, pp. 61–65, Jul. 2001.
- [104] U. Pal, R. S. González, F. Donado, M. L. Hernández, and J. M. Gracia-Jiménez, "Study of Deep Level Defect in Polycrystalline Cadmium Sulfide Films," in *Current Problems in Condensed Matter*, J. L. Morán-López, Ed. Springer US, 1998, pp. 255–261.
- [105] N. Suryanarayanan, K. Rajasekar, S. Srikanth, D. Kathirve, and N. Suryanarayanan, "Photoluminescence analysis of chemical bath deposited cadmium sulphide thin films," *Chalcogenide Letters*, vol. 6, no. 7, pp. 309–313, Jul. 2009.
- [106] D. Ortiz-Ramos, "Obtención y estudio de películas delgadas de CuS y ZnS:Cu mediante procesos de baño químico," Tesis de maestría. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Saltillo, 2013.
- [107] Y. Shiraki, "Optical studies of deep-center luminescence in CdS," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 8, p. 3554, 1974.
- [108] R. Boyn, O. Goede, and S. Kuschnerus, "Incorporation of Cd-Interstitial Double Donors into CdS Single Crystals," *Phys. Status Solidi B*, vol. 12, no. 1, pp. 57–70, 1965.
- [109] H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, and T. N. Narayana swamy, "Deposition and characterization of CdS thin films by chemical bath deposition," *International Journal of ChemTech Research*, vol. 6, no. 3, pp. 2005–2008, 2014.
- [110] E. Kariper, "Effect of pH on the physical properties of CdS thin films deposited by CBD," *Chalcogenide Lett.*, vol. 9, pp. 27–40, 2012.
- [111] I. O. Oladeji, L. Chow, J. R. Liu, W. K. Chu, A. N. P. Bustamante, C. Fredricksen, and A. F. Schulte, "Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes," *Thin Solid Films*, vol. 359, no. 2, pp. 154–159, Jan. 2000.
- [112] L. Ma, M. Liu, D. Jing, and L. Guo, "Photocatalytic hydrogen production over CdS: effects of reaction atmosphere studied by in situ Raman spectroscopy," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 10, pp. 5701–5707, Feb. 2015.
- [113] P. Kumar, N. Saxena, R. Chandra, V. Gupta, A. Agarwal, and D. Kanjilal, "Nanotwinning and structural phase transition in CdS quantum dots," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 584, Oct. 2012.

- [114] A. Phuruangrat, T. Thongtem and S. Thongtem. "Characterization of multipod cadmium sulfide nanostructures synthesized by aminothermal method," *Chalcogenide Letters.*, vol. 7, no. 10, pp. 605-608, 2010.
- [115] D. S. Chuu, C. M. Dai, W. F. Hsieh, and C. T. Tsai, "Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation," *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 12, pp. 8402–8404, Jun. 1991.
- [116] K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, B. Hong, Y. Roh, C. S. Park, and J. Yi, "Argon and nitrogen implantation effects on the structural and optical properties of vacuum evaporated cadmium sulphide thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 97–103, Feb. 2002.
- [117] Y. C. Cheng, C. Q. Jin, F. Gao, X. L. Wu, W. Zhong, S. H. Li, and P. K. Chu, "Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 12, p. 123505, 2009.
- [118] S. H. Chaki, J. P. Taylor, and M. P. Deshpande, "Covellite CuS – Single crystal growth by chemical vapour transport (CVT) technique and characterization," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 27, pp. 577–585, Nov. 2014.
- [119] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation.* Elsevier, 2011.
- [120] M. Anbarasi, A. R. Balu, and V. S. Nagarethinam, "Comparative Study Of CdS Thin Films Fabricated By A Simplified Spray Technique using Two Cationic Precursor Salts With Different Stability Constants," *Int. J. Thin Films Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 93–106, Sep. 2014.
- [121] N. Al-Hamdani and A. Hussain-Salih, "Preparation of Nanocrystalline Copper Doped CdS Thin Films by Spray Pyrolysis Method," *Diyala Journal For Pure Science*, vol. 8, no. 3, pp. 285–295, 2012.
- [122] M. A. Islam, M. K. Khandaker and N. Amin. "Effect of deposition power in fabrication of highly efficient CdS:O/CdTe thin film solar cell by the magnetron sputtering technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 40, pp. 90–98, 2015.
- [123] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican and A. Ates. "Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 065421, 2009.
- [124] S. Kumar, C. Mukherjee, and D. M. Phase, "Valence Band Onset and Valence Plasmons of SnO₂ and In_{2-x}Sn_x O₃ Thin Films," *ArXiv14063211 Cond-Mat*, Jun. 2014.
- [125] M. F. Ahmed A. Bishara, "Effect of CdCl₂ Concentration and Heat Treatment on Electrodeposited Nano-Crystalline CdS Thin Films from NonAqueous Solution," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, pp. 6155 – 6165, 2014.
- [126] F. Ouachtari, A. Rmili, B. Elidrissi, A. Bouaoud, H. Erguig, and P. Elies, "Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition," *J. Mod. Phys.*, vol. 02, no. 09, pp. 1073–1082, 2011.
- [127] K. Ch.Kiran, H. NguyenThi, Y. Soon-Gil, K. Eui-Tae, L. Ji-Hong, and K. Geun-Hong, "Highly Photoconductive CdS Thin Films Synthesized by Using Chemical Bath Deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 55, no. 1, p. 284, Jul. 2009.
- [128] O. Vigil-Galán, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M. G. Jiménez-Escamilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. Sastré-Hernández, E. Sánchez-Meza, and

- M. L. Ramón-García, "Characterization of CBD–CdS layers with different S/Cd ratios in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6085–6088, May 2007.
- [129] V. G. Bhide, S. Jatar, and A. C. Rastogi, "Kinetics of oxygen chemisorption and its effects on electrical conductivity of thin evaporated CdS films," *Pramana*, vol. 9, no. 4, pp. 399–410, Oct. 1977.
- [130] M. Stoev and A. Katerski, "XPS and XRD study of photoconductive CdS films obtained by a chemical bath deposition process," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 3, pp. 377–380, Jan. 1996.
- [131] F. B. Micheletti and P. Mark, "Effects of chemisorbed oxygen on the electrical properties of chemically sprayed CdS thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 136–138, Feb. 1967.
- [132] G. Hass, M. H. Francombe, and J. L. Vossen, *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*. Academic Press, 2013.
- [133] A Carrillo-Castillo, F. Aguirre-Tostado, A. Salas-Villaseñor, B. Gnade, M. Sotelo-Lerma, M. Quevedo-López "Effect of Deposition Rate on the Morphology of CdS Films Deposited in an Ammonia Free Solution," *Chalcogenide Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 81–86, 2013.

Anexos.

Identificación de fases: HighScore Plus – PANalytical's.



Carta difractográfica: Fase Hexagonal.

Name and formula

Reference code: 98-015-4188
Compound name: Cadmium Sulfide
Common name: Cadmium Sulfide
Chemical formula: Cd_1S_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P 63 m c
Space group number: 186
a (Å): 4.0910
b (Å): 4.0910
c (Å): 6.6410
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 4.99
Volume of cell (10⁶ pm³): 96.25
Z: 2.00
RIR: 8.00

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2007
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: P63MC. There is a transition to a NaCl-type structure at around 2500 MPa
Lattice constants at 2280 MPa: 4.0893(3),6.6407(4); at 2580 MPa: 4.0838(9), 6.6314(10). X-ray diffraction from single crystal. Structure type : ZnS(2H). Temperature factors available. Pressure in MPa: 2290. Structure type: ZnS(2H). Recording date: 4/1/2007. ANX formula: AX. Z: 2. Calculated density: 4.99. R value: 0.0175. Pearson code: hP4. Wyckoff code: b2
Publication title: On the mechanism of the pressure-induced wurtzite- to (Na Cl)-type phase transition in Cd S : an X-ray diffraction study
ICSD collection code: 154188

Structure: ZnS(2H)
 Chemical Name: Cadmium Sulfide
 Second Chemical Formula: Cd S

References

Structure: Sowa, H., *Solid State Sciences*, **7**, 73 - 78, (2005)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	0	3.54291	1.617	61.3
2	0	0	2	3.32050	1.726	44.3
3	0	1	1	3.12589	1.833	100.0
4	0	1	2	2.42276	2.365	26.3
5	1	1	0	2.04550	2.801	45.2
6	0	1	3	1.87734	3.052	44.2
7	0	2	0	1.77146	3.235	6.7
8	1	1	2	1.74157	3.290	33.2
9	0	2	1	1.71161	3.348	14.3
10	0	0	4	1.66025	3.452	2.1
11	0	2	2	1.56295	3.667	5.4
12	0	1	4	1.50337	3.812	2.1
13	0	2	3	1.38311	4.143	13.2
14	1	2	0	1.33909	4.280	4.3
15	1	2	1	1.31267	4.366	9.5
16	1	1	4	1.28907	4.446	4.3
17	0	1	5	1.24368	4.608	8.7
18	1	2	2	1.24191	4.615	4.2
19	0	2	4	1.21138	4.731	0.8
20	0	3	0	1.18097	4.853	5.2
21	0	3	1	1.16273	4.929	0.0
22	1	2	3	1.14577	5.002	12.3
23	0	3	2	1.11269	5.151	5.4
24	0	0	6	1.10683	5.178	0.8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	S1	S	0.33333	0.66667	0.37700	0.5000	1.0000	2b
2	CD1	Cd	0.33333	0.66667	0.00000	0.5000	1.0000	2b

Carta difractográfica: Fase Cúbica.

Name and formula

Reference code: 98-018-1739
Compound name: Cadmium Sulfide - Thin Films
Common name: Cadmium Sulfide - Thin Films
Chemical formula: Cd_1S_1

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: F -4 3 m
Space group number: 216
a (Å): 5.7790
b (Å): 5.7790
c (Å): 5.7790
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 4.97
Volume of cell (10⁶ pm³): 193.00
Z: 4.00
RIR: 14.76

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/02/2012
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: F4-3M. From (200) a=6.113 ; from (220) a=5.817 ; from (311) a=5.860. Lattice constant a (cubic phase) determined from (111) reflection. Cd S is a mixture of cubic and hexagonal phases. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.. X-ray diffraction (powder)
Structure type: ZnS(cF8). Standard deviation missing in cell constants
Structure type: ZnS(cF8)
Recording date: 2/1/2012
ANX formula: AX
Z: 4
Calculated density: 4.97

Pearson code: cF8
 Wyckoff code: c a
 Publication title: Synthesis, characterization and photoelectrochemical properties of n- Cd S thin films

ICSD collection code: 181739

Structure: ZnS(cF8)

Chemical Name: Cadmium Sulfide - Thin Films

Second Chemical Formula: Cd S

References

Structure: Masumdar, E.U.;Yadav, A.A.;Barote, M.A., *Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, 152, 1988-), 406*, 1865 - 1871, (2011)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	3.33651	1.717	100.0
2	0	0	2	2.88950	1.983	22.9
3	0	2	2	2.04318	2.805	54.2
4	1	1	3	1.74243	3.289	41.4
5	2	2	2	1.66825	3.435	5.7
6	0	0	4	1.44475	3.967	7.9
7	1	3	3	1.32579	4.323	15.2
8	0	2	4	1.29222	4.435	6.6
9	2	2	4	1.17963	4.859	15.4
10	1	1	5	1.11217	5.153	8.4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	S1	S	0.25000	0.25000	0.25000	0.5000	1.0000	4c
2	CD1	Cd	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Stick Pattern