



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

Unidad Querétaro

**“Optimización de un Proceso de Depósito en Baño
Químico de Películas Delgadas de Sulfuro de
Cadmio (CdS)”**

Tesis que presenta

Mónica Balvanera Ortuño López

para obtener el grado de
Doctora en Ciencias

en la especialidad de
Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

CLASIF.: TA404.2 078 2004
ADQUIS.: SSI-033
FECHA: 1/02/05
PROCED.: DON - 2005
\$ _____

10° 116144 1001

Agradecimientos

Al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología (CONACYT) por la beca que se me otorgó, así como por el apoyo al Proyecto CONACYT 34514-U 2001-2003, "Crecimiento e Impurificación de Materiales Semiconductores para Aplicaciones Fotovoltaicas"

Al Dr. Rafael Ramírez Bon, por todo muchas gracias!

A la Dra. Mérida Sotelo Lerma, por su valiosa orientación y su amistad.

A mis grandes amigos: Jeanett Judith Valenzuela Jáuregui, Martha Elva Pérez Ramos, Carlos Virgilio Rivera Rodríguez, Mónica Araceli Vidales Hurtado, Julián Hernández Torres, Cristian Carrera Figueiras, Alicia Pérez, Hugo Tototzintle Huitle.

A Elvia Araujo e Irene Amezcua, gracias por todo su apoyo.

A mis sinodales los Drs. Jesús González Hernández, Yuri V. Vorovieb y Orlando Zelaya Ángel, gracias por su tiempo.

A los Drs. Arturo Mendoza y Eugene Prokorof por su colaboración en este trabajo.

A los auxiliares de investigación: Martín Adelaido Henández, Eleazar Urbina, Eduardo Morales, Pedro García, Laura Lorena Díaz, Ribelino Flores y Luz María Avilés.

Dedicatoria

Este trabajo esta dedicado con todo mi amor a mi esposo Gabriel Castellanos Martínez, y a mis padres: Rosa Elena López López y Miguel Efraín Ortuño Cota. Mis Grandes Apoyos.

Contenido

Lista de Tablas	x
Lista de Figuras	xi
Resumen	xv
Abstract	xvi
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	1
1.1.1 Sulfuro de Cadmio	3
1.1.2 Celdas Solares	3
1.1.2.1 Funcionamiento	4
1.1.2.2 Módulos o Paneles Solares	5
1.1.2.3 Celdas Solares de Semiconductores Cristalinos (1 ^a . Generación)	5
1.1.2.4 Celdas Solares de Películas Delgadas Policristalinas (2 ^a . Generación)	7
1.1.3 Técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ), en la síntesis de Recubrimientos de CdS	10
1.1.3.1 Estado de las especies antes de la mezcla	12
1.1.3.1.1 Fuente de Cadmio	12
1.1.3.1.2 Fuente de Azufre	13
1.1.3.1.3 Hidróxido de Amonio (NH ₄ OH)	14

1.1.3.2 Estado de Equilibrio de la Solución de Crecimiento	15
1.1.3.2.1 Constante del Producto de Solubilidad del CdS (K_{ps})	15
1.1.3.2.2 Constante de Formación del Complejo (K_f)	16
1.1.3.3 Mecanismos de Nucleación y Crecimiento	18
1.1.3.4 Papel del Substrato de Vidrio	21
1.1.3.5 Ventajas y Desventajas del Crecimiento	23
1.2 Estado Actual	24
1.3 Justificación	27
1.4 Referencias	28
2. Objetivos	31
2.1 Objetivo General	31
2.2 Objetivos Particulares	31
3. Materiales y Métodos	33
3.1 Condiciones de Síntesis de los Recubrimientos	33
3.1.1 Fórmula Con Amoniacó (X)	37
3.1.2 Fórmula Sin Amoniacó (Y)	38

3.1.3 Fórmulas Diluidas y Sin Amoniaco (Y1, Y2, Y3 y Y4)	41
3.1.4 Fórmulas Diluidas, Sin Amoniaco y Sin Buffer (Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5)	41
3.1.5 Fórmulas Diluidas, Sin Amoniaco, Sin Buffer y Variando la Concentración de la Solución de KOH (W3, W4 y W5)	42
3.1.5.1 Fórmulas W3	42
3.1.5.2 Fórmulas W4	43
3.1.5.3 Fórmulas W5	43
3.1.6 Crecimientos de Temperaturas Inferiores a 70°C	43
3.2 Equipos de Caracterización de los Recubrimientos	44
3.3 Referencias	45
4. Resultados y Discusión	47
4.1 Series X y Y	47
4.1.1 Propiedades Estructurales	48
4.1.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	50
4.1.2 Propiedades Ópticas	52
4.1.2.1 Espesores y Rugosidades	53
4.1.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)	54
4.1.3 Modos de Vibración	57
4.1.4 Morfología Superficial	58
4.1.5 Conclusiones Preliminares	60
4.2 Series Y1, Y2, Y3 y Y4	62
4.2.1 Propiedades Estructurales	65
4.2.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	68
4.2.2 Propiedades Ópticas	70
4.2.2.1 Espesores y Rugosidades	72

4.2.2.2	Transiciones Electrónicas entre Bandas de Energía	74
4.2.2.3	Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg)	77
4.2.3	Morfología Superficial	79
4.2.4	Conclusiones Preliminares	82
4.3	Series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5	84
4.3.1	Propiedades Estructurales	84
4.3.1.1	Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	86
4.3.2	Propiedades Ópticas	88
4.3.2.1	Espesores y Rugosidades	99
4.3.2.2	Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg)	90
4.3.3	Conclusiones Preliminares	92
4.4	Series W3, W4 y W5	93
4.4.1	Series W3	93
4.4.1.1	Propiedades Estructurales	93
4.4.1.1.1	Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	95
4.4.1.2	Propiedades Ópticas	96
4.4.1.2.1	Espesores y Rugosidades	97
4.4.1.2.2	Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg)	98
4.4.2	Series W4	99
4.4.2.1	Propiedades Estructurales	100
4.4.2.1.1	Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	101
4.4.2.2	Propiedades Ópticas	102
4.4.2.2.1	Espesores y Rugosidades	102
4.4.2.2.2	Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg)	103
4.4.3	Series W5	104
4.4.3.1	Propiedades Estructurales	104
4.4.3.1.1	Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	106
4.4.3.2	Propiedades Ópticas	107
4.4.3.2.1	Espesores y Rugosidades	107
4.4.3.2.2	Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg)	108

4.4.4 Conclusiones Preliminares	110
4.5 Series W5-0.3 Crecidas Bajas Temperaturas	111
4.5.1 Series W5-0.3 de 15 a 120 min de depósito	111
4.5.1.1 Propiedades Estructurales	112
4.5.1.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	114
4.5.1.2 Propiedades Ópticas	115
4.5.1.2.1 Espesores y Rugosidades	116
4.5.1.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)	117
4.5.2 Series W5-0.3 de 2 a 6 horas de depósito	118
4.5.2.1 Propiedades Estructurales	119
4.5.2.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)	123
4.5.2.2 Propiedades Ópticas	121
4.5.2.2.1 Espesores y Rugosidades	122
4.5.2.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas	123
4.5.3 Conclusiones Preliminares	124
4.6 Referencias	126
5. Conclusiones y Perspectivas	129
6. Referencias	131
7. Anexos	135
7.1 Lista de Artículos Publicados o Aceptados	135
7.2 Sobretiros de los Artículos Publicados	137
7.3 Artículo Aceptado	139

Lista de Tablas

Tabla 1.1	Propiedades Químicas y Físicas del Sulfuro de Cadmio (CdS).....	2
Tabla 2.1	Constituyentes de las celdas de películas delgadas más promisorias en la actualidad....	9
Tabla 3.1	Concentraciones de cadmio y presencia de amoniaco en nuestras fórmulas, comparadas con algunas de las fórmulas reportadas en la literatura.....	40
Tabla 4.1	Valores de E_g de las series de CdS fórmulas diluidas.....	78
Tabla 4.2	Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) y Constante de Red (c), de las series W3.....	99
Tabla 4.4	Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g), Constante de Red (c) y T_g de las series W5-0.3 a diferentes temperaturas de reacción.....	117
Tabla 4.5	Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g), Constante de Red (c) y Tamaño de grano (T_g) de las series W5-0.3 a diferentes temperaturas de reacción.....	124

Lista de Figuras

Figura 1.1 Diagrama de la estructura de una celda solar típica	3
Figura 1.2 Diagrama de un diodo pn bajo iluminación.....	4
Figura 1.3 Algunas aplicaciones de módulos solares.....	6
Figura 1.4 Celda solar policristalina flexible.....	7
Figura 1.5 Diagrama de la estructura de una celda de películas delgadas policristalinas.....	8
Figura 1.6 Arreglo experimental de un sistema DBQ.....	11
Figura 1.7 Representación esquemática del mojado de una superficie vítrea.....	23
Figura 1.8 Representación esquemática del sistema DBQ para producir películas de CdS implementado por D.S. Doyle y colaboradores (2000).....	25
Figura 1.9 Representación esquemática del sistema DBQ para producir películas de CdS implementado por M. Kostoglu y colaboradores (2003).....	26
Figura 3.1 Fotografía del baño de agua utilizado para la síntesis.....	34
Figura 3.2 Diagrama de los experimentos realizados.....	36
Figura 4.1 Patrones de Difracción de Rayos X de películas de CdS fórmula X depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	48
Figura 4.2 Patrones de Difracción de Rayos X de películas de CdS fórmula Y depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	50
Figura 4.3 Constantes de red c (●) y tamaños de grano (■) de las películas de las series X y Y...	51
Figura 4.4 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de CdS X y Y depositadas durante 30 minutos.....	53
Figura 4.5 Espesores de las películas de CdS X y Y, como función del tiempo de depósito.....	54
Figura 4.6 Espectros de $(DO \cdot E)^2$ contra (E) para las películas de CdS X y Y depositadas durante 60 minutos. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste a las líneas sólidas en el borde de absorción.....	55
Figura 4.7 Ancho de Banda de Energías Prohibidas de las Películas de las series X y Y.....	56
Figura 4.8 Espectros Raman de las películas de CdS X y Y depositadas durante 60 min.....	57
Figura 4.9 Imágenes de SEM de las superficies de las Películas de CdS X y Y depositadas durante 60 min.....	59
Figura 4.10 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Y1 y Y2 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	66
Figura 4.11 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Y3 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	67

Figura 4.12 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas durante 60 min.....	68
Figura 4.13 Constantes de Red c de las películas de CdS de las series Y1, Y2, Y3 y Y4 como función del tiempo de depósito.....	70
Figura 4.14 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas durante 60 min.....	71
Figura 4.15 Espesores de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 como función del tiempo de depósito.....	72
Figura 4.16 Rugosidades de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4, como función del tiempo de depósito.....	74
Figura 4.17 Espectros de la función dieléctrica $\epsilon_1(E)$ y $\epsilon_2(E)$ de las películas de CdS Y1, Y2 y Y3 depositadas durante 60 minutos.....	76
Figura 4.18 Espectros de $(DO^*E)^2$ contra (E) para las películas de CdS Y1 y Y2 depositadas durante 60 minutos. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste a las líneas sólidas en el borde de absorción.....	78
Figura 4.19 Correlación entre los parámetros E_g y c con el contenido de Cd en baños de fórmula diluidas Y.....	79
Figura 4.20 Imágenes de SEM de la superficie de Películas Y2 depositadas durante 15, 60 y 90 min.....	80
Figura 4.21 Imágenes de SEM de la superficie de las películas Y3, Y2 y Y1 depositadas durante 60 min.....	81
Figura 4.22 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Z1 y Z2 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	84
Figura 4.23 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS serie diluida Z4 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	85
Figura 4.24 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 depositadas durante 60 min.....	86
Figura 4.25 Constantes de Red c (●) y Tamaños de Grano (■) de las películas de CdS de las series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 como función del tiempo de depósito.....	87
Figura 4.26 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas Z1, Z2, Z3 y Z4 depositadas durante 60 min.....	88
Figura 4.27 Espesores (●) y Rugosidades (■) de las películas de CdS Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 como función del tiempo de depósito.....	90
Figura 4.28 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) como función del tiempo de depósito de las películas de las series diluidas Z.....	91

Figura 4.29 Correlación entre los parámetros E_g y c con el contenido de Cd en el baño, Series diluidas Z.....	91
Figura 4.30 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W3-0.7 y W3-0.6 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	94
Figura 4.31 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W3 depositadas durante 60 min.....	95
Figura 4.32 Constantes de Red c (Δ) y Tamaños de Grano (\diamond) de las películas de CdS de las series W3 como función del tiempo de depósito.....	96
Figura 4.33 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W3.....	97
Figura 4.34 Espesores (\blacksquare) y Rugosidades (\bullet) de las películas de CdS de las series W3 como función del tiempo de depósito.....	98
Figura 4.35 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) como función del tiempo de depósito de las películas de las series W3.....	99
Figura 4.36 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W4-0.7 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	100
Figura 4.37 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W4 depositadas durante 60 min.....	101
Figura 4.38 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W4.....	102
Figura 4.39 Espesores (\blacksquare) y Rugosidades (\bullet) de las películas de CdS de las series W4 como función del tiempo de depósito.....	103
Figura 4.40 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido de los iones OH ⁻ en baños de fórmula W4.....	103
Figura 4.41 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.....	105
Figura 4.42 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W4 depositadas durante 60 min.....	105
Figura 4.43 Constantes de Red c (Δ) y Tamaños de Grano (\diamond) de las películas de CdS de las series W5 como función del tiempo de depósito.....	106
Figura 4.44 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W5.....	107
Figura 4.45 Espesores (\blacksquare) y Rugosidades (\bullet) de las películas de CdS de las series W4 como función del tiempo de depósito.....	108
Figura 4.46 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) como función del tiempo de depósito	

de las películas de las series W5.....	109
Figura 4.47 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido de los iones OH^- en baños de fórmulas W5.....	109
Figura 4.48 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5-0.3 de 15, 30, 60, 90 y 120 min de depósito. Crecimientos de 60 y 50 °C.....	112
Figura 4.49 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W5-0.3 de 90 min de reacción a 40, 50, 60 y 70°C.....	113
Figura 4.50 Constantes de Red c (\blacktriangle) y Tamaños de Grano (\bullet) de las películas de CdS de las series W5-0.3, como función del tiempo de depósito.....	114
Figura 4.51 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 90 min de las series W5-0.3.....	115
Figura 4.52 Espesores (\blacksquare) y Rugosidades (\bullet) de las películas de CdS de las series W5-0.3 como función del tiempo de depósito.....	116
Figura 4.53 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido la temperatura de reacción en baños de fórmula W5-0.3, en crecimientos de 15 a 120 minutos.....	118
Figura 4.54 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5-0.3 de 2, 3, 4, 5 y 6 horas,. Crecimientos de 50 y 25 °C.....	119
Figura 4.55 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W5-0.3 depositadas durante 5 horas a 25, 30, 40 y 50 °C.....	120
Figura 4.56 Constantes de Red c (\blacktriangle) y Tamaños de Grano (\bullet) de las películas de CdS de las series W5-0.3, como función del tiempo de depósito.....	121
Figura 4.57 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W5-0.3.....	122
Figura 4.58 Espesores (\blacksquare) y Rugosidades (\bullet) de las películas de CdS de las series W5-0.3 como función del tiempo de depósito.....	123
Figura 4.59 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido de los iones OH^- en baños de fórmula W5-0.3.....	124

Resumen

En este trabajo se consiguió la optimización de un método de Depósito en Baño Químico (DBQ) para la síntesis de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS). Las reacciones estudiadas se basaron en soluciones acuosas de Cloruro de Cadmio (CdCl_2), Citrato de Sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) y Tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). Este tipo de procesos puede sustituir de manera satisfactoria a los métodos DBQ convencionales, cuyas fórmulas de síntesis resultan considerablemente más tóxicas. Esto se logró excluyendo al amoníaco (NH_3) y reduciendo la concentración de cadmio; también se eliminó el problema del depósito de CdS en las paredes del reactor, y se varió la temperatura de reacción por debajo de los 70°C , cerca de la temperatura ambiental. Fue posible obtener películas de CdS homogéneas, fuertemente adheridas al substrato y de una alta orientación preferencial hacia el plano (002) de la fase hexagonal. El Ancho de Banda de Energías Prohibida (E_g) puede sintonizarse en un intervalo de 2.26 a 2.50 eV, a través del control de las condiciones experimentales del depósito, tales como el contenido de iones cadmio (Cd^{++}), el contenido de iones hidroxilo (OH^-) y la temperatura. Hemos asociado la variación de los valores E_g , con las diferencias en el grado de compresión de la red de CdS. Por sus características, este trabajo puede tener impacto en la industria manufacturera de dispositivos fotovoltaicos de bajo costo, tales como celdas solares policristalinas de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2/\text{CdS}$, $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ y CdS/CdTe , ya que una de las limitaciones de su producción es la toxicidad del proceso de síntesis de la ventana de CdS.

Abstract

In this work was made the optimization of a Chemical Bath Deposition (QBD) process for Cadmium Sulphide (CdS) thin films. The studied reactions was based in Cadmium Chloride (CdCl_2), Sodium Citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) and Thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) diluted solutions. This type of processes can replace satisfactorily to conventional QBD methods, whose synthesis recipes are considerably more toxic. This was made removing the ammonia and abating the cadmium content, was eliminated the problem of CdS deposit on the reactor walls and reduced the reaction temperatures under 70°C , near to ambient temperature. Was possible to obtain homogenous CdS films, strongly adhered to the substratum and highly oriented to the (002) plane of hexagonal phase. The Optical Band Gap value (E_g) can be tuned in an interval from 2.26 to 2.50, through the control of the experimental conditions of the deposit, such as cadmium ions (Cd^{++}) content, hydroxyls ions (OH^-) content and the temperature. We had associated the variations of E_g values, with the differences in the compressions degree of CdS lattice. Due to their features, this work can impact on the manufacturing industry of low cost photovoltaic devices, such as polycrystalline solar cells of $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$, $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ and CdTe/CdS , because one of the limitations of their production is the toxicity of CdS layers synthesis process.

1

Introducción

Contenido

- 1.1 Antecedentes
- 1.2 Estado Actual
- 1.3 Justificación
- 1.4 Referencias

1.1 Antecedentes

1.1.1 *Sulfuro de Cadmio (CdS)*

El CdS es un material semiconductor del grupo II-VI relevante por ser apropiado como película delgada en diversos dispositivos tales como: detectores de radiación, fotosensores, filtros de radiación, láseres y celdas solares. Sin duda una de las aplicaciones más destacadas del CdS es en la celda solar policristalina

en donde funciona como ventana. En la tabla 1.1 se muestran las propiedades física y químicas del CdS.

Tabla 1.1 Propiedades Químicas y Físicas del Sulfuro de Cadmio (CdS)

Peso Molecular	144.777 g/mol
Punto de Fusión	1750 °C
Densidad	4.83 g/cm ³
Solubilidad	en ácido, insoluble en agua ($K_{ps} = 7.1 \times 10^{-27}$)
Color	amarillo-naranja
Estructura Cristalina	cúbica (zincblenda) y hexagonal compacta (wurzita)
Constantes de Red [wurzita (fase estable)]	$a = 4.136 \text{ \AA}$ $c = 6.713 \text{ \AA}$
Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)	a 0 K: 2.58 eV a 300 K: 2.53 eV
Resistividad Eléctrica (\square)	del orden de 10^8
Indice de Refracción	$n = 2.5$
Constante dieléctrica estática	$\epsilon = 8.9$
Movilidad Eléctrica	$\mu = 210. \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$
Relación masa efectiva del e ⁻ , masa del e ⁻ libre	$m_e/m_o = 0.2$

Fuente:¹⁻⁴

1.1.2 Celdas Solares

La celda solar representa una alternativa de gran potencial en materia de generación de energía eléctrica limpia y de fuente inagotable. Como su nombre lo indica, la energía radiante del sol es la fuente que puede ser aprovechada para producir energía eléctrica mediante el fenómeno fotovoltaico llevado a cabo en la celda. Este dispositivo se fabrica empleando materiales semiconductores formando un diodo pn, es decir la unión de un semiconductor de conductividad tipo p con otro del tipo n.⁵ En la figura 1.1 se muestra un diagrama de la estructura de una celda solar convencional.

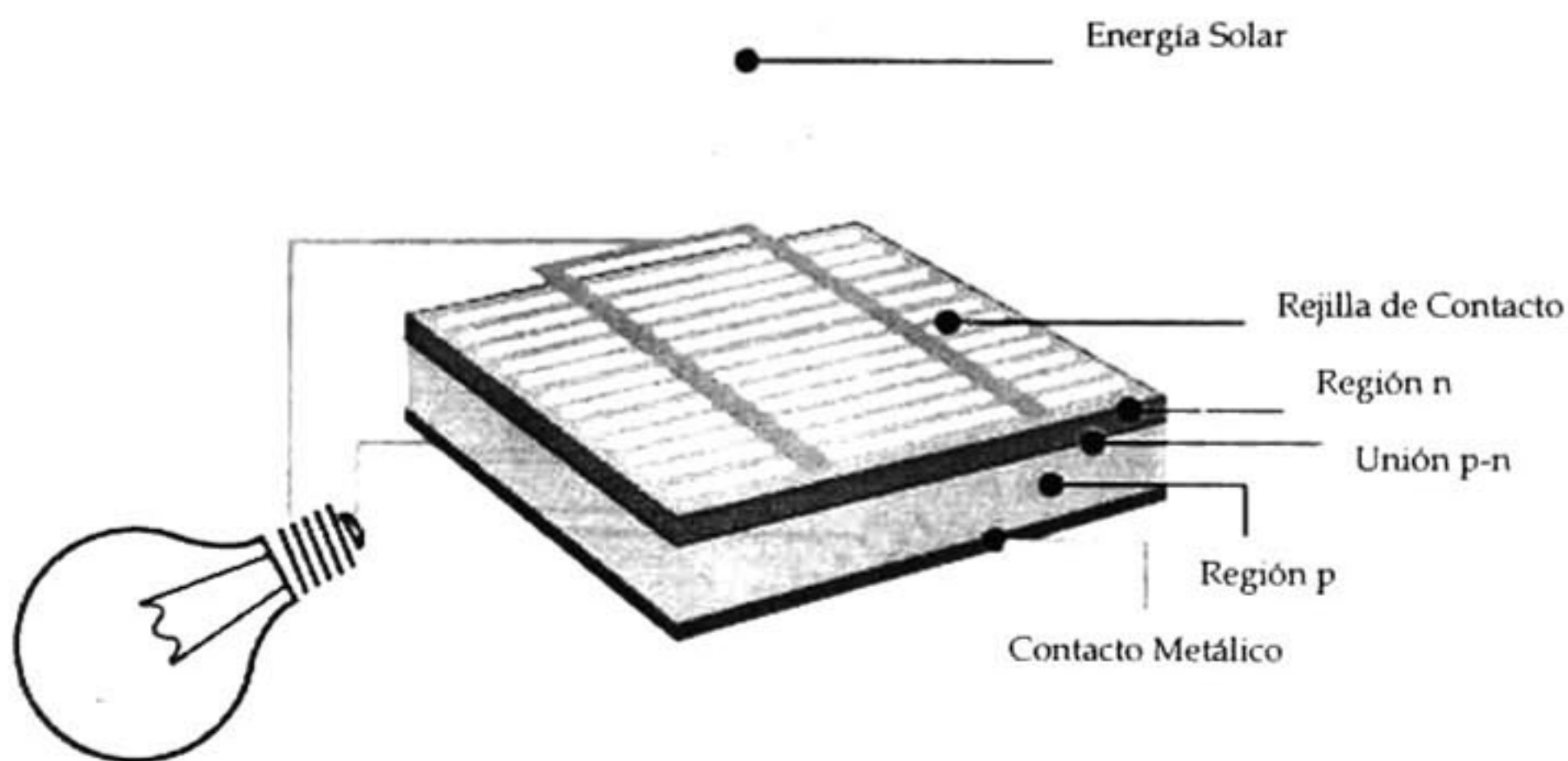


Figura 1.1 Diagrama de la estructura de una celda solar típica

1.1.2.1 Funcionamiento

Cuando la energía luminosa del sol incide sobre una celda, y sus partículas energéticas o fotones son absorbidos, se genera un campo magnético. Primero los fotones incidentes golpean a los electrones de los átomos del material, liberándolos de la atracción que el núcleo ejerce sobre éstos. Una vez que los electrones son liberados, inicia el flujo de la corriente y con esto la generación de voltaje en el diodo pn.

Los electrones producidos en el lado "p", cercanos a la unión pn, son atraídos hacia el lado "n", y los huecos producidos cerca de la unión en el lado "n" lo son hacia el lado "p", esto es lo que se conoce como un par electrón-hueco, fenómeno esquematizado en la figura 1.2. Mientras la celda esté expuesta a la luz, el flujo de los electrones a través del dispositivo es continuo, con lo que la diferencia de potencial entre los contactos conectados perdura.

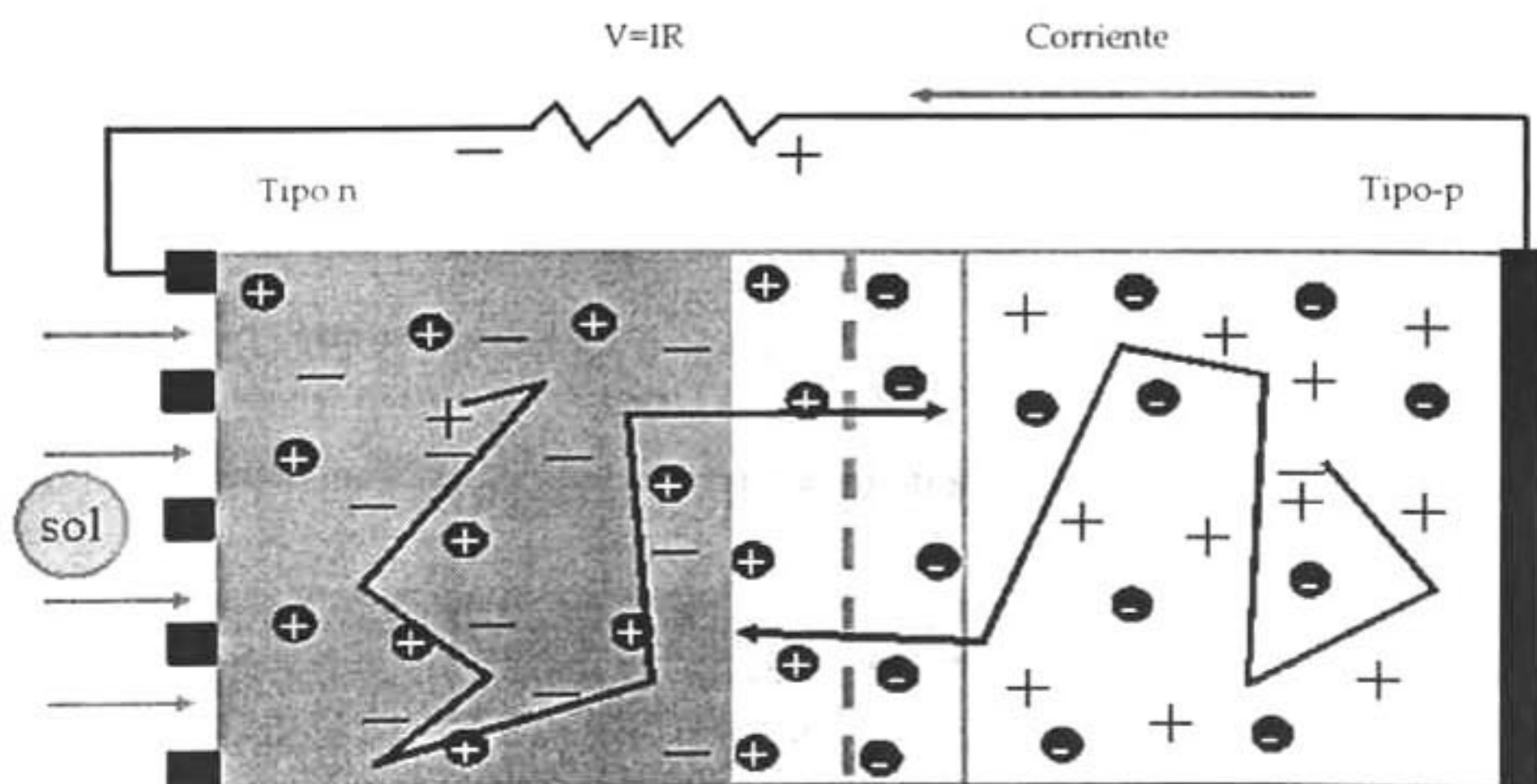


Figura 1.2 Diagrama de un diodo pn bajo iluminación

La energía eléctrica que se genera en este tipo de dispositivos fotovoltaicos, puede utilizarse de inmediato, o bien puede ser almacenada en una batería y manipularse posteriormente.

1.1.2.2 Módulos o Páneles Solares

Los requerimientos energéticos de la mayoría de las aplicaciones de CS superan la energía que una sola celda es capaz de producir. Las CS más comunes generan un máximo de 50 Watts, pero dos o más de estas celdas agrupadas en lo que se conoce como módulos o paneles solares, generan mayor cantidad de energía eléctrica. Las características eléctricas específicas de un panel solar vienen determinadas por el tipo de conexión entre las celdas; los cuales pueden ser en serie, en paralelo o mixta.

Los módulos pueden ser integrados en las construcciones comerciales y residenciales, en los satélites, en computadoras o teléfonos portátiles, así como en cualquier otra aplicación que requiera energía portátil. (Fig. 1.3)

1.1.2.3 Celdas Solares de Semiconductores Cristalinos (1ª. Generación)

La mayor parte de las celdas que actualmente se comercializan están basadas en silicio (Si) cristalino y policristalino. Las primeras comenzaron a comercializarse a principios de los años 70's, por lo que estas tecnologías se conocen como las CS de la primera generación⁶. En este grupo se encuentran también las de Arseniuro de Galio (AsGa), CS cristalinas de alta eficiencia que se

utilizan en aplicaciones espaciales^{7,8}. En general los dispositivos de esta generación se consideran eficientes, alcanzando las de Si cristalino eficiencias del 14 al 22%⁹. Las de AsGa son hasta el momento las mejores ya que llegan a eficiencias de conversión del 29 a 34.2% para los de AsGa⁸, pero el costo de estas celdas es actualmente demasiado alto para aplicaciones terrestres sin concentraciones de luz.



Figura 1.3 Algunas aplicaciones de los módulos solares

Fuente: <http://www.sharpusa.com/solar/SolarLanding/0,2286,,00.html>,
http://ciencia.nasa.gov/headlines/y2002/08jan_sunshine.htm

No obstante los avances que se consiguieron hasta este punto, la necesidad de desarrollar tecnologías fotovoltaicas eficientes más económicas, resultó contundente, por lo que empezaron a incluirse películas delgadas de materiales

policristalinos en el diseño de nuevos dispositivos. Así es como a mediados de los años 80's surgen las CS de segunda generación⁶.

1.1.2.4 Celdas Solares de Películas Delgadas Policristalinas (2ª. Generación)

La segunda generación inicia con las celdas policristalinas de Si y Ge, cuyos materiales fueron sintetizados empleando métodos menos sofisticados, que los de sus antecesoras. Con esto los costos de producción disminuyeron en gran medida.

En los últimos años se ha experimentado con nuevos materiales semiconductores policristalinos y nuevos procesos de producción, consiguiendo dispositivos que superan la eficiencia de las CS de Si y Ge policristalino, alcanzando los 18.6%¹⁰⁻¹².

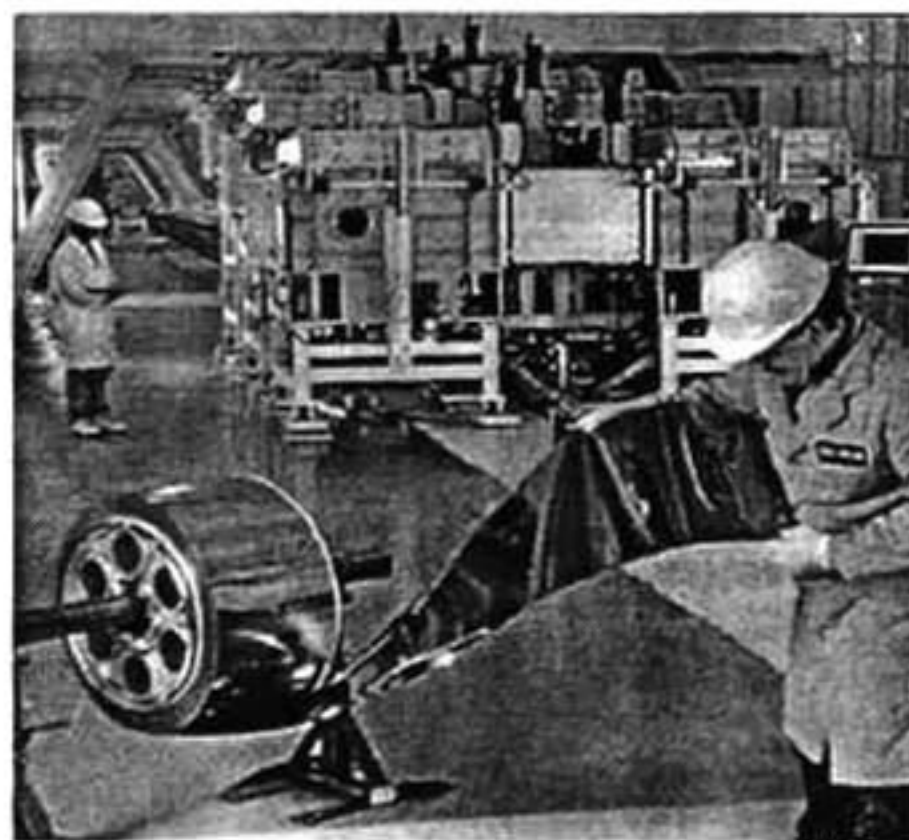


Figura 1.4 Celda solar policristalina flexible

Fuente: <http://www.uni-solar.com/PV%20Manufacturing.html>

Entre las celdas de películas delgadas policristalinas más promisorias se encuentran las estructuras de CdTe^{13-16} , $\text{CuIn}(\text{Se}/\text{S})_2$ (CIS)^{12,17,18} y $\text{Cu}(\text{Ga},\text{In})(\text{Se}/\text{S})_2$

(CIGS)^{12,19,20} en heteroestructura con CdS, material que funciona como la ventana. Se conocen como heterounión a las celdas formadas por la unión de capas n y p de materiales diferentes, como es el caso de estas celdas.

Las partes que componen la estructura de este tipo de celdas son las siguientes: un contacto metálico, una capa que funciona como contacto transparente, la capa ventana, la capa absorbente, el electrodo metálico y el substrato de vidrio. (ver fig. 1.5)

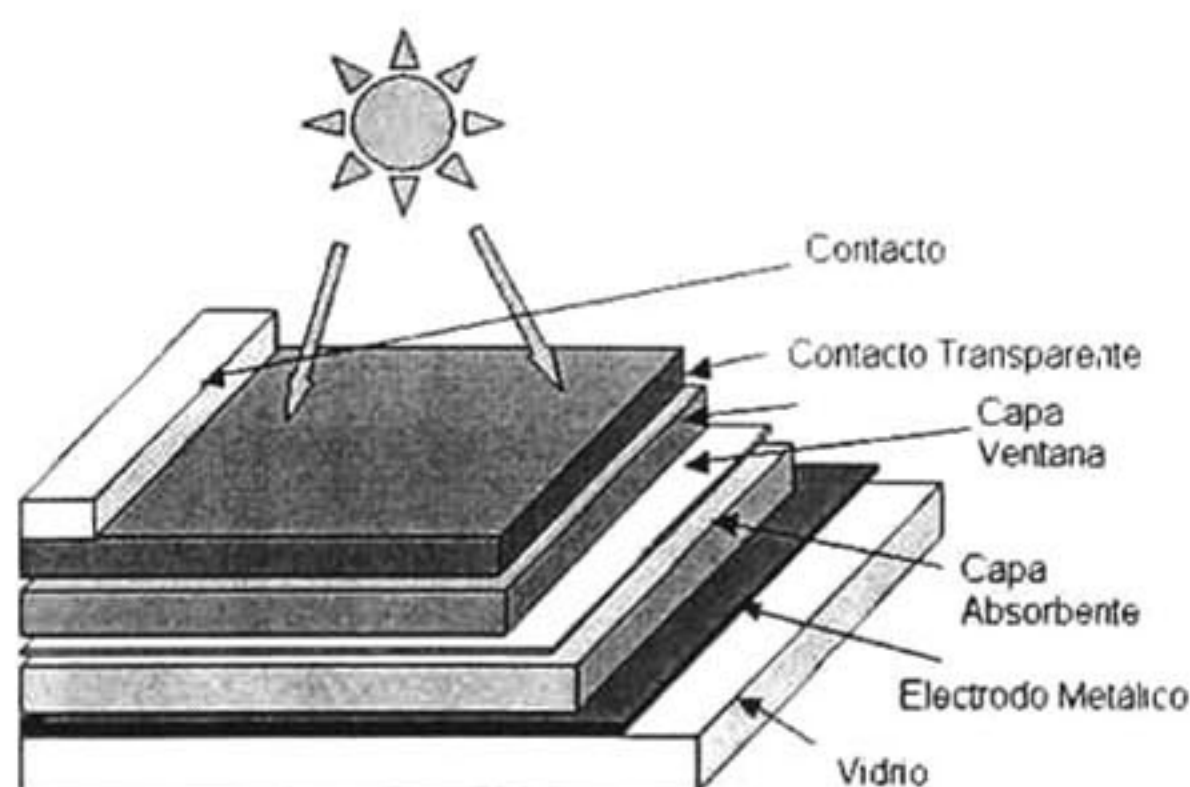


Figura 1.5 Diagrama de la estructura de una celda de películas delgadas policristalinas

Para la fabricación de la capa absorbente de CdTe, CIS y CIGS se pueden emplear diversas técnicas de depósito, como Electrodepósito¹⁷, Sublimación en Espacio Cerrado (CSS)¹⁴, Evaporación (CVD)¹⁵, Pulverización Iónica (Sputtering)¹⁶ y Aspersión Pirolítica (Spray Pirolisis)¹⁸ entre otras. La capa p o absorbente generalmente tiene un espesor aproximado de 200 nm.¹¹

La capa de CdS puede sintetizarse por diversos métodos, como la Evaporación^{14,15} o Depósito en Baño Químico (DBQ)^{12,13,19}. Esta capa funciona como la capa n de la celda, y su espesor varía de entre 50 y 100 nm. Se ha reportado que para la celda de CuInS₂ un espesor óptimo de 50 nm para la capa ventana depositada por la técnica de Baño Químico¹⁷

En la actualidad se están comercializando celdas de películas delgadas utilizando la técnica de baño químico para la ventana de CdS, ya que han resultado muy promisorias debido al bajo costo de producción y sus altas eficiencias (18.8%)^{11,12}.

En la tabla 1.1 se muestran los constituyentes de celdas de películas delgadas policristalinas más promisorias (CdS/CdTe, CdS/CIS, CdS/CIGS), junto con sus técnicas de crecimiento más comunes; actualmente se encuentran en el mercado este tipo de dispositivos¹¹

	CdTe	CIS/CIGS
ELECTRODO METÁLICO	Grafito	Mo (Sputering)
CAPA ABSORBENTE	CdTe (CSS)	Cu(GaIn)(SeS)₂ (CVD)
CAPA VENTANA	CdS-i (MRO)	CdS-i (MRO)
ELECTRODO TRANSPARENTE	SnO₂	ZnO-n⁺⁺ (Sputering)

Tabla 1.2 Constituyentes de las celdas de películas delgadas más promisorias en la actualidad

La técnica DBQ ha sido reconocida como un método muy conveniente para el depósito de películas de CdS en celdas solares policristalinas, ya que es un método económico, sencillo, y adecuado para sustratos de grandes áreas, además se obtienen muestras de muy buena calidad.²¹⁻²⁷

1.1.3 Técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ) en la Síntesis de Recubrimientos de CdS.

El DBQ es un método químico de síntesis de recubrimientos semiconductores, principalmente. Es posible sintetizar una gran variedad de sulfuros, seleniuros y óxidos de metales binarios y ternarios, que tienen gran potencial de aplicación en dispositivos optoelectrónicos^{11,21}. Sin duda uno de los mayores éxitos del DBQ es lo que se ha conseguido con el CdS en materia de celdas solares policristalinas de alta eficiencia (CdS/CdTe, CdS/CIS, CdS/CIGS).

En la figura 1.6 se muestra el esquema de un proceso típico de síntesis de películas de CdS por DBQ. Este método de obtención de CdS no requiere de condiciones experimentales complejas; simplemente consiste en la inmersión de los sustratos en una solución acuosa de pH alcalino y que está compuesta por iones libres (Cd^{++} y S^{-2}) lentamente generados. Esta solución es el Baño Químico, en adelante también nos referiremos a este como solución de crecimiento o de reacción. La temperatura necesaria para la reacción es relativamente baja, comúnmente se emplean temperaturas cercanas a los 80 a 90 °C.

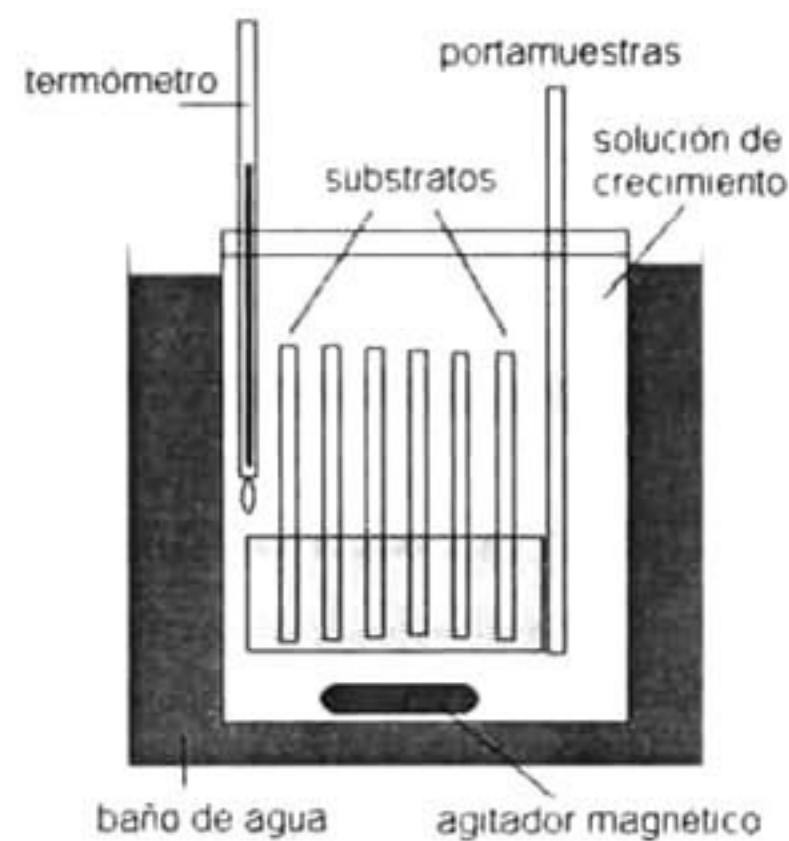


Figura 1.6 Arreglo experimental de un sistema DBQ

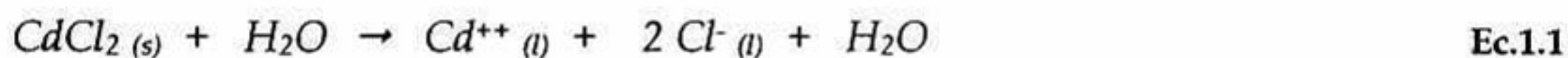
La cinética de los crecimientos DBQ se controla a través de las variables del depósito, como el pH, la temperatura y la concentración relativa de los reactantes. Existen reportes dedicados al análisis de la influencia de algunos de estos parámetros de reacción²⁸. Los substratos que habitualmente se emplean en crecimientos a escalas de laboratorio son vidrios portaobjetos de dimensión 75x25x1 mm.

La solución de crecimiento surge de la adición sucesiva de varios reactivos que contienen iones Cd^{++} y S^{-2} . Una fórmula representativa de síntesis de CdS , se compone esencialmente de soluciones acuosas de una sal de cadmio 0.05 Molar (M) y de tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$); como fuente de los iones cadmio (Cd^{++}) y los iones azufre (S^{-2}) respectivamente. Así como de hidróxido de amonio (NH_4OH), para ajustar el pH; y agua. Cabe señalar que este tipo de fórmula o sistema de reacción,

se aplica en la manufactura de celdas policristalinas que se están comercializando¹¹

1.1.3.1 Estado de las Especies Químicas Antes de la Mezcla

1.1.3.1.1 Fuente de Cadmio Para el crecimiento de películas delgadas de CdS se han empleado diversas sales, tales como nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), sulfato de cadmio (CdSO_4), acetato de cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), cloruro de cadmio (CdCl_2), entre otras sales. Un estudio realizado revela que si se emplea CdCl_2 como la fuente de los iones Cd^{++} , la cinética de crecimiento de los recubrimientos mejora²⁸. la Ec. 1.1 representa el estado de este compuesto en solución acuosa.

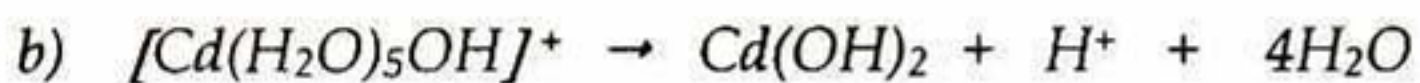
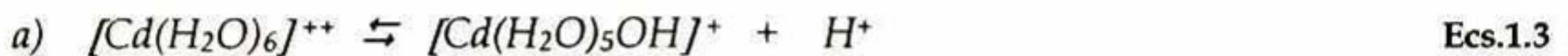


El CdCl_2 se encuentra totalmente disgregado en solución acuosa, a este tipo de compuestos se les conoce como electrolitos fuertes. Un electrolito se define como un soluto que se disocia para producir soluciones acuosas conductoras, este puede ser fuerte o débil dependiendo de su grado de disociación²⁹. Lo anterior implica que todo el Cd de la solución diluida de CdCl_2 , que se adicione al baño químico, estará disponible en forma ionizada para interactuar con el resto de los componentes del mismo. Habitualmente se representa como Cd^{++} o Cd^{+2} a la forma ionizada del cadmio, sin embargo sabemos que esta especie no se encuentra

precisamente libre como Cd^{++} , sino en su forma hidratada, como se muestra en la Ec.1.2.



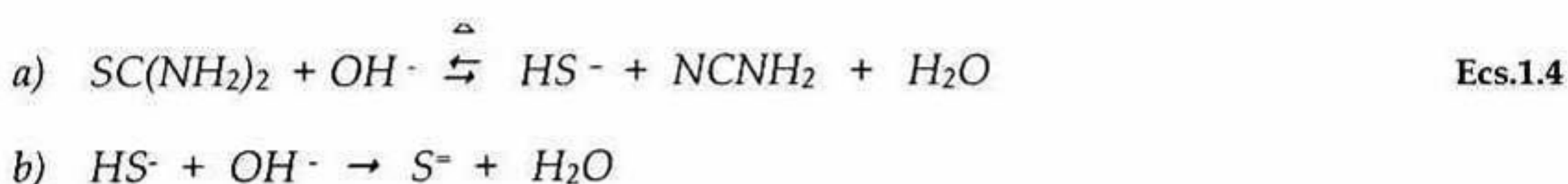
Los iones de cadmio en su estado hidratado, se comportan de acuerdo a las ecuaciones químicas siguientes (Ecs.1.3).



La solución fuente de Cd se compone fundamentalmente de especies hidratadas de Cd ionizado, más una proporción mínima de hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$), según lo muestran las ecs. 1.3. Para facilitar la notación, en adelante continuaremos utilizando Cd^{++} , para representar la forma ionizada del cadmio interactuando con la solución de reacción.

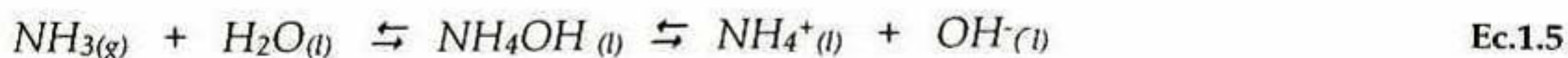
1.1.3.1.2 Fuente de Azufre La fuente más común de azufre, para los crecimientos de películas delgadas de CdS es la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), no obstante también se han empleado otras como tioacetamida ($\text{H}_3\text{C.C}(\text{S})\text{NH}_2$) o tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). Estos últimos son raramente utilizados como fuente de los iones sulfuro (S^{2-})³⁰.

En la solución de crecimiento, los iones S^{2-} se obtienen luego de la hidrólisis completa de la tiourea, la cual se lleva a cabo en dos etapas (Ecs.1.4), bajo condiciones de pH alcalino y calentamiento. En la primera etapa (a), los productos de la hidrólisis es el ion sulfhídrico (HS^-) y la cianamida ($NCNH_2$). Finalmente en un siguiente paso se obtiene el ión sulfuro (S^{2-}), luego de la hidrólisis del HS^- .



Según lo anterior, la solución fuente de azufre se compone esencialmente de tiourea sin hidrolizar, además de una bajísima proporción de los subproductos de la hidrólisis.

1.1.3.1.3 Hidróxido de Amonio (NH_4OH) Este componente es una disolución acuosa de Amoniacó (NH_3) cuyo equilibrio de ionización se escribe normalmente como se muestra en la Ec.1.5.



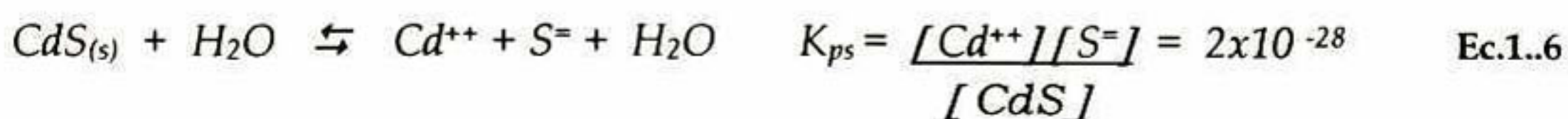
Esta solución alcalina está constituida por todas las especies que se mencionan en la Ec. 1.5, Amoniacó (NH_3), iones amonio (NH_4^+), iones hidroxilo (OH^-) e hidróxido de amonio (NH_4OH).

La función de la solución de NH_4OH en el baño químico, es la de proveer de NH_3 que sirva como agente acomplejante del cadmio, así como conferir el carácter alcalino al baño, indispensable para la hidrólisis de la tiourea.

1.1.3.2 Estado de Equilibrio de la Solución de Crecimiento

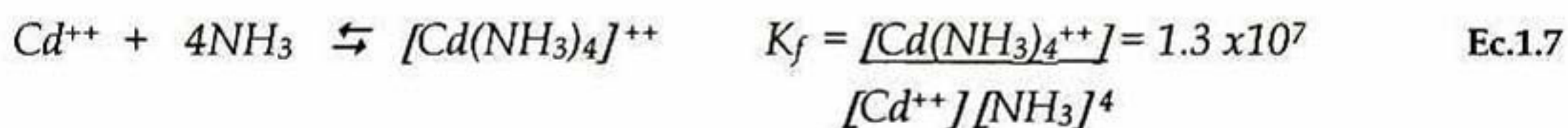
Una vez generada la solución reactiva o baño químico, los iones comienzan a interactuar entre sí alcanzando para cada interacción un estado de equilibrio químico. El estado de equilibrio de una reacción es el momento en el que la relación entre reactivos y productos es constante. Este momento se relaciona con una cantidad numérica denominada *constante de equilibrio* (K_{eq}), valor numérico que se obtiene a través de una ecuación algebraica cuyos términos son las concentraciones molares de las especies participantes en la reacción en equilibrio.²⁹ Existen diversos tipos de constantes de equilibrio, para el caso particular de las reacciones DBQ, son 2 los más importantes:

1.1.3.2.1 Constante del Producto de Solubilidad del CdS (K_{ps}). Esta cantidad define el estado de equilibrio para la solubilidad del CdS en agua. (Ec.1.6)³¹



Nótese que K_{ps} del CdS es una cantidad de muy baja magnitud, así que de la expresión algebraica es posible deducir que el CdS es prácticamente insoluble en agua. La precipitación del CdS ocurre cuando el producto iónico $[Cd^{++}][S^{-2}]$, excede al valor de K_{ps} del CdS. Dado que esta constante es muy pequeña el depósito de CdS puede ocurrir incluso a muy bajas concentraciones de Cd^{++} y S^{-2} .

1.1.3.2.2 Constante de Formación del Complejo (K_f) Otra de las interacciones importantes en la solución de crecimiento, es la reacción de formación del complejo iónico de cadmio y amoniac; la Ec.1.7 representa el estado de equilibrio entre estas especies, en donde K_f es la constante de formación de este Complejo³⁰.



Un ion complejo puede definirse como un ion formado de forma reversible por la unión de iones con moléculas o con otros iones, sin la participación de ningún fenómeno de oxidación o reducción en la unión. El tipo de enlace involucrado en esta interacción es covalente coordinado, siendo lo que se conoce como "ligando" o "acomplejante" el donador de los electrones (NH_3).¹

En nuestro caso el NH_3 es el donador de electrones, y su acción como acomplejante del Cd, está controlada por el equilibrio representado en la Ec.1.7. Conforme transcurre la reacción, y acorde con la K_f , el NH_3 atrapa y libera a los

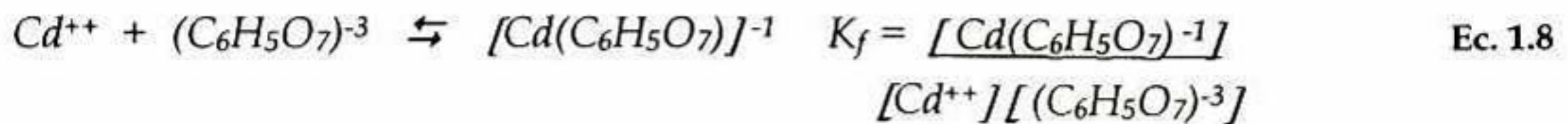
iones Cd^{++} regulando con esto su concentración en la solución de crecimiento. Como consecuencia, el grado de las interacciones $\text{Cd}^{+2} - \text{S}^{-2}$ decrece, de esta manera, la formación de partículas CdS resulta lo suficientemente paulatina como para retardar la formación de cúmulos de precipitado de tamaños coloidales en la solución, que terminen en fondo del reactor.

En toda reacción DBQ, es indispensable evitar la precipitación abrupta del semiconductor³²; la presencia prematura de estas partículas grandes, entorpece la síntesis de la película obstaculizando el tránsito de las especies químicas necesarias para el crecimiento, hacia la superficie del sustrato. Además de que dichas partículas pueden adherirse al recubrimiento en formación, deteriorando su calidad.

Para el depósito de películas delgadas de CdS por DBQ, además del NH_3 funcionan adecuadamente otros acomplejantes o ligandos del cadmio como etilendiamina, 1,2 diaminopropano, etanolamina, TEA e hidracina; incluso se ha encontrado que la etilendiamina es mejor en términos termodinámicos que el NH_3 y que para el depósito de CdS puede utilizarse en concentraciones menores³³.

Un inconveniente importante de utilizar amoníaco es su alta volatilidad y toxicidad, ya que esto implica dificultades experimentales al realizar los crecimientos. En este trabajo de investigación hemos experimentado con la sal Citrato de Sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), encontrando que este también es más apropiado que el amoníaco, debido a que es efectivo en su función, barato, no volátil e inocuo.

La reacción de formación de complejo con el ion citrato se muestra a continuación en la Ec.1.8.³⁴



En la reacción los iones Cd^{++} libres interaccionan con iones de citrato $(C_6H_5O_7)^{-3}$ formando iones complejos que regulan su concentración en el baño, y en consecuencia también la síntesis del CdS.

1.1.3.3 Mecanismos de Nucleación y Crecimiento (Fuentes: 9,22,23,28,31)

La síntesis de una película por DBQ sucede a través de procesos de nucleación y crecimiento, este fenómeno es equivalente a lo que ocurre en la precipitación de un sólido en solución.

La precipitación de un sólido en solución inicia con la presencia de centros de nucleación, en donde el producto iónico excede al producto de solubilidad; en presencia de los iones del medio estos núcleos crecen en la solución hasta alcanzar un tamaño crítico formando partículas coloidales dispersas.

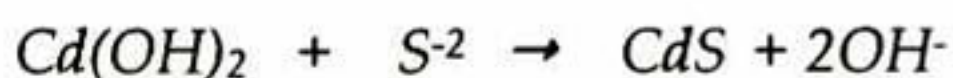
El crecimiento de películas de CdS en solución implica procesos de adsorción de especies en sitios superficiales del vidrio, reacciones químicas entre estas especies, difusión en la superficie e incorporación a la red. Según la hipótesis más común, para el caso de las películas delgadas de CdS el proceso inicia con la formación núcleos de hidróxido de cadmio $(Cd(OH)_2)$, sólido blanquecino

producto de la interacción entre iones Cd^{++} no acomplexados y grupos hidroxilo (OH^-) del medio alcalino.



En las etapas iniciales de la reacción se adhiere a la superficie del substrato de vidrio una capa fina de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, obedeciendo a la afinidad de sus grupos OH^- con los sitios superficiales del vidrio.

En un ambiente de pH alto junto con la contribución energéticas asociadas a la temperatura de reacción, se crea un medio favorable para que la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) sea hidrolizada hasta sus últimos productos, los S^{2-} y H_2O (Ecs.1.4). En esta situación la capa de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y los iones S^{2-} reaccionan de inmediato produciendo una película fina de CdS , de acuerdo a la reacción siguiente (Ec.1.10).



Dicha capa de CdS representa la semilla del crecimiento del recubrimiento. Otra hipótesis de la formación de la película de CdS , es la descomposición de un complejo *metaestable* ($\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), en la superficie que se encuentra adsorbido en la superficie.³⁵

Han sido propuestos dos mecanismos de formación del recubrimiento que en general son denominados como: *Mecanismo Ión por Ión* y *Mecanismo Cluster por Cluster*.

En el caso del mecanismo Ión por Ión, una vez formada primera capa de CdS, el crecimiento ocurre enseguida mediante la reacción directa de las especies elementales (Cd^{+2} y S^{-2}) cercanas a la superficie del substrato. Las películas que crecen por el mecanismo ion por ion tienen características particulares; son estructuralmente más ordenadas, lisas, fuertemente adheridas al substrato y con reflexión especular.

En el mecanismo cluster por cluster, ocurre la sedimentación de partículas coloidales de CdS, sobre el substrato. El $\text{Cd}(\text{OH})_2$ que precipita en la solución de crecimiento, rápidamente se convierte en coloides de CdS. Posteriormente estas partículas se unen a la superficie del substrato, formando una capa autocatalítica que crece conforme nuevas partículas se van aglutinando. Las películas obtenidas por este proceso son más gruesas, rugosas, adheridas al substrato con menor fuerza y opacas.

El tipo de mecanismo que sucederá en un experimento DBQ específico, y en consecuencia las propiedades físicas de los recubrimientos obtenidos, obedece a las condiciones termodinámicas que se establezcan en el reactor. Dichas condiciones dependen de la combinación de los parámetros variables de la reacción de depósito como el tipo y concentración de las sustancias implicados en la reacción, la temperatura, el pH del medio y hasta el tiempo que dure el

depósito. Respecto al tiempo del depósito, como ejemplo, puede ocurrir que cuando el crecimiento ha llegado a su etapa final y el recubrimiento permanece inmerso en el baño químico por más tiempo, la calidad y el espesor del mismo pueden verse afectados significativamente.

1.1.3.4 Papel del Substrato de Vidrio

La naturaleza del substrato o sus tratamientos previos al depósito, tienen una gran influencia en las características del crecimiento de las películas de CdS por DBQ²⁵. Usualmente los crecimientos de CdS por DBQ se realizan sobre vidrio, obteniéndose al final de la reacción películas en ambos lados de este substrato³⁶⁻³⁸. Algunos investigadores consideran que el lado que durante el crecimiento se encuentra de cara a las paredes del reactor, es de mejor calidad, por tanto ese lado es el que seleccionan para la caracterización^{36,37}

Por otro lado, en la literatura se ha reportado un método en el cual una capa ultradelgada de SnO₂ es creada sobre la superficie del substrato, esto se hace buscando mejorar los problemas de la pobre adhesión que presentan substratos de naturaleza polimérica frente a algunos materiales inorgánicos. Según estas publicaciones esta película asegura el mojado uniforme de la superficie a depositar, logrando sensibilizar o activar el substrato para el depósito.^{39,40}

En una reacción DBQ para CdS en la que se emplean sustratos vítreos de alta *mojabilidad*, la superficie de contacto entre la solución de crecimiento y el substrato será casi completa; de esta manera se propiciarán un gran número de

interacciones entre los núcleos de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y los sitios superficiales del vidrio. En consecuencia es propiciada una nucleación más efectiva, de manera que los cimientos de la película serán debidamente adsorbidos en la superficie del substrato, con lo que la película crecerá de manera uniforme y bien adherida. El mojado de las superficies puede ser cuantificado a través de lo que se conoce como el factor *mojabilidad* (S), cantidad dada con frecuencia en mJ/m^2 y definida como sigue ⁴¹:

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_v) \quad \text{Ec. 1.11}$$

En esta expresión γ es energía superficial y las letras s , v , y l de los subíndices significan sólido, líquido y vapor, respectivamente. El vidrio como todos los sólidos de alta energía superficial sufre fenómenos de adsorción de las moléculas de su entorno constantemente, como resultado su energía superficial (γ_{sv}) se ve disminuida dramáticamente, al igual que la capacidad de adsorción superficial. Bajo estas condiciones S será entonces negativo, lo que indica *mojabilidad parcial* (ver figura 1.7). Por su parte, mientras más limpio sea un vidrio, mayor su γ_{sv} , mayor capacidad de adsorción, y S será positivo, lo que significa una *mojabilidad total* de la superficie vítrea.

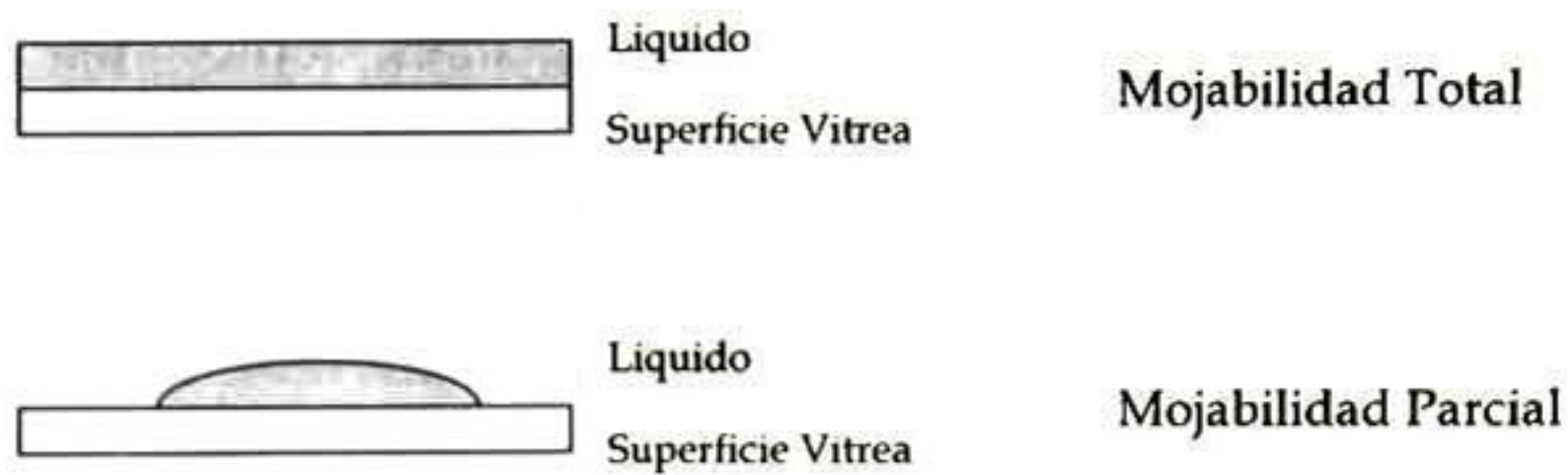


Figura 1.7 Representación esquemática del mojado de una superficie vítrea.

En una reacción DBQ para CdS en la que se emplean sustratos vítreos de alta *mojabilidad*, la superficie de contacto entre la solución de crecimiento y el sustrato será mayor; de esta manera se propiciarán un gran número de interacciones entre los núcleos de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y los sitios superficiales del vidrio. En consecuencia se propiciará una nucleación más efectiva, de manera que los cimientos de la película serán debidamente adsorbidos en la superficie del sustrato, con lo que la película crecerá de manera uniforme y bien adherida.

1.1.3.5 Ventajas y Desventajas del Crecimiento

Por DBQ es posible obtener películas de espesores adecuados y muy buena calidad óptica y estructural, a bajo costo y además sobre una gran variedad de superficies. La calidad de las películas que se preparan por DBQ es comparable a las que se sintetizan con otras técnicas más complejas como CVD^{12,15} o sputtering¹⁶.

El uso de la técnica DBQ para el depósito de películas delgadas de CdS no requieren de condiciones experimentales muy especiales, como altas presiones y temperaturas o reactivos caros. Además este proceso funciona adecuadamente en el depósito de CdS sobre substratos grandes, como los que se requieren para algunos tipos de celdas.²⁰⁻²⁷

Sin embargo DBQ también tiene algunos inconvenientes experimentales, los cuales se relacionan con el bajo rendimiento⁴² y alta toxicidad del proceso⁴³. Como ya hemos mencionado antes las fórmulas típicas de síntesis de CdS por DBQ se basan en soluciones diluidas de una sal de cadmio, amoníaco y tiourea. Al final del crecimiento se generan cantidades importantes de residuos tóxicos, los cuales se componen de cadmio en solución y de partículas de CdS precipitado. Cabe mencionar que el uso de compuestos de cadmio y manejo de sus residuos se encuentran fuertemente regulados en los EEUU³³, esto es debido a que este elemento causa efectos adversos a la salud humana. También el amoníaco (NH_3), es una sustancia altamente tóxica, pero este además es muy volátil. Otro aspecto es la dificultad que implica la limpieza del reactor al final de la síntesis, ya que al igual que en las superficies del substrato, las paredes del reactor quedan también cubiertas por una fuerte película de CdS.

A nivel experimental estos problemas pueden ser debidamente controlados, y esto es porque los crecimientos se llevan a cabo en pequeña escala; pero la aplicación de esta técnica a nivel industrial, representa considerables implicaciones ecológicas y económicas.

1.2 Estado Actual

En la actualidad la optimización de los crecimientos de películas delgadas de CdS por DBQ, ha generado interés entre la comunidad científica, esto se debe a la necesidad de producir dispositivos fotovoltaicos de bajo costo y mayor eficiencia. Existen reportes muy recientes de investigaciones que se han enfocado básicamente en dos aspectos: la eliminación del amoniacó de las fórmulas, para disminuir la toxicidad del proceso; y la reutilización de los residuos de la síntesis, para aumentar el rendimiento de las reacciones.

En el 2000, D.S. Doyle y colaboradores³³ diseñaron un método con el que controlan dos de los principales factores limitantes de la reacción en solución, la precipitación desmedida del CdS en solución y el depósito en las paredes del reactor. También sustituyen al amoniacó por etilendiamina, para que sea el ligando que la síntesis del recubrimiento demanda.

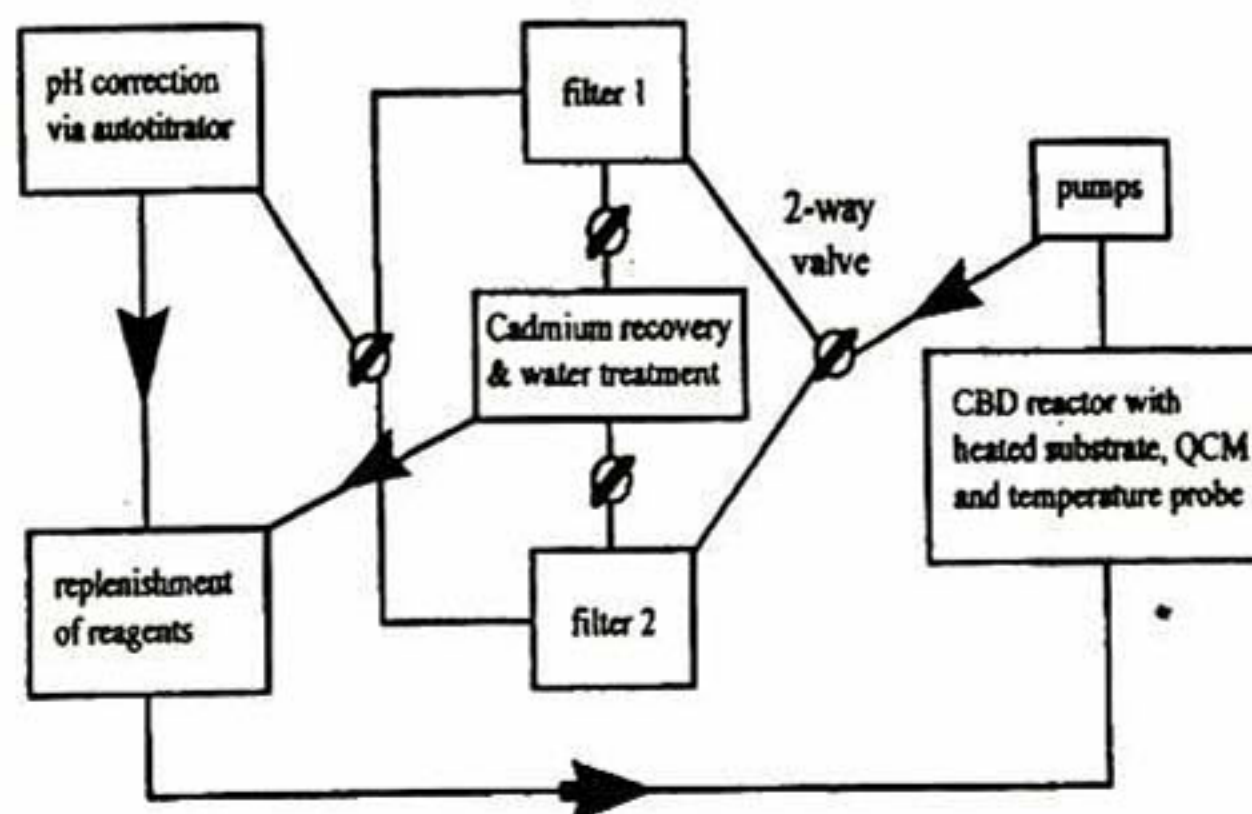


Figura 1.8 Representación esquemática del sistema DBQ para producir películas de CdS implementado por D.S. Doyle y colaboradores (2000)

Fuente: ³³

En la figura 1.8, se muestra un esquema del sistema de depósito implementado. Para conseguir esto requieren implementar un sistema cerrado en el que se incluye el uso de bombas para la circulación y reciclado de los reactivos, filtros para separar las partículas coloides de CdS, monitores y ajustadores de pH y un método de calentamiento exclusivo para el sustrato.

Por su parte Hariskos y colaboradores (2001)⁴² reportan un proceso en el que se reduce drásticamente los residuos, mediante la reutilización de amoníaco y la tiourea que no reaccionó; también P Nemeč y colaboradores (2002)^{44,45} logran crecimientos de películas prescindiendo de amoníaco.

M. Kostoglou y colaboradores (2003)⁴⁶, implementaron un sistema libre de amoníaco y de baja concentración de Cd en sus residuos (ver figura 1.9). En este trabajo también se desarrolló un modelo matemático con que se predice algunas características de las películas, como la cinética de crecimiento.

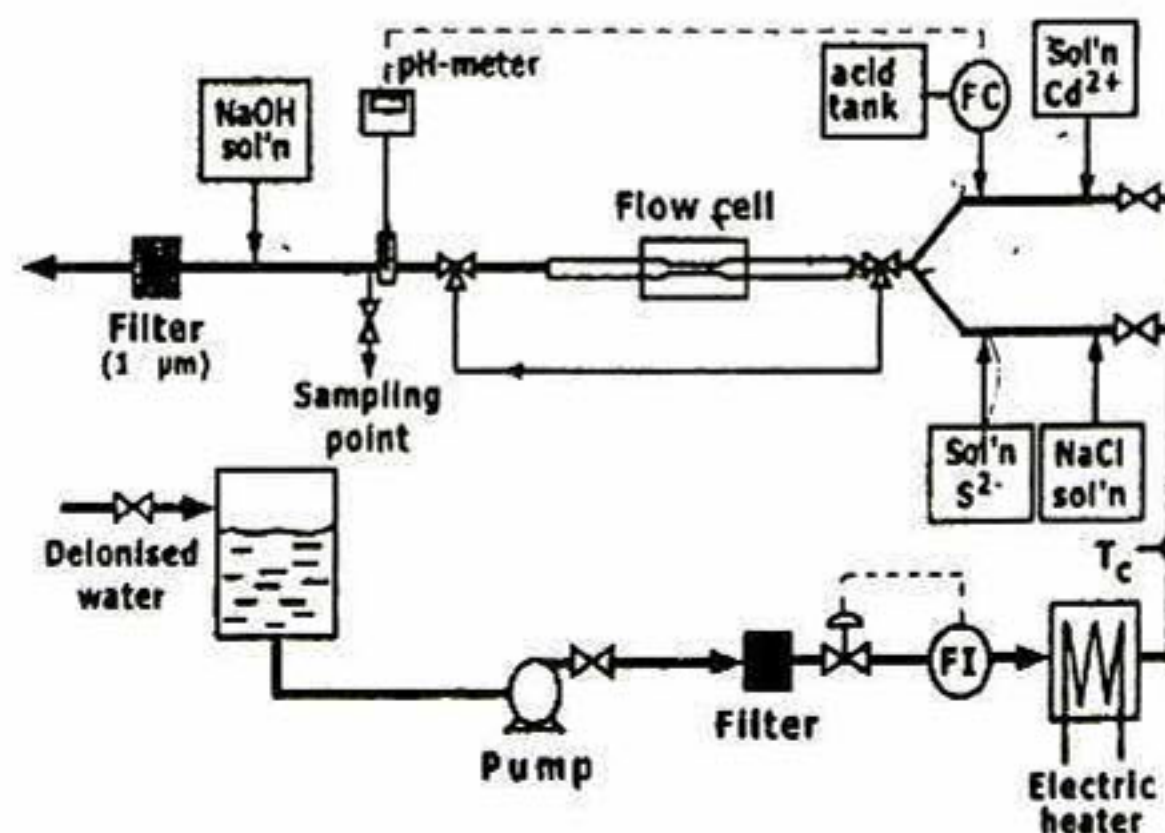


Figura 1.9 Representación esquemática del sistema DBQ para producir películas de CdS implementado por M. Kostoglu y colaboradores (2003).

Fuente: ⁴⁶

Así como es innegable que con los anteriores experimentos, se han conseguido grandes beneficios para los problemas ecológicos que los métodos DBQ tradicionales implican, tampoco se puede ignorar las complicaciones que algunos de estos procesos de síntesis envuelven, lo que los hace limitados para aplicarse para producciones a gran escala.

En este estudio se produjeron películas delgadas de CdS partiendo de métodos DBQ sencillos y ecológicamente más convenientes que los convencionales; consiguiéndose recubrimientos homogéneos, bien adheridos al sustrato, de apropiados espesores y propiedades ópticas y estructurales.

1.3 Justificación

No obstante los grandes avances conseguidos en materia de tecnologías fotovoltaicas cristalinas, su comercialización continúa frenada debido a que éstas aún no compiten con las tecnologías de generación de energía eléctrica convencionales. La razón principal de esto son sus altos costos de producción ya que la incorporación de un proceso en la industria manufacturera de cualquier producto, depende de factores de índole económico, lo cual es obvio ya que la pregunta básica que los productores se hacen es: ¿podremos hacer suficiente dinero?. Esta pregunta incluye cuestionamientos respecto a la complejidad de las tecnologías a implementar, el costo para arrancar, lo que se espera del proceso respecto al control, rendimiento, confiabilidad, recuperación de las fallas; también

se considera el mercado al que se van dirigir así como el costo y suministro de las materias primas a utilizar¹¹. Es por ello que se han realizado esfuerzos por abatir los costos de estas tecnologías, desarrollando tecnologías para la elaboración de celdas de películas delgadas policristalinas. Dichas tecnologías incluyen técnicas de síntesis de menor complejidad que sus antecesoras.

Entre las celdas más promisorias de la actualidad se encuentran las de CdTe, CIS y CIGS, en unión con una capa ventana de CdS, frecuentemente sintetizada mediante la técnica DBQ. Esta técnica de crecimiento responde favorablemente a los requerimientos de esta industria; y esto es porque a través de este método es posible obtener películas delgadas de CdS sobre sustratos de áreas grandes, de muy buena calidad y de propiedades convenientes para este tipo de dispositivos.

Sin embargo, cualquier intento por reducir aún más los costos de producción es favorable; de ahí el interés de optimizar la técnica de crecimiento de las capa de CdS, ya que a pesar de sus importantes ventajas, su aplicación a grandes escalas, representa también un impacto ecológico y económico significativo.

1.4 Referencias

1. Ayres Gilbert, *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª. ed. Harla. México. 1970.
2. Tyagi M.S. *Introduction to semiconductor materials and devices*. John Wiley and Sons. New York, USA. 1991.
3. Pankove J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc., New York, (1971).
4. *HandBook of Chemistry and Physics*. 80th edition. 1999-2000.
5. Jasprit Singh. *Dispositivos Semiconductores*. McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V. c 1997. México D.F. p.449-453.
6. Sylvia Tulloch, Sustainable Technologies International Pty Ltd. Solar Cells for Tomorrow, First International Conference on Energy Efficiency and Conservation Hong Kong on 15 January 2003.
7. Cook G, L. Billman y Adcock R., *Photovoltaic Fundamentals*, SERI-US Government Printing Office. (1991) Springfield, USA.
8. Van Overstraeten R., Mertens R. y Nijs J, "Progress in Photovoltaic Energy Conversión", *Reports on Progress in Physics* 45 (1982) 1041.
9. Hamakawa Y. *Photovoltaics Power en World Solar Summit* (1993) Paris.
10. Hedstroem J, *Conf, Rec, 19th IEEE PVSC Louisville 1993*
11. Rockett Angus. *Curso Manufacturing of Fotovoltaics, XXIII Congreso Nacional Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío*. (2003) Huatulco, Oaxaca.
12. Lux-Steiner MCh, Ennaoui A, Fischer ChH, Jäger-Waldau A, Klaer J, Klenk R, Könenkamp R, Matthes Th, Scheer R, Siebentritt A, Weidinger A. *Thin Solid Films*, 361 (2000) 533.
13. Tousková J, Kindl D, Tousek J. *Thin Solid Films*. 293 (1997) 272.
14. Kumazawa S, Shibutani S, Nishio T, Aramoto T, Higuchi H. Arita T, Hanafusa A, Omura K, Murozono M, Takakura H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 49 (1997) 205.
15. Takamoto T, Agui T, Kurita H, Ohmori M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 49 (1997) 219.
16. Shao M, Fischer A, Grecu D, Jayamatha U, Bykov E, Contreras-Puente G. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3045.
17. Gal D, Hodes G, Hariskos D, Braunger D y Shock HW. *Applied Physics Letters*, 73 (1998) 21.
18. Ortega-López M, Morales-Acevedo A. *Thin Solid Films*, 330 (1998) 96.
19. Contreras MA, Romero MJ, To B, Hasoon F, Noufi R, Ward S, Ramanathan K. *Thin Solid Films*, 403 (2002) 204.
20. <http://www.globalsolar.com/productline/airspace.htm>

21. Nair PK, Nair MTS, García VM, Arenas OL, Peña Y, Castillo A, Ayala IT, Gomezdaza O, Sanchez A, Campos J, Hu H, Suárez R., Rincón ME. *Solar Energy Materials and Solar cells* 52 (1998) 313.
22. Mondal M. Chaudhuri TK and Pramanik P. *Solar Energy Materials*. 7 (1983) 431
23. Kolhe Shailaja, Kulkarni SK, Nigavekar AS and Sharma SK. *Solar Energy Materials*. 10 (1984) 47.
24. Doña JM and Herrero J. J. *Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2810.
25. D. Lincot and Ortega-Borges R, J. *Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
26. O'Brien P, Saeed T. *Journal of Crystal Growth*, 158 (1996) 497.
27. Mahanty S, Basak D, Rueda F and Leon M. *Journal of Electronic Materials*. (1999) 559.
28. Ortega-Borges R. and Lincot D. J. *Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464.
29. Skoog/West, *Química Analítica*, 4a. ed., McGraw-Hill, c.1987 CBS Collage Publishing.
30. Hodes Gary, Course in Chemical Bath Deposition, Huatulco, México, Sept. 29-Oct.2,2003. Dept. of Materials and Interfaces Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel.
31. Frankenthal RP, L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry* (ed.). pags. 1-13-1-19. Nueva York; McGraw-Hill Book Co., 1963.
32. Kaur I, Pandya PK and Chopra KL. *J. Electrochem Soc.* 127 (1980) 943.
33. Doyle DS, Bayer A, Heinrich MR, Robbe O and O'Brien P.O. *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 150-154.
34. Kf del citrate
35. Kostoglu M, Andritsos N y Karabelas AJ. *Thin Solid Films*. 387 (2001) 115.
36. Nair PK and Nair MTS, *solar Energy Materials* 15 (1987) 431.
37. George PJ, Sánchez A, Nair PK and Huang L. *Journal of Crystal Growth*. 158 (1996) 53.
38. Oliva AI, Solis-Canto O, Castro-Rodriguez R and Quintana P. *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
39. Grozdanov I. *Chemistry Letters. The Chemical Society of Japan*. (1994) 551.
40. Grozdanov I. *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1234.
41. Chartier Pascal. La superficie del vidrio:bases para la investigación industrial. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 36 (1997) 475.
42. Hariskos D, Powalla M. Cheveldonnet N. Lincot D, Schindler A, Dimmler B. *Thin Solid Films*, 387 (2001) 179.
43. http://www.uni-solar.com/Our_Technology_a_Si.html
44. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Nemečová Y, Trojánek F, Malý P. *Thin Solid Films* 403 (2002) 9.
45. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Knížek K, Malý P. *Journal of Cristal Growth* 240 (2002) 484.
46. Kostoglu M, Andritsos N. and Karabelas AJ. *Journal of Coloid and Interface Science* 263 (2003) 177.

2

Objetivos

2.1 Objetivo General

Demostrar que es posible optimizar un proceso de Depósito en Baño Químico (DBQ) de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS), basado en soluciones de Cadmio, Citrato de Sodio y Tiourea, a través de modificaciones experimentales que conduzcan a métodos más eficientes y de menor toxicidad que los procesos convencionales de síntesis.

2.2 Objetivos Particulares

Analizar las consecuencias de prescindir del amoníaco, en el crecimiento y propiedades de los recubrimientos.

Mejorar el rendimiento de la reacción, realizando diluciones a la fórmula.
Estudiar el efecto de disminuir gradualmente la concentración de cadmio, en el

crecimiento y propiedades de las películas obtenidas a partir de estas fórmulas diluidas.

Determinar la influencia de la concentración de los iones hidroxilo (OH^-) en el crecimiento y propiedades de las películas.

Analizar el efecto disminuir la temperatura de reacción por debajo de los 70°C , sobre el crecimiento y propiedades de los recubrimientos. Estudiar la posibilidad de realizar crecimientos en temperaturas cercanas a la del ambiente.

Materiales y Métodos

Contenido

- 3.1 Condiciones de Síntesis de los Recubrimientos
- 3.2 Métodos de Caracterización de los Recubrimientos
- 3.2 Referencias

3.1 Condiciones de Síntesis de los Recubrimientos

Para conseguir los objetivos de este trabajo de investigación, se realizaron diversos crecimientos empleando substratos de vidrio Corning®, y como reactores, vasos de precipitado de vidrio de 100 ml. Antes de cada depósito, estos materiales se lavaron cuidadosamente con agua y jabón. Luego del lavado se enjuagaron con agua deionizada, esto con la finalidad de arrastrar los iones que pudieran quedar como residuo del agua de los lavados. En el caso de los substratos el procedimiento de limpieza es aún más riguroso, ya que las huellas

digitales o cualquier otro resto de “suciedad” pueden afectar la calidad de la película resultante.

Las soluciones necesarias para las reacciones, fueron preparados con agua deionizada. Inmediatamente después de la adición sucesiva de las soluciones, en las reacciones correspondientes, se colocaron 5 substratos sostenidos por las paredes internas del reactor en forma vertical. Luego de esto, se sumergió el vaso en un baño de agua de temperatura controlada *Lauda Brinkman, ecoline REZZO*, programado en la mayoría de los casos a 70°C. Las condiciones de altura sobre el nivel del mar fueron las de la ciudad de Querétaro, de 1825 metros.

En la figura 3.1 se muestra una fotografía del baño de agua que se utilizó para la síntesis de las películas delgadas de CdS de este proyecto.

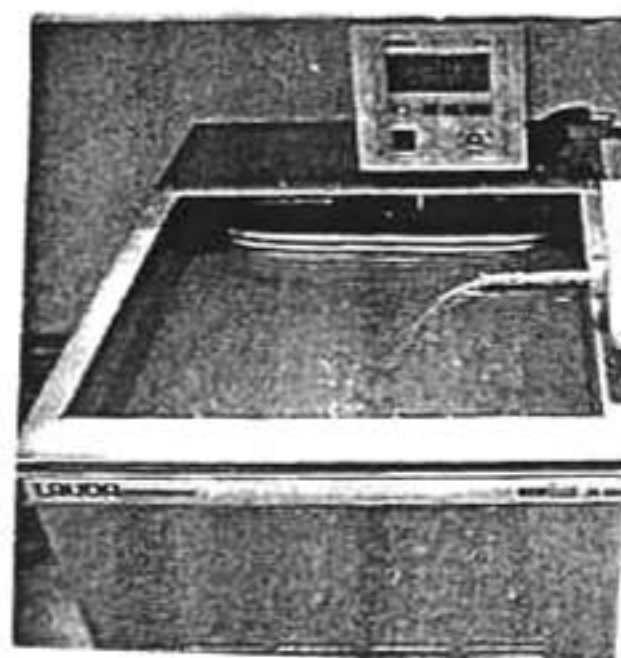


Figura 3.1 Fotografía del baño de agua utilizado para la síntesis

Por cada reacción de crecimiento realizada se obtuvieron 5 muestras de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos de tiempo de depósito; transcurrido cada tiempo de reacción fijado y con ayuda de unas pinzas se fue extrayendo cada vidrio portaobjetos del baño químico. Finalmente se eliminó el material excedente bajo el chorro de agua, y frotando firmemente en un solo sentido a la muestra, esto con la ayuda de un algodón; cabe destacar que implementamos este procedimiento como una prueba de adherencia de la película. Posteriormente, el recubrimiento se dejó escurrir hasta secar, para luego ser caracterizado. Cabe destacar que todas y cada una de las muestras estudiadas presentaron las características de una película delgada de CdS de muy buena calidad, es decir: amarilla, muy homogénea y fuertemente adherida a su substrato.

Después de cada síntesis, el agua de los lavados y los residuos del reactor fueron recuperados para su confinamiento.

En la figura 3.2 se muestra un diagrama de los experimentos de síntesis realizados, dicha figura, en adelante servirá como guía al analizar los resultados y discusión de cada serie de películas. Cada cuadro representa una serie de 5 muestras de CdS y se muestran de manera general los cambios llevados a cabo de una serie de a otra. También se incluye la concentración de cadmio en la solución de reacción, así como una tabla en donde se expone el intervalo de concentraciones de cadmio de las fórmulas tradicionales.

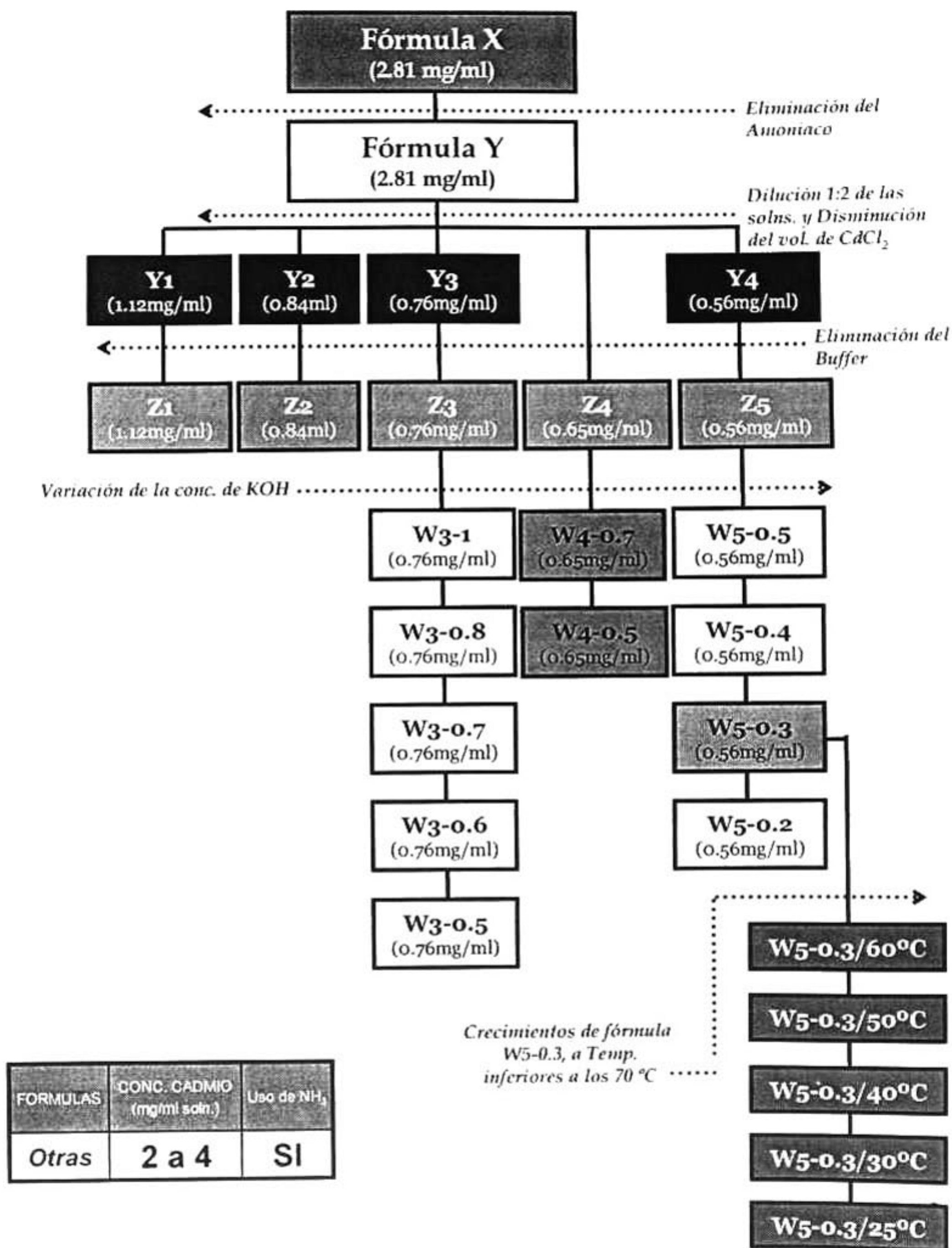


Figura 3.2 Diagrama de los experimentos realizados

A continuación se describen las características particulares de cada una de las fórmulas que hemos diseñado buscando nuestros objetivos. Para fines prácticos estas fórmulas se han etiquetado con letras y números.

3.1.1 Fórmula Con Amoniacó (X)

En esta parte de la síntesis se obtuvieron recubrimientos de CdS a partir de una fórmula que diseñamos basándonos en las características principales de una fórmula típica, como son la sal de cadmio, amoniacó y tiourea. También se incluyó al citrato de sodio, otro ligando del cadmio.

La solución de crecimiento de las películas de la serie X, surge de la adición sucesiva de 25 ml Cloruro de Cadmio Hidratado 0.1M ($\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), 20 ml Citrato de Sodio Hidratado 1M ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 15 ml Hidróxido de Amonio 4M (NH_4OH), 10 ml Tiourea 1M ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y H_2O deionizada hasta completar un volumen de 100 ml de solución de reacción. Inmediatamente después se sumergen los 5 substratos y se ordenan en el vaso de reacción, tapándolo herméticamente empleando papel parafina *Parafilm*[®]; esto con el objeto de evitar pérdidas de amoniacó por evaporación, mejorar el rendimiento y disminuir la toxicidad de nuestro proceso. La temperatura de la reacción fue de 70°C y los tiempos de depósito de 15, 30 60 90 y 120 minutos.

3.1.2 Fórmula Sin Amoniaco (Y)

La fórmula Y se trata de una fórmula en la que ya no se utiliza Amoniaco; también se incluye al hidróxido de potasio (KOH), el cual funciona como la fuente de iones OH⁻. El resto de los componentes se mantienen constantes en volumen y concentración. Esto es 25 ml de CdCl₂·2.5H₂O 1M, 20 ml de C₆H₅O₇Na₃·2H₂O 1M, 5 ml de KOH 1M, 15 ml de Solución Buffer de Boratos pH 10, 10 ml de CS(NH₂)₂ 1M y un volumen suficiente de H₂O deionizada para completar los 100 ml de solución de crecimiento. La temperatura de crecimiento fue de 70°C, y los tiempos de 15, 30, 60, 90 y 120 min.

En esta fórmula se incluyó al Buffer o amortiguador del pH, con el fin de controlar las fluctuaciones de pH que pudieran presentarse durante el proceso de depósito de la película.

3.1.3 Fórmulas Diluidas y Sin Amoniaco (Y1, Y2, Y3 y Y4)

Las concentraciones típicas de cadmio en las fórmulas que se reportan en la literatura, se encuentran entre 2 y 4 miligramos de cadmio por cada mililitro de solución de reacción¹⁻¹²; sin embargo se sabe que sólo una parte mínima (aprox. el 2%) del cadmio en los crecimientos DBQ forma parte de la película resultante, mientras que el resto queda como residuo de las reacciones. Es por ello que se han diseñado lo que hemos llamado las fórmulas diluidas, que corresponden a un conjunto de fórmulas con las que se logró obtener películas de CdS de muy buena

calidad pese a que se disminuyó considerablemente la cantidad de iones de cadmio de la solución reactiva.

Para construir las 4 fórmulas diluidas Y nos hemos basado en la fórmula Y libre de amoniaco, la cual fue descrita anteriormente. La concentración de los componentes de la reacción fue diluida a la mitad en todos los casos, e incluso el volumen de la solución de cadmio fue sucesivamente disminuido, de manera que la concentración de Cd en nuestros crecimientos Y1 a Y4 fue respectivamente de 1.12, 0.84, 0.76 y 0.56 mg/ml.

Las películas fueron depositadas en una solución preparada adicionando de manera secuencial soluciones de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M, 20 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 5 ml KOH 0.5 M, 5 ml Buffer de Boratos, 10 ml $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M y un volumen suficiente de H_2O deionizada hasta completar los 100 ml de solución de crecimiento. Los volúmenes de la fuente de cadmio fueron de 20, 15, 13.5 y 10 ml para las series Y1, Y2, Y3 y Y4 respectivamente, mientras que las condiciones de temperatura y tiempo de depósitos fueron idénticas a las de las fórmulas X y Y.

Luego de la reacción de depósito, las películas de las series Y1, Y2 y Y3, resultaron de color amarillo, homogéneas, bien adheridas a su substrato y presentan reflexión especular. Para las películas de la serie Y4 se encontraron características similares excepto por las muestra de 90 y 120 min, ya que éstas se desprendieron de su substrato durante los lavados. También destaca el hecho de que solo las películas de la serie Y1, es decir la fórmula de mayor concentración en

Cd, se pegaron por los 2 lados del substrato, mientras que el resto lo hizo en un solo lado.

En la tabla 3.1 se comparan las concentraciones de Cd de nuestras fórmulas con algunas de las fórmulas reportadas en la literatura. Además se encuentra información a cerca de si dichas fórmulas emplean o no amoniaco para la síntesis.

FÓRMULAS	CONC. CADMIO (mg/ml soln.)	USO DE NH ₃
X	2.81	SI
Y	2.81	NO
Y1	1.12	NO
Y2	0.84	NO
Y3	0.76	NO
Y4	0.56	NO
<i>Hailin Hu, P. K. Nair (1995)⁴</i>	CITRATO - 11.24 TEA - 2.81	SI
<i>P. J. George y cols. (1996)⁵</i>	2.81	SI
<i>J. R. Tuttle y cols. (1996)⁸</i>	2.25	SI
<i>P. Nemec y cols. (2002)^{9, 10}</i>	7.87	NO
<i>Miguel A. Contreras y cols. (2002)¹¹</i>	0.17	SI

Tabla 3.1 Concentraciones de Cadmio y presencia de Amoniaco en nuestras fórmulas, comparadas con algunas de las fórmulas reportadas en la literatura.

Se muestran algunos reportes que manejan en sus fórmulas concentraciones inferiores a las nuestras, sin embargo estas requieren de amoniaco lo que significa una desventaja importante que nosotros logramos superar.

Si comparamos los datos de los otros reportes incluidos en esta tabla con los de nuestras fórmulas diluidas (Y1-Y4), observamos una clara ventaja de estas

últimas, ya que logramos producir películas de CdS en baños de concentraciones bajas de Cd (0.56-1.12 mg/ml) y libres de amoníaco.

3.1.4 Fórmulas Diluidas Sin Amoníaco y Sin Buffer (Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5)

A partir de estas fórmulas se obtuvieron películas que depositadas en una solución preparada con los siguientes componentes: $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M, 20 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 5 ml KOH 0.5 M, 10 ml $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M y H_2O deionizada hasta completar 100 ml de solución de reacción. El volumen de la fuente de cadmio fue de 20, 15, 13.5, 12 y 10 ml para Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 respectivamente, con estos volúmenes la concentración de Cd en la solución fue de 1.12, 0.84, 0.76, 0.67 y 0.56 mg/ml respectivamente. Como se observa estas fórmulas son similares a las fórmulas diluidas Y, en cuanto a concentraciones de los reactantes y sus volúmenes. Esencialmente la diferencia con aquellas es que aquí eliminamos la solución Buffer de la fórmula de síntesis, con el objeto de simplificarla. La temperatura y tiempos de reacción, se mantienen para estos crecimientos.

Las películas de las series Z resultaron de características similares a las de las series anteriores; color amarillo, homogéneas, bien adheridas a su sustrato, presentan reflexión especular. Cabe señalar que excepto en el caso de la serie más concentrada (Z1) todas se depositaron solo en un lado de los sustratos.

3.1.5 Fórmulas Diluidas, Sin Amoniaco, Sin Buffer y Variando la Concentración de la Solución de KOH (W3, W4 y W5).

Estas fórmulas fueron diseñadas apoyándonos en algunas de las fórmulas diluidas y sin solución Buffer. Estas fueron las fórmulas Z3, Z4 y Z5 y corresponden a las de menor concentración en Cd, 0.76, 0.65 y 0.56 mg/ml respectivamente. A partir de estas fórmulas, se construyeron las W3, W4 y W5 de las que desprendieron nuevas fórmulas variando ahora la concentración de la solución de KOH utilizada.

La temperatura de los crecimientos fue para todos los casos de 70 °C, obteniendo 5 muestras de 15, 30, 60, 90 y 120 min en cada serie W.

Como resultado de estas reacciones se obtienen películas delgadas de color amarillo, muy homogéneas, con transparencia y reflexión especular, así como fuertemente adheridas a un solo lado del substrato.

3.1.5.1 Fórmulas W3

Estas fórmulas se caracterizan por tener una concentración de Cd de 0.76 mg/ml de solución de crecimiento, y se diferencian entre si por la concentración de la solución de KOH. Las fórmulas W3 se prepararon adicionando 13.5 ml $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M, 20 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 5 ml KOH XM, 10 ml $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M y H_2O deionizada hasta 100 ml de volumen total. A partir de esta formulación se obtuvieron 2 fórmulas W3 adicionales, para las que la

concentración de KOH fue de 0.7M (W3-0.7) y 0.6M (W3-0.6). La fórmula W3-0.5 es aquella en la que se utilizó KOH 0.5M, la antes llamada Z3.

3.1.5.2 Fórmulas W4

La fórmula base de las fórmulas W4 es la siguiente: 12 ml $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M, 20 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 5 ml KOH, 10 ml $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M y H_2O deionizada hasta completar 100 ml. En donde la concentración de KOH fue de 0.712 M (W4-0.7) y 0.5 M (W4-0.5 antes Z4). La concentración de Cd es de 0.65 mg/ml de solución de reacción.

3.1.5.3 Fórmulas W5

Para las películas W5 se utilizó la siguiente fórmula base: 10 ml $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M, 20 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 M, 5 ml KOH, 10 ml $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M y H_2O deionizada. La concentración de KOH para cada serie fue de 0.5 M (W5-0.5 antes Z5), 0.3 M (W5-0.3) y 0.2 M (W5-0.2). La concentración de Cd de esta formulación es de 0.56 mg/ml de solución de reacción, la menor que se ha alcanzado.

3.1.6 Crecimientos de Temperaturas Inferiores a 70°C

Estos crecimientos se realizaron a partir de la fórmula antes descrita W5-0.3, debido a que resultó ser la mejor desde el punto de vista de la eficiencia de la

reacción. A pesar del bajo contenido en Cd, a 70°C la cinética de crecimiento fue apropiada obteniéndose películas de buena calidad óptica y estructural.

Mediante la fórmula W5-0.3, se consiguieron recubrimientos a 60 y 50°C en tiempos de 15 a 120 minutos. A 40°C solo fue posible obtener muestras de 90 y 120 minutos, debido a que a temperaturas bajas la reacción es más lenta. Tomando en cuenta lo anterior, se diseñaron depósitos más prolongados obteniéndose películas de CdS a temperaturas de 50, 40, 30 y 25 °C y tiempos de 2 a 5 horas.

3.2 Equipos de Caracterización de las Películas

El estudio de las propiedades de los recubrimientos se realizó empleando diferentes instrumentos de medición. Equipos tales como un Difractómetro de Rayos X *Rigaku D/max-2100*, un Espectrofotómetro de Reflexión y Transmisión *Film Teck™ 3000*, así como un Microscopio Electrónico de Barrido *XL 30 ESEM Phillips*.

El experimento de Difracción de Rayos X arroja como resultado Patrones o Difractogramas, cuyo análisis nos permitió determinar las propiedades estructurales de las muestras sintetizadas, tales como, la fase cristalina presente, constantes de red, tamaño de grano, orientación preferencial y la presencia de tensiones en la red.

Del Espectrofotómetro de Reflexión y Transmisión, por su parte, obtuvimos los Espectros que se emplean para estudiar las propiedades ópticas de las

películas. Los datos experimentales obtenidos se ajustan considerando un sistema de dos capas, representadas por la película de CdS y el substrato de vidrio. De esta forma pueden ser determinados parámetros de interés como el espesor, rugosidad y ancho de banda de energías prohibidas.

El análisis de las muestras por Microscopía Electrónica de Barrido se empleó para estudiar su morfología superficial. Se obtienen imágenes en donde se observa claramente el tipo de topografía de las películas de CdS; lisa o granular, y el tamaño y número de agregados superficiales presentes.

Para las series X y Y, también se utilizó un Espectrofotómetro *Spex 1403 Spectracq*, para determinar los espectros Raman, identificando los modos de vibración característicos del CdS. En este experimento se utilizó como fuente de excitación un láser de Argón de 488 nm.

3.3 Referencias

1. Jadhav US, Kale SS y Lokhande C. *Mat. Chem Phys.* 69 (2001) 125.
2. Sebastian PJ. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2956.
3. Sebastian PJ. Ocampo. *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4548.
4. Hu H, Nair PK. *Journal of Crystal Growth.* 152 (1995) 150.
5. George PJ, Sánchez A, Nair PK, Huang L. *Journal of Crystal Growth.* 158 (1996) 53.
6. George PJ, Sanchez A, Nair PK, y Nair MTS. *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3624.
7. Ristova M, Ristov M, Toser P y Mitreski M. *Thin Solid Films.* 315 (1998) 301.
8. Tuttle JR, Ward JS, Dude A, Berens TA, Contreras MA, Ramanathan KR, Tennant AL, Keane J, Cole AD, Emery K, Noufi R. *Proceedings of MRS Meeting.* 426 (1996) 143.
9. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Knížek K, Malý P. *Journal of Cristal Growth.* 240 (2002) 484.

10. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Nemcová Y, Trojánek F, Malý P. *Thin Solid Films* 403 (2002) 9.
11. Contreras MA, Romero MJ, To B, Hasoon F, Noufi R, Ward S, Ramanathan K. *Thin Solid Films*, 403 (2002) 204.
12. Castro-Rodríguez R, Sosa V, Oliva AI, Iribarren A, Peña JL, Caballero-Briones F. *Thin Solid Films*, 373 (2000) 6.

4

Resultados y Discusión

Contenido

- 4.1 Series X y Y
- 4.2 Series Y1, Y2, Y3 y Y4
- 4.3 Series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5
- 4.4 Series W3, W4 y W5
- 4.5 Series W5-0.3 Crecidas a Bajas Temperaturas
- 4.6 Referencias

4.1 Series X y Y

Las Series X y Y corresponden a los crecimientos de películas de CdS a partir de fórmulas del sistema $\text{CdCl}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{-CS(NH}_2\text{)}$, con y sin amoniaco respectivamente; incluyendo al $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ como el agente acomplejante del Cd. Estos resultados conducen al análisis de las consecuencias de eliminar el amoniaco de la formulación.

4.1.1 Propiedades Estructurales

Las propiedades estructurales de las muestras se estudiaron mediante la Técnica de Difracción de Rayos X. El experimento que se efectuó arroja como resultado los patrones de difracción o difractogramas que se muestran en la figura 4.1. Estos patrones corresponden a las películas de la serie X y muestran que dichos recubrimientos son policristalinos.

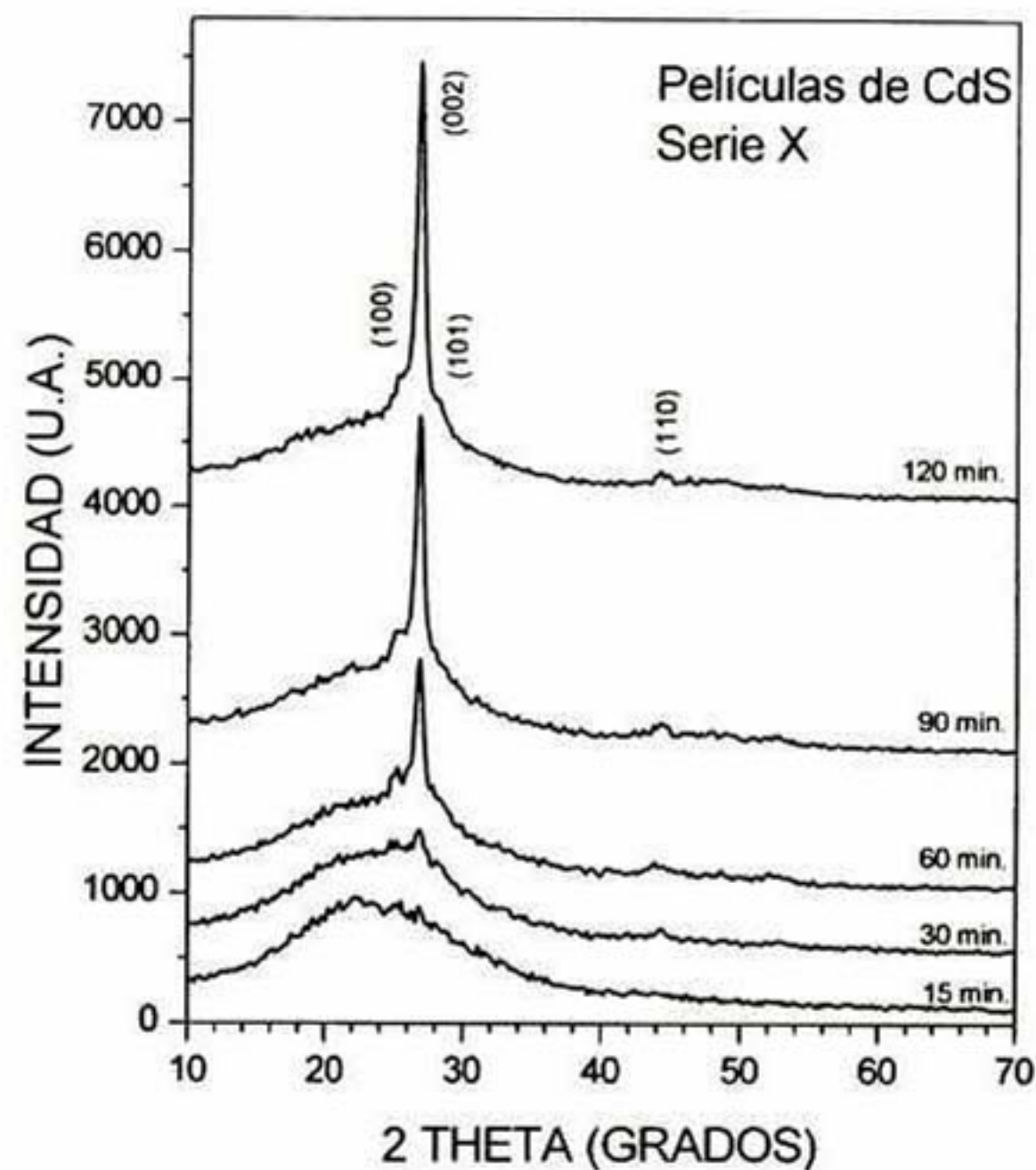


Figura 4.1 Patrones de Difracción de Rayos X de películas de CdS fórmula X depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min

Se distinguen señales de difracción ubicadas a los 25, 26.5, 28.2 y 44 grados aproximadamente, siendo la de 26.5° la más intensa; también es claro que estas señales se encuentran acopladas a una banda ancha que se encuentra centrada alrededor de los 25 grados, esta banda es una señal que no pertenece a la muestra

analizada sino que corresponde al sustrato. Las señales que presentan las películas de CdS estudiadas, se relacionan con las líneas de difracción producidas por los planos cristalinos (100), (002), (101) y (110) del CdS en polvo de estructura hexagonal CdS¹.

Se observa que la intensidad de la difracción de cada plano cristalino, aumenta conforme transcurre el tiempo de depósito de las películas, mientras que la señal del sustrato se oculta; esto se debe al incremento del espesor.

La línea de difracción de mayor intensidad indica la orientación preferencial de los cristales. La orientación preferencial al plano (002) es una característica común de las películas de CdS depositadas por DBQ, siendo de mayor intensidad cuando se utiliza citrato como agente acomplejante²⁻⁴. El plano (002) de la fase hexagonal, corresponde al plano perpendicular al sustrato.

La figura 4.2 muestra los resultados de la serie Y, películas de CdS obtenidas partiendo de una fórmula libre de amoníaco. Estos patrones de difracción exhiben solo la señal que se ubica alrededor de los 26.5 grados; como en el caso de la serie X, esta difracción coincide con la producida por los planos (002) del CdS hexagonal; sin embargo también coincide con la línea de difracción (111) de la fase cúbica del CdS. No se realizó mayor análisis para resolver la incertidumbre, no obstante asumimos que las películas de la serie Y son hexagonales. Las razones de esta afirmación se sustentan en lo siguiente: tomando en cuenta la composición de las fórmulas, consideramos que el mecanismo de reacción que se lleva a cabo para la serie Y debe ser similar al de la serie X, en

donde claramente se puede distinguir la fase hexagonal; así mismo, la apariencia de los recubrimientos resulta ser equivalente a la de otras películas hexagonales reportadas previamente⁵.

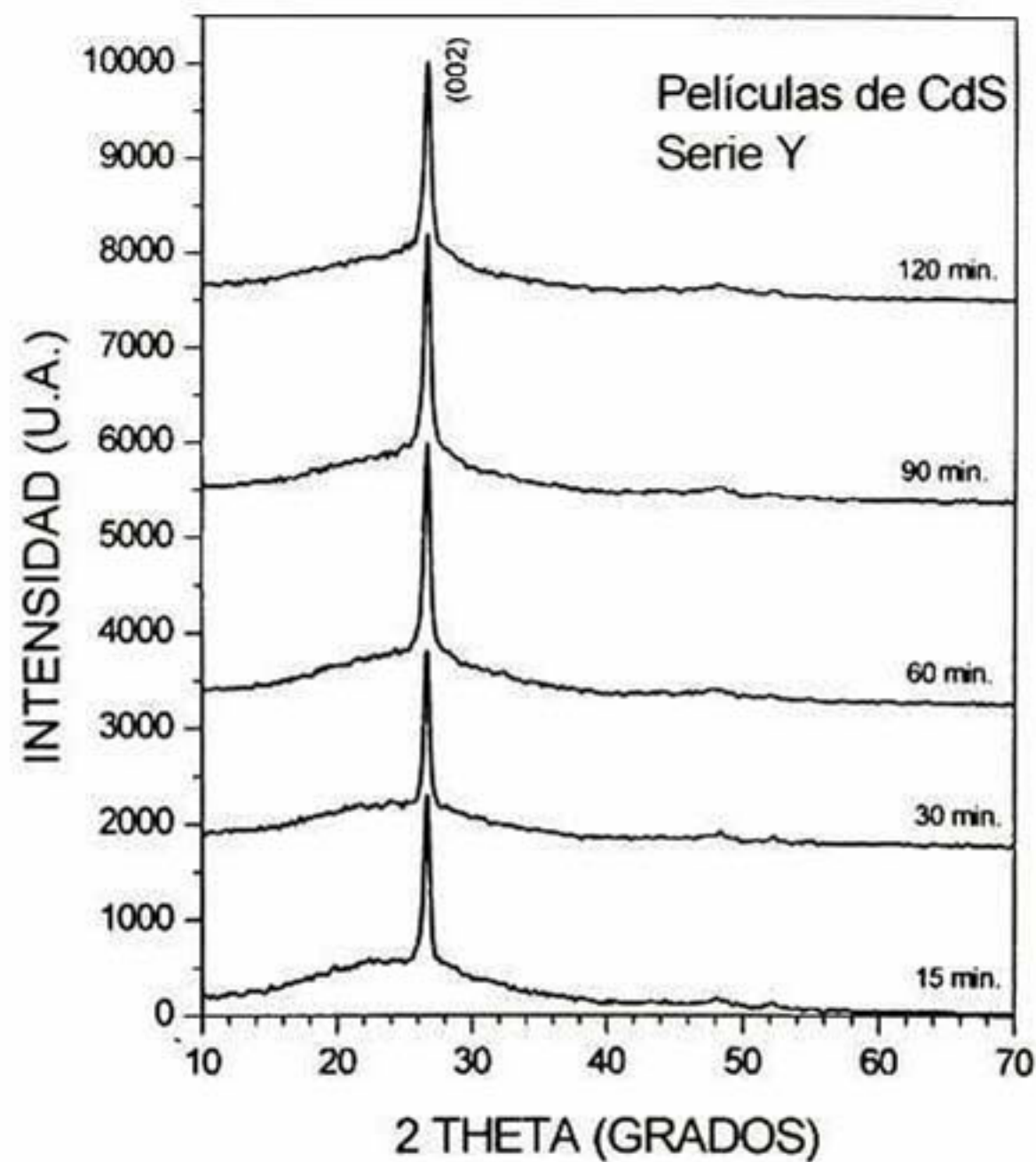


Figura 4.2 Patrones de Difracción de Rayos X de películas de CdS fórmula Y depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min

4.1.1.1 Tamaño de Grano (tg) y Constante de Red c

Cuando se ajustan las señales de la difracción a las funciones de la gaussiana, se puede obtener información estructural adicional de las películas de CdS. Los parámetros de ajuste proveen los valores 2θ del pico centrado y el ancho a la altura media, y usando la fórmula de Debye-Scherrer⁶ se puede obtener los

valores de tamaño de grano (tg) y constante de red c de las películas. En la figura 4.3 se grafican los valores de c y tg contra el tiempo de depósito de cada muestra.

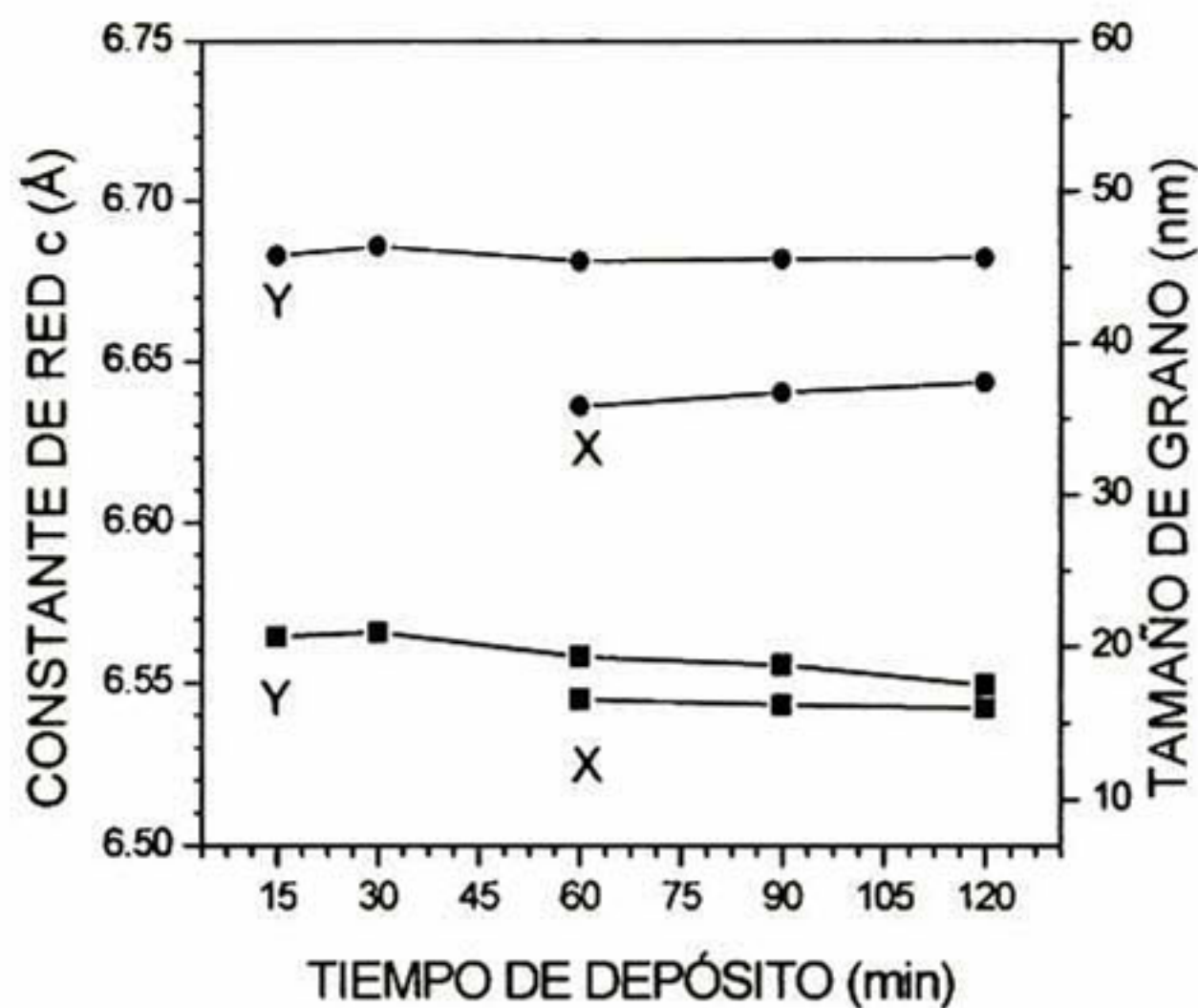


Figura 4.3 Constantes de red c (●) y tamaños de grano (■) de las películas de las series X y Y

Analizando la figura 4.3 se observa que el valor promedio de la constante de red c para la serie X es de 6.638 \AA , valor que resulta ser 1.1% menor que el valor de la c reportada para el CdS en bulto o bulk (6.713 \AA)⁷. Lo anterior indica que los recubrimientos se encuentran bajo tensión a lo largo del plano (002), plano perpendicular al sustrato. Por su parte el tamaño cristalino (tg) promedio de las películas X, fue de 16.2 nm. En la figura solo se muestran los valores para las películas X de 60, 90 y 120 minutos, esto se debe a que no fue posible ajustar las señales de difracción de las películas más delgadas de la serie X.

Para el caso de los recubrimientos de la serie Y el promedio de c es mayor, $c = 6.683 \text{ \AA}$, lo cual representa un decremento de un 0.45% respecto al valor del

CdS en bulto. No obstante que las películas de la serie Y también se encuentran bajo tensión, se encuentran más relajadas que las de la serie X. El tg promedio de estas películas fue de 19.4 nm

4.1.2 Propiedades Ópticas

Para el estudio de las propiedades ópticas de los recubrimientos sintetizados, se empleó la Técnica de Espectroscopía de Reflexión y Transmisión (ERT). En la figura 4.4 se han graficado con líneas continuas los espectros de transmisión (T) y reflexión (R) obtenidos de las películas X y Y de 30 min de depósito. En esta ocasión analizaremos solo el caso de las muestras de 30 min, sin embargo cabe destacar que el comportamiento de éstas es representativo de las series completas.

El borde de absorción en la muestra de CdS X se encuentra ubicado a menores longitudes de onda, que el de la muestra de CdS Y. La transmisión de ambas esta entre 70 y 90%, en longitudes de onda mayores a la del borde. Por otro lado, la reflexión está entre 5 y 25% en todo el intervalo de medición.

Los espectros obtenidos fueron ajustados al modelo de Tauc-Lorentz⁸ considerando un sistema de dos capas, esto es la capa de CdS sobre el substrato. Los resultados de estos ajustes se muestran en la figura como líneas punteadas. En general para todas las muestras, los espectros de T y R simulados reproducen apropiadamente los espectros experimentales a lo largo de todas las longitudes de onda.

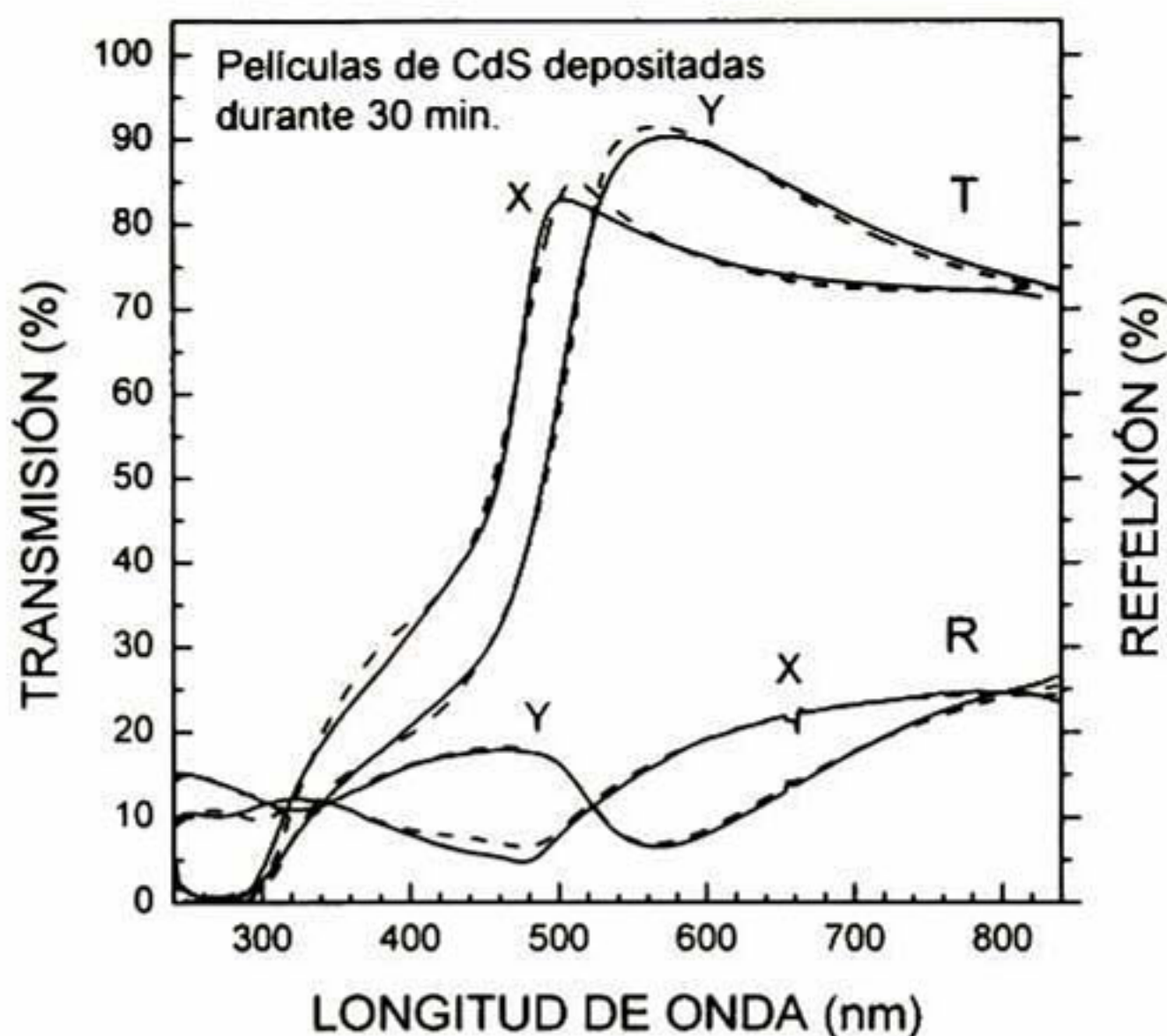


Figura 4.4 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de CdS X y Y depositadas durante 30 minutos

4.1.2.1 Espesores y Rugosidades

Del procedimiento de ajuste fueron obtenidos los valores de espesor y rugosidad de las películas de las series X y Y. La rugosidad estimada para cada caso fue de 22 y 19 nm respectivamente. En la figura 4.5 se grafica el espesor de las películas de ambas series como función del tiempo de depósito.

Los espesores alcanzados después de 2 horas de depósito son de 210 nm para la serie X y 170 nm para la serie Y. Como se puede observar, con la fórmula sin amoníaco el espesor máximo conseguido es comparable al de la serie X, serie que representa a las que se obtienen de fórmulas convencionales (con NH_3).

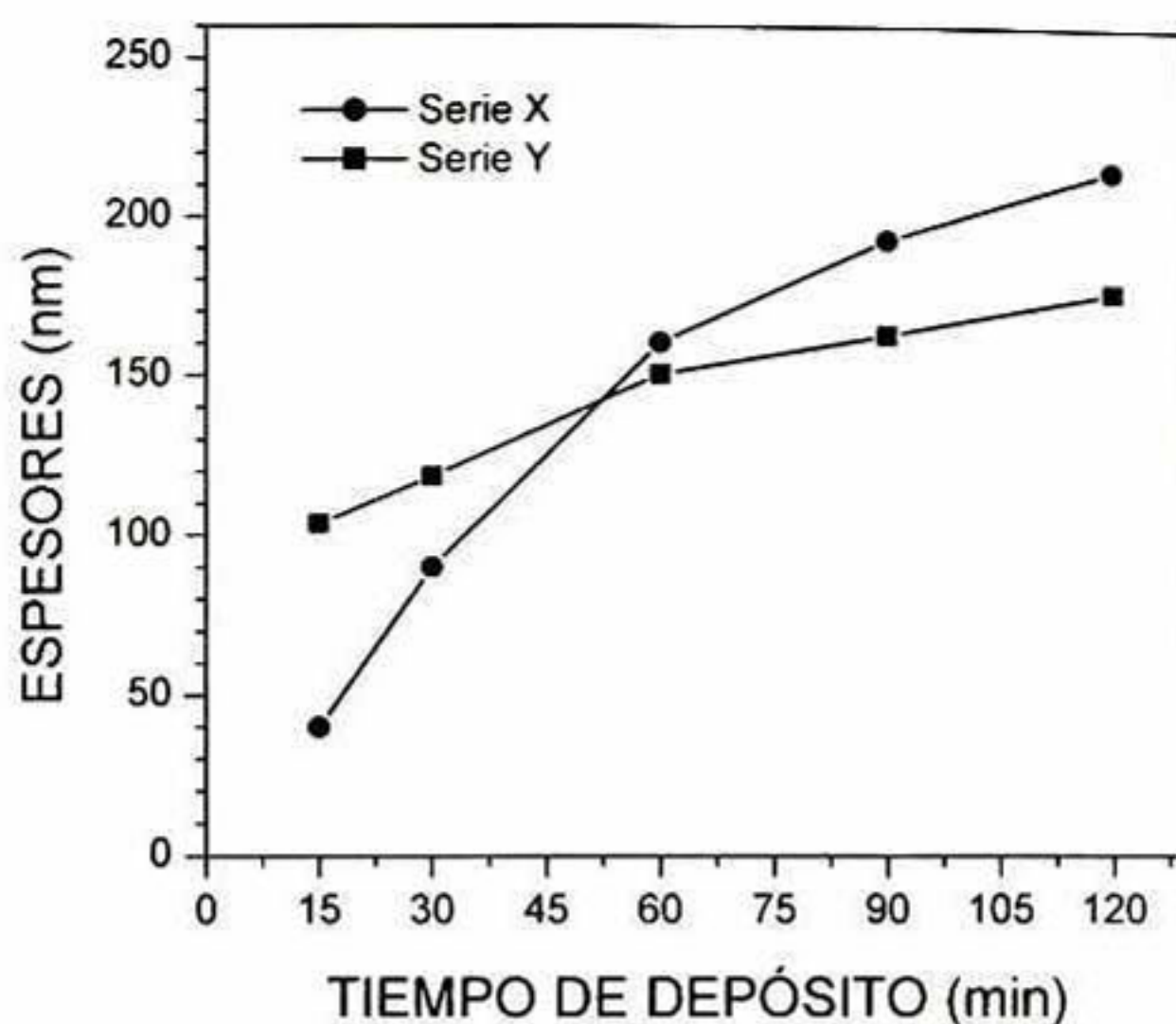


Figura 4.5 Espesores de las películas de CdS X y Y, como función del tiempo de depósito.

Aunque los espesores de las películas de ambas series, son cercanos las cinéticas de crecimiento tienen sus diferencias. La serie Y crece más rápido que la X en los primeros minutos de la reacción. Obsérvese en la figura 4.5 los primeros 15 minutos del crecimiento; la muestra X-15 es de 40 nm, mientras que la Y-15 tiene un espesor superior a los 100 nm.

4.1.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)

El valor del Ancho de Banda de Energías Prohibidas o Energía gap (E_g) de cada una de las muestras sintetizadas, fue determinado a través de sus espectros de transmisión. Esto se realiza aplicando el Modelo de las Transiciones Directas entre Bandas de Energía Parabólicas⁷.

Para esto hemos graficado el espectro del cuadrado de la densidad óptica por la energía al cuadrado $(OD \times E)^2$ contra la energía (E) para las películas X y Y.

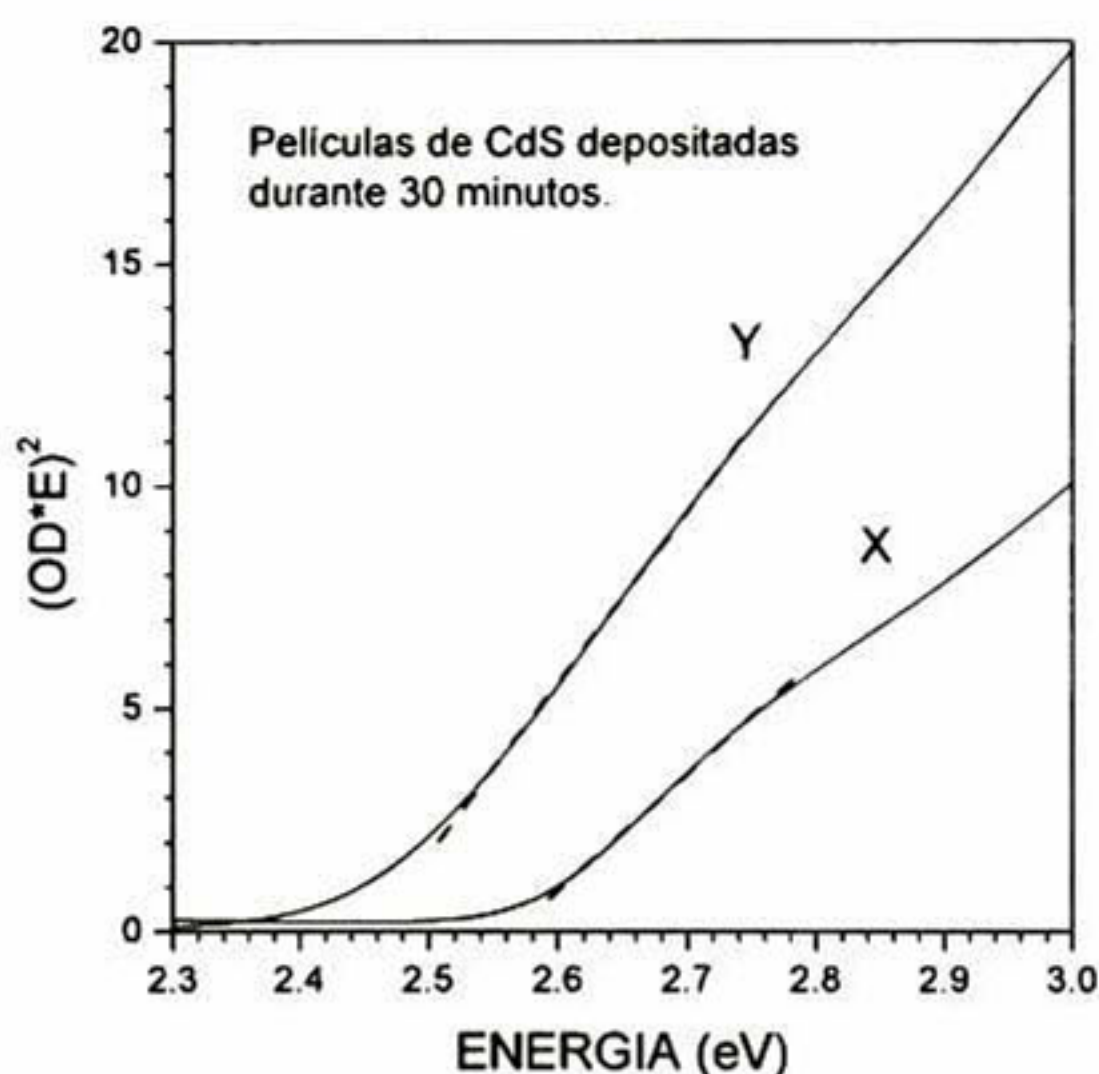


Figura 4.6 Espectros de $(DO \cdot E)^2$ contra (E) para las películas de CdS X y Y depositadas durante 60 minutos. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste a las líneas sólidas en el borde de absorción

En la figura 4.6 se muestra la gráfica construida para las películas X y Y de 30 min de tiempo de depósito, en donde DO es la densidad óptica y E es la energía de los fotones que inciden sobre el material.

DO se relaciona con el coeficiente de absorción (α) como sigue: $DO = \alpha x$, donde x es el espesor de la muestra. A su vez $\alpha = 4\pi k / \lambda$, donde k es el coeficiente de extinción y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Los espectros experimentales deben ajustarse a una línea recta, cuya intersección con el eje de las abscisas (eje x) representa el valor de la energía gap

según el modelo utilizado. Las líneas punteadas de la gráfica muestran el mejor ajuste al modelo teórico para cada muestra.

El valor promedio de E_g determinado para la serie X fue de 2.58 eV, mientras que para la serie Y fue de 2.48 eV (ver fig. 4.7). El E_g promedio de la serie X se considera alto, pero incluso en algunos casos ha sido reportado como de 2.6 eV⁹, esto se ha explicado atribuyendo el fenómeno a efectos de confinamiento cuántico debido al tamaño pequeño de los cristales que constituyen al material¹⁰. De cualquier manera, en nuestro caso hemos asumido que tal corrimiento hacia energías mayores se debe solo a un efecto de esfuerzos de tensión en la interfaz película-substrato, la cual produce una compresión de la constante de red de aproximadamente 1.1% (ver figura 4.3). Este fenómeno es el mismo que ocurre en las películas de la serie Y, solo que en menor grado (0.45%).

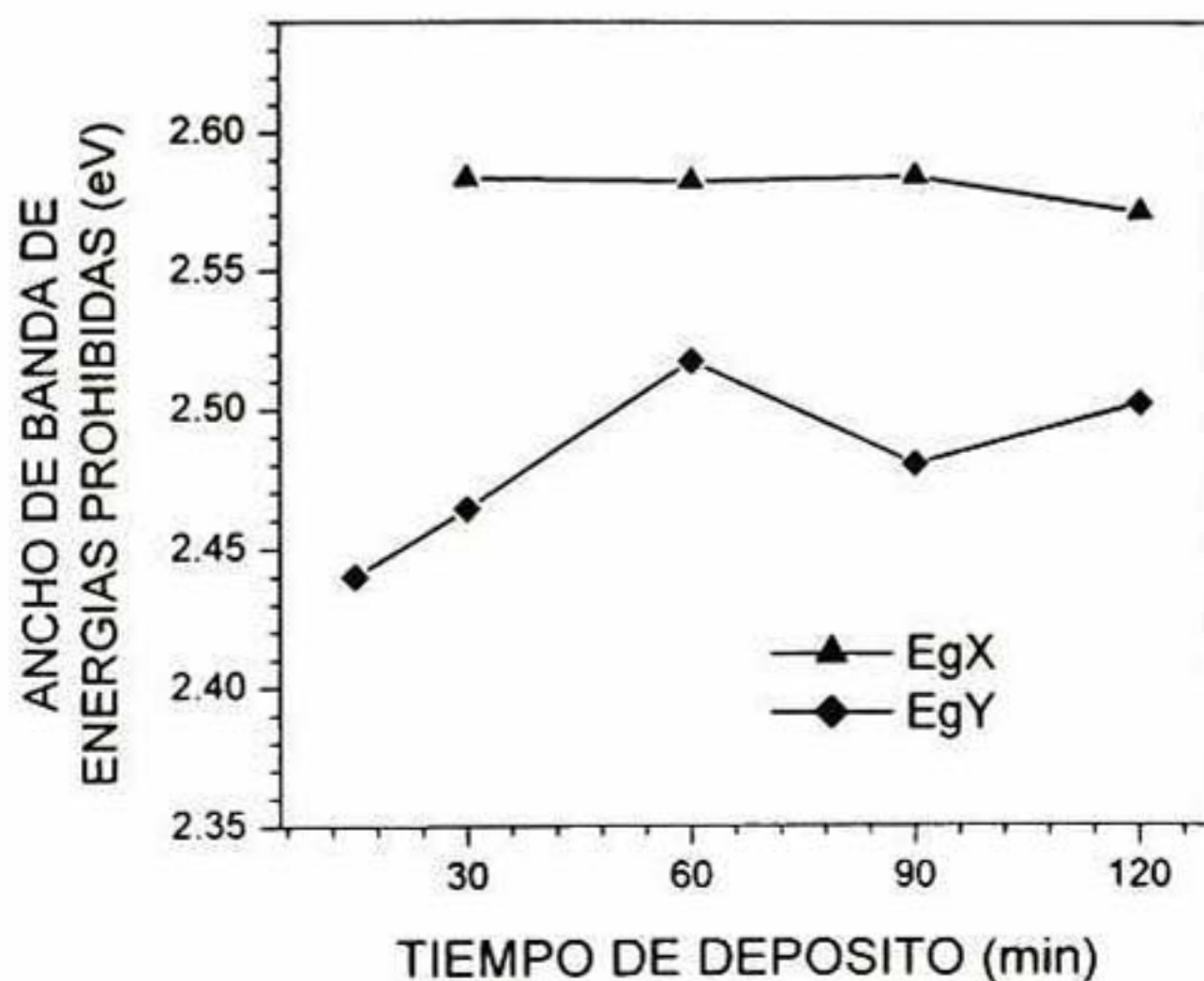


Figura 4.7 Ancho de Banda de Energías Prohibidas de las Películas de las series X y Y.

La variación del E_g en películas de CdS como consecuencia de modificaciones en las constantes estructurales ha sido también observada por otros autores.¹¹⁻¹³

4.1.3 Modos de Vibración

En la figura 4.8 se muestran en líneas continuas los Espectros Raman de las películas de 60 min de cada tipo de serie. En ambos espectros se observa una señal ubicada aproximadamente a los 302 cm^{-1} , la cual corresponde al modo longitudinal óptico A1 del CdS. La posición de este pico se encuentra significativamente corrida respecto a la posición del mismo en el Espectro Raman del bulto (305 cm^{-1}).¹⁴

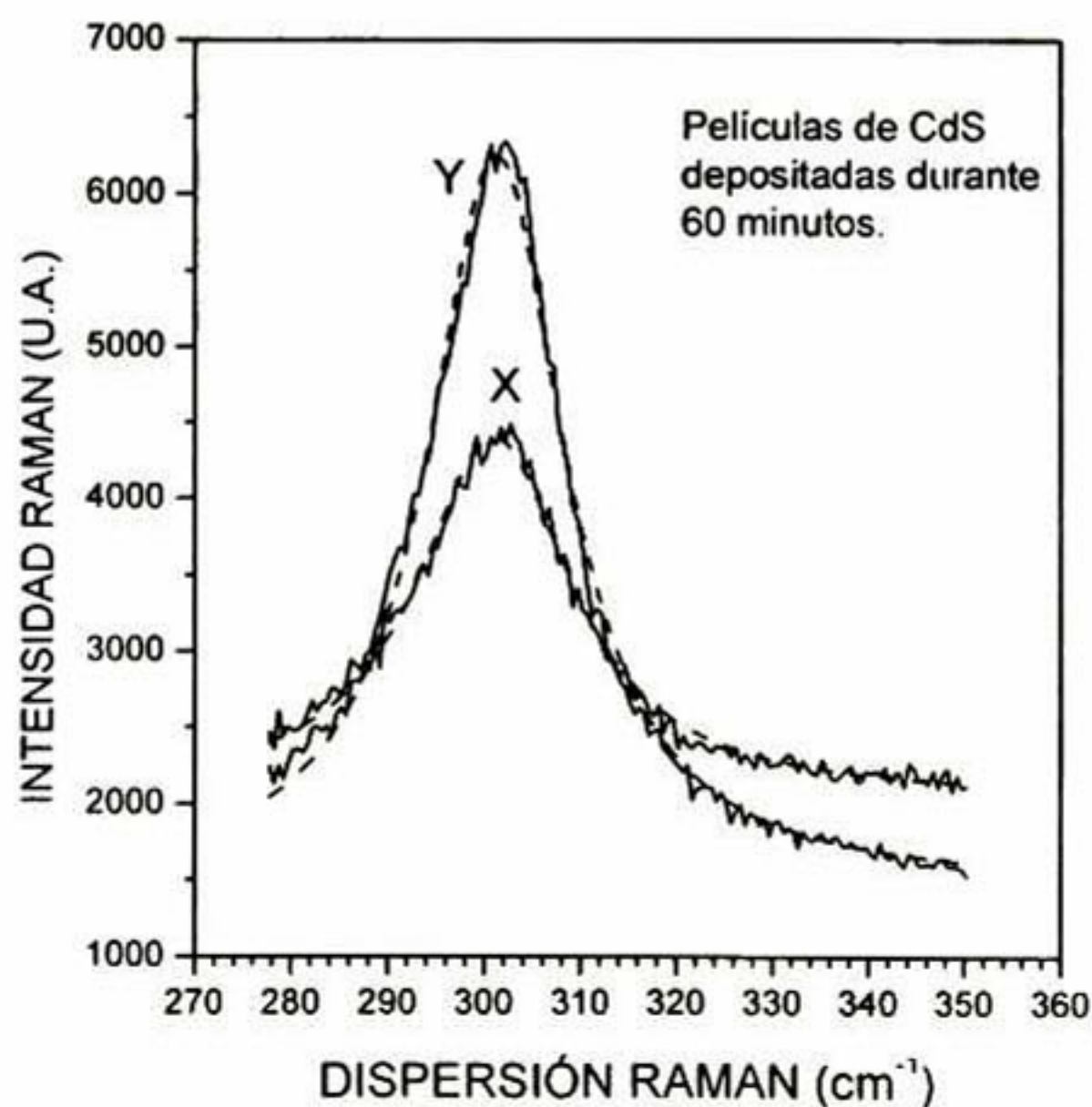


Figura 4.8 Espectros Raman de las películas de CdS X y Y depositadas durante 60 min.

Las líneas punteadas de la figura 4.8, corresponden a los ajustes de los espectros experimentales a las funciones de la Lorenziana. De los ajustes se obtiene el ancho del pico en su altura media (FWHM) para cada espectro. Los valores de FWHM para las películas X y Y fueron 19.54 y 17.17 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores son del orden de 15.7 cm^{-1} , derivados de espectros Raman de películas de CdS obtenidas por evaporación.

El estrechamiento de la señal Raman ha sido atribuido a un mejoramiento de la cristalinidad del CdS¹⁴. Por consiguiente, las mediciones Raman indican que las películas producto de nuestro baño libre de amoníaco (Y) tienen mejor cristalinidad, esto además es congruente con las mediciones de rayos X antes presentadas.

4.1.4 Morfología Superficial

Por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido, poderosa técnica de caracterización de materiales, es posible estudiar la morfología superficial de los recubrimientos.

En la figura 4.9 se muestran las imágenes representativas de la topografía de cada tipo de película de CdS. Estas micrografías pertenecen específicamente a las muestras X-60 y Y-60, que correspondientes a los depósitos de 60 minutos de las fórmulas con y sin amoníaco respectivamente.

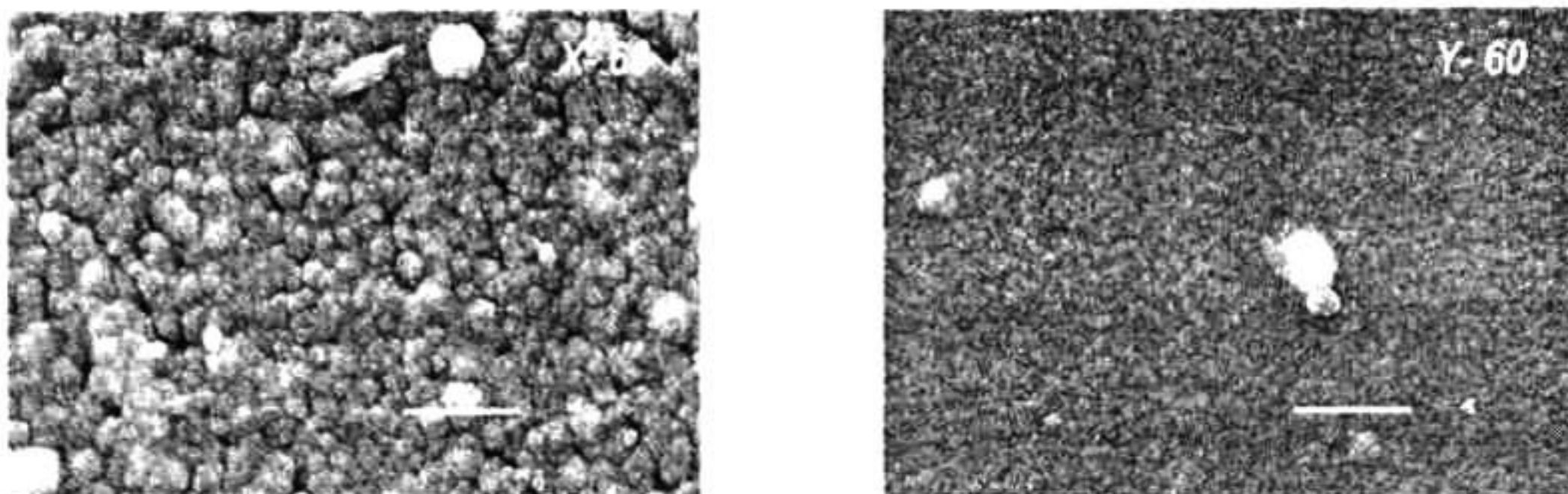


Figura 4.9 Imágenes de SEM de las superficies de las Películas de CdS X y Y depositadas durante 60 min.

En la figura anterior se observan dos características principales: estructura granular y la presencia de agregados grandes dispersos sobre la superficie.

La formación de agregados es típica en películas delgadas depositadas por DBQ de CdS¹⁵ y de otros materiales¹⁶; esta característica se explica como la adhesión a la superficie de agregados coloides formados durante la reacción. A mayor tiempo de depósito mayor concentración y tamaño de los agregados de CdS.

De las imágenes se puede calcular el tamaño de grano, siendo para la película X de 130 nm aproximadamente. Este valor es mucho mayor que el determinado por Rayos X, sin embargo se ha demostrado que los granos están constituidos por muchos granitos de tamaño similar al determinado por Rayos X¹⁷.

Comparando las imágenes, la superficie de la muestra Y-60 es mucho más lisa y con granos más pequeños, también se observan agregados pero en menor

número. Lo anterior representa una clara ventaja de nuestra fórmula sin amoniaco propuesta respecto a las tradicionales ejemplificadas en este trabajo con la fórmula (X).

Nuestros resultados demuestran que el amoniaco puede ser erradicado de este método de síntesis, ya que es posible crecer películas de CdS de buena calidad por DBQ, a partir de soluciones de reacción libres de este contaminante.

En las fórmulas típicas el rol del amoniaco es el de acomplejar a los iones cadmio, sin embargo el ion citrato actúa como un ligando mucho más conveniente.

Basados en las propiedades que encontramos para las películas de la serie Y, hemos asumido que el mecanismo de reacción para la formación de éstas es el mismo propuesto por Chopra y sus colaboradores⁵

4.1.5 Conclusiones Preliminares

La contribución principal de esta parte de la tesis, es que se sintetizaron películas delgadas de CdS de buena calidad a partir de un método DBQ cuya fórmula resulta considerablemente menos tóxica que las tradicionales. En nuestra fórmula Y hemos eliminamos al amoniaco, el cual han sido considerado como componente imprescindible de este tipo de crecimientos.

Se encontró que las propiedades ópticas y estructurales de nuestros recubrimientos de CdS, son similares a las de aquellos obtenidos mediante

fórmulas con amoníaco. Incluso nuestras películas resultaron estructuralmente más ordenadas que las que se derivan de un baño químico para CdS típico.

La orientación preferencial de los cristales de CdS que constituyen a las películas Y, así como lo liso de su superficie, acompañada de pocos agregados superficiales; constituyen evidencias claras de que el crecimiento de estas muestras se lleva a cabo a través del mecanismo ion por ion.

4.2 Series Y1, Y2, Y3 y Y4

Las Series Y1, Y2, Y3 y Y4 se relacionan con las series Y en el aspecto de que también son crecimientos de películas de CdS a partir de fórmulas del sistema sal de cadmio-tiourea, sin amoníaco, citrato de sodio y un buffer. Sin embargo estas fórmulas están diluidas de menor a mayor grado respecto a la fórmula Y.

Durante el crecimiento de las series Y2, Y3 y Y4, no hubo depósito de CdS en las paredes del vaso reactor. Esto representa una gran ventaja debido a que facilita la limpieza del reactor.

Otro aspecto interesante de estas series (Y2, Y3 y Y4), es que las películas se pegaron solo a uno de los lados del substrato indistintamente. Esto solo podíamos atribuirlo a una posible asimetría en la composición de cada lado del substrato de vidrio, que debió ser originada desde su proceso de producción. De tal manera que un lado se encuentra "activado" para el depósito del material.

En efecto, durante el proceso de manufactura de los vidrios planos comerciales, existe una etapa en la que la pasta de vidrio líquido es flotada en un baño de estaño (Sn)¹⁸. Como consecuencia asumimos que solo una de las caras de todos estos vidrios queda cubierta por una capa fina de Sn, que con la temperatura se oxida transformándose en óxido de estaño (SnO₂). Como mencionamos en la secc. 1.1.3.4 se sabe que una capa de SnO₂ ha sido utilizada como tratamiento para mejorar la adherencia de ciertos materiales inorgánicos sobre substratos de

naturaleza orgánica. Según estas publicaciones esta película asegura el mojado uniforme de la superficie a depositar.^{19,20}

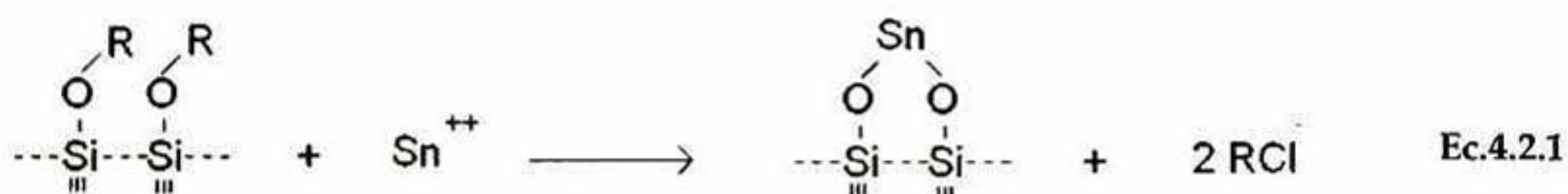
Tomando en cuenta lo anterior realizamos un sencillo experimento, con el objeto de activar nuestros substratos para este tipo de crecimientos y por lo tanto comprobar nuestras aseveraciones. El experimento consistió en lo siguiente: Se lavaron dos substratos de la manera habitual, y se utilizaron para una reacción de fórmula Y3 en reactores separados. Pero antes, uno de ellos se sumergió en una solución de SnCl_2 al 0.03%, durante 15 minutos. Después de escurrido y secado, este substrato fue horneado en aire a 250°C por una hora. Una vez transcurrida la reacción se comprobó que este tratamiento homogeneizó los lados del substrato, volviéndolos activos a ambos. Mientras que como se esperaba, del substrato que no pasó por este tratamiento se obtuvo película por un solo lado.

Proponemos que la activación de los substratos de vidrio, se fundamenta en la hidratación de los sitios superficiales Si-O-R del vidrio, con lo que el factor mojabilidad (S)²¹ se ve favorecido.

Mientras menos contaminada por el ambiente se encuentre la sílice del vidrio, la hidratación de los sitios superficiales se favorece, pero cuando estos sitios ya han reaccionado con los cationes que están disponibles en su entorno (Na, K, Ca, etc.) este proceso se vuelve más complejo¹⁸.

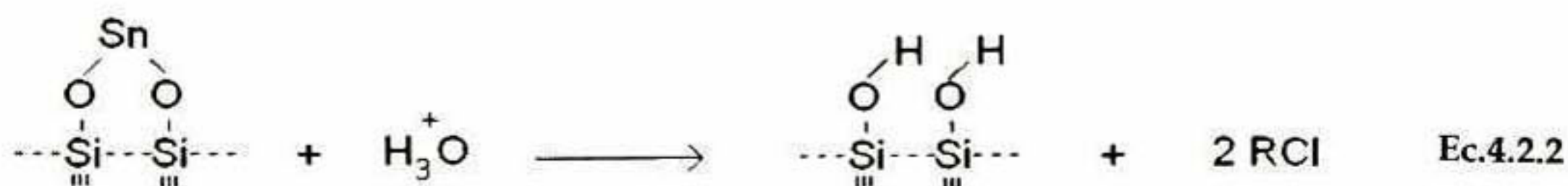
El tratamiento aplicado al substrato, favorece la hidratación de los sitios superficiales Si-O-R a través del mecanismo químico siguiente:

Cuando el sustrato se encuentra inmerso en la solución diluida de SnCl_2 , los iones Sn^{++} libres en la solución acuosa interaccionan con los grupos Si-O-R , llevándose a cabo una reacción de sustitución del Sn por el catión de la red original (R) a través del ataque electrofílico del Sn. El tratamiento térmico posterior parece favorecer aún más a la integración del Sn en la red vítrea.



Cabe destacar que la interacción de los iones polivalentes (Sn^{++}), con los sitios superficiales del vidrio, se ve favorecida frente a las de los iones monovalentes (Na, K).¹⁸

Ya durante el depósito la hidratación de los sitios que reaccionaron con el Sn se presenta de inmediato por interdifusión entre iones Sn^{++} y los protones (H_3O^+) presentes en la solución.



Esta hidratación de la red es lo que favorece el incremento del factor mojabilidad del sustrato.

En una reacción DBQ para CdS en la que se emplean sustratos vítreos de alta mojabilidad, la superficie de contacto entre la solución de crecimiento y el sustrato será casi completa; de esta manera se propiciarán un gran número de interacciones entre los núcleos de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y los sitios superficiales del vidrio. En consecuencia la nucleación será altamente efectiva y los CIMIENTOS de la película serán debidamente implantados en toda la superficie del sustrato, con lo que la película crecerá de manera uniforme.

4.2.1 Propiedades Estructurales

En las figura 4.10 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las series de películas de fórmulas menos diluidas Y1 y Y2.

Según los patrones de difracción obtenidos, las películas de las series Y1 y Y2 tienen la estructura cristalina hexagonal compacta (wurtzita), y en general las mismas características estructurales de las películas de la serie Y, antes analizada. Como vemos estos patrones muestran una señal de difracción intensa ubicada a los 26.7 grados, la cual coincide con la línea de difracción del plano (002) de la fase cristalina hexagonal del CdS, e indica que existe una alta orientación preferencial a lo largo de este plano cristalino.

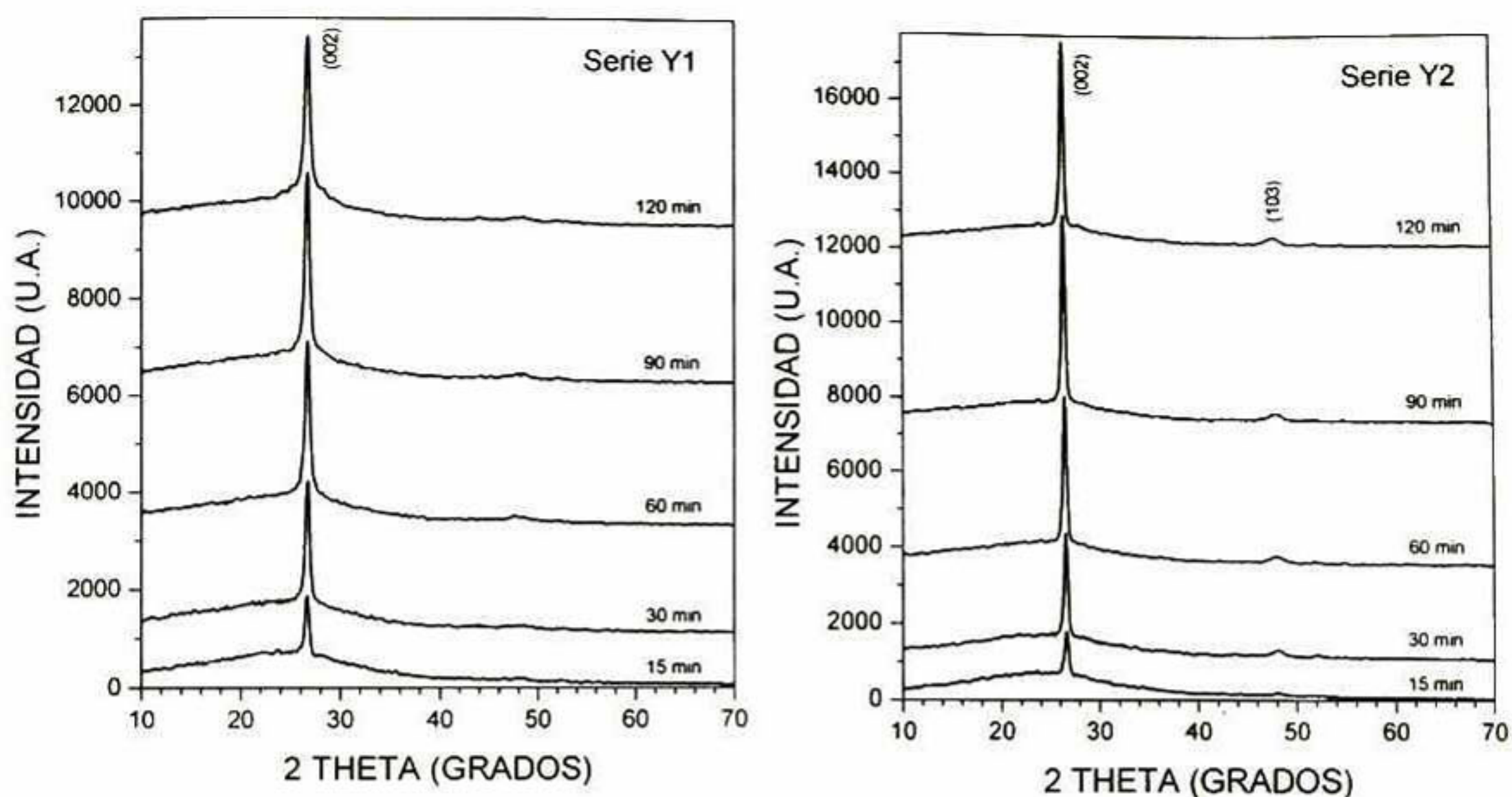


Figura 4.10 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Y1 y Y2 epositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

En el caso particular de los patrones de las muestras de 120 min puede observarse que aparecen otras dos pequeñas señales muy próximas a la del plano (002), específicamente se localizan alrededor de los 25 y 28.3 grados cada una. Estas últimas 2 señales junto con la que se observa cerca de los 48 grados representan respectivamente la difracción de los planos (100), (101) y (103) del CdS hexagonal. Nótese que la señal ubicada a los 48 grados es más intensa para las películas de la serie más diluida (Y2).

Otra característica a observar en estos patrones es que, debido al incremento del espesor de las películas, la señal de difracción correspondiente al plano (002), se vuelve más intensa conforme aumenta el tiempo de depósito.

Los patrones de difracción de las series más diluidas también muestran la señal de difracción (002), sin embargo su intensidad es menor debido a que estas muestras son bastante más delgadas, como se verá más adelante.

En la figura 4.11 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas Y3, en donde se observa que estas películas presentan características similares a las Y1 y Y2, lo cual es lógico. Nótese que la banda ancha que pertenece al substrato es en este caso más notoria, y aún más para el caso de la serie Y4.

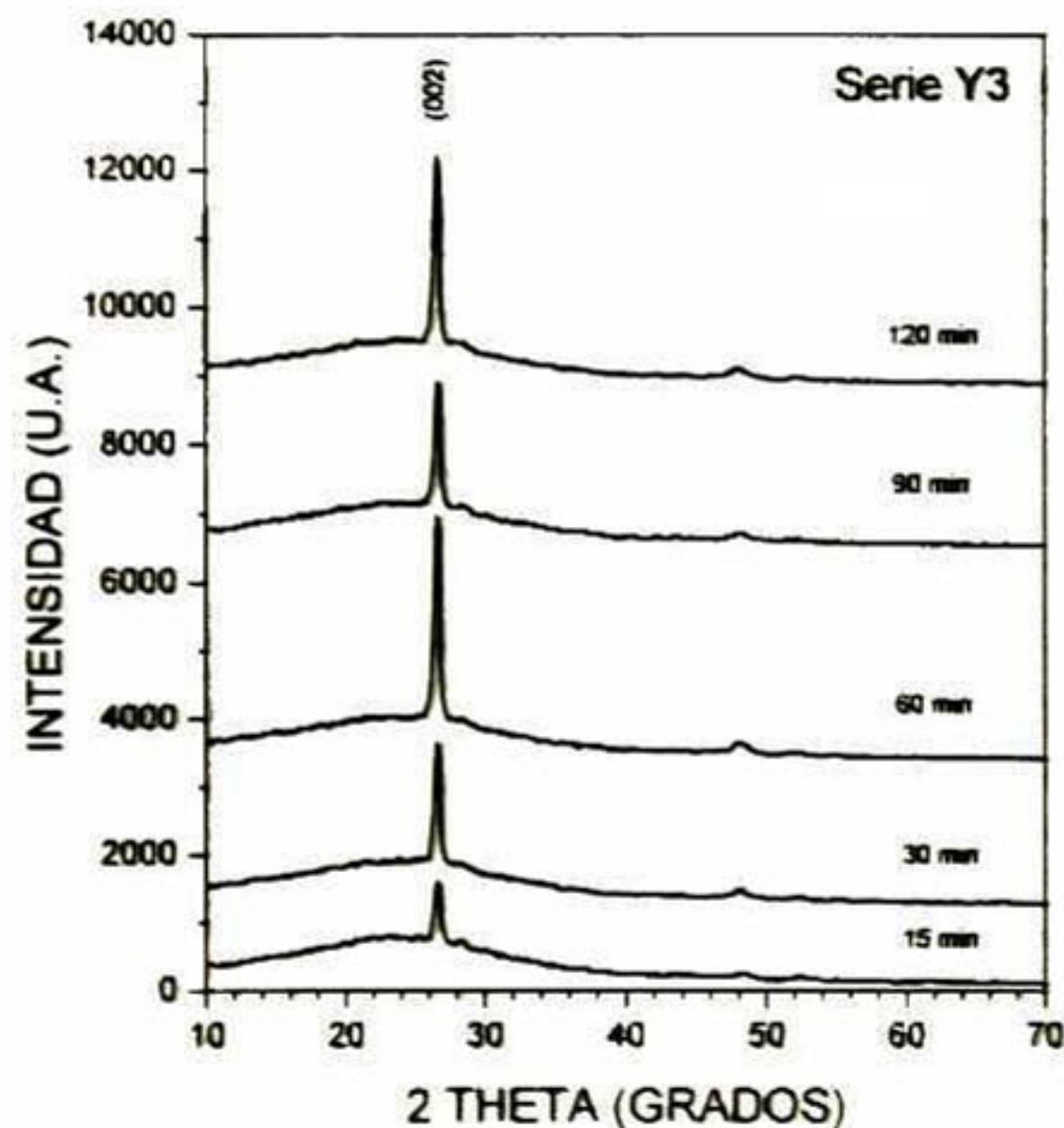


Figura 4.11 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Y3 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

La serie Y4 resultó ser algo irregular, la fórmula de crecimiento produjo muestras muy delgadas, incluso las de 90 y 120 minuto se desprendieron del substrato durante los lavados. Pese a lo anterior fue posible obtener los patrones

de difracción de rayos X de las muestras de 15, 30 y 60 min, que no se muestran en vista de que presentan las mismas características de las series antes analizadas.

En la figura 4.12 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de 60 minutos de cada una de las series diluidas Y. Esta figura nos muestra la influencia de la concentración de cadmio en las propiedades estructurales de los recubrimientos de CdS.

Si nos enfocamos en las diferencias de posición de las señales (002), observamos que las muestras preparadas a partir de soluciones de menor concentración en Cd, presentan corrimiento hacia valores menores 2θ . Lo anterior demuestra que la concentración de Cd influye en las propiedades estructurales de los recubrimientos.

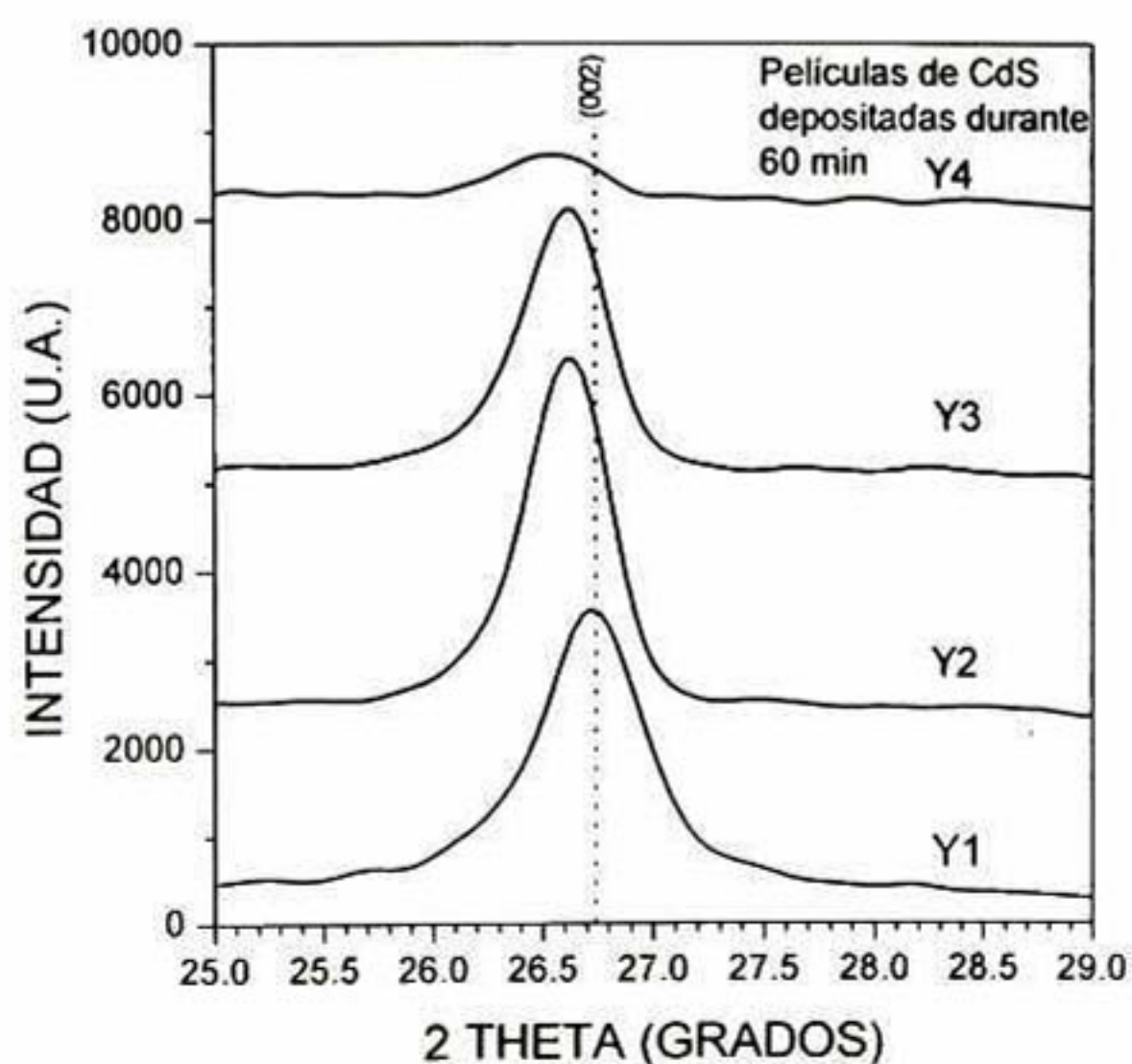


Figura 4.12 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas durante 60 min.

4.2.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)

A partir de los valores de 2θ se determinó el valor de la constante de red c a todas las películas de CdS preparadas, y estos valores se muestran en la figura 4.13 como función del tiempo de depósito de los crecimientos.

En la figura se muestra que conforme la concentración de Cd de la solución de crecimiento decrece, la constante de red c de las películas resultantes incrementa. Por otro lado, se observa que la dependencia de este parámetro con el tiempo de depósito es débil.

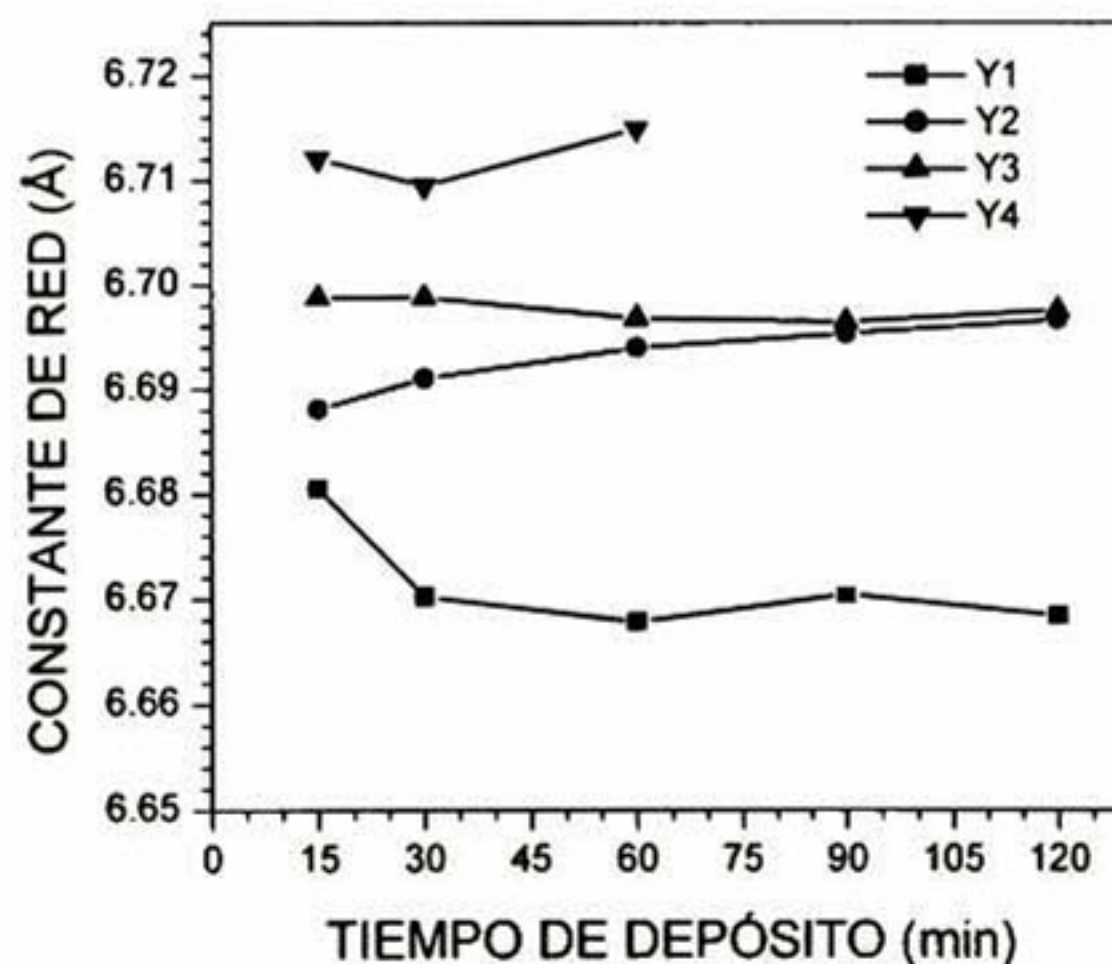


Figura 4.13 Constantes de Red c de las películas de CdS de las series Y1, Y2, Y3 y Y4 como función del tiempo de depósito.

Para el caso de las películas Y1, excepto por la película depositada durante 15 min, la constante de red c tienen aproximadamente el mismo valor de 6.670 Å, el cual es 0.65% menor que el valor de la c del CdS en Bulk (6.713 Å)⁶. Para las

series Y2 y Y3 el valor promedio de c es 6.693 Å y 6.697 Å respectivamente, los cuales representan compresiones del 0.3 y 0.23 % respectivamente del valor del Bulk. Por su parte la red de las películas Y4 se encuentra relajada, en base a que el valor de c es aproximadamente el mismo que el del Bulk.

Las películas Y1, Y2 y Y3 se encuentra bajo esfuerzos de tensión a lo largo de la interfaz substrato-película. Este fenómeno se observa comúnmente en películas de CdS depositadas por baño químico (DBQ).^{12,22,23}

Nuestros resultados demuestran que el grado de los esfuerzos de tensión en la interfaz substrato-película depende de la cantidad de Cd^{++} en la solución de reacción la cual también determina la cinética de crecimiento de las películas como veremos adelante.

No existe una dependencia clara de la variación en la concentración de Cd en solución, con el tamaño de grano. Los valores promedio de este parámetro estructural para las serie Y1, Y2, Y3 y Y4 son de 19, 23, 22 y 19 nm respectivamente.

4.2.2 Propiedades Ópticas

Las mediciones ópticas de las películas se muestran en los siguientes espectros de transmisión y reflexión, para las muestras Y1, Y2, y Y3 depositadas durante 60 min.

En la figura 4.14 se grafican en líneas continuas los espectros R y T experimentales, mientras que los mejores ajustes a tales datos se observan en la gráfica como líneas punteadas.

En los espectros de transmisión se observan los bordes de absorción de las tres películas, ubicadas a los 500 nm aproximadamente. También se observa que a longitudes de onda mayores a la del borde las películas transmiten la luz entre un 70 y 90 %.

La reflexión por su parte está entre 5 y 30 %, a lo largo de todo el intervalo de longitudes de onda que se estudió, estos espectros también muestran el borde de absorción característico ubicado a los 500 nm.

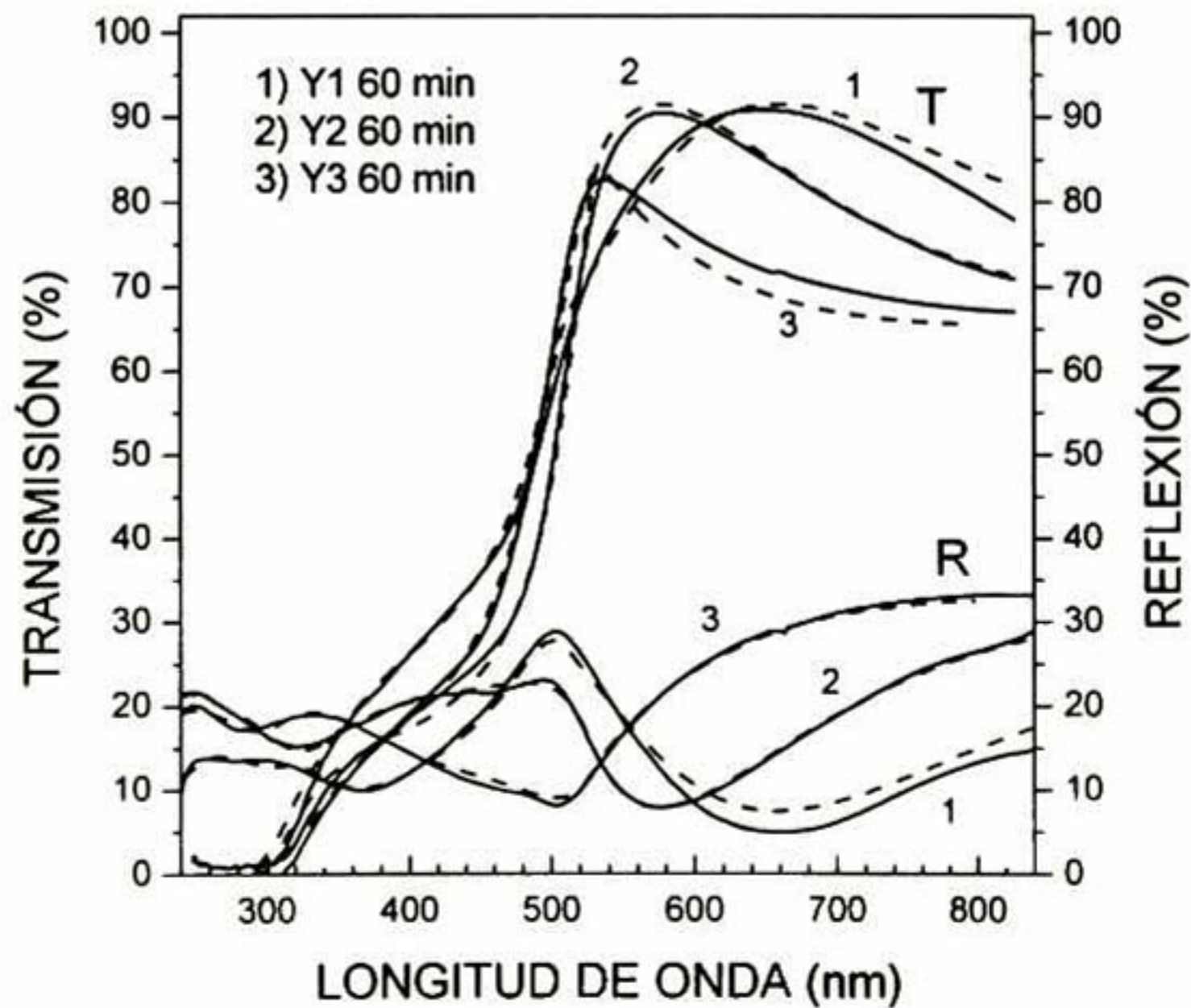


Figura 4.14 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas durante 60 min

Ambos espectros de transmisión y reflexión fueron ajustados al modelo de Tauc-Lorentz considerando un sistema de dos capas, representadas por el CdS y el substrato de vidrio⁸. En la figura se muestra que tales ajustes representan apropiadamente los datos experimentales de las muestras a lo largo de todas las longitudes de onda.

4.2.2.1 Espesores y Rugosidades

En las siguientes figuras (4.15 y 4.16) se grafican los resultados de los espesores y rugosidades de las muestras, datos obtenidos a través del procedimiento de ajuste.

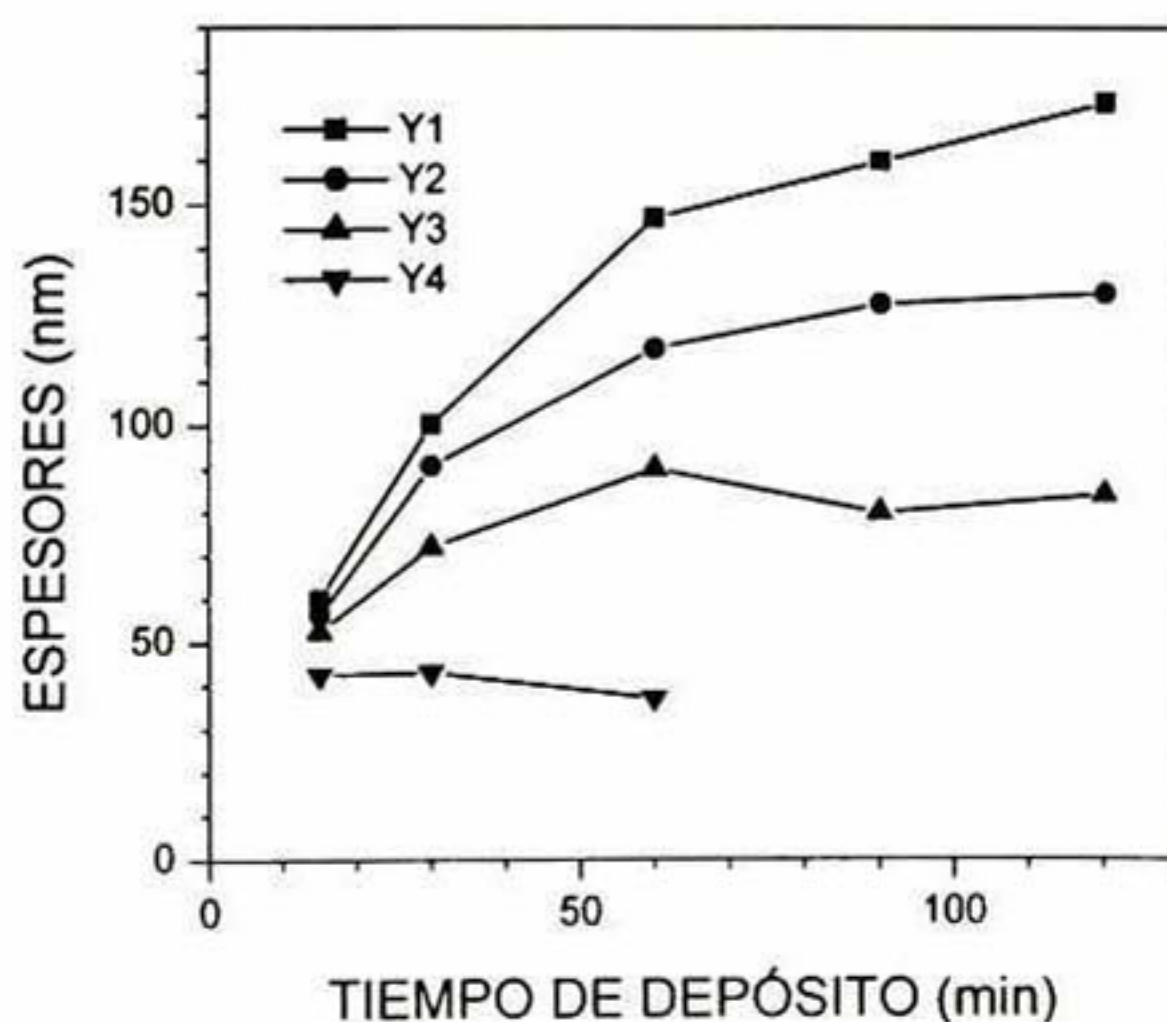


Figura 4.15 Espesores de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 como función del tiempo de depósito.

Como se observa en la figura anterior, las cinéticas de crecimiento de las series son distintas, lo que se atribuye a las diferentes concentraciones de Cd en el baño químico.

Para el caso de las películas Y1 el índice de crecimiento se describe como sigue: en las primeras etapas es rápido y casi lineal hasta los 60 min, subsecuentemente el índice de crecimiento decrece con tendencia a la saturación hacia las etapas tardías del crecimiento. La etapa final de saturación, se relaciona con el espesor final de la película. La descripción de la cinética de las series Y2 y Y3 sería muy similar a la de la serie Y1.

El espesor de las películas Y4 es de aproximadamente 45 nm, casi constante para todos los tiempos de depósito, lo que indica que la cinética de crecimiento de esta reacción se encuentra en la etapa de saturación. Tanto el índice de crecimiento inicial, como el espesor final se encuentran relacionados directamente con las concentraciones de los iones de cadmio en la solución de reacción.

La característica principal observada en la figura de la evolución de los espesores de las películas es que conforme se incrementa la concentración de los iones de cadmio en el proceso de baño químico, se produce un espesor final de la película mayor y también un mayor tiempo de terminación efectivo, el cual se relaciona con el tiempo necesario para alcanzar el espesor final de la película. Los espesores finales de cada tipo de crecimiento fueron de 190-200, 130, 90 y 45 nm, para las películas Y1, Y2, Y3 y Y4 respectivamente.

Por otro lado en la figura de las rugosidades se observa que para la serie Y1 este parámetro aumenta significativamente de con el tiempo de depósito de 16 a 20 nm. Por su parte las películas de las series Y2, Y3 y Y4 resultaron más lisas que las de las Y1, como lo evidencian los valores menores de sus rugosidades que están entre 10 y 15 nm.

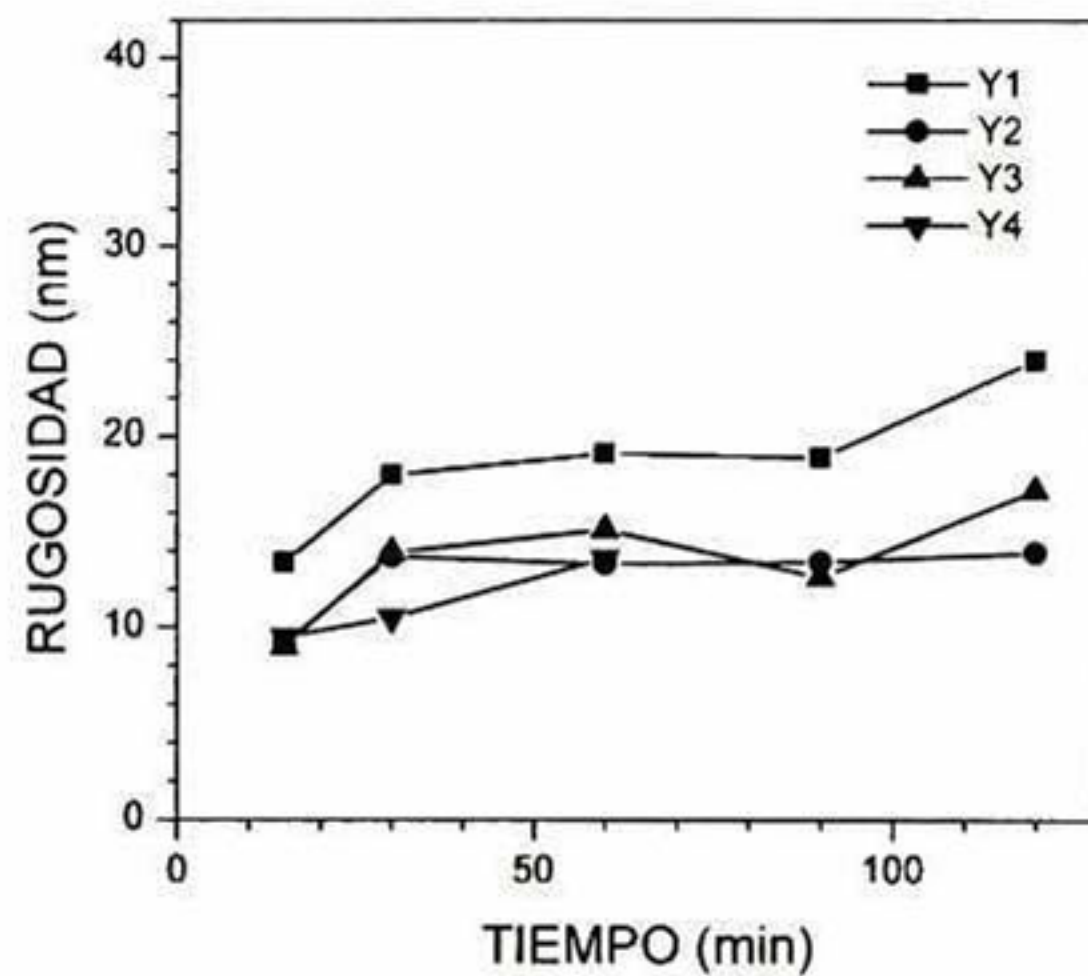


Figura 4.16 Rugosidades de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4, como función del tiempo de depósito.

4.2.2.2 Transiciones Electrónicas entre Bandas de Energía

De los ajustes de los espectros de R y T medidos, también se fueron obtenidas las componentes real (ϵ_1) e imaginaria (ϵ_2) de la función dieléctrica compleja (ϵ) como función de la energía fotónica (E).

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + \epsilon_2(E)$$

Ec.4.2.3

La relación de dispersión utilizada en la parametrización de las constantes ópticas de las películas de CdS fue dada por una generalización de la expresión del modelo de Tauc-Lorentz²⁴. Esta relación de dispersión se obtiene multiplicando la densidad de estados Tauc por encima del borde para materiales amorfos, por la parte imaginaria de la función dieléctrica del oscilador armónico (ϵ_2). Para este trabajo se utilizó la expresión generalizada para $\epsilon_2(E)$, si $E > E_g$ siguiente:

$$\epsilon_2(E) = \sum_{j=1}^2 \frac{A_j^2 (E_0)_j \nu (E - E_g)^2}{[E^2 - (E_0)^2 + \nu^2 E^2]} \cdot \frac{1}{E} \quad \text{Ec.4.2.4}$$

En esta expresión se consideran dos osciladores con los parámetros de ajuste A , E_0 , E_g y ν para cada uno. Para $E < E_g$, $\epsilon_2(E) = 0$. La parte real de la función dieléctrica $\epsilon_1(E)$ se obtiene a través de la integración de Kramer-Kronig.

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad \text{Ec.4.2.5}$$

El sistema óptico utilizado para realizar las mediciones de R y T, incluye un software que lleva a cabo el ajuste necesario para este modelo. De tal manera que

se obtuvo las componentes de la función dieléctrica compleja para cada una de las películas de CdS. En la figura 4.14 se muestra $\epsilon_1(E)$ y $\epsilon_2(E)$ de las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas durante 60 min.

Se pueden observar dos transiciones en el espectro de la parte imaginaria $\epsilon_2(E)$ indicadas como E_0 y E_1 en la curva. La primera de éstas, ubicada aproximadamente a los 2.5 eV en la película Y1 la cual es relacionada con la absorción de luz en el gap fundamental del CdS, E_0 (E_g). Se observa también un corrimiento a menores energías del E_0 en los espectros de las películas Y2 y Y3.

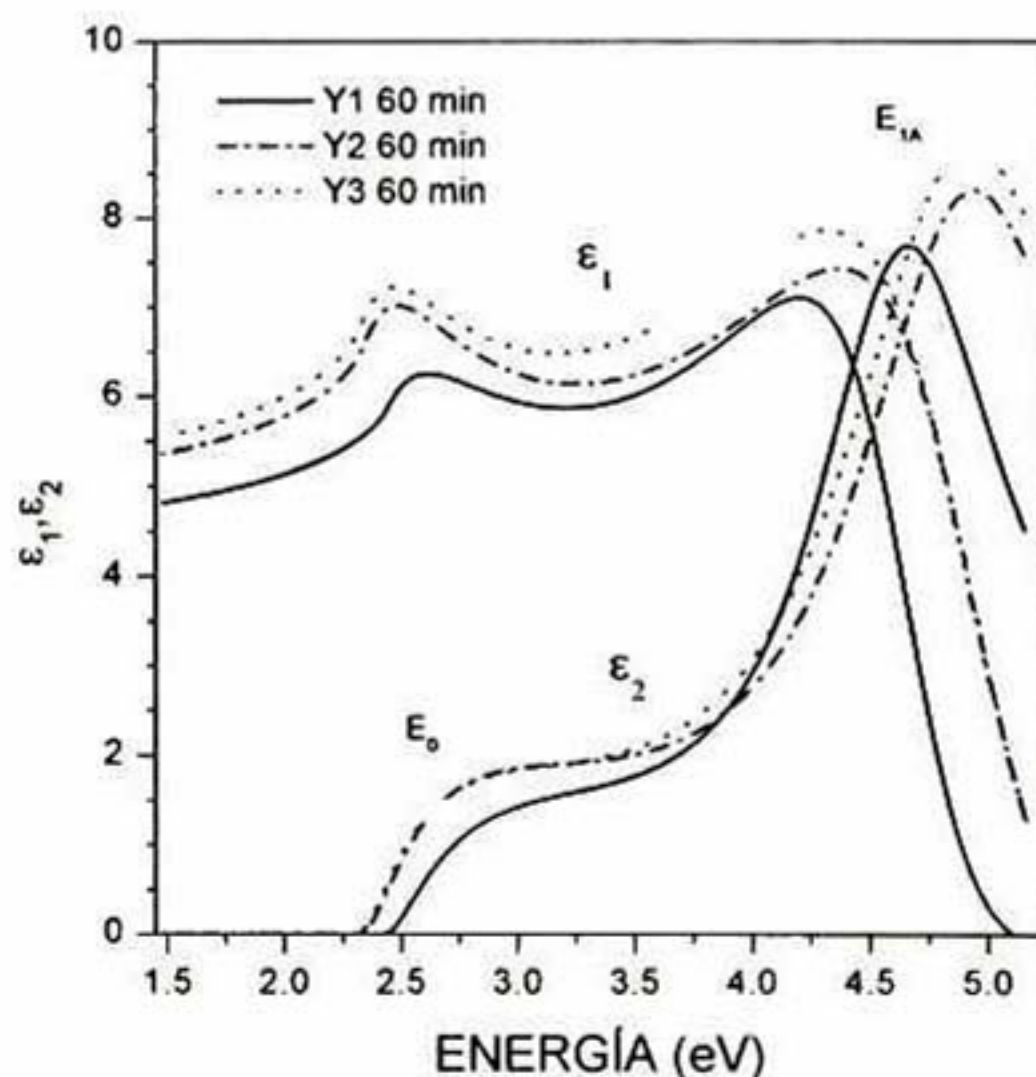


Figura 4.17 Espectros de la función dieléctrica $\epsilon_1(E)$ y $\epsilon_2(E)$ de las películas de CdS Y1, Y2 y Y3 depositadas durante 60 minutos.

La energía E_{1A} , de aproximadamente 4.8 eV, representa la energía de transición a lo largo de la dirección de los ejes $\Delta(\Delta_5-\Delta_1)$ de la Zona de Brillouin de la red wurtzita de CdS²⁵

La forma de los espectros y las energías de transición en los puntos críticos medidos en las películas de CdS son congruentes con aquellos medidos por Espectroscopía Elipsométrica en cristales hexagonales de CdS²⁵. Los valores obtenidos de ϵ_1 y ϵ_2 de menor intensidad para las películas Y1, pueden ser atribuidos a su mayor rugosidad comparada con las de las series Y2 y Y3²⁶.

4.2.2.3 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)

Los espectros de la función dieléctrica compleja nos dan una idea del valor de E_g de las películas, representado por la transición electrónica E_0 , pero en vista de la gran importancia de este parámetro se decidió investigarlo a través de otro método más, en el que se utilizan los espectros de transmisión de las muestras.

En la figura 4.18 se muestra con líneas sólidas los espectros $(DO \cdot E)^2$ contra (E) para las películas Y1 y Y2, depositadas durante 60 min, y en líneas punteadas los mejores ajustes para el Modelo de las Transiciones Directas entre Bandas de Energía Parabólicas⁷. DO es la densidad óptica y E es la energía del fotón.

De los ajustes encontramos los valores de la energía de la banda gap de todas las series, los resultados se muestran en la tabla 4.1. Los resultados que se muestran en esta tabla nos dan la idea clara de que es posible sintonizar en un rango pequeño al E_g , utilizando cantidades apropiadas de cadmio en el proceso DBQ.

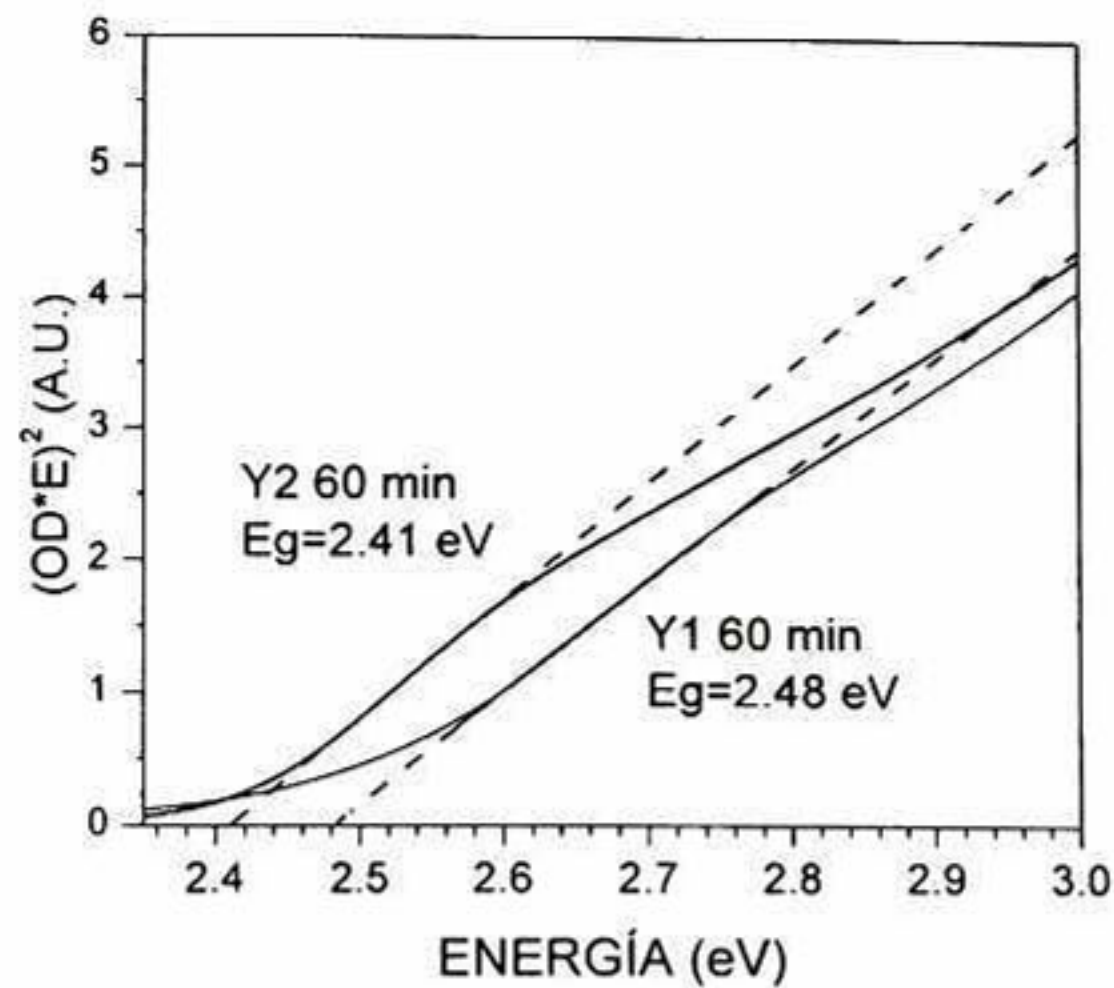


Figura 4.18 Espectros de $(DO^*E)^2$ contra (E) para las películas de CdS Y1 y Y2 depositadas durante 60 minutos. Las líneas punteadas representan el mejor ajuste a las líneas sólidas en el borde de absorción.

Hemos asumido que los diferentes valores de E_g para los distintos tipos de películas de CdS estudiadas en esta parte del trabajo, es consecuencia del valor de sus constantes de red c , el cual es determinado por la cantidad de esfuerzos a lo largo de la interfaz substrato-película.

SERIE	E_g (eV)
Y1	2.50
Y2	2.37
Y3	2.36
Y4	2.26

Tabla 4.1 Valores de E_g de las series de CdS fórmulas diluidas.

La correlación que existe entre el E_g y la c se muestra claramente en la figura 4.19.

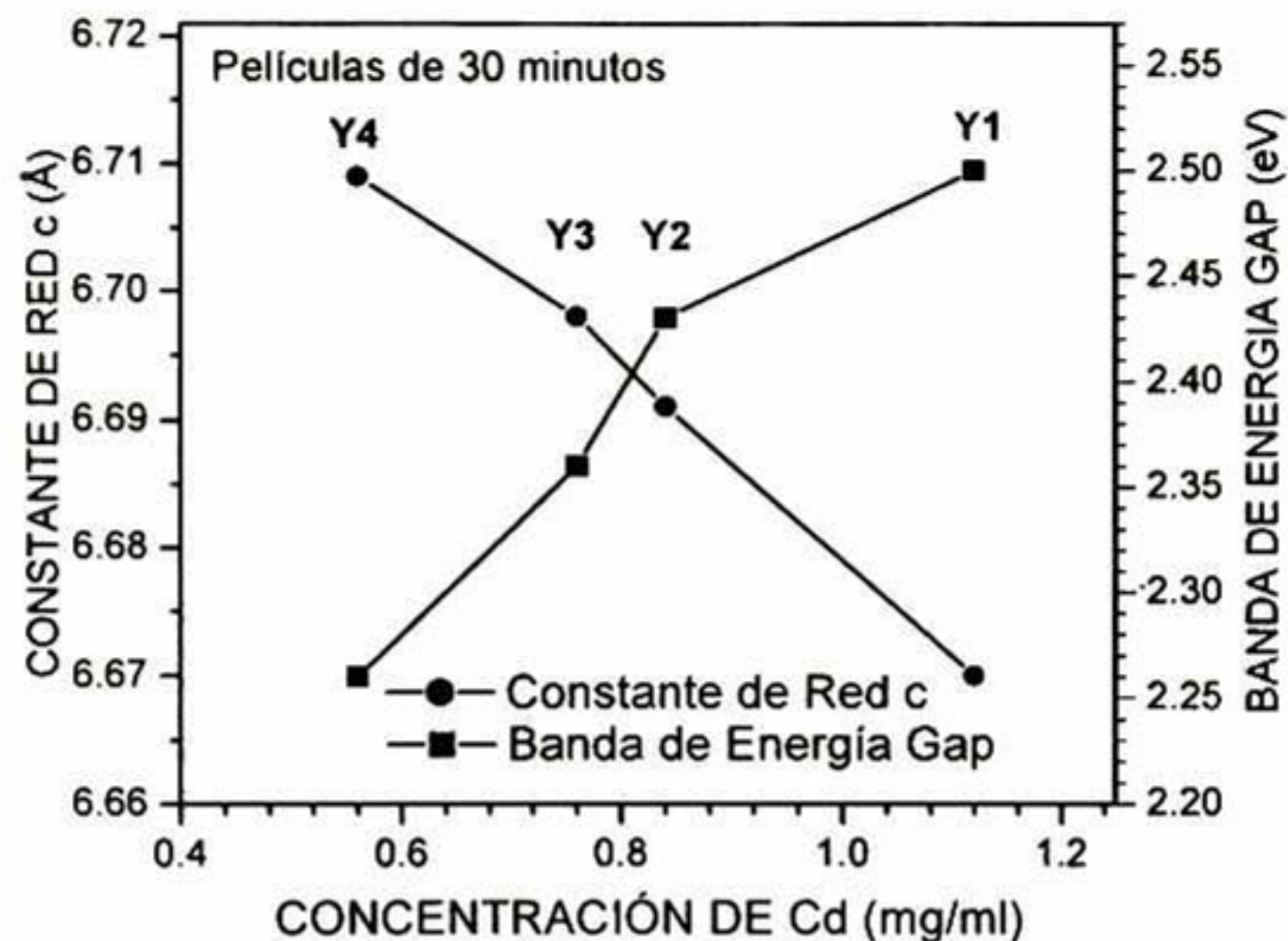


Figura 4.19 Correlación entre los parámetros E_g y c con el contenido de Cd en baños de fórmula diluidas Y

4.2.3 Morfología Superficial

Las imágenes obtenidas por SEM exhiben la topografía de las películas Y2 depositadas durante 15, 60 y 90 min. En esta figura se observan las características típicas de la morfología superficial de películas policristalinas de CdS depositadas por DBQ; la superficie muestra una estructura granular de pequeñas unidades cuyas fronteras están bien definidas, la otra característica es la presencia de agregados grandes de CdS dispersos en la superficie de la película. Además se observa que el tamaño y número de agregados se incrementa con el tiempo de

depósito, debido a que la adhesión de los agregados es más probable a tiempos de depósito largos, cuando su concentración y tamaño en solución es mayor.

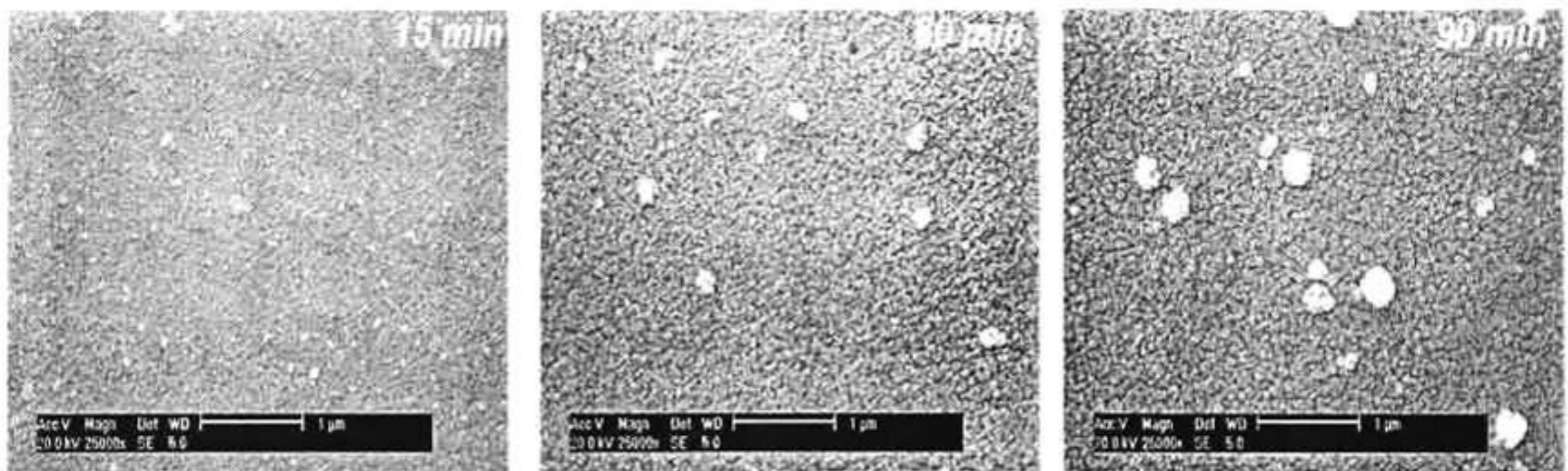


Figura 4.20 Imágenes de SEM de la superficie de Películas Y2 depositadas durante 15. 60 y 90 min.

En la figura 4.21 se muestran las imágenes de SEM correspondientes a la superficie de las películas Y1, Y2 y Y3, de 60 min de depósito, en donde se observa la evolución de la morfología superficial con la concentración de Cd^{++} en el proceso de depósito.

La superficie de la película Y3 es más lisa y de menor número de agregados mientras que las de la Y2 y Y1 presentan una estructura granular mejor definida así como mayor cantidad de agregados dispersos.

Los resultados descritos anteriormente, demuestran que el sistema cadmio-citrato de sodio resulta muy conveniente para el depósito químico de películas de CdS. Este sistema permite el depósito de películas altamente orientadas a varias concentraciones de Cd en la solución de reacción, y sin amoniaco. La cantidad de

cadmio utilizado en este proceso DBQ es menor que en la mayoría de los otros procesos reportados y dependiendo del espesor de la película deseado, esta cantidad puede reducirse según nuestros estudios hasta 0.56 mg/ml de solución de reacción.

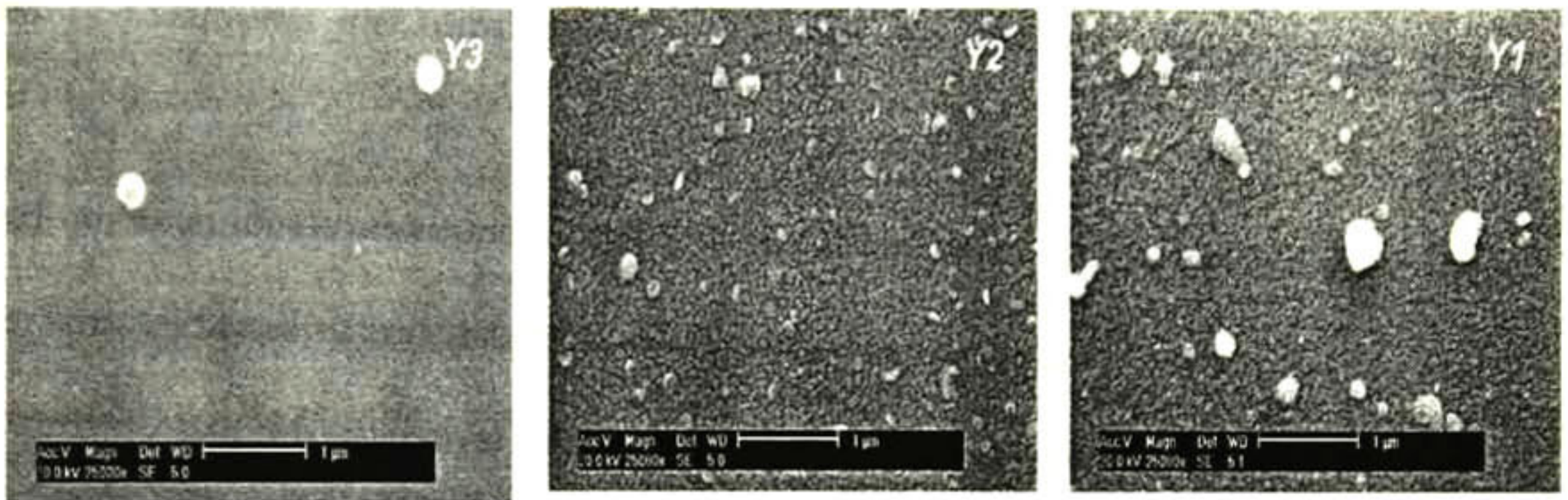


Figura 4.21 Imágenes de SEM de la superficie de las películas Y3, Y2 y Y1 depositadas durante 60 min.

Algunas propiedades como la energía de la banda gap (E_g) pueden ser sintonizadas en un pequeño rango como función de la concentración de cadmio en la solución de reacción. Ya que la constante de red de las películas de CdS también es sensible a la concentración de los reactivos, se podría usar este proceso DBQ para investigar el origen y formación de los esfuerzos de la interfaz CdS-substrato.

Aunque las energías de las bandas gap ya han sido relacionadas antes con la cantidad de esfuerzos en la interfaz substrato-película, hasta el momento no hay reportes acerca del control de estos esfuerzos con el fin de sintonizar este

parámetro (E_g). Nuestros resultados muestran que esto es posible variando la cantidad de iones de cadmio.

4.2.4 Conclusiones Preliminares

Se ha logrado producir películas delgadas de CdS de excelente calidad, mediante fórmulas diluidas del sistema cadmio-citrato sin amoníaco y en condiciones críticas de baja concentración de Cd.

Con el depósito de un solo lado del substrato, fenómeno nada usual en los procesos DBQ, hemos reconocido la asimetría en composición de los substratos de vidrio. Creemos que dicho fenómeno se origina desde su proceso de manufactura.

Un tratamiento previo al depósito, logra superar las condiciones críticas de concentración de nuestra fórmula que impiden el depósito en ambos lados del vidrio. Dicho tratamiento incrementa la energía superficial del lado menos activo del substrato de vidrio, mediante una capa fina SnO_2 , que consigue disminuir el carácter hidrofóbico del mismo. En consecuencia el mojado de dicha superficie incrementa y con ello las interacciones necesarias para los procesos de nucleación y crecimiento efectivos.

Cuando se orilla a este tipo de sistemas hacia condiciones críticas de baja concentración de Cd, las propiedades de las películas se vuelven altamente sensibles a diferencias mínimas de concentración del mismo. Contrario a lo que sucede en condiciones menos extremas.

Los resultados experimentales muestran que el sistema cadmio-citrato produce el depósito de película de CdS altamente orientadas y con E_g sintonizable entre 2.26 y 2.50 eV.

4.3 Series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5

Las Series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 son series similares a las Y1-Y4, con la diferencia que para estos crecimientos prescindimos de la solución reguladora del pH o Buffer. Con este tipo de sistema se buscó simplificar aún más los depósitos de las películas de CdS, así como conocer la influencia de la variación de la concentración de Cd en las fórmulas.

4.3.1 Propiedades Estructurales

En las figuras 4.22 y 4.23 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las series Z1, Z2 y Z4.

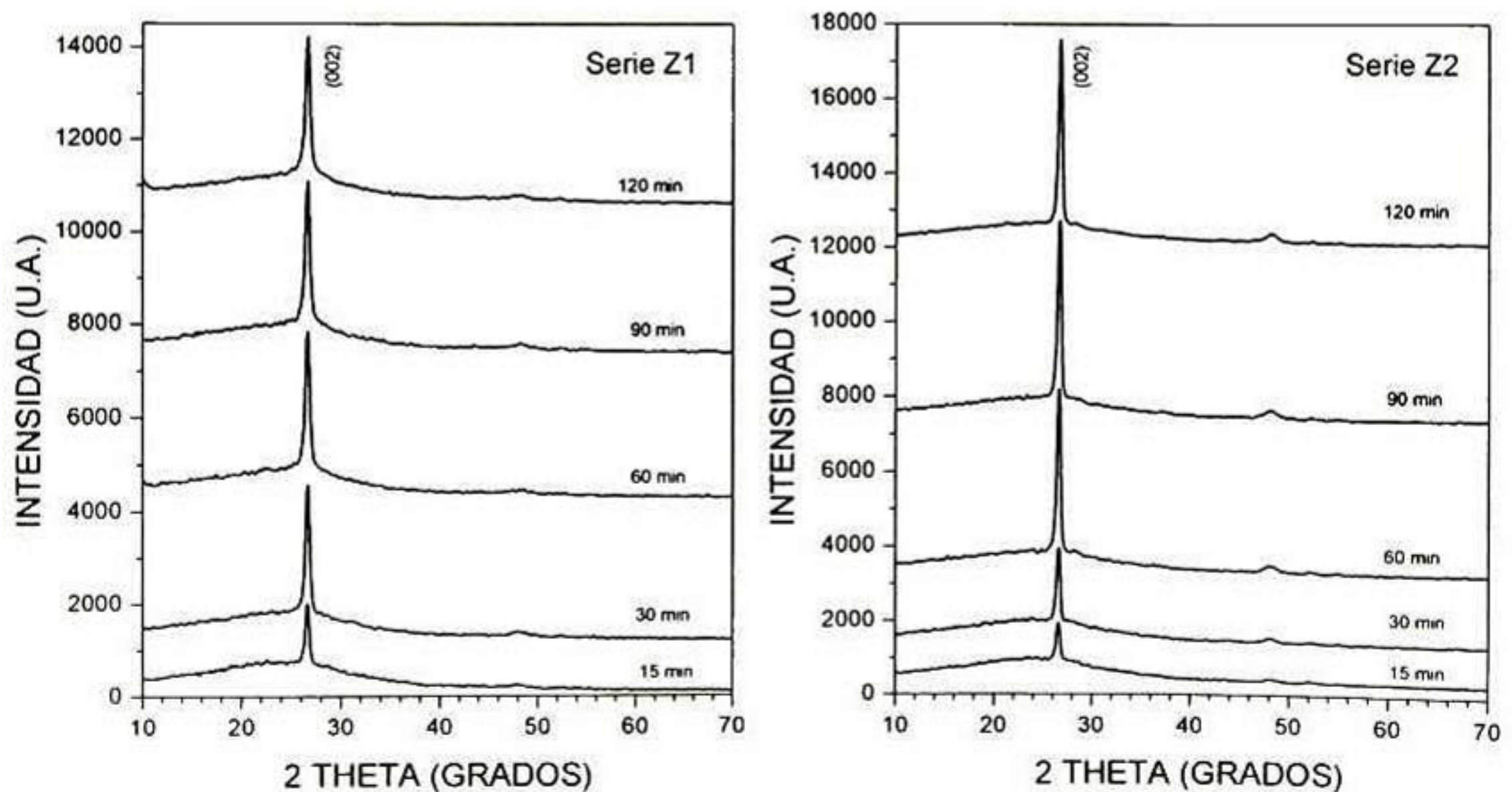


Figura 4.22 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series Z1 y Z2 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

Estas películas también tienen la estructura cristalina hexagonal compacta (wurtzita). Los patrones muestran claramente la señal de difracción intensa ubicada a los 26.7 grados, la cual coincide con la línea de difracción de la fase cristalina hexagonal del CdS. Como se esperaba la difracción de la señal (002) se intensifica conforme aumenta el tiempo de depósito, debido al incremento de los espesores. Estos patrones también indican que las películas presentan una alta orientación cristalina a lo largo del plano (002).

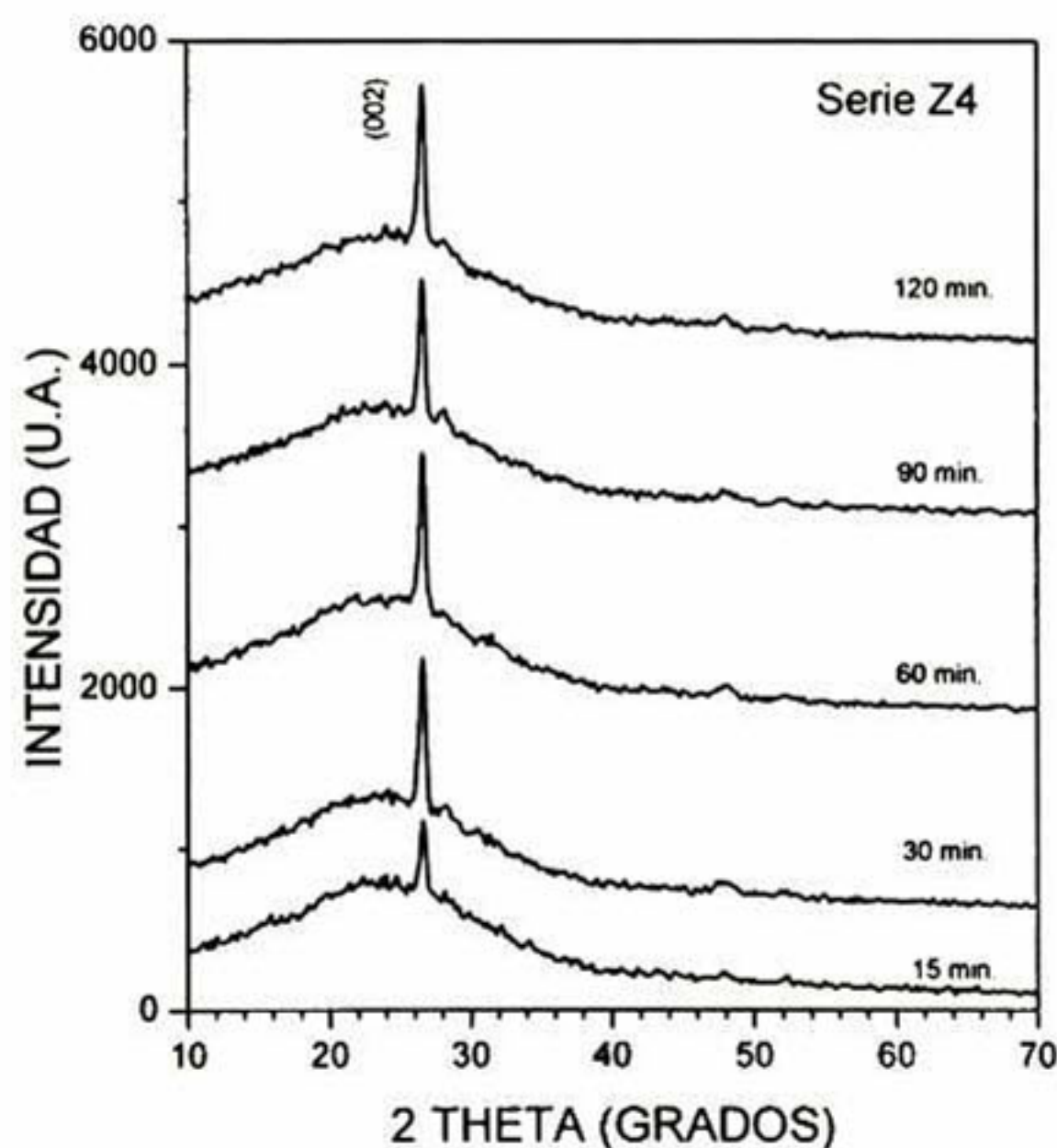


Figura 4.23 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS serie diluida Z4 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

Las diferencias en espesores entre las series, se evidencian aún más con la presencia cada vez más clara de la banda ancha de los patrones en las series más diluidas, señal asociada al substrato.

Hasta este momento no se había encontrado diferencias entre las series diluidas con buffer y las series diluidas sin buffer, pero cuando se construye la figura 4.24 la que se ve como un acercamiento de los patrones de difracción de una película de cada serie diluida Z, se observa que la dependencia de la dilución con el desplazamiento de la señal (002) no es tan clara, en diluciones altas, como lo es en las series diluidas con buffer.

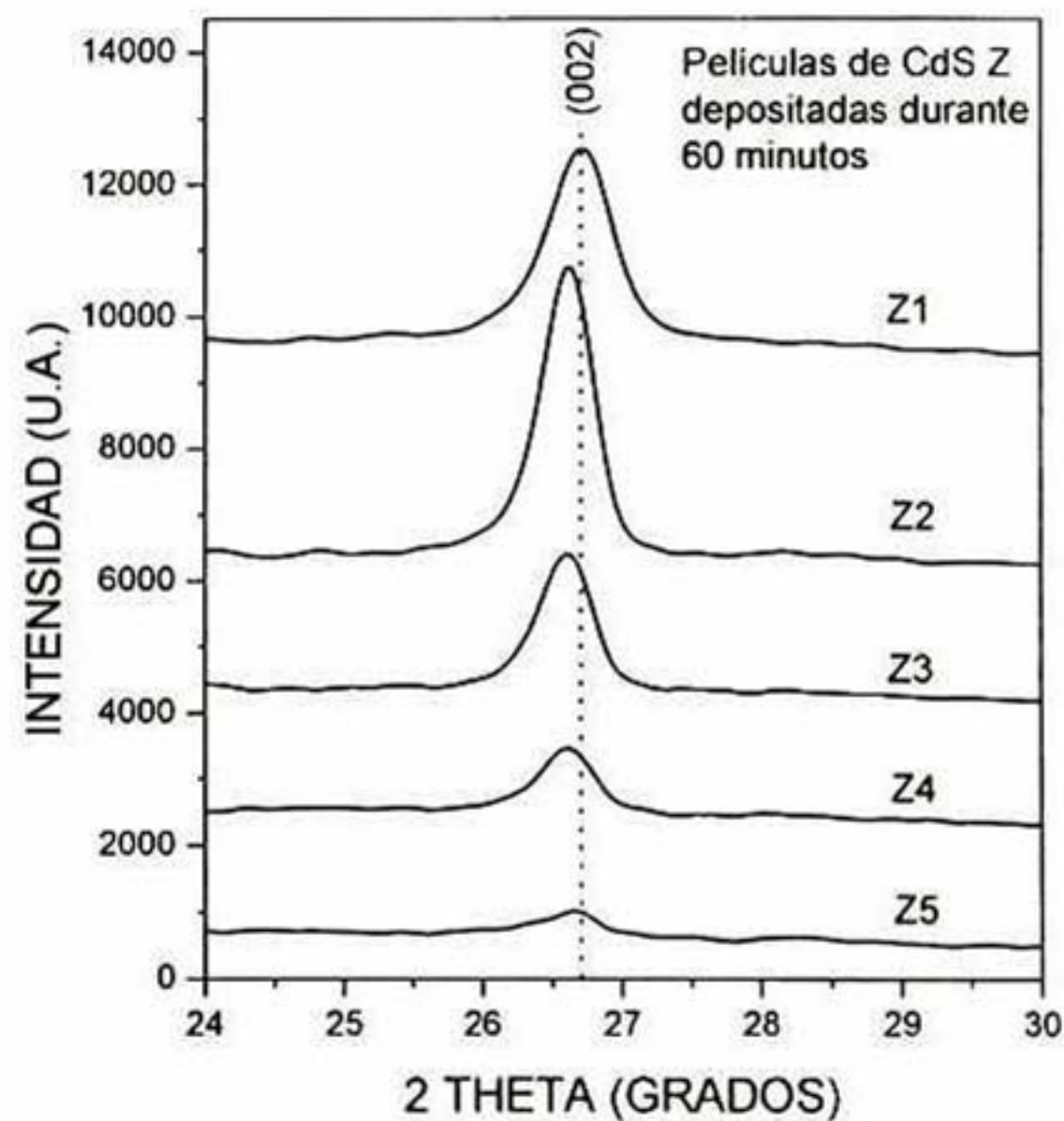


Figura 4.24 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 depositadas durante 60 min.

4.3.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg)

Se determinó el valor de la constante de red c y Tamaños de Grano a todas las películas de CdS de las series diluidas Z, y estos valores se muestran en la

figura 4.25 como función del tiempo de depósito de los crecimientos, con estos resultados se puede analizar mejor la influencia de la concentración de Cd en estos crecimientos, e indirectamente también conocer la influencia de la solución buffer.

Como en el caso de las series diluidas con buffer (Series Y), las series sin buffer no presentan dependencia del valor de c con el tiempo de depósito, incluso las magnitudes de las constantes de red c de estas series en realidad son bastantes similares con las de las series Y. En general presentan valores bajos de c respecto al del CdS en bulk de 6.713 \AA , lo que evidencia la compresión de la red de CdS por esfuerzos de tensión a lo largo de la interfaz substrato-película, característica de estos recubrimientos.

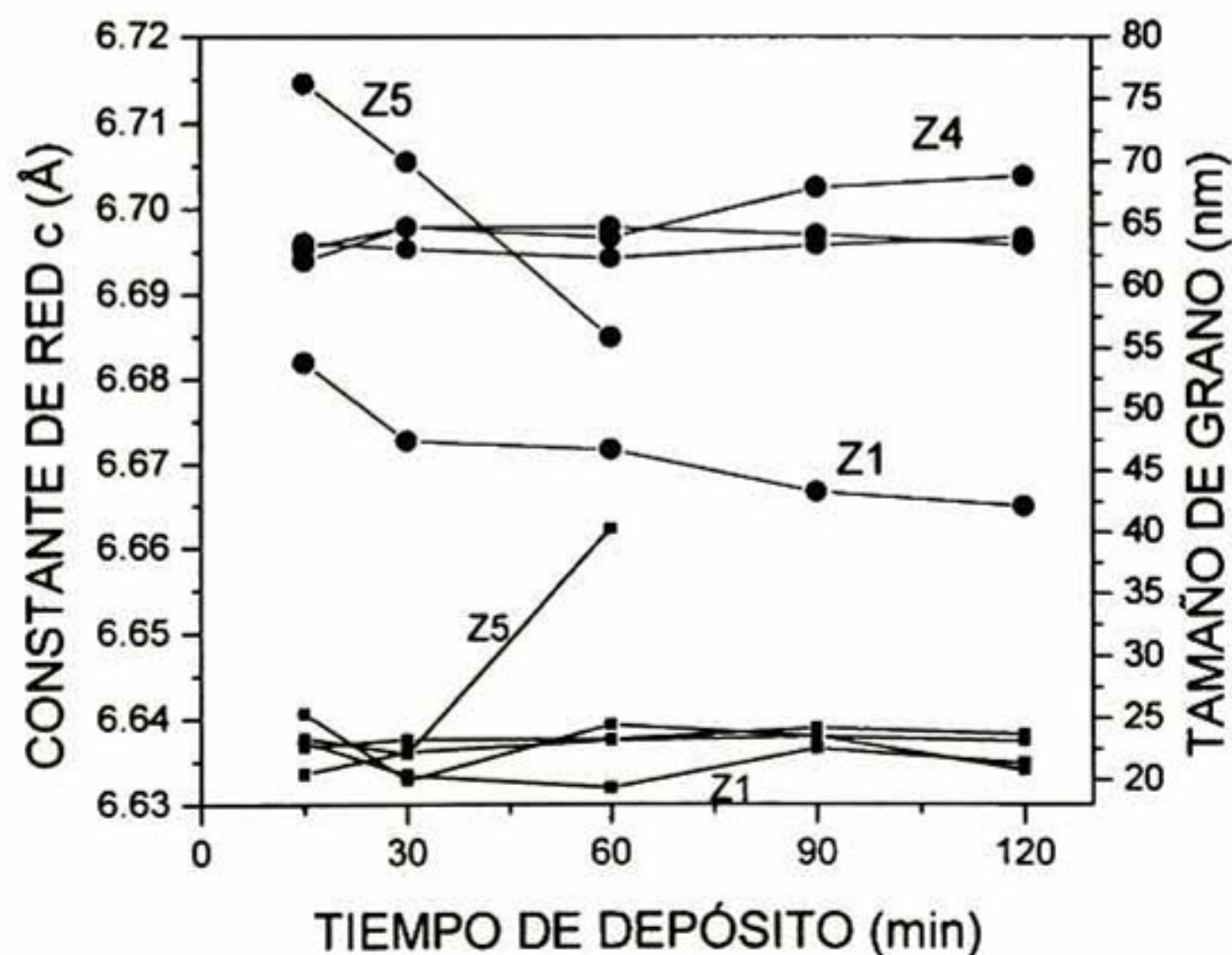


Figura 4.25 Constantes de Red c (●) y Tamaños de Grano (■) de las películas de CdS de las series Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 como función del tiempo de depósito.

Acorde con la figura se puede concluir que, como en el caso de las series diluidas Y, a mayor dilución en Cd del baño la red de CdS se relaja. Sin embargo, los resultados también muestran que para diluciones de altas (Z2-Z5), esta dependencia del grado de los esfuerzos de tensión con la cantidad de Cd^{++} no es tan clara como en los crecimientos diluidos con buffer (Y) (ver figura 4.13).

4.3.2 Propiedades Ópticas

En la siguiente figura se muestran los espectros T y R de las muestras Z1, Z2, Z3 y Z4 depositadas durante 60 min. En esta figura no se ha incluido a la representante de la serie más diluida (Z5), debido a que por lo delgada de esta muestra sus espectros no reflejan fielmente el comportamiento óptico de la película ya que en este caso analizamos prácticamente al substrato.

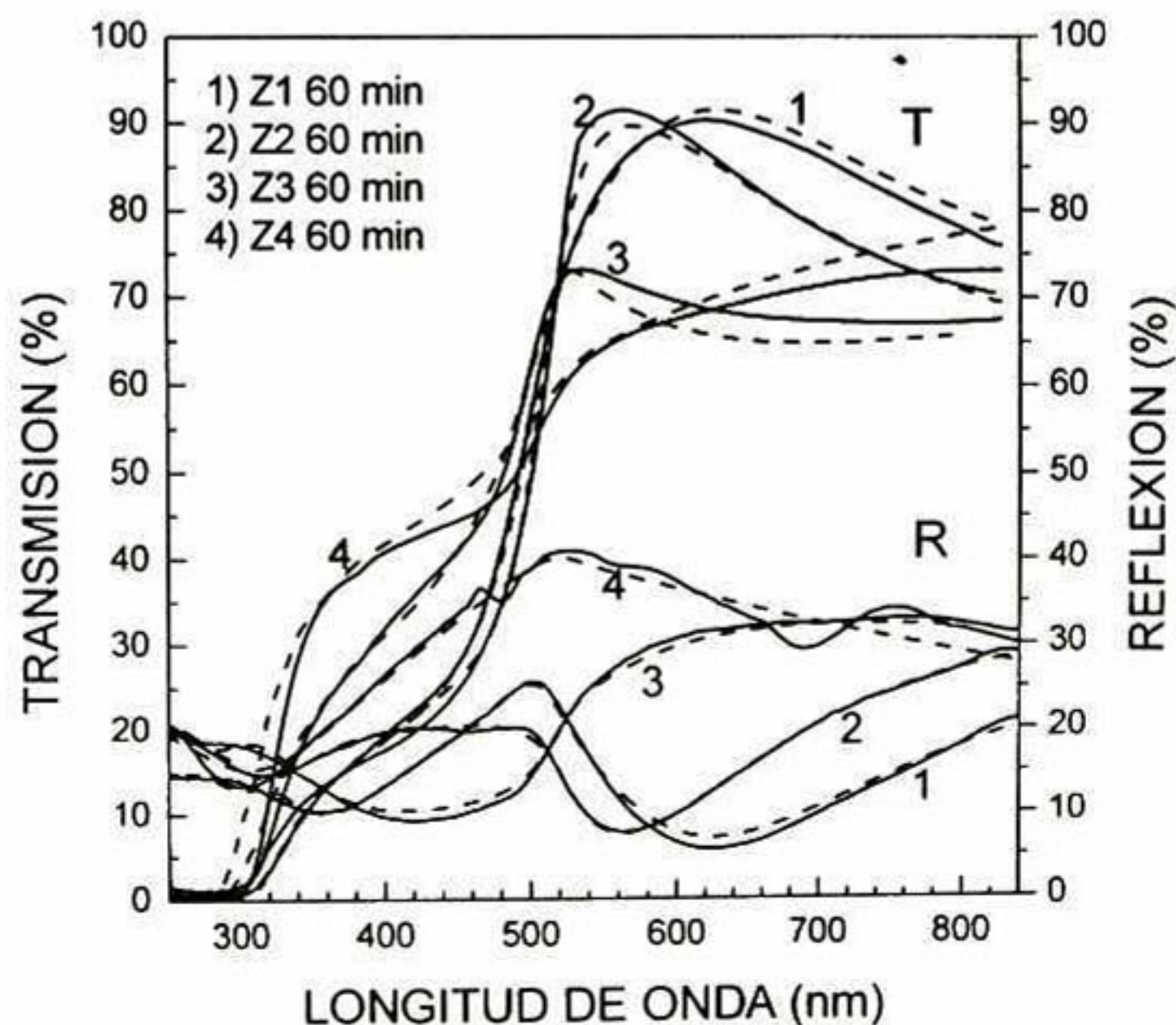


Figura 4.26 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas Z1, Z2, Z3 y Z4 depositadas durante 60 min

El comportamiento de los espectros presentados anteriormente resulta ser el característico de los espectros de películas delgadas de CdS, sus variaciones en forma tamaño se deben básicamente a los cambios en los espesores entre cada muestra de diferente tiempo de depósito. El borde de absorción de estos espectros se ubica alrededor de los 500 nm, presentan una alta transparencia por arriba de este borde mientras que son prácticamente opacas por debajo del mismo.

4.3.2.1 Espesores y Rugosidades

La evolución de los espesores de las películas de estas series con el tiempo de reacción, se representa en la figura 4.27. El espesor depende del tiempo pero también de la dilución en Cd de la fórmula de crecimiento. A medida que la concentración de Cd se reduce, el espesor de las películas es menor y su valor máximo se alcanza más rápido que en la fórmula más concentrada (Z1).

Nótese que las fórmulas Z3 Z4 y Z5 llegan rápidamente a la etapa final del crecimiento lo que se observa como una saturación de sus gráficas en la figura 4.27, en el caso de la más diluida incluso no se obtuvo la serie completa debido a que la saturación del sistema de crecimiento es tal que películas de 90 y 120 min no logran mantenerse adheridas a su substrato.

En la parte inferior de la figura 4.27 se han graficado las rugosidades de las películas de estas series diluidas, y en general observamos un comportamiento esperado. En la medida en que el espesor de las película es mayor, la rugosidad también se incrementa, y viceversa.

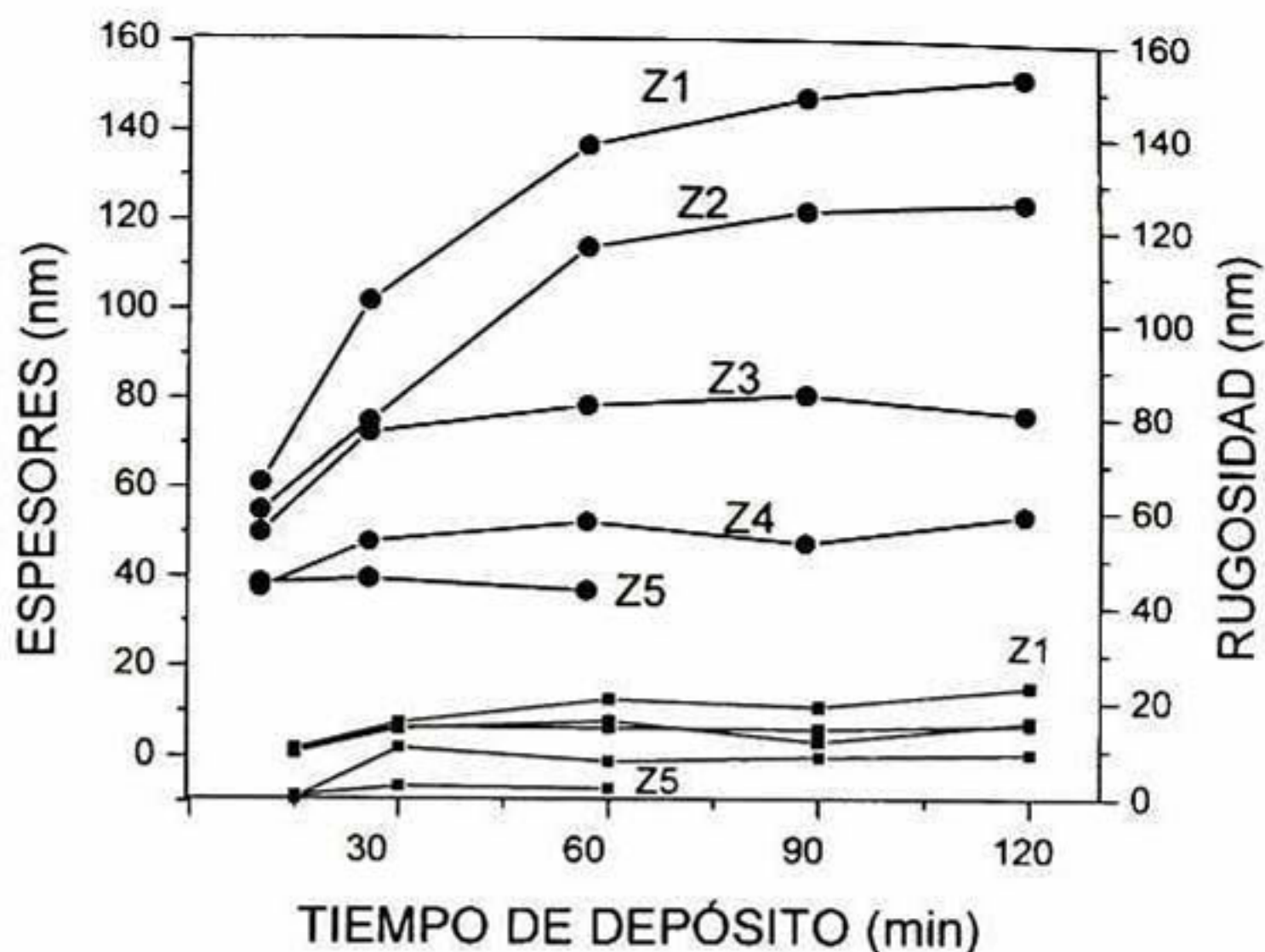


Figura 4.27 Espesores (●) y Rugosidades (■) de las películas de CdS Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 como función del tiempo de depósito.

4.3.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)

El cálculo de este parámetro se ha realizado a través del modelo de las transiciones entre banda de energía parabólicas, descrito anteriormente. Obsérvese la gráfica construida con estos valores de E_g para cada serie diluida Z (fig. 4.28).

Esta figura 4.28 nos demuestra que también es posible lograr la sintonización del E_g en un cierto intervalo, modificando la concentración de Cd en estas fórmulas diluidas sin buffer. Lo anterior se evidencia aún más en la figura 4.29, en donde se muestra la correlación que existe entre el E_g y la constante de red con la concentración de Cd en la solución de crecimiento de las películas.

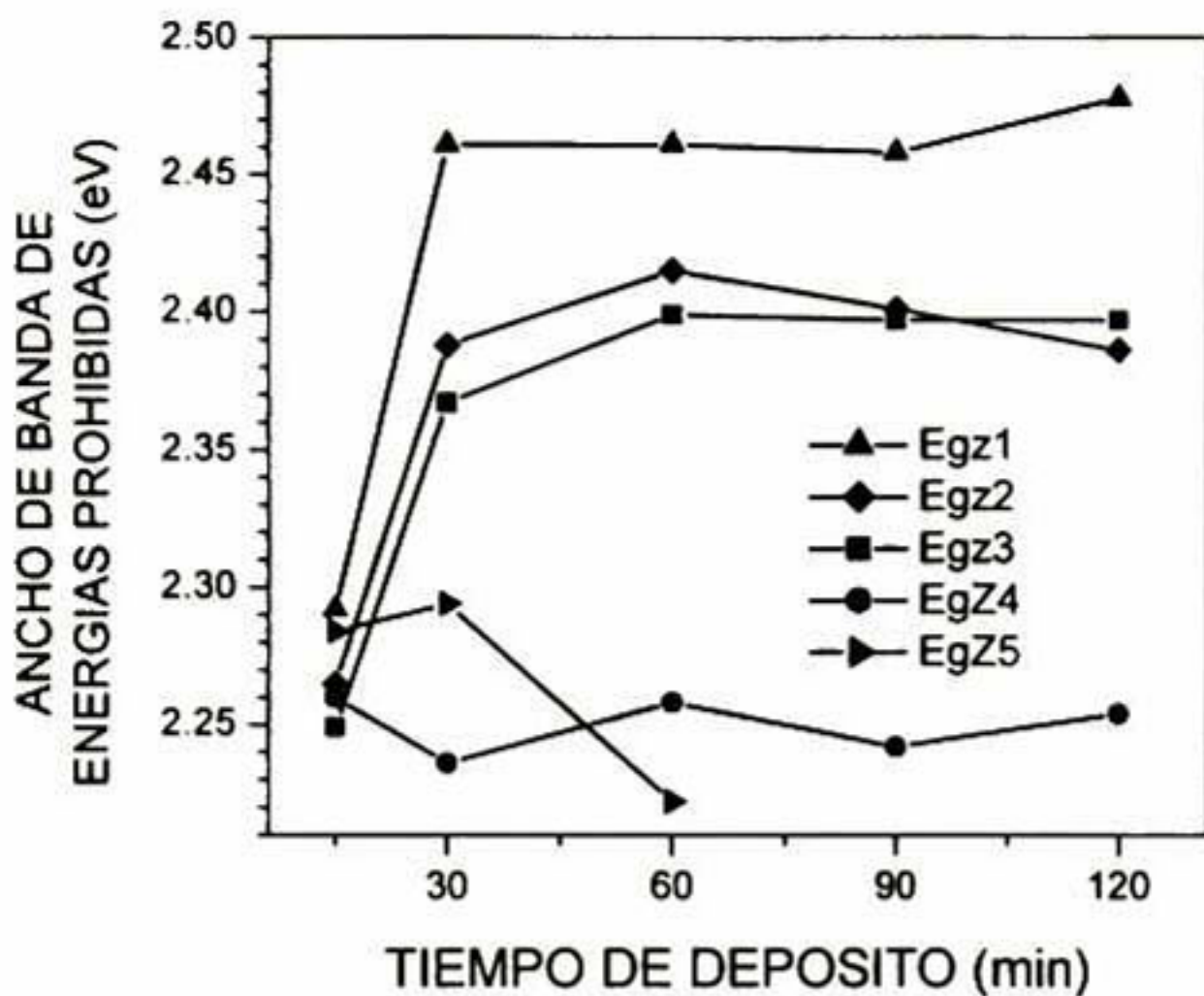


Figura 4.28 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg) como función del tiempo de depósito de las películas de las series diluidas Z

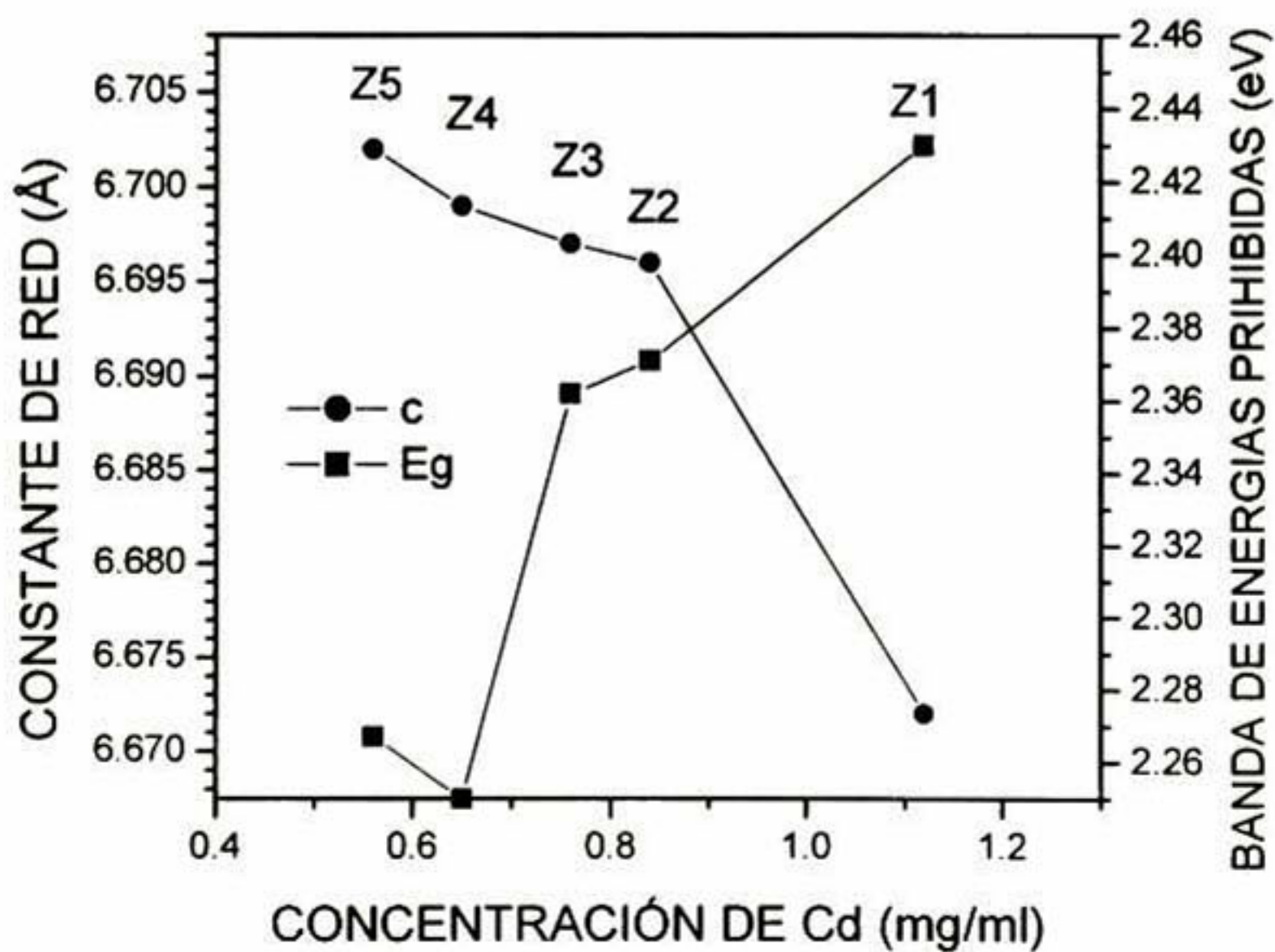


Figura 4.29 Correlación entre los parámetros Eg y c con el contenido de Cd en el baño, Series diluidas Z

4.3.3 Conclusiones Preliminares

Se sintetizaron películas de CdS por DBQ altamente orientadas y por un solo lado, mediante fórmulas diluidas del sistema cadmio-citrato aún más simplificada (sin buffer).

Como en la serie Y diferencias pequeñas de concentración de Cd bajo estas condiciones críticas, modifican considerablemente las propiedades de las películas de CdS. Como en el caso de las series Y, estas formulaciones producen películas de E_g sintonizable entre 2.26 y 2.49 Ev.

La influencia del grado de dilución de las fórmulas en la constante de red, no es tan clara para las diluciones intermedias Z.

4.4 Series W3, W4 y W5

Estas películas de CdS se obtienen a partir de fórmulas de baja concentración en Cd, 0.76, 0.65 y 0.56 mg/ml respectivamente, como en el caso de la series Z3, Z4 y Z5. En el caso de las series W3, W4 y W5, estudiaremos la influencia del contenido de los iones OH^- en la solución de crecimiento.

4.4.1 Series W3

Se estudiaron las propiedades estructurales y ópticas de dos series W3, en cuyas fórmulas de crecimiento la concentración de Cd es de 0.76mg/ml y donde solo fue variada la concentración de la solución de KOH en 0.7 y 0.6 moles/litro. Estos resultados fueron comparados con los de la serie Z3, analizada en la secc. 4.3, ya que estas películas se sintetizaron a partir de fórmulas similares pero con utilizando KOH 0.5 M. Bajo la nueva nomenclatura la serie Z3 será llamada en está sección serie W3-0.5.

4.4.1.1 Propiedades Estructurales

Los patrones de difracción de la figura 4.30 corresponden a las películas de las series W3-0.7 y W3-0.6. Las características estructurales de estas series son en general las mismas que se habían observado en las series anteriores, presentan la estructura hexagonal o de wurtzita. También hay una orientación preferencial al

plano (002) de la fase hexagonal, evidenciada por la aparición de la señal ubicada a los 26.7° , la cual se intensifica conforme aumenta el tiempo de depósito.

La señal (002) de los patrones de la serie W3-0.6 se observa menos intensa y además aparece ensamblada a la banda del sustrato, con lo que se intuye que estas películas son bastante más delgadas que las de la serie W3-0.7. Los resultados de la serie W3-0.5 presentan también las características antes mencionadas (ver secc. 4.3.1).

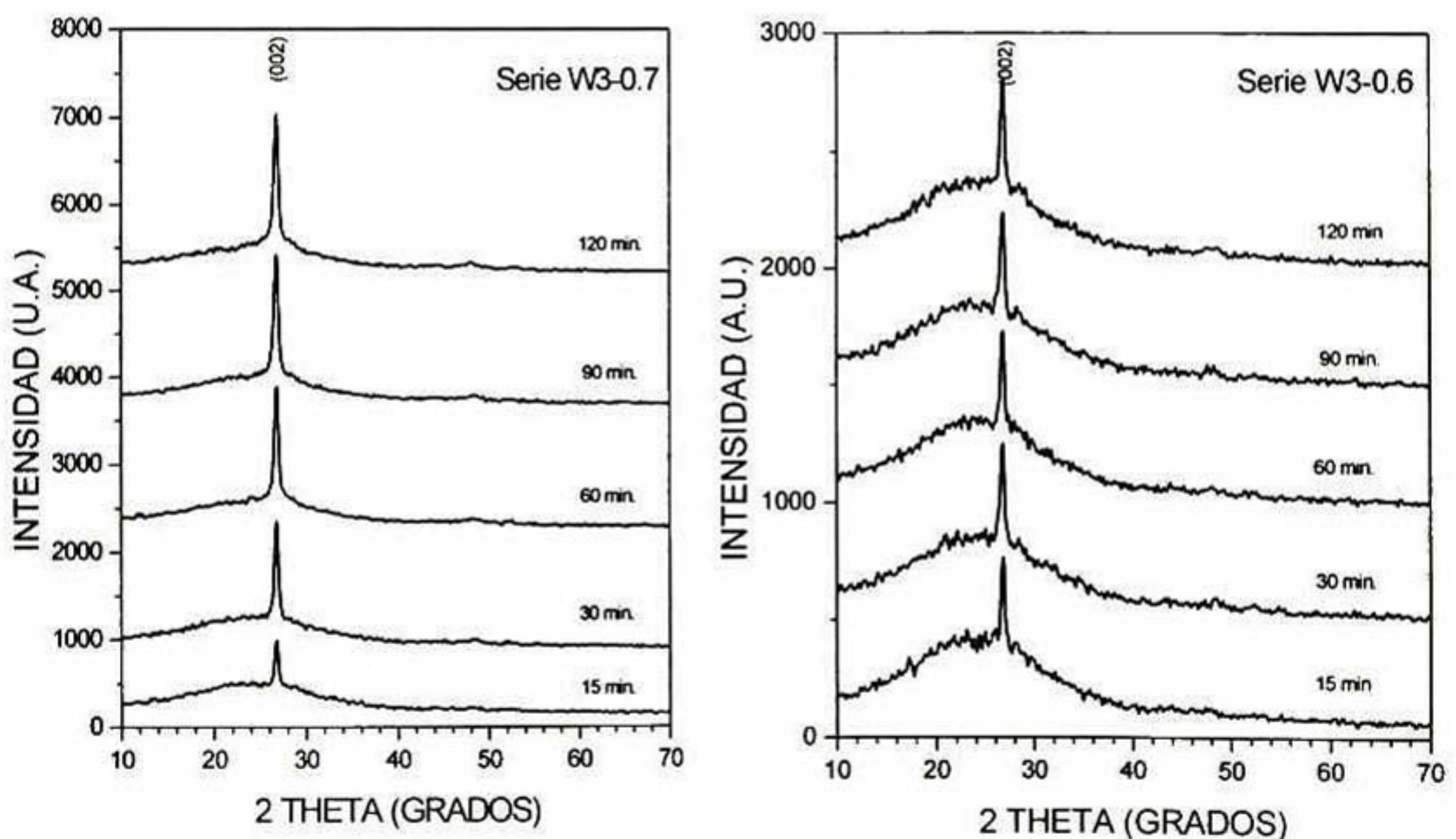


Figura 4.30 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W3-0.7 y W3-0.6 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

En la figura 4.31 se hace un acercamiento de la zona en donde se ubica la señal (002) de todas las películas W3 de 60 min de depósito; aquí se observa un

corrimiento hacia 2θ mayores acorde al incremento de la concentración de iones OH^- e la solución de crecimiento. Con esto se comprueba que es posible sintonizar el corrimiento de la señal, y por lo tanto el valor de la Constante de Red c , variando también la concentración de OH^- .

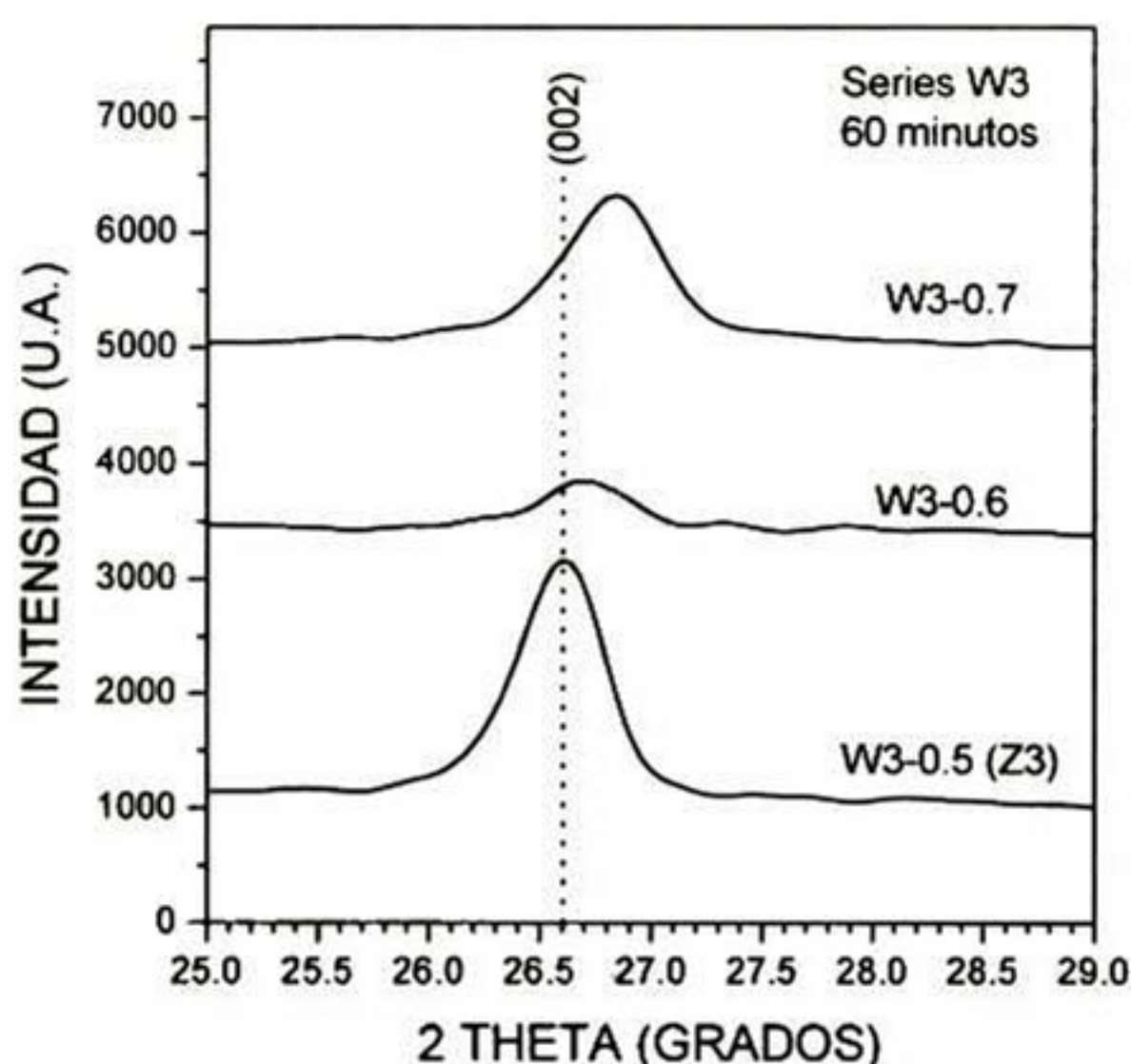


Figura 4.31 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W3 depositadas durante 60 min.

4.4.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (t_g) Al determinar el valor de la constante de red c de todas estas películas W, se observa que en efecto si existe una influencia de la concentración de los iones OH^- con este parámetro estructural, ver figura 4.32.

En la figura anterior se demuestra que en el rango de concentraciones de de KOH de 0.5 a 0.7 M, conforme la concentración de los iones OH^- en la solución de

crecimiento es menor, la constante de red de las películas de CdS se relaja, llegando a valores cercanos a los de CdS en Bulk. La compresión de la red en estos recubrimientos está relacionada con el aumento de los esfuerzos de tensión a lo largo de la interfaz substrato-película. Por otro lado, también se observa que en una misma serie la c se mantiene constante con el tiempo de depósito.

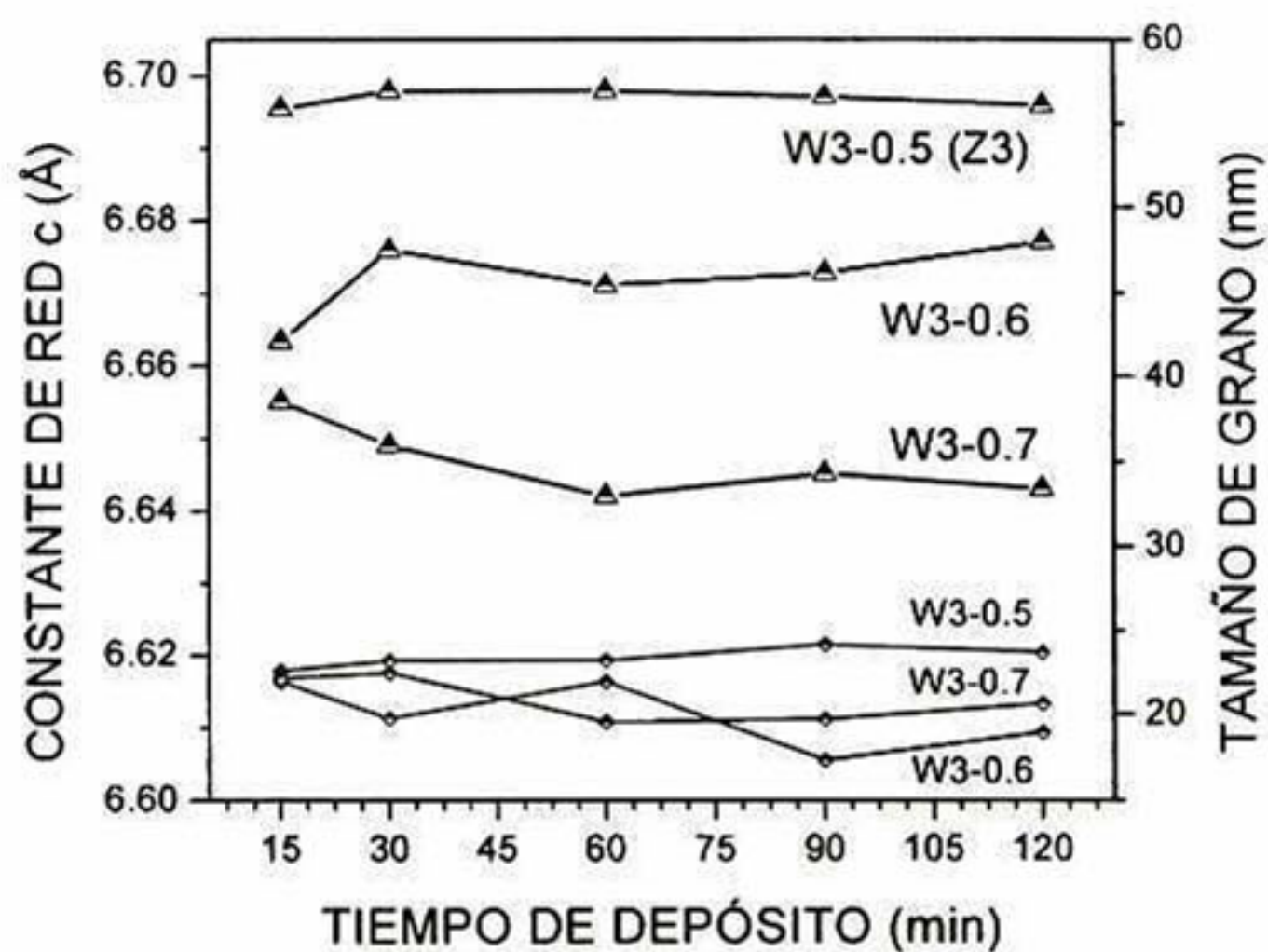


Figura 4.32 Constantes de Red c (\blacktriangle) y Tamaños de Grano (\blacklozenge) de las películas de CdS de las series W3 como función del tiempo de depósito.

4.4.1.2 Propiedades Ópticas

Las características ópticas de las películas de estas series se encuentran representadas en la figura 4.33, en la que se muestran los espectros T y R de las muestras de 60 min de cada serie (W3-0.7, W3-0.6 y W3-0.5).

Los espectros de transmisión presentan el borde de absorción característico del CdS alrededor de los 500 nm. Las películas de estas series son muy transparentes a longitudes de onda mayores a 500nm.

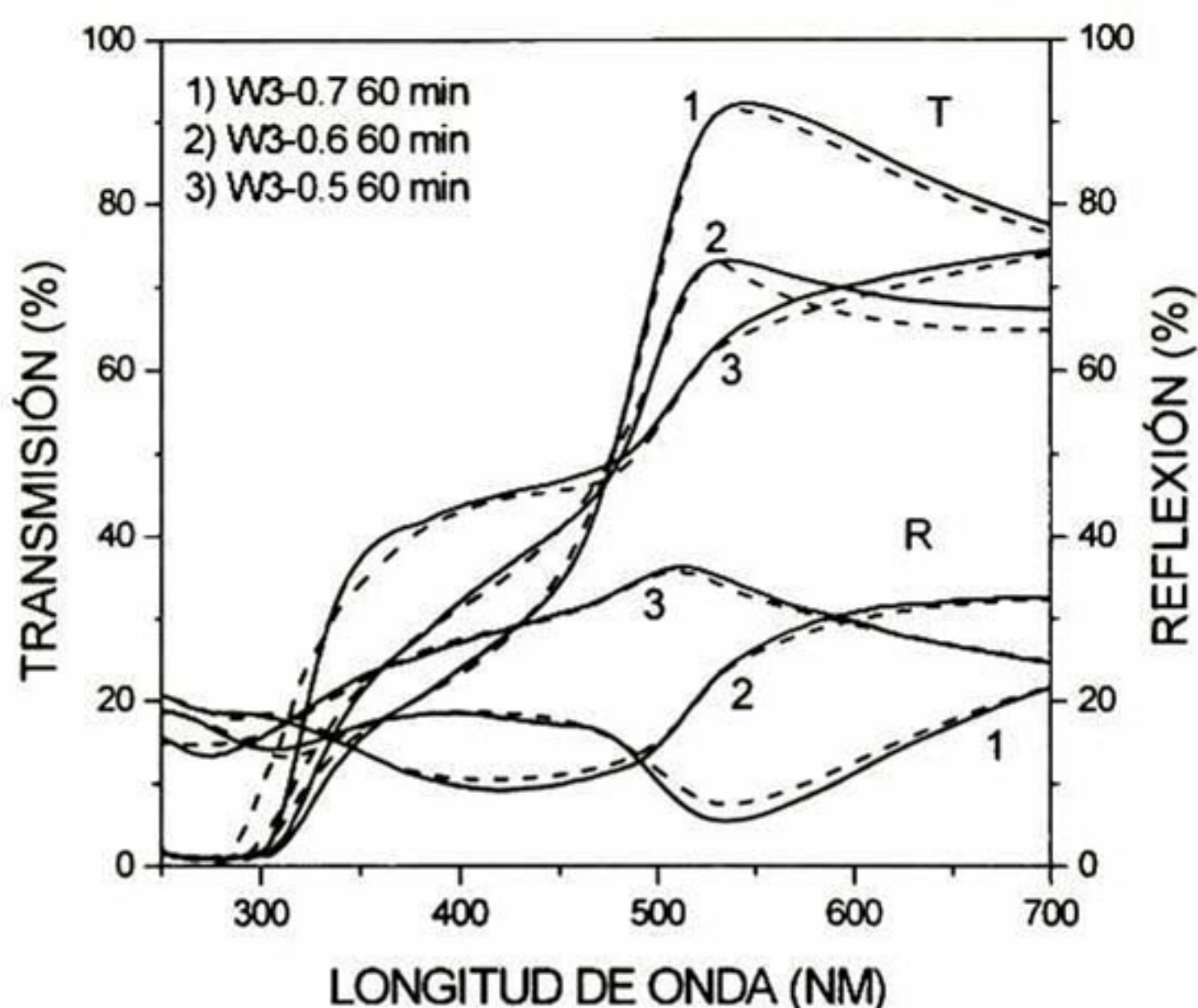


Figura 4.33 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W3.

4.4.1.2.1 Espesores y Rugosidades En la figura 4.34 se muestra la evolución de los espesores de las películas de estas series con el tiempo de reacción. El espesor depende del tiempo pero también de la concentración de los iones OH^- de la solución de crecimiento. Hay que notar en la figura 4.34 que las películas depositadas con KOH de 0.5 y 0.6 M llegan rápidamente a la etapa final o saturación del crecimiento. Por su parte la serie de fórmula más concentrada alcanza espesores del orden de los 140 nm.

Estos resultados demuestran que es posible obtener películas de CdS de espesores por arriba de los 100 nm, empleando condiciones de baja concentración en Cd y haciendo un ajuste de la concentración de iones OH^- en los baños.

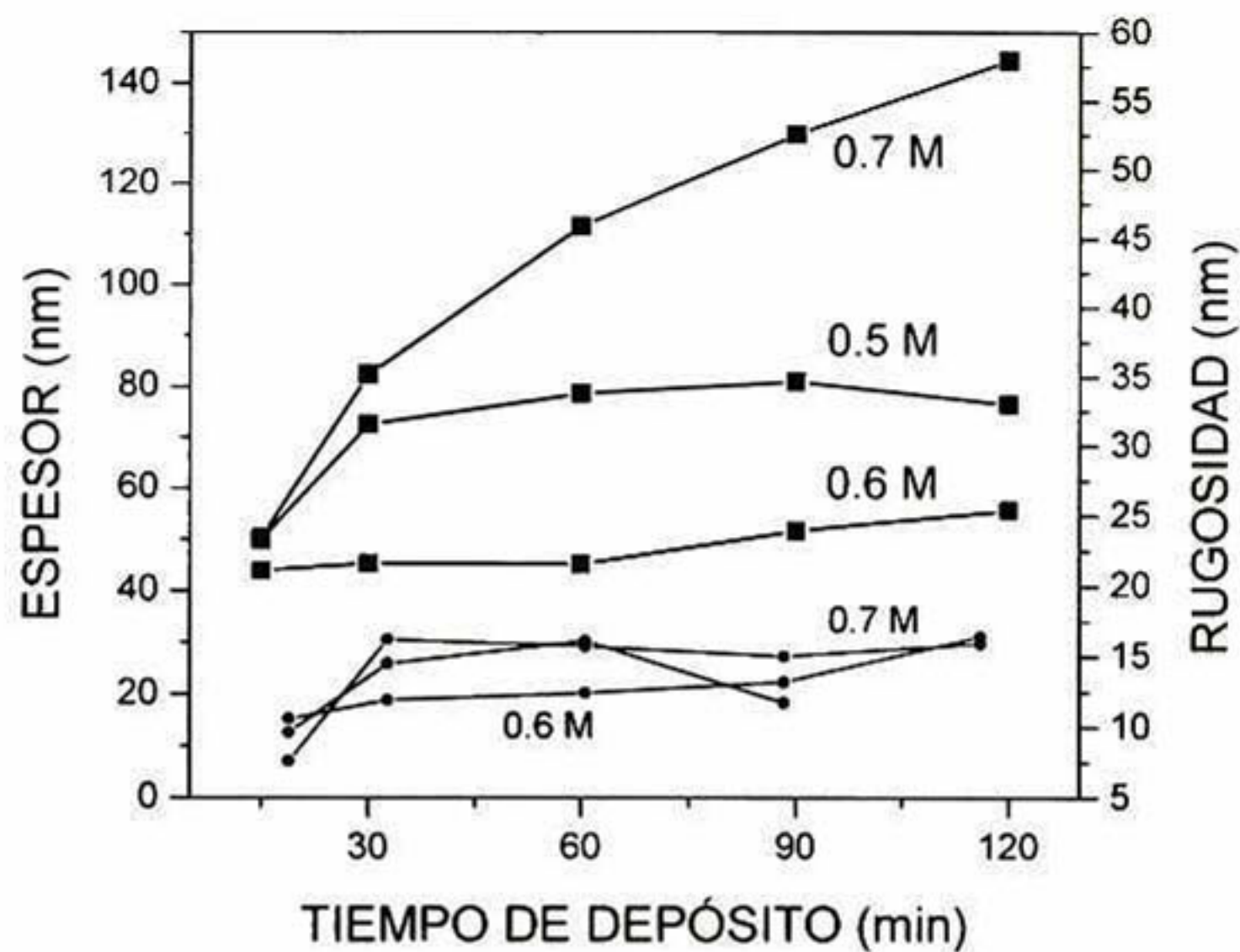


Figura 4.34 Espesores (■) y Rugosidades (●) de las películas de CdS de las series W3 como función del tiempo de depósito.

4.4.1.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) En la figura 4.35 se grafican los resultados del cálculo del E_g para las películas W3.

Según la figura 4.35, es posible lograr la sintonización del E_g en un intervalo de 2.25 a 2.41 eV, modificando la concentración de la solución de KOH.

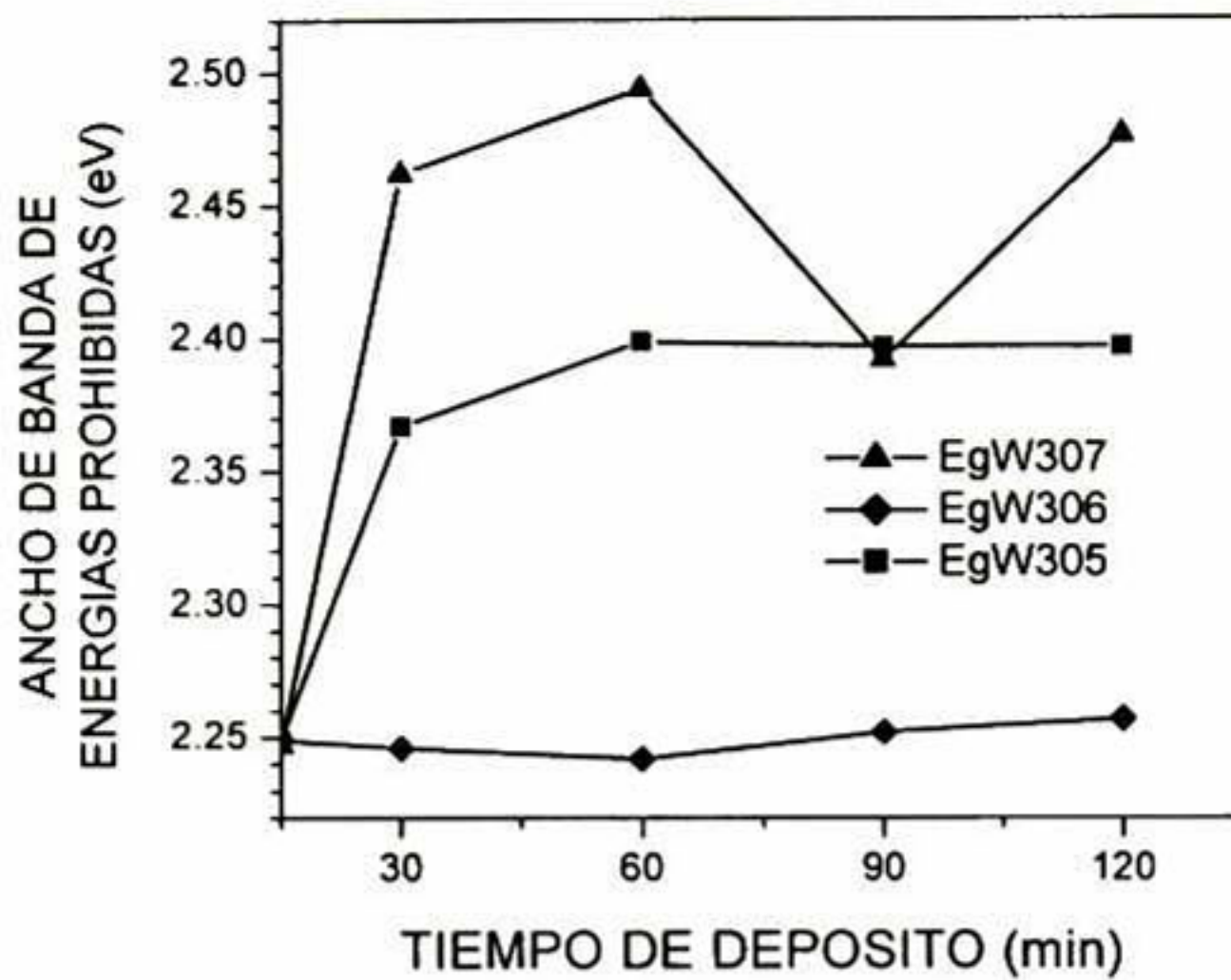


Figura 4.35 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) como función del tiempo de depósito de las películas de las series W3

Serie	E_g (eV)	c (Å)
W3-0.7	2.41	6.65
W3-0.6	2.25*	6.67
W3-0.5	2.36	6.70

Tabla 4.2 Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) y Constante de Red (c), de las series W3

4.4.2 Series W4

Se estudiaron las propiedades estructurales y ópticas de dos series W4, en cuyas fórmulas de crecimiento la concentración de Cd es de 0.65mg/ml y donde la

concentración de la solución de KOH fue variada en 0.7 y 0.5 moles/litro. La serie W4-0.5 corresponde a la serie Z4, antes analizada.

4.4.2.1 Propiedades Estructurales

Los patrones de difracción de rayos X de la figura 4.36 corresponden a las películas de las series W4-0.7. Los patrones de la serie W4-0.5 se muestran en la figura 4.23, secc. 4.31. Las películas de CdS de las series W4 tienen estructura hexagonal y una orientación preferencial hacia el plano (002) de esta fase cristalina.

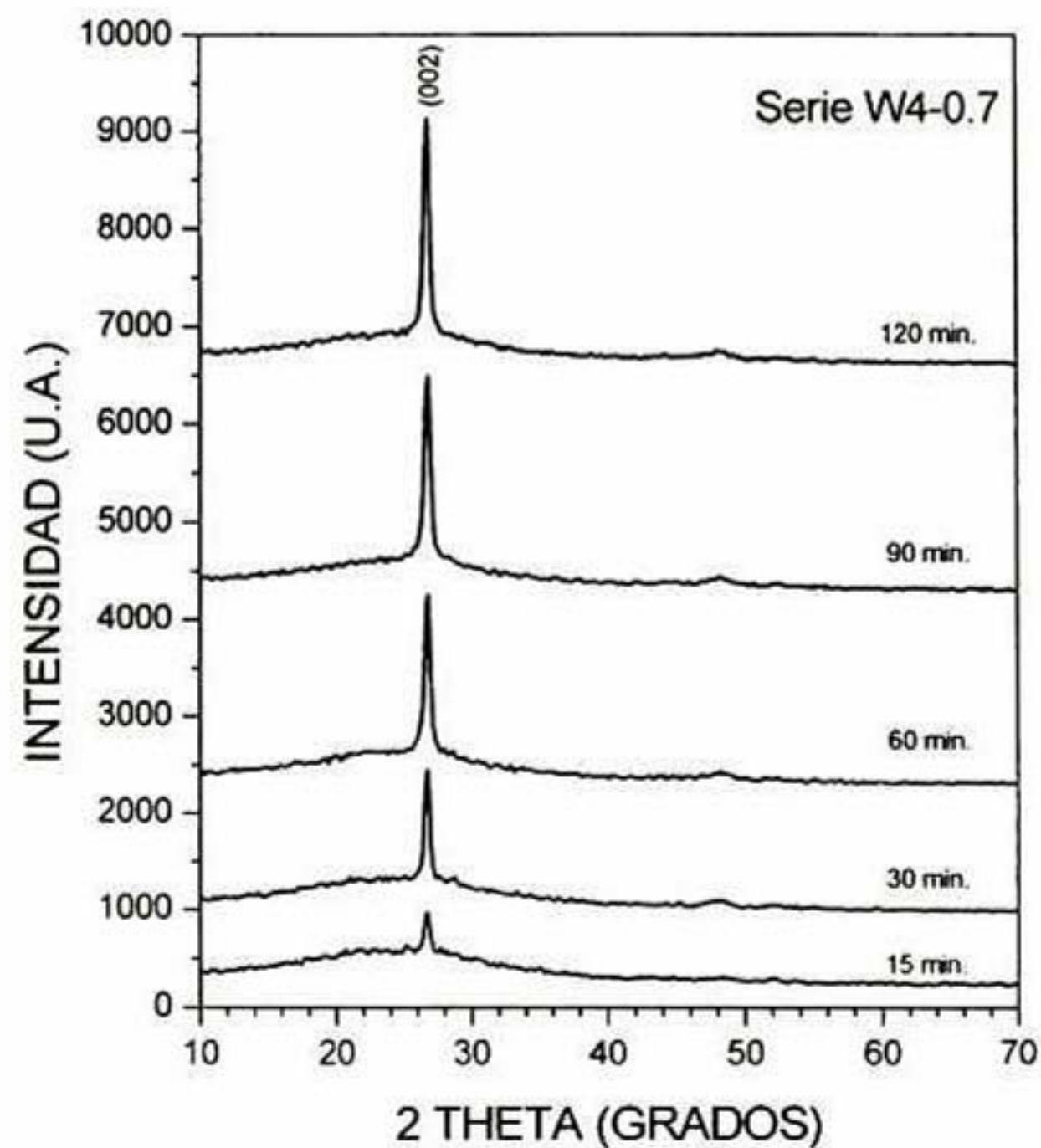


Figura 4.36 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W4-0.7 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

En la figura 4.37 se muestra el corrimiento que presenta la señal de difracción conforme varía la concentración de la solución de KOH en la solución de crecimiento. Este comportamiento es equivalente al que presentan las series W3, antes analizadas (ver fig. 4.31).

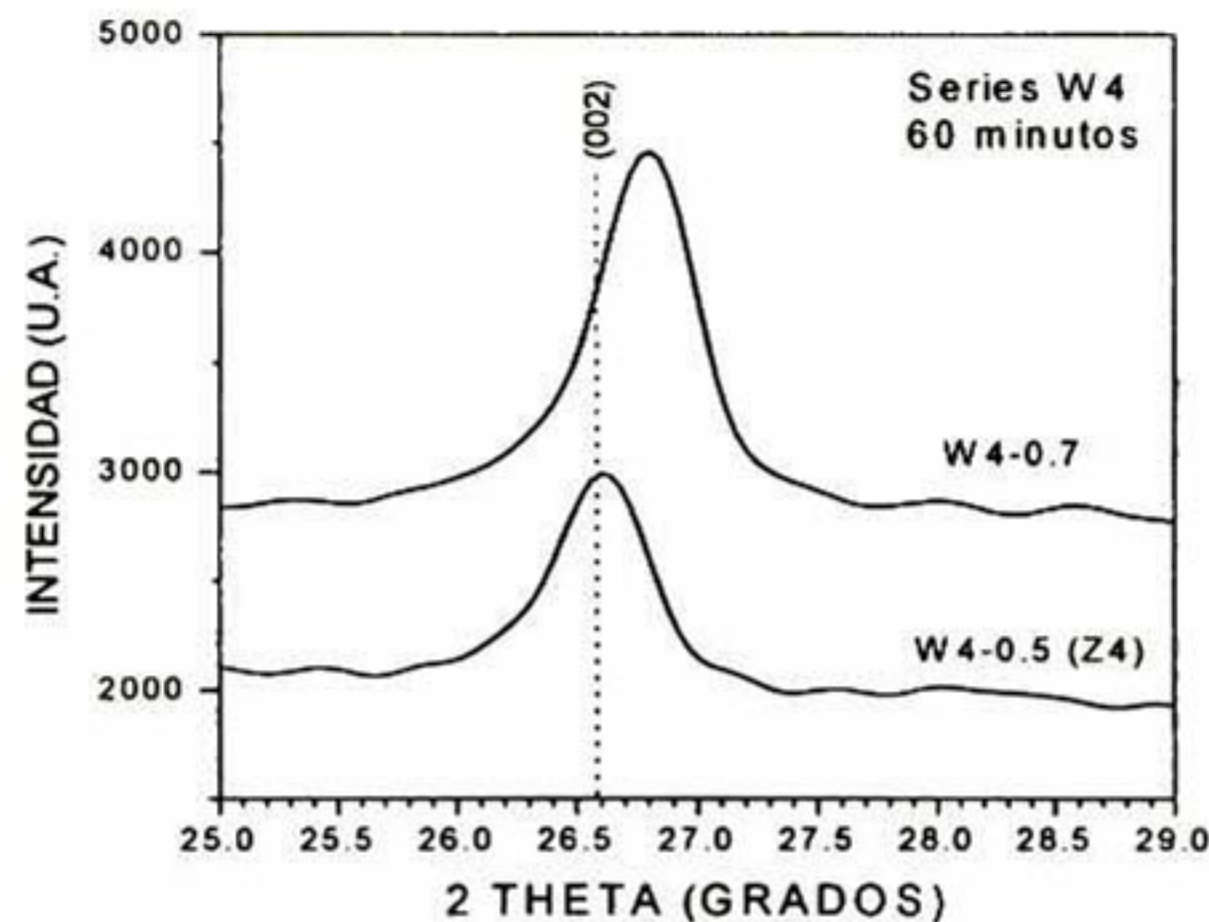


Figura 4.37 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W4 depositadas durante 60 min.

4.4.2.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (t_g) Los valores promedio de los parámetros estructurales fueron de $c = 6.658 \text{ \AA}$ y $t_g = 20.3 \text{ nm}$ para la serie W4-0.7, mientras que para la serie W4-0.5 de $c = 6.699 \text{ \AA}$ y $t_g = 20.8 \text{ nm}$. Dichos resultados son equivalentes a los obtenidos para la serie W3, es decir, las películas producidas a partir de la fórmula menos concentrada en Cd se encuentra más relajada (ver fig. 4.32).

4.4.2.2 Propiedades Ópticas

Los espectros de las figura 4.38 muestran que las películas de las series W presentan las características ópticas que se han estado observando para el resto de las muestras que se han analizado.

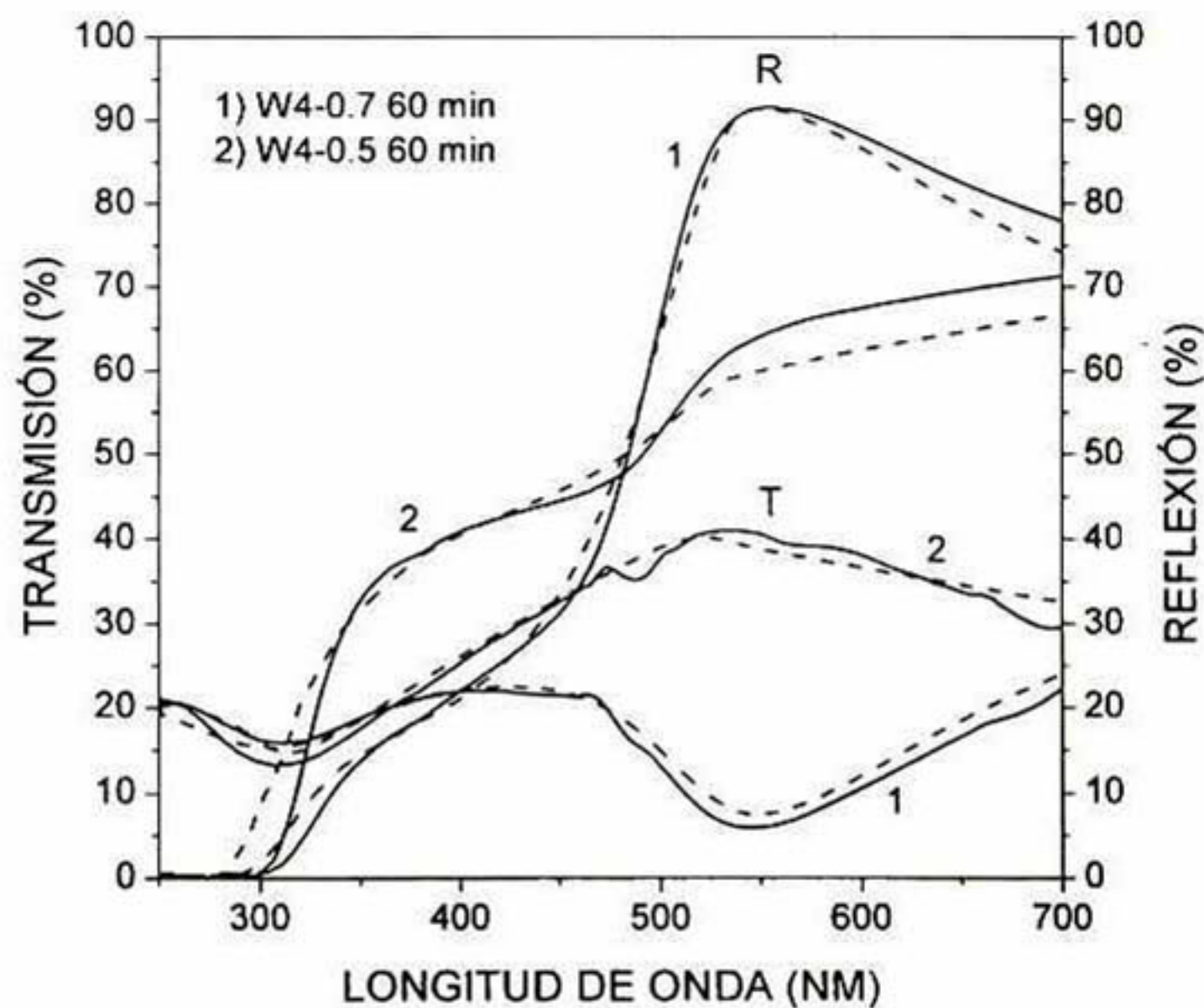


Figura 4.38 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W4

4.4.2.2.1 Espesores y Rugosidades En la figura 4.39 se muestra la cinética de crecimiento de las películas de las series W4, y en ella se observa que la serie más diluida en iones OH^- , también es la más delgada ya que no sobrepasa los 50 nm de espesor. Por su parte la serie en la que se utiliza KOH solo un poco más concentrado (0.7M), presenta espesores mucho más altos después de solo 30 min de reacción, alcanzando hasta 120 nm.

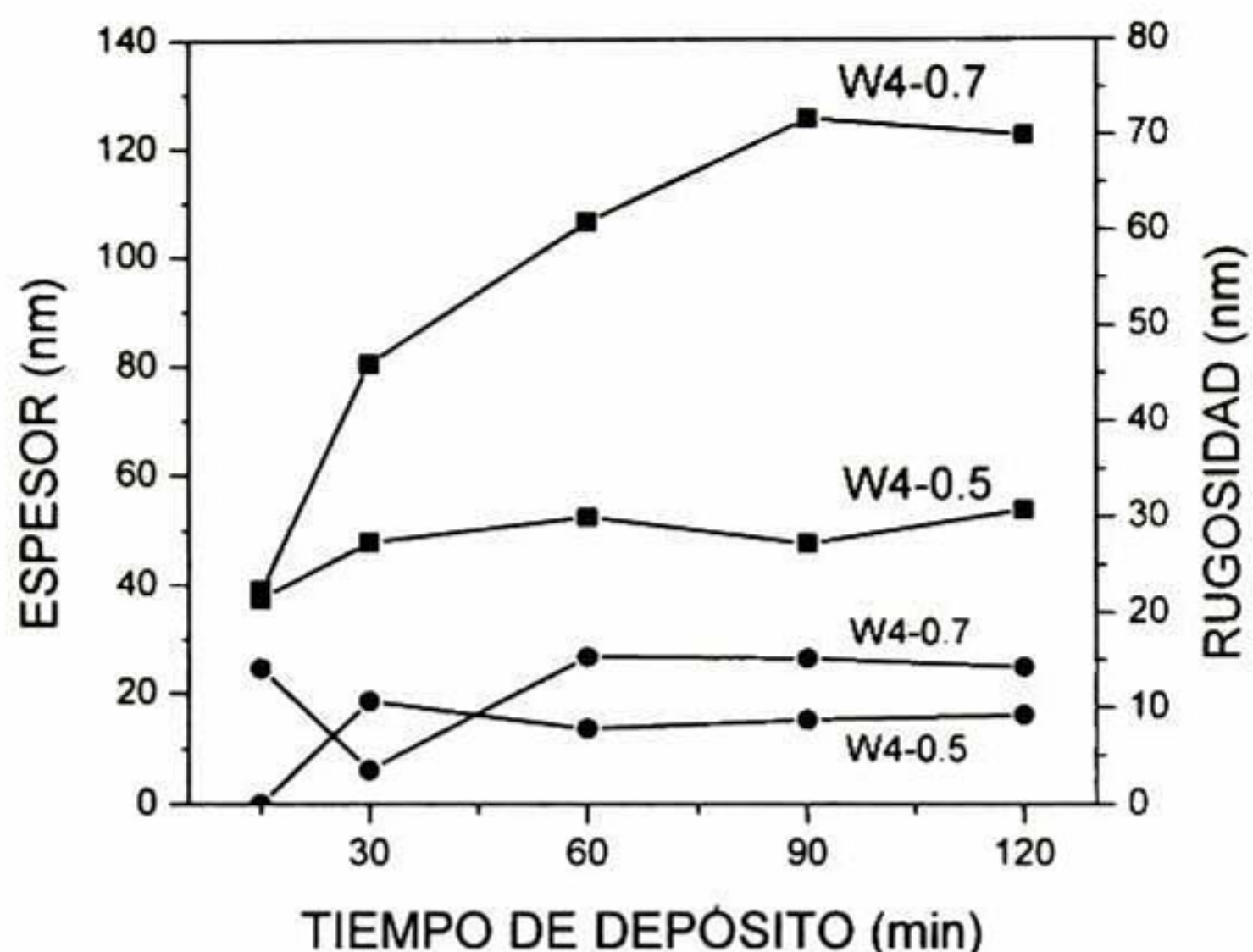


Figura 4.39 Espesores (■) y Rugosidades (●) de las películas de CdS de las series W4 como función del tiempo de depósito.

4.4.2.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) En la figura 4.40 se grafican los valores promedio del E_g de las películas W4, así como los valores promedio de la constante de red.

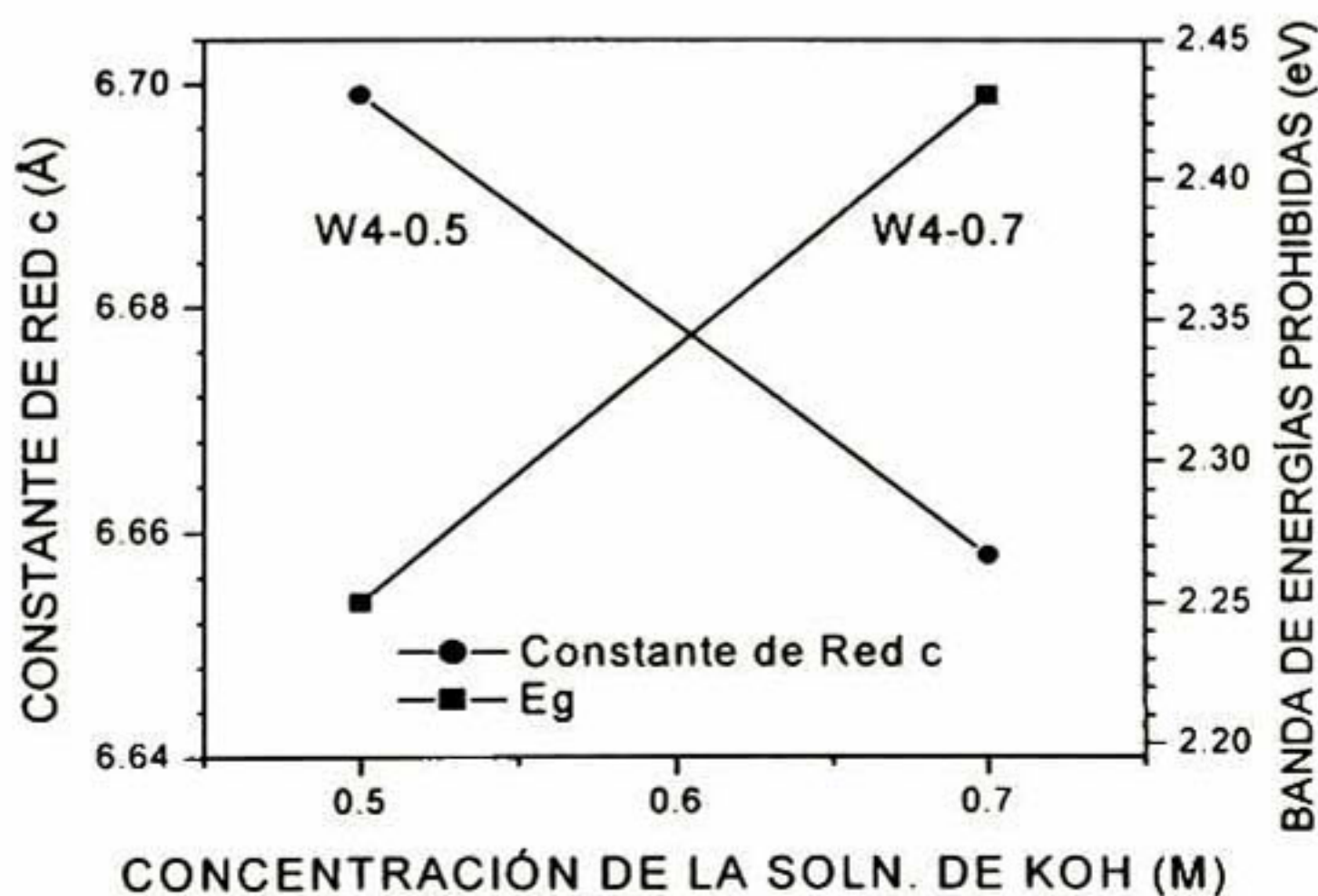


Figura 4.40 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido de los iones OH^- en baños de fórmula W4

En la figura 4.40 se evidencia la correlación existen entre los parámetros estructural (c) y óptico (E_g) de este tipo de crecimientos.

4.4.3 Series W5

Se determinaron las propiedades estructurales y ópticas de tres series W5; películas de CdS obtenidas a partir de fórmulas de concentración en Cd de 0.56mg/ml, y variando la concentración de la base en 0.3, 0.2 y 0.5 moles/litro. Las series W5 son las películas de CdS producto de las fórmulas más diluidas en Cd que se han logrado conseguir y surgen a partir de la fórmula Z5, antes estudiada. La serie W5-0.5 corresponde a la serie Z5.

4.4.3.1 Propiedades Estructurales

En las figuras 4.41 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de las series W5-0.3 y W5-0.2.

Los resultados del análisis de la serie W5-0.5 son equivalentes a los que se muestran en la figura 4.41 para la serie W5-0.3.

Nuevamente se observan las características que han sido típicas a lo largo de este trabajo de investigación, sin embargo, llama la atención que los patrones de la serie W5-0.2 demuestran un cambio en la orientación; aparecen señales de difracción asociadas a los planos (100) y (101), además del los planos (002) y (110).

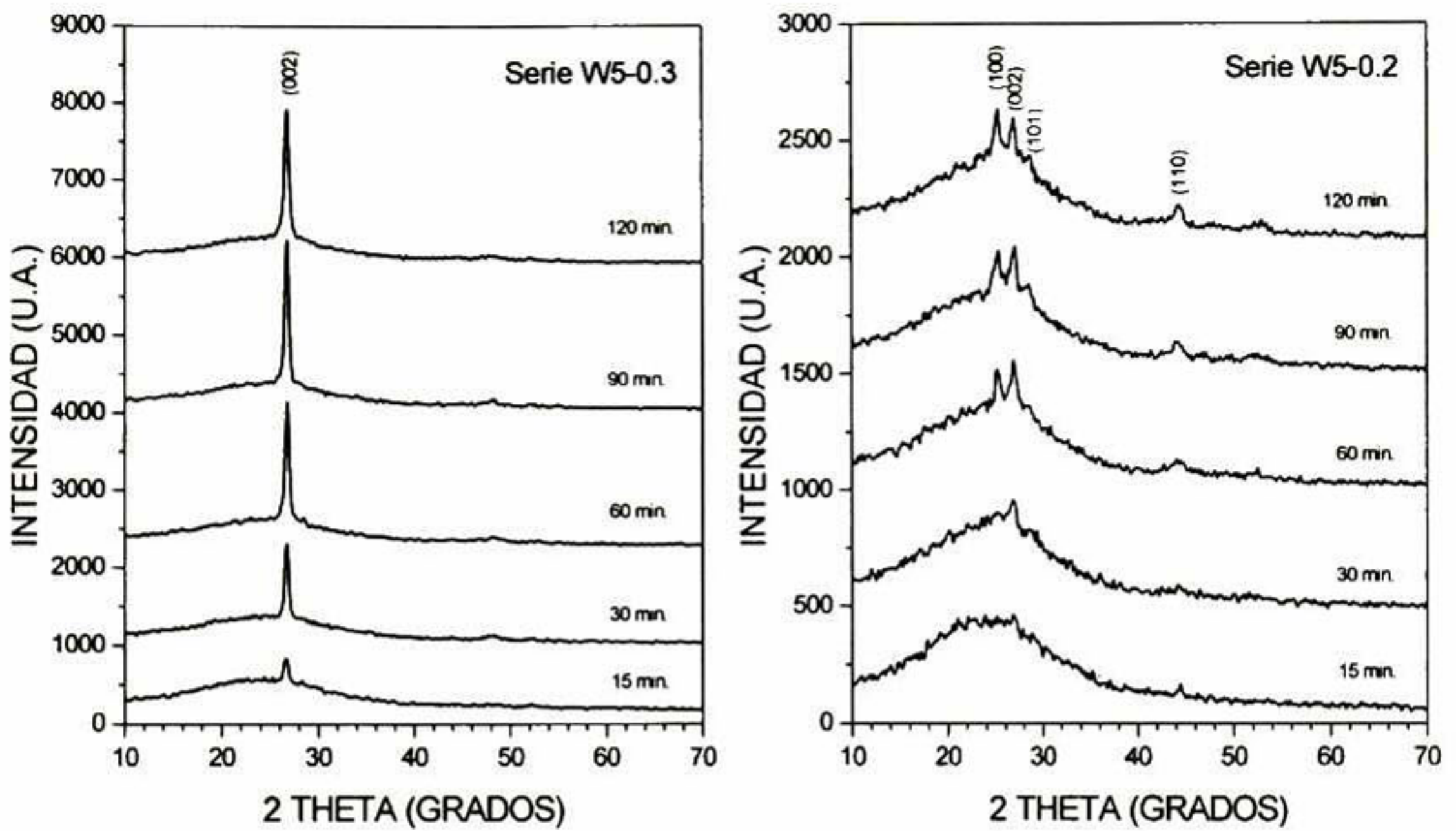


Figura 4.41 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5 depositadas durante 15, 30, 60, 90 y 120 min.

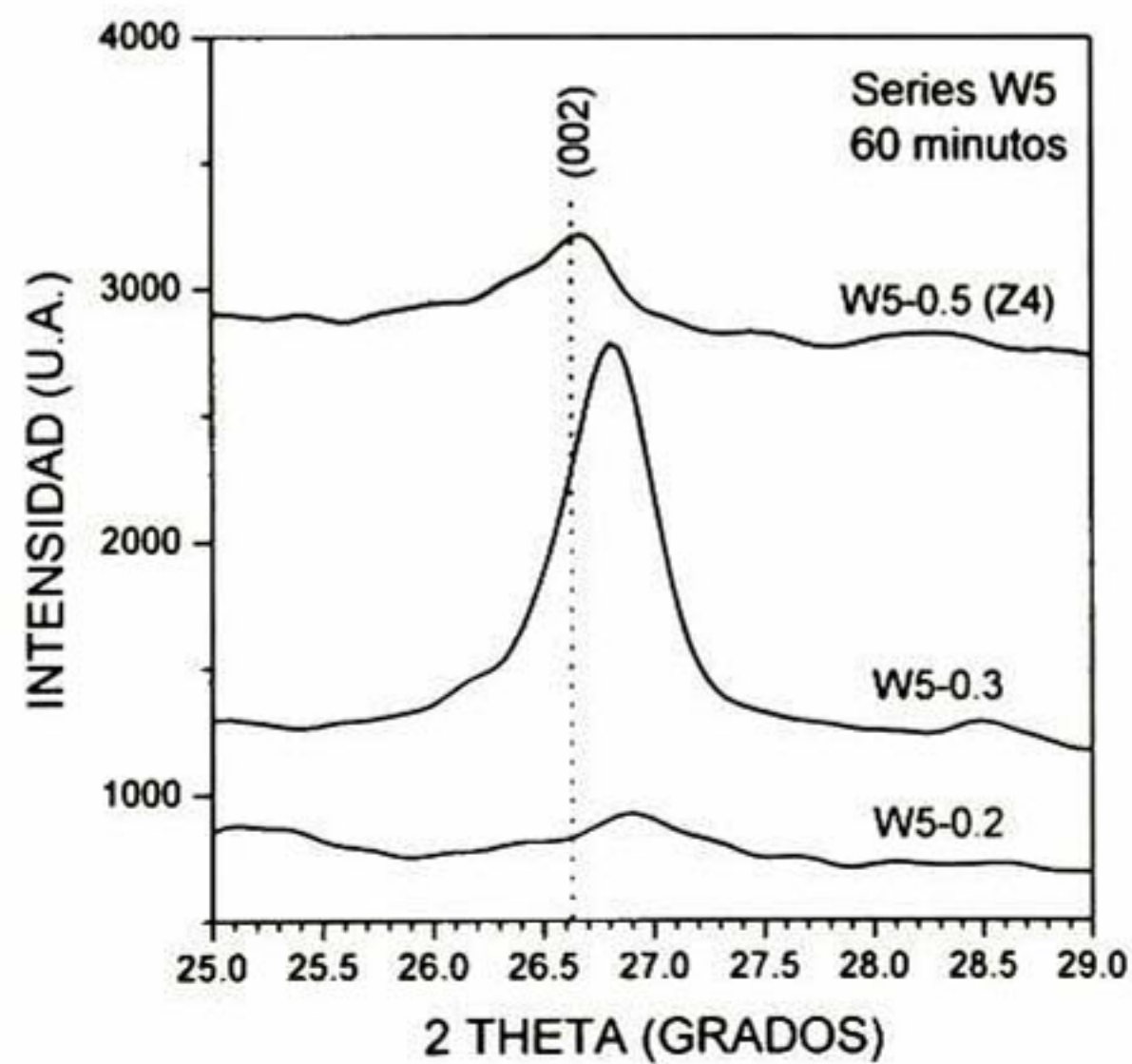


Figura 4.42 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W5 depositadas durante 60 min.

En la figura 4.42 vemos que como en el caso de las series W3 y W4, la ubicación de la señal (002) de estas series también presenta corrimientos en 2θ conforme cambia la concentración de la solución de KOH de los baños.

4.4.3.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg) Los valores de las constantes de red mostrados en las figura 4.43, indican que se puede lograr la sintonización del Eg variando la concentración de iones OH^- de la solución de crecimiento de las películas. En esta figura también se muestran los valores del Tg para las películas de las series W5.

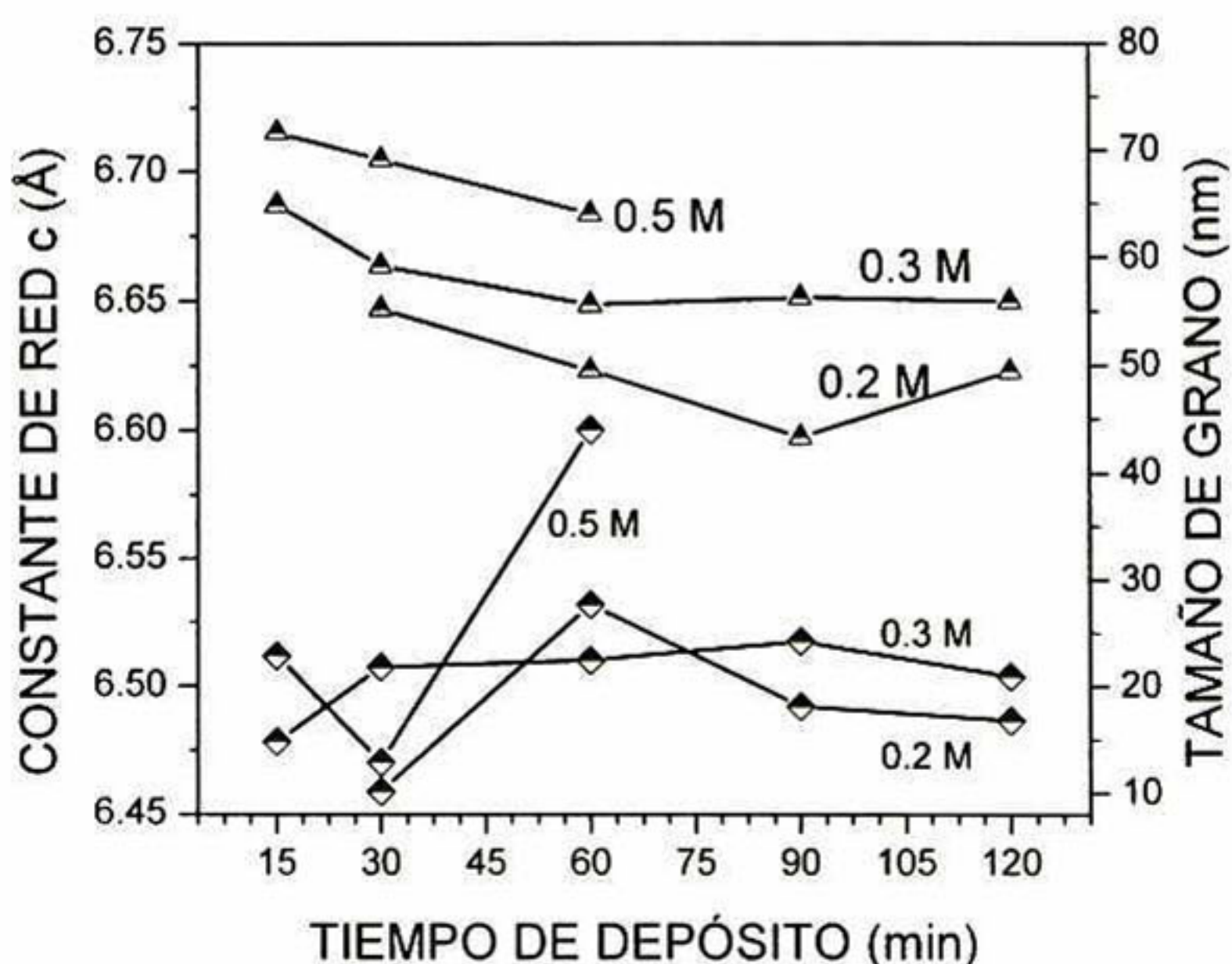


Figura 4.43 Constantes de Red c (▲) y Tamaños de Grano (◆) de las películas de CdS de las series W5 como función del tiempo de depósito.

4.4.3.2 Propiedades Ópticas

Los espectros de transmisión y reflexión de las muestras de las series W5 se presentan en la figura 4.44. Obsérvese que las características son similares al del resto de las muestras estudiadas en este proyecto.

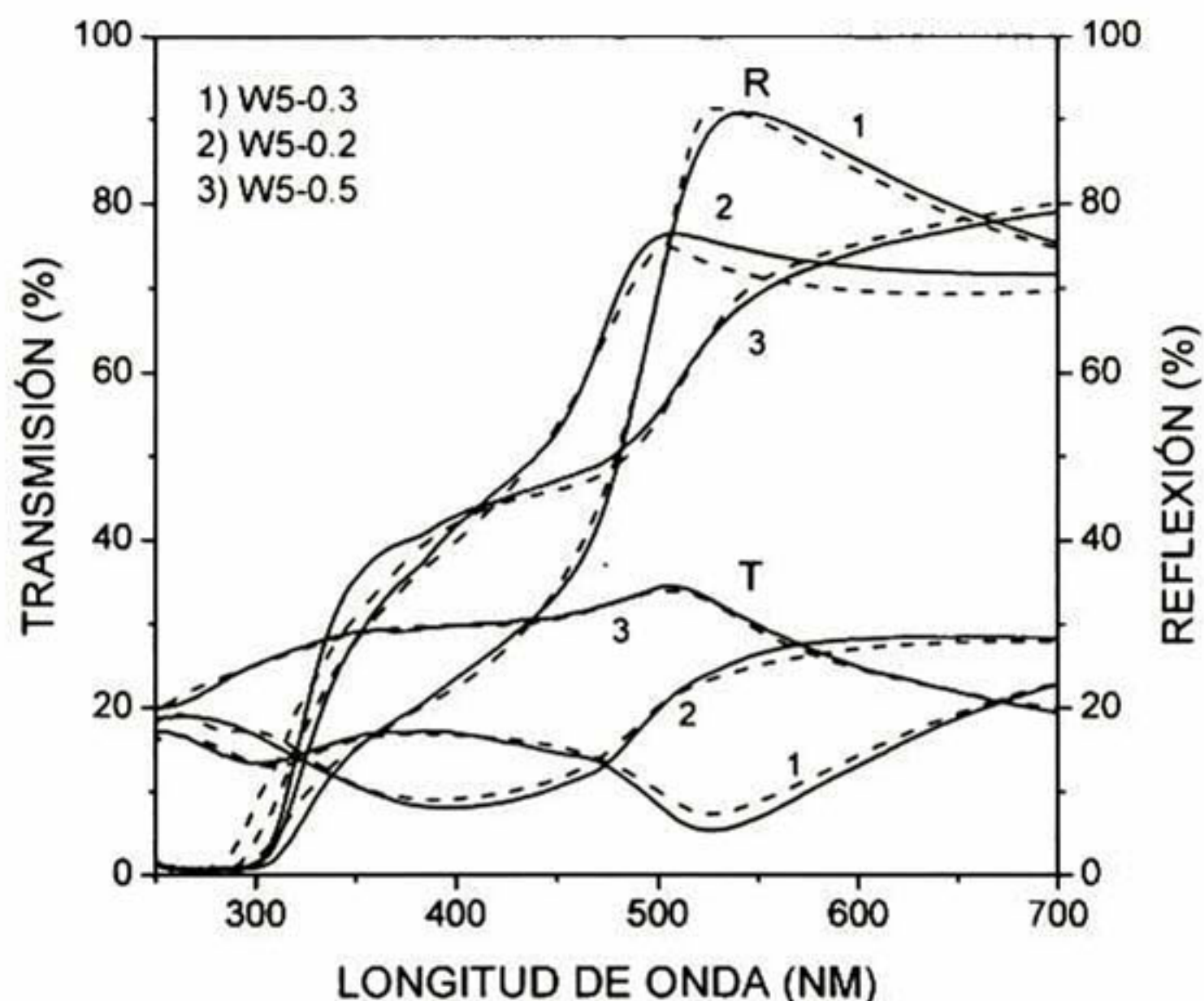


Figura 4.44 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W5

4.4.3.2.1 Espesores y Rugosidades En la figura 4.45 se presenta la cinética de crecimiento de estos recubrimientos, así como su rugosidad. Nótese que es posible obtener recubrimientos de espesores por arriba de los 100 nm, a través de fórmulas de baja toxicidad como lo son la W5-0.3 y W5-0.2.

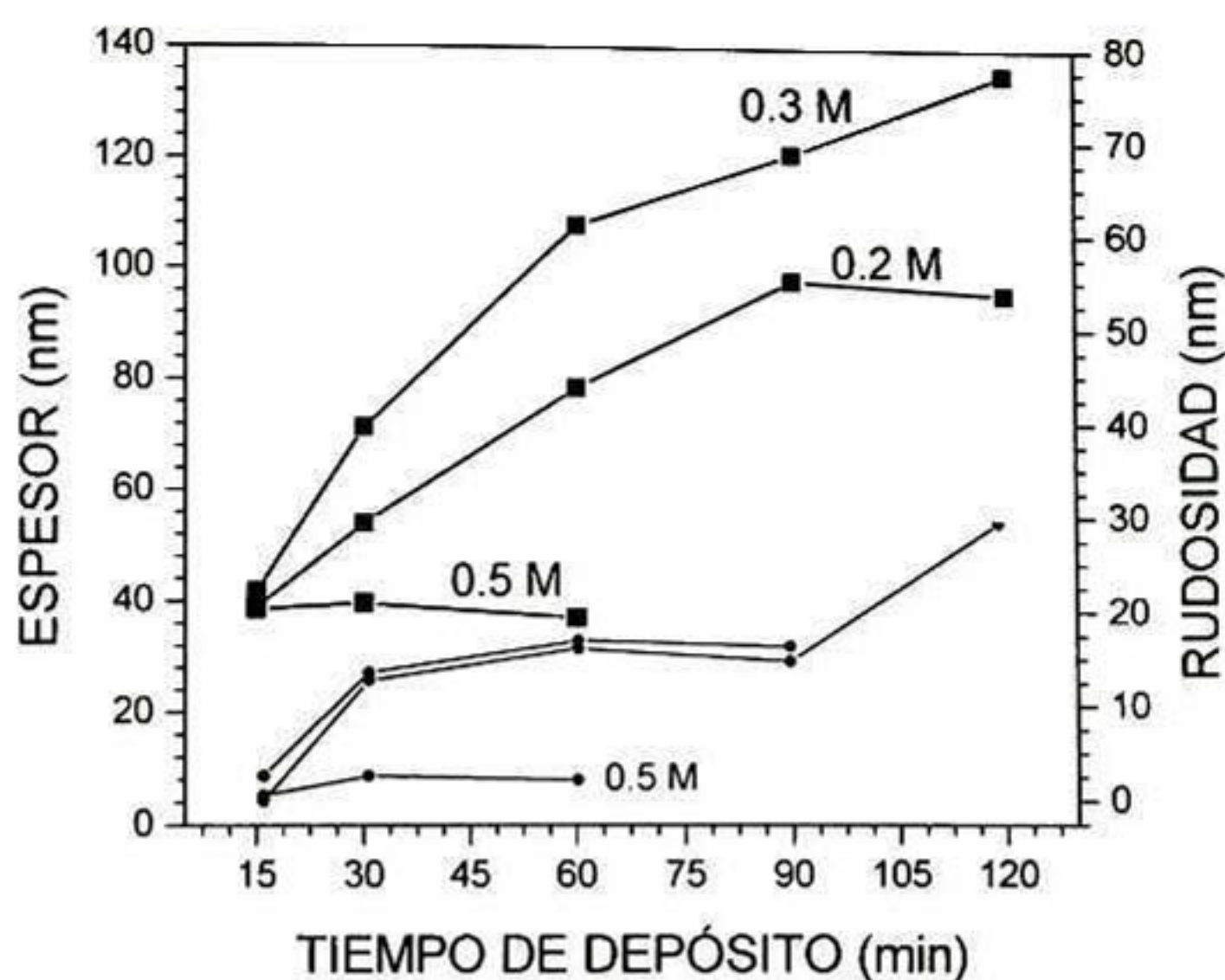


Figura 4.45 Espesores (■) y Rugosidades (●) de las películas de CdS de las series W4 como función del tiempo de depósito.

4.4.3.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) Los valores de este parámetro se grafican en la figura 4.46, y en ella se demuestra que el E_g puede ser sintonizado en el intervalo de 2.27 y 2.47 eV, mediante la variación de la concentración de KOH entre 0.2 y 0.5 moles por litro.

La correlación observada antes entre c y E_g se mantiene en este tipo de crecimiento, obsérvese la figura 4.47.

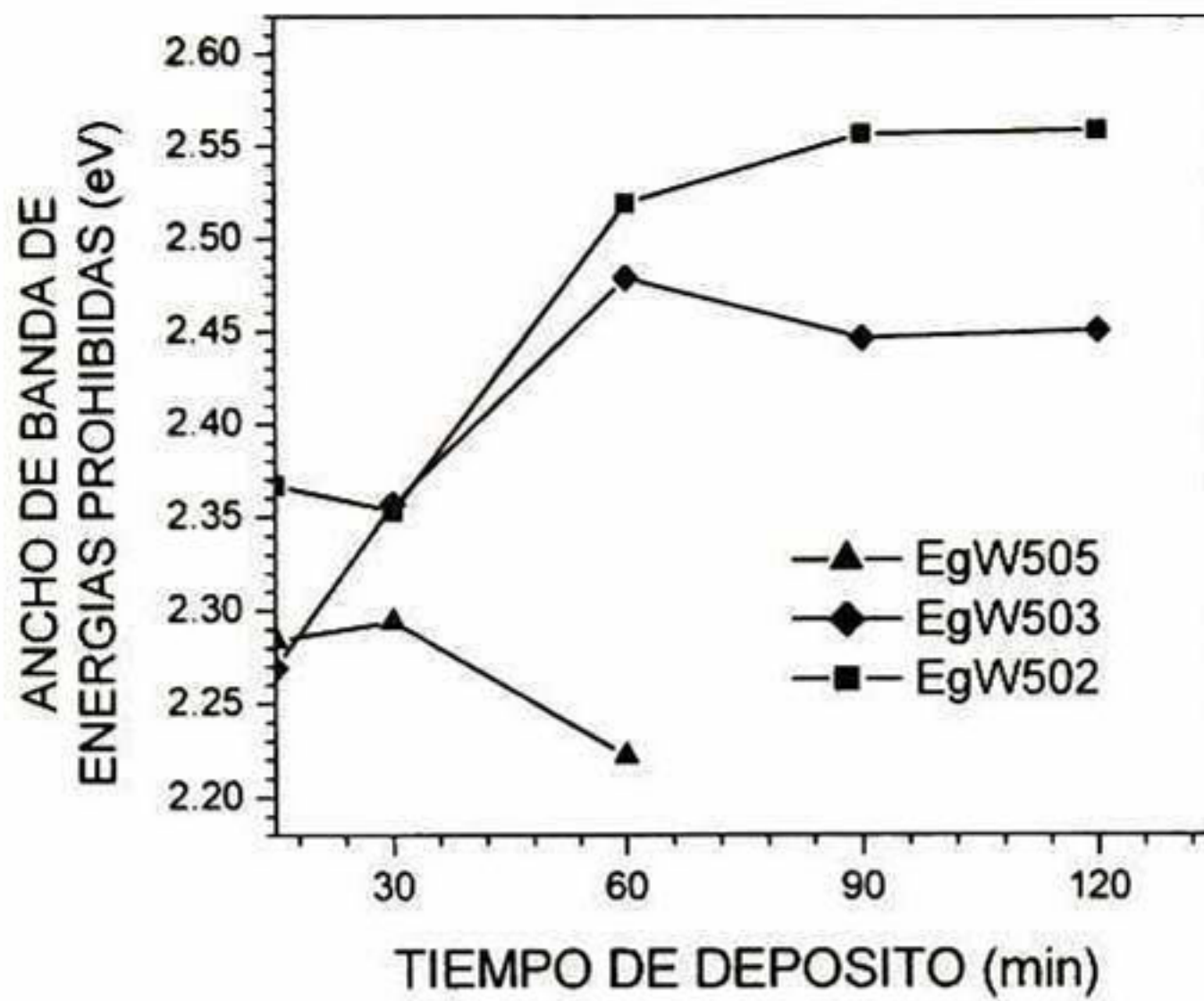


Figura 4.46 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg) como función del tiempo de depósito de las películas de las series W5

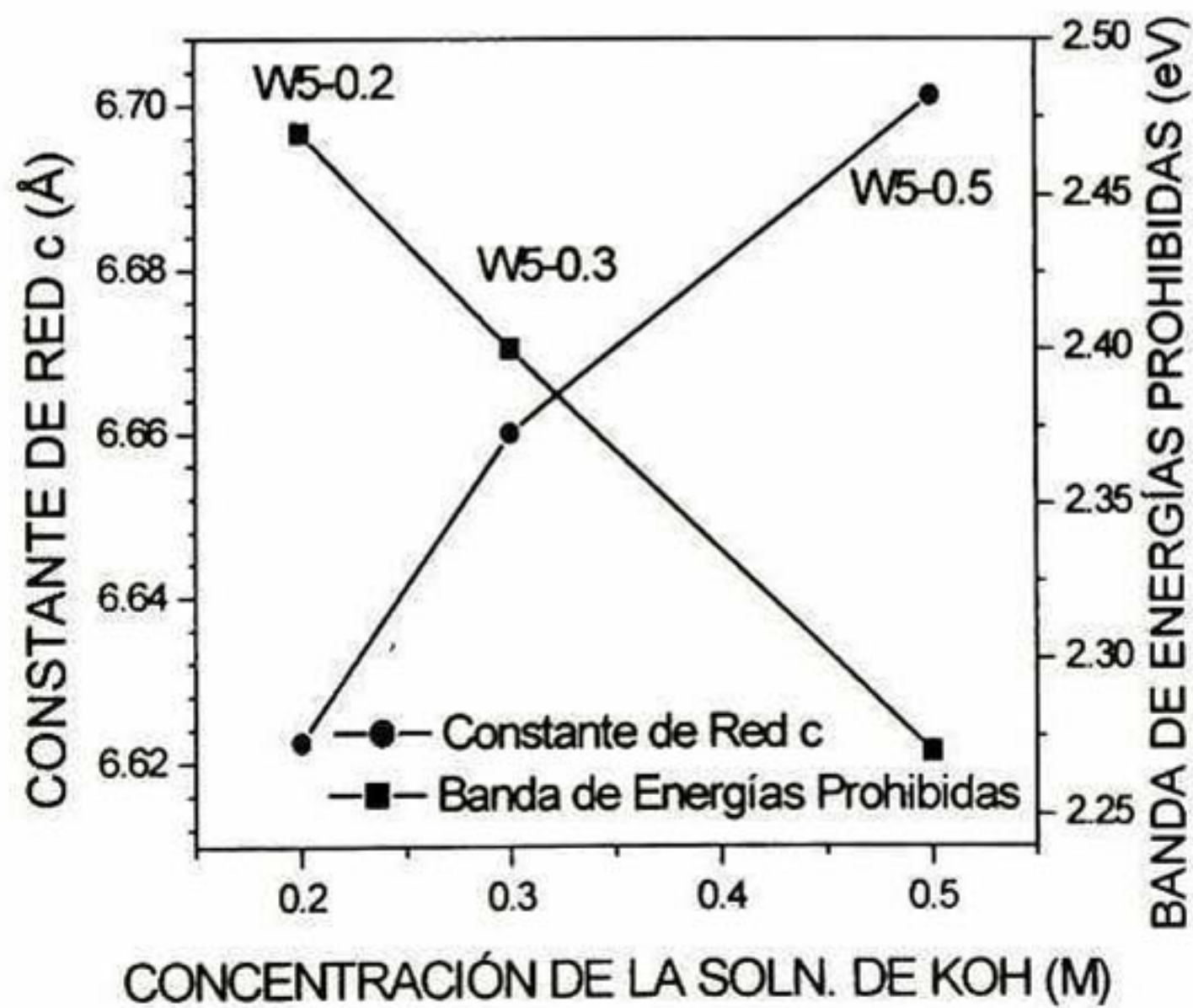


Figura 4.47 Correlación entre los valores promedio de los parámetros Eg y c con el contenido de los iones OH⁻ en baños de fórmulas W5

4.4.4 Conclusiones Preliminares

Se mejoró la cinética de crecimiento de las series Z3, Z4, y Z5, mediante un ajuste del contenido de iones OH⁻ del baño.

Los recubrimientos obtenidos se depositaron por un solo lado, y resultaron muy orientados hacia el plano (002), a excepción de la serie W5-0.2 que fue la más desordenada.

Dejando fuera la serie W5-0.2, las series más gruesas son también las más comprimidas.

Se mantiene la correlación inversa entre la constante de red c y el ancho de banda de energías prohibidas.

4.5 Series W5-0.3 Crecidas a Bajas Temperaturas

Es esta sección se analizan los resultados de la caracterización de diversos crecimientos de películas de CdS, sintetizadas con la fórmula W5-0.3, pero esta vez a diferentes temperaturas de reacción por debajo de los 70°C.

Generalmente los crecimientos de películas delgadas de CdS se hacen a temperaturas de 70°C o superiores. Esto es porque a temperaturas inferiores el grado de depósito de los recubrimientos es bajo, mientras que sus parámetros ópticos y estructurales permanecen invariables²⁷. En este trabajo se lograron depósitos a menos de 70°C, de espesores comparables a los obtenidos utilizando fórmulas típicas, pero preparadas mediante una fórmula más apropiadas por su baja toxicidad y porque las condiciones de ésta permiten la sintonización de sus propiedades a través de la temperatura.

Se presentan a continuación los resultados de reacciones de depósito de fórmula W5-0.3, que fueron desarrolladas a 60, 50, 40, 30 y 25°C en tiempos de 15 a 120 min. y de 2 a 6 h. hasta donde la cinética de crecimiento lo permitió.

4.5.1 Series W5-0.3 de 15 a 120 minutos de Depósito

Solo fue posible depositar películas a 60, 50 y 40°C, ya que a temperaturas inferiores, el tiempo de depósito no fue suficiente para el desarrollo de las etapas de crecimiento.

Estos resultados se analizan frente a los de la serie W5-0.3 crecida a 70°C, la cual fue estudiada en la sección 4.4.3.

4.5.1.1 Propiedades Estructurales

En las figuras 4.48 se muestran los espectros de difracción de rayos X para las diez muestras de CdS, crecidas a 60 y 50°C respectivamente. Los patrones de la serie de 40°C no se presentan debido a que solo se obtuvieron dos muestras, de 90 y 120 min, y sus características son equivalentes a las anteriores. Los espectros ubicados en la parte inferior de la figura pertenecen a las muestras de 15 minutos. En éstos se observa la banda del sustrato y una señal muy pequeña centrada alrededor de los 27°C. Dicha señal incrementa de intensidad con el tiempo de depósito y evidencia la formación de la película de CdS.

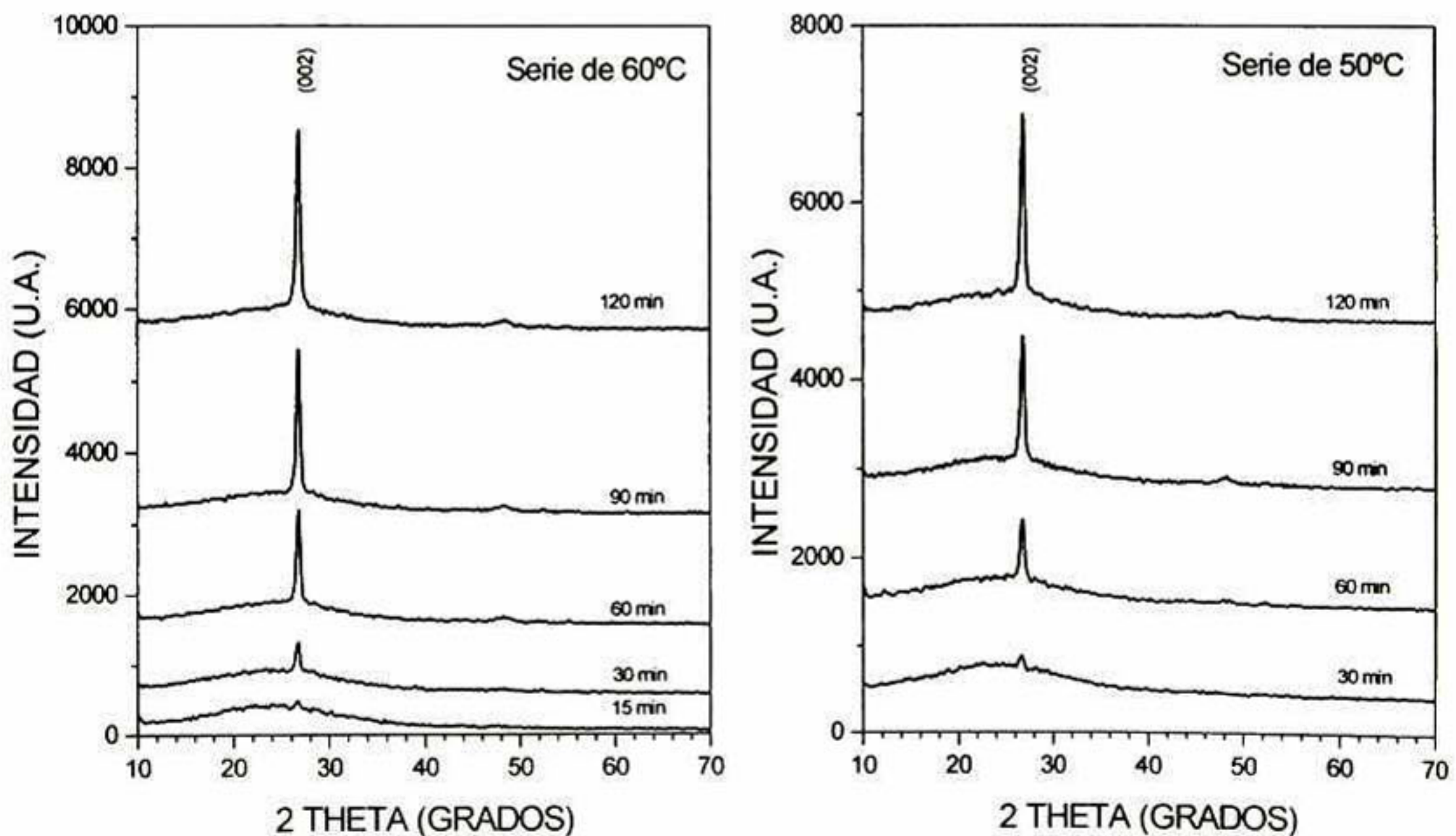


Figura 4.48 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5-0.3 de 15, 30, 60, 90 y 120 min de depósito. Crecimientos de 60 y 50 °C.

Como vemos estos depósitos presentan propiedades estructurales similares a los anteriores crecimientos analizados. Son muy ordenadas y presentan la fase hexagonal del CdS o wurtzita, con una alta orientación preferencial hacia el plano (002).

En la figura 4.49 se comparan los patrones de 90 min a las diferentes temperaturas de reacción. Observamos que aunque no es tan evidente como en los casos anteriores, si existe influencia de la temperatura de reacción en el corrimiento de la señal (002), siendo esta el desplazamiento hacia 2θ menores a medida que la temperatura decrece.

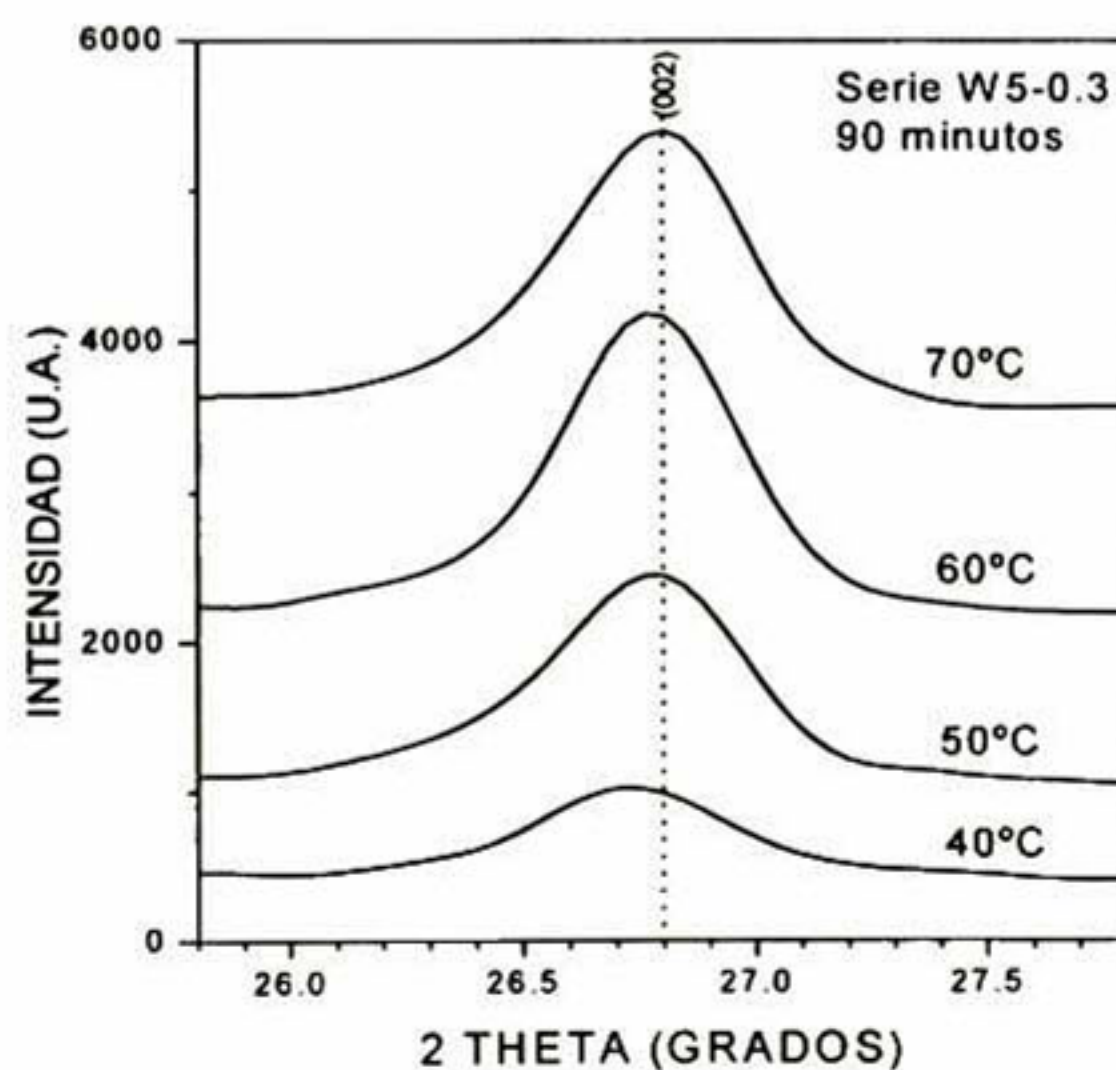


Figura 4.49 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W5-0.3 de 90 min de reacción a 40, 50, 60 y 70°C.

Dicha influencia se traduce, como veremos adelante, en la relajación de la red de CdS, que es común se encuentre en cierto nivel de compresión cuando se deposita en un sustrato.

4.5.1.1 Constante de Red c y Tamaño de Grano (tg) La figura 4.50 nos muestra una gráfica construida con los valores de la constante de red c y tg , valores que se han calculado a partir de los espectros de difracción antes mostrados.

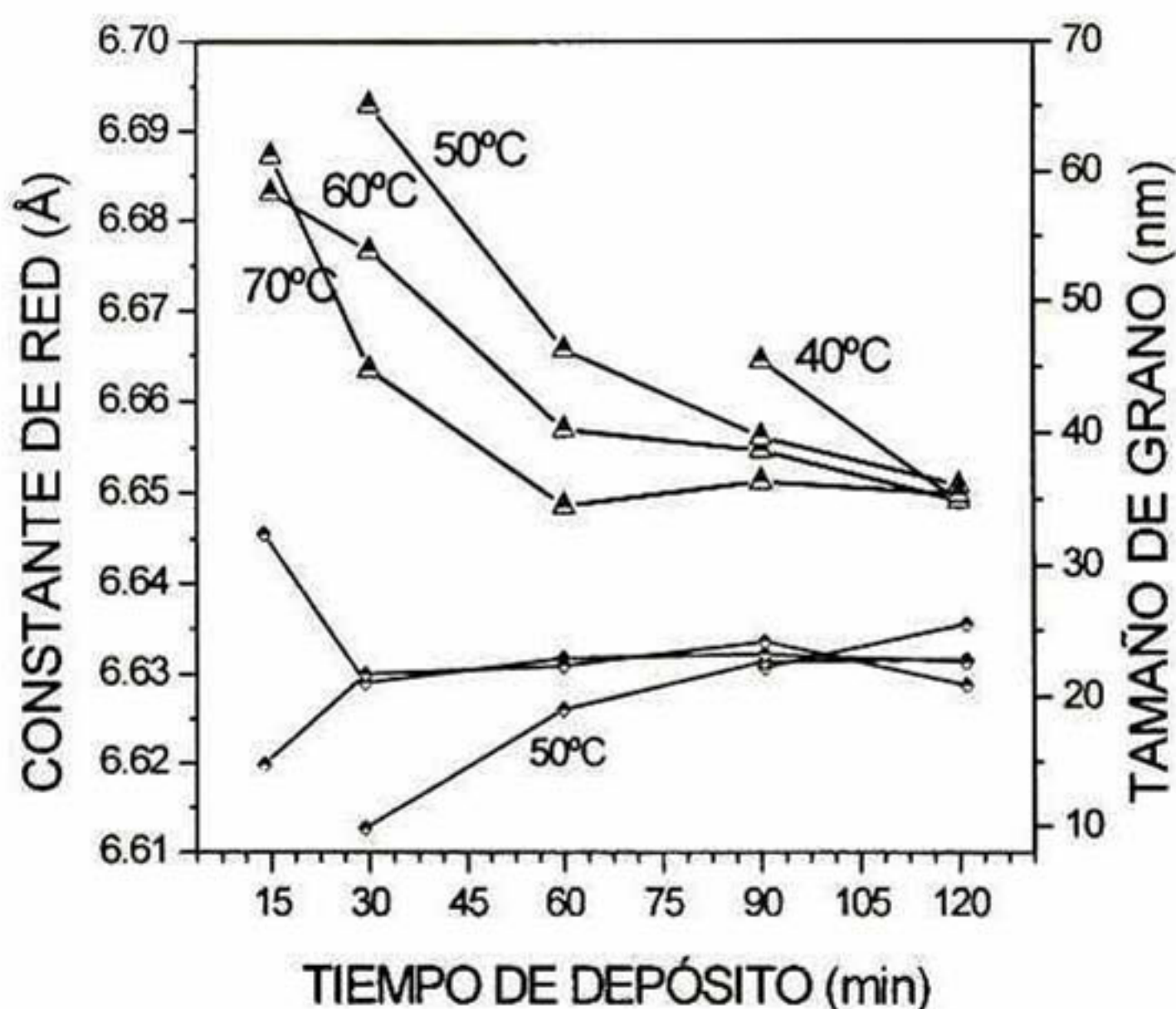


Figura 4.50 Constantes de Red c (\blacktriangle) y Tamaños de Grano (\blacklozenge) de las películas de CdS de las series W5-0.3, como función del tiempo de depósito.

En la figura anterior se observa con claridad la influencia de la temperatura de los depósitos en la compresión-relajación de la red de estos recubrimientos. Esto es porque como vemos, no existe una influencia clara de la temperatura de

reacción sobre el tamaño de grano de las películas (20 nm). De manera que el comportamiento de las constantes de red c se asocia a fenómenos de tensión que causan la compresión de la red de CdS.

A mayor temperatura de reacción, la red se encuentra más comprimida. En una misma serie la red se comprime conforme transcurre el tiempo de depósito, pero solo hasta cierto punto (ver fig. 4.50). A los 70°C esta fenómeno es drástico de los 15 a los 60 min, y después se mantiene e un nivel. A los 50 y 60°C el cambio abrupto sucede de los 30 a los 60 min, siendo después gradual.

4.5.1.2 Propiedades Ópticas

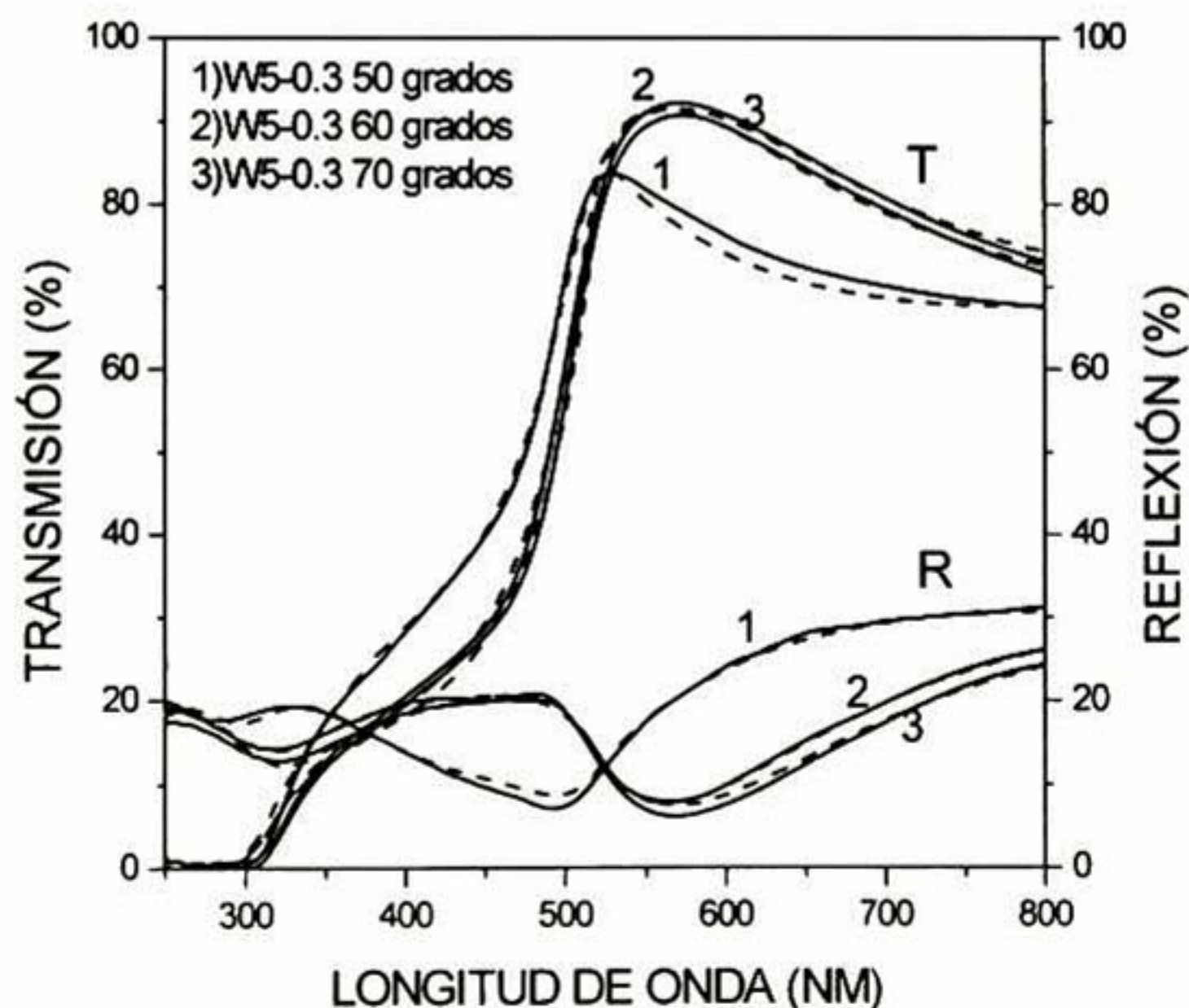


Figura 4.51 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 90 min de las series W5-0.3

De nuevo se observan las características típicas de las películas de CdS. Un borde de absorción ubicado alrededor de los 500 nm, así como una alta transparencia por arriba del mismo y muy baja hasta los 500 nm. También se observa que las muestras presentan alrededor de un 20 % de reflexión, a lo largo de todo el espectro analizado (250 a 800 nm).

4.5.1.2.1 Espesores y Rugosidades En la figura anterior, se reconoce la influencia de la temperatura en el grado de depósito de las películas de 15 a 120 minutos. Nótese que la gráfica de la serie que creció a 40°C está incompleta, esto se debe a que a los 60 min y tiempos inferiores, esta reacción se encuentra en etapas anteriores al depósito sobre el sustrato.

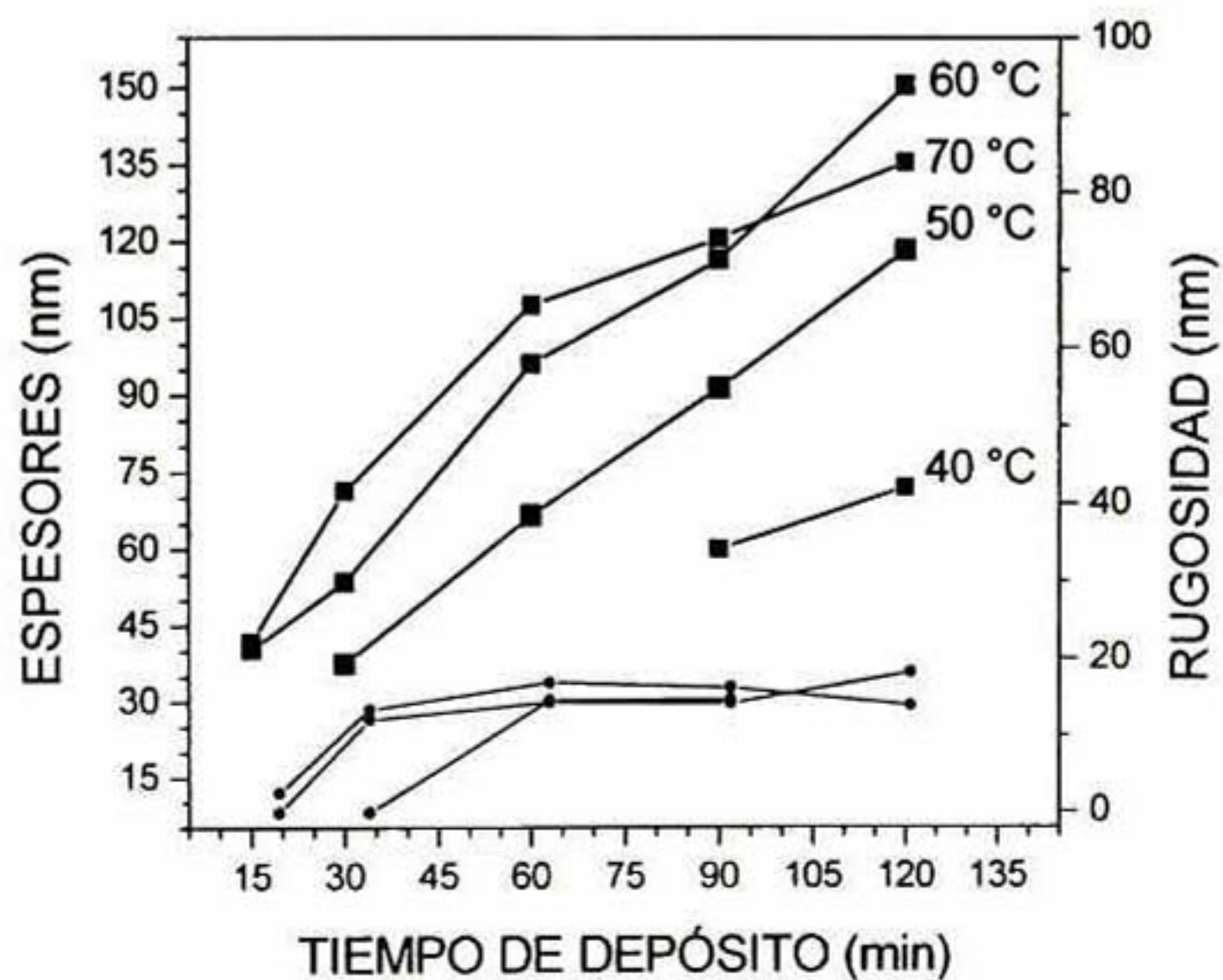


Figura 4.52 Espesores (■) y Rugosidades (●) de las películas de CdS de las series W5-0.3 como función del tiempo de depósito.

A medida que la temperatura aumenta se consiguen espesores mayores para todos los casos, excepto para el de la muestra crecida a 60°C por 120 min, la cual alcanza un espesor de 150 nm contra 135 nm de su correspondiente de 70°C.

La cinética de crecimiento de la serie de 50°C, en la figura 4.52, indica que después de 2 horas la serie se encuentra en franco crecimiento. Esto es, si se hubiera prolongado la reacción se alcanzarían espesores bastante superiores a los 120 nm.

4.5.1.2.1 Ancho de Banda de Energías Prohibidas Los valores promedio de este parámetro óptico son presentados en la siguiente tabla. Los resultados son congruentes con lo que se esperaban, es posible sintonizar el E_g mediante la variación de la temperatura de reacción de 40 a 70 °C, en un intervalo de 2.36 a 2.40 eV.

Serie	E_g (eV)	c (Å)	T_g (nm)
40°C	2.36	6.657	24
50°C	2.38	6.666	19
60°C	2.39	6.664	24
70°C	2.40	6.660	21

Tabla 4.4 Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g), Constante de Red (c) y T_g de las series W5-0.3 a diferentes temperaturas de reacción

En la tabla anterior también se muestran los valores promedio de la constante de red c , cuya correlación con el E_g queda evidenciada en la figura 4.53. En esta figura se observa que conforme la red de las películas se comprime, por efecto del incremento en la temperatura de depósito, crece su ancho de banda de energías prohibidas.

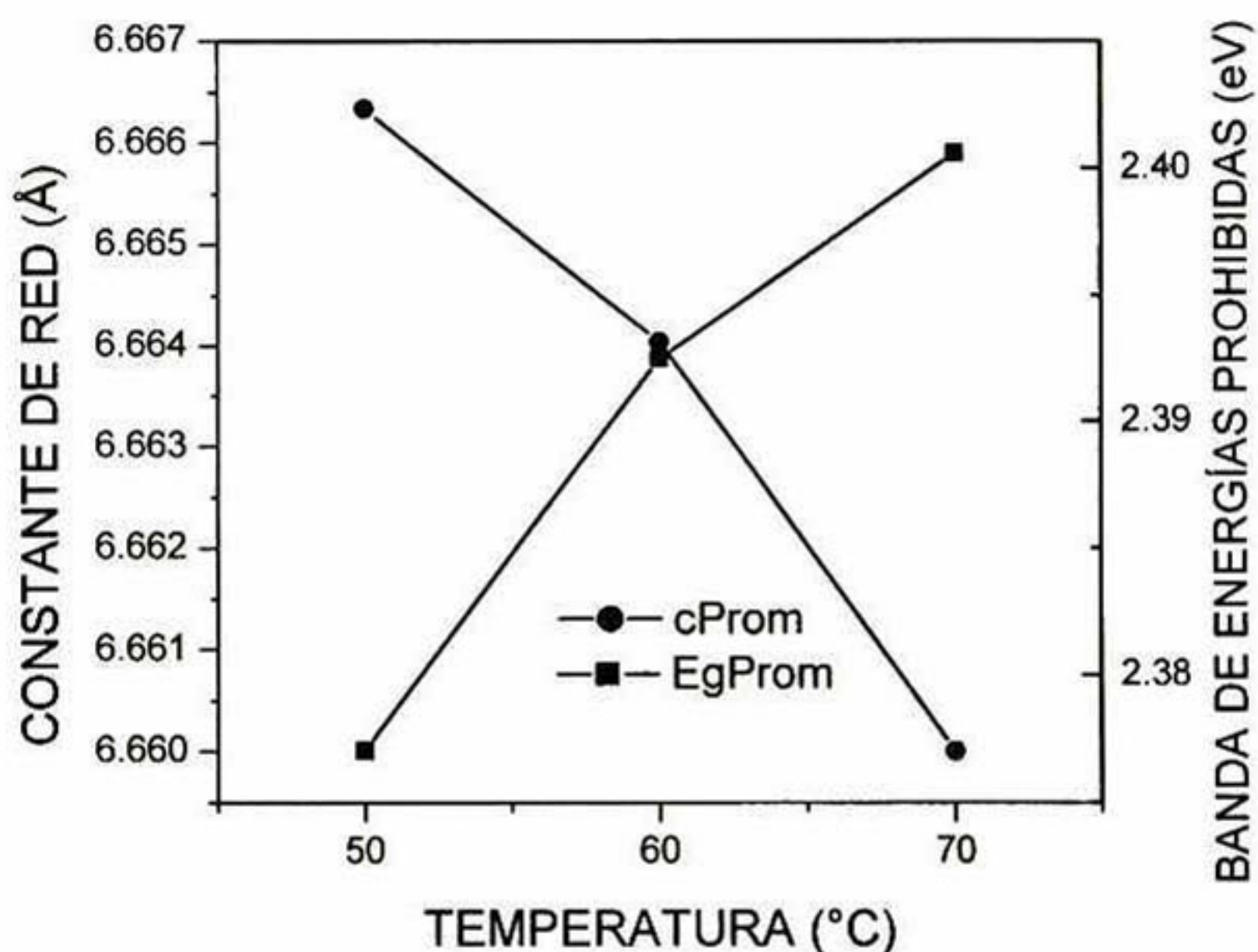


Figura 4.53 Correlación entre los valores promedio de los parámetros E_g y c con el contenido la temperatura de reacción en baños de fórmula W5-0.3, en crecimientos de 15 a 120 minutos.

4.5.2 Series W5-0.3 de 2 a 6 horas de Depósito

Se sintetizaron películas de CdS en tiempos de 2, 3, 4, 5 y 6 horas, a 50, 40, 30 y 25°C. A 60 °C y 70°C, y después de dos horas de reacción la cinética está a su

etapa final. Como se demostró antes la reacción a 60 y 70 °C funciona mejor en tiempos menores.

4.5.2.1 Propiedades Estructurales

En las figuras 4.54 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de las series W5-0.3 crecidas de 2 a 6 horas, a 50 y 25 °C.

Los patrones de difracción de la figura 4.54 pueden explicarse en términos del espesor de las películas. Las películas depositadas a mayor temperatura son las más gruesas, y por tanto la señal (002) del CdS-H es más intensa, mientras que las que se sintetizan en menor temperatura, son más delgadas y presentan señales (002) menos intensas acopladas a la banda ancha del sustrato.

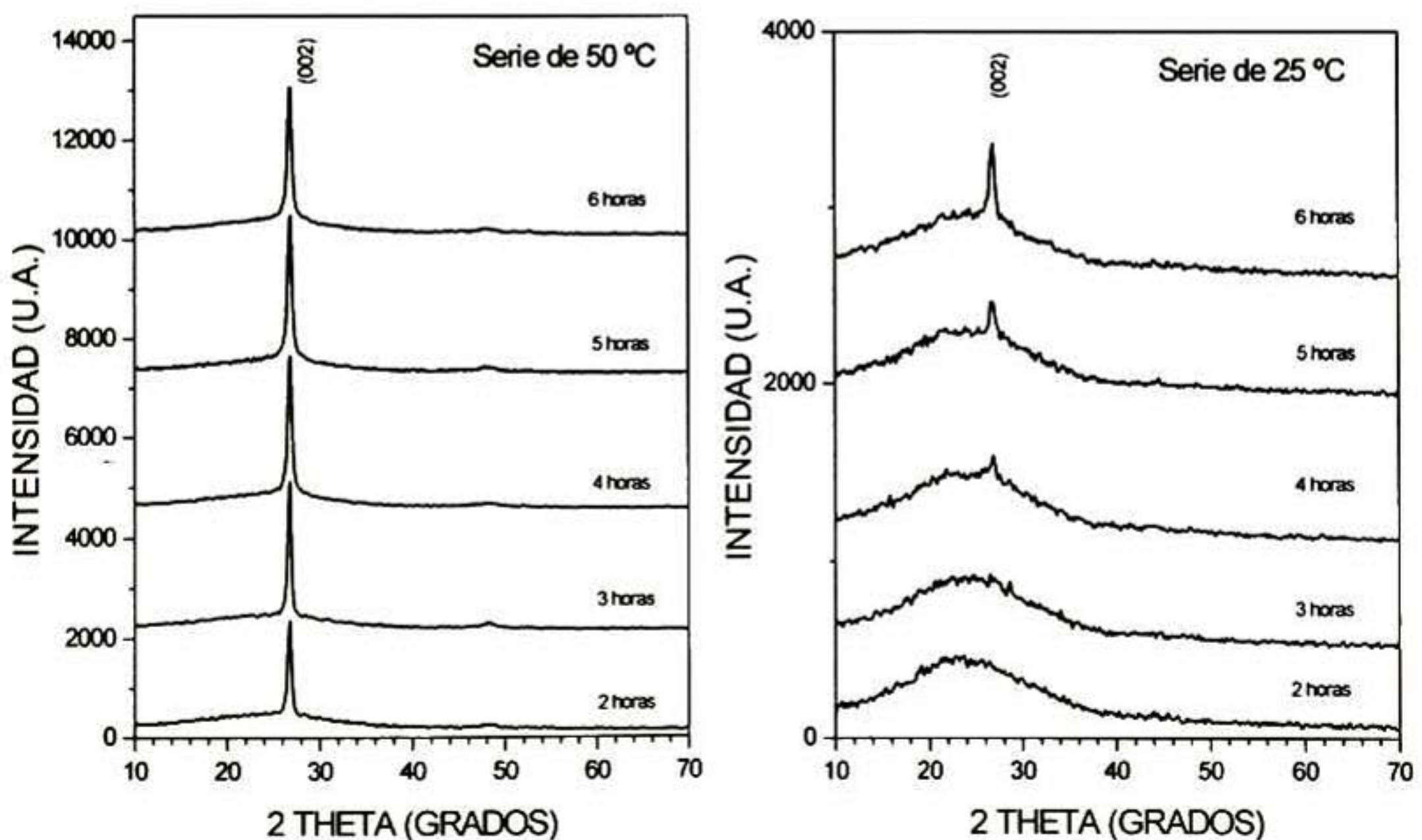


Figura 4.54 Patrones de difracción de Rayos X de las películas de CdS series W5-0.3 de 2, 3, 4, 5 y 6 horas. Crecimientos de 50 y 25 °C.

Los patrones de difracción anteriores pueden explicarse en términos del espesor de las películas. Las películas depositadas a mayor temperatura son las más gruesas, y por tanto la señal (002) del CdS-H es más intensa, mientras que las que se sintetizan en menor temperatura, son más delgadas y presentan señales (002) menos intensas acopladas a la banda ancha del sustrato.

Los espectros de difracción de las series depositadas en las temperaturas intermedias, no se presentan porque estos tienen características que se ajustan a la explicación anterior.

En la figura 4.55 se muestran los resultados de las películas de 4 horas crecidas de 25 a 50°C.

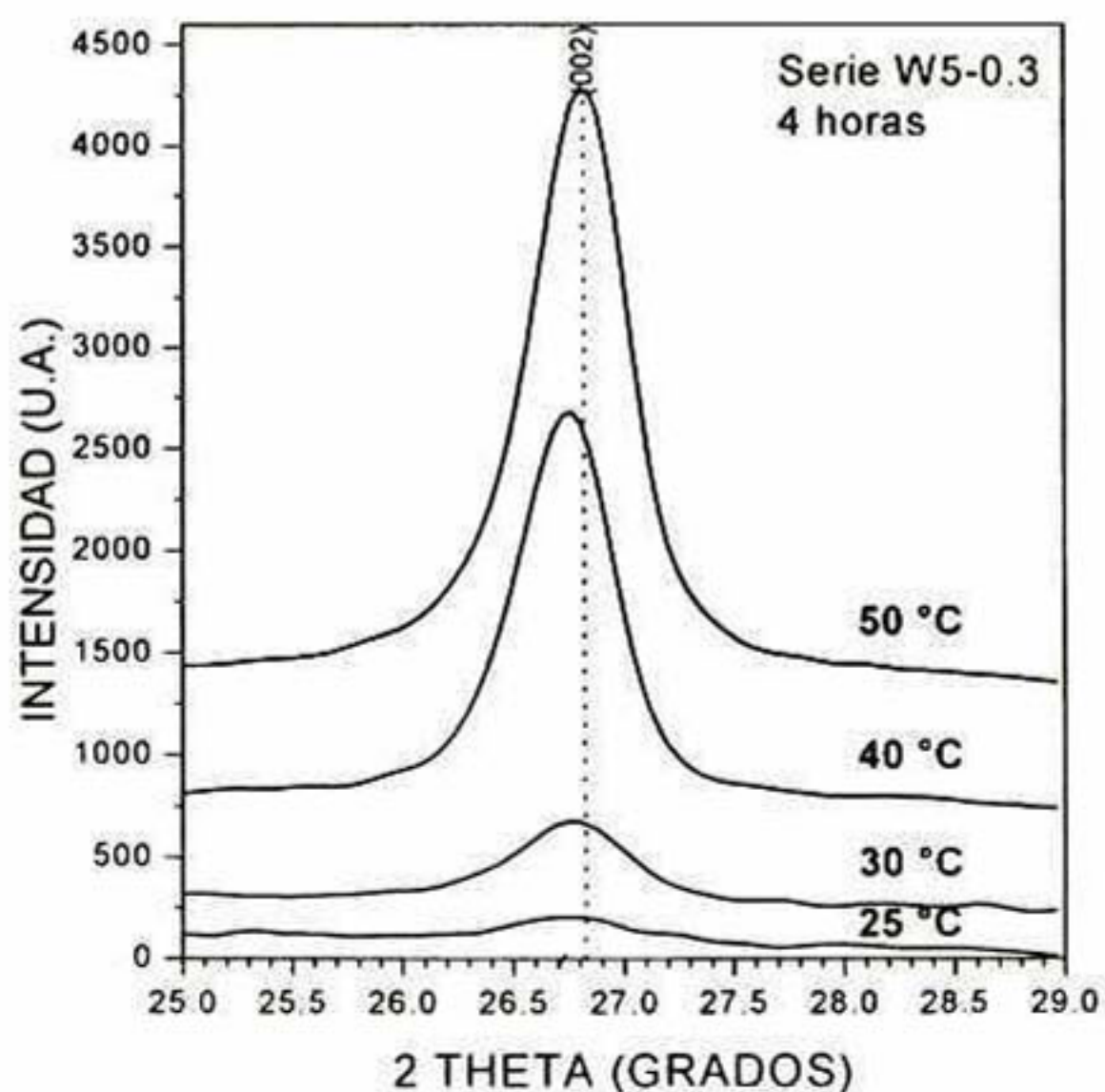


Figura 4.55 Señales de difracción del plano (002) de las películas de CdS-H W5-0.3 depositadas durante 5 horas a 25, 30, 40 y 50 °C

Apenas se observa un desplazamiento de la señal hacia valores menores de 2θ a medida que la temperatura de reacción decrece, este comportamiento es similar al que presentaron la series depositadas de 15 a 120 min (ver fig. 4.49).

4.5.2.1.1 Constante de red c y Tamaño de grano (tg) Los valores de la constante de red y tamaño de grano, se han graficado en la figura 4.56. El tg permanece casi constante, mientras que el comportamiento de c no es del todo claro.

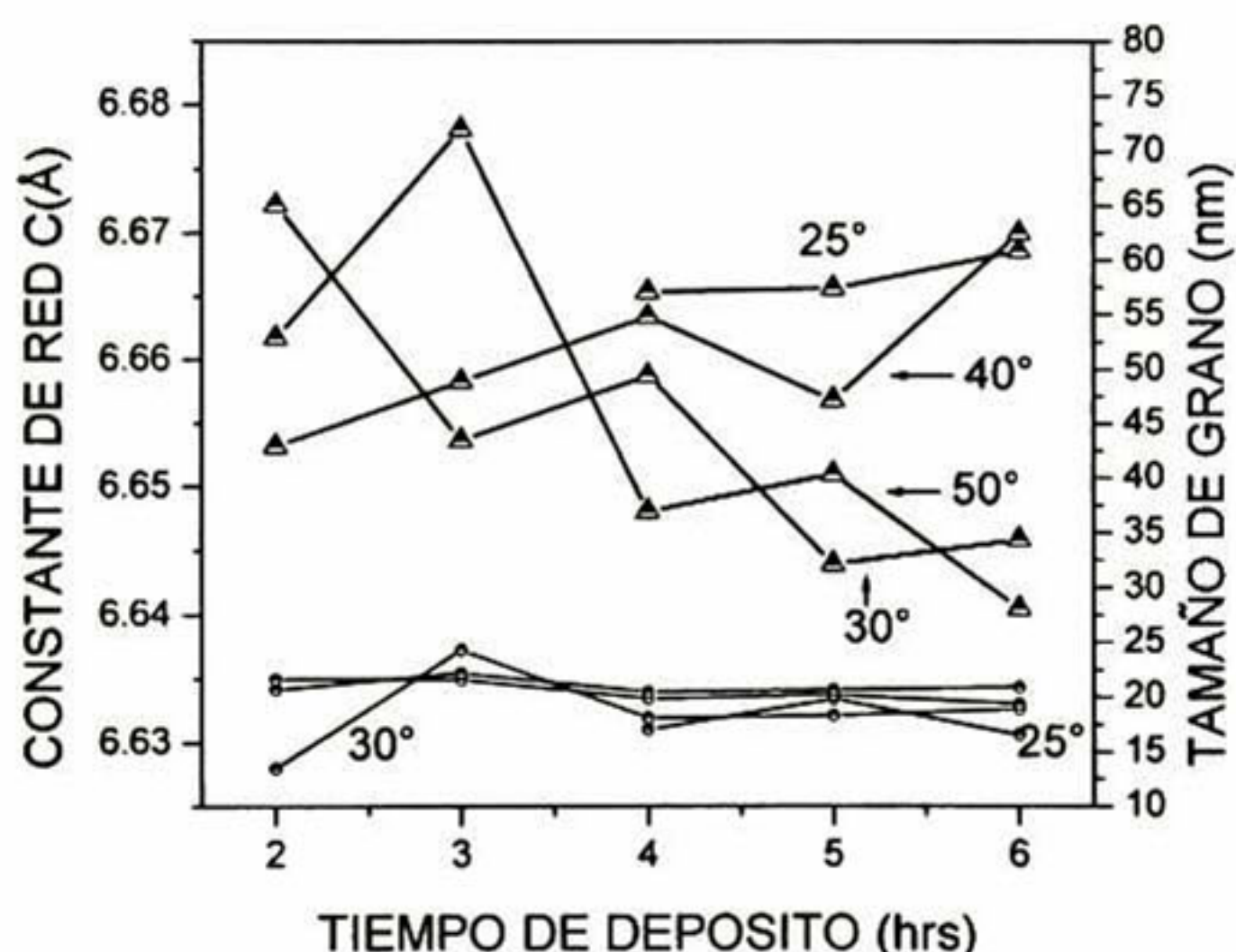


Figura 4.56 Constantes de Red c (Δ) y Tamaños de Grano (\diamond) de las películas de CdS de las series W5-0.3, como función del tiempo de depósito.

4.5.2.2 Propiedades Ópticas

Según los espectros de transmisión y reflexión mostrados en la figura 4.57, estas películas son muy transparentes para las longitudes de onda superiores a las

del borde de absorción fundamental y por debajo del mismo son prácticamente opacas.

Respecto a la reflexión, ésta se encuentra alrededor de 10 y el 30% a lo largo de todas las longitudes de onda mostradas en el espectro de la figura.

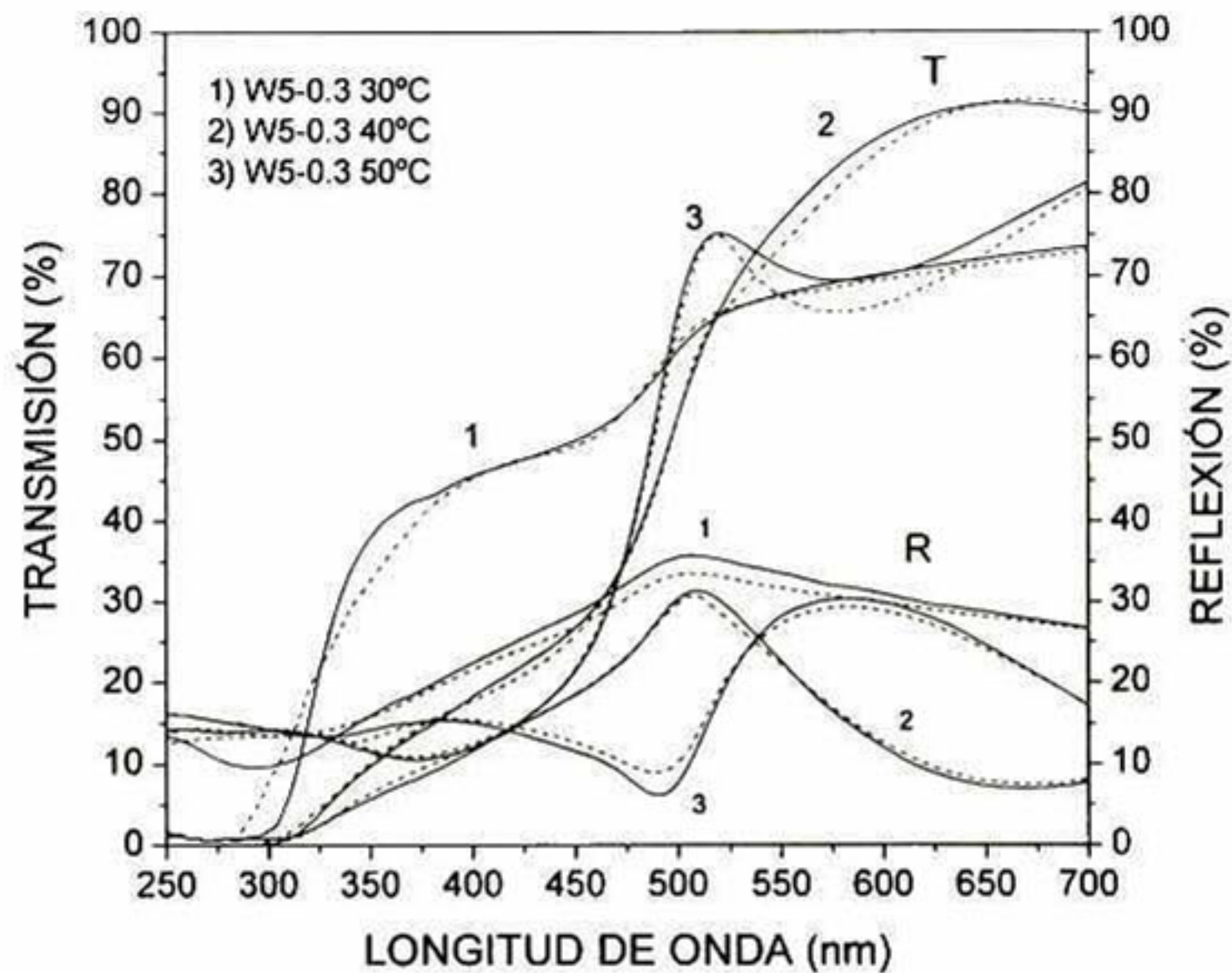


Figura 4.57 Espectros de Transmisión (T) y Reflexión (R) de las películas de 60 min de las series W5-0.3

4.5.2.2.1 Espesores y Rugosidades Como se esperaba las series depositadas a mayor temperatura presentaron mayor grado de crecimiento; alcanzando espesores de 190.5 nm para la serie de 50°C, 159.7 nm para la de 40°C, 90.8 nm para la de 30°C y 67.7 nm para la de 25°C. (ver fig. 4.58)

La cinética de crecimiento de las películas nos dice que a las 6 h., la serie de 50°C está por iniciar su etapa de saturación.

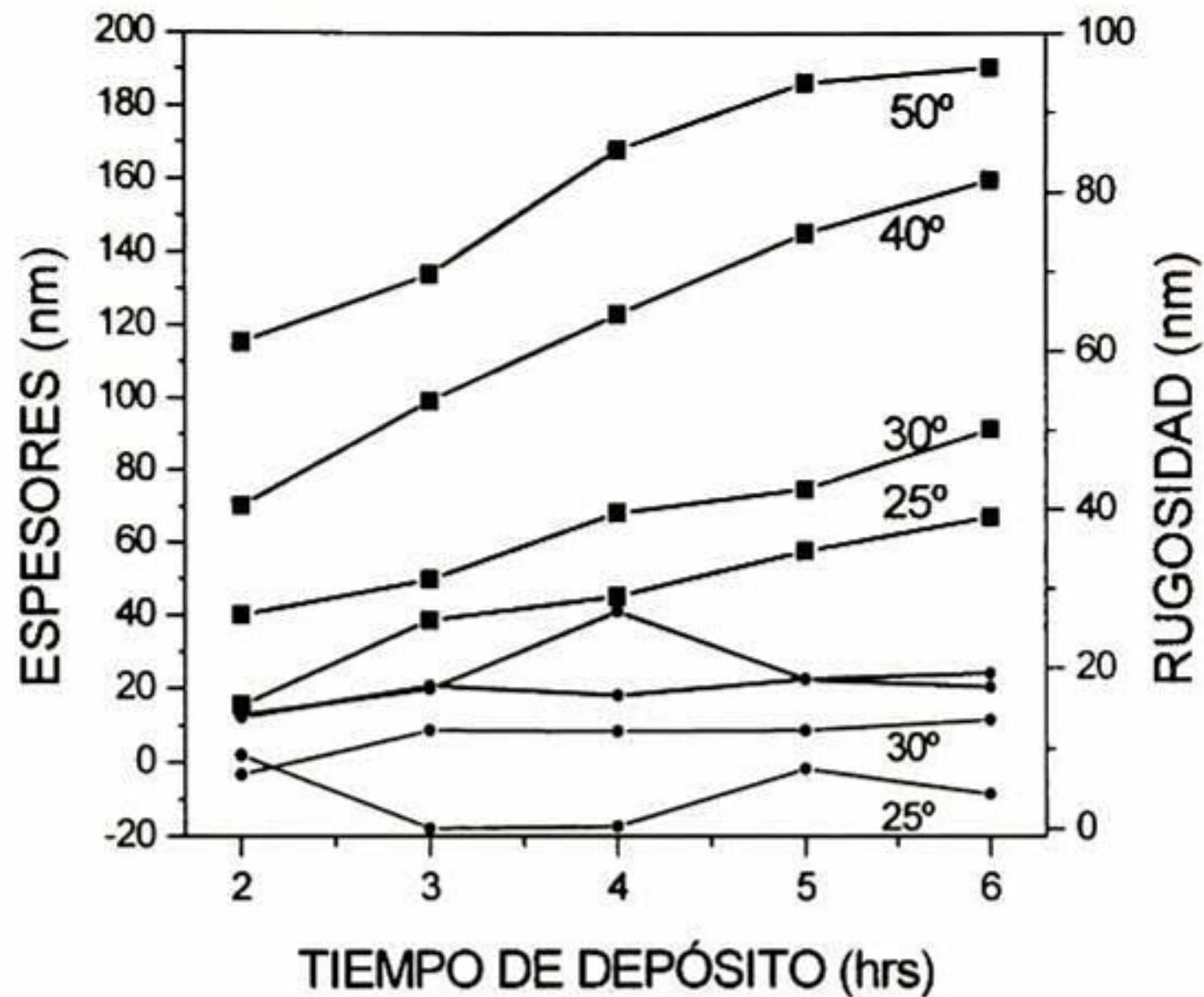


Figura 4.58 Espesores (■) y Rugosidades (●) de las películas de CdS de las series W5-0.3 como función del tiempo de depósito.

Aunque las películas de las series de 30 y 25°C, no alcanzan espesores tan altos como los de las series de 40 y 50°C, su cinética de crecimiento nos indica que seguirán creciendo después de las 6 horas.

Como era de esperarse la rugosidad de los recubrimientos incrementa junto con el espesor de las muestras.

4.5.2.2.2 Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g) En la tabla mostramos los valores promedio de este parámetro óptico comparándolos con los promedios de los parámetros estructurales antes calculados.

El E_g de los recubrimiento disminuye gradualmente de 2.31 a 2.47 eV, con la temperatura del depósito.

Serie	Eg(eV)	c(Å)	Tg(nm)
25°C	2.31	6.67	17.80
30°C	2.37	6.65	18.63
40°C	2.43	6.66	20.54
50°C	2.47	6.66	20.98

Tabla 4.5 Valores promedio del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (Eg), Constante de Red (c) y Tamaño de grano (Tg) de las series W5-0.3 a diferentes temperaturas de reacción

En la fig. 4.59 se grafican los valores de promedio de c y Eg contra la temperatura, con el objeto de evidenciar que existe una correlación entre estos parámetros.

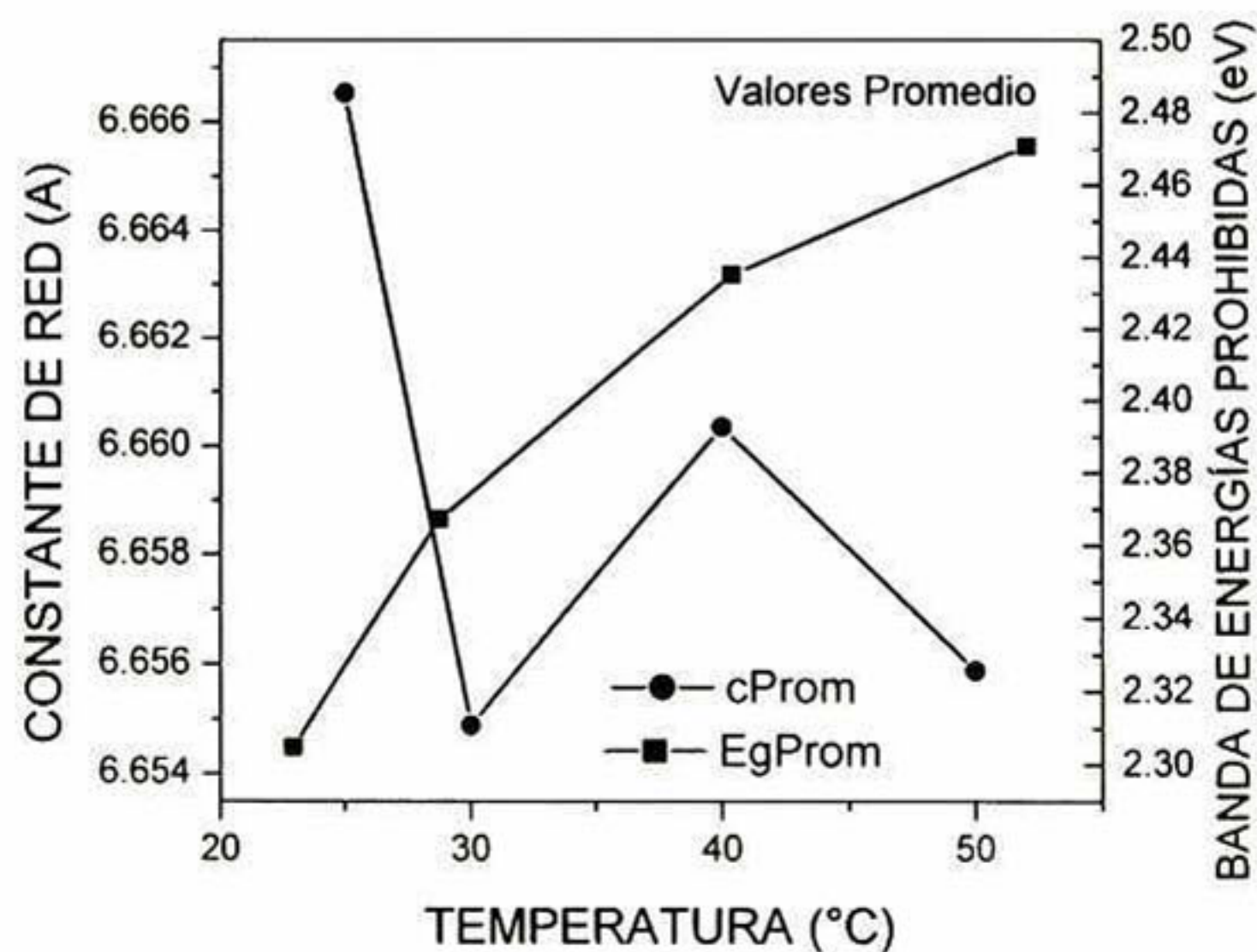


Figura 4.59 Correlación entre los valores promedio de los parámetros Eg y c con el contenido de los iones OH⁻ en baños de fórmula W5-0.3

4.5.3 Conclusiones Preliminares

Es esta parte del trabajo se demuestra que se pueden obtener películas de CdS bien adheridas, homogéneas, transparente y de cierta reflexión especular, en un intervalo de temperaturas de 25 a 70 °C.

La temperatura de reacción no solo afecta en el grado de depósito del material sobre el substrato, como ya se había demostrado antes, también influencia en las propiedades físicas de los recubrimientos.

La influencia de la temperatura sobre el E_g y c , mantiene la misma tendencia que en los depósitos de 70°C pero con una mayor dispersión. Esto se puede explicar basándonos en una cierta uniformidad del sistema, que decrece junto con la temperatura y tiempo de depósito.

Es posible conseguir películas de CdS de espesores adecuados para los dispositivos fotovoltaicos CdS/CIS y CdS/CIGS, a temperatura ambiente (25-30°C). Incluso si se prolonga el tiempo de depósito pueden obtenerse películas de espesores superiores a los 100 nm. Cabe señalar que por sus bajos requerimientos energéticos, este tipo de procesos serían preferibles para la industria manufacturera de los dispositivos.

4.6 Referencias

1. Tablas de Rayos X.
2. Nair P.K., Nair M.T.S., Garcia V.M., Arenas O.I., Peña Y., Castillo A., Ayala I.T., Gomezdaza, Sánchez A., Campos J., Hu H., Suárez R. y Rincón M.E., *Solar Energy Mat. and Solar Cells* 52 (1998) 313.
3. Oliva A.I., Solís-Canto O., Castro Rodríguez R. y Quintana P. *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
4. Ramaiah K.S., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D., Bahtnagar A.K., *Mat. Chem. Phys.* 68 (2001) 22.
5. Kaur I, Pandya PK and Chopra KL. *J. Electrochem Soc.* 127 (1980) 943.
6. Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2a ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. USA. (1978).
7. Pankove J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc., New York, (1971).
8. Simmons J.H. y Potter K.S. *Optical Materials*. Academia Press, San Diego, (2000).
9. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Knížek K, Malý P. *Journal of Crystal Growth*. 240 (2002) 484.
10. Hodes G., Yaron A.A., Decaer F. y Motisuke P. *Phys. Rev. B.* 36 (1987) 4215.
11. Ramírez-Bon R, Sandoval-Inda NC, Espinoza-Beltrán FJ, Sotelo-Lerma M, Zelaya-Angel O, Falcony C, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 10051.
12. Rakhshani A E, Al- Azab A S, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
13. Petre D, Pintilie I, Pentia A, Botila T, *Mat. Sci. Eng. B* 58 (1999) 238.
14. Senthil K, Mangalaraj D, Narayandass S K, *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001) 476.
15. Lincot D, Ortega-Borges R, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
16. Bayon R y Herrero J, *Appl. Surf. Sci.*, 158 (2000) 49.
17. Ozsan ME, Johnson DR, Sadeghi M, Sivapathasundaram D, Goodlet G. Furlong MJ, Peter LM, Shingleton AA, *J. Mat. Sci.: Mat Elect.* 7 (1996) 119.
18. Marcos-Fernández M. *Influencia de la superficie en la calidad óptica del vidrio*. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*. 36 (1997) 497.
19. Grozdanov I. *Chemistry Letters*. The Chemical Society of Japan. (1994) 551.
20. Grozdanov I. *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1234.
21. Chartier Pascal. *La superficie del vidrio: bases para la investigación industrial*. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 36 (1997) 475.
22. Bakhshani D y Al-Azab A S, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
23. Castro-Rodríguez R, Sosa V, Oliva AI, Iribarren A, Peña JL y Caballero-Briones F, *Thin Solid Films* 373 (2000) 6.
24. Jellison GE Jr. y Modine FA. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.

25. Kanazawwa H y Adachi S. *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 5997.
26. Cook RK y Christy RW. *J. Appl. Phys.*, 51 (1980) 668.
27. Castillo SJ, Sotelo-Lerma M., Neyra IA., Ortuño MB, Ramirez-Bon R y Espinoza-Beltrán FJ.

Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones

Se ha diseñado una serie de formulaciones basadas en un sistema DBQ basado en Cloruro de Cadmio, Citrato de Sodio y Tiourea, para la síntesis de películas delgadas de CdS altamente orientadas, estequiométricas y de propiedades ópticas aceptables para su aplicación como ventana en celdas solares CdTe/CdS y CIS/CdS.

Se eliminó el amoníaco de las fórmulas, sustituyéndolo por el citrato de sodio, una sal muy efectiva como agente acomplejante del cadmio, no tóxica y económica.

Se redujo también la toxicidad de los procesos al disminuir la concentración de Cd de las soluciones de crecimiento hasta 0.56mg/ml. Lo que representa casi 10 veces menor contenido de Cd que lo que se utiliza en las fórmulas típicas.

Se demostró que la influencia de la concentración de Cd de la solución de crecimiento solo se manifiesta bajo condiciones críticas de concentraciones de los componentes.

Variando el contenido de Cd bajo tales condiciones críticas, es posible obtener películas de E_g sintonizable entre 2.26-2.5 eV.

Se simplificó el proceso diseñando fórmulas en las que el CdS no se adhiere a las paredes del reactor.

Se demostró que es posible el crecimiento de películas de CdS con buenas propiedades en todo el intervalo de temperaturas de 25 a 70°C, y que con el control de este parámetro es posible sintonizar el E_g de 2.34 a 2.48 eV.

Se ha logrado optimizar un proceso de síntesis de recubrimientos de CdS simplificando los procedimientos, y disminuyendo posibles costos ecológicos y económicos que implicaría su producción a gran escala.

5.2 Perspectivas

Estudiar la influencia del buffer en los crecimientos de temperaturas inferiores a 70°C.

Estudiar fórmulas que incluyan otro tipo de acomplejantes del cadmio.

Estudiar la influencia de la fuente de azufre.

Diseñar un proceso basado en estas fórmulas para depositar substratos de mayor área.

El diseño de una celda solar con ventana de CdS producida por las formulaciones propuestas.

6

Referencias

1. Ayres Gilbert, *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª. ed. Harla. México. 1970.
2. Bakhshani D y Al-Azab A S, J. Phys. Condens. Matter 12 (2000) 8745.
3. Bayon R y Herrero J, Appl. Surf. Sci., 158 (2000) 49.
4. Castillo SJ, Sotelo-Lerma M., Neyra IA., Ortuño MB, Ramírez-Bon R y Espinoza-Beltrán FJ.
5. Castro-Rodríguez R, Sosa V, Oliva AI, Iribarren A, Peña JL y Caballero-Briones F, Thin Solid Films 373 (2000) 6.
6. Chartier Pascal. La superficie del vidrio: bases para la investigación industrial. Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio, 36 (1997) 475.
7. Contreras MA, Romero MJ, To B, Hasoon F, Noufi R, Ward S, Ramanathan K. Thin Solid Films, 403 (2002) 204.
8. Cook G, L. Billman y Adcock R., Photovoltaic Fundamentals, SERI-US Government Printing Office. (1991) Springfield, USA.
9. Cook RK y Christy RW. J. Appl. Phys., 51 (1980) 668.
10. Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2a ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. USA. (1978).
11. Doña JM and Herrero J. J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2810.
12. Doyle DS, Bayer A, Heinrich MR, Robbe O and O'Brien P.O. Thin Solid Films 361-362 (2000) 150-154.
13. Frankenthal RP, L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry* (ed.). pags. 1-13-1-19. Nueva York; McGraw-Hill Book Co., 1963.
14. Gal D, Hodes G, Hariskos D, Braunger D y Shock HW. Applied Physics Letters, 73 (1998) 21.
15. George PJ, Sánchez A, Nair PK and Huang L. Journal of Crystal Growth. 158 (1996) 53.
16. George PJ, Sanchez A, Nair PK, y Nair MTS. Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 3624.
17. <http://www.globalsolar.com/productline/airspace.htm>
18. Grozdanov I. Chemistry Letters. The Chemical Society of Japan. (1994) 551.
19. Grozdanov I. Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 1234.
20. Hamakawa Y. Photovoltaics Power en World Solar Summit (1993) Paris.
21. *HandBook of Chemistry and Physics*. 80th edition. 1999-2000.

22. Hariskos D, Powalla M. Chevallonnet N. Lincot D, Schindler A, Dimmler B. *Thin Solid Films*, 387 (2001) 179.
23. Hedstroem J, Conf, Rec, 19th IEEE PVSC Louisville 1993.
24. Hodes Gary, Course in Chemical Bath Deposition, Huatulco, México, Sept. 29-Oct.2,2003. Dept. of Materials and Interfaces Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israel.
25. Hodes G., Yaron A.A., Decaer F. y Motisuke P. *Phys. Rev. B*. 36 (1987) 4215.
26. Hu H, Nair PK. *Journal of Crystal Growth*. 152 (1995) 150.
27. Jadhav US, Kale SS y Lokhande C. *Mat. Chem Phys*. 69 (2001) 125.
28. Jasprit Singh. *Dispositivos Semiconductores*. McGraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. de C.V. c 1997. México D.F. p.449-453.
29. Jellison GE Jr. y Modine FA. *Appl. Phys. Lett*. 69 (1996) 371.
30. Kanazawwa H y Adachi S. *J. Appl. Phys*. 83 (1998) 5997.
31. Kaur I, Pandya PK and Chopra KL. *J. Electrochem Soc*. 127 (1980) 943.
32. Kaur I, Lincot D, *Electrochem Acta*. 40 (1995) 1293.
33. Kolhe Shailaja, Kulkarni SK, Nigavekar AS and Sharma SK. *Solar Energy Materials*. 10 (1984) 47.
34. Kostoglu M, Andritsos N. and Karabelas AJ. *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 177.
35. Kumazawa S, Shibutani S, Nishio T, Aramoto T, Higuchi H. Arita T, Hanafusa A, Omura K, Murozono M, Takakura H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 49 (1997) 205.
36. Lincot D, Ortega-Borges R, *J. Electrochem. Soc*. 139 (1992) 1880.
37. Lux-Steiner MCh, Ennaoui A, Fischer ChH, Jäger-Waldau A, Klaer J, Klenk R, Könenkamp R, Matthes Th, Scheer R, Siebentritt A, Weidinger A. *Thin Solid Films*, 361 (2000) 533.
38. Mahanty S, Basak D, Rueda F and Leon M. *Journal of Electronic Materials*. (1999) 559.
39. Marcos-Fernández M. *Influencia de la superficie en la calidad óptica del vidrio*. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*. 36 (1997) 497.
40. Mondal M. Chaudhuri TK and Pramanik P. *Solar Energy Materials*. 7 (1983) 431.
41. Nair PK and Nair MTS, *solar Energy Materials* 15 (1987) 431.
42. Nair PK, Nair MTS, García VM, Arenas OL, Peña Y, Castillo A, Ayala IT:, Gomezdaza O, Sanchez A, Campos J, Hu H, Suárez R., Rincón ME. *Solar Energy Materials and Solar cells* 52 (1998) 313.
43. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Knížek K, Malý P. *Journal of Cristal Growth* 240 (2002) 484.
44. Nemeč P, Nemeč I, Nálková P, Nemcová Y, Trojánek F, Malý P. *Thin Solid Films* 403 (2002) 9.
45. O'Brien P, Saeed T. *Journal of Crystal Growth*, 158 (1996) 497.
46. Oliva AI, Solis-Canto O, Castro-Rodriguez R and Quintana P. *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.

47. Ortega-Borges R. and Lincot D. J. *Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3464.
48. Ortega-López M, Morales-Acevedo A. *Thin Solid Films*, 330 (1998) 96.
49. Ozsan ME, Johnson DR, Sadeghi M, Sivapathasundaram D, Goodlet G. Furlong MJ, Peter LM, Shingleton AA, *J. Mat. Sci.: Mat Elect.* 7 (1996) 119.
50. Pankove J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications Inc., New York, (1971).
51. Petre D, Pintilie I, Pentia A, Botila T, *Mat. Sci. Eng. B* 58 (1999) 238.
52. Rakhshani A E, Al- Azab A S, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
53. Ramaiah K.S., Pilkington R.D., Hill A.E., Tomlinson R.D., Bahtnagar A.K., *Mat. Chem. Phys.* 68 (2001) 22.
54. Ramírez-Bon R, Sandoval-Inda NC, Espinoza-Beltrán FJ, Sotelo-Lerma M, Zelaya-Angel O, Falcony C, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 10051.
55. Ristova M, Ristov M, Toser P y Mitreski M. *Thin Solid Films*. 315 (1998) 301.
56. Rockett Angus. *Curso Manufacturing of Fotovoltaics*, XXIII Congreso Nacional Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío. (2003) Huatulco, Oaxaca.
57. Sebastian PJ. *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2956.
58. Sebastian PJ. *Ocampo. J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4548.
59. Senthil K, Mangalaraj D, Narayandass S K, *Appl. Surf. Sci.* 169-170 (2001) 476.
60. Shao M, Fischer A, Grecu D, Jayamatha U, Bykov E, Contreras-Puente G. *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3045.
61. Simmons J.H. y Potter K.S. *Optical Materials*. Academia Press, San Diego, (2000).
62. Skoog/West, *Química Analítica*, 4a. ed., McGraw-Hill, c.1987 CBS Collage Publishing.
63. Tablas de Rayos X.
64. Takamoto T, Agui T, Kurita H, Ohmori M. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 49 (1997) 219.
65. Tyagi M.S. *Introduction to semiconductor materials and devices*. John Wiley and Sons. New York, USA. 1991.
66. Tulloch SSustainable Technologies International Pty Ltd. *Solar Cells for Tomorrow*, First International Conference on Energy Efficiency and Conservation Hong Kong on 15 January 2003
67. Tousková J, Kindl D, Tousek J. *Thin Solid Films.* 293 (1997) 272.
68. Tuttle JR, Ward JS, Dude A, Berens TA, Contreras MA, Ramanathan KR, Tennant AL, Keane J, Cole AD, Emery K, Noufi R. *Proceedings of MRS Meeting.* 426 (1996) 143.
69. http://www.uni-solar.com/Our_Technology_a_Si.html
70. Van Overstraeten R., Mertens R. y Nijs J, "Progress in Photovoltaic Energy Conversión", *Reports on Progress in Physics* 45 (1982) 1041.

Anexos

Contenido

- 7.1 Lista de Artículos Publicados ó Aceptados
- 7.2 Sobretiros de los Artículos Publicados
- 7.3 Artículo Aceptado

7.1 Lista de Artículos Publicados ó Por Publicar

Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method. M.B. Ortuño-López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon. Thin Solid Films 429 (2003) 34-39.

Chemically deposited CdS films in a low cadmium-sodium citrate ammonia-free system. M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon. Thin Solid Films 457 (2004) 278-284.

Optical Band Gap Tuning and Study of Stresses in CdS Thin Films. Aceptado para publicarse en Vacuum (2004).

7.2 Sobretiros de los Artículos Publicados

Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method

M.B. Ortuño López^a, J.J. Valenzuela-Jáuregui^a, M. Sotelo-Lerma^b, A. Mendoza-Galván^a,
R. Ramírez-Bon^{a,*}

^aCentro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., Mexico

^bCentro de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, 83190 Hermosillo, Son., Mexico

Received 4 July 2002; received in revised form 17 January 2003; accepted 17 January 2003

Abstract

In this work we report an ammonia-free chemical bath method to deposit highly oriented CdS films on glass substrates. The method is based in the substitution of ammonia by sodium citrate as the complexing agent of cadmium ions in the reaction solution. We compared the physical properties of the CdS films obtained by this method to those of CdS films obtained by a traditional method which uses the thiourea–ammonia system. We found that [0 0 2] crystalline orientation is higher in the films obtained by the ammonia-free method than in the ones obtained by the traditional method.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Ammonia; Cadmium sulfide; Deposition process; Crystallization

1. Introduction

The interest on the chemical bath deposition (CBD) technique to deposit semiconductor films such as CdS has increased because the high efficiencies achieved by solar cells based on CdS/CdTe [1–3] and CdS/CuInSe₂ [4,5] heterostructures. It has been shown that the efficiency of these solar cells depends strongly on the properties of the CdS buffer layer [6–8] and that chemically deposited CdS thin films are the most convenient to fabricate these devices [6,9,10]. Solar cells with chemically deposited CdS layers with efficiencies between 10 and 20% have been reported in Refs. [3,6,7].

The deposition of CdS films by means of the CBD technique [11,12] is done by immersing a substrate in an alkaline aqueous solution containing Cd²⁺ and S²⁻ ions resulting from chemical reactions in the solution. In order to obtain a gradual deposition of the CdS film on the substrate several conditions are required. The deposition parameters which control the properties of the films in this technique are temperature, pH of the aqueous solution and the relative concentration of the

reactives providing the Cd²⁺ and S²⁻ ions for the chemical reactions. Two growth kinetics have been identified for chemically deposited CdS films [11]. The first one consists in a ion by ion gradual condensation of Cd²⁺ and S²⁻ ions on the substrate, which produce thin, hard, adherent and specularly reflecting CdS films with hexagonal (wurtzite) structure. The second growth kinetics is accomplished by the formation of CdS clusters in the solution, which are then deposited on the substrate producing thick, rough and diffusely reflecting CdS films with cubic (sphalerite) structure. In some cases, depending on the growth parameters, a mixture of hexagonal and cubic CdS films is obtained [11,13].

One of the most emphasised advantages of the CBD technique is the possibility to deposit CdS films on large area substrates. However, since most of recipes reported in literature to grow CdS films are based on a system of a cadmium salt, ammonia and thiourea, the use of ammonia in large scale applications of the CBD technique represents an environmental problem due to its volatility and toxicity. There are several recent reports about the CBD technique with the aim to reduce this problem [14–17]. Thus, an ammonia-free recipe to chemically deposit CdS films would be very convenient. In this work we report the properties of CdS films

*Corresponding author. Tel.: +52-424-211-9906; fax: +52-442-211-9939.

E-mail address: rrbon@ciateq.net.mx (R. Ramírez-Bon).

deposited on glass substrates by CBD using an ammonia-free recipe. We obtained homogeneous and highly oriented CdS films very well adhered to the substrate, with properties comparable to those of CdS films obtained by CBD using a recipe containing ammonia.

2. Experimental details

The two types of films prepared with the two different reaction solutions were labeled as CdS X and Y films, respectively. The deposition of CdS X films was done in a reactive solution prepared in a 100 ml beaker by the sequential addition of 25 ml of 0.1 M CdCl₂, 20 ml of 1 M C₆H₅O₇Na₃O₇·2H₂O (sodium citrate), 15 ml of 4 M NH₄OH and 10 ml of 1 M CS(NH₂)₂ [9]. The solution was added with deionized water to complete a total volume of 100 ml. On the other hand, CdS Y films were grown in a reaction solution prepared by the sequential addition of 25 ml of 0.1 M CdCl₂, 20 ml of 1 M C₆H₅O₇Na₃O₇·2H₂O (sodium citrate), 5 ml of 1 M KOH, 5 ml of a pH 10 borate buffer and 10 ml of 1 M CS(NH₂)₂. This solution was also added with deionized water to complete a total volume of 100 ml. The two types of films were deposited on glass slide substrates at a solution temperature of 70 °C. In each case five substrates were placed in the reaction beaker and they were subsequently removed from the solution after 15, 30, 60, 90 and 120 min, respectively. The resulting CdS films in both case were yellowish, homogeneous, hard, specularly reflecting with a very good adherence to the substrate. There were not differences between the CdS X and Y films appreciably at the sight. The crystalline structure of the films was determined from X-ray diffraction (XRD) patterns measured in a Rigaku D/max-2100 X-ray diffractometer. The transmission and reflection optical spectra of the films were obtained with a Film Tek™ 3000 spectrometer. The Raman spectra measurements were performed in a system based on a Spex 1403 double spectrometer using as the excitation the 488 nm line of an Argon laser. The surface morphology of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) using a XL 30 ESEM Philips Microscope.

3. Results and discussion

In Fig. 1 are shown the XRD patterns for CdS X films. The patterns show the polycrystalline structure of these films displaying diffraction lines at approximately 25, 26.5, 28.2 and 44°, overlapped by a broad band centered at approximately 26° produced by the amorphous substrate. These lines can be related with the diffraction peaks produced by the (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) and (1 1 0) crystalline planes of the hexagonal CdS structure. At the bottom, the pattern of the film deposited by 15 min displays only the diffraction signal

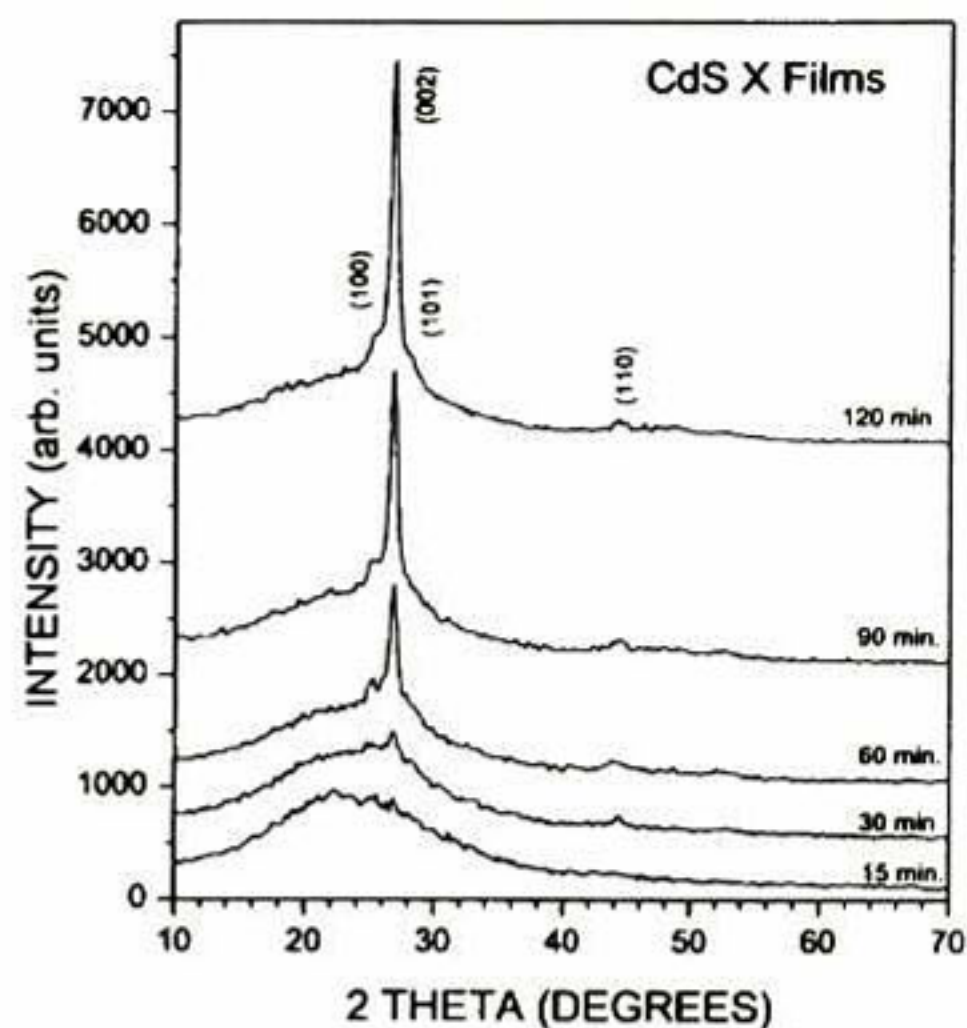


Fig. 1. XRD patterns of CdS X films deposited during 15, 30, 60, 90 and 120 min.

of the substrate. The intensity of the peaks increases with the deposition time of the films due to the increase of their thickness. The highest intensity of the (0 0 2) diffraction line indicates a preferred crystalline orientation along the [0 0 2] crystalline direction. These results coincide with structural data reported in literature for chemically deposited CdS films prepared with a similar reaction solution [18]. It is a general feature that CdS films grown by CBD with ammonia based recipes have a high preferred orientation along the [0 0 2] direction [9,19–21]. From the 2θ value for the (0 0 2) diffraction peak it was determined the c lattice constant for these films. The result was 6.638 Å, which is approximately 1.1% smaller than the c value for bulk CdS, 6.713 Å [22]. It indicates that the CdS layers are under tensile strain along their (0 0 2) planes which are parallel to the substrate–layer interface. By using the Debye–Scherrer broadening formula the crystallite average size estimated for the films deposited during 60, 90 and 120 nm was approximately 16.2 nm.

Fig. 2 displays the XRD patterns of CdS Y films. These patterns exhibit only an intense diffraction line at approximately 26.5° which could be produced by either the (0 0 2) hexagonal or (1 1 1) cubic crystalline planes. No further analysis was done to solve this uncertainty, however we assumed that the structure of CdS Y films is hexagonal because the reaction mechanism for the formation of these films is similar to that of CdS X films and, in addition, their appearance is like that of A-quality films with hexagonal structure reported in Ref. [11]. The effect of the deposition time is also to increase the intensity of the (0 0 2) diffraction peak. These results clearly indicate a higher crystalline orientation along the [0 0 2] crystalline direction in CdS Y films than in CdS

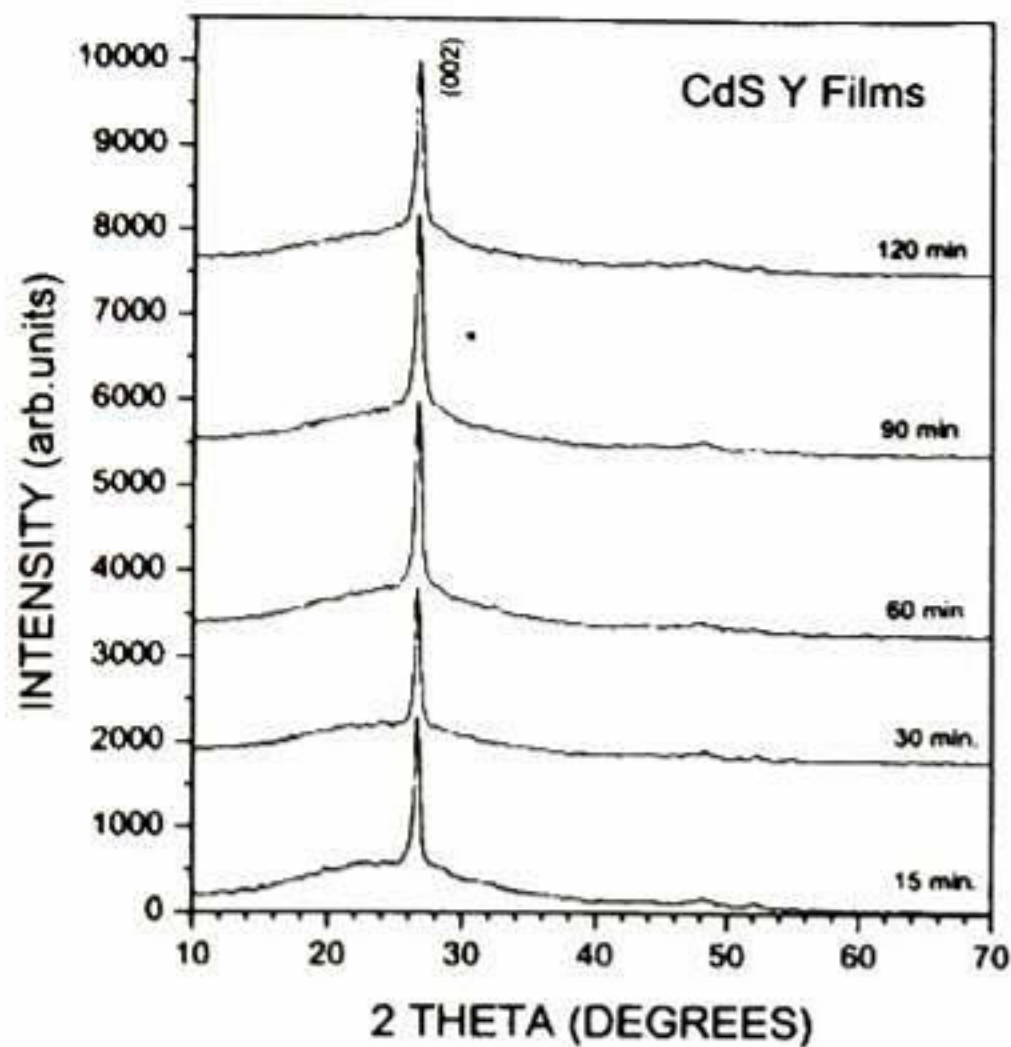


Fig. 2. XRD patterns of CdS Y films deposited during 15, 30, 60, 90 and 120 min.

X films. For these films the average value of the c lattice constant was 6.683 \AA which result in a decrease of approximately 0.45% compared to the c value for bulk CdS bulk. Thus, the CdS-Y layers are also under tensile strain along the substrate–layer interface, however, in this case, the CdS layers are more relaxed. The average grain size estimated for these films was approximately 19.4 nm.

In Fig. 3 are plotted as continuous lines the transmission (T) and reflection (R) measured spectra of CdS X and Y films deposited for 30 min. It is observed that the absorption edge of CdS X film is at lower wavelength than that of CdS Y film. The transmission of both types of films at larger wavelengths than the absorption edge has values between 70 and 90%. On the other hand, the reflection of the films is between 5 and 25% in all the wavelength range. In these spectra it is also manifested the absorption edge of CdS at approximately 500 nm. The transmission and reflection spectra of the CdS films were fitted considering a two-layer system to represent the glass substrate and the CdS layer [23]. The optical constants of the glass substrate were obtained from T and R measurements carried out on a clean substrate. The CdS optical constants were represented by a generalised version of the Jellison–Modine dispersion relation [24]. In Fig. 3 the results of the fitting procedure are plotted as discontinuous lines. The fitting was performed with the software provided by the optical system (Film Tek™ 3000). As can be seen, the reflection and transmission fitted spectra describe appropriately the measured spectra along the wavelength range. From the fitting procedure the thickness and roughness values were obtained for all the films. The

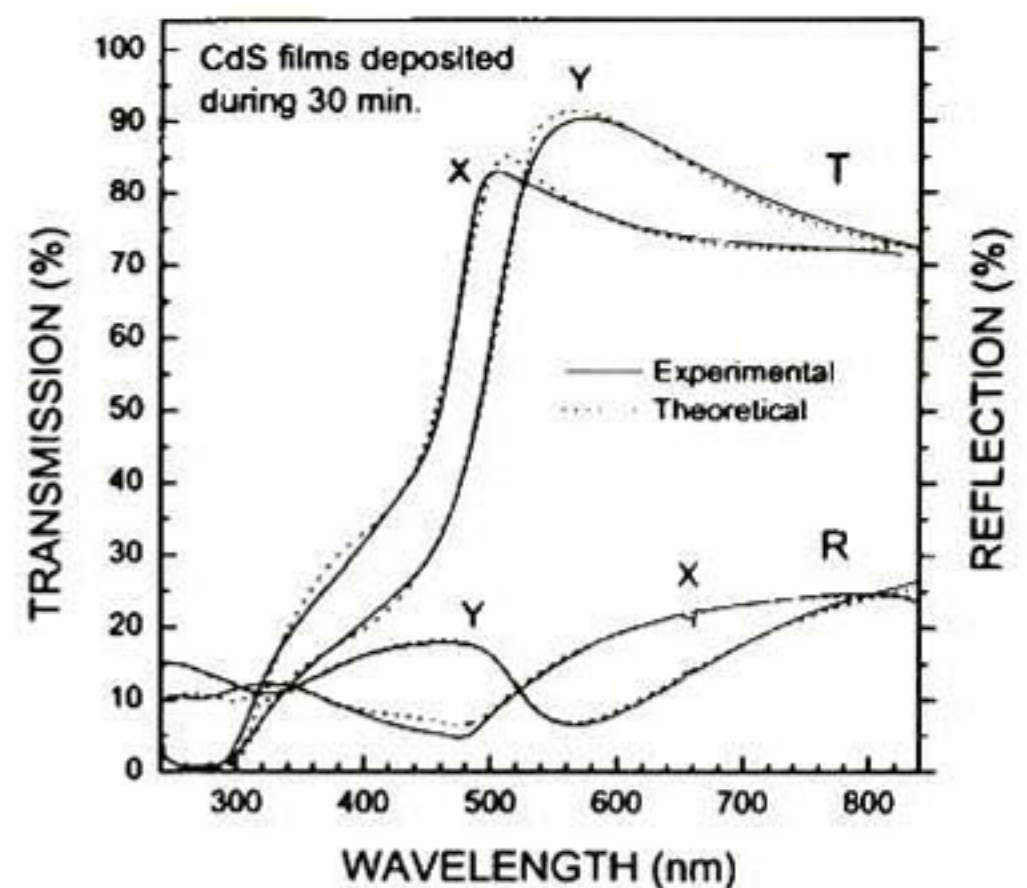


Fig. 3. Transmission and reflection spectra of CdS X and Y films deposited during 30 min.

average roughness of the CdS X and Y films was approximately 22 and 19 nm, respectively. In Fig. 4 is shown the film thickness as a function of the deposition time for the two types of CdS films. In the early stage of deposition both CdS X and Y films exhibit the higher growth rate; the first 15 min for CdS Y and 60 min for CdS X, being slower for the latter type. After these times, the growth rate decreases in both cases, but at this stage CdS X films have a higher growth rate than CdS Y films. The film thickness of CdS X and Y films is approximately 210 and 170 nm, respectively, after 2 h of deposition.

The transmission spectra were also used to determine the energy band gap, E_g , of all the films. For this, we plotted the spectra $(OD \times E)^2$ vs. E , shown in Fig. 5 for the CdS X and Y films deposited during 30 min, and applied the model for direct allowed transitions between

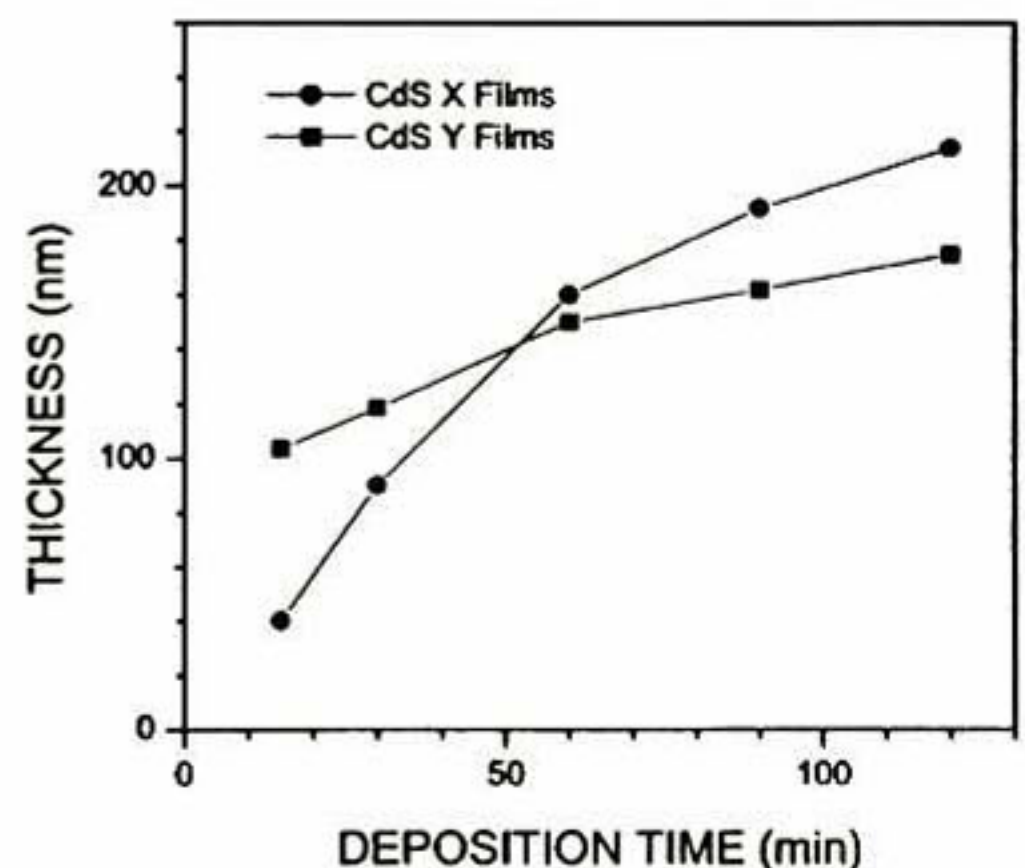


Fig. 4. Thickness of CdS X and Y films as a function of deposition time.

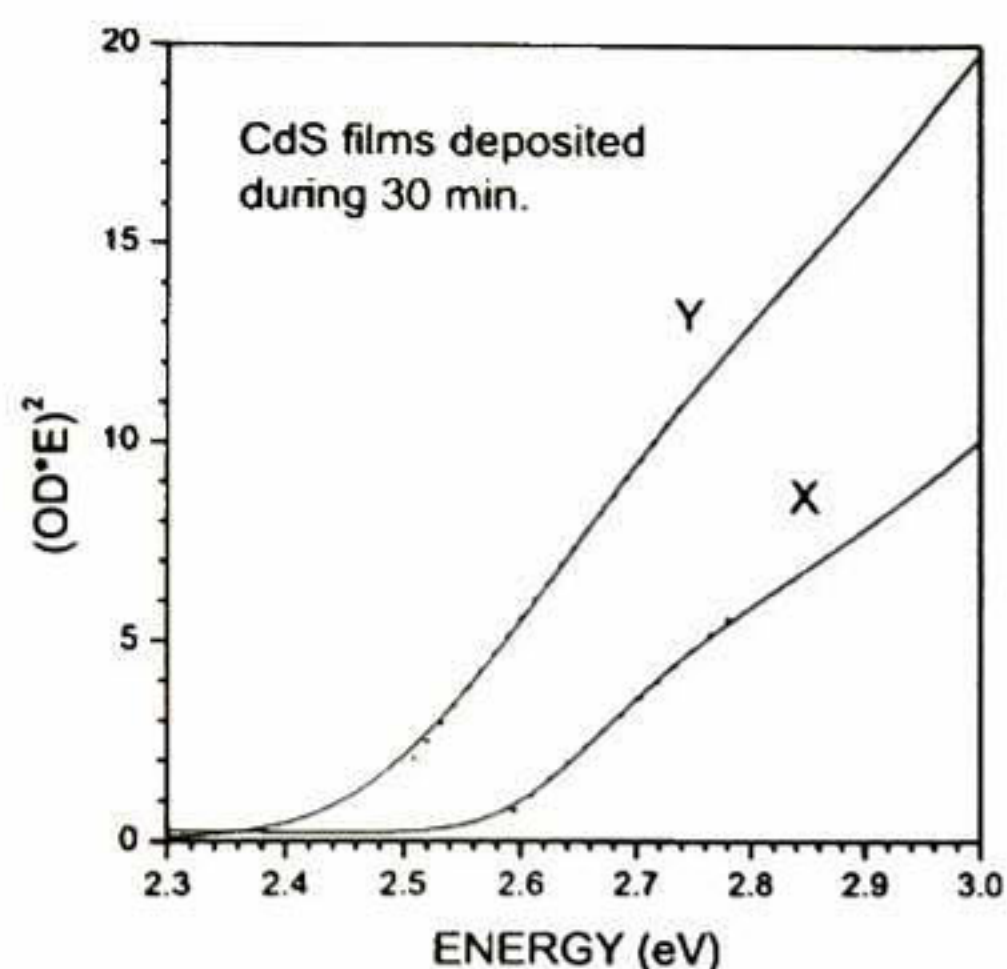


Fig. 5. $(OD \times E)^2$ vs. E spectra for CdS X and Y films deposited during 30 min. The dashed line represent the best fitting to the straight line in the absorption edge.

parabolic energy bands [22]. Here, OD is the optical density and E is the photon energy. The dashed lines in this plot represent the best fitting to the theoretical model. The E_g average value obtained for the CdS X films was 2.58 eV and for CdS Y films the value was 2.48 eV. The higher value of E_g for CdS X films, which in some cases has been reported values as high as 2.6 eV [16], has been assigned to quantum confinement effects due to the small CdS crystallites which compose them [25]. However, in our case, we assume that the blue shift of the E_g of these films is due to the tensile strain in the layer–substrate interface [10], which produces a compression in the lattice constant of approximately 1.1% as determined by XRD measurements. On the other hand, the tensile strain in the substrate–layer interface for CdS Y films is smaller yielding to minor values of the E_g . The variation of E_g in CdS films as consequence of lattice structural modifications has also been observed in other works [10,21,26].

In Fig. 6 are shown in solid lines the Raman spectra of the CdS X and Y films deposited during 60 min. Both spectra display a peak at approximately 302 cm^{-1} , which is assigned to A_1 longitudinal optical modes of CdS. The position of this peak is slightly shifted to lower wave numbers respect to the peak position in the Raman spectra of CdS bulk (305 cm^{-1}) [27]. The dotted lines in this plot correspond to the fitting of the Raman spectra to Lorentzian functions. From these fitting we obtained the full width at half maximum (FWHM) for each spectrum. The values of FWHM for CdS X and Y films were 19.54 and 17.17 cm^{-1} , respectively. These values are of the order of FWHM values, 15.7 cm^{-1} , obtained in the Raman spectra of as-deposited evaporated CdS films [27]. The

narrowing in the Raman peak has been attributed to an improvement of the crystallinity of CdS [27]. Thus, our Raman spectroscopy measurements indicate that CdS Y films have a better crystallinity than CdS X films, this result agrees with XRD measurements.

The surface morphology of both types of CdS films obtained by SEM is shown in Fig. 7. The surface of CdS X films shows a granular structure with very well defined grain boundaries and it is also observed the presence of large aggregates dispersed on the surface. The formation of these grains on the CdS film surface is typical of the CBD technique [28] and it has been explained as the sticking of large colloidal aggregates in the reaction solution. The sticking of these aggregates is more probable at longer deposition times when their concentration in the solution is higher. The average grain size estimated from this image is approximately 130 nm. It has been shown [29] by transmission electron microscopy measurements that these CdS grains are aggregates composed by much smaller crystallites with an average size very similar to that determined from XRD measurement. In Fig. 6b the surface of the CdS Y film is much smoother and with smaller grains. In this image it is also observed aggregates on the film surface, however clearly they are present in minor quantity. The smoother surface of CdS Y films with fewer aggregates on it is another advantage of this type of films respect to CdS X films. These results indicate that our ammonia-free recipe to deposit CdS films promotes the ion by ion kinetics for the formation of the films.

The results described above show that it is possible to grow good quality chemically deposited CdS films by means of an ammonia-free reaction solution. Based on the properties which we found of CdS Y films we

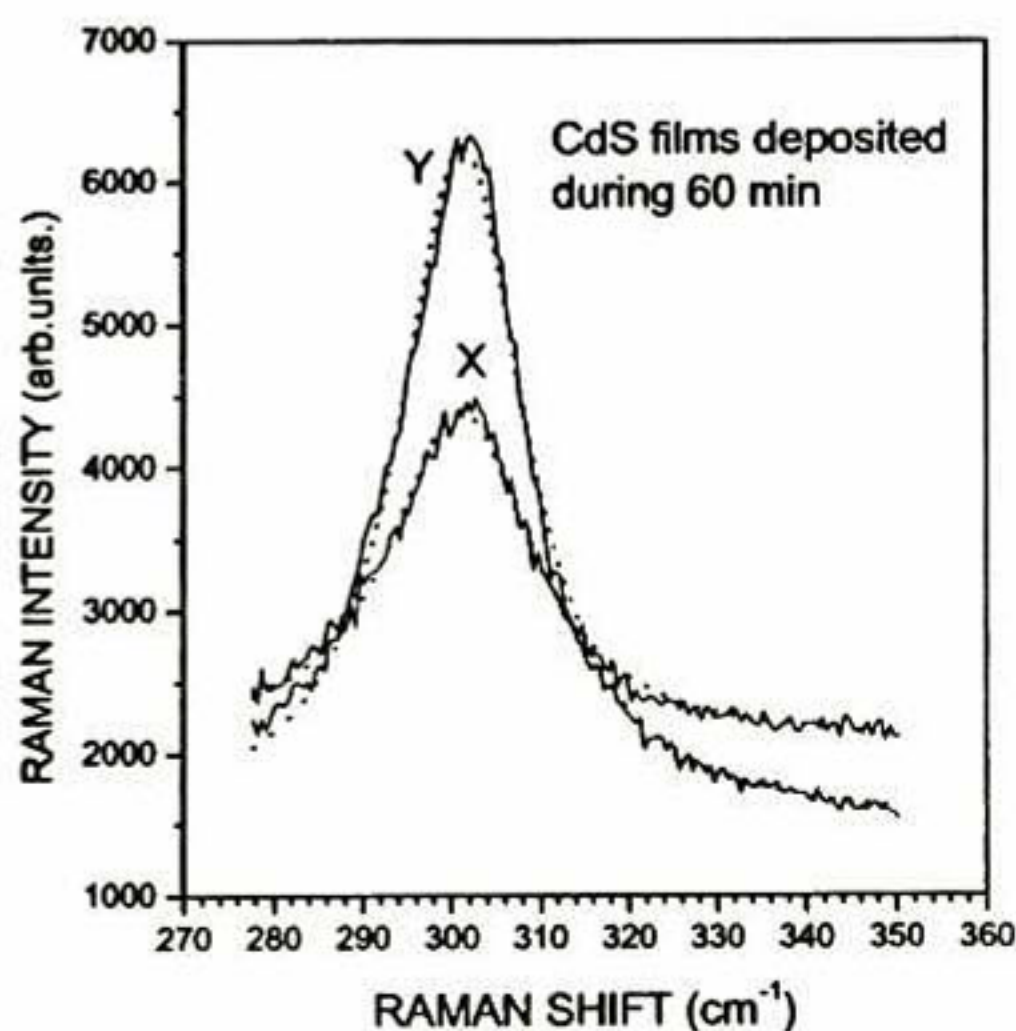


Fig. 6. Raman spectra of CdS X and Y films deposited during 60 min.

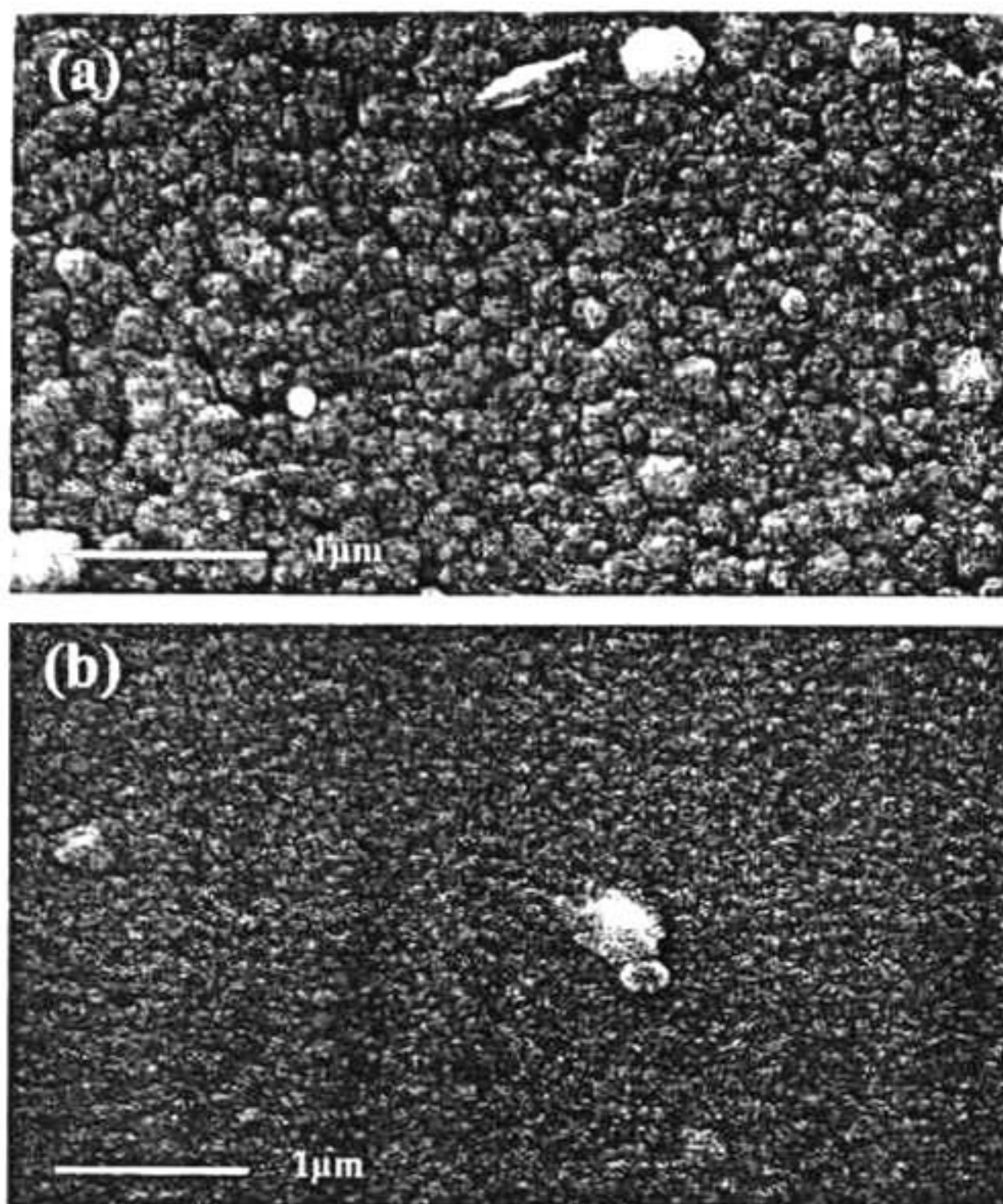


Fig. 7. SEM images of the surface of CdS X and Y films deposited during 60 min.

assumed that the reaction mechanism for the formation of these films is the same as that proposed by Chopra and coworkers [11]. In our case, the role of ammonia as the complexing agent of cadmium atoms is substituted by sodium citrate. Since CdS X films were grown from a recipe containing ammonia and sodium citrate as the complexing agents, our results show that ammonia can be removed from this method.

4. Conclusions

In this paper we reported the properties of chemically deposited CdS films obtained by an ammonia-free method. We obtained highly oriented CdS films with hexagonal structure and energy band gap of 2.48 eV. The high crystalline orientation, the smooth surface of the films with fewer aggregates attached on it, are clear evidences that the formation of the CdS films with the method proposed in this paper takes place by means of an ion-by-ion process.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of J.E. Urbina-Alvarez and M.A. Hernández-Landaverde. This

work was partially supported by CONACyT (Project No. 34514-U).

References

- [1] J. Brit, C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2851.
- [2] J. Touskova, D. Kindl, J. Tourek, *Thin Solid Films* 293 (1997) 272.
- [3] A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari, *Solar Energy Mat. Solar Cells* 67 (2001) 311.
- [4] B. Basol, V. Kapur, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 37 (1990) 418.
- [5] B. Canava, J.F. Guillemoes, E.B. Yousfi, P. Cowache, H. Kerber, A. Loeffl, H.W. Schock, M. Powalla, D. Ariskos, D. Lincot, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 187.
- [6] A. Kylner, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6858.
- [7] H. Kim, D. Kim, *Solar Energy Mat. Solar Cells* 67 (2001) 297.
- [8] M. Tsuji, T. Aramoto, H. Ohyama, T. Hibino, K. Omura, *J. Cryst. Growth* 214/215 (2000) 1142.
- [9] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdasa, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón, *Solar Energy Mat. Solar Cells* 52 (1998) 313.
- [10] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
- [11] I. Kaur, D.K. Pandya, L. Chopra, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 943.
- [12] M. Froment, D. Lincot, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1293.

- [13] D. Bhattacharyya, M.J. Carter, *Thin Solid Films* 288 (1996) 176.
- [14] D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Schindler, B. Dimmler, *Thin Solid Films* 387 (2000) 179.
- [15] D.S. Boyle, A. Bayer, M.R. Heinrich, O. Robbe, P.O. O'Brien, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 150.
- [16] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalkova, K. Knizek, P. Maly, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 484.
- [17] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalkova, Y. Nemcova, F. Trojanec, P. Maly, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 9.
- [18] P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3624.
- [19] A.I. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodriguez, P. Quintana, *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
- [20] K.S. Ramaiah, R.D. Pilkington, A.E. Hill, R.D. Tomlinson, A.K. Bahtnagar, *Mat. Chem. Phys.* 68 (2001) 22.
- [21] R. Ramirez-Bon, N.C. Sandoval-Inda, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Sotelo-Lerma, O. Zelaya-Angel, C. Falcony, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 10051.
- [22] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc, New York, 1971.
- [23] J.H. Simmons, K.S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [24] G.E. Jellison Jr., F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.
- [25] G. Hodes, A.A. Yaron, F. Decker, P. Motisuke, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4215.
- [26] D. Petre, I. Pintilie, E. Pentia, I. Pintilie, T. Botila, *Mat. Sci. Eng. B* 58 (1999) 238.
- [27] K. Senthil, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, *Appl. Surf. Sci.* 169–170 (2001) 476.
- [28] D. Lincot, R. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
- [29] M.E. Ozsan, D.R. Johnson, M. Sadeghi, D. Sivapathasundaram, G. Goodlet, M.J. Furlong, L.M. Peter, A.A. Shingleton, *J. Mat. Sci.: Mat. Elect.* 7 (1996) 119.

Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium–sodium citrate system

M.B. Ortuño-López^a, M. Sotelo-Lerma^b, A. Mendoza-Galván^a, R. Ramírez-Bon^{a,*}

^aCentro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro Qro, México

^bCentro de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, 83190 Hermosillo Son, México

Received 8 April 2003; received in revised form 22 October 2003; accepted 14 November 2003

Abstract

In this work, we report the properties of chemically deposited CdS thin films in a cadmium–sodium citrate system. This chemical bath deposition process does not employ ammonia. We deposited four series of films at different cadmium content in the chemical bath process and determined their properties. The obtained information can be very useful for the optimization of the deposition process in order to reduce the amount of toxic chemical waste, mainly Cd-containing waste. The structural and optical properties of the CdS films were determined from X-ray diffraction, optical transmission and reflection spectroscopy and scanning electron microscopy measurements. We found that the properties of the films are very sensitive to the amount of cadmium in the deposition process. The process allows the deposition of good quality CdS thin films using 1.12, 0.84 and 0.76 mg of cadmium per milliliter of reaction solution.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ammonia; Cadmium sulfide; Deposition process; Lattice parameters; Optical properties

1. Introduction

Chemical bath deposition (CBD) is a simple and inexpensive technique that has been widely applied to the fabrication of semiconductor layers for photovoltaic applications. CdS is one of the most important technological semiconductor materials for this type of application since it has very suitable properties for the window layer in a solar cell heterostructure. It has been possible to achieve efficiencies higher than 10% in solar cells based on CdS/CdTe [1–3], CdS/CuInSe₂ [4,5] and CdS/Cu(InGa)Se₂ [6–8] heterostructures. However, the fabrication of CdS by CBD for large scale solar cell production represents a serious environmental problem because of the great amount of Cd-containing waste which results from the deposition process. This is because of the CBD technique has a very low material yield (approx. 2%) [9]. In addition, this process utilizes ammonia, which is highly volatile, toxic and harmful

for the environment. There were several reports published in the last few years about the optimization of the CBD process for the deposition of CdS layers [9–13]. The main purpose of these works is either the reduction of the Cd-containing waste or the elimination of ammonia in the CBD process. The approaches attempting to optimize the CBD process include the reusing of chemical residues in subsequent deposition processes and the utilization of recipes either with lower Cd and ammonia concentrations or ammonia-free.

Most recipes reported in the literature to grow CdS films by the CBD process are based on a system of a cadmium salt, ammonia and thiourea. The typical Cd concentration in these recipes is between 2 and 4 mg of Cd per milliliter of reaction solution [14–17]. It has been found that other ligands can be more convenient than ammonia for the CdS deposition. For example, it was found that ethylenediamine is a better ligand in thermodynamical terms than ammonia for cadmium ions, and that it can be used at lower concentrations for the CdS deposition [10]. In a recent article we found that sodium citrate can also be a more convenient ligand

*Corresponding author. Tel.: +52-442-4-41-49-06; fax: +52-442-4-41-49-39.

E-mail address: rrbon@ciateq.net.mx (R. Ramírez-Bon).

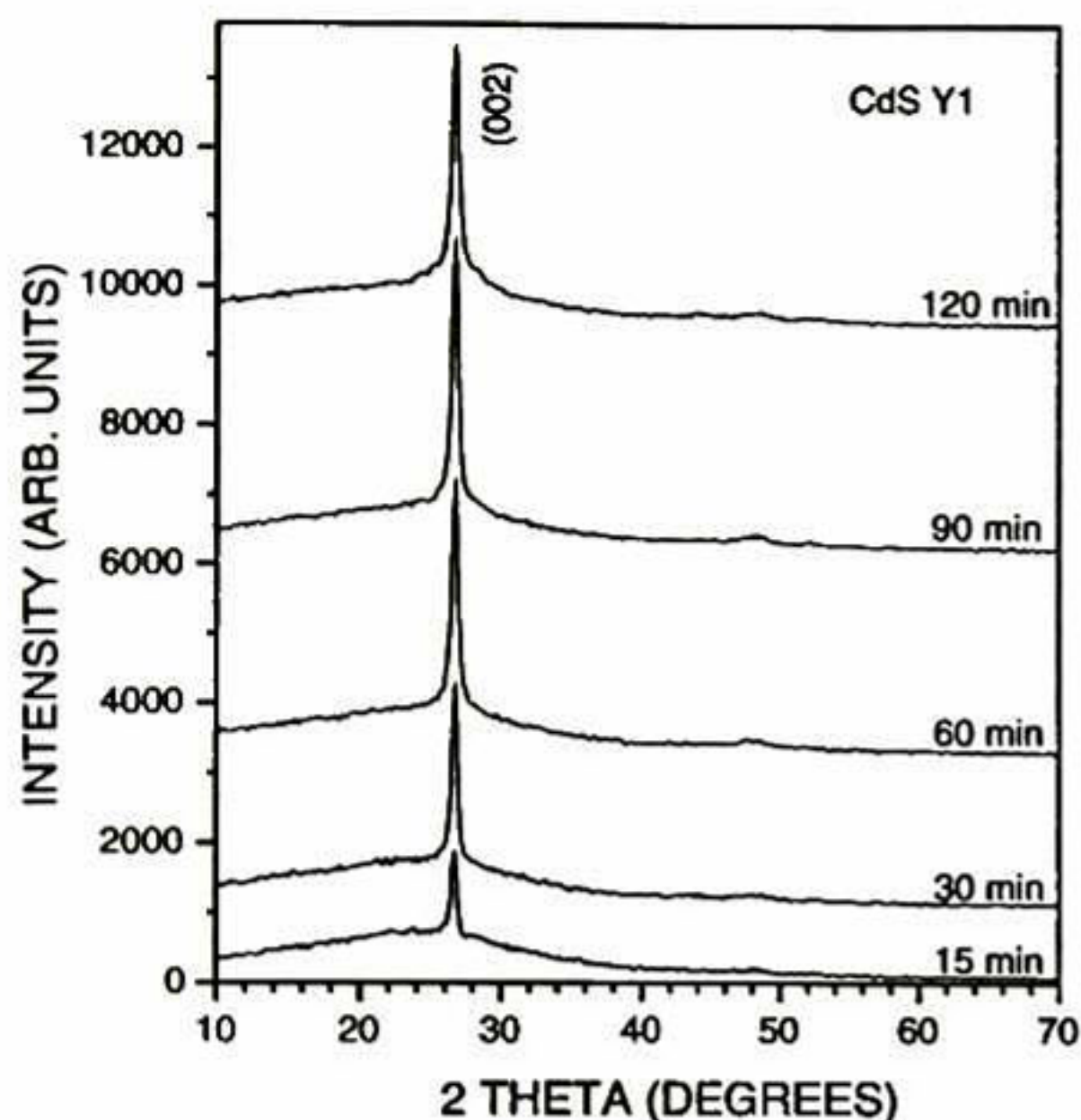


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of CdS Y1 films deposited during 15, 30, 60, 90 and 120 min.

than ammonia [18]. In that work, we reported the properties of CdS films deposited by an ammonia-free CBD process with approximately 2.8 mg of Cd per milliliter of reaction solution. We found that the properties of these films are comparable and even better than those obtained from an ammonia-based CBD process. With the aim to reduce the amount of cadmium employed in this ammonia-free CBD process, we have studied in this work the properties of CdS films deposited with different cadmium concentrations.

2. Experimental details

The CdS films were deposited in a solution prepared in a 100-ml beaker by the sequential addition of x ml of 0.05 M $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$, 20 ml of 0.5 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sodium citrate), 5 ml of 0.5 M KOH, 5 ml of a pH 10 borate buffer and 10 ml of 0.5 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (thiourea). Deionized water was added to the solution to make a total volume of 100 ml. Four types of CdS films labeled Y1, Y2, Y3 and Y4 were deposited with $x=20, 15, 13.5$ and 10, respectively. The amount of cadmium in each chemical bath was 1.12, 0.84, 0.76 and 0.56 mg/ml, respectively. All of the films were deposited on glass slide substrates at a solution temperature of 70 °C. The reaction solution was not stirred during the deposition process. In each case, five substrates were placed in the reaction beaker and they were subsequently removed from the solution after 15, 30, 60, 90 and 120 min, respectively. The Y1, Y2 and Y3 CdS films obtained were yellowish, homo-

geneous, hard, specularly reflecting, and had very good adhesion to the glass substrate. Similar characteristics were observed in Y4 films deposited for 15, 30 and 60 min, however, the films deposited for 90 and 120 min peeled from the substrate. The crystalline structure of the films was studied by X-ray diffraction (XRD) measurements obtained with a Rigaku D/max-2100 X-ray diffractometer. The surface morphologies of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) using a XL 30 ESEM Phillips. The transmission and reflection optical spectra of the films were obtained with a Film Tek™ 3000 spectrometer.

3. Results and discussion

Figs. 1 and 2 show the XRD patterns of Y1 and Y2 films. All the CdS films had the hexagonal (wurtzite) crystalline structure. These patterns display an intense diffraction peak at approximately 26.7°, which coincides with the (002) diffraction line of the CdS hexagonal crystalline phase. The two weak shoulders at 25 and 28.3° surrounding the (002) diffraction peak observed in the patterns of the samples deposited for 120 min and the small peak at approximately 48° match with the (100), (101) and (103) diffraction lines of hexagonal CdS. The diffraction signal at approximately 48° is more intense in the Y2 patterns. The (002) diffraction peak becomes more intense with deposition time due to the increasing of the thickness films. These patterns indicate that the CdS films have a high crystalline orientation along the 002 crystalline direction. The XRD patterns

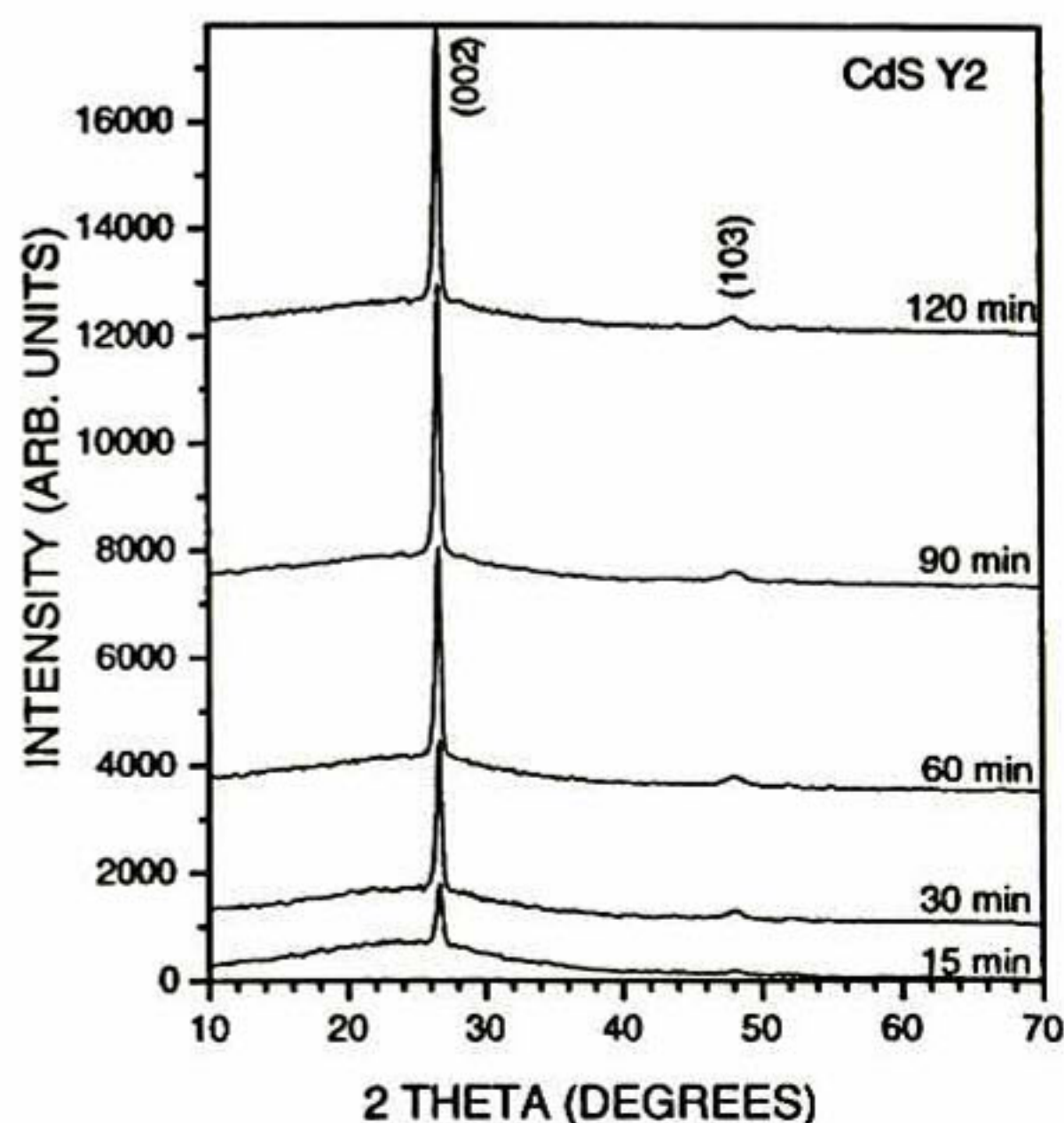


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of CdS Y2 films deposited during 15, 30, 60, 90 and 120 min.

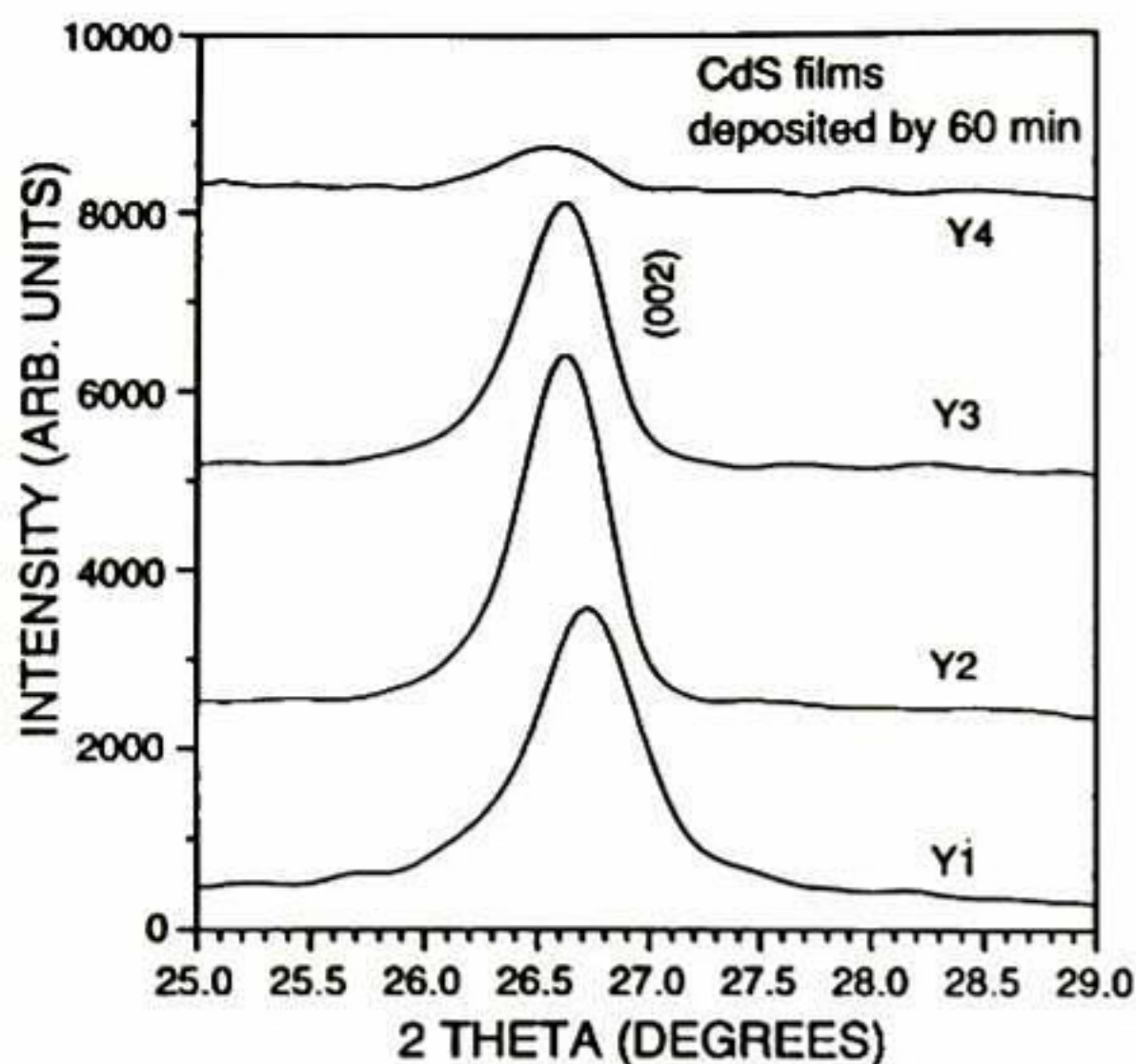


Fig. 3. (002) Diffraction peaks of CdS Y1, Y2, Y3 and Y4 films deposited during 60 min.

of Y3 and Y4 films (Fig. 3) also display the (002) diffraction peak, however, its intensity is lesser because of the smaller thickness of these films. Fig. 3 shows the (002) diffraction peak corresponding to Y1, Y2, Y3 and Y4 films deposited for 60 min. It can be seen that the position of the peak shifts to higher 2θ values for the samples prepared in reaction solutions with greater amount of cadmium ions. The c lattice constant of each of the films was determined from the 2θ values of its (002) diffraction peak. These are shown in Fig. 4 as a function of the deposition time. In this graph, it is very clear that the different types of CdS films have different values of lattice constant and that it has a very weak dependence on the deposition time. For the case of Y1 films, except for the film deposited for 15 min, the c lattice constant has approximately the same value of approximately 6.670 Å, which is approximately 0.65% smaller than the corresponding lattice constant of bulk CdS, 6.713 Å [19]. The average value of the c lattice constant for the Y2 and Y3 films are approximately 6.693 and 6.697 Å, which are approximately 0.30% and 0.23% smaller than bulk value, respectively. The lattices of Y4 films are relaxed because their c lattice constants have approximately the same value as bulk CdS. The shrinkage in the c lattice constant, which is along the 002 direction, perpendicular to the substrate, shows that Y1, Y2 and Y3 CdS films are under tensile strain along the substrate–layer interface. This effect has commonly been observed in chemically deposited CdS films [20–22]. Our results show that the amount of tensile strain at the substrate–layer interface depends on the amount of cadmium ions in the reaction solution, which deter-

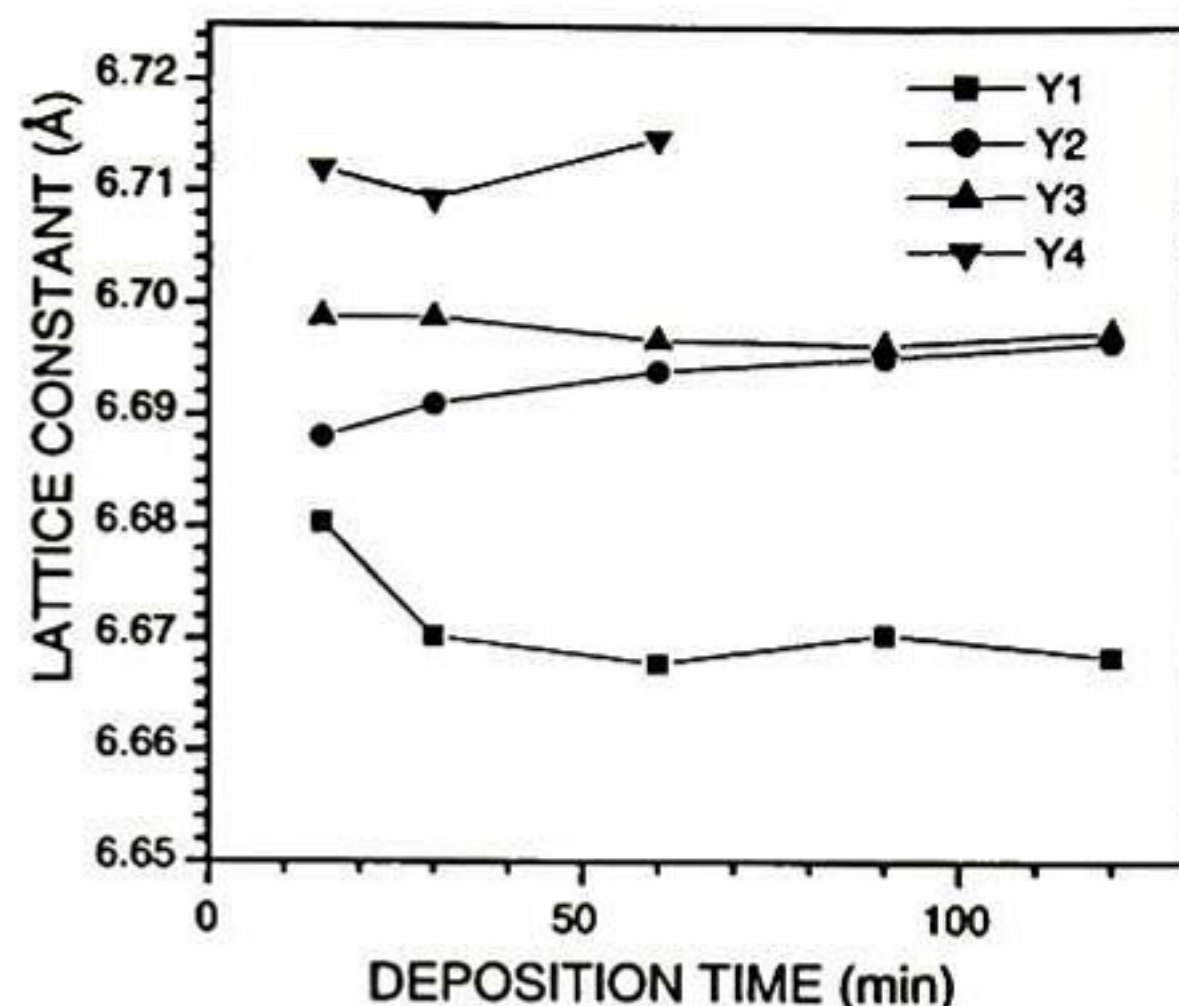


Fig. 4. Lattice constant of CdS Y1, Y2, Y3 and Y4 films as a function of deposition time.

mines the growth kinetics of the films as will be seen below.

The measured optical transmission (T) and optical reflection (R) spectra of the Y1, Y2 and Y3 films deposited for 60 min are plotted as solid lines in Fig. 5. The absorption edge in transmission spectra of the three films is observed at approximately 500 nm. The transmission of the films at wavelengths larger than the absorption edge has values between 70 and 90%. The reflection of the films is between 5 and 30% in all the wavelength range. The reflection spectra of the films also show a feature at the absorption edge at approxi-

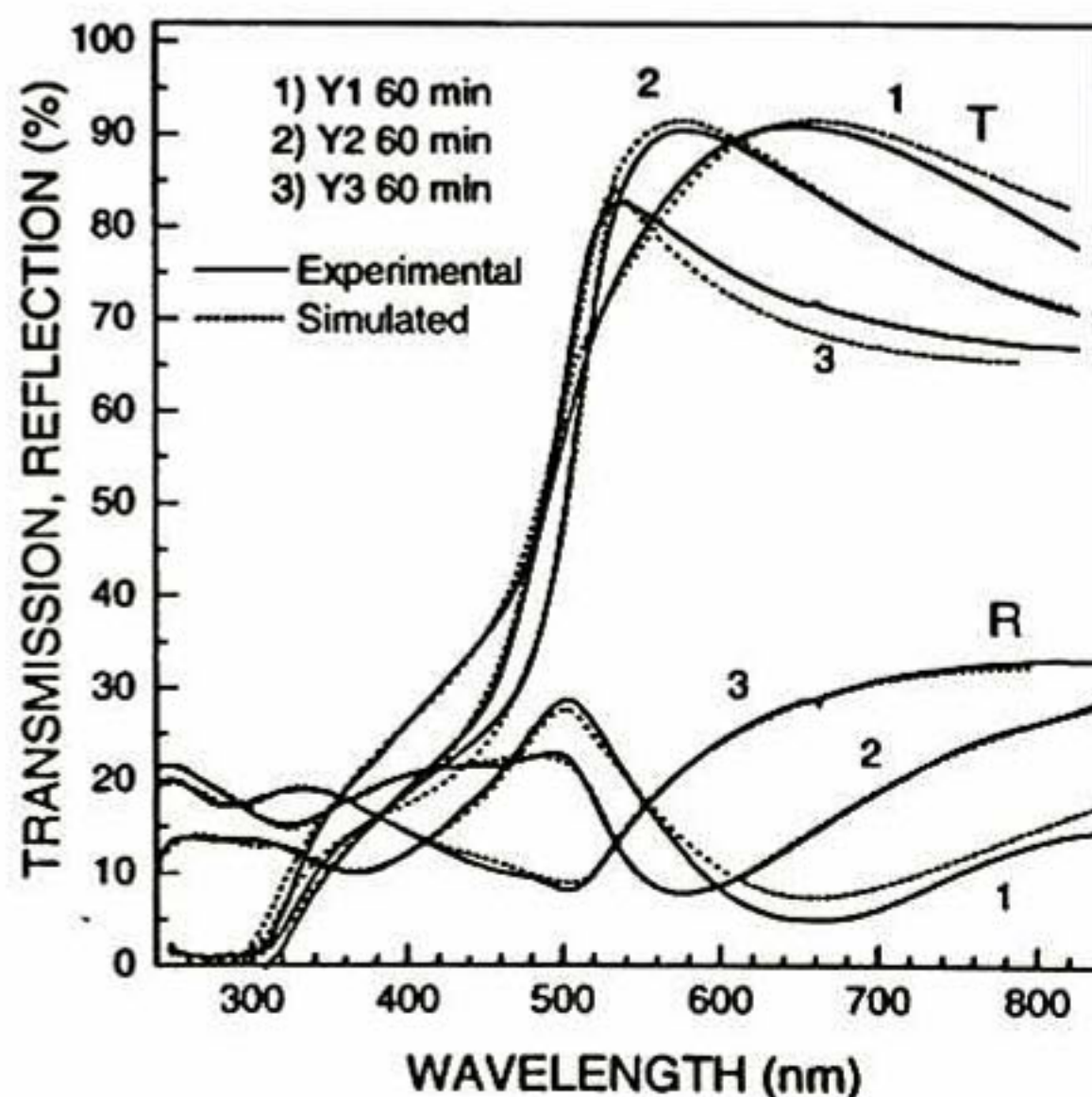


Fig. 5. Transmission and reflection spectra of Y1, Y2 and Y3 films deposited during 60 min.

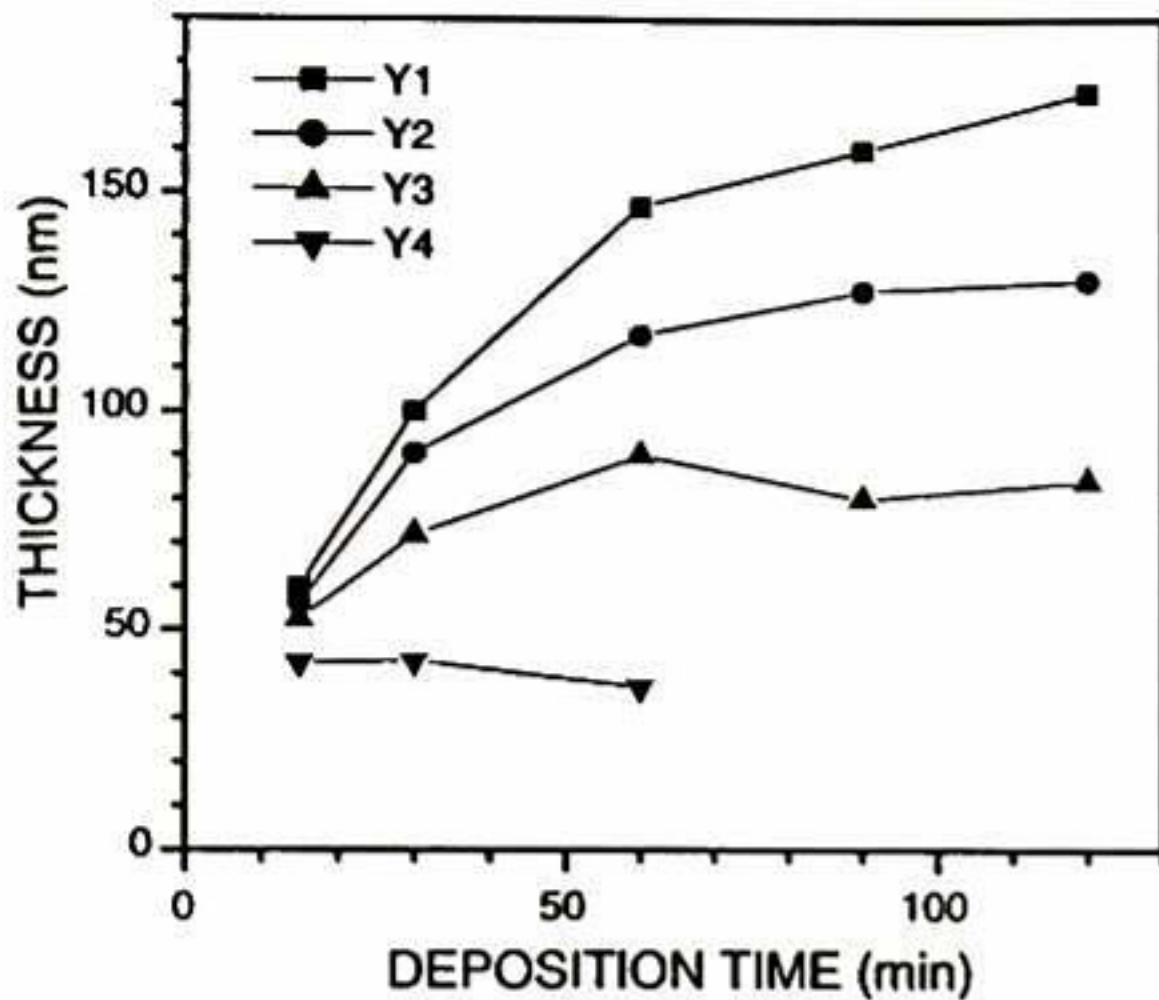


Fig. 6. Thickness of CdS Y1, Y2, Y3 and Y4 films as a function of deposition time.

mately 500 nm. The transmission and reflection spectra of the films were fit using a model with two layers, representing the CdS layer on the glass substrate [23]. The optical constants of the glass substrate were obtained from transmission and reflection measurements performed on a clean substrate. The best fits are plotted in Fig. 5 as dotted lines. It can be seen that the modeled reflection and transmission spectra reproduce the measured spectra over the full wavelength range. From the fitting procedure, the thickness and roughness values were obtained for all the films. They are shown in Figs. 6 and 7, where they are plotted as a function of the deposition time. Fig. 6 displays the thickness as a function of deposition time for the four types of CdS films. These results show that the growth kinetics of the CdS films are quite different due to the different concentrations of the precursors in the chemical baths. Except for Y4 films, a fast, almost linear increase in thickness is observed at the first stages. Over time the thickness increases more slowly, and approaches a constant value at the longest deposition times. The thickness of Y4 films is approximately 45 nm for all deposition times, suggesting that the solution reaches 'saturation' very quickly [11]. Both the initial growth rate and the final film thickness are directly related to the amount of cadmium ions in the reaction solution. The main features observed in Fig. 6 about the film thickness evolution are that increasing the concentration of the cadmium ions in the CBD process produces a higher final film thickness and also a higher effective termination time; that is, the time necessary to attain the final film thickness. It can be concluded from the growth kinetics of the films displayed in Fig. 6 that the final film thickness is approximately 190–200, 130, 90 and 45 nm for Y1, Y2, Y3 and Y4 films, respectively. As

shown by Fig. 7, the roughness of Y1 films slightly increase with deposition time from a value of approximately 14 nm at 15 min deposition to 24 nm for the film deposited for 120 min. Y2, Y3 and Y4 films are smoother than Y1 films as evidenced by their lower values of roughness, for all growth times.

The real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) components of the complex dielectric function of the CdS films as a function of the photon energy (E) were determined by fitting theoretical models to the measured T and R data. The dispersion relation used to parameterize the optical constants of the CdS films was that given by a generalized expression of the Tauc-Lorentz model [24]. This dispersion relation is obtained by multiplying the Tauc joint density of states above the band edge for amorphous materials, by the imaginary part of the Lorentz harmonic oscillator dielectric function, $\epsilon_2(E)$. In this work, the generalized expression used for $\epsilon_2(E)$, if $E > E_g$, is

$$\epsilon_2(E) = \sum_{j=1}^2 \frac{A_j^2(E_0)_j \nu (E - E_g)^2}{[E^2 - (E_0)_j]^2 + \nu^2 E^2} \frac{1}{E} \quad (1)$$

Here, two oscillators were considered with fitting parameters: the amplitude, A , central energy, E_0 , and damping coefficient, ν , for each oscillator, and E_g . For $E < E_g$, $\epsilon_2(E) = 0$. The real part of the dielectric function, $\epsilon_1(E)$, is obtained by means of Kramer-Kronig integration

$$\epsilon_1(E) = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (2)$$

Here, ϵ_∞ is the high frequency lattice dielectric

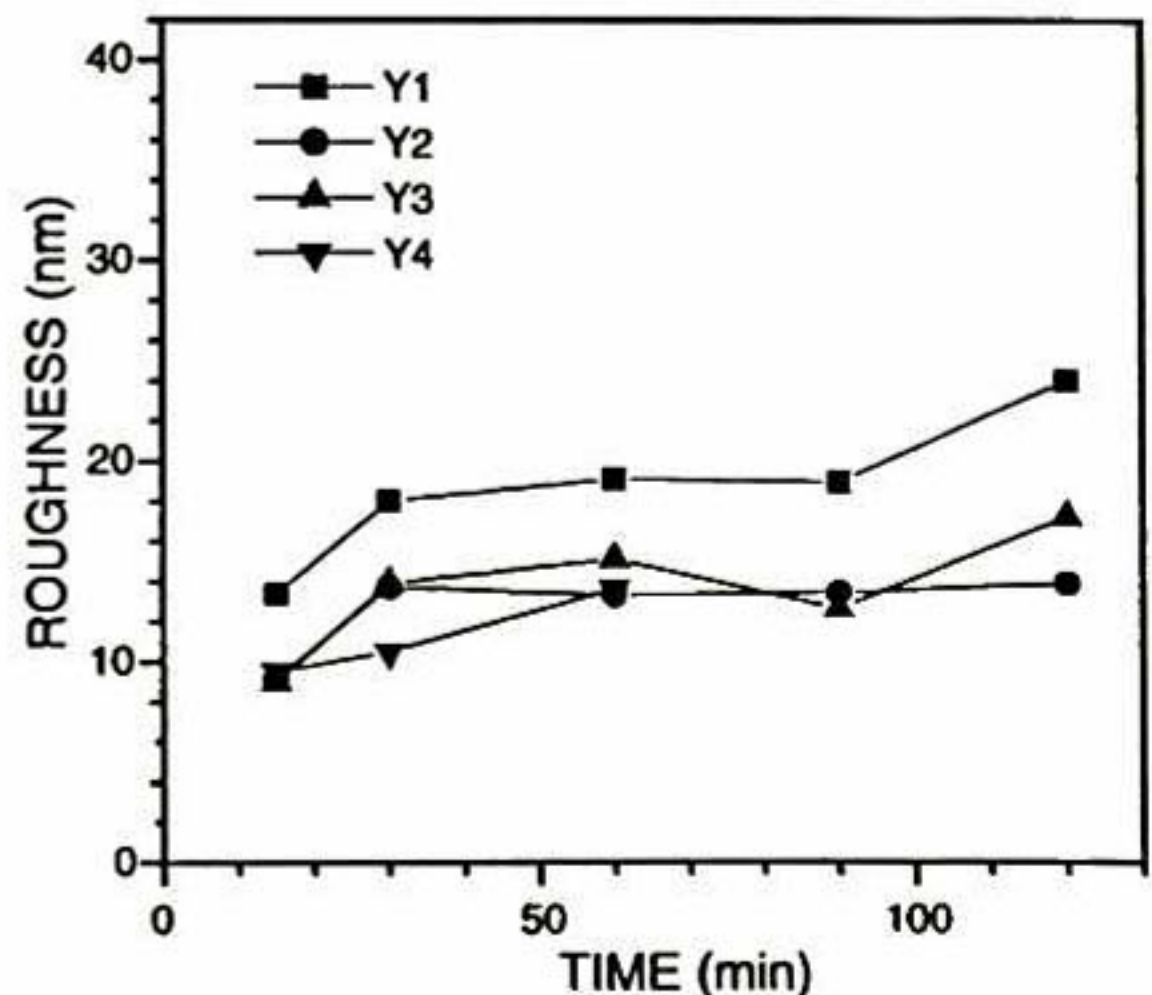


Fig. 7. Roughness of CdS Y1, Y2, Y3 and Y4 films as a function of deposition time.

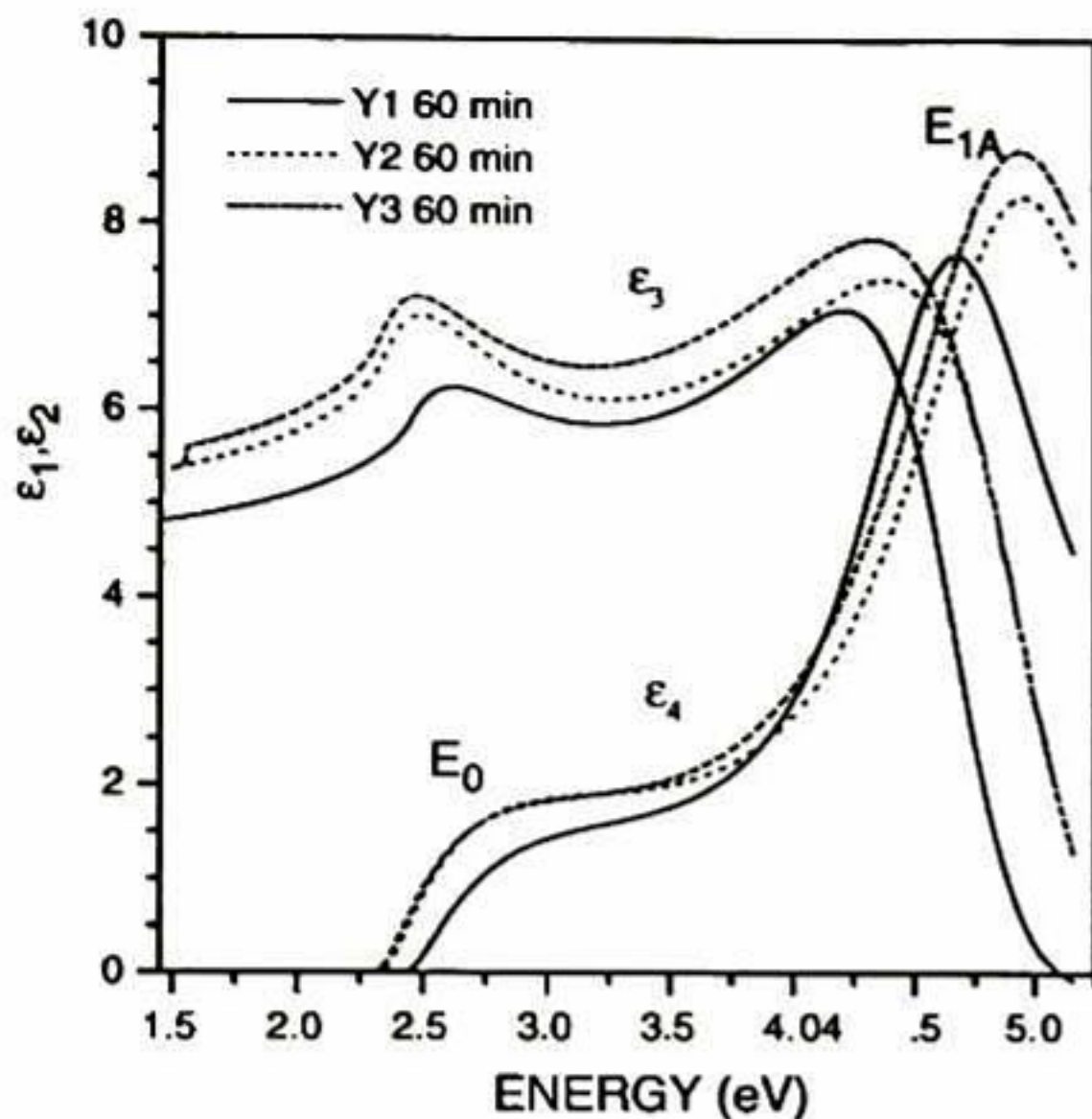


Fig. 8. $\epsilon_1(E)$ and $\epsilon_2(E)$ dielectric function spectra of Y1, Y2 and Y3 films deposited during 60 min.

constant, E is the photon energy, ξ is an integration energy variable and P denotes the principal value of the integral. The optical system used for the T and R measurements includes the software to perform the fitting needed for this model. Thus, the complex dielectric function $\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i\epsilon_2(E)$ were obtained for all the CdS films. In Fig. 8 are shown $\epsilon_1(E)$ and $\epsilon_2(E)$ for the Y1, Y2 and Y3 CdS films deposited for 60 min. Two transitions can be observed in these spectra indicated by E_0 and E_{1A} in the ϵ_2 curves. The first transition at approximately 2.5 eV for Y1 films is due to the absorption of light at the fundamental gap, E_0 , of CdS. The spectra of Y2 and Y3 films show a shift of the fundamental absorption edge E_0 to lower energies. The energy E_{1A} , at approximately 4.8 eV represents the energy of the transition along the $\Delta(\Delta_5 - \Delta_3)$ axis direction of the Brillouin zone of the CdS wurtzite lattice [25]. The shape of the spectra and energy of the transitions at the critical points measured in the CdS films agree with those measured in hexagonal CdS crystals by means of spectroscopic ellipsometry [25]. The lower values of ϵ_1 and ϵ_2 in the spectrum of the Y1 film can be attributed to its higher roughness as compared to those of the Y2 and Y3 films [26].

The value of the energy band gap, E_g , of the films were determined from their transmission spectra. Fig. 9 shows plots of $(OD \cdot E)^2$ vs. E for (a) the Y1 and Y2 CdS films and (b) the Y3 and Y4 films deposited for 60 min., where OD is the optical density and E is the photon energy. The experimental data are shown by solid lines and the best fits to the model for direct allowed transitions between parabolic energy bands are

shown by dotted lines [19]. From the fits, we found the energy band gap value for all the CdS films. The average value of E_g was 2.50, 2.40, 2.38 and 2.26 eV for Y1, Y2, Y3 and Y4 films, respectively. These results show that the average value of E_g of CdS films can be tuned in a small range by using the appropriate amount of cadmium in the CBD deposition process. We assume that the different values of E_g for the different types of CdS films are a consequence of their different c lattice constant, which is determined by the amount of strain at the substrate-layer interface.

The images obtained by SEM in Fig. 10 show the surface morphology of the Y2 CdS films deposited for 15, 60 and 90 min. The surface of the films is flat, showing a granular structure with very small grains with well defined grain boundaries. There are also large aggregates dispersed on the film surface. The number and average size of these aggregates increases with deposition time. The formation of aggregates on the CdS film surface is typical of the CBD technique [27], and it has also been observed in other types of materials [28]. It has been explained as the sticking on the film surface of large colloidal aggregates formed in the reaction solution. The number and size of the aggregates increases with deposition time because the sticking of aggregates is more probable at longer deposition times

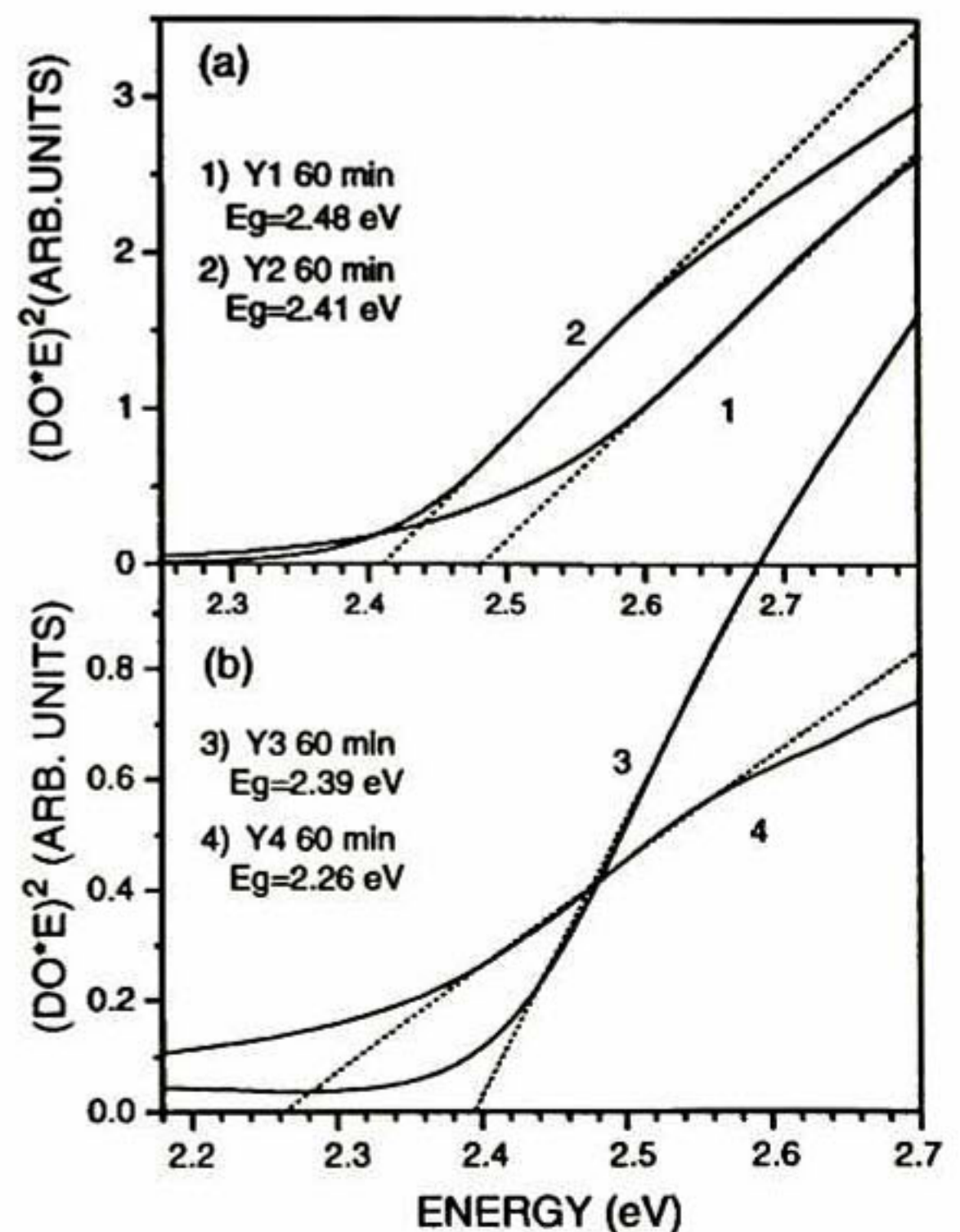


Fig. 9. $(OD \cdot E)^2$ vs. E spectra for (a) CdS Y1 and Y2 films, and (b) CdS Y3 and CdS Y4 films deposited during 60 min. The dotted lines represent the best fitting to the straight line in the absorption edge.

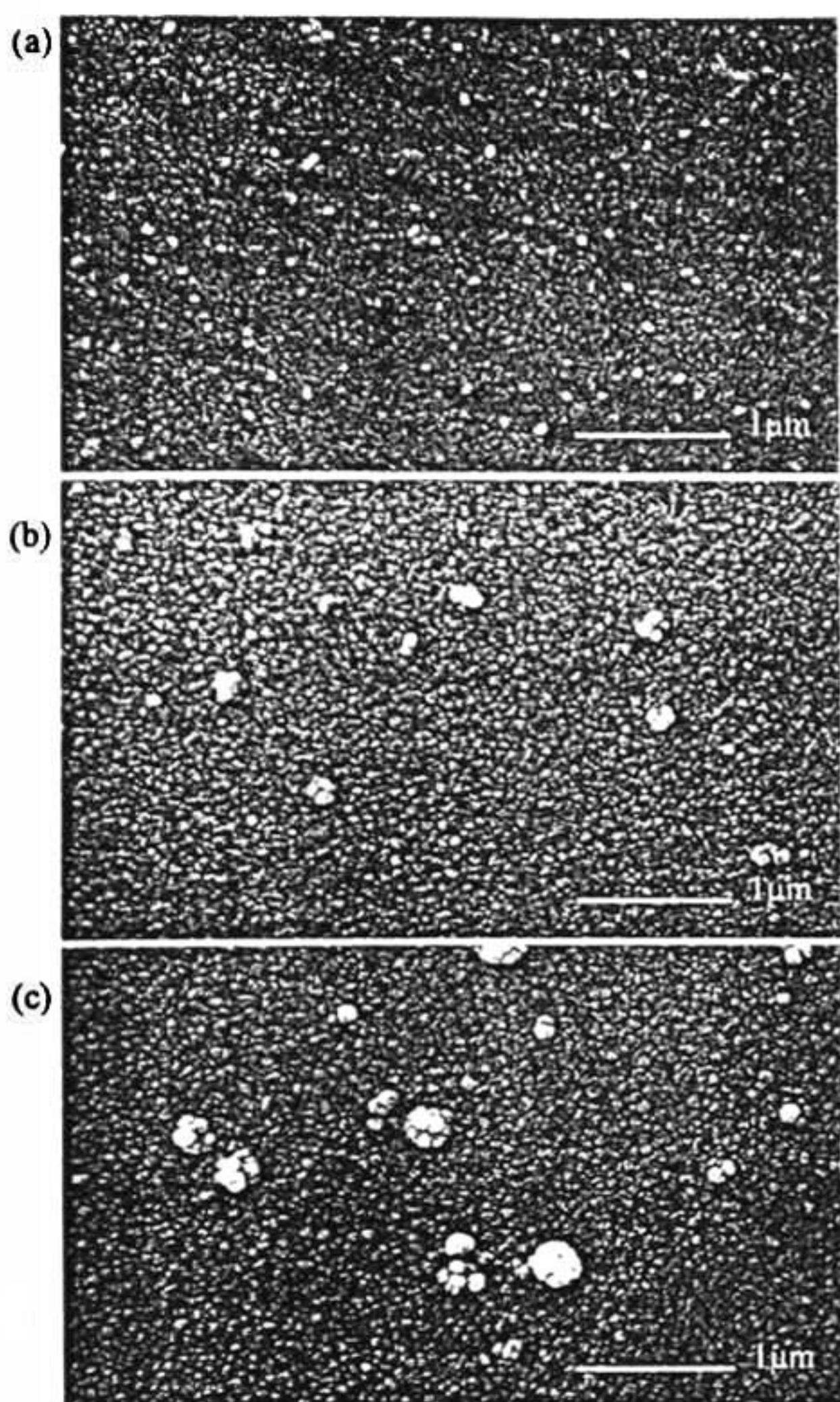


Fig. 10. SEM images of the surface of CdS Y2 films deposited during (a) 15, (b) 60 and (c) 90 min.

when their concentration and size in the solution is higher. Fig. 11 shows the SEM images of the surface of Y1, Y2 and Y3 films deposited for 60 min, displaying how the surface morphology changes with the concentration of cadmium ions in the deposition process. The surface of the Y3 film is very smooth and flat with only a few of the aggregates on its surface. The granular structure is better defined in the Y1 and Y2 surface films, which present larger amounts of aggregates.

The results described above show that the cadmium–sodium citrate system is very convenient to chemically deposit CdS films. This system allows the deposition of highly oriented CdS films at several cadmium concentrations in the reaction solution without the employment of ammonia in the CBD process. Some properties such as energy band gap can be tuned in a small range as a function of the cadmium concentration in the reaction solution. The amount of cadmium utilized in the CBD

process is lower than in most other reported processes and, depending on the desired film thickness, it can be reduced as low as 0.56 mg/ml of reaction solution. Furthermore, during the growth of Y2, Y3 and Y4 films there was no CdS deposition on the beaker (CBD reactor) walls, which represents a great advantage because it makes easier the cleaning of the beaker and the recovery of cadmium for its possible reutilization in subsequent deposition processes [10]. From the fundamental point of view, the cadmium–sodium citrate system presents several interesting features. Although the energy band gap of the CdS films has been related to the amount of strain in the substrate–layer interface, there are no reports about the control of the strain in order to tune the energy band gap of the films. Our results show that this can be done by varying the amount

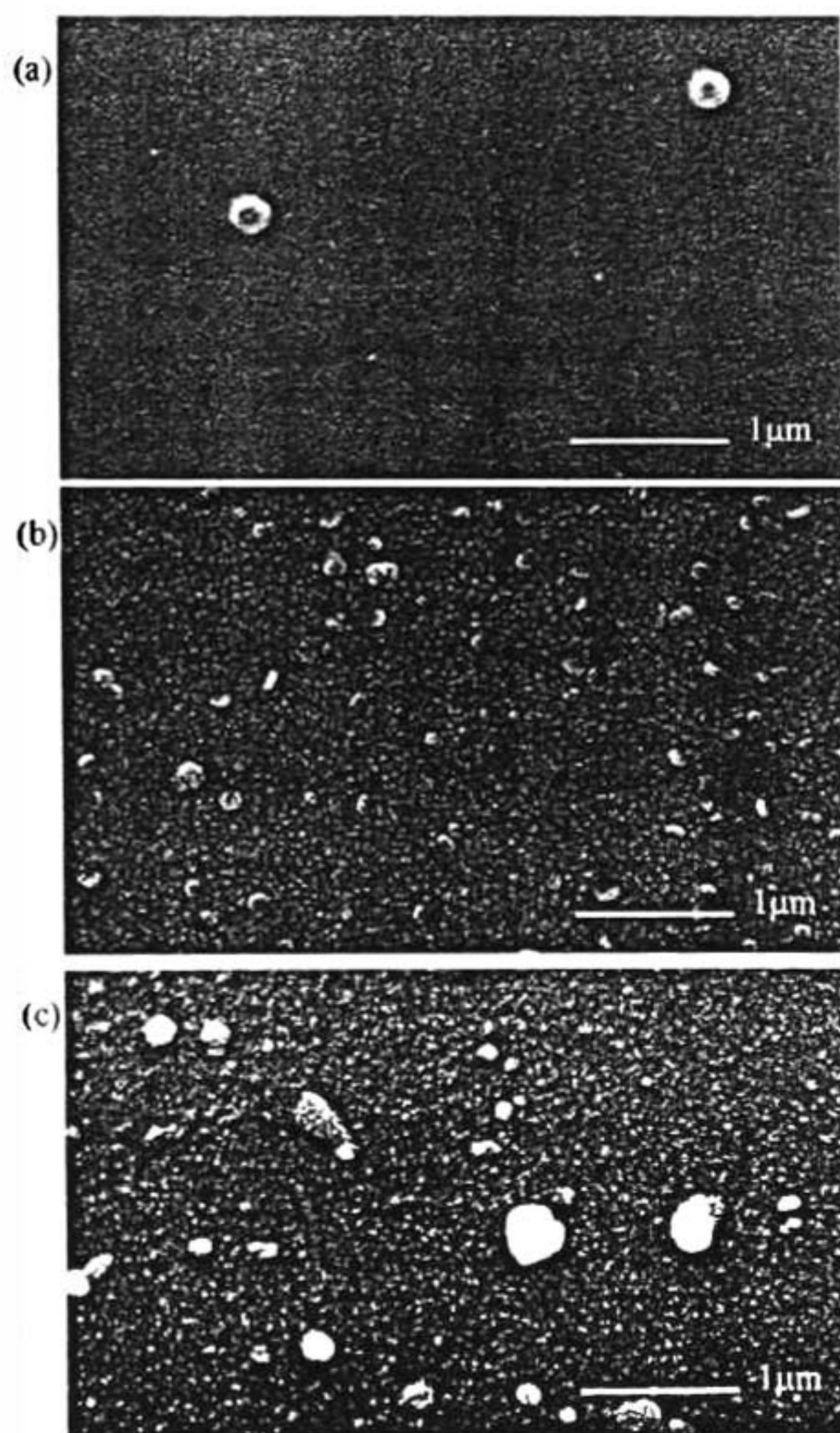


Fig. 11. SEM images of the surface of (a) Y3, (b) Y2 and (c) Y1 films deposited during 60 min.

of cadmium ions, while keeping fixed the concentrations of the other reactives in the CBD process reported here. Since the lattice constant of CdS films is sensitive to the concentration of the reactives, this CBD process could be used to investigate the origin and formation of the strain at the CdS-substrate interface. We are depositing CdS films and running experiments with the aim to study this phenomenon.

4. Conclusions

In this work, we have reported the properties of CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method, which uses the cadmium–sodium citrate system. We varied the amount of cadmium ions in the CBD process and studied its influence on the properties of the CdS films. The experimental results show that the cadmium–sodium citrate system allows the deposition of highly oriented CdS films with tunable energy band gap between 2.26 and 2.5 eV.

Acknowledgments

We acknowledge the technical assistance of J.E. Urbina-Alvárez, M.A. Hernández-Landaverde and R. Flores-Farías. This work was partially supported by CONACyT (Project No. 34514-U).

References

- [1] J. Brit, C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2851.
- [2] J. Tuskova, D. Kindl, J. Tourek, *Thin Solid Films* 293 (1997) 272.
- [3] A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari, *Sol. Energ. Mater. Sol Cells* 67 (2001) 311.
- [4] B. Basol, V. Kapur, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 37 (1990) 418.
- [5] B. Canava, J.F. Guillemoes, E.B. Yousfi, P. Cowache, H. Kerber, A. Loeffl, H.W. Schock, M. Powalla, D. Ariskos, D. Lincot, *Thin Solid Films* 361 (2000) 187.
- [6] M.A. Contreras, B. Egas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 7 (1999) 311.
- [7] J.R. Tuttle, J.S. Ward, A. Dude, T.A. Berens, M.A. Contreras, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, A.D. Cole, K. Emery, R. Noufi, *Proc. MRS Meet.* 426 (1996) 143.
- [8] M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan, *Thin Solid Films* 403 (2002) 204.
- [9] D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Schindler, B. Dimmler, *Thin Solid Films* 387 (2000) 179.
- [10] D.S. Boyle, A. Bayer, M.R. Heinrich, O. Robbe, P.O. O'Brien, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 150.
- [11] M. Kostoglu, N. Andritsos, A.J. Karabelas, *Thin Solid Films* 387 (2001) 115.
- [12] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalkova, K. Knizek, P. Maly, *J. Cryst. Growth* 240 (2002) 484.
- [13] P. Nemeč, I. Nemeč, P. Nahalkova, Y. Nemcova, F. Trojanec, P. Maly, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 9.
- [14] P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3624.
- [15] P.J. Sebastian, M. Ocampo, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4548.
- [16] M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski, *Thin Solid Films* 315 (1998) 301.
- [17] U.S. Jadhav, S.S. Kale, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001).
- [18] M.B. Ortuño-López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films* 429 (2003) 34.
- [19] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc, New York, 1971.
- [20] D. Bhattacharyya, M.J. Carter, *Thin Solid Films* 288 (1996) 176.
- [21] A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
- [22] R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, A.I. Oliva, A. Iribarren, J.L. Peña, F. Caballero-Briones, *Thin Solid Films* 373 (2000) 6.
- [23] J.H. Simmons, K.S. Potter, *Optical Materials*, Academic Press, San Diego, 2000.
- [24] G.E. Jellison Jr, F.A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.
- [25] H. Kanazawa, S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5997.
- [26] R.K. Cook, R.W. Christy, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 668.
- [27] D. Lincot, R. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
- [28] R. Bayón, J. Herrero, *Appl. Surf. Sci.* 158 (2000) 49.

7.3 Artículo Aceptado

Optical band gap tuning and study of strain in CdS thin films

M. B. Ortuño-López¹, M. Sotelo-Lerma², A. Mendoza-Galván¹ and R. Ramírez-Bon^{1*}

¹*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN. Unidad Querétaro.*

Apdo. Postal 1-798, 76001. Querétaro, Qro., México.

²*Centro de Investigación en Polímeros y Materiales. Universidad de Sonora.*

Apdo. Postal 130, 83190. Hermosillo Son., México.

ABSTRACT

In this work we have taken advantage on the control of strains at the CdS films-substrate interfaces to obtain films with tunable energy band gap. We found that decreasing the amount of strain at the layer-substrate interface the energy band gap of the films also decreases. Thus we could obtain CdS films with energy band gap between 2.26 and 2.5 eV. The CdS films were deposited on glass slide substrates by the chemical bath deposition method using an ammonia-free cadmium-sodium citrate system. The amount of strain at the CdS-glass substrate interface was controlled by the amount of cadmium ions in the chemical deposition process. The higher the concentration of cadmium ions, the higher the amount of strains at the layer-substrate interfaces. The properties of the CdS films were determined from x-ray diffraction and optical transmission spectroscopy measurements.

Keywords: strain, interfaces, energy band gap, chemical bath

Introduction.

CdS thin films are currently being applied as the window layer in high efficiency solar cells heterostructures. One of the most important properties of this semiconductor material to be considered for this application is its energy band gap, E_g . The value of E_g defines the fundamental light absorption edge and thus the range of the visible light spectrum which can be used to be converted in electricity by a solar cell. The value of E_g for bulk CdS is 2.5 eV [1], however, for CdS thin films there is a wide spread of E_g reported values depending mainly on the deposition technique. For example, there are reports about evaporated CdS films with energy band gap as low as 2.2 eV [2], meanwhile chemically deposited CdS films attain E_g values as high as 2.6 eV [3]. These high values for the E_g of CdS have been attributed to quantum confinement effects due to the small grain size of the polycrystalline films. Taking advantage on this quantum effect, the energy band gap of CdS nanoparticles embedded in several types of matrix has been tuned by controlling their particle size [4]. The stress at the CdS film-substrate interface is another factor which influences the value of the E_g [5]. In most of thin film deposition process there is always a generation of stress at the film-substrate interface, due mainly to the lattice mismatch between the film and the substrate. The stress can produce defects and structural distortions in the films, for example shrinking in the crystalline lattice constants. It is known that the value of the energy band gap of CdS is related to their values of lattice constants.

In this work we report an ammonia-free chemical bath process to obtain CdS films with variable energy band gap, depending on the amount of Cd ions in the reaction solution, which control the amount of stress at the CdS-substrate interface. A shift of about 0.24 eV in the value of E_g of the CdS films can be obtained when very low concentration of Cd ions are employed in the process.

Experimental details.

The CdS films were deposited on glass substrates immersed in solutions with different amount of Cd ions. Each solution was prepared in a 100 ml beaker by the sequential addition of X ml of 0.05 M CdCl₂, 20 ml of 0.5 M C₆H₅O₇Na₃O₇·2H₂O (sodium citrate), 5 ml of 0.5 M KOH, 5 ml of a pH 10 borate buffer and 10 ml of 0.5 M CS(NH₂)₂. The solution was added with deionized water to complete a total volume of 100 ml. Four types of CdS films labeled Y1, Y2, Y3 and Y4 were deposited with $X=$ 20, 15, 13.5 and 10, respectively. The amount of Cd in each solution was 1.12, 0.84, 0.76 and 0.56 mg per ml, respectively. All the films were deposited at a solution temperature of 70°C. For each case, five substrates were placed in the reaction beaker and they were subsequently removed from the solution after 15, 30, 60, 90 and 120 minutes, respectively. All the CdS films obtained were yellowish, homogeneous, hard, specularly reflecting with a very good adherence to the glass substrate, except the Y4 films deposited during 90 and 120 min, which peeled from the substrate. The films deposited during 30 min were studied by X-ray diffraction (XRD) measurements and by transmission and reflection optical spectroscopy. The thickness of these films, determined from the optical spectroscopy measurements [6] were about 120, 100, 90, 72 and 43 nm for the Y1, Y2, Y3 and Y4 films respectively.

Results and discussion.

The four CdS films studied are polycrystalline with a high preferred orientation along the [002] crystalline direction as shown by their XRD diffraction patterns in Fig. 1 [6]. The patterns display an intense single diffraction peak at about 26.7°, which coincides with the (002) diffraction line of CdS hexagonal crystalline phase. It is observed a shift in the position of the peaks to higher 2θ values and then a decrease in the (002) interplanar distance for the samples

prepared in reaction solutions with larger amount of Cd ions. The shrinkage in the (002) interplanar distance, which direction is perpendicular to the substrate, indicates that the CdS films are under tensile strain along the substrate-layer interface. This effect has frequently been observed in chemically deposited CdS films [7-8]. These results show that for this chemical bath solution, the amount of tensile strain at the substrate-layer interface depends on the amount of cadmium ions in the reaction solution. The c lattice constant for each film was determined from the 2θ values of the (002) diffraction peak and the results were 6.670, 6.691, 6.698 and 6.709 Å for the Y1, Y2, Y3 and Y4 film, respectively. These values indicates a relaxation of the crystalline lattice as the amount of Cd ions in the solution decreases, they are about 0.64, 0.33, 0.22 and 0.006 %smaller than the corresponding lattice constant of bulk CdS, 6.713 Å [1]

The optical transmission spectra of the four CdS films are shown in Fig. 2. The absorption edge of the films is observed in these spectra at about 500 nm and it clearly shifts to higher wavelength for the films deposited in solutions with lower concentration of Cd ions. This absorption edge shift is associated with a decrease in the energy band gap of the CdS films. The value of E_g for the four films was determined from their transmission spectra. For this, we plotted the $(OD \cdot E)^2$ versus E spectra in the absorption edge region and fitted to the model for direct allowed transitions between parabolic energy bands [1]. Here, OD is the optical density and E is the photon energy. In Fig. 3 are plotted in solid lines the experimental data and in dotted lines the best fitting to the theoretical model for the Y1, Y2 and Y3 CdS films. The value of E_g determined for Y1, Y2, Y3 and Y4 films was 2.50, 2.43, 2.36 and 2.26 eV for, respectively. The values of E_g and c of the four films are plotted in Fig. 4 as a function of the Cd content in the growth solution. It can be seen that the behavior with Cd content of both parameters is opposite and it can be concluded that the value of E_g for the chemically deposited CdS films is determined by the amount of shrinkage of the crystalline lattice. In our case, the shrinkage of the crystalline lattice

which is consequence of the amount of strain at the substrate-layer interface is determined by the content of Cd in the growth solution. The stress at the substrate-layer interface originates at the first deposition stages as consequence of the interaction between the substrate molecules and the first atomic layers of the film. These results show that the value of E_g for CdS films can be tuned in a small range by using the appropriate amount of cadmium in the CBD deposition process.

Conclusions.

In this work we have deposited CdS films by an ammonia-free chemical bath method using variable content of cadmium in the CBD process. We found that the content of Cd in the growth solution determines the amount of strain at the substrate-layer interface and then the value of the energy band gap of the CdS films. By varying the Cd content from 0.56 to 1.12 mg per ml in the growth solution we obtained CdS films with tunable energy band gap from 2.26 to 2.5 eV.

Acknowledgements: We acknowledge the assistance of J. E. Urbina and M. A. Hernández. This work was supported by CONACyT (Project No. 34514-U).

*Corresponding author: rrbon@gro.cinvestav.mx, Fax: 52 442 4414939

References:

- [1] J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors. New York, Dover Publications Inc., 1971.
- [2]. S.A. Al Kuahimi, Vacuum 51; 1998: 349-355.
- [3] P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair and M.T.S. Nair, Appl. Phys. Lett 66; 1995: 3624-3626.
- [4] M. Pattabi and J. Uchil, Solar Energy Mat. Solar Cells. 63; 2000: 309-314.
- [5] D. Bhattacharyya and M.J. Carter, Thin Solid Films 288; 1996: 176-181.

- [6] M.B. Ortuño-López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films*, 429; 2003: 34-39.
- [7]. A. E. Rakhshani and A.S. AL-Azab, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
- [8] R. Castro-Rodríguez, V. Sosa, A.I. Oliva, A. Iribarren, J.L. Peña and F. Caballero-Briones, *Thin Solid Films* 373; 2000: 6-11.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. X-ray diffraction patterns in the 25-29° 2θ range of the studied CdS films

Fig. 2. Optical transmission spectra of the studied CdS films.

Fig. 3. $(OD \cdot E)^2$ vs E spectra for CdS Y1, Y2 and Y3 films. The dotted lines represent the best fitting to the straight line in the absorption edge region.

Fig. 4. Energy band gap and c lattice constant of CdS films as a function of CD content in the growth solution.

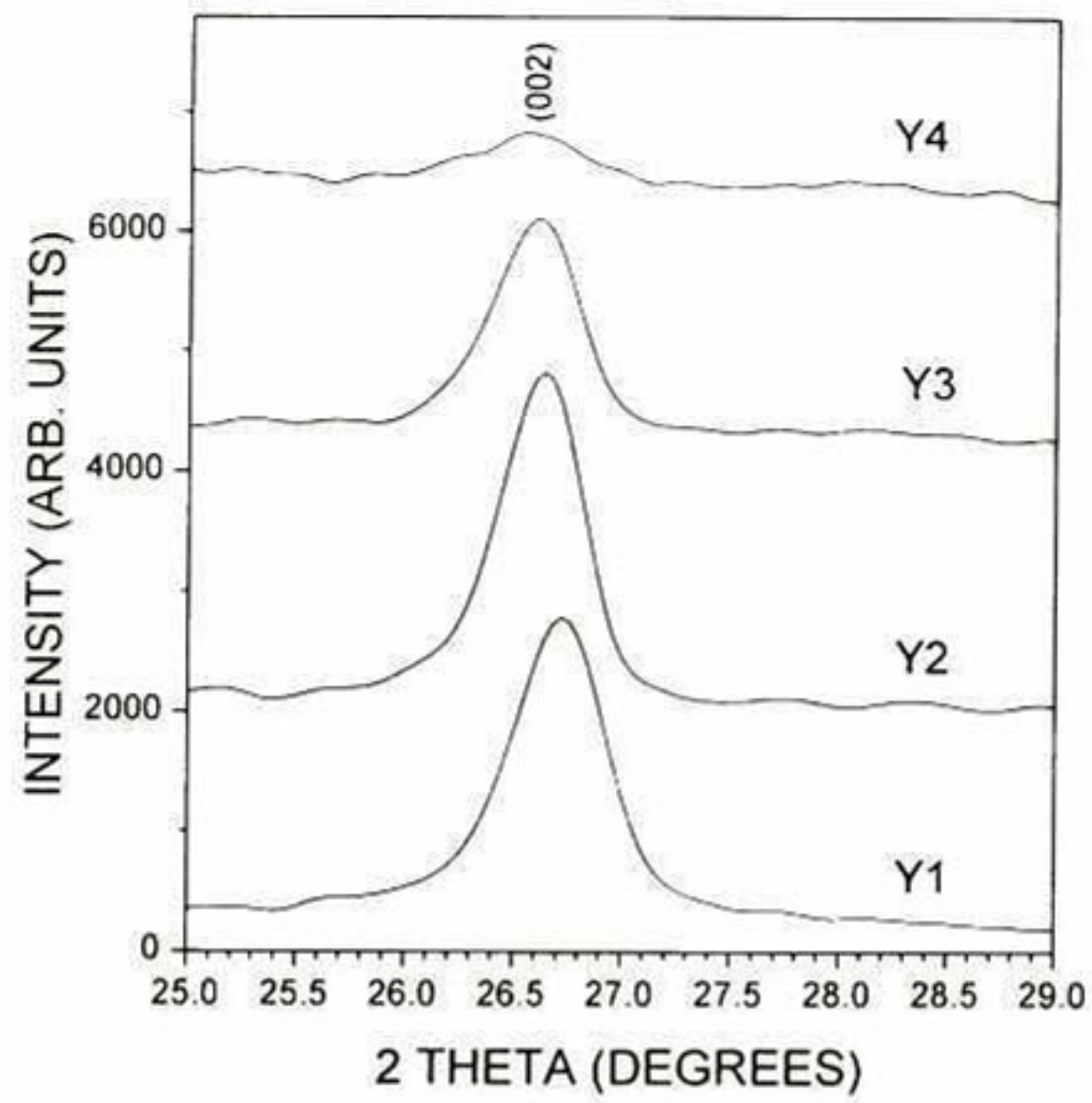


Fig. 1/4 M.B. Ortuño-López et al

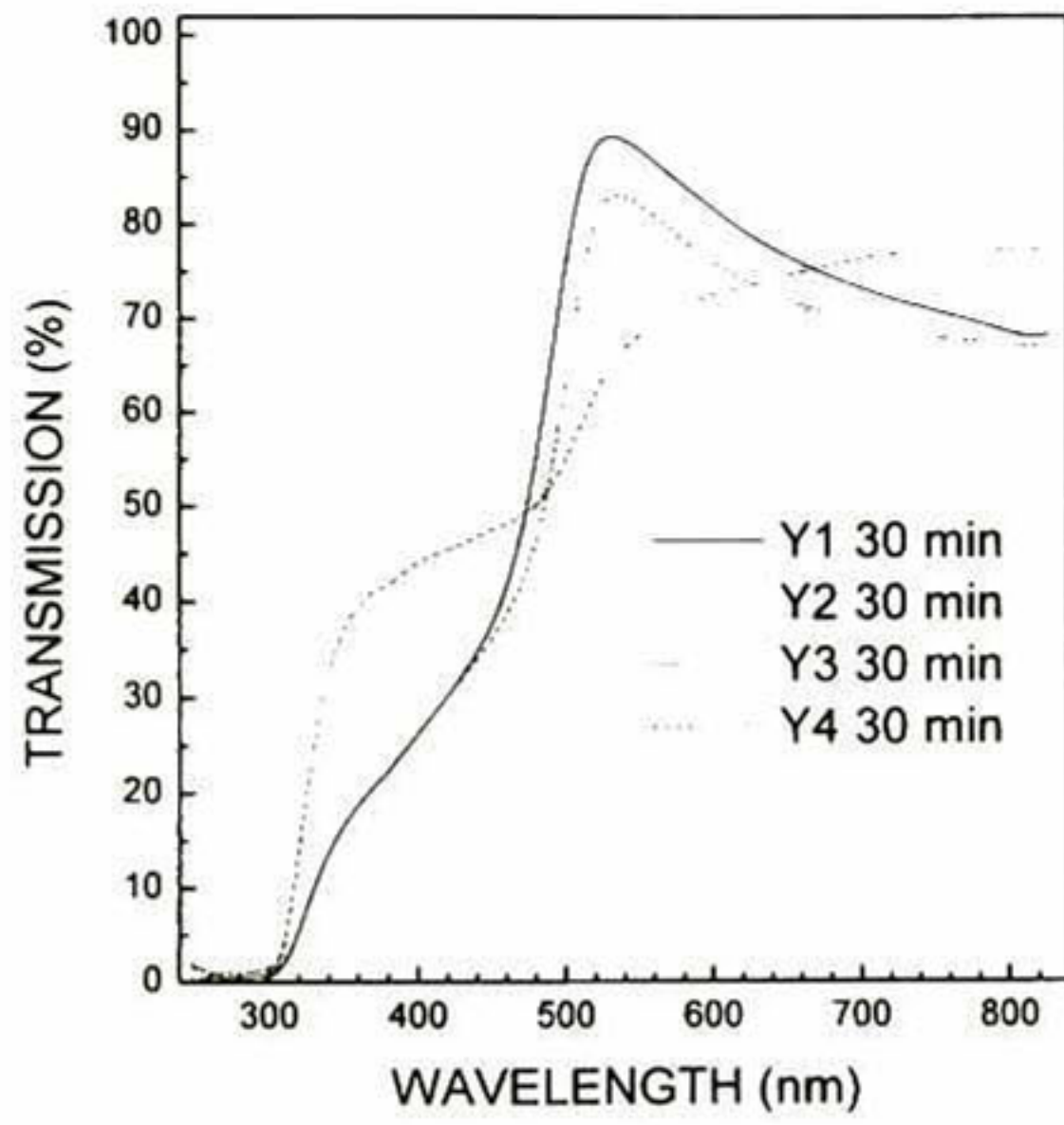


Fig. 2/4 M.B. Ortuño-López et al

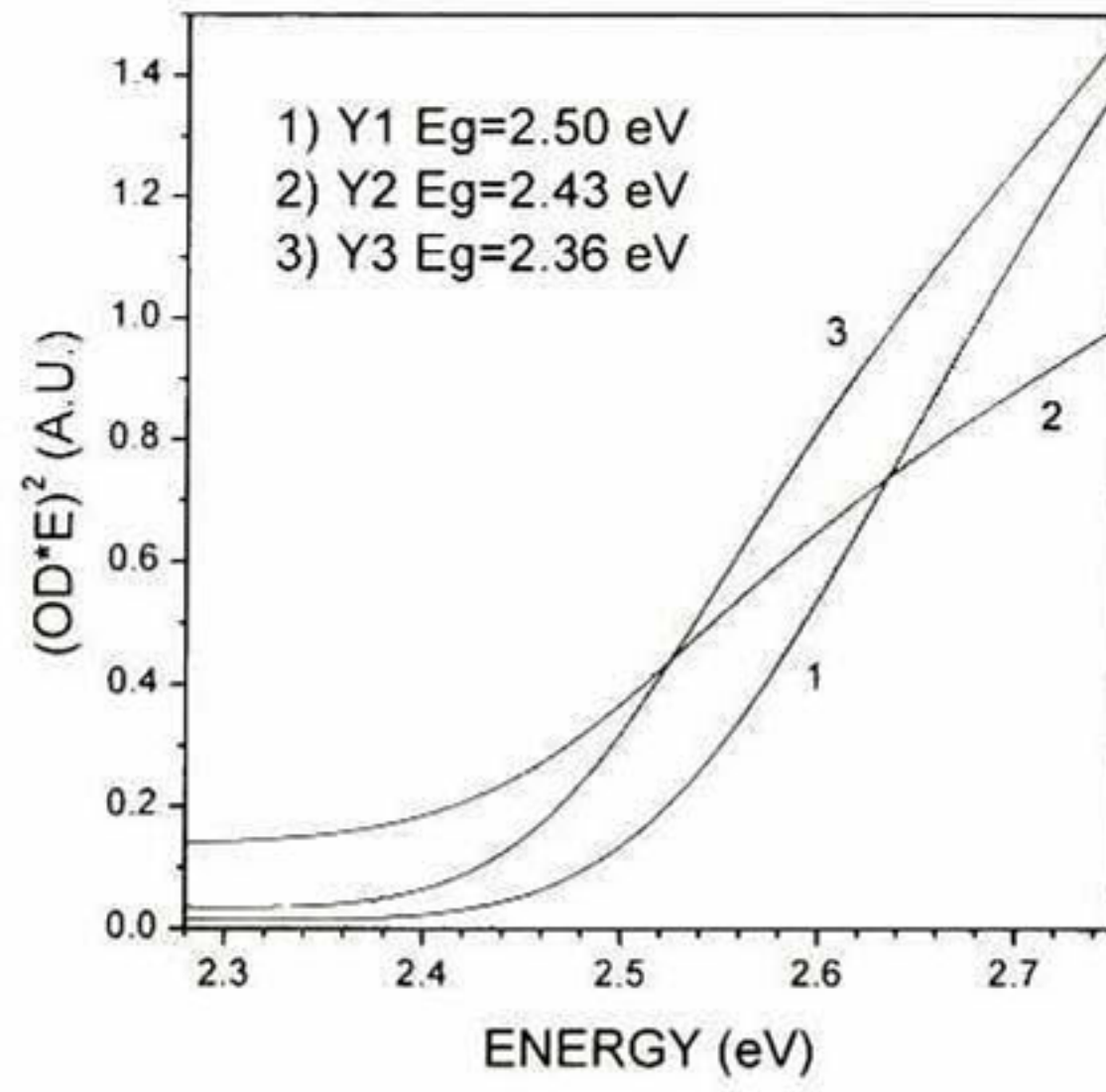


Fig. 3/4 M.B. Ortuño-López et al

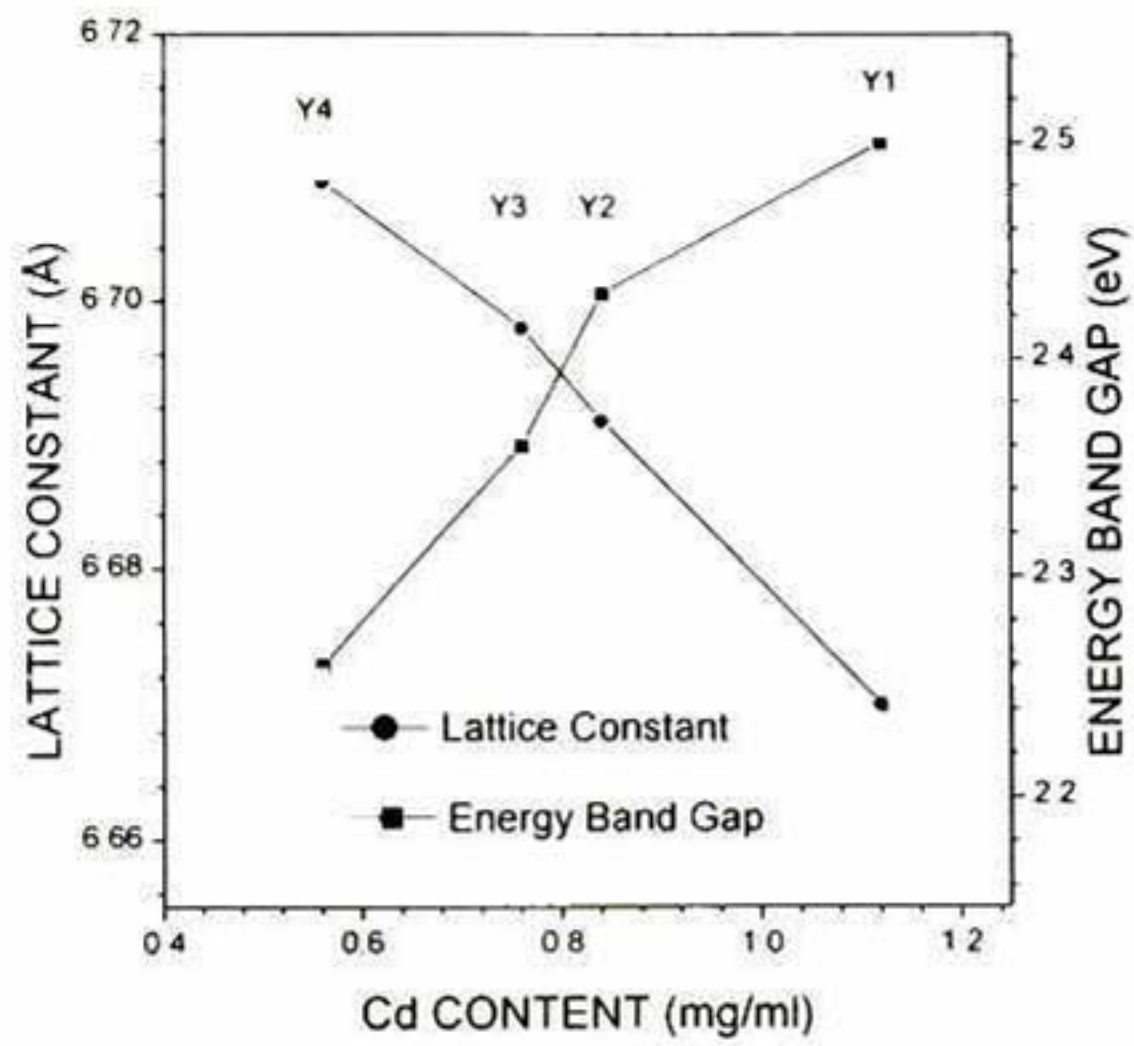


Fig. 4/4 M.B. Ortuño-López et al

Referee's report on paper PC-7

Optical band gap tuning and study of stresses in CdS thin films

by M. B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon

This is an interesting paper, and it is worthy of publication. Before doing so, however, the authors might want to comment on the uniformity of their films. From XRD, they deduce lattice constants for the film, sampling the entire sample. The same is true for optical absorption. What this reader wonders is whether there is strain relief as a function of distance away from the glass-CdS interface, and what is the thickness of the sample. While strain is expected at the interface, eventually, there should be a point when dislocations are introduced and the growing layer adapts its usual lattice constants. If this is not true, then the authors should explain why. One also wonders why the Cd concentration is important - are the samples non-stoichiometric or disordered to the point that there are gap states, as in amorphous Si?

>From: veit@ie.bas.bg
>To: "Dr. Rafael Ramirez Bon" <rrbon@ciateq.net.mx>
>Date: Wed, 12 Nov 2003 17:04:01 +0200
>Subject: Proceedings VEIT 2003
>X-Content-Handling-To: veit@ie.bas.bg
>X-pmpro:
>Priority: normal
>X-mailer: Pegasus Mail for Win32 (3.12c)

>
>

>Dear Dr. Bon,

>

>Please find in attachment referee's report on your paper PC-7
>presented at VEIT 2003, as well as the referee's comments written on
>pages 2 and 3. There are no comments written by the referee on the
>rest of the paper.

>

>Please, prepare and send me as attachment to an e-mail message the
>following:

- >1. Revised version of the paper;
- >2. Your reply (comments) on the referee's report.

>

>I am looking forward to hearing from you soon.

>

>Best regards,

>

>N. Guerassimov

>

>

>Prof. Dr. N. Guerassimov
>Deputy Director, Institute of Electronics,
>Bulgarian Academy of Sciences
>72, Tzarigradsko Chaussee
>1784 Sofia
>Bulgaria

>

>Tel: +359 2 974 50 13
> +359 2 714 46 81
>Fax: +359 2 975 32 01
>e-mail: gueras@ie.bas.bg

>

>The following section of this message contains a file attachment
>prepared for transmission using the Internet MIME message format.
>If you are using Pegasus Mail, or any another MIME-compliant system,
>you should be able to save it or view it from within your mailer.
>If you cannot, please ask your system administrator for assistance.

>

> ---- File information -----
> File: PC-7 Referee's report.doc
> Date: 10 Nov 2003, 17:47
> Size: 19456 bytes.
> Type: Unknown

>

>

>The following section of this message contains a file attachment
>prepared for transmission using the Internet MIME message format.
>If you are using Pegasus Mail, or any another MIME-compliant system,

by using a browser to save it or view it from within your mailer.
>If you cannot, please ask your system administrator for assistance.

>
>----- File information -----
>File: PC-^ Bon_page 2 and 5.doc
>Date: 12 Nov 2003, 16:52
>Size: 19468 bytes.
>Type: Unknown

>-----
>Incoming mail is certified Virus Free.
>Checked by AVG anti-virus system (<http://www.grisoft.com>)
>Version: 6.0.536 / Virus Database: 331 Release Date: 11/3/2003

Dr. Rafael Ramirez Bon
CINVESTAV-IPN. Unidad Querétaro.
Libramiento Norponiente No. 2000
Fraccionamiento Real de Juriquilla
CP 76230, Querétaro, Qro., México.

Tel (52) 442 4414906
Fax (52) 442 4414939

Outgoing mail is certified Virus Free.
Checked by AVG anti-virus system (<http://www.grisoft.com>)
Version: 6.0.518 / Virus Database: 316 - Release Date: 9/11/2003

>From: veit@ie.bas.bg
>To: "Dr. Rafael Ramirez Bon" <rrbon@ciateq.net.mx>
>Date: Wed, 9 Jun 2004 11:28:58 +0300
>Subject: Re: Papers VEIT 2003
>X-Confirm-Reading-To: veit@ie.bas.bg
>X-pmrqc: 1
>Priority: normal
>X-mailer: Pegasus Mail for Win32 (v3.12c)
>
>Dear Dr. R. Ramirez Bon,
>
>What I can tell you about the publication is that within
>one
>month you will receive the proofs. Then the volume will
>appear, I believe within two month.
>
>Best regards,
>
> N. Guerassimov
>
>
>
>
>Prof. Dr. N. Guerassimov
>Deputy Director, Institute of Electronics,
>Bulgarian Academy of Sciences
>72, Tzarigradsko Chaussee
>1784 Sofia
>Bulgaria
>
>Tel: +359 2 974 50 13
> +359 2 714 46 81
>Fax: +359 2 975 32 01
>e-mail: gueras@ie.bas.bg

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. MÓNICA BALVANERA ORTUÑO LÓPEZ TITULADA: "OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO DE DEPÓSITO EN BAÑO QUÍMICO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE CADMIO (CdS)", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTITRES DÍAS DEL MES DE JUNIO DE DOS MIL CUATRO.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. JESÚS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

DR. YURI V. VOROBIEV

DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA

DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSI T000007496