

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

**UNIDAD QUERETARO**

***“Proceso de DBQ para el depósito de películas delgadas de CdS que permita sintonizar el ancho de banda de energía prohibida”***

Tesis que presenta

***Jorge Hernández Borja***

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

**CINVESTAV I. I. N. en la Especialidad de  
SECCION DE INFORMACION  
Y DOCUMENTACION**

**Materiales**

**CINVESTAV  
I. I. N.  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2006

CLASIF.:	A404.2.H47 2006
ADQUIS.:	SSF-80
FECHA:	25-VI-2007
PROCESO:	DON-2007
	\$

I.D. 131698-2001



## **DEDICATORIA**

Esta tesis es dedicada a mi familia

## **Agradecimientos**

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo que me brindo a través de una beca con número de registro 182739, lo que me permitió solventar mis necesidades económicas y así continuar con mis estudios de maestría en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Querétaro. También por el apoyo recibido a través del proyecto “Aplicación de Películas Policristalinas de CdS a la Fabricación de Celdas Solares de Alta Eficiencia”, con No. de referencia SEP-2003-CO2-44875/A-1.

Agradezco al Dr. Rafael Ramírez Bon por su continúa ayuda y apoyo académico durante mis estudios de maestría, y por la dedicación que me tuvo para la dirección de este trabajo de tesis.

Agradezco a los Dres. Arturo Mendoza Galván y Yuri Vorobiev Vasilievitch por su apoyo en la revisión de mi trabajo de tesis, por sus sugerencias y comentarios al respecto.

Agradezco a mis compañeros de generación y en general a todas las personas que he podido conocer, ya que hicieron que mi estadía aquí fuera muy agradable y una experiencia memorable.

## RESUMEN

En este trabajo de tesis, se investiga la relación existente entre cambios en las condiciones de crecimiento y la calidad de las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) sintetizadas por depósito en baño químico. En particular se enfocó a reducir los componentes tóxicos y cancerígenos, a partir de fórmulas desarrolladas en la Unidad en donde incorporamos el citrato de sodio como agente acomplejante. La estructura de la película es analizada por difracción de rayos X, el espesor y  $E_g$  son medidos por espectroscopia de reflectancia y transmitancia. Para estudiar el efecto sobre las propiedades eléctricas se realizaron mediciones de resistividad en oscuro y bajo una iluminación constante. Se encuentra que a concentraciones medianas de hidróxido de amonio (4 M), después de 15 minutos de depósito pueden obtenerse películas de 216 nm de espesor. A bajas concentraciones del mismo (1 M), la baja hidrólisis de la tiourea limita la concentración del anión sulfuro, resultando en películas de únicamente 145 nm de espesor. Al disminuir la concentración de cadmio, el fuerte enlace entre el ion cadmio y el agente acomplejante, causa una baja concentración de iones libres de cadmio, lo cual limita la razón de crecimiento. Al variar la concentración de hidróxido de amonio, la diferencia en la resistividad en oscuro y fotosensibilidad es de más de 1 y 2 órdenes de magnitud, respectivamente. En contraste a éstos, la distribución del tamaño de grano sufre una influencia menor de la concentración de amoniaco. Estos resultados indican que no existe relación explícita entre el tamaño de grano y la cantidad hidróxido de amonio. Películas con 60 minutos de depósito tienen un tamaño de grano de 18 nm y con 90 y 120 minutos de depósito resultan en 18.5 y 19.8 nm, respectivamente. Los resultados indican que el espesor de la película se incrementa principalmente debido a un incremento en el número de granos, en vez de un incremento en el tamaño de grano.

## ABSTRACT

In this thesis work, we investigated the relation between changes in the conditions of growth and the quality of the cadmium sulfide thin films (CdS) synthesized by chemical bath deposition. In particular we focused to reduce the toxic components and cancerigenic, from you formulate developed in the Unit in where we incorporated the citratum of sodium like acomplejante agent. The structure of the film is analyzed by x-rays diffraction, the thickness and  $E_g$  was measured by spectroscopy of reflectance and transmitancia. In order to study the effect on the electrical properties measurements of dark and low resistivity were made in a constant illumination. To medium ammonium hydroxide concentrations (4M), after 15 minutes of deposit we can obtain films of 216 nm if thickness. Low concentrations of he himself (1 M), the low hydrolysis of the tiourea limits the concentration of the anion sulfide sulfide, being in films of 145 nm of thickness. When diminishing the ammonium hydroxide concentration, the strong connects between the ion cadmium and the complexing agent, causes a low free cadmium ion concentration, which limits the growth reason. When varying the ammonium hydroxide concentration, the difference in dark photosensitivity and resistivity is of but 1 and 2 order of magnitude, respectively. In opposition to these, grain distribution undergoes a smaller influence of the ammonium hydroxide concentration. Our results indicate that relation does not exist specifies between the size of grain and the amount of ammonium. Films with 60 minutes of deposit have a size of grain of 18 nm and with 90 and 120 minutes of deposit have in 18.5 and 19.8 nm, respectively. The results indicate that the thickness of the film is increased mainly due to an increase in the number of grains, instead of an increase in the size of grain.



3.3.2	Propagación de las Ondas Electromagnéticas a través de dos interfases	27
3.3.3	Espectroscopia de Transmisión y Reflexión	30
3.4	Propiedades Eléctricas	34
<b>CAPITULO 4</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>38</b>
4.1	Series X	38
4.1.1	Propiedades Estructurales	38
4.1.1.1	Tamaño de Cristalito y Constante de Red $c$	42
4.1.2	Propiedades Ópticas	44
4.1.3	Propiedades Eléctricas	53
4.2	Series Z	61
4.2.1	Propiedades Estructurales	62
4.2.2	Propiedades Ópticas	62
4.2.3	Fotoconductividad y Resistividad de las Películas de CdS	65
4.3	Series Z3 (0.6-0.8)	69
4.3.1	Propiedades Estructurales	69
4.3.1.1	Tamaño de Cristalito y Constante de Red $c$	69
4.3.2	Propiedades Ópticas	72
4.3.3	Propiedades Eléctricas	75
<b>CAPITULO 5</b>	<b>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....</b>	<b>77</b>
5.1	Conclusiones	77
5.2	Estudios Futuros	78
<b>Apéndice A</b>	<b>Modelo de Lorentz .....</b>	<b>79</b>
<b>Apéndice B</b>	<b>Modelo de Tauc-Lorentz .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERENCIAS CITADAS .....</b>		<b>85</b>



## LISTA DE FIGURAS

1.1	Evolución de Eficiencias de Celdas Solares en últimos 30 años .....	3
1.2	Eficiencia _ costos de Manufactura de Celdas Solares al año 2003 .....	4
2.1	Estructura Básica de una Celda Solar de CdTe/CdS .....	7
3.1	Reflexión y Transmisión en una interfase de ondas electromagnéticas a incidencia oblicua .....	23
3.2	Campos eléctricos resultados para el caso de incidencia normal en un sistema de dos interfases .....	27
3.3	Componente Básicos para mediciones de Reflectancia y Transmitancia ...	30
3.4	a) Pulso Rectangular de Luz, b) Relajación de la Fotoconductividad .....	35
3.5	Contactos depositados sobre las películas delgadas de CdS en una estructura coplanar .....	36
4.1	Patrones de difracción de las películas de CdS Series X <sub>1</sub> a X <sub>4</sub> , para concentraciones de amoniaco de a) 4, b) 3.5, c) 3.25 y d) 2.5 M .....	39
4.2	Patrones de difracción de las películas de CdS Series X <sub>5</sub> a X <sub>8</sub> , para concentraciones de amoniaco de a) 2, b) 2.25, c) 1.5 y d) 1 M .....	40
4.3	Difractograma del CdS en su fase Hexagonal y Cúbica .....	41
4.4	Ajuste a una gaussiana del pico de difracción debido al plano (002) de la serie X <sub>1</sub> .....	42
4.5	Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) en función de la concentración de amoniaco .....	43
4.6	Variación de la constante de red de las películas de CdS en función de la concentración de amoniaco .....	43
4.7	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X <sub>1</sub> depositadas durante 15 min.....	46
4.8	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X <sub>1</sub> depositadas durante 30 min.....	46
4.9	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X <sub>1</sub> depositadas durante 60 min.....	47

4.10	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X <sub>1</sub> depositadas durante 90 min.....	47
4.11	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X <sub>1</sub> depositadas durante 120 min.....	48
4.12	Espesores de Series X .....	49
4.13	Espectros de Transmitancia de las Series X con 120 min. de deposito .....	50
4.14	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>1</sub> con 120 min. de deposito .....	51
4.15	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>2</sub> con 120 min. de deposito .....	51
4.16	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>3</sub> con 120 min. de deposito .....	52
4.17	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>4</sub> con 120 min. de deposito .....	52
4.18	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>5</sub> con 120 min. de deposito .....	53
4.19	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>6</sub> con 120 min. de deposito .....	53
4.20	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>7</sub> con 120 min. de deposito .....	54
4.21	Ajuste lineal para determinar el valor de E <sub>g</sub> , de la película de la Serie X <sub>8</sub> con 120 min. de deposito .....	54
4.22	Valores de E <sub>g</sub> para diferentes concentraciones de amoniaco en las películas delgadas de CdS .....	55
4.23	Resistividad en Oscuro de Series X .....	57
4.24	Resistividad en Oscuro de Series X en escala logarítmica .....	57
4.25	Patrón de Fotoconductividad de la Serie X <sub>1</sub> .....	58
4.26	Fotosensibilidad de las Series X .....	59
4.27	Fotosensibilidad de las Series X en escala logarítmica .....	59
4.28	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>2</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.5 M .....	63



4.29	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>2</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.25 M .....	63
4.30	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>2</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.125 M .....	64
4.31	Espesor de Series Z .....	64
4.32	Valores de E <sub>g</sub> de las Series Z .....	65
4.33	Resistividad en Oscuro de Series Z .....	66
4.34	Fotosensibilidad de las Series Z .....	68
4.35	Patrones de difracción de las Series Z <sub>3</sub> (0.6- 0.8), para concentraciones de Hidróxido de Potasio de a) 0.8, b) 0.7 y c) 0.6 M .....	70
4.36	Variación de la constante de red de las Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8) .....	71
4.37	Tamaño de cristalito en función de la concentración de KOH .....	71
4.38	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>3</sub> -0.8, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.8 M .....	72
4.39	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>3</sub> -0.7, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.8 M .....	73
4.40	Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z <sub>3</sub> -0.6, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.8 M .....	73
4.41	Espesores de Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8) .....	74
4.42	Valores de E <sub>g</sub> de las Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8) .....	74
4.43	Resistividad en Oscuro de Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8) .....	75
4.44	Fotosensibilidad de las Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8) .....	76

## LISTA DE TABLAS

1.1	Variación de las Reservas de Hidrocarburos de Medico (en por ciento) ...	1
3.1	Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Series X .....	16
3.2	Concentración Molar de NH <sub>4</sub> OH de Series X .....	16
3.3	Reactivos y cantidades utilizadas en Series Z .....	17
3.4	Concentración Molar de Tiourea de Series Z .....	17
3.5	Reactivos y cantidades utilizadas en Series Z <sub>3</sub> -0.8 .....	18
3.6	Concentración Molar de KOH de Series Z <sub>3</sub> (0.6 – 0.8) .....	17
4.1	Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación constante de series X .....	56
4.2	Valores de Fotosensibilidad de Series X .....	58
4.3	Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación constante de series Z .....	66
4.4	Valores de Fotosensibilidad de Series Z .....	67
4.5	Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación constante de series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8 M ) .....	75
4.6	Valores de Fotosensibilidad de Series Z <sub>3</sub> (0.6-0.8 M ) .....	76

# CAPITULO 1      INTRODUCCIÓN

## 1.1 Motivación

Las fuentes de energía renovables son indispensables para mantener los niveles de consumo energéticos a que la gente está acostumbrada. Ya que debido a la fuerte dependencia de los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc..) de las economías actuales, las reservas mundiales de estos pueden ser agotadas entre el 2020 y el 2060 [1]. Según PEMEX, México tiene reservas de hidrocarburos para el año 2015 [2] y pese a que tiene reservas probables, éstas no incrementarán los estimados considerablemente como se muestra en la Tabla 1.1.

Año	Variación neta	Tasa de restitución		Relación Reserva/Producción (años)
		Sólo descubrimientos	Adiciones, revisiones y desarrollos	
<b>Totales</b>				
2005	-1.1	59.2	69.0	29
2004	-2.3	57.0	80.0	29
2003	-4.0	44.7	-25.5	30
2002	-5.5	40.6	-93.6	33
<b>Probadas + probables</b>				
2005	-3.7	17.2	23.5	20
2004	-4.1	28.7	12.2	21
2003	-5.8	27.4	-35.0	22
2002	-13.2	22.7	-275.3	25
<b>Probadas</b>				
2005	-6.7	8.5	26.4	10
2004	-6.6	14.9	22.7	11
2003	-5.9	9.6	25.5	12
2002	-34.9	8.3	-613.8	13

Fuente: Pemex Exploración y Producción.

**Tabla 1.1.** Variación de las Reservas de Hidrocarburos de México (en por ciento) [2]

Aun cuando la magnitud de las reservas de los combustibles tradicionales es preocupante, un problema adicional es el impacto ecológico de estas fuentes de energía: contaminación en las grandes ciudades, producción de gases de efecto invernadero, disminución de la capa de ozono, etc. Un argumento adicional de la necesidad de contar con nuevas fuentes de energía es que el petróleo y gas son las materias primas para la industria química, de hecho quemarlos es una forma

primitiva de emplearlos. Todo esto deja claro que la solución a las necesidades de energía futura no será el petróleo, gas o carbón; y que es necesario contar con fuentes alternativas de energía.

A fin de lograr satisfacer, en las siguientes décadas, los crecientes requerimientos energéticos a nivel mundial [3], es necesario contar con fuentes perdurables de energía que sean amigables con el medio ambiente. Es por esto que la energía solar tiene un gran potencial, ya que la energía total recibida anualmente es 10 veces mayor que la energía que podría producirse empleando todas las reservas disponibles de energía [4]. Además de que la mayor diferencia en la densidad de flujo de energía solar se encuentra entre el ecuador y los polos siendo solamente un factor de 2 esta diferencia, por lo que estas características permiten pensar en que cualquier país podría alcanzar su independencia energética empleando energía solar.

Una forma específica de energía solar y que posee un gran potencial es la energía fotovoltaica, que consiste en la transformación directa de energía solar a energía eléctrica a través de celdas solares (CS). Actualmente existen muchos tipos de celdas solares, las más utilizadas en orden descendente son las CS de Si cristalino (1<sup>era</sup> generación), Si amorfo (2<sup>da</sup> generación) y las CS de películas delgadas policristalinas (3<sup>era</sup> generación) de CdTe [5], Cu(Ga,In)(Se/S)<sub>2</sub>(CIGS)[5] en heteroestructura con CdS. En la Figura 1.1 se muestran las eficiencias reportadas en las tres generaciones de Celdas Solares en las últimas tres décadas. En esta se puede ver como la tecnología de las CS de películas delgadas está llegando a eficiencias alrededor del 16 %, las cuales son cercanas a los niveles económicamente viables, necesarios para la producción en masa y su incorporación a nuestra vida diaria [6]. También puede observarse que las CS de películas delgadas más prometedoras son las basadas en CIGS y CdTe. Estos dos materiales son las capas absorbentes en las dos respectivas celdas. La capa absorbente es donde la luz del sol es absorbida y convertida en electricidad, de allí que de todos los componentes de las CS, esta capa sea la más estudiada en la literatura. Las otras



porciones de estos dos tipos de celdas solares son muy similares, ambas presentan dos capas conductoras y una capa ventana. En donde comúnmente, se usan óxidos conductores transparentes para una de las capas conductoras, y sulfuro de cadmio como capa ventana.

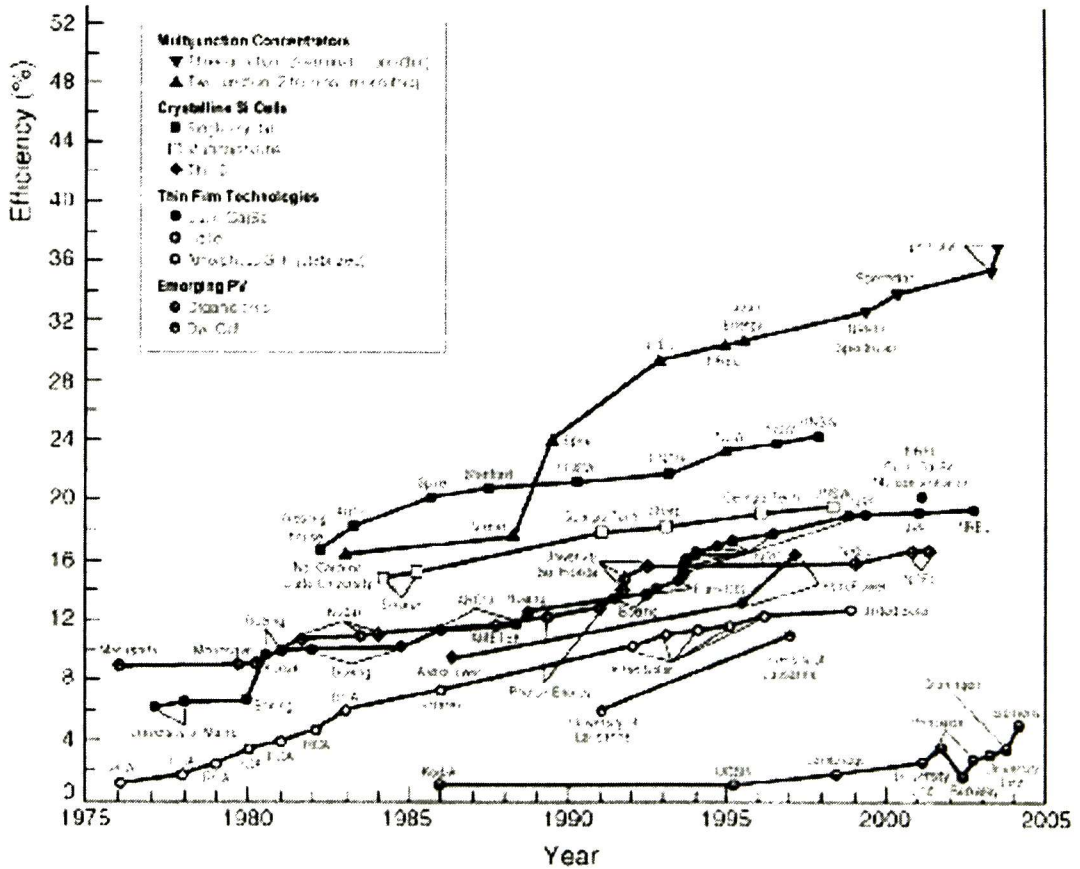


Figura 1.1. Evolución de las Eficiencias de las Celdas Solares [6]

Una de las razones por las cuales las CS de 1<sup>era</sup> generación son muy caras es porque se requieren técnicas de procesamiento muy sofisticadas, para producir materiales cristalinos puros (con una baja concentración de defectos). Estas tecnologías producen los dispositivos más eficientes, como puede observarse en la figura anterior, pero también estos dispositivos son muy costosos, teniendo un costo de manufactura de US\$ 3.5/W, Figura 1.2. En cambio los dispositivos amorfos y policristalinos son menos eficientes, pero también mucho más baratos de producir (US\$ 0.5/W y US\$ 0.15/W, respectivamente), haciendo de ellos una alternativa más

viable. Sin embargo estos precios todavía no pueden competir con los precios del mercado de la electricidad producida por las fuentes convencionales (US \$ 0.02/W), pero se estima que serán competitivos para el año 2015 [8].

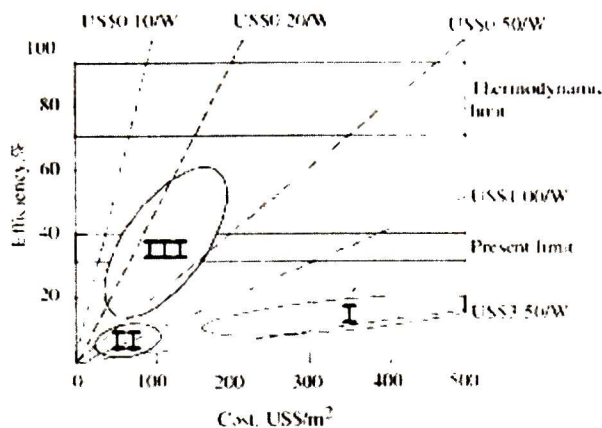


Figura 1.2. Eficiencia \_ Costos de Manufactura de CS en año 2003 [7]

Los costos en la producción de las CS de 3<sup>era</sup> generación disminuyeron a partir de estudios que demostraron que las celdas solares policristalinas de CdTe/CdS funcionaban igual o incluso mejor que las celdas cristalinas de CdTe/CdS [9,10]. Esto permitió por ejemplo, sintetizar la capa ventana de CdS por técnicas mas económicas como la Evaporación [11-13] y el Deposito en Baño Químico (DBQ) [14-17]. Siendo esta última técnica de las más ampliamente reportadas en la literatura, debido a su uniformidad, fácil deposición y la eliminación del uso de equipos de vacío, además de poder implementarla en sustratos de grandes áreas a un bajo costo.

Sin embargo en la mayoría de los estudios se usan formulaciones con amoniaco y altas concentraciones de cadmio (el cual está fuertemente regulado en Estados Unidos y Europa) para producir la capa ventana y esto hace se produzcan niveles moderados de contaminación del agua por desechos químicos introducidos en el proceso de manufactura. Además de que podría haber límites potenciales en su uso debido a una cantidad insuficiente de cadmio en la tierra.

Un gran número de materiales, tales como el Sulfuro de Zinc ( $\text{ZnS}$ ), Seleniuro de Zinc ( $\text{ZnSe}$ ), Sulfuro de Indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), Seleniuro de Indio ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ), mezclas de Sulfuro de Zinc con Cadmio ( $\text{CdZnS}$ ) y el Óxido de Cadmio ( $\text{CdO}$ ) han sido utilizados para sustituir al  $\text{CdS}$  como capa ventana, sin embargo los reportes de eficiencias de las CS con estos materiales raramente exceden el 10 % [18]. El  $\text{ZnS}$  por ejemplo, presenta grandes cantidades de óxidos e hidróxidos de Zinc cuando es sintetizado por deposición química [19, 20], dichos compuestos no deseables alteran la calidad de las películas delgadas. Además el  $\text{ZnS}$  puede ser inestable cuando se somete a ciertos tratamientos térmicos y es transformado en  $\text{ZnO}$  [21]. Las celdas con Sulfuro de Indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), reportan bajos valores de eficiencias y corrientes fotogeneradas debido a su bajo valor de ancho de banda de energía prohibida,  $E_g$ , el cual es de 2 eV [22]. El mismo problema se presenta con el Seleniuro de Indio  $\text{In}_2\text{Se}_3$  con un valor de  $E_g$  de 1.8 eV [23]. El  $\text{CdZnS}$  y el  $\text{CdO}$ , pese a que no resuelven el problema inherente al cadmio, eleva los costos de producción ya que requiere técnicas más sofisticadas para su deposición, obteniendo eficiencias máximas de 10 % [24] y 9.1 % [25], respectivamente. El mismo problema presenta el Seleniuro de Zinc,  $\text{ZnSe}$  [26].

En trabajos previos [27], desarrollados en el Cinvestav Unidad Querétaro, se ha logrado eliminar otro componente tóxico de las formulaciones convencionales, el Amoniaco. Para ello lo sustituyeron como agente complejante por el Citrato de Sodio y usaron el Hidróxido de Potasio como fuente de iones hidróxido dentro del baño químico. Obteniéndose películas de buena calidad a partir de los estudios ópticos y estructurales realizados. Sin embargo aun en estas formulaciones se precipitaban una gran cantidad de desperdicios sólidos en el reactor y faltó incorporar estudios de las propiedades eléctricas de dichas películas, los cuales son un factor determinante al momento seleccionar una película delgada como capa ventana para una celda solar.

## **1.1 Objetivo General**

Determinar las condiciones para obtener la mejor película delgada de CdS a ser empleada como capa ventana, en función de sus propiedades ópticas y eléctricas, teniendo énfasis tanto en el funcionamiento de la celda solar como en la reducción del impacto ecológico durante su proceso de manufactura.

### **1.1.1 Objetivos Particulares**

- Estudiar el efecto de la disminución del cadmio y amoníaco en las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de CdS, utilizando las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia de reflectancia y transmitancia, respectivamente.
- Investigar la fotoconductividad de las películas delgadas de CdS y su variación para el intervalo de concentraciones de cadmio y amoníaco estudiadas.
- Analizar las propiedades eléctricas de resistencia y resistividad de las películas delgadas de CdS.
- Determinar cuales películas son las mas apropiadas a ser implementadas en una celda solar policristalina basados en los estudios previos.



## CAPITULO 2 ANTECEDENTES

### 2.1 Dispositivos Fotovoltaicos

Todos los dispositivos fotovoltaicos tienen una estructura similar. Esto incluye una unión p-n donde una corriente fotogenerada es creada, y los dos contactos colectan esta corriente. En donde uno de los contactos debe ser transparente, tal que los fotones puedan pasar a través de él fácilmente. Este es generalmente un óxido conductor transparente. Aunque las celdas de varias uniones existen, en general la estructura interna de una celda solar es una simple unión p-n, constituida por dos capas adjuntas con tipos opuestos de portadores de carga mayoritarias. Bajo condiciones de equilibrio, un campo eléctrico interno es generado entre las dos capas en la unión p-n, el cual separa los pares electrón-hueco fotogenerados y los transfiere a los contactos superior o inferior.

### 2.2 Estructura de las Celdas Solares Policristalinas

En el caso de las celdas solares de CdTe/CdS, la unión p-n es una heterounión con el CdTe como el material tipo-p, y CdS como el material tipo-n. Como se muestra en la figura 1.1 que detalla la estructura de una celda solar típica de CdTe/CdS.

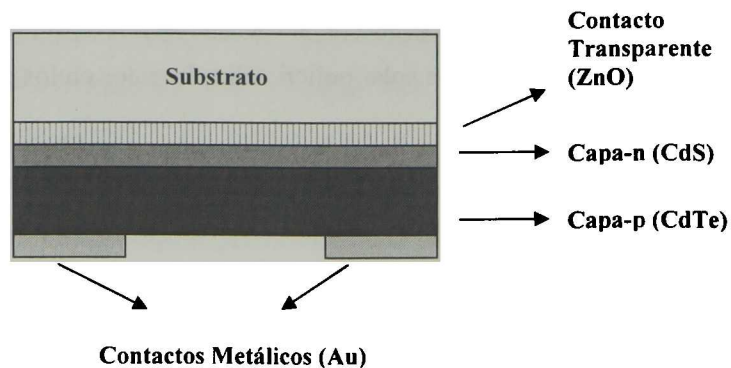


Figura 2.1. Estructura básica de una Celda solar de CdTe/CdS.

### **2.2.1 Contactos**

El contacto superior transparente es generalmente un óxido metálico. Algunos ejemplos de estos son el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el óxido de zinc dopado con aluminio y el óxido de estaño dopado con Indio, mejor conocidos como AZO e ITO, respectivamente. Este contacto superior debe ser altamente transparente en un intervalo de longitudes de onda de luz visible, tener una alta conductividad y tener una buena adherencia al sustrato. En el contacto inferior es donde mas variaciones suelen haber en la literatura, ya que este puede realizarse a partir de una gran cantidad de conductores, aunque casi siempre consiste de contactos de oro y/o cobre depositados por sputtering.

### **2.2.2 Capa Ventana**

El material seleccionado como capa ventana debe tener un valor alto de ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) con un mínimo de absorción y un máximo de transmitancia en el espectro solar. El  $E_g$  ideal de un material a ser usado como capa ventana debe ser mayor de 2.5 eV tal que este puede transmitir una máxima cantidad de luz a la capa absorbente. Además debe ser un material con una conductividad tipo-n y tener una buena afinidad con la capa absorbente. El CdS tanto por su alto ancho de banda de energía prohibida (2.4 eV) como por el acoplamiento de sus parámetros de red con los de la capa absorbente de CdTe (lo que permite una disminución en el número de defectos interfaciales en la unión p-n), ha permitido situarlo como el material semiconductor más usado como capa ventana de las celdas solares policristalinas. De hecho es con el CdS con quien se han alcanzado las eficiencias record de 19.4 % para celdas solares policristalinas [28]. Para minimizar la absorción de luz del CdS y disminuir la resistencia eléctrica en serie, la capa debe hacerse tan delgada como sea posible.

Para aumentar la eficiencia de las celdas solares es frecuente darle un tratamiento a la película de CdS, que consiste de un tratamiento de cloruro de cadmio con un recocido a 420°C. Este tratamiento ha sido extensamente estudiado teniendo como el efecto más común un incremento en la eficiencia de la celda y una recristalización que es función del tamaño de grano [29].

### **2.2.3 Capa Absorbente**

Los materiales a ser usados como capa absorbente deben tener un band gap directo para que la luz pueda ser absorbida eficientemente. Su espesor dependerá del coeficiente de absorción del material. El ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ , de los materiales absorbentes determina el voltaje de salida de la celda. Altos valores de  $E_g$  resultan en altos voltajes de salida, pero con bajas corrientes de corto circuito y viceversa. Los materiales usados como capa absorbente deben tener altos tiempos de vida de cargas minoritarias para que pueden ser colectadas antes de que se recombinen.

Teóricamente los semiconductores con un ancho de banda de energía prohibida de 1.5 eV son ideales para las aplicaciones en celdas solares, como capas absorbentes [30]. El CdTe, un semiconductor de bandgap directo, es uno de los materiales más prometedores para producir celdas solares altamente eficientes debido a que su ancho de banda de energía prohibida (1.45 eV) es cercano al ideal para absorber la máxima cantidad del espectro solar con pérdidas mínimas. Además presenta una fácil deposición y una fuerte absorción óptica. Películas de 1-2 micras de espesor son suficientes para una buena conversión de la luz solar en electricidad. Es por esto que las celdas solares basadas en CdTe dan una alta eficiencia teórica máxima de 27 % [31]. Las celdas solares basadas en CdTe como capa absorbente han demostrado una eficiencia de alrededor del 16.4 % ( $1\text{cm}^2$ ) [32] y en módulos se ha obtenido una eficiencia del 11 % ( $0.94\text{m}^2$ ) [33]. Estas eficiencias son cercanas a los niveles económicamente viables para su producción en masa y su incorporación a nuestra vida diaria [9]. El CdTe puede ser depositado por un importante número

de técnicas tales como: Electrodeposito, Evaporación (CVD), Aspersión Piroclítica (Spray Pyrolysis) y Sublimación en Espacio Cerrado (CSS), dando esta última los mejores resultados para aplicaciones en celdas solares policristalinas.

### 2.3 El Sulfuro de Cadmio

El Sulfuro de Cadmio es un semiconductor del grupo II-VI con un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, tales como fotosensores, filtros de radiación, celdas solares, etc.. [34-37]. Existen varias técnicas utilizadas para el crecimiento del CdS, entre las cuales se encuentran la epitaxia por haces moleculares, erosión por radio frecuencias, sol gel, depósito por vapor al vacío, serigrafía, depósito por baño químico, entre otras. Sus películas delgadas son policristalinas, de un color que va del amarillo al naranja y en general presentan un grado de texturización que depende tanto de la técnica de depósito como del sustrato [38]. Este semiconductor puede existir tanto en fase cúbica como hexagonal, o como una mezcla de ambas. Sin embargo, la fase hexagonal, la cual se conoce como wurtzita es más estable que la fase cúbica (zincblenda). La wurtzita se describe por las constantes de red  $a = 4.14 \text{ \AA}$  y  $c = 6.71 \text{ \AA}$  y la constante de red de la zincblenda es  $a = 5.82 \text{ \AA}$ . En ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. Su ancho de banda de energía prohibida es de 2.58 eV a 0 K, y de 2.54 eV a 300 K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300 K es de  $210 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ . Su masa molecular es de  $144.46 \text{ g/mol}$ , tiene una masa atómica promedio de  $72.23 \text{ u.m.a.}$  y la densidad de este compuesto es de  $4.826 \text{ g/cm}^3$ . Para el caso de la zincblenda, el punto de fusión es igual a  $1477^\circ\text{C}$ , mientras que para la wurtzita es de  $1750^\circ\text{C}$ .

Algunas de las propiedades químicas importantes del sulfuro de cadmio son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua. Aunadas estas propiedades a su alto punto de fusión, hacen al



sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medio de la técnica de depósito por baño químico.

## 2.4 Depósito por Baño Químico

Por un gran tiempo la deposición química estuvo esencialmente limitada a PbS y PbSe. El rango de materiales sintetizados por deposición química fue gradualmente extendida, particularmente en la década de los 80s, cuando recibió un mayor ímpetu después de que las películas de CdS fueron químicamente depositadas en películas de CdTe (y después, en CuInSe<sub>2</sub>), donde las celdas dieron un efecto fotovoltaico comparado con las películas de CdS evaporadas. La primer referencia de deposición química de CdS usado en celdas fotovoltaicas de películas delgadas aparece en [39]. Después Birkmire demostró que el CdS depositado químicamente era tan bueno como el evaporado para la heteroestructura en las celdas de películas delgadas basadas en CuInSe<sub>2</sub>, dando una eficiencia de 10.6 % [40]. En 1992, Chu usó CdS químicamente depositado para hacer una celda solar CdTe/CdS con una eficiencia superior a 14.5 % [41].

La deposición química se refiere a la síntesis de películas delgadas en un sustrato sólido por reacciones que ocurren en una solución (casi siempre acuosa). Esta técnica es la más ampliamente usada para el depósito de CdS con aplicaciones en celdas solares debido a su uniformidad, fácil deposición y la eliminación del uso de equipos de vacío, además de poder implementarla en sustratos de grandes áreas a un bajo costo. Sin embargo, presenta la desventaja de que el grado de pureza de las películas sintetizadas puede ser bajo en comparación con otras técnicas, además la técnica tiene una baja recuperación de material [42]. Aunadas estas desventajas a la gran cantidad de desperdicios tóxicos (amoníaco y precipitados de CdS) causan tanto que los costos aumenten como los problemas de contaminación con el medio ambiente cuando se desea llevar esta técnica a escala industrial.

Para el crecimiento de películas delgadas de CdS por la técnica de depósito por baño químico, se utiliza un reactor que contenga los componentes principales en solución acuosa para llevar a cabo la síntesis del semiconductor sobre el sustrato, el cual es inmerso en la solución. En general los elementos necesarios son: una sal inorgánica que aporte los iones de cadmio, una fuente que proporcione los iones sulfuro, un agente complejante y una fuente de iones hidróxido. Dado que uno de los iones debe generarse de forma suficientemente lenta, para prevenir una precipitación inmediata del CdS en bulto en la solución es necesario el agente complejante [43], el cual atrapa al ion cadmio y lo libera lo suficientemente despacio para permitir que el CdS se vaya formando gradualmente en el sustrato o difundirse y adherirse a la película formada sobre el sustrato.

En el proceso de crecimiento por deposición química se involucran las siguientes 4 etapas: Incubación, Nucleación, Crecimiento y la etapa Final [44].

En la etapa de Incubación, se ponen en contacto los reactivos que conforman la solución de depósito y llegan a un equilibrio químico, esto implica que aquí la sal de cadmio se disocia liberando los iones de  $\text{Cd}^{++}$  para que sean atrapados por el agente complejante. En esta misma etapa la fuente de iones azufre comienza a liberarlos.

En la etapa de Nucleación, el sustrato (y generalmente las paredes del vaso de precipitado) es cubierto por núcleos de precipitado que son hidróxidos de cadmio ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) que se incorporan en la superficie del sustrato de vidrio, después estos mismos hidróxidos sufren una reacción de sustitución, es decir el  $(\text{OH})^-$  es desplazado por el ion  $\text{S}^{--}$ , por lo que se forma la primera capa del semiconductor que sería la base del material semiconductor sobre el sustrato.

En la etapa de Crecimiento, es cuando se da el mayor aumento del espesor de la película debido al depósito gradual de los iones metálicos y no metálicos sobre la capa primaria de CdS formada en la etapa previa.

En la etapa Final, el aumento en el espesor de la película será mas lento hasta que se detenga por completo debido al agotamiento de los iones en el baño químico, formándose un polvo fino que se deposita sobre la película recién creada.

#### **2.4.1 Parámetros que Influyen en la Síntesis del CdS**

Existen muchos parámetros en el proceso de crecimiento de las películas delgadas de CdS por deposición química, como el tipo de anión que forma la sal con el cadmio, el pH de la solución, el agente acomplejante, la temperatura del baño y la concentración de los componentes de la reacción.

El efecto de la concentración de los reactivos puede dividirse en dos influencias. La primera es muy obvia: bajas concentraciones resultan en una velocidad de reacción lenta. Aunque esto no necesariamente implica que las películas sean delgadas (de hecho por lo regular son películas gruesas). Esto se debe a que si la velocidad de reacción es rápida, el CdS se precipitara en la solución muy rápido sin darle tiempo de adherirse al sustrato. Un segundo efecto de las concentraciones es la razón entre las concentraciones del ion metálico y del agente acomplejante. Lo cual determina la concentración de iones metálicos libres en la solución.

El pH de la solución influye en un número de factores, como en la formación del ion azufre, ya que junto con la temperatura realizan la hidrólisis del la tiourea. También la probabilidad de la presencia de una fase sólida del hidróxido de cadmio ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) y su concentración en la solución se incrementan al aumentar el pH. Sin embargo se ha encontrado que para pH mayores a 10, la calidad de la película se ve disminuida como una consecuencia de la formación de los precipitados [45].

La temperatura, aumenta la disociación de los compuestos en la solución, ya que la descomposición de la tiourea es más rápida, y la constante de estabilidad los complejantes son comúnmente pequeñas a altas temperaturas, por lo que la concentración del ion  $\text{Cd}^{2+}$  aumenta, así mismo el incremento de la temperatura proporciona un aumento de energía cinética a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ , por lo que la velocidad de depósito sobre el substrato aumenta. En trabajos anteriores se descubrió que la temperatura disminuye el tiempo de inducción [45].



### 3.1 Películas delgadas de CdS Estudiadas

Las películas delgadas estudiadas en el presente trabajo fueron fabricadas variando principalmente el parámetro de la concentración de reactivos que son tóxicos, volátiles o cancerígenos con la finalidad de ver el impacto de una disminución de estos componentes en las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las películas delgadas de CdS. Y por ende de su calidad en el desempeño como capa ventana de las celdas solares policristalinas.

Para los crecimientos se emplearon sustratos de vidrio coming de dimensiones  $25 \times 75 \times 1$  mm, y vasos de precipitado de vidrio marca Pyrex de 100 ml como reactores. Los cuales fueron lavados previamente con jabón y agua, y se enjuagaron con agua deionizada, con la finalidad de arrastrar los iones que pudieran quedar como residuo del agua durante los lavados.

Los reactivos utilizados en la elaboración de la solución de crecimiento fueron preparados con agua deionizada y adicionados en el reactor en sus respectivas proporciones y en el siguiente orden: la fuente de iones de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ), el acomplexante del cadmio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ), la fuente de iones OH ( $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{KOH}$ ), la fuente de iones sulfuro ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) y  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada hasta completar un volumen de 100 ml de solución de crecimiento.

Luego de adicionar los reactivos de la solución de crecimiento correspondiente, se colocaron 5 sustratos sostenidos por las paredes internas del reactor. Por último se sumergió el vaso en un termo-baño de agua marca Lauda Brinkman, ecoline REZZO, que fue programado a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ .

Conforme el tiempo de deposición transcurre la solución inicialmente incolora se torna de color amarillo y por lo tanto, las películas depositadas sobre el sustrato son del mismo color. Estos sustratos fueron retirados del reactor al transcurrir los siguientes tiempos de depósito, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Finalmente se eliminó el material excedente enjuagando y frotando la muestra con ayuda de un algodón mojado. En seguida, se describen las formulaciones mas exitosas que se diseñaron para nuestros objetivos.

### 3.1.1 Series X

En esta serie se varió la concentración de hidróxido de amonio presente en la solución de crecimiento, a partir de una formula que contiene las características principales de una fórmula típica, como son la sal de cadmio, hidróxido de amonio y tiourea. También se incluyó el citrato de sodio que actúa como acomplejante del cadmio. Las cantidades y los reactivos utilizados en el crecimiento de la Serie X son los siguientes:

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	$\text{CdCl}_2$	25 ml al 0.1 M
Citrato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	20 ml al 1M
Hidróxido de Amonio	$\text{NH}_4\text{OH}$	15 ml al $X$ M
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10 ml al 1 M

**Tabla 3. 1.** Reactivos y cantidades utilizadas en películas de CdS Serie X

Como ya se mencionó la concentración molar de hidróxido amonio fue la variable en los crecimientos. La concentración de este reactivo en las series  $X_1$  a  $X_8$  se muestran en la Tabla 3.2.

	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$	$X_7$	$X_8$
<b>Concentración de <math>\text{NH}_4\text{OH}</math></b>	4	3.5	3.25	2.5	2.25	2	1.5	1

**Tabla 3. 2.** Concentración Molar de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de Series X

### 3.1.2 Series Z

Las películas Z fueron preparadas variando la concentración de tiourea, a partir de una fórmula que es menos tóxica debido en parte, ya que se retiró el amoníaco y se sustituyó por el hidróxido de potasio, así como a que las concentraciones del cadmio son muy bajas. Las cantidades y los reactivos utilizados en el crecimiento de la Serie Z son los siguientes:

Nombre	Fórmula	Cantidad
Cloruro de Cadmio	$\text{CdCl}_2$	20 ml al 0.05 M
Citrato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	20 ml al 0.5M
Hidróxido de Potasio	KOH	5 ml al 0.5 M
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10 ml al $X M$

**Tabla 3. 3.** Reactivos y cantidades utilizadas en películas Z

Al igual que en la serie anterior, se agregaron estos reactivos en orden descendente, y después se agregó agua deionizada hasta completar un volumen de 100 ml de solución de reacción. Y la concentración de la tiourea se modificó en un intervalo muy amplio entre las series Z1 a Z6, el cual se muestra en la Tabla 3.4.

	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>4</sub>	Z <sub>5</sub>	Z <sub>6</sub>
<b>Concentración de Tiourea</b>	0.5	0.25	0.125	0.05	0.025	0.015

**Tabla 3. 4.** Concentración Molar de Tiourea de Series Z

### 3.1.2 Series Z3 (0.6-0.8)

Para las películas delgadas de estas series, se tomó como base la serie Z3 del inciso anterior (la cual tiene una concentración de KOH de 0.5 M) y se aumentó la concentración del mismo reactivo para aumentar el espesor de las películas. Las

cantidades y los reactivos utilizados en el crecimiento de las Series Z3 (0.6-0.8) son los siguientes:

<b>Nombre</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Cantidad</b>
Cloruro de Cadmio	$\text{CdCl}_2$	20 ml al 0.05 M
Citrato de Sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	20 ml al 0.5M
Hidróxido de Potasio	KOH	5 ml al $X$ M
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10 ml al 0.125 M

**Tabla 3. 5.** Reactivos y cantidades utilizadas en películas Z3 (0.8-0.6)

Las concentraciones de la KOH utilizadas en las Series Z3(0.6-0.8) se muestran en la Tabla 3.6.

	<b>Z3- 0.6</b>	<b>Z3- 0.7</b>	<b>Z3- 0.8</b>
<b>Concentración de Tiourea</b>	0.6	0.7	0.8

**Tabla 3. 6.** Concentración Molar de KOH de Series Z3 (0.6 – 0.8)

### 3.2 Propiedades Estructurales

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda de orden de Angstroms, el cual es el mismo orden de magnitud de la separación entre los planos atómicos de un cristal. Por ende, los rayos X pueden ser usados para obtener información de la estructura cristalina y constantes de red de un material cristalino.

La difracción de rayos X es debida a la interacción de estos con los planos paralelos a la superficie de dicho cristal, que tiene lugar solo para algunos ángulos de incidencia  $\theta$  que satisfacen la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  es un numero entero positivo,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la separación interplanar, y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz colimado de rayos X.

Las direcciones de difracción (a una misma orientación de las muestras con respecto a la incidencia de los rayos X) dependen solamente de la estructura cristalina y del tamaño de la celda unitaria del cristal, por lo que midiendo esas direcciones en el patrón de difracción es posible determinar la distancia existente entre los planos paralelos a la superficie del cristal, al despejar  $d$  en la Ley de Bragg.

$$d = \frac{\lambda}{2\operatorname{sen}\theta} \quad (3.2)$$

Con el valor de la separación interplanar  $d$ , puede ser obtenida la constante de red, que para el caso de las estructuras hexagonales se obtiene mediante

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$



donde  $a$  y  $c$  son las constantes de red,  $d$  es la distancia interplanar y  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller de los planos cristalinos que originan el pico de difracción.

Las películas policristalinas se componen de agregados, los cuales a su vez están formados de varios cristalitos. El tamaño promedio de estos cristalitos (tamaño de grano) puede ser obtenido mediante la fórmula de *Debye-Scherrer* [46]

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.4)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo que de igual manera debe satisfacer la Ley de Bragg, y  $B$  es el ancho medio del pico en radianes, el cual fue determinado a través del ajuste de los picos de difracción a una curva Gaussiana para tener una mayor precisión.

El dispositivo para medir los patrones de difracción de rayos X, con que cuenta la Unidad es un difractómetro de rayos X marca RIGAKU, modelo D / max-2100. El cual para su funcionamiento requiere un generador de alta tensión para producir unos 30 kV que se suministran al llamado tubo de rayos X, que es donde se produce la radiación. Estos 30 kV se suministran como diferencia de potencial entre un filamento de tungsteno (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje, unos 5 A a unos 12 V) y un metal (en este caso cobre), estableciéndose entre ambos una corriente de electrones libres de unos 16 mA. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el cobre provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía, la cual mientras se restablece lleva a cabo una emisión de los rayos X.

En nuestras mediciones el ángulo de incidencia del haz con la superficie de la muestra fue de 2.5 grados, el barrido que hace el goniómetro durante la detección es de 10 a 70 grados, el paso del detector es cada 0.02 grados a una velocidad de 4.44 grados por minuto.

### 3.3 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas de un material se definen como su interacción con la radiación electromagnética, esto incluye interacciones entre la radiación electromagnética y átomos, iones y/o electrones. Dos de las más importantes de estas interacciones son la polarización electrónica y las transiciones energéticas de los electrones. Una componente de una onda electromagnética es simplemente una fluctuación rápida del campo eléctrico. Para las regiones ultravioleta y visible, la interacción del campo eléctrico con los electrones alrededor de cada átomo, debería modificar sus trayectorias tal que induzca la polarización electrónica. Dos consecuencias de esta polarización son: a) parte de la radiación es absorbida y 2) las ondas de luz son retardadas en velocidad cuando pasan a través del medio. La segunda consecuencia es la manifestación de la refracción. Las propiedades ópticas de las películas delgadas relacionadas a la absorción y emisión de ondas electromagnéticas pueden ser explicadas en términos de la estructura de bandas electrónicas del material y los principios relacionados a las transiciones electrónicas, las cuales requieren de altas energías de excitación, las más comunes se presentan a cortas longitudes de onda (luz ultravioleta y visible). Para un completo entendimiento del comportamiento óptico de la película delgada, un buen conocimiento de la estructura de la película también es necesario. En películas que exhiben una amplia variedad de estructuras, que van desde irregularidades, agregados amorfos hasta capas monocristalinas, es de esperar que sus propiedades ópticas y eléctricas dependan considerablemente de la forma exacta de la película.

En películas delgadas las propiedades ópticas son de significativa importancia, desde el punto de vista tanto tecnológico como de ciencia básica. Debido al amplio uso que se le ha dado a las películas delgadas como componentes ópticos, y a que las propiedades ópticas pueden relacionarse con la estructura atómica de los materiales, por ejemplo, con su estructura de bandas electrónicas y sus propiedades

eléctricas. En general, la respuesta de los materiales a la radiación electromagnética es descrita en términos de la función dieléctrica compleja

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (3.5)$$

ó del índice de refracción complejo

$$n = n + ik, \quad (3.6)$$

donde  $n$  denota el índice que refracción del material (y representa una medida inversa de la velocidad de fase en el material) y  $k$  es el coeficiente de extinción (el cual esta relacionado con la rapidez con que disminuye la intensidad de la radiación conforme esta avanza en el material). Estos dos coeficientes en conjunto son conocidos como *constantes ópticas*.

Sin embargo las ecuaciones 1 y 2 no son independientes, ya que al usar las ecuaciones de Maxwell y las relaciones de dispersión para las soluciones a la ecuación de onda en forma de ondas planas, podemos demostrar que las ecs. 3.4 y 3.5 están relacionadas como sigue

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.7)$$

$$\epsilon_2 = 2nk$$

Estas ecuaciones proporcionan las relaciones entre las constantes ópticas ( $n, k$ ) y la función dieléctrica. Estas también pueden resolverse para  $n$  y  $k$ :

$$n^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1 \right) \quad (3.8)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1 \right)$$

Por lo tanto es suficiente conocer un par u otro de parámetros independientes para describir las propiedades ópticas de un material.



Sin embargo lo que podemos medir directamente del experimento es la reflectancia y transmitancia dependientes de la frecuencia, y para observar como se relacionan estas con la función dieléctrica ( y constantes ópticas ) se proporcionaran algunas bases teóricas.

### 3.3.1 Propagación de las Ondas Electromagnéticas a través de una interfase

Primero analizaremos una onda electromagnética que incide en la interfase plana entre dos medios, en donde parte de la radiación incidente será reflejada al medio 1 en la interfase y parte será transmitida al medio 2, como puede observarse en la Fig.3.1. Estas son las ondas reflejadas y refractadas, respectivamente. Y los ángulos  $\theta_i$  y  $\theta_r$  y  $\theta_2$  son los ángulos de incidencia, reflexión y de refracción.

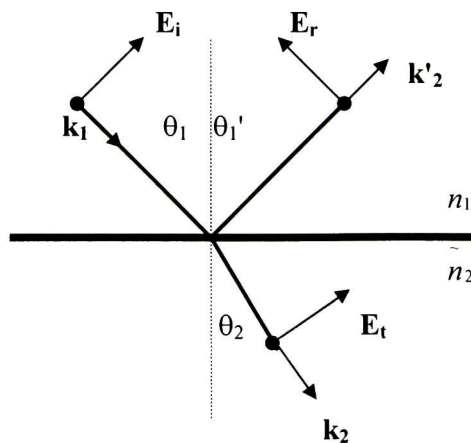


Fig. 3.1. Reflexión y refracción en una interfase de ondas electromagnéticas a incidencia oblicua

Los medios son caracterizados por sus índices de refracción complejos y su espesor. Y las direcciones de los campos electromagnéticos reflejados y refractados deberán satisfacer las siguientes condiciones:

- a) Los vectores  $\mathbf{n}$ ,  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_1'$  y  $\mathbf{k}_2$  que representan al vector normal al plano de incidencia y los vectores de onda de la radiación incidente, reflejada y transmitida, respectivamente, *son todos coplanares*.
- b) El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión,
- c) La ley de Snell:  $(\text{Sen}\theta_1)/(\text{Sen}\theta_2) = n_2/n_1$ , donde  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  son los ángulos de incidencia y refracción, y  $n_1$ ,  $n_2$  son sus correspondientes índices de refracción.

Ninguna de estas tres restricciones depende de las condiciones de frontera en la superficie de separación para los campos eléctricos y magnéticos obtenidos de las ecuaciones de Maxwell. Las dos primeras deben ser válidas para cualquier clase de onda y la tercera, la ley de Snell, depende de la relación de dispersión particular para las ondas.

Para obtener los coeficiente de Fresnel, que nos darán las razones de las amplitudes de los campos para la incidencia oblicua, se necesita aplicar las condiciones de frontera sobre las componentes tangenciales de los campos (las condiciones sobre las componentes normales se satisfacen automáticamente [47]), es conveniente considerar dos polarizaciones en particular, cuya combinación lineal pueda cubrir cualquier estado general de polarización del campo electromagnético. En el modo transversal eléctrico (también llamado *polarización s*) donde el vector del campo eléctrico de la onda incidente es perpendicular al plano de incidencia, podemos escribir los coeficientes de Fresnel como [47],

$$r_{12s} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3.9)$$

$$t_{12s} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (3.10)$$

En el modo transversal magnético (también llamado *polarización p*) en

donde el vector de campo magnético de la onda incidente es perpendicular al plano de incidencia (esto es, en donde el vector de campo eléctrico de la onda incidente es paralelo al plano de incidencia), tenemos que [47]

$$r_{12p} = \frac{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_2}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad (3.11)$$

$$t_{12p} = \frac{2 \tilde{n}_1 \cos \theta_1}{\tilde{n}_2 \cos \theta_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_2} \quad (3.12)$$

Donde  $r_{12s}$  y  $r_{12p}$  son conocidos como los coeficientes de reflexión de Fresnel, y  $t_{12s}$  y  $t_{12p}$  como los coeficientes de transmisión de Fresnel, aquí  $\tilde{n}_1$  y  $\tilde{n}_2$  denotan el índice de refracción complejo del medio de incidencia y de transmisión respectivamente.

Estos coeficientes de Fresnel (ecuaciones 3.9 a 3.12) describen la acción del material a las componentes  $s$  y  $p$  (al plano de incidencia) del campo eléctrico. La reflectancia- $p$   $R_p$  (que junto con la transmitancia podemos medir directamente del experimento) se define como la intensidad reflejada (intensidad del rayo reflejado dividido entre la intensidad del rayo incidente) medido con el rayo incidente linealmente polarizado en el plano- $p$ , y existe una definición análoga para la reflectancia- $s$   $R_s$ . Estas reflectancias  $R_s$  y  $R_p$  pueden ser calculadas de los coeficientes de reflexión de Fresnel como sigue:

$$R_s = |r_{12s}|^2 = r_{12s} \cdot r_{12s}^* \quad (3.13)$$

$$R_p = |r_{12p}|^2 = r_{12p} \cdot r_{12p}^*$$

de manera similar, la transmitancia  $s$  y  $p$  (definidas como la razón de intensidad transmitida entre intensidad incidente, en sus respectivos planos de incidencia) puede ser calculada de los coeficientes de transmisión de Fresnel como sigue:

$$T_S = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} |t_{12S}|^2 \quad (3.14)$$

$$T_P = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} |t_{12P}|^2$$

Para incidencia normal las ecuaciones de Fresnel (3.9 a 3.12) son simplificadas, desapareciendo cualquier distinción entre los planos de polarización. En este caso, las ecuaciones de Fresnel se reducen a

$$r_{12S} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad r_{12P} = \frac{\tilde{n}_2 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \quad (3.15)$$

$$t_{12S} = t_{12P} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}$$

y la reflectancia  $R$  y transmitancia  $T$  a incidencia normal a la interfase  $n_1/n_2$  esta dada por

$$R = R_S = R_P = |r_{12S}|^2 = |r_{12P}|^2 = \left| \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (3.16)$$

y

$$T = T_S = T_P = \frac{n_2}{n_1} |t_{12S}|^2 = \frac{n_2}{n_1} |t_{12P}|^2 = \frac{n_2}{n_1} \left| \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \right|^2 \quad (3.17)$$

mediante estos coeficientes y las ecuaciones 3 y 4 podemos relacionar las constantes ópticas con la interacción de la luz con el sólido desde un punto de vista microscópico.

### 3.3.2 Propagación de las Ondas Electromagnéticas a través de dos interfaces

En el análisis anterior se considero solamente una interfase, sin embargo en nuestro sistema debemos considerar 2 interfases ya que tenemos 3 medios (aire, película y substrato), en este caso la luz transmitida por la primera interfase toma mayor importancia que en el caso anterior, puesto que ésta puede ser transmitida o reflejada por la segunda interfase. Para este análisis consideremos los vectores resultantes de las múltiples reflexiones, como se muestra en la Fig. 3.2 [47], en donde el espesor e índice de refracción de la capa intermedia son  $d_1$  y  $n_1$ , respectivamente. Los índices de refracción de los dos medios semi-infinitos, entre los cuales se encuentra la capa intermedia, son  $n_0$  y  $n_2$ .  $E_o^i$  y  $E_o^r$  son las amplitudes de los vectores de campo eléctrico incidentes y reflejados en la primer interfase, y  $\mathbf{k}_{oi}$  y  $\mathbf{k}_{or}$  son sus correspondientes vectores de onda.  $E_1^i$ ,  $E_1^r$ ,  $\mathbf{k}_{1i}$  y  $\mathbf{k}_{1r}$  son para la segunda interfase, y  $E_2^t$  y  $\mathbf{k}_{2t}$  son para la luz transmitida resultante.

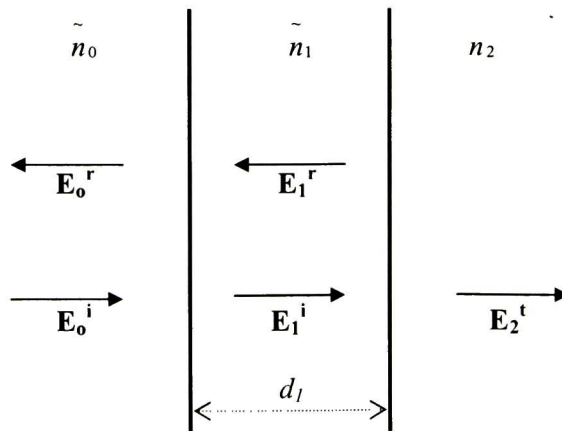


Fig. 3.2. Campos eléctricos resultantes para el caso de incidencia normal en un sistema con dos interfases



Al aplicar condiciones de frontera en la primera interfase, obtenemos

$$E_0^i + E_0^r = E_1^i + E_1^r \quad (3.18)$$

$$n_0 E_0^i - \tilde{n}_0 E_0^r = \tilde{n}_1 E_1^i + n_1 E_1^r \quad (3.19)$$

y en la segunda interfase

$$E_1^i e^{i\delta_1} + E_1^r e^{-i\delta_1} = E_2^t \quad (3.20)$$

$$n_1 E_1^i e^{i\delta_1} - n_1 E_1^r e^{-i\delta_1} = n_2 E_2^t \quad (3.21)$$

donde  $k_{li} = k_{lr} = k_l$ , que representan las amplitudes de los vectores de onda para la capa intermedia. El cambio de fase para la luz que pasa a través de la capa intermedia es

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_1 d_1 \quad (3.22)$$

donde la parte real de  $\delta_1$  da el cambio de fase real y la parte imaginaria da la atenuación debida a las dos travesías por la placa. Y al usar los coeficientes de Fresnel para el caso de incidencia normal, ecs. 3.15, en este sistema de dos interfaces, obtenemos

$$r_{01} = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} = -r_{10}, \quad r_{12} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} = -r_{21} \quad (3.23)$$

$$t_{01} = \frac{2\tilde{n}_0}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1}, \quad t_{10} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_0}, \quad t_{12} = \frac{2\tilde{n}_1}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2}$$

Si ahora definimos los  $r_l$  y  $t_l$  como los coeficientes de reflexión y transmisión de

la capa intermedia, donde  $r_I = E_o^I/E_o^i$  y  $t_I = E_2^I/E_o^i$  y usando las ecuaciones 3.18 a 3.21, podemos escribir estos coeficientes como sigue

$$r_1 = \frac{n_0 \cos \delta_1 - \left( \tilde{n}_0 n_2 / n_1 \right) \cos \delta_1 + i n_1 \cos \delta_1 - \tilde{n}_2 \cos \delta_1}{n_0 \cos \delta_1 - \left( \tilde{n}_0 n_2 / n_1 \right) \cos \delta_1 - i n_1 \cos \delta_1 + \tilde{n}_2 \cos \delta_1} \quad (3.24)$$

$$t_1 = \frac{2 n_0}{n_0 \cos \delta_1 - \left( \tilde{n}_0 n_2 / n_1 \right) \cos \delta_1 - i n_1 \cos \delta_1 + \tilde{n}_2 \cos \delta_1} \quad (3.25)$$

Estas ecuaciones se pueden simplificar al usar los coeficientes de Fresnel para el sistema de dos interfases, ecuaciones 3.23, por lo tanto, después de un poco de álgebra obtenemos

$$r_1 = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\delta_1}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\delta_1}} \quad (3.24a)$$

$$t_1 = \frac{t_{01} t_{12} e^{-i\delta_1}}{1 + r_{01} r_{12} e^{-2i\delta_1}} \quad (3.25a)$$

cabe resaltar que estas ecuaciones son válidas para el caso general de incidencia oblicua en donde el cambio de fase  $\delta_1$  es modificado como sigue

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_1 d_1 \cos \theta_1 \quad (3.22a)$$

donde  $\theta_1$  es el ángulo de refracción en la capa intermedia. Y además hay que tener presente en este caso general de incidencia oblicua, que los coeficientes de Fresnel son diferentes para las polarizaciones  $s$  y  $p$ , por lo que las dos polarizaciones tendrán que tratarse por separado.

### 3.3.3 Espectroscopia de Transmisión y Reflexión

Una de las técnicas de caracterización mayormente utilizadas para el estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas semiconductoras es la espectroscopia de reflexión y transmisión, debido a que es una técnica que es no destructiva, rápida, y de una muy alta precisión. Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz sobre la muestra a incidencia normal, para obtener un haz reflejado y otro transmitido. Tanto el haz reflejado como el transmitido son distinguidos por sus detectores respectivos (ver Fig. 3.3).

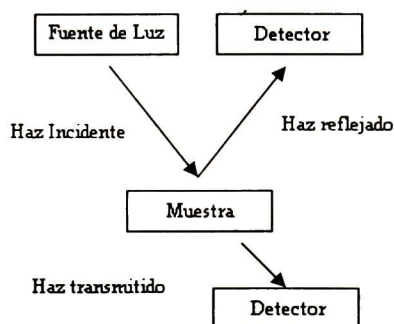


Fig. 3.3. Componentes básicos para mediciones de transmitancia y reflectancia

Las mediciones de reflexión y transmisión de las películas delgadas fueron hechas en un equipo FilmTek™ 3000 (SCI, Inc.) que comprende la región UV-visible del espectro, desde 240 a 840 nm aproximadamente, bajo incidencia normal. Tales mediciones fueron llevadas a cabo en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

Las mediciones de reflexión y transmisión se realizan una vez que los haces de luz, tanto reflejado como transmitido, son detectados y mediante una calibración adecuada se obtienen las razones de la luz reflejado entre la incidente y luz transmitida entre la incidente, y entonces se elabora un modelo físico que queda grabado en el programa del equipo antes mencionado y que es el que describirá la muestra.

En el modelo físico se considera una capa de CdS sobre un sustrato de vidrio transparente marca corning, inmersos en aire. En cuyo caso las expresiones para la reflectancia y transmitancia de la película de CdS a una incidencia normal o cercana a la normal, podemos determinarlas con la ayuda de las ecuaciones (3.24a y 3.25a), quedando como sigue

$$R = \left| \frac{r_{AP} + r_{PS} e^{-2i\delta}}{1 + r_{AP} r_{PS} e^{-2i\delta}} \right|^2 \quad (3.26)$$

$$T = \frac{n_S}{n_A} \left| \frac{t_{AP} t_{PS} e^{-i\delta}}{1 + r_{AP} r_{PS} e^{-2i\delta}} \right|^2 \quad (3.27)$$

donde  $\delta = 2\pi n_p d / \lambda$ ;  $d$  es el espesor de la película;  $\lambda$  es la longitud de onda;  $n_A$  es el índice de refracción del ambiente;  $n_S$  es el índice de refracción del sustrato;  $n_p$  es el índice de refracción complejo de la película,  $r_{AP}$ ,  $t_{AP}$ ,  $r_{PS}$  y  $t_{PS}$  son los respectivos coeficientes de reflexión y transmisión de Fresnel, para la primera interfase (aire-película) y la segunda interfase (película-sustrato). Ahora, del experimento y conociendo los índices de refracción del aire y del sustrato, podríamos simplemente determinar el índice de refracción complejo desconocido de la película, para cada longitud de onda, al invertir las ecuaciones 3.26 y 3.27 y encontrar las soluciones ( $n$  y  $k$ ) para las medidas obtenidas de ( $R$  y  $T$ ) para cada longitud de onda. Sin embargo estos cálculos directos no son viables por las dificultades que envuelven: a) múltiples soluciones, y b) puntos críticos donde convergen soluciones que no pueden ser determinadas[48]. Aun con métodos numéricos, presentan el problema de que la inversión numérica no es única [49], además para cualquier espesor de la película, las ecuaciones de Fresnel dan múltiples soluciones de  $n(\lambda)$  y  $k(\lambda)$  debido a la naturaleza periódica de la expresión  $e^{-i\delta}$ . Incluso, en algunas regiones del espectro las soluciones no pueden encontrarse, lo cual es asociado con mediciones erróneas de  $R$  y  $T$  o a inhomogeneidades de las películas.

Es aquí, donde las teorías clásicas de la absorción y dispersión, son útiles para entender las constantes ópticas en general, ya que permiten construir varios modelos para la función dieléctrica (que podemos relacionarla con  $n$  y  $k$  de las ecs. 3.7 y/o 3.8) para tratar de explicar los efectos de la radiación-materia desde un punto de vista microscópico. La mayoría de estos modelos están basados en la suposición de que las propiedades ópticas de la materia están determinadas por el acoplamiento de varios tipos de osciladores con el campo electromagnético. Nosotros usamos el modelo de Tauc-Lorentz para modelar las constantes ópticas en la región UV-visible del CdS. Este modelo toma en cuenta la estructura no-periódica de la película delgada de CdS debido a su naturaleza policristalina. La ecuación general del modelo de Tauc-Lorentz, usada por el software del equipo FilmTek™ 3000, para describir la función dieléctrica esta dada por [50]

$$\varepsilon_{2\pi}(E) = \begin{cases} \sum_{j=1}^m \frac{AE_oC(E - E_g)^2}{(E^2 - E_o^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases} \quad (3.28)$$

donde la parte real de la función dieléctrica  $\varepsilon_1$  se obtiene por la integración de Kramers-Kroning dada por

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \xi \varepsilon_2(\xi) (\xi^2 - E^2)^{-1} d\xi \quad (3.29)$$

donde la  $P$  es debida a la parte principal de la integral de Cauchy. Este modelo de Tauc-Lorentz para la función dieléctrica emplea cinco parámetros: el ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ , la frecuencia resonante de Lorentz  $E_o$ , el parámetro de ensanchamiento  $C$ , el factor de ajuste  $A$  que incluye los elementos matriciales de las transiciones ópticas, y el termino no dispersivo  $\varepsilon_1(\infty)$ . Entonces con estos parámetros del modelo de Tauc-Lorentz, el software predice las constantes ópticas desconocidas de las ecuaciones (3.28, 3.29, 3.7 y 3.8). Posteriormente el equipo



realiza una simulación de las medidas de reflexión y transmisión (con ayuda de las ecuaciones 3.26 y 3.27), por medio del modelo seleccionado y con los datos de arranque (índices de refracción del substrato y del aire). Una vez que el equipo arroja curvas simuladas, se comparan con las curvas medidas del experimento. Por lo tanto se determinan las constantes ópticas y espesores de la película con el siguiente sistema de ecuaciones

$$T_{Teorica}(n, k, h, \lambda) - T_{Exp}(\lambda) = 0 \quad (3.30)$$

$$R_{Teorica}(n, k, h, \lambda) - R_{Exp}(\lambda) = 0$$

este proceso continua iterativamente hasta obtener un error de ajuste RMSE que minimicé los datos experimentales con respecto a los que proporciona el modelo. Este error de ajuste que debe ser considerablemente pequeño. La función RMSE es definida como la raíz del error cuadrático medio, y se determina por la siguiente expresión

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{(R_j^{Teorica} - R_j^{Exp})^2}{\sigma_{R_j}^{Exp}} + \frac{(T_j^{Teorica} - T_j^{Exp})^2}{T_{T_j}^{Exp}} \right]} \quad (3.31)$$

donde  $\sigma^{Exp}$  denota las desviaciones estándar de las cantidades experimentales medidas.

Junto con las mediciones de reflexión y transmisión realizadas sobre las muestras, también se obtienen las constantes ópticas  $n$  y  $k$  para cada longitud de onda. De igual forma, el equipo de reflexión y transmisión proporciona, mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales, los valores de espesor y rugosidad, ambos en nanómetros.

### 3.7 Propiedades Eléctricas

La conductividad eléctrica  $\sigma$ , es una propiedad intrínseca de un material, medida generalmente en  $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ . Sin embargo, el valor numérico de ésta en un semiconductor es función de un gran número de variables, ya que cuando estos interactúan con diferentes tipos de radiación (electromagnética, nuclear, etc.), ó intensos campos eléctricos y magnéticos, pueden generar portadores de carga libres, los cuales modifican el valor total de  $\sigma$  del mismo. Es por esto que para un semiconductor, usualmente se reporta su conductividad en oscuro y en presencia de una radiación electromagnética, en donde el exceso de portadores de carga es originado principalmente por la absorción de fotones con energía suficiente para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y este incremento en la conductividad es definido como fotoconductividad.

Cabe resaltar que los electrones y huecos de desequilibrio, tienen una energía mucho mayor que la energía térmica promedio, la cual van perdiendo mediante colisiones con portadores en equilibrio y fonones. El tiempo característico de este proceso es el tiempo de relajación de energía  $\tau_\epsilon$ . Y su movilidad será la misma que la de los portadores en equilibrio. Debido a que el tiempo de vida  $\tau$  de los portadores en las bandas es mucho mayor que  $\tau_\epsilon$ , por lo que el cambio en la movilidad puede ser despreciado. De aquí que, en presencia de los  $\Delta n$  electrones y  $\Delta p$  huecos de desequilibrio, la fotoconductividad puede ser escrita en la forma:

$$\Delta\sigma = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (3.42)$$

En donde las concentraciones de los portadores de desequilibrio  $\Delta n$  y  $\Delta p$  dependen de la intensidad y duración de iluminación a que se somete el semiconductor. Es por esto que después de iniciar la iluminación, y a medida que aumenta la concentración de portadores de carga en desequilibrio, comienza a

desarrollarse el proceso de recombinación. Puesto que la velocidad de generación de portadores de carga en desequilibrio permanece constante para la iluminación constante, la intensidad de recombinación pronto alcanza la intensidad del proceso de generación de portadores y se establece el valor estacionario de la concentración de desequilibrio de fotoportadores  $\Delta n_{est}$  y  $\Delta p_{est}$ , como se muestra en la fig. 3.444. A este valor estacionario de la concentración de portadores en desequilibrio le corresponde el estado estacionario de la conductividad de desequilibrio:

$$\Delta\sigma_{est} = e\beta\alpha I(\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p) \quad (3.43)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  caracterizan la interacción de la luz con la sustancia y describen los procesos de generación de portadores de desequilibrio, mientras que las movilidades y los tiempos de vida caracterizan la interacción de los portadores con la sustancia y determinan los procesos de movimiento y recombinación de los portadores de carga en desequilibrio. Entonces, si un semiconductor se ilumina por un pulso luminoso rectangular, como se muestra en la Fig.3.4

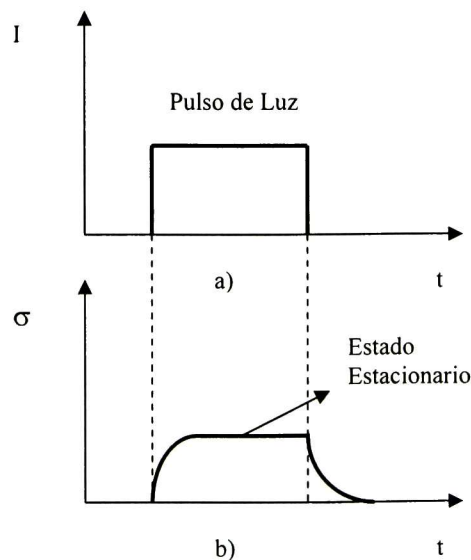


Fig. 3.4. a) Pulso rectangular de Luz, b) Relajación de la Fotoconductividad

Al conectar la luz, el estado estacionario de la fotoconductividad (ec. 3.43) no se alcanza instantáneamente, sino solo después de cierto tiempo de iniciar la iluminación e interrumpiendo la luz la conductividad de desequilibrio desaparece también después de cierto tiempo de haber suspendido la iluminación Fig.3.4 b)

Las curvas de crecimiento y decrecimiento de la conductividad de desequilibrio se llaman curvas de relajación de la fotoconductividad. Si se analiza esta curva al alcanzar su estado estable, se tendrá una conductividad  $\sigma_i$ , mientras se mantenga iluminada la muestra y la corriente  $\sigma_o$  después de un largo tiempo de haber interrumpido la iluminación, de manera que a partir de estos valores se puede calcular la llamada fotosensibilidad S del semiconductor,

$$S = \frac{\sigma_i - \sigma_o}{\sigma_o} \quad (3.44)$$

la cual es una descripción más orientada hacia la utilización de los semiconductores en dispositivos [51]. Para determinar estos valores en nuestros materiales, primero se depositaron contactos eléctricos de oro sobre la superficie de las muestras en una estructura coplanar como se muestra en la Fig.3.5.

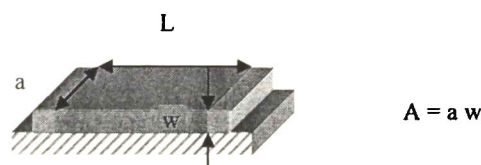


Fig. 3.5. Contactos depositados sobre las películas delgadas de CdS en una estructura coplanar

En seguida se colocaron las muestras en una “cámara oscura” y se fijaron los contactos eléctricos a una diferencia de potencial de 3 V. Luego se midió la corriente eléctrica en oscuro y después de alcanzar el estado estacionario bajo

iluminación. Para realizar estas mediciones con una precisión se uso el software *mu1500xp2000*.

La fuente luminosa empleada consistió de una lámpara de 15 W de potencia, la cual se encontraba a 10.5 cm de la muestra para proporcionar una iluminación homogénea.

Con estos datos experimentales, calculamos la resistencia de las muestras y en seguida la resistividad  $\rho$  (la cual es numéricamente igual a  $\sigma^{-1}$ ) de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (3.45)$$

donde L y A son la longitud y el área de la sección transversal respectivamente.

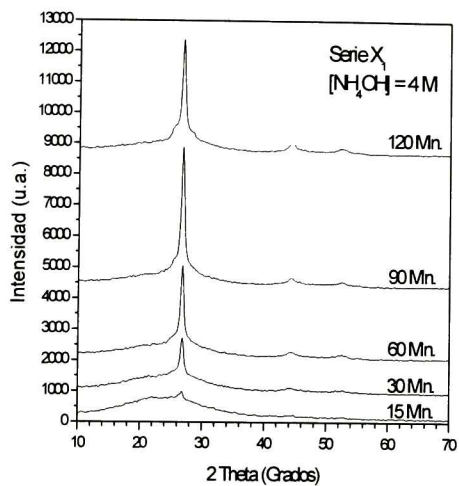


#### 4.1 Series X

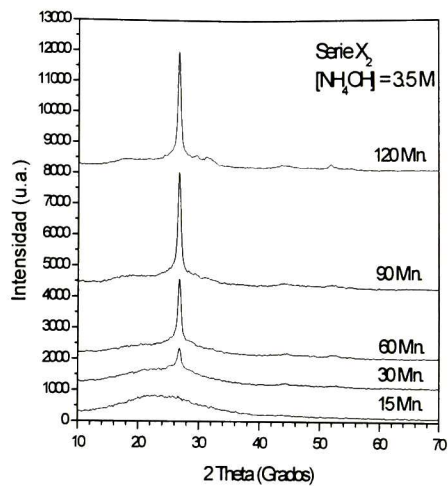
En estas series se obtuvieron películas delgadas de color amarillento, muy homogéneas, con cierta transparencia y reflexión especular. También presentan una fuerte adherencia al sustrato. Fue notoria la alta razón de depósito, ya que la solución de depósito cambiaba de un color inicialmente transparente a uno amarillento al cabo de unos 10 minutos en el baño térmico a 70 °C. Por esta razón es de esperarse obtener películas muy gruesas en estas series X.

##### 4.1.1 Propiedades Estructurales

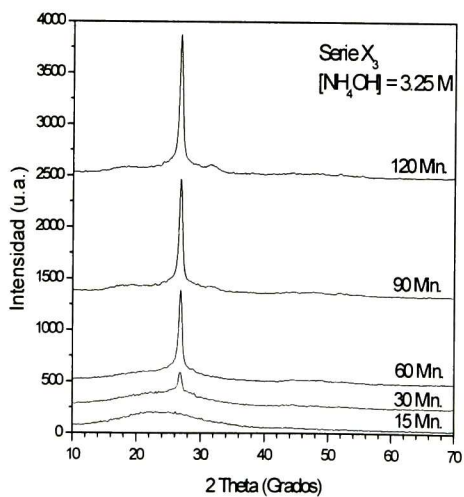
En las Figuras 4.1 a 4.3 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS de las series X. En primer lugar se puede ver que las películas delgadas son policristalinas, y segundo, que las señales que presentan estas se relacionan con las líneas de difracción producidas por los planos cristalinos (100), (002), (101) y (110) del CdS en su fase hexagonal. También se aprecia que la intensidad de difracción de cada plano cristalino decrece conforme disminuye la concentración de hidróxido de amonio. Esto se debe a una disminución del espesor de las películas, produciendo que los rayos X encuentren menos centros de dispersión. Aun cuando el hidróxido de amonio no forma parte de la película, sí tiene un impacto sobre la hidrólisis de la tiourea, por lo que regula la cantidad de iones azufre presentes en la solución de crecimiento. Es por esto que a concentraciones muy bajas de amoniaco (y en las muestras con 15 minutos de depósito) obtenemos solamente una banda ancha que se encuentra centrada alrededor de los 25 grados, y que corresponde a la señal típica de un material amorfo como el sustrato de vidrio.



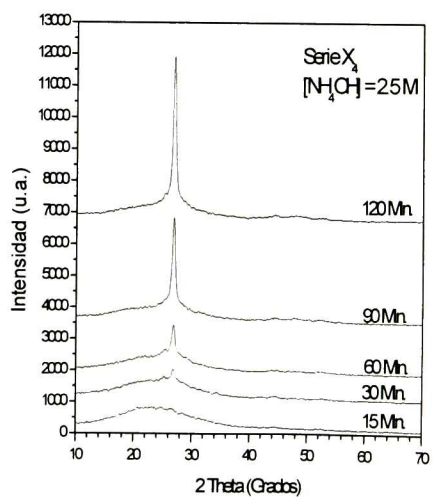
a) Serie X1



b) Serie X2

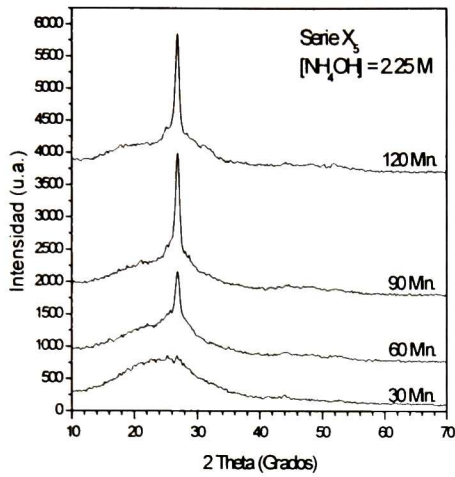


c) Serie X3

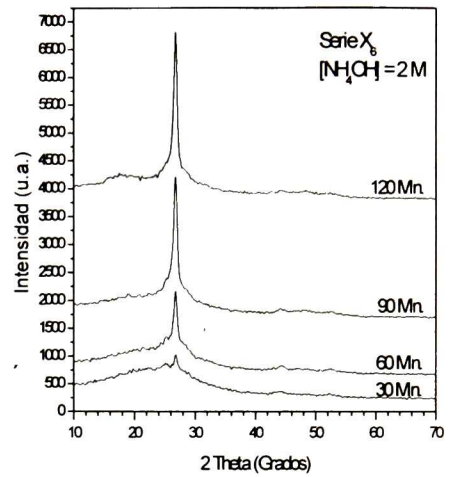


d) Serie X4

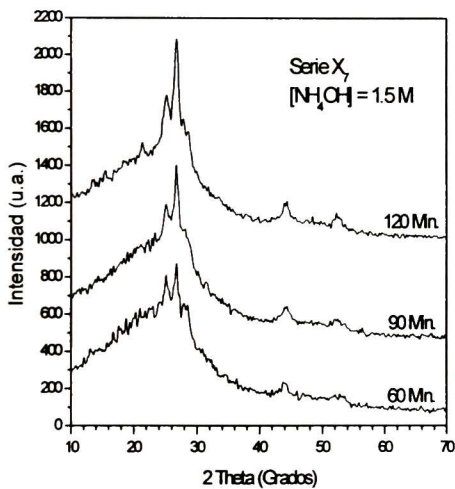
**Fig. 4.1.** Patrones de difracción de las películas de CdS series X1 a X4, para concentraciones de hidróxido de amonio de a) 4 , b) 3.5, c) 3.25 y d) 2.5 M.



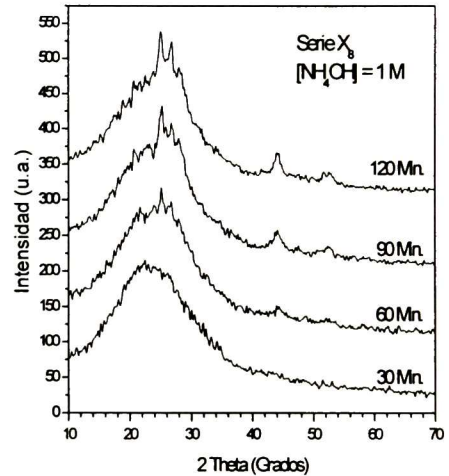
a) Serie X5



b) Serie X6



c) Serie X7

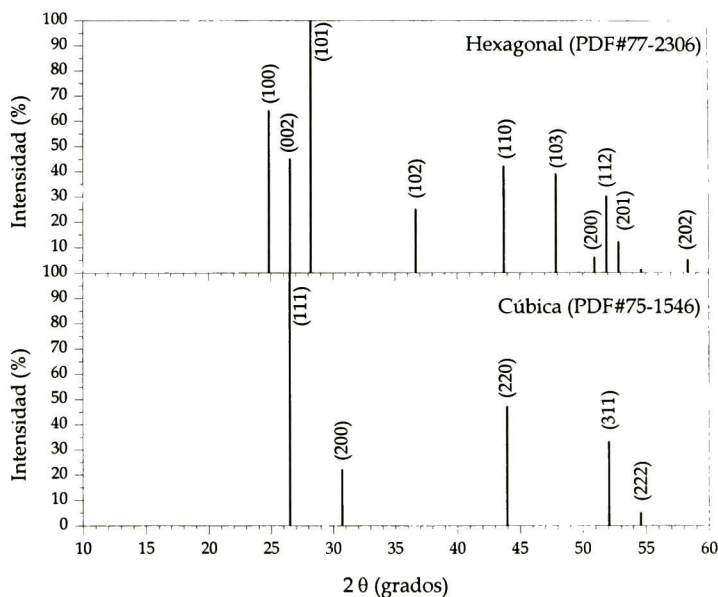


d) Serie X8

Fig. 4.2. Patrones de difracción de las películas de CdS series X5 a X8, para concentraciones de amoníaco de a) 2.25 , b) 2, c) 1.5 y d) 1 M.

Adicionalmente, en la Fig. 4.2 puede advertirse una orientación preferencial de crecimiento en el plano (002), en base a que se observa un pico de difracción dominante en aproximadamente  $26^\circ$ , y que corresponde a este plano de la fase

hexagonal. Y es que, la intensidad relativa de este plano (002) comparada con los otros picos observados en el patrón a  $44^\circ$  y  $52^\circ$  (que corresponden a los planos (110) y (311), respectivamente) es mayor en la Fig. 4.1 que en el difractograma obtenido de la base de datos del equipo, como se observa en la Fig. 4.3. Esta orientación preferencial a lo largo del plano (002), ha sido reportada frecuentemente en la literatura en crecimientos por deposición química del CdS [52-53].



**Fig. 4.3.** Difractograma del Sulfuro de Cadmio en su fase hexagonal y cúbica

Así mismo, en las Figs. 4.2 b) y c) se puede ver, que a partir de la muestra con una concentración de amoníaco de 1.5 M comienza a distinguirse la aparición de un pico en 44 grados de dos theta correspondiente al plano (110) del CdS en su fase hexagonal, por lo que tenemos un cambio en la orientación preferencial de crecimiento de los cristalitos, al pasar de una concentración de hidróxido de amonio de 2 a 1.5 M, ya que la intensidad del plano (002) disminuye abruptamente en este intervalo. Esto nos permite la posibilidad de modular el grado de textura de las películas delgadas, a partir de simples cambios en la concentración molar de los reactivos en la solución de depósito.

#### 4.1.1.1 Tamaño de Cristalito y Constante de Red c

El ajuste del pico de difracción correspondiente al plano (002) a curvas gaussianas, permitió determinar la posición del pico asociado a este patrón de una manera más precisa, así como el valor del ancho medio del mismo, como se muestra en la figura 4.4. Con esta información y la relación de Debye-Scherer descrita se calculo el tamaño de cristalito para el CdS en función de la concentración de hidróxido de amonio, los resultados se presentan en la figura 4.5.

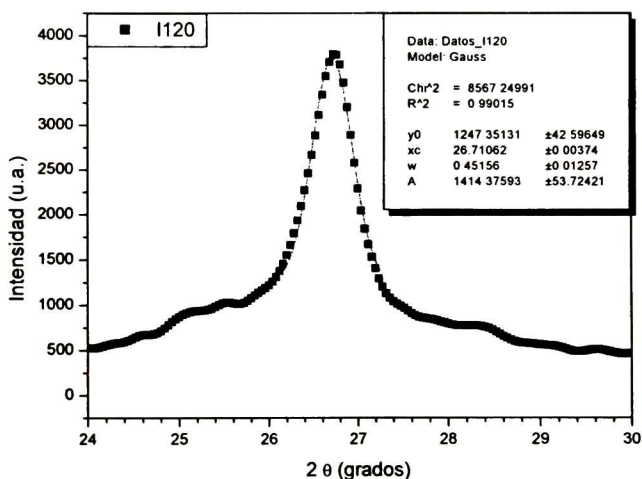
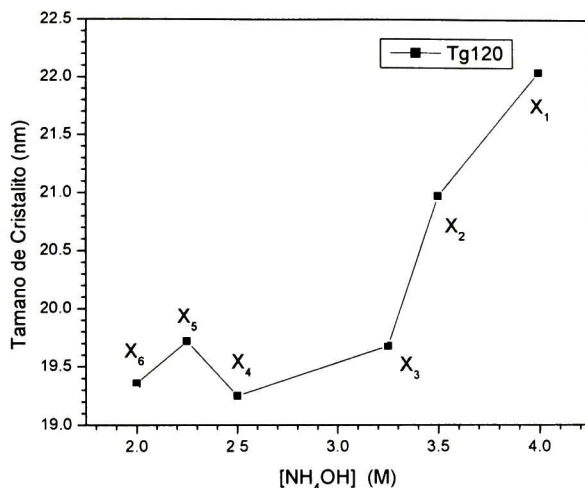


Fig. 4.4. Ajuste gaussiana del pico de difracción debido al plano (002) de la Serie X1

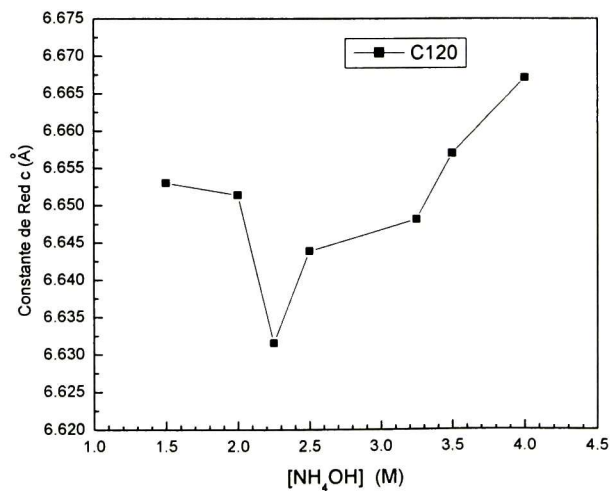
Con respecto a la figura 4.5 se puede ver que para concentraciones menores a 3.25 M el tamaño de cristalito es casi constante (a un valor aproximado a 19.5 nm) y al pasar de 3.25 a 4 M el tamaño de cristalito se incrementa notoriamente. Esto nos permite concluir que la distribución del tamaño de grano sufre muy poca influencia de la cantidad de iones OH presentes en la solución de depósito. Este valor prácticamente constante del tamaño de cristalito es igualmente observado para tiempos de depósito de 60 y 90 minutos, en donde el tamaño de cristalito promedio fue de 18 y 18.5 nm. *Estos resultados indican que el incremento en el espesor de la*



*película que se da en estas etapas, es debido principalmente al incremento en el número de granos, en lugar de un incremento en el tamaño del mismo. En cuanto al tamaño de cristalito para los tiempos de depósito de 15 y 30 minutos no fue posible ajustar las señales de difracción de las películas por ser muy delgadas.*



**Fig. 4.5.** Tamaño de cristalito asociado con la orientación (002) para las series X



**Fig. 4.6.** Variación de la constante de red de las películas de CdS de las series X

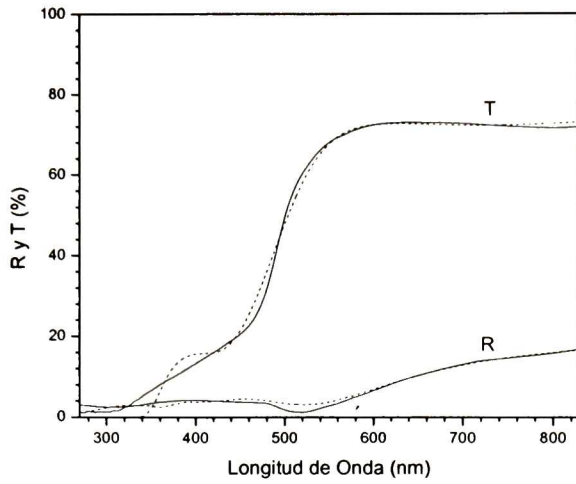
En la Fig. 4.6 se muestran los valores de la constante de red  $c$  en función de la concentración de amoníaco en la solución de crecimiento. Dichos valores fueron

calculados a partir del plano (002) del CdS Hexagonal y con el uso de las ecuaciones 3.1 y 3.2 del capítulo anterior. Se aprecia en primer lugar que resultan ser menores que los valores de  $c$  reportadas para el CdS en monocristal ( $6.713 \text{ \AA}^\circ$ ). Lo anterior indica que los recubrimientos se encuentran bajo tensión a lo largo del plano (002), plano paralelo al sustrato. En segundo lugar se puede ver que el valor de  $c$  tiende a disminuir conforme se reduce concentración de hidróxido de amonio presente en la solución de depósito. Dichos valores disminuyen de  $6.667 \text{ \AA}$  hasta  $6.630 \text{ \AA}$  correspondientes a concentraciones de amoniaco de  $4 \text{ M}$  hasta  $2.25 \text{ M}$ , respectivamente. A partir  $2.25 \text{ M}$  el valor de la constante de red  $c$  llega a un máximo valor de compresión, ya que al seguir disminuyendo la concentración de amoniaco en la solución de depósito, observamos que el valor de la constante de red  $c$  aumenta a  $6.653 \text{ \AA}$ . Estos cambios en la constante de red podrían tener repercusiones en el ancho de banda de energía prohibida ya que *al compactarse la red cristalina del sulfuro de cadmio, se traslapan aún mas las nubes electrónicas que forman el enlace de par electrónico* (el cual al romperse equivale al traspaso de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción en el semiconductor) ocasionando que el enlace sea más fuerte y por ende se requerirá de una mayor energía para romperlo.

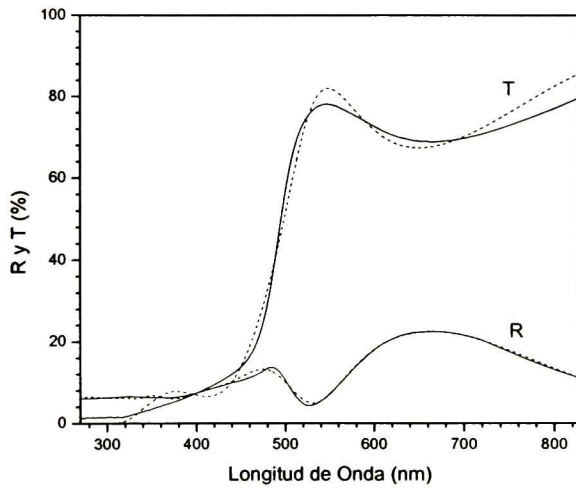
#### **4.1.2 Propiedades Ópticas**

Para el estudio de las propiedades ópticas de las películas delgadas se empleó la técnica de Espectroscopia de Reflexión y Transmisión. En las figura 4.7 a 4.11 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de las series X1, que corresponden a una concentración de hidróxido de amonio de  $4 \text{ M}$ . Estos espectros son representativos de todas las series X. En ellos podemos ver un comportamiento de la transmitancia similar para casi todas las muestras medidas, en donde a longitudes de onda menores a  $450 \text{ nm}$  la muestra comienza a absorber y la transmisión disminuye, lo que corresponde al borde de absorción

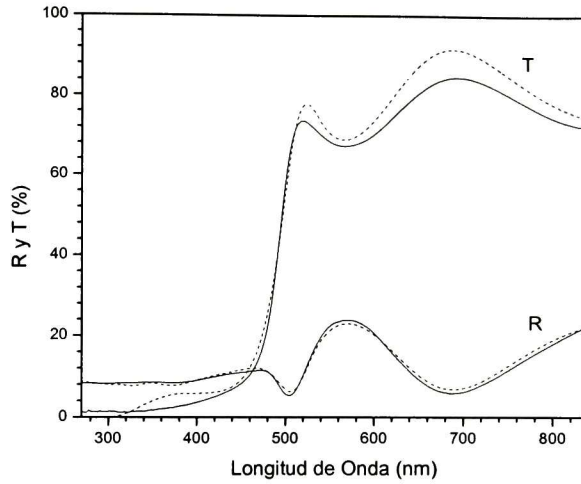
fundamental del CdS, que es del orden de 2.54 eV a 300 K. Esto se explica debido a que la energía de los fotones incidentes a esta longitud de onda, corresponde a la energía necesaria para promover electrones del tope de la banda de valencia al fondo de la banda de conducción, originando así que decrezca la luz transmitida. Además se puede ver que en longitudes de onda mayores a la del borde, existe una transmisión entre 70 y 90 %. Por otro lado, la reflexión está entre 5 y 25 % en todo el intervalo de medición. Estas condiciones son deseables en los materiales a ser usados como capa ventana en celdas solares policristalinas. Por otra parte, los espectros presentan oscilaciones de interferencia las cuales se observan más claramente en la región de transparencia de las películas ( $\lambda > 440$  nm) ; al máximo (mínimo) en reflectancia le corresponde un mínimo (máximo) en transmitancia. Estas oscilaciones de interferencia se observan mas claramente en las Figuras 4.8 a 4.11, debido a que el espesor de estas películas es mayor en comparación a los de las figuras anteriores, siendo de 400 nm para la película en esta figura, mientras que para la película de CdS de la figura anterior es de 216.5 nm. En las figuras 4.7 a 4.11, se observa también que los espectros de reflectancia tienden a decaer al aumentar el tiempo de depósito, lo cual es causado por una disminución de la rugosidad superficial de las películas. Esta rugosidad superficial hace que la luz incidente sobre la muestra se disperse en diversas direcciones, la cual no es contabilizada en el espectro de reflectancia medido, dando un valor menor del esperado. Como se mencionó en el capítulo anterior, a partir del equipo de reflexión y transmisión es posible obtener parámetros ópticos tales como el espesor, rugosidad, ancho de banda de energía prohibida  $E_g$  y constantes ópticas por medio del ajuste de las mediciones de reflectancia y transmitancia realizadas a las muestras, haciendo uso para esto de modelos apropiados a cada material. Para el caso del CdS, se consideró un sistema aire-película-substrato, en el cual los espectros ajustados se obtienen con una función dieléctrica compleja para la película modelada por la expresión de Tauc-Lorentz, la cual está incluida en el software del sistema de medición óptica. Dichos ajustes se presentan en líneas punteadas en las Figs. 4.7 a 4.11.



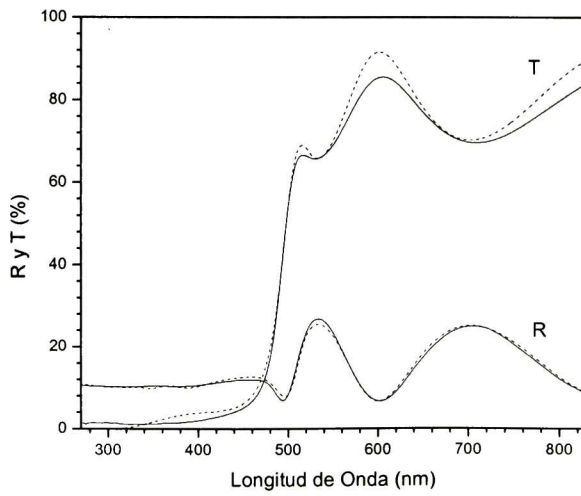
**Fig. 4.7.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X<sub>1</sub> depositadas durante 15 min.



**Fig. 4.8.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X<sub>1</sub> depositadas durante 30 min.

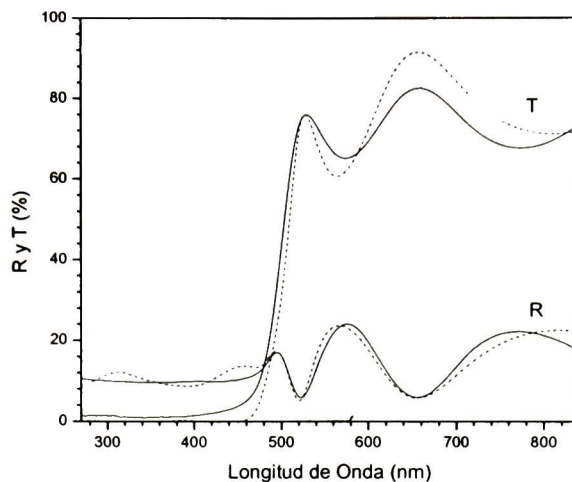


**Fig. 4.9.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X<sub>1</sub> depositadas durante 60 min.



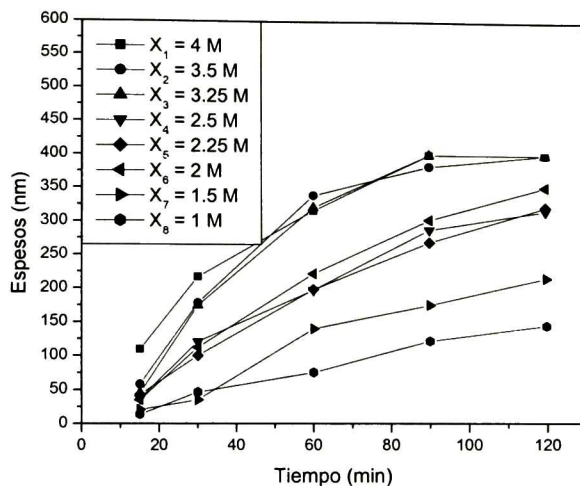
**Fig. 4.10.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X<sub>1</sub> depositadas durante 90 min.





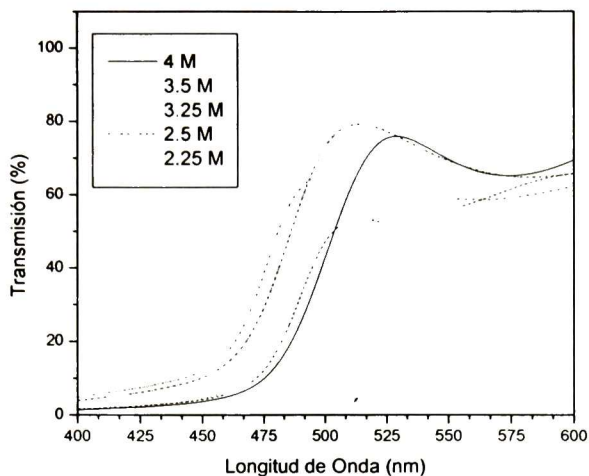
**Fig. 4.11.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las películas delgadas de CdS de la Serie X<sub>1</sub> depositadas durante 120 min.

Los espesores de las series X, derivados del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.12, para muestras con 15, 30, 60, 90 y 120 min. de depósito. Se aprecia en primer lugar que el hidróxido de amonio favorece el grosor de las películas, lo cual ha sido reportado previamente en la literatura [54]. En segundo lugar se puede ver que las películas de estas Series X pueden crecerse por intervalos, ya que para concentraciones de hidróxido de amonio entre 4 y 3.25 M las películas prácticamente tienen el mismo espesor, lo que muestra un valor de saturación en la hidrólisis de la tiourea para concentraciones de amoníaco de 3.25 M. Sin embargo, las películas delgadas de CdS en este intervalo de concentraciones presentan cambios a nivel estructural (de acuerdo a lo observado en la sección 4.1), lo cual puede explicarse considerando que el exceso de hidróxido de amonio influye en la formación de los hidróxidos de cadmio que son los centros de nucleación en las primeras etapas de crecimiento de las películas delgadas. Existe un segundo intervalo de concentraciones de hidróxido de amonio en que las películas delgadas de CdS tienen espesores muy similares, y corresponde a concentraciones entre 2 y 2.5 M.



**Fig. 4.12.** Espesores de las Series X en función de la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$

En la figura 4.13 se observa que el borde de absorción en alrededor de 460 nm tiende a moverse hacia longitudes de onda menores cuando, la concentración de amoníaco presente en la solución de crecimiento disminuye. En éstas se muestran los espectros de transmisión de las series X1 a X5 con un tiempo de depósito de 120 min., siendo la concentración de amoníaco de 4 M para la serie X1, mientras que para la serie X5 es de 2.25 M. Esto a su vez, lo podemos asociar a desplazamientos del borde a absorción fundamental a valores más altos, ya que a medida que se disminuye el amoníaco se requerirá absorber fotones más energéticos para promover electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Este comportamiento puede ser explicado mediante los esfuerzos de compresión con que crece la estructura cristalina del CdS en ese intervalo de concentraciones, lo que repercute en una fuerza de atracción mayor de los electrones que forman el enlace de par electrónico, por lo tanto se requerirá de una mayor energía para romperlo y así promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

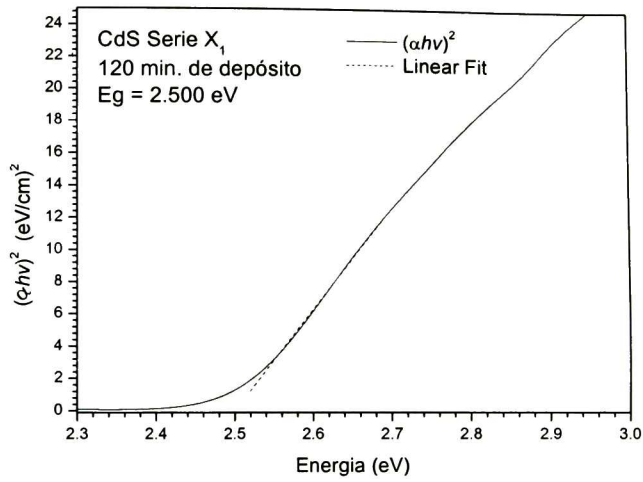


**Fig. 4.13.** Espectros de Transmisión y Reflexión de las Series X con 120 min. de depósito

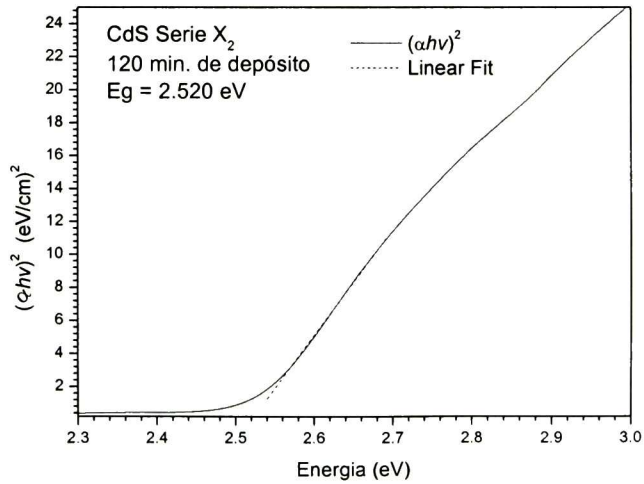
En base a los espectros experimentales de  $T$  se puede calcular el valor del ancho de banda de energía prohibida,  $E_g$ , de cada una de las películas en términos del coeficiente de absorción  $\alpha$  y la energía  $E$  de la radiación incidente. Debido a que la expresión para calcular el valor del gap directo en semiconductores con bandas de valencia y de conducción parabólicas es

$$\alpha \hbar\nu \propto (\hbar\nu - E_g)^{1/2} \quad (4.1)$$

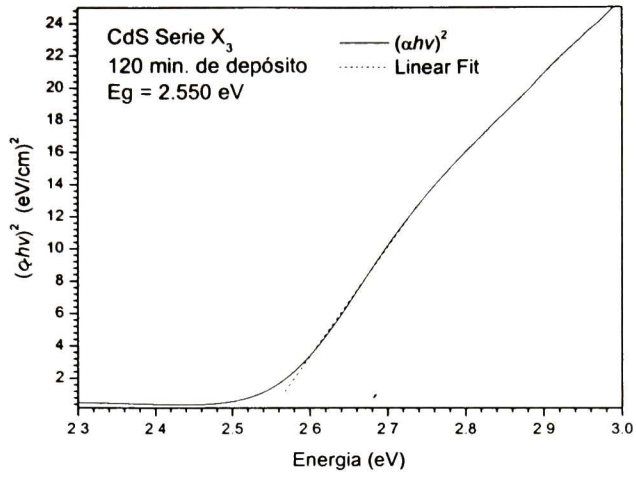
Donde  $\hbar\nu$  es la energía del haz incidente (la cual esta en eV para mayor facilidad),  $E_g$  es el valor del gap, el cual se calcula al graficar  $(\alpha \hbar\nu)^2$  en función de  $\hbar\nu$ . Entonces se ajusta a una línea recta el intervalo del borde de absorción y la intersección de esta línea recta con el eje da el valor de energía para  $E_g$ , como se muestran en las siguiente figuras



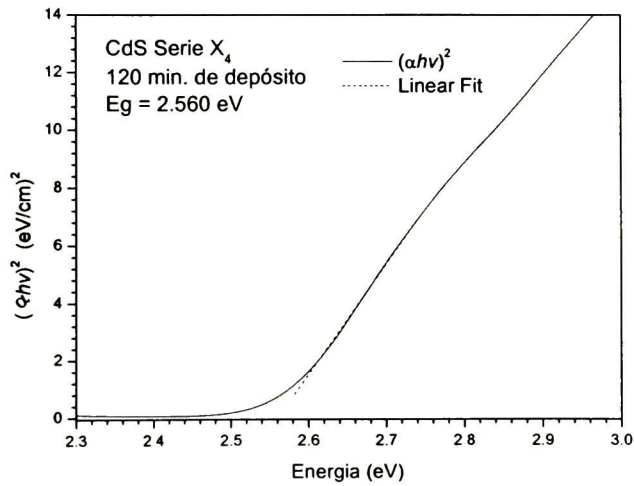
**Fig. 4.14.** Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de una película de la Serie X<sub>1</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 4M.



**Fig. 4.15.** Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de una película de la Serie X<sub>2</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 3.5M.

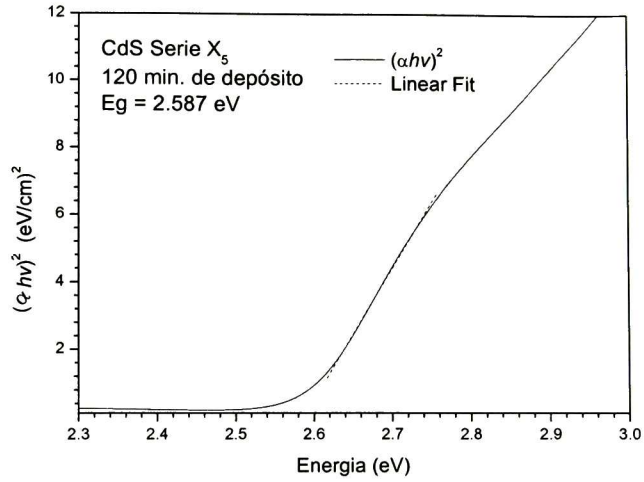


**Fig. 4.16.** Ajuste lineal para determinar el valor de  $E_g$ , de una película de la Serie X<sub>3</sub> con 120 min. de depósito para  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 3.25M$ .

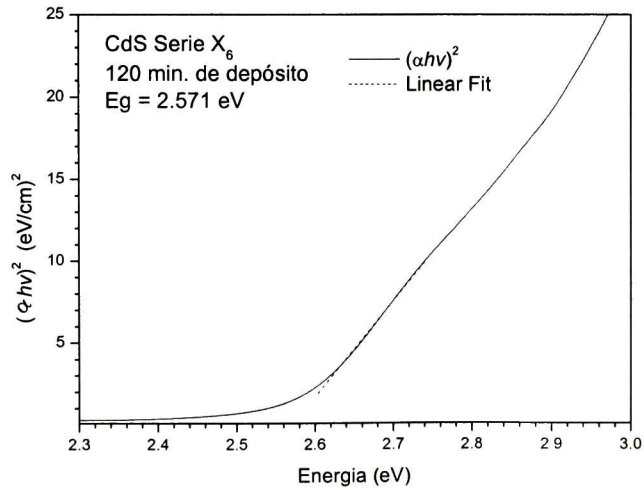


**Fig. 4.17.** Ajuste lineal para determinar el valor de  $E_g$ , de una película de la Serie X<sub>4</sub> con 120 min. de depósito para  $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2.5M$ .





**Fig. 4.18.** Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de una película de la Serie X<sub>5</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 2.25M.



**Fig. 4.19.** Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de una película de la Serie X<sub>6</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 2M.

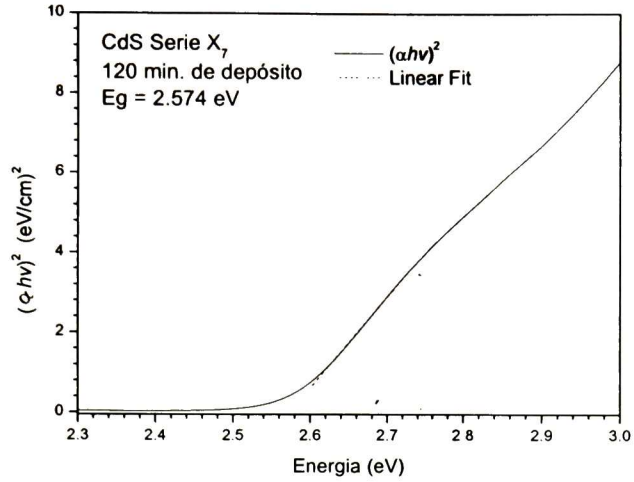


Fig. 4.20. Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de una película de la Serie X<sub>7</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 1.5 M.

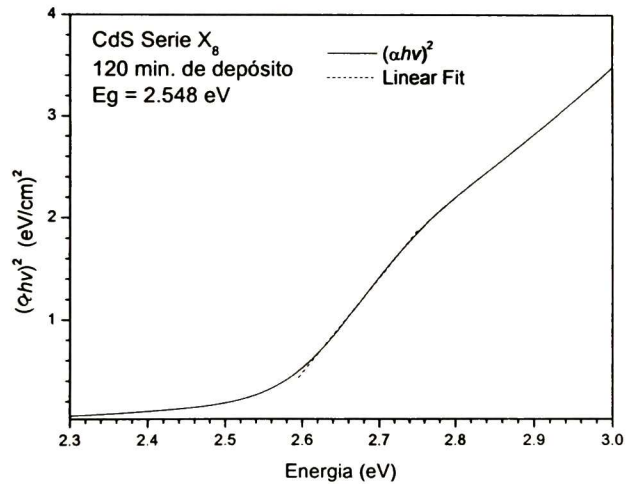
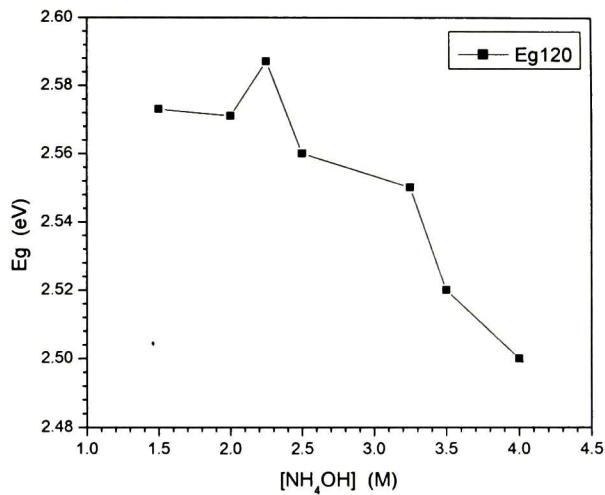


Fig. 4.21. Ajuste lineal para determinar el valor de E<sub>g</sub> de la película de una Serie X<sub>8</sub> con 120 min. de depósito para [NH<sub>4</sub>OH] = 1 M.

En la figura 4.22 se presentan los valores del ancho de banda de energía prohibida, E<sub>g</sub>, obtenidos para cada una de las concentraciones de las Series X con un tiempo de depósito de 120 min. Se puede notar que el gap de las muestras

tienden a aumentar conforme se disminuye la concentración de hidróxido de amonio en la solución. Dichos valores aumentan de 2.5 hasta 2.59 eV correspondientes a concentraciones de hidróxido de amonio de 4M hasta 2.25 M, respectivamente. A partir de 2.25 M el valor del ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ , llega a un máximo valor, ya que al seguir disminuyendo la concentración de hidróxido de amonio en la solución de depósito, observamos que el valor de  $E_g$  disminuye.



**Fig. 4.22.** Valores de  $E_g$  para diferentes concentraciones de amoníaco en las películas de CdS

En base a los corrimientos de la constante de red, Fig. 4.6, se asume que estos cambios en el valor de  $E_g$  se deben a los esfuerzos de tensión y compresión (en dirección paralela a la superficie del sustrato) de la red cristalina del sulfuro de cadmio.

#### 4.1.3 Propiedades Eléctricas de Series X

En cuanto a las mediciones de fotoconductividad y resistividad de las películas de CdS, solo se efectuaron en aquellas películas que por su espesor eran más promisorias a ser implementadas en una celda solar, escogiendo espesores

entre 140 y 200 nm aproximadamente. Se calcularon las resistividades de las muestras a partir del método descrito en la sección 3.3. En donde la fuente luminosa empleada consistió de una lámpara de 15 W, la cual se encontraba a 10.5 cm de la muestra para proporcionar una iluminación homogénea. Para medir el grado de fotosensibilidad de las muestras, estas se colocaron en la cámara oscura a una diferencia de potencial constante de 3 V y se midió la corriente eléctrica que circulaba a través de las películas, determinándose así la resistividad en oscuro de las películas delgadas. Las resistividades obtenidas se presentan en la tabla 4.1. En ésta se puede ver que los valores de resistividad en oscuro de todas las muestras analizadas están en alrededor de  $10^5$ - $10^7$   $\Omega$ -cm.

Serie	[ NH <sub>4</sub> OH ] (M)	Espesor (nm)	$\iota$ osc (A)	$\iota$ ilum (A)	$\rho$ osc ( $\Omega$ cm)	$\rho$ ilum ( $\Omega$ cm)
X1	4	216.5	5E-10	1.09E-05	7.14E+05	1.51E+01
X2	3.5	177.8	2E-10	3.52E-06	1.47E+06	6.89E+01
X3	3.25	173.9	8E-11	4.22E-06	3.59E+06	5.38E+01
X4	2.5	196.9	4E-11	2.89E-06	8.13E+06	9.63E+01
X5	2.25	197.9	4E-11	5.61E-06	1.78E+07	9.17E+01
X6	2	302.5	2E-10	8.10E-06	5.44E+06	8.02E+01
X7	1.5	175.1	5E-11	4.29E-07	7.70E+06	8.78E+02
X8	1	144.9	6E-10	4.73E-06	5.80E+05	5.63E+01

**Tabla. 4.1.** Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series X

En la Fig. 4.23 se muestran los valores de la resistividad en oscuro  $\rho_o$ , en función de la concentración de amoníaco. Se aprecia en primer lugar que al variar la concentración de amoníaco podemos modular la resistividad en oscuro en más de un orden de magnitud. En segundo lugar se puede ver que el valor de  $\rho_o$  tiende a disminuir a conforme se reduce la concentración de amoníaco presente en la solución de depósito. Dichos valores aumentan de  $7.15 \times 10^5$   $\Omega$  cm hasta  $1.78 \times 10^7$   $\Omega$  cm correspondientes a concentraciones de amoníaco de 4 M hasta 2.25 M. A partir de este punto, se puede ver que al seguir disminuyendo la concentración de amoníaco en la solución de crecimiento el valor de la resistividad tiende a disminuir hasta un valor de  $7.15 \times 10^5$   $\Omega$  cm, para a una concentración de 1M. Para apreciar

mejor estos cambios se presenta en la Fig. 4.24 estos valores de resistividad en oscuro de las series X en escala logarítmica.

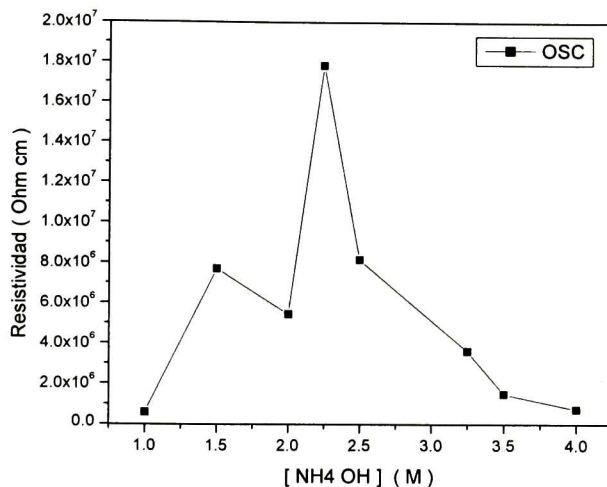


Fig. 4.23. Resistividad en Oscuro en función de concentración molar de amoniaco

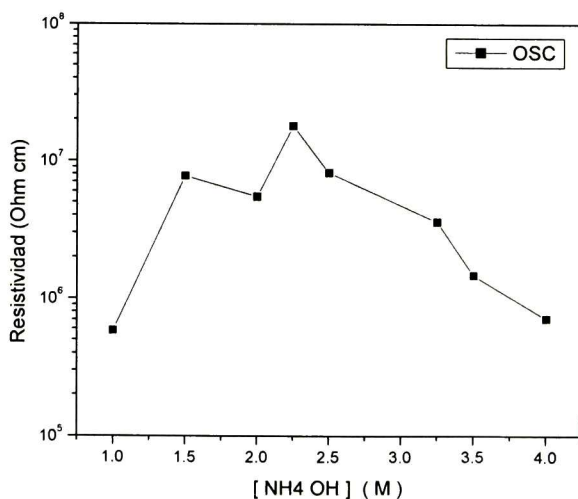
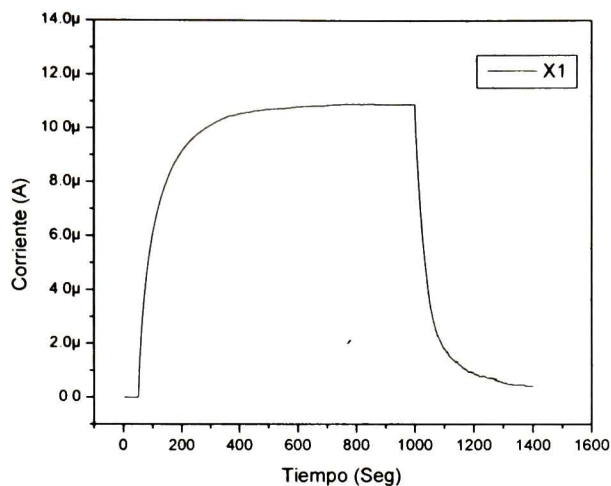


Fig. 4.24. Resistividad en Oscuro en escala logarítmica en función de la concentración molar de hidróxido de amonio

Cuando las películas fueron iluminadas se presentó un rápido incremento en el valor de la corriente eléctrica, aumentando en varios ordenes de magnitud como se muestra en la grafica 4.24 en donde se presenta el patrón de fotoconductividad de la muestra X<sub>1</sub>, el cual es representativo de las series X. Cabe resaltar que la



iluminación permanece un tiempo tal que permita medir una lectura de corriente estacionaria, este tiempo fue de 15 min aproximadamente.

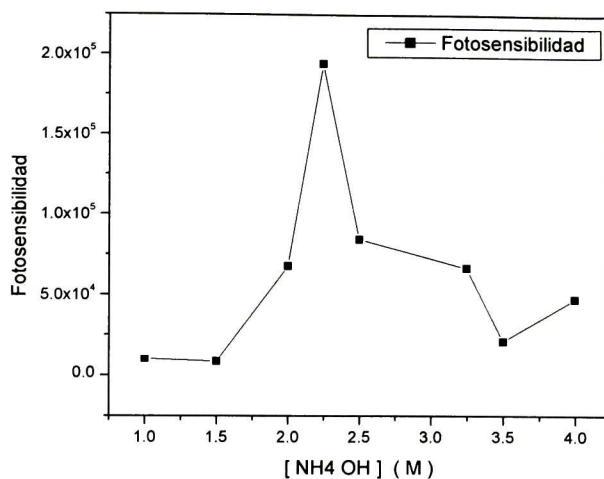


**Fig. 4.25.** Patrón de fotoconductividad de la serie X<sub>1</sub>

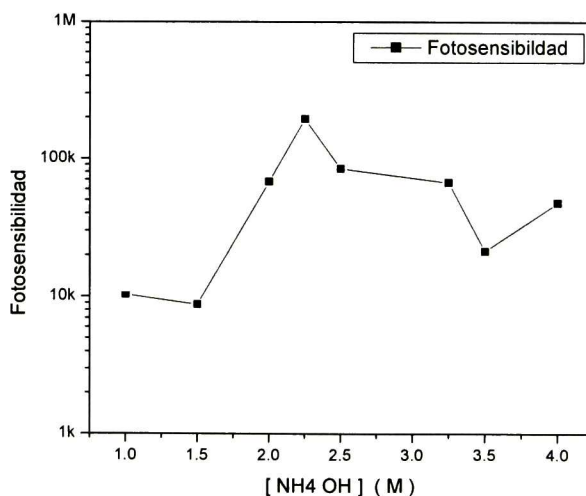
Para determinar los valores de la fotosensibilidad de las películas delgadas de las series X, utilizamos la ecuación 3.44 de la sección 3.3, en donde determinamos los valores de la conductividad de las películas (en oscuro y bajo iluminación constante), a partir de los datos de la tabla 4.1. Obteniendo los siguientes resultados

Serie	[ NH <sub>4</sub> OH ] (M)	$\sigma_{osc} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\sigma_{ilum} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
X1	4	1.40E-06	6.64E-02	4.74E+04
X2	3.5	6.81E-07	1.45E-02	2.13E+04
X3	3.25	2.79E-07	1.86E-02	6.67E+04
X4	2.5	1.23E-07	1.04E-02	8.44E+04
X5	2.25	5.61E-08	1.09E-02	1.94E+05
X6	2	1.84E-07	1.25E-02	6.78E+04
X7	1.5	1.30E-07	1.14E-03	8.77E+03
X8	1	1.72E-06	1.78E-02	1.03E+04

**Tabla. 4.2.** Valores de Fotosensibilidad de las series X



**Fig. 4.26.** Fotosensibilidad de las Series X



**Fig. 4.27.** Fotosensibilidad en escala logarítmica de las Series X

En la Fig. 4.25 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de amoníaco. En esta se puede ver que las películas que son más resistivas son las que presentan una mayor fotosensibilidad, de hecho podemos modularla hasta en 2 órdenes de magnitud entre las películas más resistivas y aquellas que presentan una menor resistividad en oscuro. Esto puede apreciarse en al Fig. 4.26 donde se muestra la fotosensibilidad en escala logarítmica. Esto ha sido

reportado previamente en la literatura [44] y se debe a que la fotoconducción al ocurrir por la formación de cargas libres luego de la iluminación del semiconductor, y si la concentración de estas cargas libres es baja (como en un material resistivo), entonces las cargas fotogeneradas usualmente dominan la conductividad. En contraste a esto, en un semiconductor relativamente conductor, las cargas extras fotogeneradas son únicamente una pequeña perturbación comparadas con aquellas presentes en oscuro.

## 4.2 Series Z

Estas series están basadas en formulaciones desarrolladas previamente en la Unidad [27]. En estas se eliminó el amoníaco de la solución de crecimiento, sustituyéndolo con un agente acomplejante y el hidróxido de potasio como fuente de iones hidróxido. Sin embargo aun en estas formulaciones se precipitaban una gran cantidad de desperdicios sólidos en el reactor. Es por esto que se planteo el producir películas delgadas de buena calidad con soluciones de crecimiento diluidas con respecto a las que se habían implementado previamente, logrando reducir a la mitad todos los componentes. Las concentraciones y reactivos utilizados fueron detallados en la sección 3.1.2.

En estas series se obtuvieron películas delgadas de buena calidad de color naranja y a medida que se disminuye la concentración de tiourea tomaban una tonalidad amarillenta, además resultaron muy homogéneas y con reflexión especular. También se observó que las películas delgadas se depositaban en un solo lado del substrato, lo cual podría asociarse a una capa de óxido de estaño depositada en un lado del substrato durante su proceso de manufactura [55]., la cual favorece la nucleación de la película de sulfuro de cadmio en ese lado del substrato.

Algo que representa una ventaja para un posible implementación en grandes áreas, es que durante el crecimiento de las películas no hubo deposición de CdS en las paredes del vaso reactor, lo cual facilita la limpieza del mismo y permite una recuperación del Cd excedente para su posible reutilización en subsecuentes procesos de depósito [27].

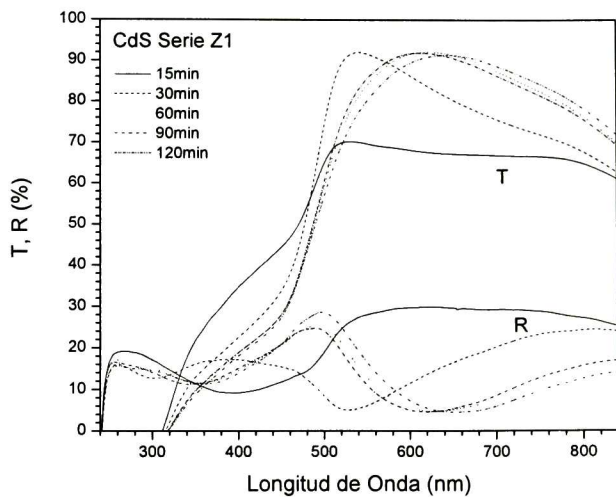
#### **4.2.1 Propiedades Estructurales de Series Z**

En cuanto a las propiedades estructurales de las películas delgadas de estas series, sólo fue posible analizar la serie Z1 correspondiente a una concentración molar de tiourea de 0.5M, en donde a los 120 minutos de depósito presentaba un espesor de 146.7 nm, el cual era suficiente para obtener una señal clara. A partir de ésta, y con ayuda de las ecuaciones 3.2 a 3.4 se determinó la constante de red y el tamaño de cristalito promedio de esta serie Z1, obteniendo 6.66 y 19.08 nm respectivamente. Estos valores son propios del sulfuro de cadmio sintetizado por deposición química. Las series Z2 y Z3 correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.25 M y 0.125 M respectivamente, presentaban un espesor a los 120 minutos de depósito de 82.5 y 86.7 nm, respectivamente. En general estos espesores no son suficientes para diferenciar la señal de difracción de la película de CdS de la señal del sustrato [56].

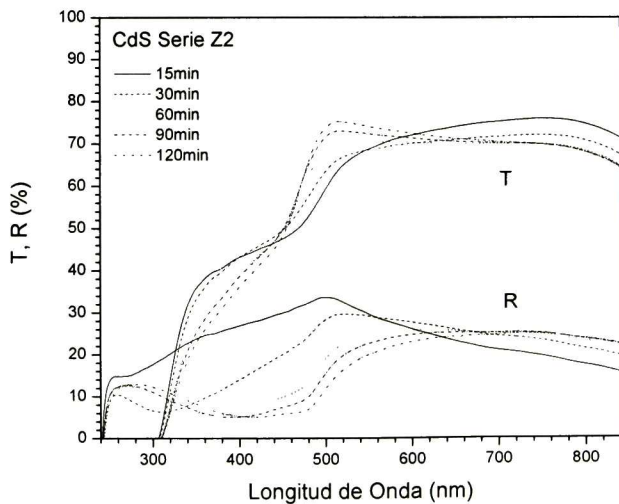
#### **4.2.2 Propiedades Ópticas de Series Z**

En las Figs. 4.28 a 4.30 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de las series Z1, Z2 y Z3, que corresponden a una concentración molar de tiourea de 0.5, 0.25 y 0.125 respectivamente. En estas se puede ver el borde de absorción en la transmitancia de alrededor de 440 nm. Además se puede ver que en longitudes de onda mayores a la del borde de absorción, existe una transmisión entre 70 y 95 %. Por otro lado, la reflexión está entre 5 y 30 % en todo el intervalo de medición. En las figuras 4.29 y 4.30, se observa también que los espectros de reflectancia tienden a aumentar al disminuir la concentración de tiourea, esto es debido a un aumento de la rugosidad superficial de las películas, producido por una disminución en el espesor de las mismas.

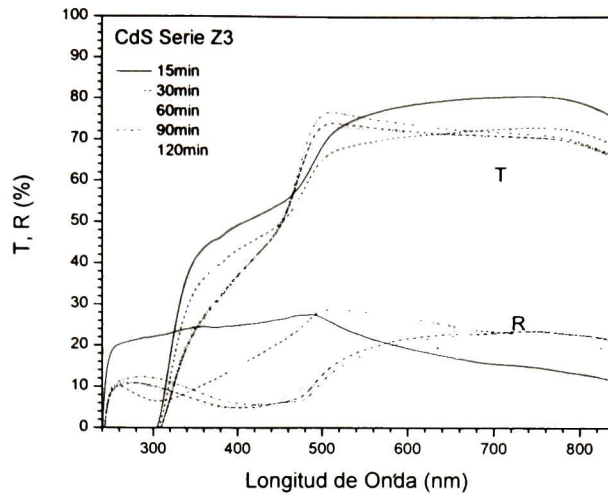




**Fig. 4.28.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z<sub>1</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.5 M

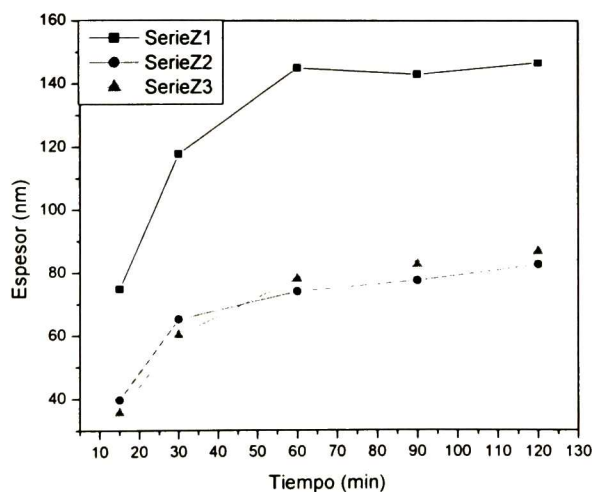


**Fig. 4.29.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z<sub>2</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.25 M



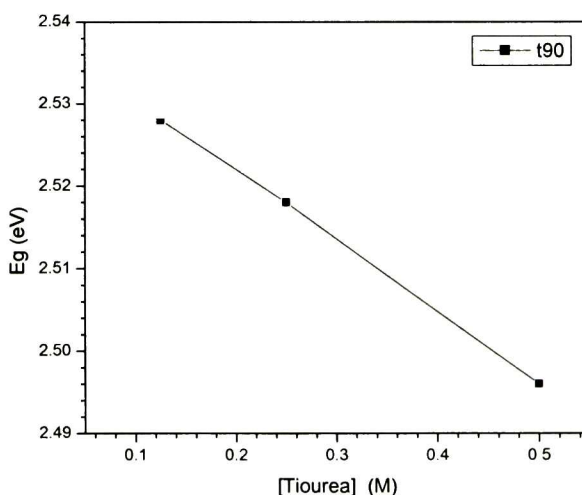
**Fig. 4.30.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z<sub>3</sub> correspondientes a una concentración molar de tiourea de 0.125 M

Los espesores de las series Z, obtenidos del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.14, en donde se observa un crecimiento lento comparado con las Series X, el cual es algo de esperar debido al hecho que se ha reducido significativamente la concentración de los reactivos. Cabe resaltar que las series Z2 y Z3 tienen espesores prácticamente iguales aún cuando la disminución en la concentración de tiourea se ha reducido a la mitad entre una y otra, siendo de 0.25 M para la serie Z2 mientras que para la serie Z3 es de 0.125 M.



**Fig. 4.31.** Espesores de Series Z

En la figura 4.32 se presentan los valores del ancho de banda de energía prohibida,  $E_g$ , obtenidos para cada una de las concentraciones de las Series Z con un tiempo de depósito de 90 min. Se puede notar que las energías de las muestras tienden a aumentar conforme se disminuye la concentración de tiourea en la solución. Dichos valores aumentan de 2.496 hasta 2.528 eV correspondientes a concentraciones de tiourea de 0.5 M hasta 0.125 M, respectivamente. Se puede ver además que la película correspondiente a la serie Z3 presenta el mayor valor de  $E_g$  a pesar de que esta serie presenta el menor espesor. Este aumento en el valor de  $E_g$  se asocia a esfuerzos de compresión de la estructura cristalina del sulfuro de cadmio.



**Fig. 4.32.** Ancho de Banda de Energía Prohibida  $E_g$ , de Series Z

### 4.2.3 Propiedades Eléctricas de Series Z

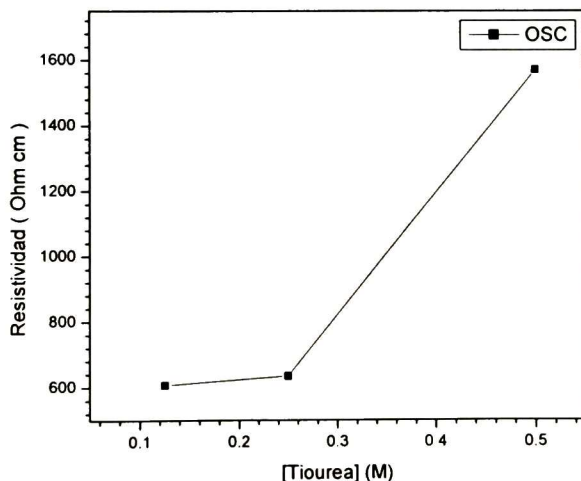
Se determinó la resistividad (conductividad) en oscuro y bajo iluminación constante de las muestras con 90 minutos de depósito de las series Z. Para ello se utilizó el método descrito en la sección 3.4 y con las condiciones de preparación de muestras, iluminación y medición de las corrientes eléctricas descritas en la sección 4.1.3. Las resistividades así obtenidas en las muestras se presentan en la tabla 4.1.

En esta tabla se puede observar que los valores de resistividad en oscuro son del orden de  $10^2$ - $10^3 \Omega\text{-cm}$ .

Muestra	[CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (M)	Espesor (nm)	t <sub>osc</sub> (A)	t <sub>ilum</sub> (A)	ρ <sub>osc</sub> (Ω cm)	ρ <sub>ilum</sub> (Ω cm)
Z1	0.5	143	2.70E-07	8.40E-06	1.57E+03	2.98E+01
Z2	0.25	77.5	3.60E-07	1.47E-05	6.34E+02	4.32E+00
Z3	0.125	82.6	4.00E-07	1.30E-05	6.07E+02	6.80E+00

**Tabla. 4.3.** Valores de resistividad en oscuro y bajo iluminación de las series Z

En la Fig. 4.33 se muestran los valores de la resistividad en oscuro  $\rho_o$ , en función de la concentración de tiourea. Se aprecia que el valor de  $\rho_o$  tiende a disminuir a conforme se reduce la concentración de tiourea presente en la solución de deposito. Dichos valores disminuyen de  $1.57 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$  hasta  $6.34 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$  correspondientes a concentraciones de tiourea de 0.5 M hasta 0.25 M. A partir de este punto, se puede ver que al seguir disminuyendo la concentración de amoniaco en la solución de crecimiento el valor de la resistividad tiende a un valor constante del orden de los 600  $\Omega \text{ cm}$ .



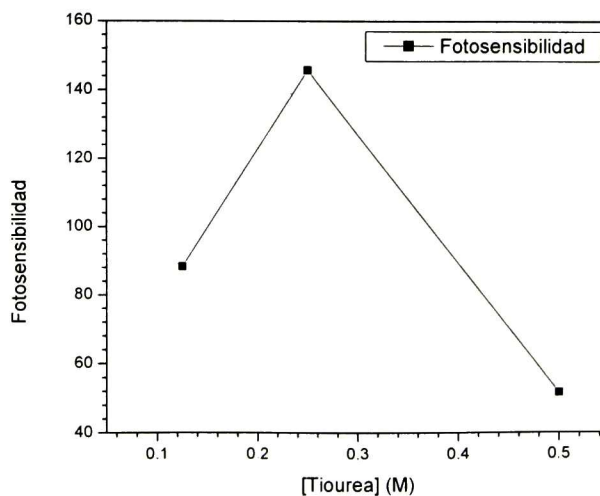
**Fig. 4.33.** Resistividad en Oscuro de Series Z

Para determinar los valores de la fotosensibilidad de las películas delgadas de las series Z, se utiliza la ecuación 3.44 de la sección 3.3, en donde determinamos los valores de la conductividad de las películas (en oscuro y bajo iluminación constante), a partir de los datos de la Tabla 4.3, obteniendo los siguientes resultados

Serie	[CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (M)	$\sigma_{osc} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\sigma_{ilum} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
Z1	0.5	6.38E-04	3.36E-02	5.17E+01
Z2	0.25	1.58E-03	2.31E-01	1.46E+02
Z3	0.125	1.65E-03	1.47E-01	8.83E+01

**Tabla. 4.4.** Valores de Fotosensibilidad de las series Z

En la Fig. 4.34 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de tiourea. En ésta se puede ver que las películas tienen una baja fotoconductividad ya que las corrientes fotogeneradas alteran la conductividad en apenas dos órdenes de magnitud respecto a la conductividad en oscuro, mientras que en las series X era de 4 a 6 ordenes de magnitud. Esta caída en la fotosensibilidad ha sido reportada en la literatura, en donde a mayor conductividad en oscuro presentan las películas delgadas de CdS la fotoconductividad tiende a tener un menor impacto en la conductividad total del semiconductor cuando este se encuentra bajo iluminación.



**Fig. 4.34.** Fotosensibilidad de Series Z



### **4.3 Series Z3 (0.6-0.8)**

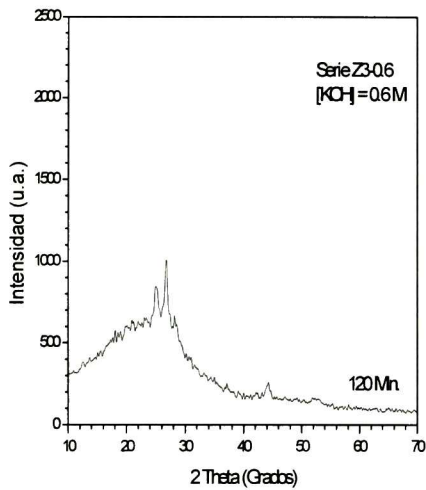
Estas series están basadas en la serie Z3 de la sección anterior, la cual mostró ser una buena opción para ser implementada como capa ventana de celdas solares de películas delgadas. Lo anterior en base a sus propiedades ópticas y eléctricas, sin embargo presenta un inconveniente de ser muy delgadas. Es por esto que en base a las concentraciones usadas en la serie Z<sub>3</sub> se decidió aumentar la concentración molar de hidróxido de potasio (KOH), con el fin de favorecer la hidrólisis de la tiourea y así aumentar la concentración de iones libres de azufre en la solución de crecimiento. Las concentraciones y reactivos utilizados fueron detallados en la sección 3.1.3.

Las películas delgadas que se obtuvieron fueron de buena calidad de un color amarillento, homogéneas y presentaban reflexión especular. Al igual que en las series Z en estas series Z3 (0.6-0.8) las películas se depositaban en un solo lado del sustrato, además no se depositaba sulfuro de cadmio en las paredes del vaso reactor, por lo tanto estas series siguen conservando las características que hacen de las series Z ideales para ser implementadas en grandes áreas de una manera muy eficiente desde el punto de vista económico y ecológico.

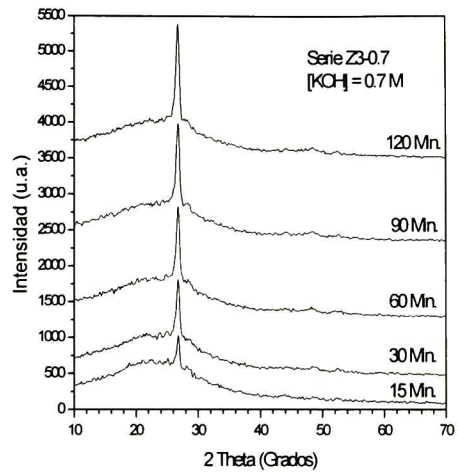
#### **4.3.1 Propiedades Estructurales de Series Z3 (0.6-0.8)**

En las figuras 4.35 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas de CdS de las series Z3 (0.6-0.8). En ellos se puede ver las líneas de difracción del sulfuro de cadmio en su fase hexagonal con una orientación preferencial de crecimiento de los cristalitas en el plano (002) el cual es un plano paralelo a la base del sustrato. Así mismo, en los incisos a) y b) se puede ver que entre las series Z3-0.6 y Z3-0.7 correspondientes a una concentración de KOH de 0.7 M y 0.6M respectivamente, un aumento significativo de los picos de difracción, lo cual podría asociarse tanto a un aumento en el espesor de las películas como a un

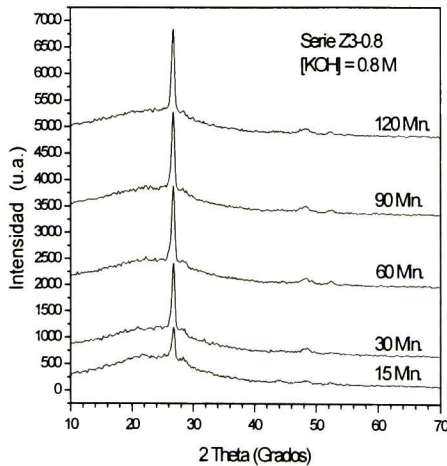
cambio en la orientación preferencial en el crecimiento de la película, ya que comienza a distinguirse un pico en 26.5 grados de dos theta correspondiente al plano (002) del CdS-H. Cabe resaltar que para la serie Z3(ó Z3-0.5) sólo se obtuvo la señal de difracción centrada en alrededor de los 25 grados y que corresponde a la señal del sustrato.



a) Serie Z3-0.6



b) Serie Z3-0.7



c) Serie Z3-0.8

**Fig. 4.35.** Patrones de difracción de las películas de CdS series Z3 (0.6-0.8), para concentraciones de Hidróxido de Potasio de a) 0.6, b) 0.7 y c) 0.8 M.

#### 4.6.1.1 Tamaño de Cristalito y Constante de Red c

En las Figs. 4.36 y 4.37 se muestran el tamaño de cristalito promedio y la constante de red de las series Z3-0.8 y Z3-0.7, las cuales fueron determinadas mediante el ajuste a una gaussiana de los picos de difracción y el uso de las ecuaciones 3.2 y 3.4 de la sección 3.2. Cabe resaltar que la señal de difracción de la serie Z3-0.6 no era suficientemente intensa como para permitir un análisis de tamaño de cristalito y de su constante de red con precisión.

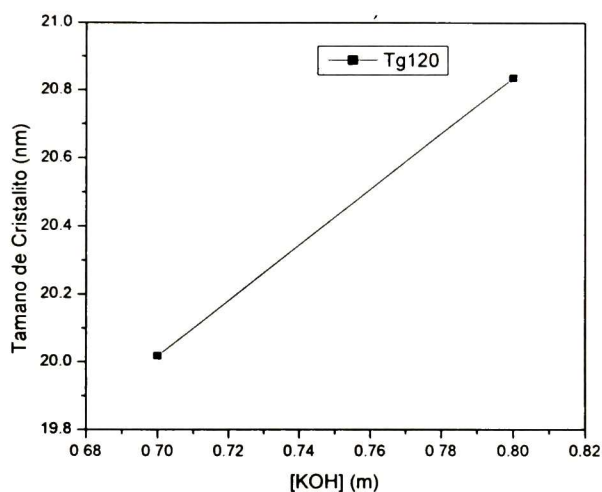


Fig. 4.36. Tamaño de Cristalito en función de la concentración de Hidróxido de Potasio

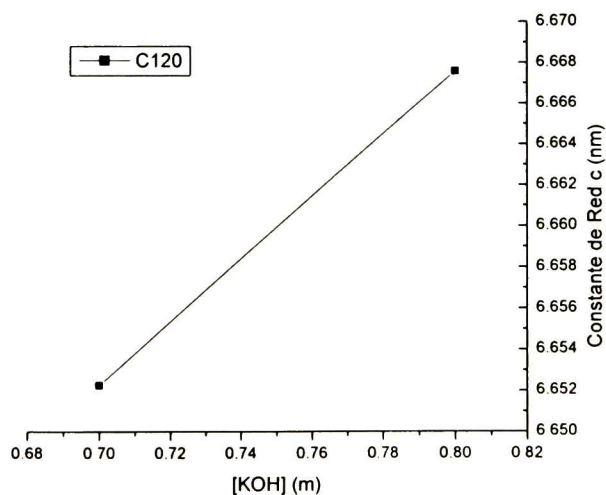
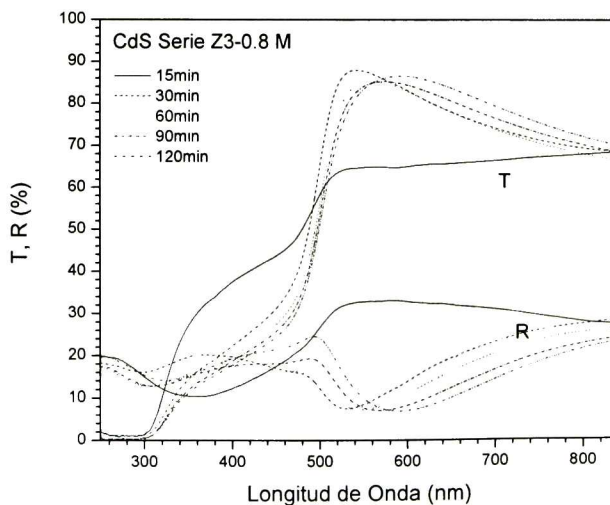


Fig. 4.37. Constante de red c en función de la concentración de Hidróxido de Potasio

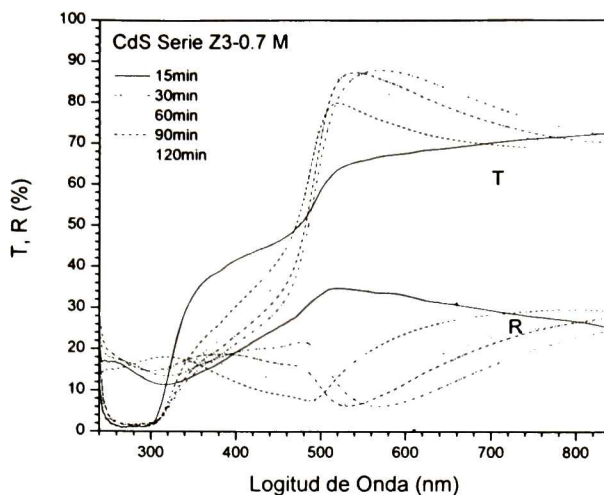
En cuanto a la evolución de la constante de red en función de la concentración de KOH, se puede ver en primer lugar que los recubrimientos se encuentran bajo compresión a lo largo del plano (002), ya que los valores de la constante de red  $c$  son menores que los valores de  $c$  para el monocristal de CdS (6.713 Å). Y en segundo lugar se puede ver que el valor de  $c$  tiende a disminuir conforme se reduce concentración de hidróxido de potasio presente en la solución de depósito. Dichos valores disminuyen de 6.667 Å hasta 6.652 Å correspondientes a concentraciones de KOH de 0.84 M y 0.7 M, respectivamente.

### 4.3.2 Propiedades Ópticas

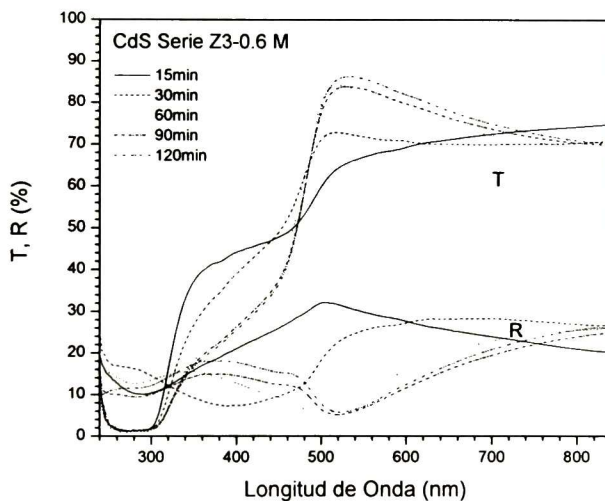
Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de CdS de las series Z3-0.8, Z3-0.7 y Z3-0.6, que corresponden a una concentración molar de hidróxido de Potasio de 0.8, 0.7 y 0.6 respectivamente, se muestran en las Figs. 4.38 a 4.40 en donde el comportamiento de los espectros es el característico del CdS, sus variaciones en el tamaño se deben básicamente a cambios en los espesores entre cada muestra de diferente tiempo de depósito. El borde de absorción se encuentra ubicado alrededor de los 460 nm, presentan una alta transparencia por arriba de este borde mientras que son prácticamente opacas por debajo del mismo.



**Fig. 4.38.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z3-0.8, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.8 M



**Fig. 4.39.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z3-0.7, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.7 M



**Fig. 4.40.** Espectros de Reflectancia R y Transmitancia T de las Series Z3-0.6, los cuales corresponden a una concentración de KOH de 0.6 M

Los espesores de las series Z3 (0.8-0.6), obtenidos del proceso de ajuste se presentan en la figura 4.41, en donde se puede ver la evolución de los espesores en función del tiempo de reacción. Además se observa que las series llegan rápidamente a las etapas finales del crecimiento, ya que luego de 30 minutos de depósito el espesor de las películas no aumenta considerablemente.



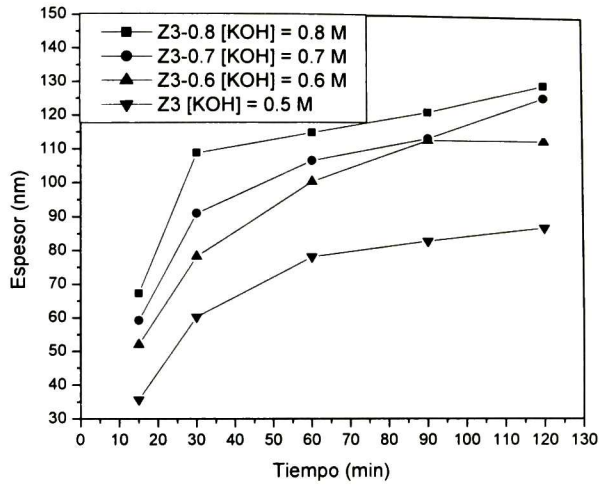


Fig. 4.41. Espesores de Series Z3 (0.6-0.8)

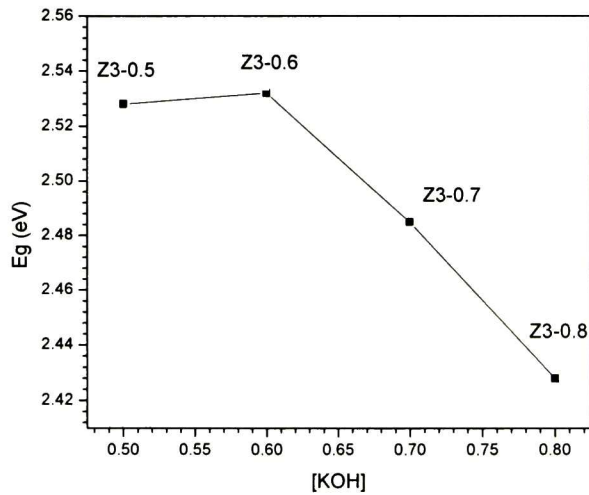


Fig. 4.42. Ancho de Banda de Energía Prohibida  $E_g$  de Series Z3 (0.6-0.8)

El cálculo del ancho de banda de energía prohibida de las Series Z3 (0.6-0.8) se realizó a través del método descrito en la sección 4.1.2 y se presentan los valores de este en la Fig. 4.42, para las películas de estas series con un tiempo de depósito de 120 minutos. En estas se puede ver que es posible sintonizar el valor de  $E_g$  en un cierto intervalo, modificando la concentración de hidróxido de potasio.

### 4.3.3 Propiedades Eléctricas

Se calcularon las resistividades de todas las muestras con 90 minutos de depósito de estas series Z3 (0.6-0.8) a partir del método descrito en la sección 3.3. Las resistividades así obtenidas se presentan en la tabla 4.3.

Muestra	[KOH] (M)	Espesor (nm)	$\tau_{osc}$ (A)	$\tau_{illum}$ (A)	$\rho_{osc}$ ( $\Omega$ cm)	$\rho_{illum}$ ( $\Omega$ cm)
Z3-0.6	0.6	121	1.50E-05	1.61E-05	4.933	3.566
Z3-0.7	0.7	113	1.10E-05	1.77E-05	10.253	1.698
Z3-0.8	0.8	112.4	2.50E-06	1.71E-05	78.755	2.020

Tabla. 4.5. Valores de Resistividad en oscuro y bajo iluminación constante las series Z3 (0.8-0.6)

En la Fig. 4.43 se muestran los valores de la resistividad en oscuro  $\rho_o$ , en función de la concentración de Hidróxido de Potasio. Se aprecia que el valor de  $\rho_o$  tiende a disminuir conforme disminuye la concentración de KOH. Dichos valores disminuyen de 78.75  $\Omega$  cm hasta 10.25  $\Omega$  cm correspondientes a concentraciones de KOH de 0.8 M a 0.7 M, respectivamente. A partir de este punto, se puede ver que al seguir disminuyendo la concentración de hidróxido de potasio en la solución de crecimiento el valor de la resistividad tiende a un valor de un orden de magnitud. De hecho estos valores tan bajos hacen de las películas de la serie Z3-0.6 ideales para ser implementadas como capa ventana en las celdas solares.

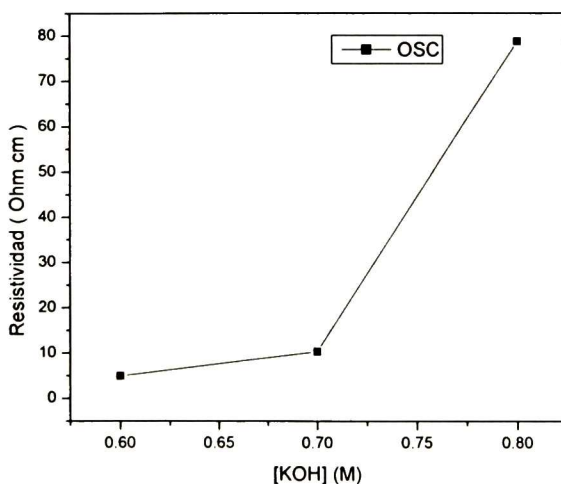


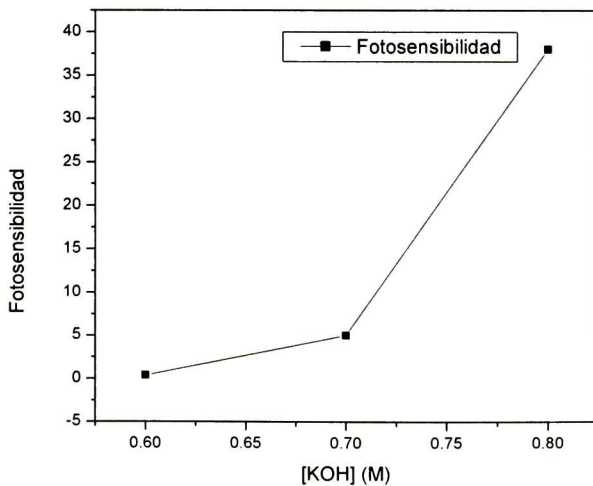
Fig. 4.43. Resistividad en oscuro de Series Z3 (0.8-0.6)

Se calcularon los valores de fotosensibilidad de las muestras seleccionadas de las series Z3 (0.6-0.8) a partir del método descrito en la sección 3.3. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6

Serie	[ KOH ] (M)	$\sigma_{osc} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	$\sigma_{ilum} (\Omega \text{ cm})^{-1}$	Fotosensibilidad
Z3-0.6	0.6	2.03E-01	2.80E-01	3.83E-01
Z3-0.7	0.7	9.75E-02	5.89E-01	5.04E+00
Z3-0.8	0.8	1.27E-02	4.95E-01	3.80E+01

**Tabla. 4.6.** Valores de Fotosensibilidad de las series Z3(0.8-0.6)

En la Fig. 4.44 se muestran los valores de la fotosensibilidad en función de la concentración de Hidróxido de Potasio. En esta se puede ver que las películas que las películas de estas series Z3 (0.6-0.8) presentan los valores mas bajos de fotosensibilidad de todas las series, sin embargo cabe resaltar que en una celda solar la generación de los fotoportadores de carga es generada en la capa absorbente.



**Fig. 4.44.** Fotosensibilidad de Series Z3 (0.8-0.6)

### 5.1 Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de CdS crecidas por deposición en baño químico, usando concentraciones diluidas de las formulas implementadas en la Unidad en trabajos previos. Se realizaron mediciones de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales para determinar las concentraciones ideales a fin de lograr la película delgada de CdS con mejores propiedades.

- El espesor de las películas de CdS varió en el intervalo de 35 a 400 nm para muestras con el mismo tiempo de deposición.
- Se obtuvieron películas de CdS con estructura hexagonal, altamente orientadas en el plano (002).
- La distancia interplanar, entre los planos (002) de las muestras se relaciona con los esfuerzos presentes en la interfase película sustrato.
- Los valores del ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ , varían de manera inversamente proporcional a los valores de la distancia interplanar en todas la series implementadas.
- Las películas de las Series X, en donde se usa hidróxido de amonio, presentaron resistividades en oscuro del orden de  $1.78 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  y al someterlas a una iluminación constantes, presentaron fotoconductividades del orden de  $1.94 \times 10^5$ .
- Las películas de las Series Z, sin hidróxido de amonio y con bajas concentraciones de cadmio y tiourea, presentaron resistividades en oscuro del orden de  $1.57 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$  y al someterlas a una iluminación constantes, presentaron fotoconductividades del orden de  $1.46 \times 10^2$ .
- Se logró disminuir más la resistividad de las series Z por medio de un aumento en la concentración molar de Hidróxido de Potasio. De esta forma se obtuvieron las series Z3 (0.6-0.8) que presentaron resistividades en oscuro de  $4.9 \Omega \text{ cm}$ .

- Mediante el estudio de este trabajo se puede concluir que las películas de las series X5 y Z3-0.6, correspondientes a una concentración molar de hidróxido de amonio de 2.25 M y de hidróxido de potasio de 0.6 M, respectivamente, presentan las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales para ser implementadas como capa ventana en las celdas solares policristalinas.

## **5.2 Estudios Futuros**

- Efectuar los tratamientos térmicos sobre las series seleccionadas, los cuales están diseñados para disminuir aun más la resistividad de las mismas.
- Analizar el efecto de las series seleccionadas en la eficiencia de las celdas solares policristalinas, cuando las muestras sean implementadas como capa ventana.



## Apéndice A Modelo de Lorentz

Aun cuando no usamos este modelo, es importante su comprensión, ya que es la base del modelo para entender el modelo de Tauc-Lorentz (que usamos para simular las constantes ópticas de las películas delgadas de CdS). El modelo de Lorentz es utilizado para explicar el comportamiento de algunos materiales semiconductores y cristalinos, en donde la contribución de la dispersión de la red cristalina es importante. Este modelo supone que los electrones en el material se encuentran enlazados al núcleo atómico mediante resortes. De ahí, que cuando la radiación incide sobre el material, esta hace que los electrones oscilen y esa oscilación produce una onda que se retrasa ligeramente respecto a la onda original, así es como se explica la ligera disminución de la velocidad de la luz en medios transparentes. Sin embargo, en general la respuesta de los electrones a la radiación electromagnética es muy probablemente considerablemente diferente a la de un oscilador armónico, pero este debería dar una primera aproximación al comportamiento de las constantes ópticas y de hecho representa un comportamiento razonable en la región de absorción infrarroja.

Bajo estas suposiciones la ecuación que gobierna el movimiento del electrón en presencia de la radiación es

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m \Gamma \frac{d \vec{r}}{dt} + m \omega_0^2 \vec{r} = -e \vec{E} \quad (\text{a.1})$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico que actúa sobre el electrón,  $m$  es la masa electrónica y  $e$  representa la magnitud de la carga electrónica. El término  $m \Gamma d\vec{r}/dt$  representa el amortiguamiento del movimiento del electrón y  $m \omega_0^2 \vec{r}$  es la fuerza de Hooke restauradora.

La solución a la ecuación de movimiento es,

$$\vec{r} = \frac{-e}{m} \frac{\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (\text{a.2})$$

dado el momento dipolar inducido  $\vec{p} = -e\vec{r}$ , y si consideramos N osciladores por unidad de volumen, la polarización macroscópica es dada por

$$\vec{P} = N\vec{p} = \frac{Ne^2}{m} \frac{\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (\text{a.3})$$

entonces la función dieléctrica es derivada de la ecuación del vector de desplazamiento eléctrico,

$$\vec{D} = \tilde{\epsilon}\vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (\text{a.4})$$

como

$$\epsilon_{Lorentz}(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (\text{a.5})$$

separando las partes real e imaginaria, obtenemos  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (\text{a.6})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (\text{a.7})$$

Y para un átomo clásico que tiene mas de un electrón por átomo, podemos generalizar la ecuación 3.36 como sigue:

$$\epsilon_{Lorentz}(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (\text{a.8})$$

donde la densidad de osciladores será  $N = \sum_j N_j$ . Estas ecuaciones junto con las desarrolladas en la sección 3.1, nos ayudan a interpretar las propiedades desde el punto de vista microscópico.

## Apéndice B Modelo de Tauc-Lorentz

Los modelos para la función dieléctrica generalmente son realizados considerando cristales perfectos. Sin embargo las películas delgadas son policristalinas, por lo que tienen desordenes estructurales, debido a impurezas, razones de deposición, condiciones de vacío y un sustrato no adecuado, entre otros factores. Lo cual afecta las propiedades ópticas de estas, es por ello que es necesario un modelo que tome en cuenta la no-periodicidad del material.

El modelo de Tauc considera la estructura no-periódica como una perturbación de la estructura cristalina, así a primer orden se puede generar las funciones propias del electrón en el sistema no periódico como una combinación lineal de las funciones propias cuando se encuentra este en la estructura periódica. Bajo esta suposición se encuentra que la parte imaginaria de la función dieléctrica esta dada por

$$\varepsilon_{2T}(E) = \begin{cases} \frac{A_T(E - E_g)^2}{E^2} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases} \quad (\text{b.1})$$

siendo esta valida solo para transiciones interbandas, de ahí que  $\varepsilon_2=0$  para  $E < E_g$ .

La expresión para la parte imaginaria de la función de Tauc-Lorentz (TL) es obtenida al multiplicar las partes imaginarias de la función dieléctrica del modelo de Tauc (Ec.3.39) y del modelo de Lorentz (Ec. 3.38), esto es

$$\varepsilon_{2TL}(E) = \varepsilon_{2T}(E)\varepsilon_{2L}(E) = \begin{cases} \frac{AE_oC(E - E_g)^2}{(E^2 - E_o^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E} & (E > E_g) \\ 0 & (E \leq E_g) \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

en donde los parámetros de ajuste  $E_g$ ,  $A$ ,  $E_0$  y  $C$  tienen unidades de Energía[33]. Todos estos parámetros tienen un significado especial y contribuyen inmensamente a la función dieléctrica.  $E_0$  es el pico de transición energética,  $E_g$  es el ancho de banda de energía prohibida y  $C$  es el parámetro de ensanchamiento, el cual puede ser relacionado con el grado de desorden del material.  $A$  es otro parámetro que es proporcional al peso de  $\varepsilon_2$ , relacionado con la densidad de la película. La parte real de la función dieléctrica  $\varepsilon_1$  se obtiene por la integración de Kramers-Kronig dada por

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (b.3)$$

donde la  $P$  es debida a la parte principal de la integral de Cauchy. Y  $\varepsilon_1(\infty)$  es un parámetro adimensional de ajuste, el cual casi siempre es numéricamente igual a la unidad, aunque en general depende del material bajo estudio. Cuando se toma la integral anterior sobre energías positivas, esta puede ser resuelta en forma analítica obteniéndose[57]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{111}(E) - \varepsilon_{111}(\infty) &+ \frac{1}{2} \frac{A}{\pi} \frac{C}{\zeta^4} \frac{a \eta_n}{\alpha E_0} \ln \left[ \frac{E_0^2 + E_f^2 + \alpha E_f}{E_0^2 + E_f^2 - \alpha E_f} \right] \\ &- \frac{A}{\pi \zeta^4} \frac{a \tan}{E_0} \left[ \pi - a \tan \left( \frac{2E_f + \alpha}{C} \right) \right. \\ &+ \left. a \tan \left( \frac{-2E_f + \alpha}{C} \right) \right] + 2 \frac{A E_0}{\pi \zeta^4 \alpha} \\ &- \left\{ E_f (E^2 - \gamma^2) \left[ \pi + 2a \tan \left( 2 \frac{\gamma^2 - E_f^2}{\alpha C} \right) \right] \right\} \\ &- \frac{A E_0 C}{\pi \zeta^4} \frac{E^2 + E_f^2}{E} \ln \left( \frac{|E - E_f|}{E + E_f} \right) \\ &+ 2 \frac{A E_0 C}{\pi \zeta^4} E_f \ln \left[ \frac{|E - E_f| (E + E_f)}{\sqrt{(E_0^2 - E_f^2)^2 + E_f^2 C^2}} \right] \\ &+ 2 \frac{A E_0 C}{\pi \zeta^4} E_f \ln \left[ \frac{|E - E_f| (E + E_f)}{\sqrt{(E_0^2 - E_f^2)^2 + E_f^2 C^2}} \right] \end{aligned} \quad (b.4)$$

donde



$$\begin{aligned}
a_{10} &= (E_p^2 - E_0^2)E^2 + E_p^2 C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_p^2), \\
a_{11} &= (E - E_0^2)(E_0^2 + E_p^2) + E_p^2 C^2, \\
\zeta^4 &= (E^2 - \gamma^2)^2 + \frac{\beta^2 C^2}{4}, \\
\beta &= \sqrt{4E_0^2 - C^2}, \quad \gamma = \sqrt{\frac{E_0^2 - C^2}{2}}
\end{aligned}
\tag{b.5}$$

La expresión de TL es consistente con fenómenos físicos conocidos, con las limitaciones del modelo. También, debería mencionarse que el modelo de TL debe ser tomado en cuenta para cualquier absorción por debajo del ancho de banda de energía prohibida ya que este modelo es correcto para frecuencias altas. En nuestro caso este modelo ha proporcionado información útil y parámetros consistentes con resultados de técnicas complementarias de caracterización, por ejemplo con elipsometría.

## REFERENCIAS CITADAS

- [1]. [http://www.nrel.gov/clean\\_energy/future.html](http://www.nrel.gov/clean_energy/future.html)
- [2]. <http://www.pemex.com/files/dcpe/mem05cap5.pdf>
- [3]. <http://www.eia.doe.gov/oiaf/aeo/inearlyFebruary2006>
- [4]. Y. Gurevich y M. Meléndez. *Fundamentos físicos de los fenómenos de contacto y su aplicación en celdas solares* (sin publicar).
- [5]. R. McConnell y R. Matson, *Next-Generation Photovoltaic Technologies in the United States*, In Proc. 19<sup>th</sup> European PV Solar Energy (2004).
- [6]. A. Goetzberger, C. Hebling, S. Hans-Werner, *Photovoltaic materials history status and outlook*. Materials Science and Engineering **40**, 1-46 (2003).
- [7]. M.A. Geen, *Third Generation Photovoltaics* Springer-Verlag:Berlin, **12**, 160(2003).
- [8]. *U.S. Photovoltaics Industry P.V. Technology Roadmap Workshop*. National Center for Photovoltaics for the U.S.PV industry. Cap.3, Pag.10.
- [9]. P. Meyers y S. Albright, *Technical and economic opportunities for CdTe PV at the turn of the millennium*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications **8**, 161-169 (2000).
- [10]. D.Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, L. Woods, A. Swartzlander y P. Sheldon, *Comparasion Study of Close-Spaced Sublimated and Chemical Bath Deposited CdS Films: Effects on CdTe Solar Cells*, 26<sup>th</sup> PVSC, Anaheim, CA (1997).
- [11]. H.S. Kwok, J.P. Zheng, S. Witanachchi, P. Mattocks, L. Shi, Q.Y. Ying, X.W. Wang y D.T. Shaw, *Growth of highly oriented CdS thin films by laser-evaporation deposition*, Appl. Phys. Lett. **52**, 13 (1988).
- [12]. T. Takamoto, T. Agui, H. Kurita, *15.1 % highly efficient thin film CdS/CdTe solar cell*, M. Ohmori, Solar Energy Materials and Solar Cells,**49**, 205-212 (1997).

- [13]. M. Shao, A. Fischer, D. Grecu, U. Jayamatha, E. Bykov, G. Contreras-Puente. *Radio-frequency-magnetron-sputtered CdS/CdTe solar cells on soda-lime glass*. Appl. Phys. Lett. **69**, 3045-3047 (1996).
- [14]. M.E. Ozsan, D.R. Johnson, M. Sadeghi y D. Silvapathasundaram, *Optical Characterization of Chemically Deposited Cadmium Sulfide Thin Films*, Photovoltaic Energy Conversion, **1**, 327-330 (1994).
- [15]. H.R. Moutinho, R.G. Dhere, K. Ramanathan, P. Sheldon y L.L. Kazmerski, *Growth Analysis of Cadmium Sulfide Thin Films by Atomic Force Microscopy*. 25<sup>th</sup> PVSC, Washington, D.C. (1996).
- [16]. S. Mahanty, D. Badak, F.M. Rueda y M. Leon, *Optical Properties of Chemical Bath Deposited CdS Thin Films*. Journal of Electronic Materials, **28**, 559-562 (1999).
- [17]. D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Shindler y B. Dimmler, *Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste*, Thin Solid Films **387**, 179-181 (2001).
- [18]. C.H. Huang, *A Comparative Study of Chemical-bath-deposited CdS, (Cd,Zn)S, ZnS, and In(OH)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> Buffer Layer for CIS-Based Solar Cells*, In Proc. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf. Pag.696 (2000).
- [19]. P.O. Brien y J. McAleese. *Developing an understanding of the proceses controlling the chemical bath deposición of ZnS and CdS*. J. Mater. Chem. **8(11)**, 2309-2314 (1998).
- [20]. T. Nakada and M. Misutani. *Improved efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films solar cells with chemically deposited ZnS buffer layers by air-annealing-formation of homojunction by solid phase diffusion*, In Proc. 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf. Pag.529-534 (2000).
- [21]. A.M. Fernandez y P.J. Sebastian, *Conversión of chemically deposited ZnS films to photoconducting ZnO films*, J. Phys. D: Appl. Phys. **26**, 2001-2006 (1993).
- [22]. D. Lincot, E.B. Yousfi, B. Canava, P. Cowache y J.F. Guillemoles, *Interfacial engineering of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films solar cells based on*

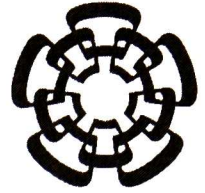
- atomic layer epitaxy*. In Proc. 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Sol. Energy Conf. (2000).
- [23]. A. Yamada, S. Chaisitsak, Y. Ohtake, y M. Konagai, *High efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells with novel ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> buffer layer*. In Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. Photovoltaic Energy Conversion, **1**, 1177-1180 (1998).
- [24]. K. Urabe, T. Hama, M. Roy, H. Sato, H. Fujisawa, M. Ohsawa, Y. Ichikawa y H. Sakai. *Properties of CuInSe<sub>2</sub> films for solar cell applications*, In Proc. 22<sup>nd</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf. Pag. 1082-1087 (1991).
- [25]. T.K. Subramanyama, G. Mohan Rao, S, Uthanna, *Process Parameter Dependent Property Studies on CdO Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering*, Materials Chemistry and Physics, **69**, 133-142 (2001).
- [26]. C.S. Ferekides, S.G. Marinskaya, D. Marinkiy, V. Palekis y D.L. Morel, *CdTe/ZnSe Junctions and Solar Cells*, 2<sup>nd</sup> World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Austria (1998)
- [27]. M.B. Ortuño López, *Optimización de un Proceso de Deposito en Baño Químico de Películas Delgadas de sulfuro de cadmio CdS*, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Querétaro, (2004).
- [28]. K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane y R. Noufi, *Properties of High Efficiency CuInGaSe<sub>2</sub> Thin Films Solar Cells*. Thin Solid Films, **480-481**, 499-502 (2004).
- [29]. F.A. Abour-Elfotouh, H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, R.K. Ahrenkiel, D. Levi y L.L. Kazmerski, *Effects of processing on the properties of polycrystalline CdTe grown by various deposition techniques*, Proceedings of the 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference, Pag.491-494 (1993).
- [30]. S.M. Sze, *Physics Of Semiconductor Devices*, Wiley Eastern Limited (1991).
- [31]. M.A. Green, *Solar Cells*, The University of New South Wales, Kensington, NSW (1992).
- [32]. *Record 16.4%-efficient CdTe PV cell*, III Vs Review, **14**, 22 (2001).



- [33]. D.W. Cunningham, *Apollo Thin Film Process Development*, Final Technical Report. Pag. 34 (2002).
- [34]. C. Cali, V. Danew, A. Orioli y S. Riva-Sanseverino, *Appl. Flash Evaporation of Compounds with a Pulsed Discharge CO<sub>2</sub> Layer*. Opt. **15**, 1327 (1976).
- [35]. D.A. Hutchins y J.H. Page, *Phase insensitive detection of laser-generated ultrasound*, Appl. Phys. Lett. **48**, 323-326 (1986).
- [36]. V. Danew, D.P. DeGloria, A. Sanchez, F. Tong y R.M. Osgood Jr., *Electron-pumped high-efficiency semiconductor laser*. Appl. Phys. Lett. **49**, 546 (1986).
- [37]. M. Dagenais y W.F. Sharfin, *Picojoule, subnanosecond, all-optical switching using bound excitons in CdS*. Appl. Phys. Lett. **46**, 230 (1985).
- [38]. D. Bhattacharyya, M.J. Carter. *Effect of substrate on the structural and optical properties of chemical-bath-deposited CdS films*. Thin Solid Films, **288**, 176-181 (1996).
- [39]. H. Uda, H. Tanaguchi, M. Yoshida, T. Yamashita, *Polycrystalline Thin Film CdS/CdTe Solar Cells*. Jpn, J. Appl. Phys. **17**, 585 (1978).
- [40]. R.W. Birkmire, B.E. McCandles, W.N. Shafarman, R.D. Varrin Jr., In: 9<sup>th</sup> ECPV Solar Energy Conf., Freiberg Germany, Pag 134 (1989).
- [41]. T.L. Chu, S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Wang, *13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells*. J. Appl. Phys. **70**, 7608 (1991).
- [42]. D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Shindler y B. Dimmler, *Chemical bath deposition of CdS buffer layer: prospects of increasing materials yield and reducing waste*, Thin Solid Films **387**, 179-181 (2001).
- [43]. H. Zhang, X. Ma y D. Yang, *Effects of complexing agent on CdS thin films prepared by chemical bath deposition*. Material Letters **58**, 5-9 (2003).
- [44]. G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [45]. M.B. Ortuño López, *Tesis de Licenciatura*, Departamento de Ciencias Químico Biológicas, UNI-SON (1998).



- [46]. B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York. Pag. 251 (1990).
- [47]. J.R. Reitz, F.J. Milford y R.W. Christy, *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. Addison-Wesley Iberoamericana 4ª edición (1996).
- [48]. L. Ward, *The Optical Constants of Bulk Materials and Films*, Institute of Physics Publishin, Bristol and Philadelphia (1994).
- [49]. O.S. Heavens, G. Hass y R.E. Thun, *Physics of Thin Films*, Vol. 2. Academic Press Inc., New York (1964).
- [50]. Film Wizard™, Getting Started Manual. Copyright © , (1994-2000).
- [51]. R. H. Bube, *Photoelectronic Properties Of Semiconductors*, Cambridge University Press, Pag. 20 (1992).
- [52]. O. Zelaya-Angel, R.A. Orozco-Teran, M.A. Quevedo-Lopez, O. Mendoza-Gonzalez, M. Sotelo-Lerma y R. Ramírez-Bon, *PbS-CdS bilayers prepared by chemical bath deposition technique at different reaction temperatures*. Thin Solid Films **343-344**, 587-590 (1999).
- [53]. M.B. Ortuño López, J.J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan y R. Ramírez-Bon. *Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method*. Thin Solid Films **429(1-2)**, 34-39 (2003).
- [54]. C. Voss, Y.J. Chang, S. Subramanian, S.O. Ryu, T.J. Lee and C.H. Chang. *Growth Kinetics of Thin-Film Cadmium Sulfide by Ammonia-Thiourea Based CBD*. Journal of The Electrochemical Society, **151(10)**, 655-660 (2004).
- [55]. M. Marcos-Fernandez, *Influencia de la superficie en la calidad optica del vidrio*. Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio, **36**, 497 (1997).
- [56]. A.I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodriguez, P. Quintana, *Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques*. Thin Solid Films **391**, 28-35 (2001).
- [57]. G.E. Jellison Jr, F.A. Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. **69**, 371-374 (1996).



Cinvestav-Querétaro

**EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. JORGE HERNÁNDEZ BORJA TITULADA: "PROCESO DE DQB PARA EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CDS QUE PERMITA SINTONIZAR EL ANCHO DE BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRECE DÍAS DE DICIEMBRE DEL AÑO DOS MIL SEIS.**

**DR. RAFAEL RAMÍREZ BON  
INVESTIGADOR CINVESTAV 3C**

**DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN  
INVESTIGADOR CINVESTAV 3C**

**DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH  
INVESTIGADOR CINVESTAV 3D**

CAQ 9.6





CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006561