



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

**UNIDAD QUERETARO**

**Estudio de películas de CdS depositadas por baño químico  
y su aplicación en celdas solares**

Tesis que presenta

**Ramón Ochoa Landín**

Para obtener el Grado de

**Doctor en Ciencias**

en la especialidad de

**Materiales**

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
DE LIBROS**

Director de la Tesis: **Dr. Rafael Ramírez Bon**



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

**COORDINACIÓN GENERAL DE  
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

CLASIF.:	IA 4042 - 023	2008
ADQUIS.:	SSI-177	
FECHA:	25 III / 2009	
PROCED.:	Don-2009	
	\$	

ID: 158319-1001



## ***Agradecimientos***

*Al Dr. Ramírez Bon, director de esta tesis, por su atenta y acertada conducción.*

*A mis sinodales los Drs. Yuri V. Vorovieb, José M. Yáñez Limón, Francisco J. Espinoza Beltrán y Humberto Arizpe Chavéz, por su cuidadosa revisión y sus acertadas observaciones.*

*A la Universidad de Sonora que con su Programa de Mejoramiento para el profesorado, me otorgo licencia y apoyo para realizar estudio de Doctorado. Especialmente al Departamento de Física, al Sindicato de Trabajadores Académicos y al Departamento de Desarrollo Académico, por su apoyo.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por ser una institución que brinda un importantísimo apoyo en la formación de recurso humano en México, la beca de estudio.*

*A los auxiliares de investigación del CINVESTAV-Qro.: Ing. Alfredo Muñoz Salas, Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, Ing. Pedro García Jiménez, Ing. Eleazar Urbina Álvarez, Ing. Fco. Rodríguez Melgarejo, M. C. Luz María Reyna Avilés Arellano, Agustín Galindo Sifuentes, M. C. Joaquín Márquez Marín y Q. A. Cynthia Ivett Zúñiga Romero.*

*Al personal Administrativo del CINVESTAV-Qro.: Lic. Irene Amescua Murguía, Lic. Elvia Araujo Gudiño, Raquel Badillo Barrera, Angeles Valencia Ignacio, Margarita Escobosa Molina.*

## ***Dedicatoria***

***Este trabajo esta dedicado:***

***A mis padres Octavio Ochoa Becerril – María del Carmen Landín de Ochoa y a mi Nana Justa, por cuidarme guiarme y amarme sin condiciones.***

***A mi esposa Irma Elodia y a mi hija Irma Lucia por su paciencia, amor y comprensión.***

***A mis suegros Ramón Morales Ballesteros - Irma Fernández Mendoza por su apoyo incondicional.***



# CONTENIDO

<b>Simbología y Abreviaturas</b> -----	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b> -----	<b>viii</b>
<b>Lista de Tablas</b> -----	<b>xiii</b>
<b>Resumen</b> -----	<b>xiv</b>
<b>Abstract</b> -----	<b>xv</b>

## **I. Introducción**

<b>I.1 Antecedentes</b> -----	<b>1</b>
I.1.1 Celdas Solares -----	1
I.1.2 Celdas Solares del tipo CdS-CdTe -----	3
I.1.3 Sulfuro de Cadmio-----	3
<b>I.2 Teoría de Celdas Solares</b> -----	<b>7</b>
I.2.1 Teoría de la Unión $p-n$ -----	7
I.2.1.1 La Unión $p-n$ Abrupta en Equilibrio -----	7
I.2.1.2 Unión $p-n$ bajo Polarización -----	11
I.2.2 La Celda Solar -----	15
I.2.3 El Efecto Fotovoltaico y la Eficiencia de Conversión de la Celda Solar ----	18
I.2.4 Celdas Solares de Películas Delgadas (CSPD) -----	23
<b>I.3 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ)</b> -----	<b>25</b>
I.3.1 Introducción-----	25
I.3.2 Generalidades del Método -----	25
I.3.3 Constante del Producto de Solubilidad -----	25
I.3.4 Compuestos Utilizados como Fuente de Ion Cadmio y Ion Azufre -----	27
I.3.5 Formación de Complejos y Constantes de Estabilidad ( $K_f$ ) de Complejos --	28
I.3.6 Crecimiento de Películas Delgadas por DBQ -----	29
I.3.7 Aspectos Generales de la Nucleación y la Adhesión -----	30
I.3.8 Crecimiento Ion por Ion -----	32
I.3.9 Crecimiento por Formación de Hidróxidos -----	33
I.3.10 Influencia del Sustrato en los Procesos de Nucleación y Crecimiento ----	35



I.3.11 Preparación de Películas Delgadas por DBQ-----	36
I.3.12 Cinética del DBQ -----	37

## II. Objetivos

II.1 Objetivo General -----	39
II.2 Objetivos Particulares -----	39

## III. Materiales y Métodos

III.1 Introducción -----	40
III.1.1 Material y Equipo Utilizado para el Depósito de Películas de CdS-----	42
III.1.2 Espectroscopia de Impedancia -----	43
III.2 Preparación de las Diferentes Películas de CdS -----	44
III.2.1 Obtención de las Películas CdS X -----	44
III.2.2 Obtención de las Películas de CdS Y y CdS Z -----	45
III.2.3 Tratamiento Térmico con y sin Cloruro de Cadmio a las Películas de CdS Elaboradas con la Formulacion X, Y5 y Z5 -----	46
III.3 Material y Equipo Utilizado para la Obtención de Películas de CdTe-----	48
III.3.1 Obtención de las Películas Delgadas CdTe por SEC -----	49
III.3.2 Tratamiento Térmico con y sin CdCl <sub>2</sub> a las Películas Delgadas de CdTe con y sin Te -----	50
III.4 Fabricación de las CSPD del Tipo CdTe-Cd -----	51
III.4.1 Características Corriente-Voltaje de las CSPD del tipo CdS-CdTe-----	53
III.4.2 Eficiencia Cuántica Espectral -----	54

## IV. Resultados Experimentales y Discusiones

IV.1 Efecto de la Cantidad de Cd y del Control del pH en la Solución de Reacción Sobre las Propiedades de las Películas Delgadas de CdS Libre de Amonio Depositadas por DBQ -----	55
IV.2 Estudio Sobre la Cinética de Crecimiento de las películas CdS: Y5, Z5 ---	81
IV.3 Tratamiento Térmico con y sin CdCl <sub>2</sub> a las Películas de CdS Elaboradas con	



la Formulación X, Y5 y Z5 -----	89
IV.4 Influencia del Tratamiento Térmico Con y Sin CdCl <sub>2</sub> en las Películas Delgadas de CdTe Con y Sin Te Sobre sus Propiedades Eléctricas -----	106
IV.5 Caracterización de las CSPD del Tipo CdTe-CdS -----	112

## **V. Conclusiones y Perspectivas**

V.1 Conclusiones -----	117
V.2 Perspectivas -----	119
Referencias -----	120

## Simbología y Abreviaturas

$\alpha$	Coeficiente de absorción ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_g$	Ancho de banda prohibida (eV)
$e$	Electrón
$h$	Hueco
$\rho$	Resistividad eléctrica ( $\Omega \text{ cm}$ )
$p$	Concentración o Densidad de huecos ( $\text{cm}^{-3}$ )
$n$	Concentración o Densidad de electrones ( $\text{cm}^{-3}$ )
$\mu_p$	Movilidad de huecos ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
$D_p$	Coeficiente de difusión de huecos
$K_B$	Constante de Boltzman
$R_s$	Resistencia en Serie
$R_p$	Resistencia en paralelo
$R_L$	Resistencia de carga
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto
$I_{sc}$	Corriente de corto circuito
$ff$	Factor de llenado
$\eta$	Eficiencia
$V_{mp}$	Voltaje de máxima potencia
$I_{mp}$	Corriente de máxima potencia



## Lista de Figuras

Figura 1a.- Unión <i>p-n</i> gradual	-----8
Figura 1b.- Unión <i>p-n</i> abrupta	-----8
Figura 2.- Semiconductores tipo- <i>p</i> y tipo- <i>n</i> antes del contacto	-----8
Figura 3.- Diagrama de bandas de energía después del contacto	-----9
Figura 4.- Distribución de Carga espacial	-----9
Figura 5.- Esquema del diodo <i>p-n</i> y el perfil del voltaje interconstruido	-----10
Figura 6.- Perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, perfil del potencial en equilibrio, polarización directa y polarización inversa del diodo <i>p-n</i>	-----12
Figura 7.- Gráfica I-V rectificadora y altamente no lineal del diodo <i>p-n</i>	-----15
Figura 8.- Al iluminar la CS circulan electrones en el circuito externo a la CS	-----16
Figura 9.- Producción de portadores de carga en una celda fotovoltaica	-----17
Figura 10.- Campo eléctrico dentro del diodo fotovoltaico	-----18
Figura 11.- Gráfica I-V de una CS de Si bajo condiciones de iluminación AM1	-----19
Figura 12.- Circuito equivalente para la CS de acuerdo a la ecuación ideal.	----- 20
Figura 13.- Efecto de la resistencia parasita en la curva I-V de la CS en el factor de llenado a) Resistencia en serie y b) Resistencia en paralelo	-----22
Figura 14.- Circuito equivalente para la CS la cual incluye las resistencias serie y paralelo	-----22
Figura 15.- Esquema de una CSPD	-----23
Figura 16.- Diagrama de bandas de energías de una celda solar de CdS/CdTe.	-----24
Figura 17.- Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. A: Difusión de los iones $Cd^{2+}$ y $S^{2-}$ hacia el sustrato. B: Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de los iones $Cd^{2+}$ y $S^{2-}$ presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. D: Crecimiento continuo de los cristales, los que se adhieren unos a otros por fuerzas de Van der Waals	-----33
Figura 18.- Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. A: difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. B: reaccionan con los iones sulfuro produciendo el cambio del CdOH en CdS. C: esta reacción ocurre tanto en	



las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. D: la reacción continúa hasta que la mayoría del hidróxido se convierte en CdS. E: las partículas CdS así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de CdS, pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.-----34

Figura 19.- Curva característica de la variación del espesor con el tiempo de depósito -----37

Figura 20.- Modelo Brick-Layer -----44

Figura 21.- Circuito equivalente -----44

Figura 22.- Sistema SEC utilizado para la elaboración de películas de CdTe -----49

Figura 23.- Montaje experimental utilizado para obtener las curvas V vs I de las CSPD. -----54

Figura 24.- DRX de las películas delgadas correspondiente a la serie CdS Y2. -----56

Figura 25.- DRX de las películas delgadas correspondiente a la serie CdS Z2. -----56

Figura 26.- Intensidades de los picos de difracción (002) de las películas a) CdS Y, b) CdS Y -----57

Figura 27.- Valores promedios de la intensidad de los picos y tamaño de grano de los 8 conjuntos de las películas de CdS Y y Z contra la cantidad de cadmio en la solución de reacción. -----58

Figura 28.- Patrones DRX en el rango  $25-29^{\circ}$  de las películas a) CdS Y, b) CdS Z--59

Figura 29.- Constante de red  $c$  como una función del tiempo de depósito de las películas a) CdS Y y b) CdS Z -----60

Figura 30.- Valores promedios de  $c$  para todos los conjuntos de las películas como función de la cantidad de Cd en la soluciones de reacción. -----61

Figura 31.- Espectros de transmisión óptica ( $T$ ) y reflexión ( $R$ ) de las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3 -----62

Figura 32.- Espesores de las películas de CdS Y y CdS Z como función del tiempo depósito -----63

Figura 33.- Espectros  $n$  y  $k$  para las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3 -----65

Figura 34.- Valores promedios de  $n$  de todos los conjuntos de películas de CdS ----66



Figura 35.- Espectros $(OD * E)^2$ versus $E$ de las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3 -----	67
Figura 36.- Valores promedios del tamaño de grano y constante de red en función de $E_g$ . -----	68
Figura 37.- Morfología de la superficie de la película a) Y1, b) Y2 y c) Y3 depositada por 60 minutos.-----	69
Figura 38.- Imagen de MEB correspondiente a la película a) Z1 y b) Z2 depositada por 60 minutos. -----	71
Figura 38c.- Imagen de MEB de la película Z3 depositada por 60 minutos. -----	72
Figura 39.- Imagen bidimensional de MFA de la película de CdS Y3 sobre substrato de vidrio con diferente tiempo de deposito a) 30 segundos, b) 1 min y c) 5 min ----	73
Figura 40.- Imagen 2D de MFA de la película de CdS Z3 sobre substrato de vidrio con diferente tiempo de depósito a) 1 minuto y b) 2 minutos -----	74
Figura 40c.- Imagen 2D de MFA de la película de CdS Z3 sobre substrato de vidrio con tiempo de depósito 5 minutos -----	75
Figura 41a.- Imagen bidimensional de MFA de la película de CdS Y3 sobre substrato de vidrio-ITO con tiempo de depósito 1 minuto. -----	75
Figura 41.- Imagen bidimensional de MFA de la película de CdS Y3 sobre substrato de vidrio-ITO depositada con diferente tiempo de deposito a) 2 min y c) 5 min ----	76
Figura 42.- Imagen 3D obtenida por MFA de la película de CdS Y3 depositada a diferentes tiempos sobre substrato de vidrio-ITO a) 1 min, b) 2 min y c) 5 min ----	77
Figura 43.- Muestra los ETO de la serie CdS Y3. -----	78
Figura 44.- Muestra los ETO de la serie CdS Z3. -----	78
Figura 45.- Patrones de DRX de las películas de CdS Y3 sobre vidrio.-----	79
Figura 46.- Patrones de DRX de las películas de CdS Z3 sobre vidrio.-----	79
Figura 47.- Espectros de transmisión optica de las películas de a) CdS Y1 y b) CdS Y2 sobre vidrio-ITO. -----	80
Figura 47c.- Espectros de transmisión óptica de serie CdS Y3 sobre vidrio-ITO. --	81
Figura 48.- DRX en el rango de 25-29° de las películas CdS Y5 depositadas a) 25°C y b) 60°C -----	82



Figura 49.- DRX en el rango de 25-29° de las películas CdS Z5 depositadas a) 25°C y b) 60°C	-----83
Figura 50.- Constante de red de CdS Y5 en función del tiempo de depósito	-----84
Figura 51.- Constante de red de CdS Z5 en función del tiempo de depósito	-----85
Figura 52.- Espectros de transmisión óptica de las películas de CdS Y5 depositadas a) 30°C y b) 60°C	-----86
Figura 53.- Muestra la relación que existe entre los promedios de $c$ y $E_g$ de las películas CdS Y5.	-----87
Figura 54.- Muestra la relación que existe entre los promedios de $c$ y $E_g$ de las películas CdS Z5	-----88
Figura 55.- Cinética de crecimiento de las películas CdS Y5	-----89
Figura 56.- Cinética de crecimiento de las películas CdS Z5	-----89
Figura 57.- DRX de las películas a) CdS X y b) CdS Y5	-----91
Figura 57c.- DRX de las películas CdS Z5.	-----92
Figura 58.- Espectros de transmisión óptica de las películas CdS X.	-----92
Figura 59.- Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5.	-----93
Figura 60.- Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Z5.	-----93
Figura 61.- Imagen de MEB de las películas a) CdS X, b) CdS Y5 y c) CdS Z5, sin tratamiento	-----95
Figura 62.- Imagen de MEB de las películas a) CdS X, b) CdS Y5 y c) CdS Z5, con tratamiento	-----96
Figura 63.- Diagrama esquemático utilizado para obtener la $\rho$ eléctrica de las películas de CdS antes y después del tratamiento térmico con CdCl <sub>2</sub>	-----97
Figura 64a.- EI de la película de CdS XCT con iluminación.	-----98
Figura 64b.- EI de la película de CdS XCT sin iluminación.	-----99
Figura 65a.- EI de la película CdS Y5CT con iluminación.	-----100
Figura 65b.- EI de la película CdS Y5CT sin iluminación.	-----101
Figura 66a.- EI de la película CdS Z5CT con iluminación.	-----101
Figura 66b.- EI de la película CdS Z5CT sin iluminación.	-----102
Figura 67 DRX de las películas de CdS X, CdS Y5, CdS Z5 sobre a) vidrio-SnO <sub>2</sub> y b) vidrio-ITO	-----104



<b>Figura 68.- Espectro de transmisión óptica de las diferentes películas de CdS sobre substratos vidrio-SnO<sub>2</sub> o vidrio-ITO. -----</b>	<b>105</b>
<b>Figura 69.- DRX del CdTe cúbico depositada por SEC sobre vidrio.-----</b>	<b>107</b>
<b>Figura 70.- Espectro Raman de la película de Te depositada sobre CdTe previamente tratada con CdCl<sub>2</sub> antes y después de ser tratadas térmicamente.---</b>	<b>107</b>
<b>Figura 71.- Imagen de MEB de a) Película de CdTe, b) Capa de Te sobre película de CdTe tratada con CdCl<sub>2</sub> sin tratamiento térmico y c) Capa de Te sobre película de CdTe tratada con CdCl<sub>2</sub> con tratamiento térmico.-----</b>	<b>109</b>
<b>Figura 72.- Curvas de I vs V en escala log-log de las muestras CdTe, CdTe/Te y CdTe/ Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te, 400 °C. -----</b>	<b>110</b>
<b>Figura 73.- Efecto del tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> y con y sin capa de Te a las películas de CdTe en su resistividad eléctrica. -----</b>	<b>111</b>
<b>Figura 74.- Curvas I vs V correspondientes a las CSPD del tipo CdS-CdTe con contacto frontal a) ITO, b) SnO<sub>2</sub>, y contacto posterior Au-Cu y c) contacto frontal ITO y contacto posterior Ni.-----</b>	<b>114</b>
<b>Figura 75.- EC de las CS con contacto frontal a) ITO y b) SnO<sub>2</sub>, y contacto posterior Au-Cu.-----</b>	<b>116</b>

## **Lista de Tablas**

<b>Tabla 1.- Muestra las ecuaciones utilizadas en el modelo Brick-layer -----</b>	<b>43</b>
<b>Tabla 2.- Muestra los valores de <math>E_g</math> de las tres series de películas de CdS. -----</b>	<b>94</b>
<b>Tabla 3.- Muestra la <math>\rho</math> cooplanar de las películas de CdS. -----</b>	<b>98</b>
<b>Tabla 4.- Muestra la <math>\rho</math> de los granos y frontera de grano de las películas de CdS con y sin iluminación -----</b>	<b>103</b>
<b>Tabla 5.- Muestra los parámetros de las CS fabricadas con película delgadas de CdS elaboradas con diferente formula, así, como diferentes contactos frontales y posteriores -----</b>	<b>115</b>



## Resumen

El depósito por baño químico (DBQ) es la técnica más ampliamente usada para obtener películas de CdS. Un proceso típico de DBQ para el depósito de películas CdS contiene sal de Cadmio, Tiourea y Amoniacó como agente complejante en una solución alcalina. Los problemas ambientales que envuelven el depósito de películas de CdS sobre grandes áreas para aplicaciones en celdas solares (CS) han impulsado investigar el proceso DBQ con el fin de reducir la cantidad de desechos tóxicos y evitar el empleo de sustancias nocivas como el amoniaco. En este trabajo se depositaron películas por DBQ de CdS, elaboradas con tres diferentes formulaciones (CdS X, CdS Y, CdS Z) sobre diferentes substratos (Vidrio Corning, Vidrio/ITO, Vidrio/SnO<sub>2</sub>). Las diferentes películas de CdS fueron caracterizadas y se obtuvieron sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Las formulaciones CdS Y y Z utilizan como agente complejante citrato de sodio, además se agrega Hidróxido de Potasio como fuente de ion OH<sup>-</sup> y se reduce considerablemente la cantidad de Cd en la solución de reacción. La única diferencia entre estas dos formulaciones es que en la formulación CdS Z no utiliza buffer de borato. En el depósito de las películas delgadas CdS X se utilizó una formulación no tan convencional para su preparación, ya que en esta formulación se redujo la cantidad de Hidróxido de Amonio, pero se compensó dicha cantidad agregando Citrato de Sodio. Los DRX mostraron que todas las películas de CdS presentan un pico de difracción predominante (002) el cual corresponde a la estructura cristalina hexagonal.

En este trabajo se estudió la cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y CdS Z sobre substratos de vidrio corning variando la temperatura y el tiempo de reacción. Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las CS del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la CS, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas de CdS Y, CdS Z y CdS X, se pudo apreciar que después del tratamiento todas las películas presentaron un aumento en el tamaño de grano, la energía de banda prohibida tuvo una reducción de alrededor del 1% y la resistividad eléctrica se redujo entre 2 o 3 ordenes de magnitud.

Finalmente para la fabricación de las CSPD se utilizaron las películas de CdS de 100 nm de espesor aproximadamente elaboradas con tres diferentes formulaciones (CdS X, CdS Y, CdS Z). Estas películas de CdS fueron depositadas sobre substratos de vidrio-ITO o vidrio-SnO<sub>2</sub>. Las celdas solares fueron completadas depositando capas de CdTe de 4 μm de espesor sobre el sistema (ITO o SnO<sub>2</sub>)/CdS utilizando la técnica de sublimación en espacio cercano (SEC). Finalmente contactos de Au/Cu o Ni fueron depositados por evaporación sobre la capa de CdTe como contactos traseros. Los valores obtenidos para la eficiencia de las celdas se encuentran en el intervalo 7-10%.



## Abstract

The chemical bath deposition (CBD) is the technique most widely used to obtain CdS films. A typical CBD process for the deposition of CdS films contains Cadmium salt, Thiourea and Ammonia in an alkaline solution. The main role of Ammonia in this process is as complexing agent for ion Cadmium in the reaction solution. The environmental problems involved in the large area deposition of CdS films for applications in solar cells (SC) have encouraged the search CBD process with the purpose of reducing the amount the toxic wastes and avoid the employment of harmful substances like Ammonia. In this work films by CBD of CdS were deposited, elaborated with three different formulations (CdS X, CdS Y and CdS Z) on different substrates (Corning glass, glass/ITO, Glass/SnO<sub>2</sub>). The different deposited films of CdS on Corning glass were characterized and their optical, structural, morphologic and electrical properties were obtained. Formulations CdS Y and CdS Z do not use Ammonia like complejante agent, in their place are used Sodium Citrate, in addition KOH is added as ion source OH<sup>-</sup> and is considerably reduced the amount of Cd in the reaction solution. The only difference between these two formulations is that in the formulation CdS Z the Borate Buffer is not used. In the deposit of the thin films CdS X we used a formulation not so conventional for its preparation, since this formulation the amount of NH<sub>4</sub>OH was reduced, but we compensated this amount adding Sodium Citrate. The DRX showed that all the films of CdS display an intense diffraction peak at approximately 26.7°, which coincides with the (002) diffraction line of the hexagonal crystalline phase. In this work films of CdS Y and CdS Z were deposited on glass substrate Corning varying the temperature and the time of reaction to study the kinetic of growth of these films. Because the CdS films are used as window layer in the SC of CdS/CdTe type, it is exposed to a heat treatment with CdCl<sub>2</sub> with the purpose of improving the efficiency of the SC; we made a study to observe the effect of the heat treatment with CdCl<sub>2</sub> the films of CdS Y, CdS Z and CdS X. We observed that after the treatment all the films presented an increase in the size of grain, the energy band gap had a reduction of around 1% and electrical resistivity was reduced between 2 or 3 order of magnitude. Finally for the manufacture of the SC of CdS/CdTe type, the films of CdS of 100 nm of thickness approximately were elaborated with three different formulations (CdS X, CdS Y and CdS Z). These films of CdS were deposited on substrate of glass-ITO or glass-SnO<sub>2</sub>. The SC were completed depositing layers of CdTe of 4 μm of thickness on system (ITO or SnO<sub>2</sub>)/CdS using the close space sublimation technique (CSS). Finally contacts of Au/Cu or Ni were deposited by evaporation on the layer of CdTe like back contacts. The values obtained for the efficiency of the SC are in the interval 7-10%.



# I Introducción

## I.1 Antecedentes

### I.1.1 Celdas Solares

La historia de la humanidad ha estado ligada, por siempre, al consumo de energía. Nuestro desarrollo tecnológico y bienestar social implican mayor consumo energético. Hasta hace tres lustros se consideraba que el petróleo, y en general los combustibles fósiles, representaban la base segura para el suministro de energía a nivel mundial. Sin embargo, después de descubrir que las reservas naturales de petróleo se agotarían dentro de algunas décadas se produjo un alza en el costo de los combustibles, lo cual obligó que se empezara a considerar de una manera más seria la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la eólica, geotérmica, biomasa, etc., y entre las propuestas de las nuevas fuentes de energías, el Sol ocupa un lugar de extraordinaria importancia, en lo que se refiere a la cantidad de energía que recibimos de él, así como a las posibilidades concretas de aplicación directa e indirectas de la tecnología solar: calentamiento de agua, destilación, secado de productos agrícolas, refrigeración, iluminación, conversión en energía eléctrica y biomasa. Todas estas tecnologías tienen una incidencia directa en cualquier país que reciba una adecuada radiación solar promedio anual, y muy en especial en los países en vías de desarrollo como México.

Históricamente el gran interés en los convertidores fotoeléctricos se remonta a las aplicaciones espaciales iniciadas en la década de 1950. En 1958 los primeros dos satélites de la humanidad fueron lanzados al espacio. Uno fue el Sputnik III, un satélite soviético y el otro fue el Avangard I, un satélite norteamericano. Ambos satélites emplearon como fuente de energía la primera batería solar producida empleando silicio monocristalino. esto represento la primera aplicación de las celdas solares. Esta fue la culminación de un gran esfuerzo de investigación tanto teórica como experimental que empezó con el descubrimiento del efecto fotovoltaico (EFV) por el físico francés Edmund Bequerel en el año 1839<sup>1</sup> Bequerel observo que aparecía un fotovoltaje al iluminar dos electrodos



metálicos de Cloruro de Plata (AgCl) y Platino (Pt) inmersos en una solución electrolítica. En 1873, Willoughby Smith<sup>2</sup>, ingeniero electricista, descubre las propiedades fotoconductoras del selenio (Se) y en 1877 W. G. Adams y R. E. Day observan el EFV en Se sólido y fabrican la primera celda fotovoltaica de Se<sup>3</sup> El científico polaco Czochralski desarrolla un método para producir monocristales de Silicio. En 1939 Schottky, Mott y Davydov<sup>4</sup> cada uno en forma independiente y pocos años después H. Bethe en 1942 hicieron las contribuciones fundamentales para el entendimiento del EFV. El crecimiento de la unión p-n permite en 1951 la fabricación de una celda solar (CS) hecha con un monocristal de germanio. El despegue de la investigación masiva y el desarrollo de CS eficientes a nivel mundial se inicia en 1954. En ese año, D. M. Chapin, C. S. Fuller y G. L. Pearson<sup>5</sup>, investigadores de Bell Laboratorios en Murria Hill, New Jersey en los Estados Unidos, publican los resultados del desarrollo de CS de silicio monocristalino con eficiencias de conversión del 4.5%, la cual es elevada pocos meses después al 6%. También en ese año, Reynolds y colaboradores<sup>6</sup> reportan CS con eficiencias del 6% para la heterounion CuS/CdS. En 1955 la compañía Hoffman Electronics anuncia la primera CS comercial con una eficiencia del 2%, para 1957, dicha compañía aumenta la eficiencia de su CS a 8%. En 1956, el gobierno de los Estados Unidos solicito a los científicos Paul Rappaport y Joseph J. Loferski de la compañía RCA Labs iniciar un proyecto para desarrollar CS que puedan ser usadas en satélites que orbiten la tierra, este proyecto culmina el 17 de marzo de 1958 con la puesta en órbita del satélite Vanguard I, el cual iba provisto de seis paneles con 18 CS de silicio cada uno; el satélite soviético Sputnik III, lanzado dos meses mas tarde, fue el primero del programa espacial soviético en usar CS. En 1960 la compañía Hoffman Electronics alcanza el último adelanto significativo en este programa de desarrollo, cuando obtuvieron CS de silicio monocristalino con un 14% de eficiencia de conversión. Fue hasta el año 1985 cuando se reporta que un grupo de la Universidad de New South Wales en Australia rompe la barrera del 20% de eficiencia para CS de silicio. En 1963 D. A. Cusano<sup>7</sup> publica la deposición de transporte de vapor en espacio cercano (CSVT por sus siglas en ingles) con eficiencias de conversión alrededor del 6%.



### I.1.2 Celdas Solares del tipo CdS-CdTe

En 1969 E. Andirovich y colaboradores<sup>8</sup> publicaron por primera vez la fabricación de una heterounión del tipo CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 1% depositada sobre vidrio conductor con una capa de SnO<sub>2</sub>. Hasta 1992 Bonnet y Rabenhorst<sup>9</sup> reportaron la misma estructura con una eficiencia del 5% depositada por transporte de vapor a temperaturas altas sobre sustratos de Molibdeno. El gran avance para celdas solares de películas delgadas (CSPD) de CdS/CdTe es reportado en mayo de 1993 por el grupo de C. Ferekides y colaboradores de la Universidad del Sur de Florida, quienes fabricaron una CSPD de CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 15.8%<sup>10</sup>, que es hasta este momento la eficiencia record a nivel mundial para este tipo de heterounión, en este trabajo el CdS fue crecido por deposición por baño químico (DBQ) y el CdTe por CSVT, en sustratos de vidrio cubiertos con SnO<sub>2</sub> depositadas por deposición de vapor químico (CVD). En 1996 un grupo del NREL informa en el 26th IEEE Photovoltaic Especial Conference, la eficiencia de conversión más alta reportada hasta la fecha en CS de películas delgadas 17.7%, obtenida en celdas tipo CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> depositadas por PVD. En el 2001 X. Wu y colaboradores de la Nacional Renewable Energy Laboratory (NREL) USA, reportan en la 17th Conferencia de Energía Solar Fotovoltaica, la obtención de CS del tipo CTO/ZTO/CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 16.5%.

### I.1.3 Sulfuro de Cadmio (CdS)

Una investigación extensa ha sido llevada a cabo por muchos investigadores sobre el depósito y caracterización de películas delgadas del semiconductor **CdS** debido a su aplicación potencial en el área de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos<sup>11, 12</sup>. Las películas delgadas policristalinas de **CdS** son generalmente usadas como un material ventana en celdas solares (**CS**) que pueden tener diferentes capa absorbedor como CuIn(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CIS)<sup>13, 14</sup>, CdTe<sup>15, 16</sup> o Cu(Ga,In)(S<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (CIGS)<sup>17, 18</sup> y también como un material **tipo n** para la **unión p-n** de la celda solar<sup>19</sup>. Este material ha sido preparado por varios métodos incluyendo evaporación<sup>20</sup>, sputtering<sup>21</sup>, electro-deposición<sup>22</sup>, spray<sup>23</sup> y deposición por baño químico (DBQ)<sup>24</sup>. Comparados con otros métodos el DBQ es conveniente, barato y ha sido aplicado en la fabricación de CS de áreas grandes con alta eficiencia de conversión solar<sup>25</sup>. Muchas fórmulas reportadas en la literatura para crecer



películas de CdS por el proceso DBQ son basados sobre un sistema que contiene sal de cadmio, amonio y tiourea. Las concentraciones típicas de cadmio (Cd) en esas formulaciones esta entre 2 y 4 mg de Cd por mililitro de solución de reacción<sup>26-27</sup> En la actualidad reportes de investigación se han enfocados básicamente en el crecimiento de películas delgadas de CdS por DBQ en dos aspectos: la eliminación del amoniaco de las fórmulas, para disminuir la toxicidad del proceso; y la reutilización de los residuos de la síntesis, para aumentar el rendimiento de las reacciones. Se ha encontrado que otros ligandos pueden ser más convenientes que el amonio para la deposición. Por ejemplo, en el 2000, D.S. Doyle y colaboradores<sup>28</sup> encontraron que para bajas concentraciones de deposición de películas delgadas de CdS la etilendiamina es mejor ligando que el amonio. Por su parte Hariskos y colaboradores (2001)<sup>29</sup> producen películas delgadas de CdS reutilizando el amoniaco y la tiourea que no reaccionaron, reduciendo drásticamente los residuos. M. Kostoglou y colaboradores (2003)<sup>30</sup>, implementaron un sistema libre de amoniaco y de baja concentración de Cd en sus residuos, pero este sistema es muy complicado, lo cual lo a limitado para aplicarse a gran escala.

En este trabajo, se depositaron por DBQ películas delgadas de CdS, elaboradas con tres diferentes formulaciones (CdS X, CdS Y, CdS Z) sobre diferentes substratos (Vidrio Cornirng, Vidrio/ITO, Vidrio/SnO<sub>2</sub>). Las diferentes películas delgadas de CdS depositadas sobre vidrio Corning fueron caracterizadas y se obtuvieron sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Dos de estas formulaciones, las cuales etiquetaremos como CdS Y y CdS Z no utilizan amoniaco como agente complejante de los iones de Cd en la solución de reacción, en su lugar se utilizan citrato de sodio, además se agrega hidróxido de potasio como fuente de ion OH<sup>-</sup> y se reduce considerablemente la cantidad de Cadmio en la solución de reacción. La única diferencia entre estas dos formulaciones es que en la formulacion Z no utiliza buffer de borato. Esto representa una gran ventaja ya que el Hidróxido de Amonio es un compuesto muy volátil y además nocivo al medio ambiente, por lo tanto estas películas presentan ventajas ecológicas. En el depósito de las películas delgadas CdS X se utilizo una formulacion no tan convencional para su preparación, ya que en nuestra formulacion se redujo la cantidad de Hidróxido de Amonio, pero se compenso dicha cantidad agregando Citrato de Sodio.



Para estudiar la influencia tanto de la cantidad de Cd como el pH en la solución de reacción sobre las propiedades de las películas de CdS elaboradas en un sistema libre de amonio, se utilizaron las formulaciones Y y Z para elaborar dos series las cuales se etiquetaron como Y1-Y4 y Z1-Z4. Ambas series de películas de CdS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio variando la cantidad de cadmio en la solución de reacción. La cantidad de cadmio en cada baño químico fue 1.12, 0.84, 0.76 y 0.56 mg por ml, respectivamente. Las propiedades ópticas y estructurales de las series Y1-Y4 y Z1-Z4 fueron determinadas por espectroscopia de transmisión y difracción de rayos-X respectivamente, mientras que las imágenes morfológicas de dichas películas fueron obtenidas utilizando microscopio electrónico de transmisión.

Del estudio hecho a las series Y1-Y4 y Z1-Z4 se encuentra que las películas de CdS Y4 y CdS Z4 son las que presentaron un espesor que no superan los 50 nm, para lograr que estas películas crecieran hasta alcanzar espesores alrededor de 100 nm sin variar el contenido de cadmio con el fin de utilizarse como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe, variamos la molaridad del KOH de 0.5M a 0.3M en la solución de reacción. A las formulaciones Y4 y Z4 con molaridad de 0.3M las etiquetamos como Y5 y Z5 respectivamente. En este trabajo se depositaron películas de CdS Y5 y CdS Z5 sobre sustratos de vidrio corning variando la temperatura y el tiempo de reacción para estudiar la cinética de crecimiento de dichas películas.

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS Y5, CdS Z5 y CdS X. Se estudió las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y resistividad eléctrica antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> de todas las películas de CdS.

También en este trabajo se hizo un estudio morfológico de las películas delgadas de CdS en sus primeras etapas con el fin de ver el efecto de la superficie. Se elaboraron películas delgadas de CdS Y3 y CdS Z3 sobre sustratos de vidrio Corning y películas CdS Y1, CdS Y2 y CdS Y3 sobre sustrato Vidrio-ITO. El tiempo de depósito fue de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 y 5 minutos. Debido a los tiempos tan cortos de depósito no se aprecia a simple



vista la deposición de la película, sin embargo después de los 4 minutos la película es claramente observada.

Finalmente para la fabricación de las CSPD se realizaron películas de CdS de 100 nm de espesor aproximadamente elaboradas con tres diferentes formulaciones (CdS X, CdS Y5, CdS Z5). Estas películas de CdS fueron depositadas sobre substratos de ITO (Indio-Estaño (Tin)-Oxígeno) o SnO<sub>2</sub> (Dióxido de Estaño). Las celdas solares fueron completadas depositando capas de CdTe de 4 μm de espesor sobre el sistema (ITO o SnO<sub>2</sub>)/CdS utilizando la técnica de sublimación en espacio cercano (SEC). Finalmente contactos de Au/Cu o Ni fueron depositados por evaporación sobre la capa de CdTe como contactos traseros. Las respectivas eficiencias de cada una de las celdas fueron calculadas a partir de las graficas I contra V bajo iluminación de las celdas con una potencia de 50 mW/cm<sup>2</sup>. Los valores obtenidos para la eficiencia de las celdas se encuentran en el intervalo 7-10%. Las diferencias observadas en la eficiencia de las celdas se discute en términos de las propiedades de las películas de CdS obtenidas con cada una de las tres formulaciones de depósito por baño químico.



## **I.2 Teoría de Celdas Solares**

En esta sección se describen los principios físicos en los que se basa el funcionamiento de una celda solar<sup>31-32</sup>. A continuación se desarrolla la teoría de la unión *p-n*, donde se presenta el efecto fotovoltaico y se describe el funcionamiento de la celda solar. Por último, se discute el caso de CSPD<sup>33</sup>.

### **I.2.1 Teoría de la Unión *p-n***

#### **I.2.1.1 La Unión *p-n* Abrupta en Equilibrio**

La unión *p-n* es la frontera metalúrgica que separa a una región de tipo-*p* de otra tipo-*n*, las cuales existen simultáneamente en un dispositivo semiconductor, el cual puede ser un diodo rectificador, transistor bipolar, transistor de efecto de campo, dispositivo MOS, etc., y es una de las de mayor importancia en la electrónica de estado sólido.

El método más común para formar una unión *p-n* en un monocristal es mediante la difusión de impurezas, y en un dispositivo de película delgada mediante la deposición de un material tipo *n* sobre uno tipo *p*, aunque la descripción de ambos se puede efectuar de la misma forma. Dependiendo de la forma en que cambia la distribución de impurezas entre las regiones tipo-*p* y tipo-*n*, la unión puede ser considerada como abrupta cuando el perfil de impurezas en la unión es tipo escalón (Figura 1b). En este caso, una región tipo-*p* que contiene una concentración uniforme de impurezas aceptoras ( $N_a$ ) es adyacente a una región tipo-*n* que contiene una concentración uniforme de impurezas donadoras ( $N_d$ ). La unión puede ser gradual cuando las concentraciones  $N_a$  y  $N_d$  son funciones de la posición a lo largo de la unión, es decir,  $N_a$  disminuye gradualmente conforme se aproxima a la unión desde el lado tipo-*p*, mientras  $N_d$  aumenta gradualmente conforme se acerca a la unión por el lado tipo-*n*, ambas cantidades se hacen iguales en la unión (Figura 1a).



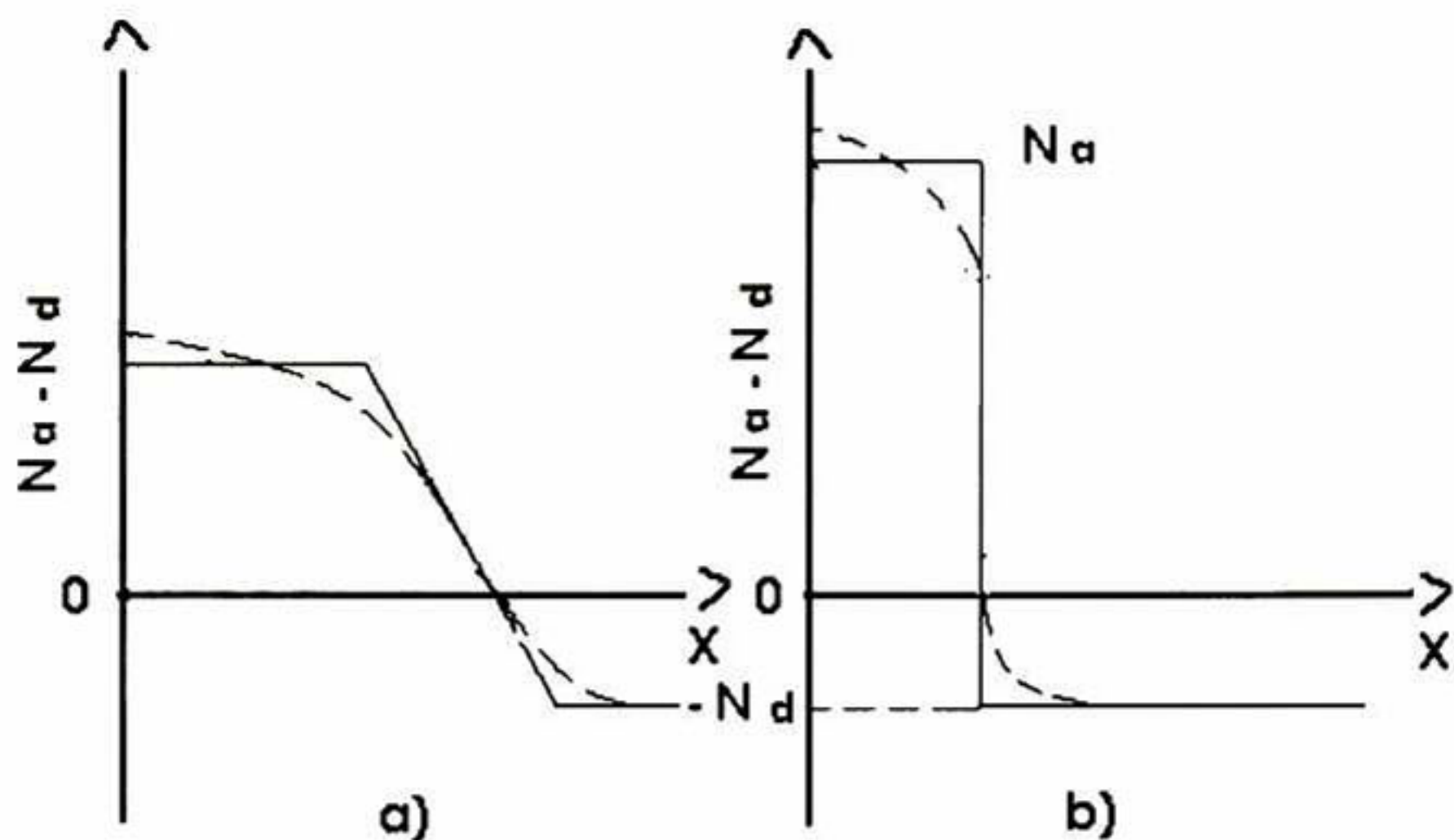


Figura 1 muestra a) Unión  $p-n$  gradual y b) Unión  $p-n$  abrupta.

Analizaremos matemáticamente la unión  $p-n$  abrupta ya que describe aceptablemente lo que ocurre en la unión de dos películas semiconductoras una tipo- $n$  y la otra tipo- $p$ .

Supongamos que una unión  $p-n$  abrupta se forma instantáneamente cuando mediante algún mecanismo un semiconductor homogéneo tipo- $p$  es unido a un semiconductor homogéneo tipo- $n$  para formar un dispositivo semiconductor. Antes de que los materiales sean unidos para formar la unión  $p-n$ , el nivel de Fermi está cerca del fondo de la banda de conducción en el material tipo- $n$  y cerca del tope de la banda de valencia en el material tipo- $p$  como se muestra en la figura 2.

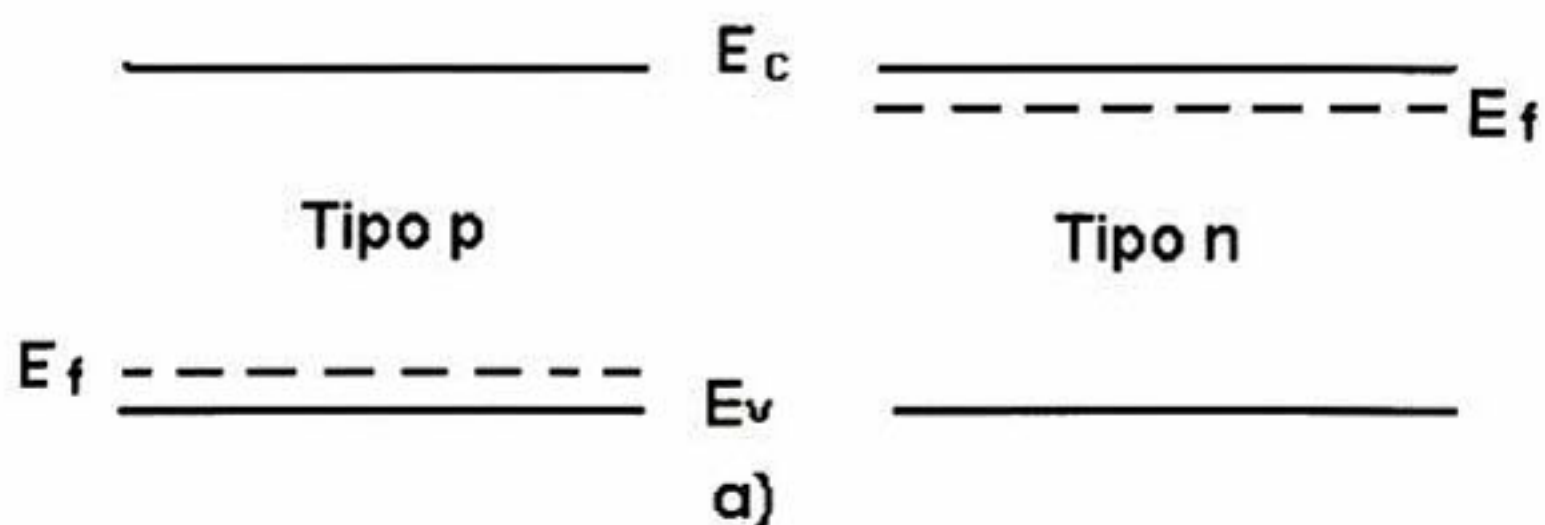


Figura 2 Semiconductores tipo- $p$  y tipo- $n$  antes del contacto.

Cuando ambos materiales se unen, el nivel de Fermi en equilibrio debe ser constante, condición que se alcanza cuando los huecos del lado- $p$  se difunden hacia el lado- $n$  debido a que hay una cantidad mucho mayor de huecos en el lado- $p$ . Simultáneamente, los



electrones del lado-*n* se difunden hacia el lado-*p* por razones similares. El diagrama de bandas de energía de la unión *p-n* en equilibrio se muestra en la figura 3.

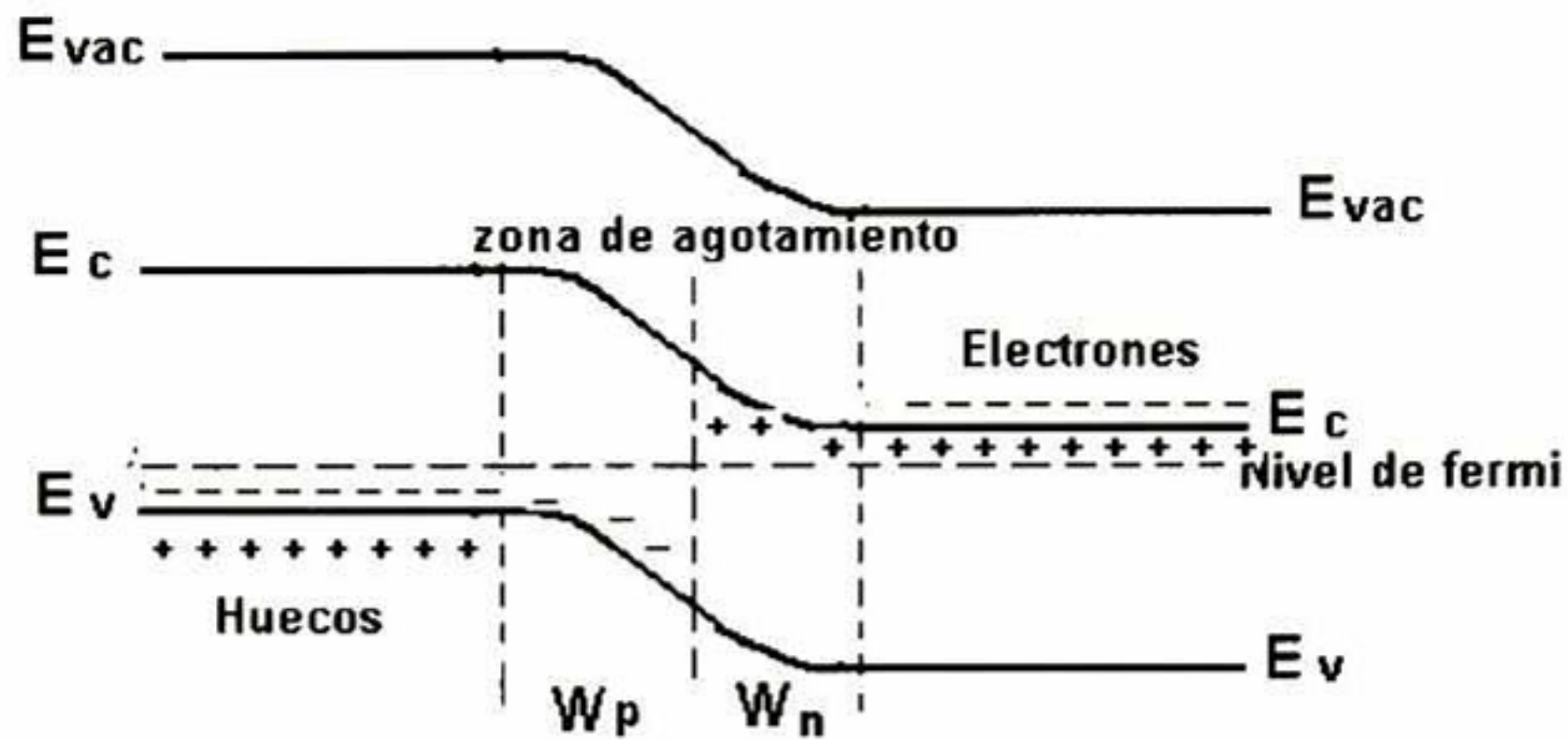


Figura 3 Diagrama de bandas de energía después del contacto.

La transferencia de electrones y huecos deja atrás iones donadores  $N_d^-$  en el lado-*n* y aceptores  $N_a^-$  en el lado-*p* sin compensar, por lo cual se forma una **región de carga espacial**, lo cual se ilustra en la figura 4. Esta región de carga espacial establece un campo eléctrico debido a los iones donadores y aceptores no compensados que fueron dejados atrás por la difusión de electrones y huecos. Este campo eléctrico está dirigido para balancear la tendencia difusiva de los portadores de carga. Bajo condiciones de equilibrio térmico, la deriva es igual a la difusión de portadores, por lo que el flujo neto de portadores es cero. De esta forma, se requiere la distribución de carga mostrada en la figura 4 para establecer el campo necesario que permita tener este balance.

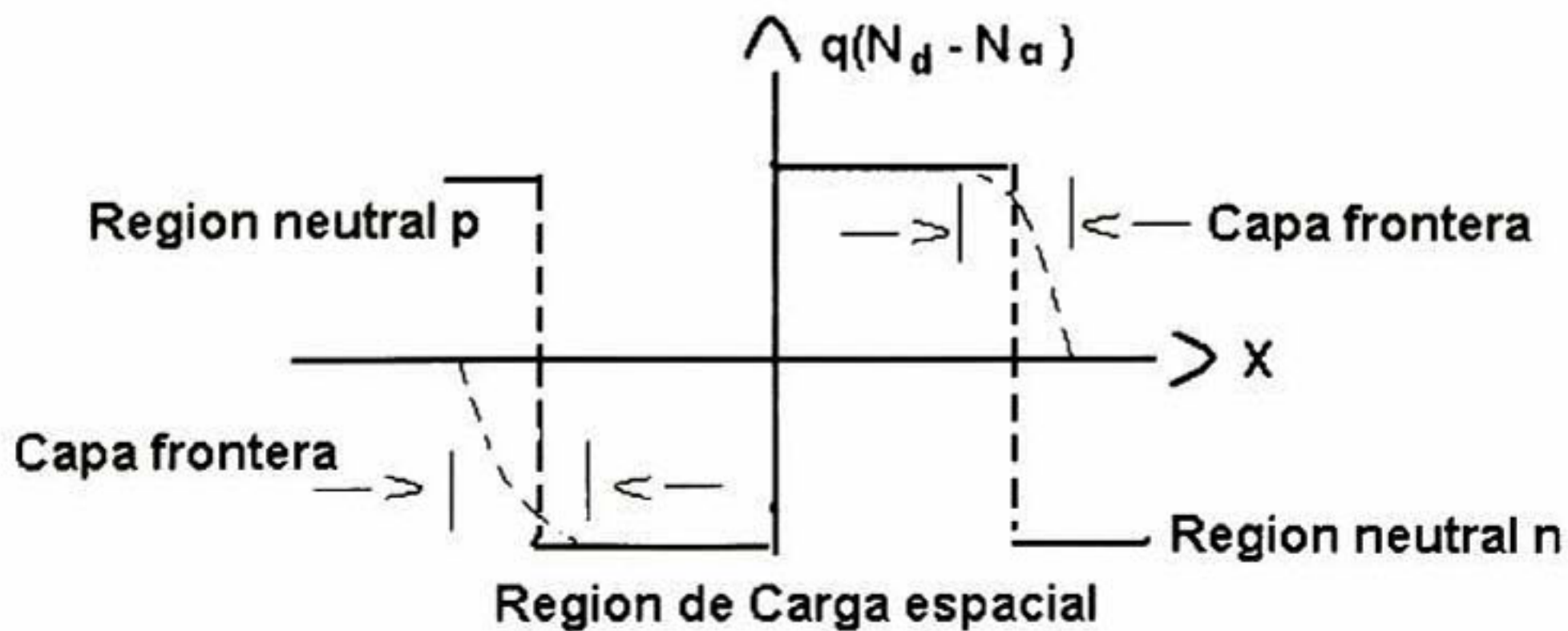


Figura 4 Distribución de carga espacial.



Con el fin de comprender las propiedades del diodo (**palabra usada para una unión p-n**), identificaremos en primer lugar todos los componentes presentes que fluyen en el dispositivo. Existe la corriente de deriva electrónica y corriente de difusión electrónica, así como las corrientes de deriva de huecos y de difusión de huecos. Cuando no se tiene polarización aplicada, estas corrientes se cancelan entre si individualmente. Consideremos estos componentes de corriente. La densidad de corriente de huecos es:

$$J_p(x) = e[\mu_p p(x)E(x) - D_p dp/dx] = 0 \tag{1}$$

donde  $e$ ,  $\mu_p$ ,  $D_p$ ,  $p(x)$  son la carga del electrón, movilidad de los huecos, coeficiente de difusión de los huecos y densidad de los huecos respectivamente. La razón entre  $\mu_p$  y  $D_p$  está dada por la relación de Einstein:

$$D_p/\mu_p = k_B T/e = V_T \tag{2}$$

Donde  $V_T$  definido como **voltaje térmico**, toma el valor de **25.8 mV** a **300 K**.

Tenemos de la ecuación (1), para una corriente neta de cero:

$$(1/V_T) E(x) = (1/p(x)) dp(x)/dx \tag{3}$$

o, en términos del gradiente de potencial ( $E=-dV/dx$ ), mediante la relación de Einstein:

$$(-1/V_T) dV(x)/dx = (1/p(x)) dp(x)/dx \tag{4}$$

Denotemos como  $V_p$  y  $V_n$  los potenciales en el lado  $p$  neutral y el lado  $n$  neutral, respectivamente, como se ilustra en la figura 5.

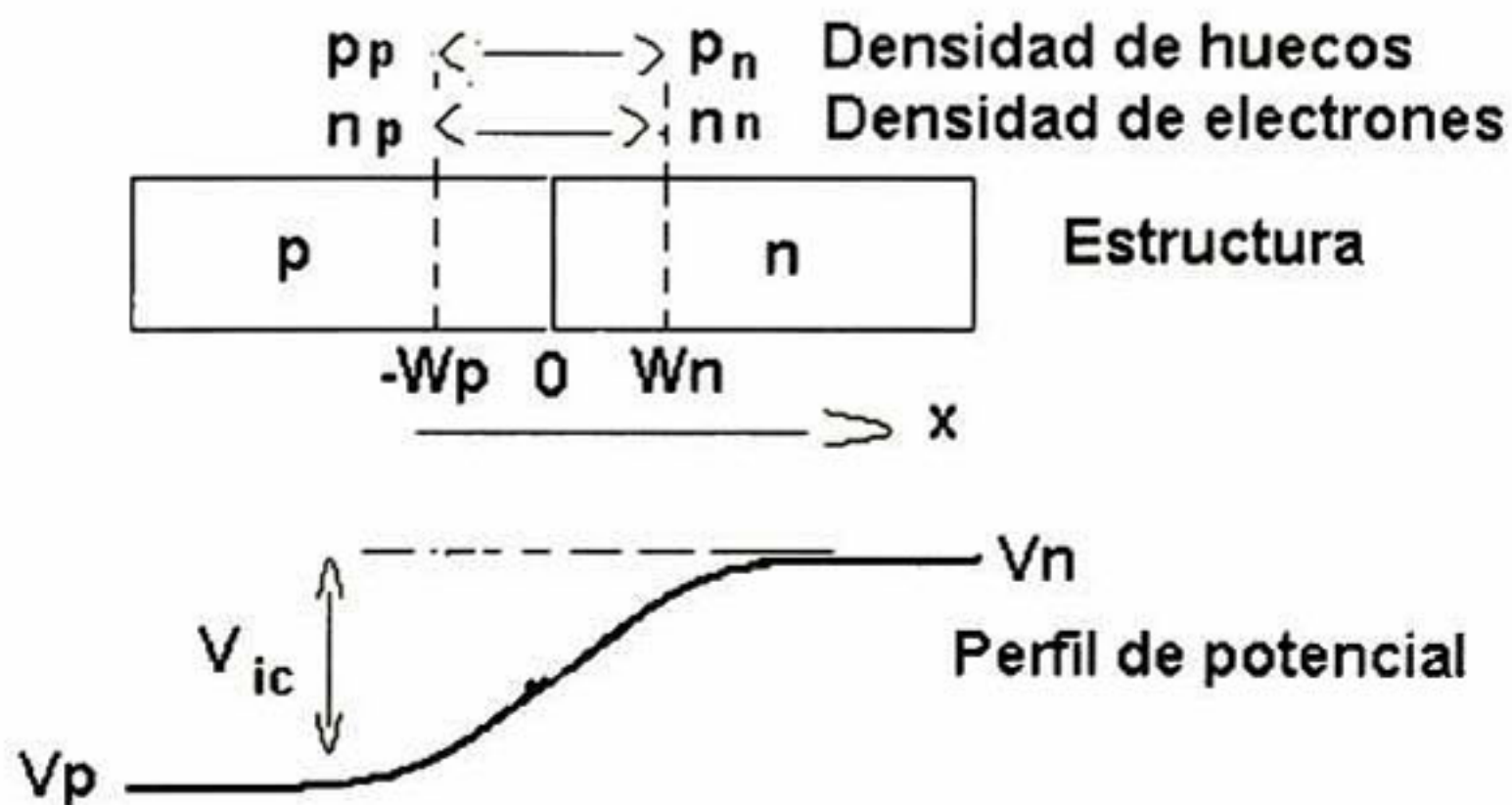


Figura 5 Esquema del diodo p-n y el perfil del voltaje interconstruido.



Al integrar desde el extremo izquierdo hasta el lado derecho de la estructura *p-n* obtenemos:

$$(-1/V_T) \int dV = \int dp/p \quad (5)$$

Donde  $p_p$  y  $p_n$  son las densidades de huecos en las regiones neutras de tipo *p* y tipo *n*. obtenemos, después de la integración:

$$-(1/V_T)(V_n - V_p) = \ln(p_n/p_p) \quad (6)$$

De este modo, el potencial de contacto, o *potencial interconstruido*,  $V_{ic} = V_n - V_p$  es:

$$V_{ic} = V_T \ln(p_p/p_n) \quad (7)$$

Aplicando los mismos argumentos a las corrientes de deriva y difusión de los electrones obtenemos:

$$V_{ic} = V_T \ln(n_n/n_p) \quad (8)$$

Donde  $n_n$  y  $n_p$  son las densidades electrónicas en las regiones de tipo *n* tipo *p*. La ley de acción de masa nos dice que:

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 \quad (9)$$

Podemos escribir las siguientes expresiones equivalentes:

$$p_p/p_n = \exp(V_{ic}/V_T) = n_n/n_p \quad (10)$$

En esta relación  $V_{ic}$  es el voltaje interconstruido en ausencia de cualquier polarización externa.

### 1.2.1.2 Unión *p-n* bajo Polarización

Cuando se aplica un potencial externo a través de las regiones *p* y *n*, el equilibrio entre las corrientes de deriva y difusión se pierde y se presentará un flujo de corriente eléctrica en el semiconductor. Como la resistencia de la región de carga espacial debido a la ausencia de portadores de carga libres es mucho mayor que las de las regiones neutras, la caída de voltaje ocurre prácticamente en la región de carga espacial y en las regiones neutras es despreciable. La magnitud de la corriente de conducción depende fuertemente de la polaridad del voltaje aplicado. En la Figura 6 mostramos los perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, el perfil del potencial y los perfiles de las bandas en equilibrio,



polarización directa y polarización inversa del diodo  $p-n$ . En el modo de polarización directa,  $V_f$ , el lado  $p$  se encuentra a un potencial positivo con respecto al lado  $n$ . En el caso de la polarización inversa, el lado  $p$  se halla a un potencial negativo  $-V_r$  con respecto al lado  $n$ .

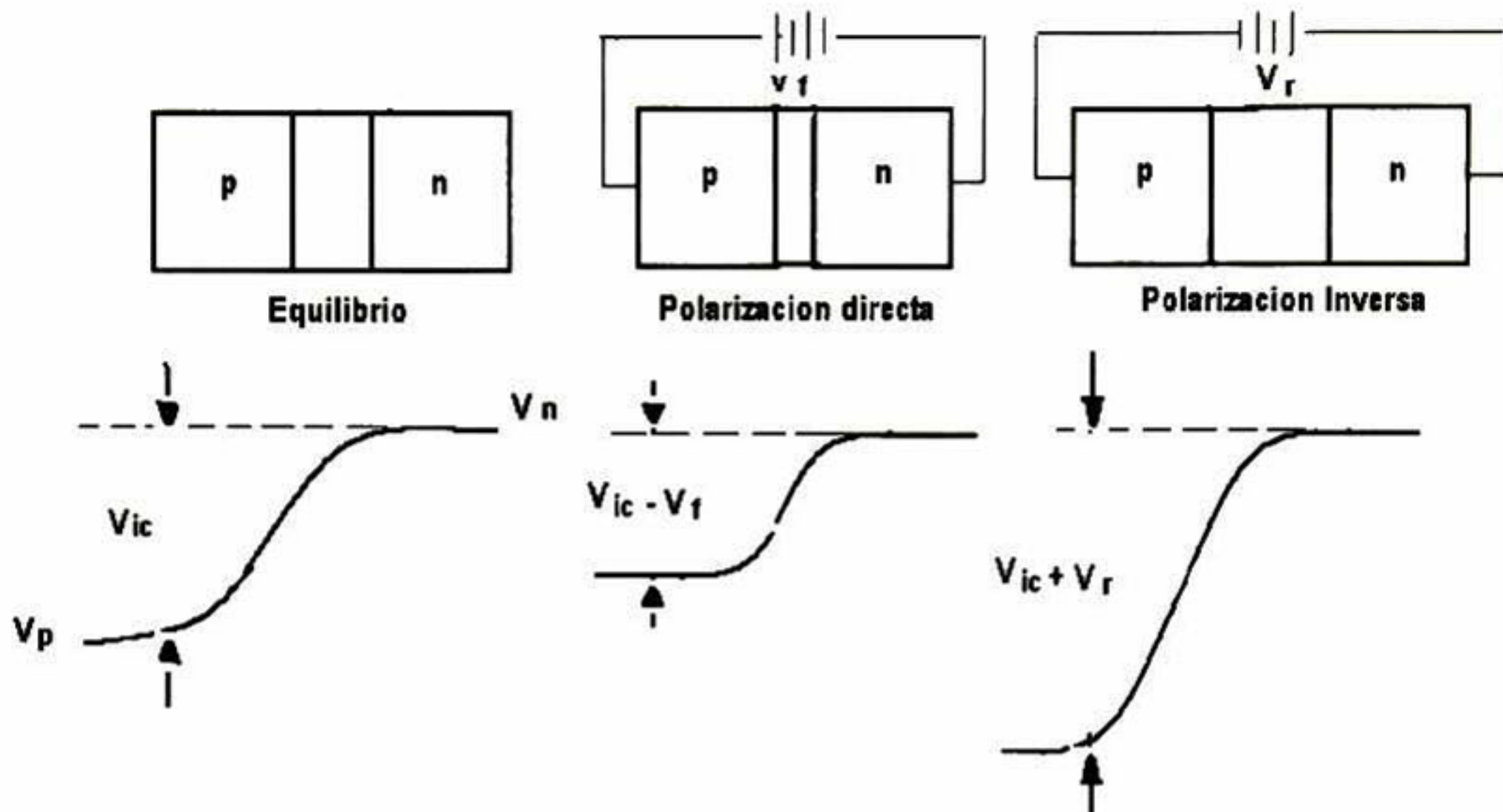


Figura 6 Perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, perfil del potencial en equilibrio, polarización directa y polarización inversa del diodo  $p-n$ .

En el caso de la polarización directa, la diferencia de potencial entre el lado  $n$  y el lado  $p$  es ( $V_f$  se toma con un valor positivo)

$$V_{Tot} = V_{ic} - V_f \quad (11)$$

mientras que para el caso de polarización inversa es ( $V_r$  se toma con un valor positivo)

$$V_{Tot} = V_{ic} + V_r \quad (12)$$

Las ecuaciones para el perfil de campo eléctrico, perfil de potencial y anchura de agotamiento que hemos calculado en la sección previa son directamente aplicables excepto que  $V_{ic}$  se reemplaza por  $V_T$ . De este modo bajo condiciones de polaridad inversa, la anchura de agotamiento y el campo eléctrico pico en la unión disminuyen. En polaridad directa, el voltaje aplicado reduce la altura de la barrera de potencial de la unión  $p-n$ , aumentando la difusión de electrones del lado- $n$  al lado- $p$  y de huecos en



sentido opuesto. En la región neutra del lado- $n$ , se establece un campo eléctrico momentáneo debido a la carga positiva asociada a los huecos inyectados los cuales son neutralizados por electrones en exceso que arrastra el campo reestableciendo así la neutralidad de carga espacial. Sin embargo, existe un campo pequeño en la región con portadores en exceso, el cual actúa tanto sobre portadores mayoritarios como minoritarios. Como la densidad de portadores mayoritarios  $n_n$  es mucho mayor que la de portadores minoritarios  $p_n$ , el efecto del campo sobre portadores mayoritarios es muy fuerte, pero su efecto sobre portadores minoritarios es despreciable. Como los portadores mayoritarios son pasivos y su función es solo neutralizar el campo introducido por los portadores minoritarios, puede despreciarse el efecto de todos los portadores mayoritarios, y en la región con portadores inyectados los portadores minoritarios son el único tipo de portadores presente los cuales son transportados por difusión en la región neutra.

En presencia de la polarización aplicada, bajo las suposiciones de cuasi-equilibrio, la misma matemática empleada en el caso de equilibrio conduce a las condiciones:

$$P(-W_p)/p(W_n) = \exp\{(V_{ic}-V)/V_T\} \quad (13)$$

Supongamos que la inyección de portadores móviles es pequeña de modo que las densidades de portador mayoritario estén esencialmente sin cambio, es decir,  $p(-W_p)=p_p$ .

Al tomar la razón de las ecuaciones 10 y 13 obtenemos ( $V$  tiene un valor positivo para polarización directa y un valor negativo para polarización inversa):

$$p(W_n)/p_n = \text{Exp}(V/V_T) \quad (14)$$

Esta ecuación sugiere que la densidad de portador minoritario de huecos en el borde de la región de agotamiento del lado  $n$  puede ser drásticamente incrementada si se aplica una polarización directa. Por el contrario, en la polarización inversa, esta inyección se reduce también de manera drástica. Esto es sólo una consecuencia de la distribución de huecos descrita por una distribución de Boltzmann.

Una consideración similar da, para los electrones inyectados como una función de la polarización aplicada:



$$n(-W_p)/n_p = \exp(V/V_T) \quad (15)$$

Los portadores en exceso inyectados a través de las regiones de agotamiento son:

$$\Delta p_n = p(W_n) - p_n = p_n \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (16)$$

$$\Delta n_p = n(-W_p) - n_p = n_p \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (17)$$

Debido a que los portadores minoritarios en exceso que se introducen decaerán en la región mayoritaria debido a la recombinación con los portadores mayoritarios. El decaimiento está dado simplemente por las longitudes de difusión apropiadas ( $L_p$  para huecos;  $L_n$  para electrones). Así las densidades de portador de los portadores minoritarios fuera de la región de agotamiento son:

$$\delta p(x) = \Delta p_n \exp\{-(x-W_n)/L_p\} \quad x > W_n \quad (18)$$

$$\delta n(x) = \Delta n_p \exp\{(x+W_p)/L_n\} \quad x < -W_p \quad (19)$$

La corriente de difusión debida a los huecos en el material tipo  $n$  es:

$$I_p(x) = -eAD_p d(\delta p(x))/dx = eA(D_p/L_p) \delta p(x) \quad x > W_n \quad (20)$$

La corriente de huecos inyectada en el lado  $n$  es proporcional a la densidad de huecos en exceso para un punto particular. La corriente total de huecos inyectada en el lado  $n$  está dada por la corriente en  $x = W_n$ :

$$I_p(W_n) = eA(D_p/L_p)p_n \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (21)$$

En forma semejante, la corriente total de electrones inyectada en la región del lado  $p$  está dada por:

$$I_n(-W_p) = eA(D_n/L_n)n_p \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (22)$$

De este modo la corriente total puede ser obtenida simplemente mediante la adición de la corriente de huecos inyectada a través de  $W_n$  y la corriente de electrones inyectada a través de  $-W_p$ . La corriente de diodo es entonces:

$$I(V) = eA[D_p p_n / L_p + D_n n_p / L_n] \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (23)$$

$$I(V) = I_o \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (24)$$



La ecuación 24 describe las características ideales corriente-voltaje de la unión  $p-n$  la cual se ilustra en la Figura 7, y recibe el nombre de **ecuación del diodo**.  $I_0$  recibe el nombre de **corriente de saturación inversa**.

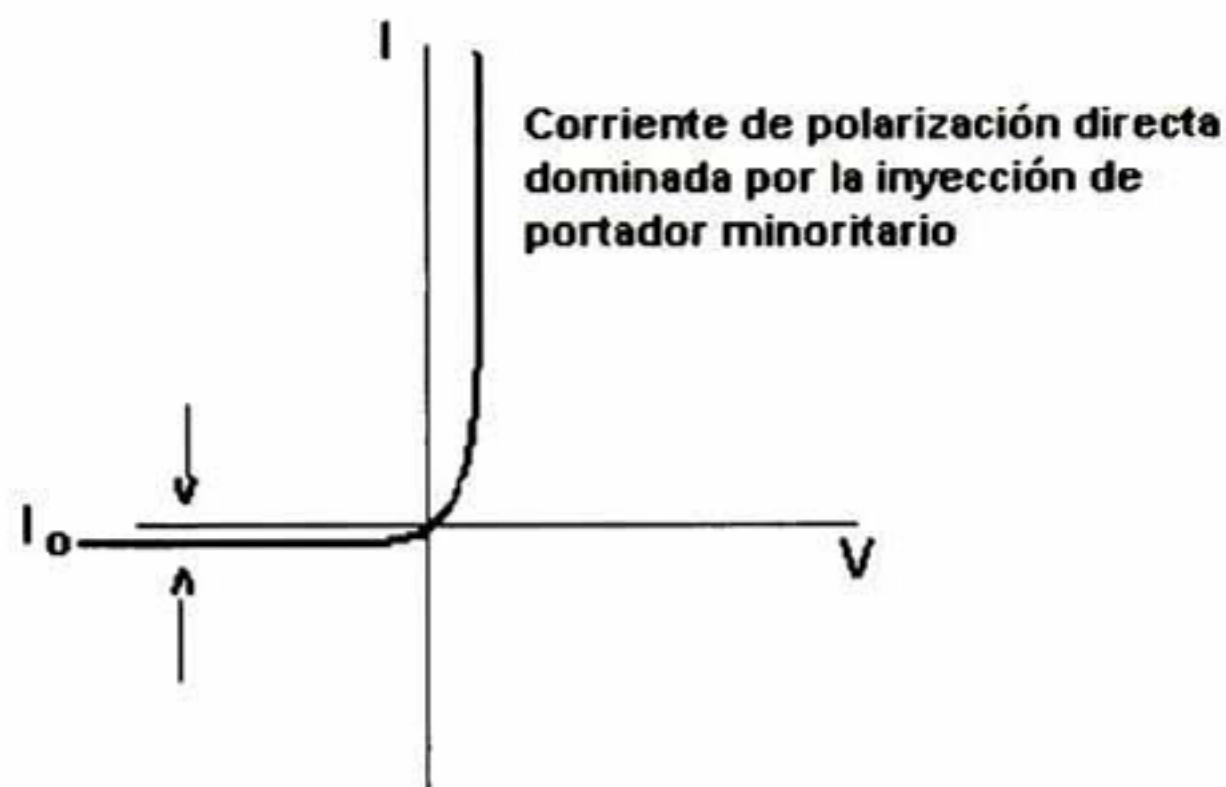


Figura 7 Grafica I - V rectificada y altamente no lineal del diodo  $p-n$ .

### 1.2.2 La Celda Solar

La celda solar (CS) es un dispositivo capaz de transformar la energía de la luz solar en energía eléctrica, como se ilustra en la Figura 8. Es un dispositivo estático, carente de partes móviles y efectúa la conversión de energía solar en eléctrica en forma directa, es decir, sin efectuar una transformación intermedia de energía y sin necesidad de quemar algún combustible. El fenómeno físico en el cual se basa el funcionamiento de la CS es el efecto fotovoltaico, por lo cual también se les denomina comúnmente celdas fotovoltaicas, y su característica principal es la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica.



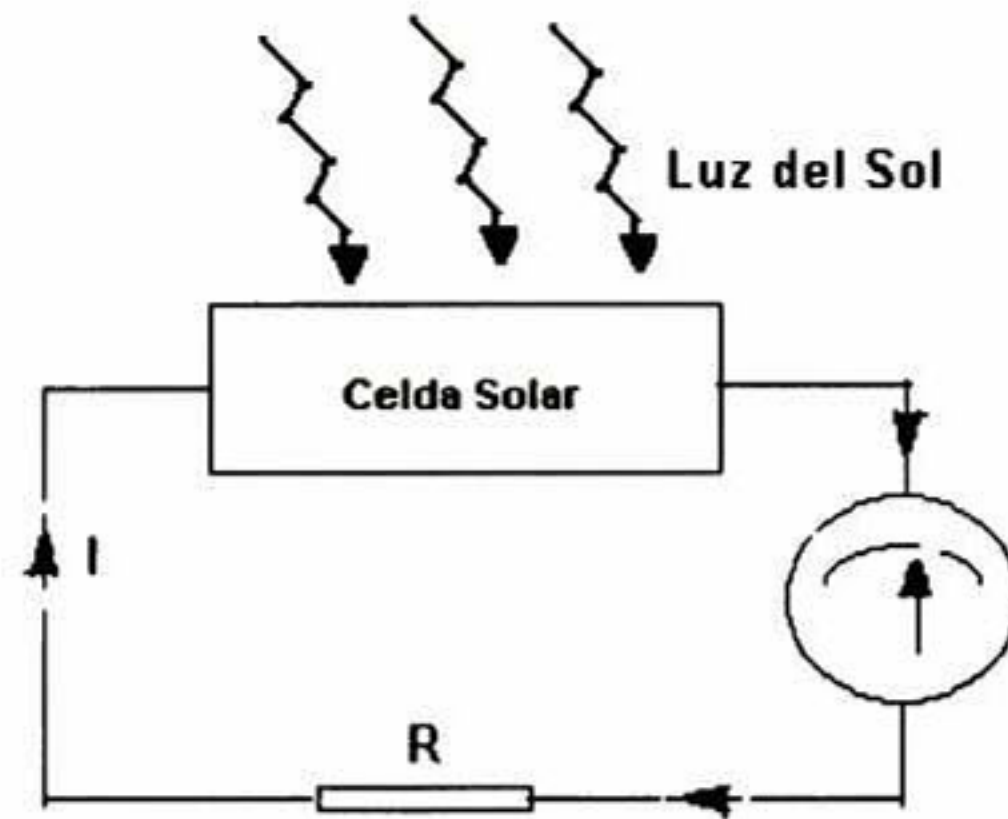
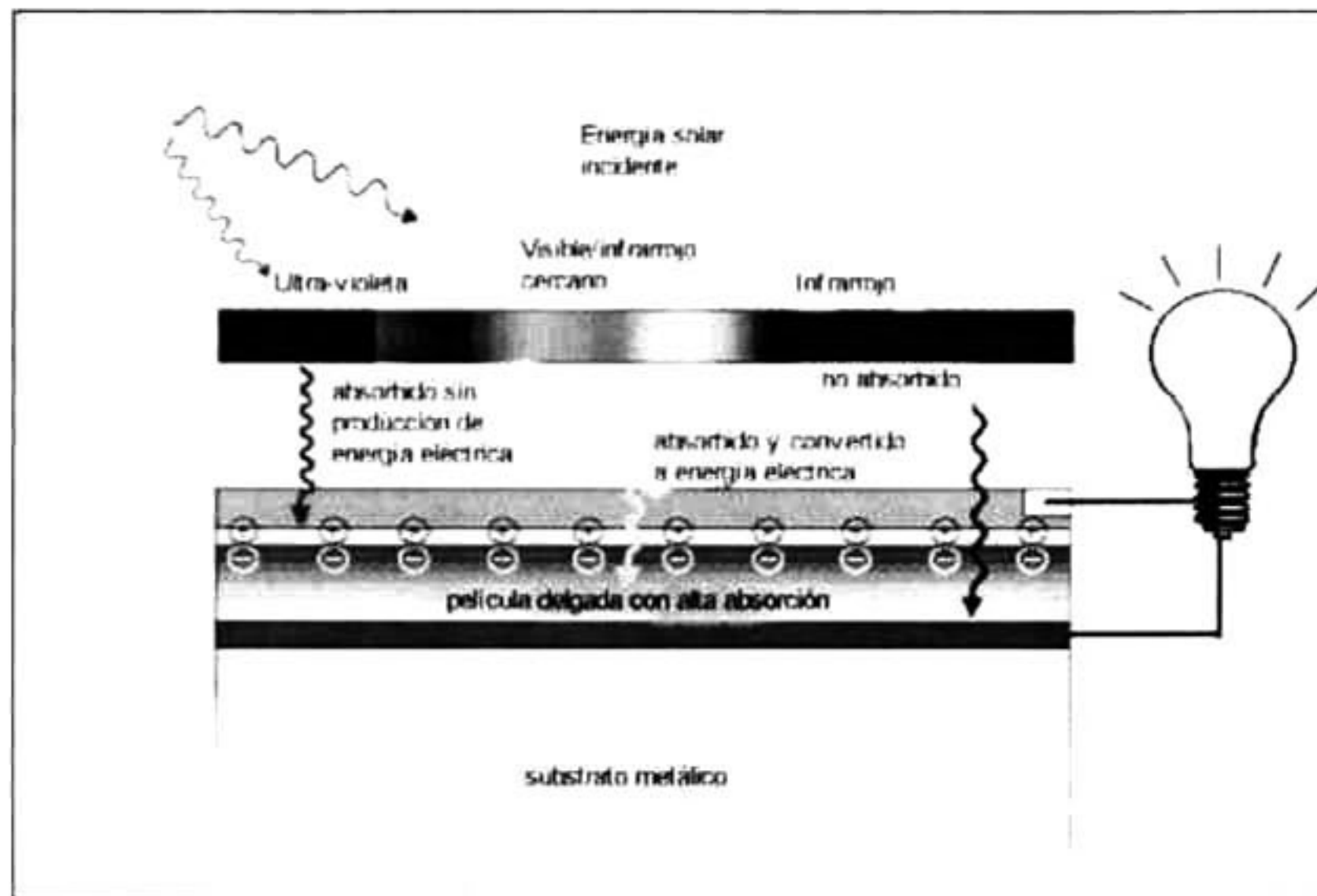


Figura 8 Al iluminar la CS circulan electrones en el circuito externo a la CS.

Para que la energía contenida en un haz luminoso pueda ser convertida en energía eléctrica, deben hacerse presente las siguientes condiciones:

a).- El fenómeno de absorción óptica caracterizado por un coeficiente de absorción, es uno de los principios fundamentales para explicar el efecto fotovoltaico; ya que la absorción de fotones permite que se generen pares de electrón-hueco ( $e-h$ ), cuya magnitud de generación es directamente proporcional a la intensidad de luz incidente y al coeficiente de absorción del material. Con esto se quiere decir que la energía del foton incidente se ha transferido a un electrón que se encontraba en estado de equilibrio en la banda de valencia y se ha llevado a la banda de conducción (Figura 9), esto es posible siempre que la energía del foton incidente sea superior a la energía de la región prohibida ( $E_g$ ) del semiconductor.





**Figura 9 Producción de portadores de carga en una celda fotovoltaica.**

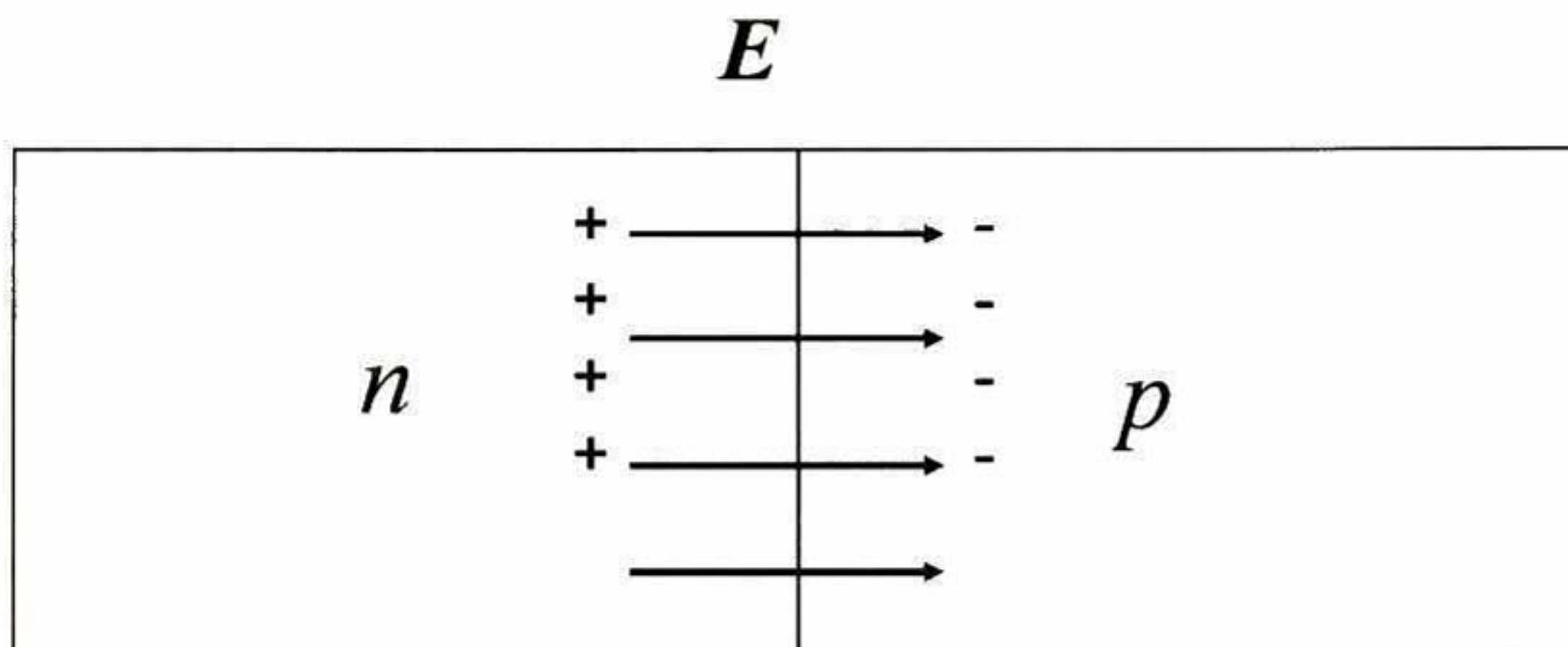
Los semiconductores más apropiados para ser utilizados como capa absorbedor en celdas solares deben tener un  $E_g$  entre 1.3 y 1.5 eV, con el fin de absorber la irradiancia solar y obtener una alta generación de fotocorriente. Las eficiencias más altas de las celdas solares pueden ser obtenidas utilizando como capa absorbedor, Fosfato de Indio ( $E_g=1.27$  eV), Arseniuro de Galio ( $E_g=1.35$  eV) o Telurio de Cadmio ( $E_g=1.44$  eV).

Para que la celda solar produzca un voltaje con un valor apropiado el semiconductor utilizado como capa ventana debe tener un  $E_g$  mayor a 2.4 eV, como ejemplo el Sulfuro de Cadmio es un semiconductor que presenta una banda de energía prohibida de 2.42 eV en bulto.

b).- Es necesario además que en el interior del material exista un campo eléctrico que permita separar las cargas negativas de las positivas y aparezca entonces una diferencia de potencial en ambos lados de la barrera. El campo eléctrico dentro de la celda solar se encuentra en la unión  $p-n$  es decir en la frontera que separa a una región de tipo- $p$  de otra tipo- $n$ . El campo eléctrico dentro del diodo fotovoltaico es producido cuando los electrones libres del semiconductor tipo- $n$  se difunden al semiconductor tipo- $p$  y se combinan con los huecos que se encuentran en la banda de valencia del material tipo- $p$ , creando que una porción del material tipo- $n$  cerca de la interfase adquiera una carga



positiva, y, una porción del semiconductor tipo- $p$  cerca de la interfase adquiera carga negativa. Estas cargas originan una diferencia de potencial en la unión (Figura 10).



**Figura 10 Campo eléctrico dentro del diodo fotovoltaico.**

A continuación describiremos los aspectos teóricos relevantes del funcionamiento de una CS de unión  $p-n$ .

### **1.2.3 El Efecto Fotovoltaico y la Eficiencia de Conversión de la Celda Solar**

El efecto fotovoltaico es el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo la conversión de energía solar en eléctrica. Este proceso de conversión puede describirse en los siguientes pasos:

- 1.- La formación de regiones de carga espacial, carentes de portadores de carga móviles, y de un campo eléctrico interno debido a la difusión de electrones del lado- $n$  al lado- $p$  y de huecos en sentido contrario.
- 2.- La generación de pares  $e-h$  en ambos lados de la unión  $p-n$  debido a la absorción de fotones solares.
- 3.- Los electrones y huecos generados que están dentro de una longitud de difusión de la unión alcanza la región de carga espacial.
- 4.- Los pares  $e-h$  son separados por el campo eléctrico intenso; así, los electrones en el lado- $p$  de la unión deslizan cuesta abajo el potencial para moverse hacia el lado- $n$  y los huecos en el lado- $n$  se mueven hacia el lado- $p$ .



Si el diodo de unión *p-n* se mantiene en circuito abierto, la acumulación de electrones y huecos en ambos lados de la unión produce un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ). Pero si se conecta una carga al diodo, se establece una corriente en el circuito. Se obtiene la máxima corriente cuando las terminales del diodo se conectan en corto circuito; a este valor se le conoce como corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ).

La corriente producida por la luz en la carga conectada a la CS tendrá la misma dirección de la corriente de saturación inversa de la unión *p-n*. Por lo tanto, la corriente total en el diodo sujeto a iluminación está dada por:

$$I = -I_L + I_o[\exp(V/V_T) - 1] \quad (25)$$

Donde  $I_L$  es la corriente generada por la luz y el segundo término del lado derecho de la ecuación es la corriente inversa del diodo. Las características corriente-voltaje de la CS expresada por la ecuación (25), se muestra en la Figura 11 para diferentes intensidades de iluminación. La Figura 11 muestra la curva característica I-V de una celda fotovoltaica de Silicio de 3.5 in<sup>2</sup> iluminada a diferentes magnitudes de insolación, con temperatura estimada de 28 °C. La información fue obtenida bajo condiciones de iluminación **aire-masa 1 (AMI)**, definido cuando el sol se encuentra en el cenit y el dispositivo iluminado a nivel del mar bajo cielo claro. La energía que llega a la CS bajo la condición **AMI** es aproximadamente a  $1KW/m^2$ . El espectro solar justo fuera de la atmósfera, conocido como condición **AM0**, proporciona una energía de  $1.35 KW/m^2$

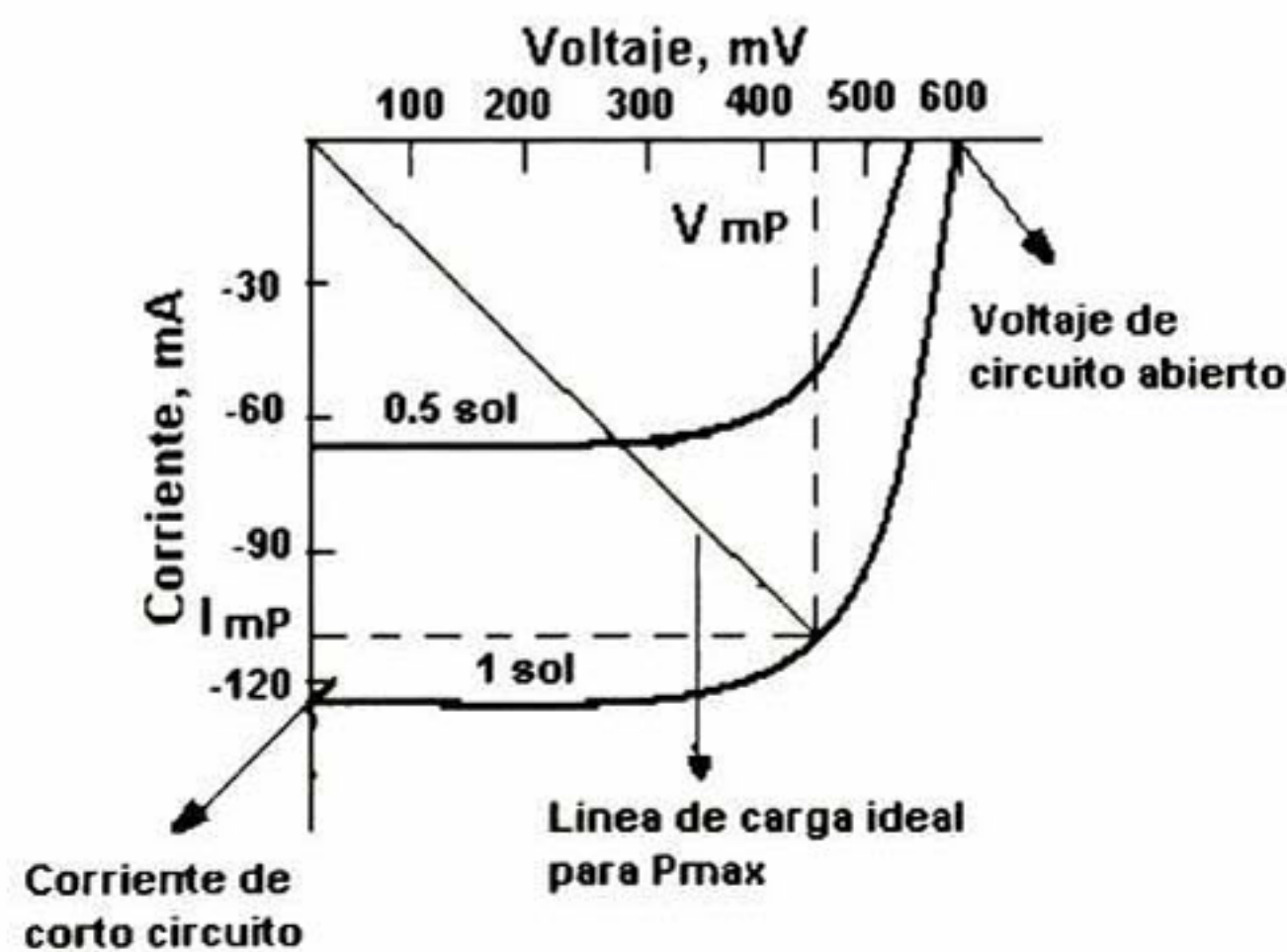


Figura 11 Grafica I-V de una CS de Si bajo condiciones de iluminación **AMI**.



Cuando el voltaje aplicado a una CS bajo iluminación es cero, de la ecuación (25) vemos que la corriente es igual  $I_L$ , es decir, es la corriente de corto circuito. Para obtener el voltaje de circuito abierto, en la ecuación (25) hacemos  $I = 0$  y obtenemos:

$$V_{oc} = V_T \ln[1 + I_L/I_o] \quad (26)$$

El cual representa una fuente de voltaje de circuito abierto o fuente de potencia eléctrica que suministra una corriente a un dispositivo externo que le sea conectado, llevándose a cabo la conversión de energía solar a eléctrica. La figura 12 muestra un circuito equivalente para la CS, de acuerdo a la ecuación (25), en la cual la potencia entregada a la carga está dada por:

$$P = IV = I_L V - I_o V [\exp(V/V_T) - 1] \quad (27)$$

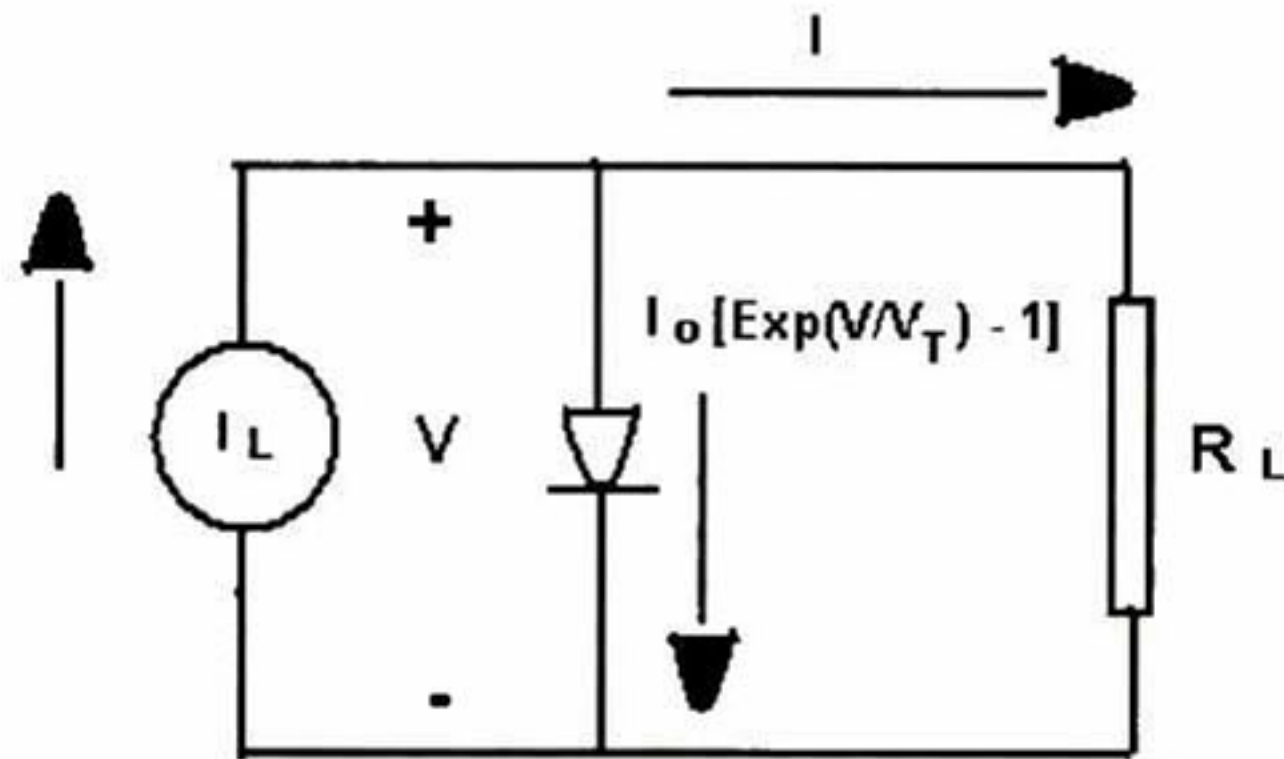


Figura 12 Circuito equivalente para la CS de acuerdo a la ecuación ideal.

La principal característica de una CS está dada por la eficiencia de conversión, que indica la cantidad de energía solar que la celda es capaz de convertir en energía eléctrica. Para obtener la eficiencia de conversión de la CS debemos considerar el voltaje y la corriente correspondiente a la máxima potencia entregada se obtiene de la ecuación (27) haciendo  $\delta P/\delta V = 0$ . Por lo que al derivar se tiene:

$$[1 + V_{mP}/V_T] \exp(V_{mP}/V_T) = 1 + I_L/I_o \quad (28)$$

La corriente correspondiente a la máxima potencia entregada se denota como  $I_{mP}$ , por lo que la eficiencia de conversión de la CS está definida por:

$$\eta = (I_{mP} V_{mP}) X 100 \% / P_{in} \quad (29)$$



donde  $P_{in}$  es la potencia de la radiación incidente. Para optimizar la eficiencia de la CS, se deben tener los valores más grandes posibles de  $I_{mP}$  y  $V_{mP}$ . La corriente y el voltaje máximos que pueden obtenerse en una CS son  $I_{sc}$  y  $V_{oc}$  respectivamente. Por consiguiente, se define el factor de llenado  $ff$  como el cociente:

$$ff = I_{mP} V_{mP} / I_{sc} V_{oc} \quad (30)$$

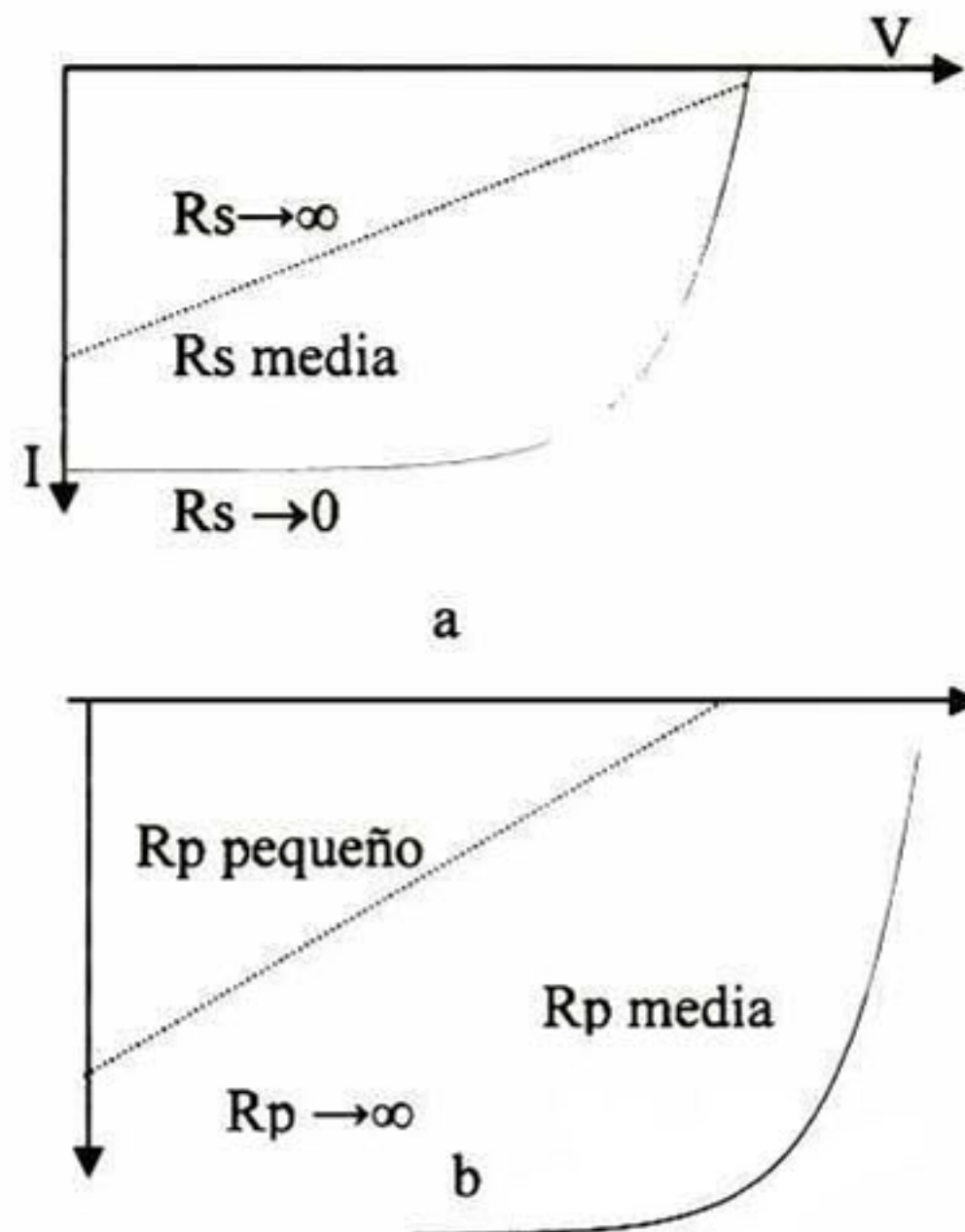
que es una cantidad práctica, pues representa una medida de la potencia utilizable que puede obtenerse de una CS.

En una CS práctica, existen varios factores que afectan y limitan su funcionamiento, por lo que es necesario tomar en cuenta estos factores en el diseño de la CS y en la selección de materiales para su fabricación. El primer aspecto que debe ser considerado es que el ancho de la banda prohibida del semiconductor se encuentra próximo a la región de máxima irradiancia del espectro solar. Este aspecto estará íntimamente relacionado con el valor del coeficiente de absorción del material. Otro factor que afecta el funcionamiento de la celda se debe a la reflexión de su superficie, la cual provoca que el número de fotones que penetran la superficie de la CS sea menor al número de fotones incidentes. Para reducir la Reflectancia, puede aplicarse un recubrimiento antirreflejante a la superficie de la celda.

Un factor de gran importancia que puede afectar considerablemente el funcionamiento de una CS es su resistencia eléctrica. La resistencia en serie ( $R_S$ ), que es la suma de la resistencia de contactos más la resistencia superficial, modifica las características corriente-voltaje de la CS, aumenta la disipación de la potencia interna y disminuye el factor de llenado (Figura 13a). La resistencia en paralelo ( $R_P$ ) es causada por pérdidas a través de la unión  $p-n$ , debido a la presencia de defectos cristalinos e impurezas y también modifica las características corriente-voltaje de la CS (Figura 13b). La resistencia de contactos puede ser reducida a un valor despreciable mediante la selección de un contacto óhmico apropiado. La resistencia superficial puede reducirse si se tiene una capa superficial fuertemente dopada, pero esto causa una reducción en el tiempo de vida y en la longitud de difusión de portadores de la capa superficial, por lo cual existe un

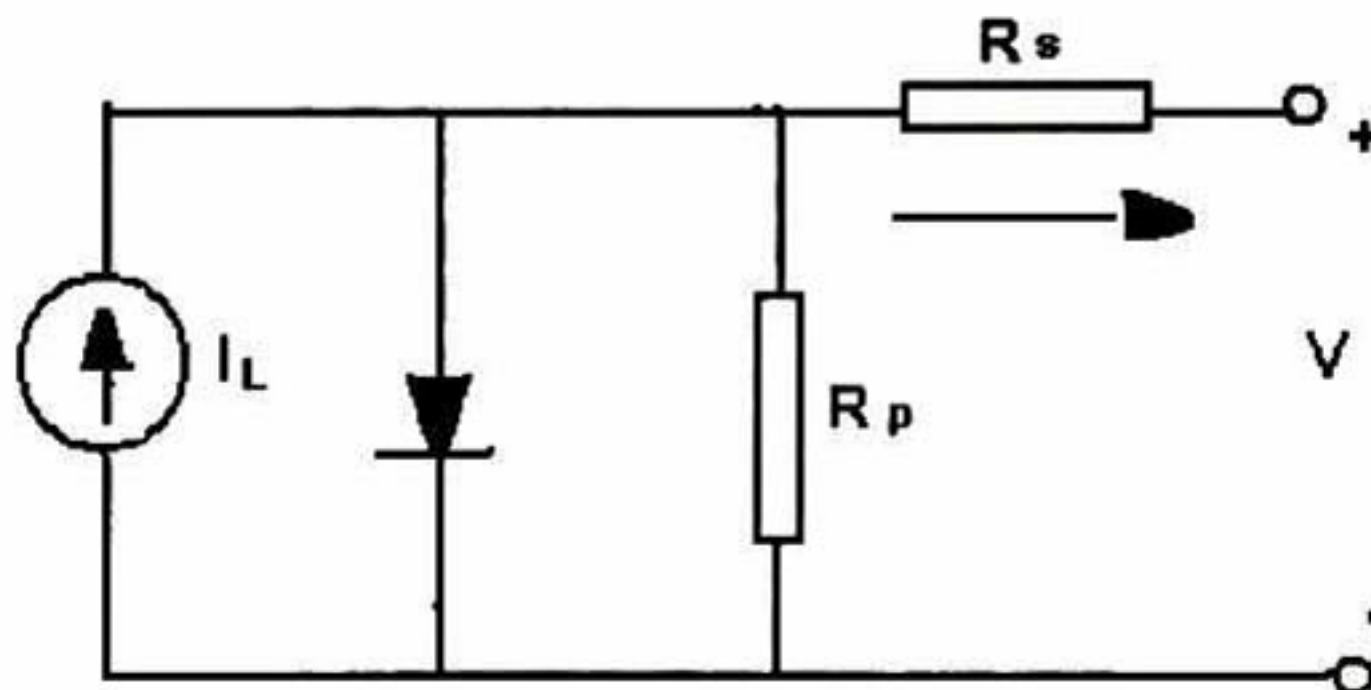


compromiso entre el nivel de dopaje y la profundidad de la unión que debe ser resuelto para llegar a un diseño óptimo de la celda.



**Figura 13 Efecto de las resistencias parasitas en la curva corriente-voltaje de la CS en el factor de llenado a) Resistencia en serie y b) Resistencia en paralelo.**

La figura 14 muestra el circuito eléctrico equivalente de una CS el cual incluye las resistencias en serie y paralelo de la celda.



**Figura 14 Circuito equivalente para la CS la cual incluye las resistencias serie y paralelo.**



Un aspecto final de tipo económico relacionado primordialmente con la eficiencia de conversión de la CS, es el costo de generación de energía eléctrica. Dicho costo debe tomar en cuenta el costo de fabricación de la CS, el cual considera a su vez el costo del material, la técnica de crecimiento y el encapsulamiento del dispositivo. La tendencia actual consiste en utilizar técnicas de crecimiento de bajo costo, lo cual se ha conseguido hasta el momento desarrollando CS de películas delgadas, depositadas por técnicas como CSVT, CBD, etc.

#### I.2.4 Celdas Solares de Películas Delgadas (CSPD)

La Figura 15 es un diagrama generalizado de una CSPD, en la cual se muestran las dos capas semiconductoras principales de la celda, denominadas absorbedor-generador y colector-convertidor. Las CSPD pueden ser policristalinas o amorfas. Las CS policristalinas introducen superficies internas en forma de frontera de grano, las cuales pueden degradar la generación de la corriente, el voltaje y la estabilidad de la celda. Las propiedades de las celdas dependen, en general, del método de deposición empleado, de las condiciones en que se lleva a cabo la deposición y del tipo de substrato empleado. Para obtener CS de bajo costo, el substrato también debe ser de bajo costo. Además, los contactos que la conecten a componentes externos deben ser ohmicos. Otros factores que afectan su funcionamiento, además de sus propiedades térmicas, ópticas y electrónicas, será el ajuste en las constantes de red entre capas adyacentes. Por lo cual, el procesamiento de CSPD con altas eficiencias de conversión depende del entendimiento y control de un gran número de factores.

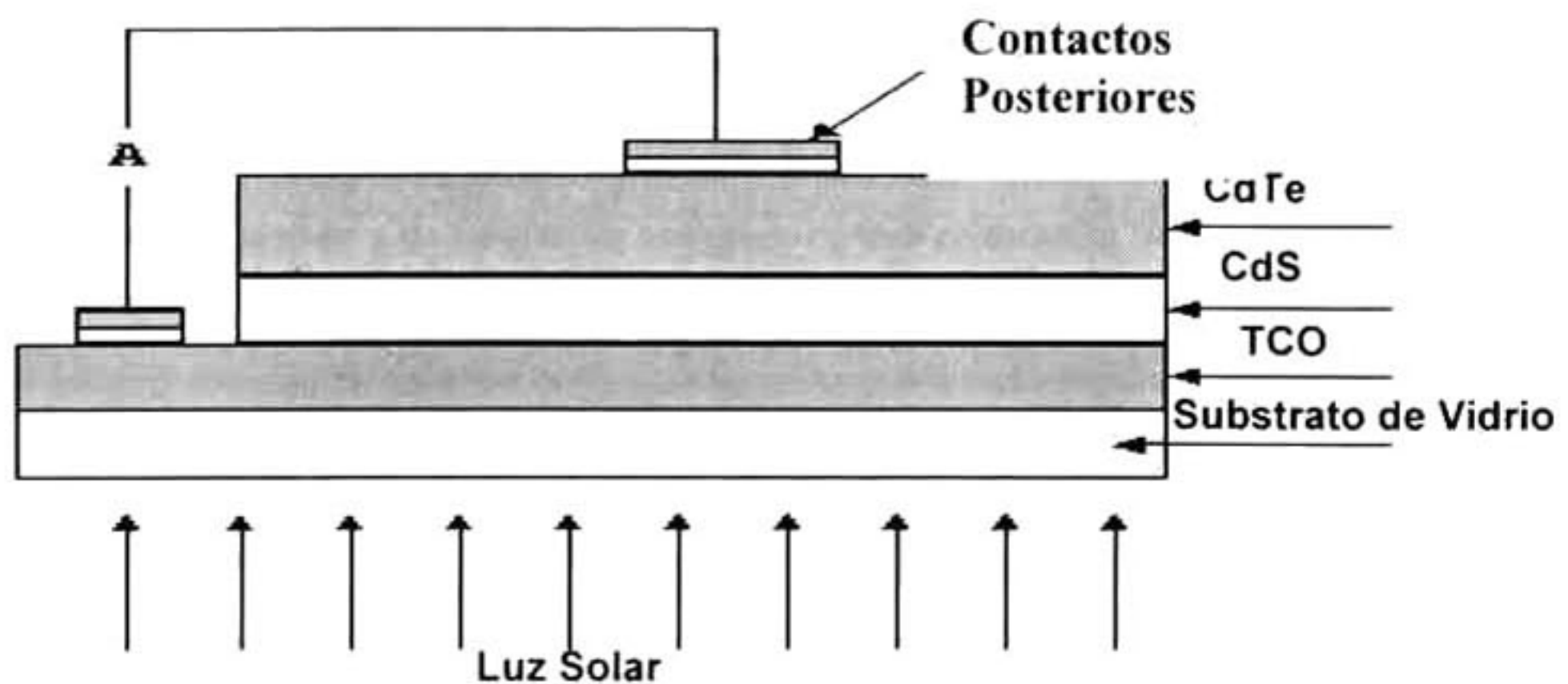


Figura 15 Esquema de una CSPD.



Las CS pueden ser de tres tipos: de homounión, las cuales están constituidas por un solo material dopado para producir los lados *p* y *n* de la celda; a este tipo corresponde las CS de Si monocristalino. Otro tipo es las CS de heterounión, las cuales consisten de capas de materiales diferentes con una interfase entre ambas. La presencia de la interfase trae como consecuencia una serie de problemas, como el desajuste entre las constantes de red, diferencia entre las afinidades electrónicas, etc. El tercer tipo de CS son las de barrera Schottky, las cuales consiste de películas delgadas metálicas, que pueden ser transparentes a la radiación visible, depositadas en un semiconductor. El principio de funcionamiento es el mismo para todas, por lo que las ecuaciones que describen la operación de estos dispositivos y los diagramas de bandas de energía son similares, con características particulares propias de cada tipo de dispositivo.

En el caso de CSPD de heterounión, como las que se estudian en este trabajo, debido a la interfase entre las dos capas semiconductoras, la unión *p-n* resulta ser abrupta, como se observa en la Figura 16, que muestra el diagrama de bandas de energía para CdS/CdTe.

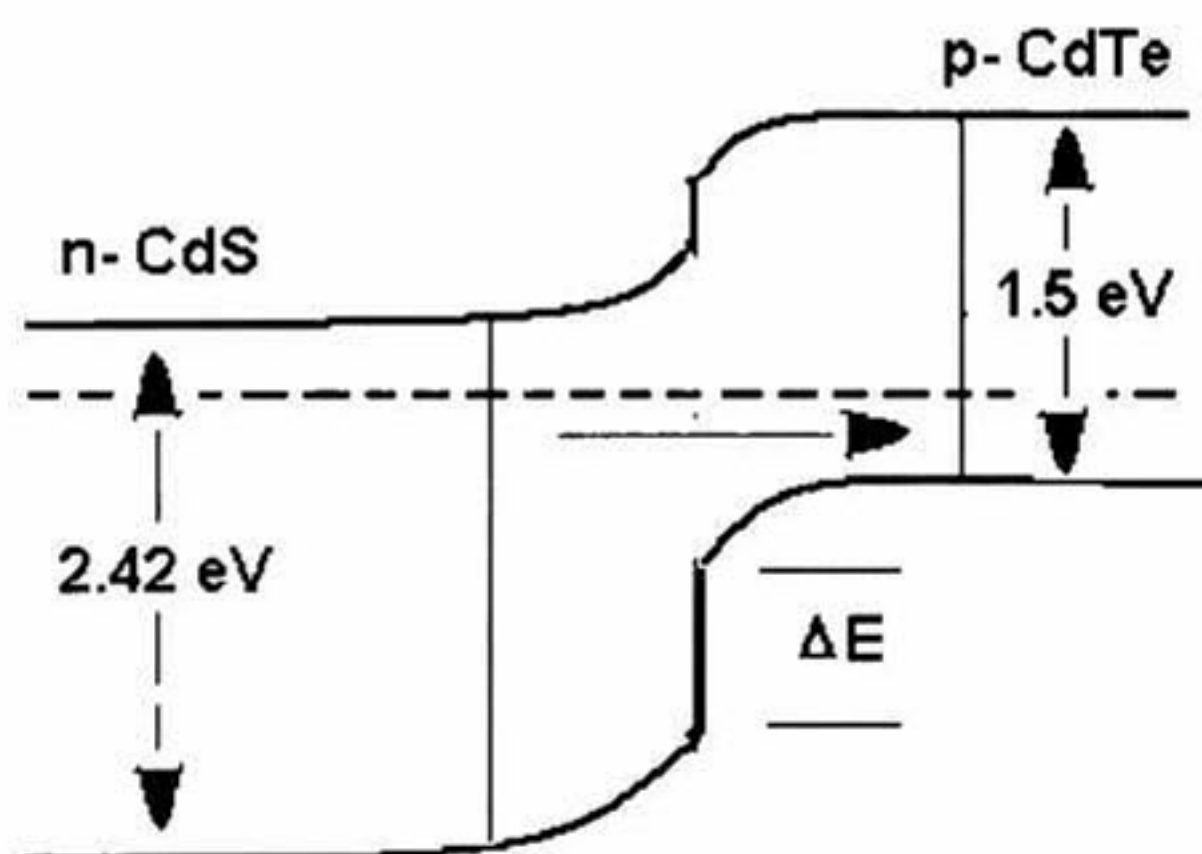


Figura 16 Diagrama de bandas de energías de una celda solar de CdS/CdTe.



## I.3 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ)

### I.3.1 Introducción

Cuando se habla de un depósito químico se entiende como el depósito de películas más o menos delgadas sobre un sustrato sólido mediante un sistema de reacciones que tiene lugar en una disolución, casi siempre acuosa, en condiciones específicas.

La complejidad del método radica justamente en la selección adecuada de los reactivos, así como de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción.

En esta sección se describirán los principios químicos en lo que se basa el funcionamiento del DBQ<sup>24, 34</sup>

### I.3.2 Generalidades del Método

Para obtener una película por DBQ, se hace necesario establecer un sistema de reacciones y un conjunto de condiciones experimentales, que permitan obtener el depósito de forma lenta y gradual sobre un sustrato, evitando la precipitación del material deseado en forma de gruesos cúmulos.

Este último aspecto es crucial en la obtención de buenas películas. Para ello es imprescindible que se cumpla la condición básica de que el *producto de las concentraciones iónicas en disolución que no corresponde a condiciones de equilibrio (Q) debe ser igual o muy ligeramente superior a la constante del producto de solubilidad (Kps) del material a obtener:  $Q \geq Kps$ .*

### I.3.3 Constante del Producto de Solubilidad

Se conoce que todos los materiales son más o menos solubles en algún disolvente; siendo el agua el disolvente universal. La solubilidad de las sustancias de moderada a gran solubilidad en este disolvente suele expresarse a través del *Coefficiente de Solubilidad, que se define como la masa en gramos de soluto anhidro que se disuelve, a una temperatura dada en 100 gramos de agua.* Sin embargo, en el caso de las sustancias menos solubles esta definición carece de sentido ya que las masas disueltas en esta cantidad de disolvente son de órdenes menores que los microgramos. Entonces se hace necesario introducir el



concepto de **Constante del Producto de Solubilidad** el cual se define de la siguiente manera: *Es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio,* esto con el fin de evaluar cuantitativamente la solubilidad de tales sustancias muy poco solubles.

El proceso de disolución de estas sustancias poco solubles puede ser representado mediante una ecuación química de la siguiente manera (tomando como ejemplo el CdS mismo):



Esta ecuación representa al equilibrio que existe entre la parte del CdS que se disuelve y la parte que queda sin disolver. Como en todo equilibrio químico, a una temperatura dada, se puede determinar la constante del producto de solubilidad, que en este caso se define como:

$$K_{ps\text{CdS}} = [\text{Cd}^{2+}_{(ac)}] [\text{S}^{2-}_{(ac)}] \quad (\text{II})$$

Para el CdS a temperatura ambiente la  $K_{ps} = 10^{-29}$ . Este valor es extremadamente bajo, de lo que se deduce que el CdS es un material muy poco soluble, y por tanto, por muy pequeñas las concentraciones de las sales que contengan a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  que se mezclen, su producto alcanza el valor indicado, con lo que de inmediato el equilibrio (I) se desplaza hacia la izquierda, precipitando incontroladamente el CdS. Es obvio que no se pueden preparar disoluciones de sales simples de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  cuyas concentraciones sean tales que su  $Q$  no sea superior al valor de  $K_{ps}$  del CdS, por lo que se hace necesario encontrar vías de disminuir estas concentraciones en disolución.

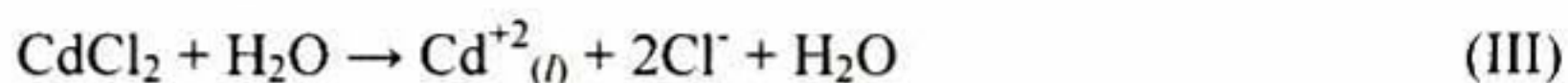
En el caso de los iones metálicos, esto se logra generalmente por formación de compuestos complejos con sustancias que se agregan en el sistema a tal fin. Como formadores de complejos para el CdS se han empleado el **Amoniaco**, **Citrato de Sodio**, Tartrato de Sodio y Tiosulfato entre los más comunes.



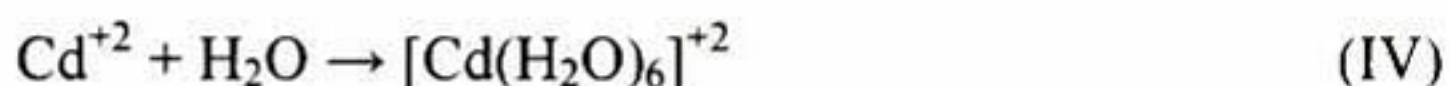
### I.3.4 Compuestos Utilizados como Fuente de Ion Cadmio y Ion Azufre

**Fuente de ion Cadmio:** Para la obtención del ion cadmio se han utilizado diversas sales, tales como Nitrato de Cadmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), Sulfato de Cadmio ( $\text{CdSO}_4$ ), Acetato de Cadmio ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) entre otras sales. En nuestro trabajo se utilizo Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) como fuente para obtener los iones  $\text{Cd}^{+2}$

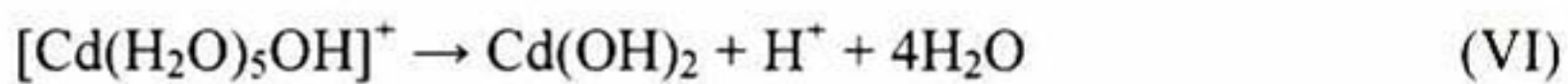
La ecuación III representa el estado del  $\text{CdCl}_2$  en solución acuosa.



La ecuación III implica que todo el Cd esta disponible en forma ionizada, sin embargo sabemos que esta especie no se encuentra libre como  $\text{Cd}^{+2}$ , sino en su forma hidratada, como se muestra en la ecuación IV.



Los iones Cadmio en su estado hidratado, se comportan de acuerdo a las siguientes ecuaciones químicas.



La solución fuente de Cd se compone fundamentalmente de especies hidratadas de Cd ionizado e Hidróxido de cadmio. Para facilitar la notación continuaremos utilizando  $\text{Cd}^{+2}$  para representar la forma ionizada del Cadmio interactuando con la solución de reacción.

**Fuente de ion Azufre:** Para obtener el ion sulfuro se suelen emplear compuestos que contienen al átomo de azufre enlazado covalentemente a otros átomos. Ejemplo de estos compuestos son la tiourea ( $\text{SC}(\text{NH})_2$ ) y varios de sus derivados, la tioacetamida ( $\text{H}_3\text{C-CS-NH}_2$ ) y el ion tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), aunque éste ultimo ya no se emplea con tanta frecuencia como en los inicios del desarrollo del método de DBQ.

Como en estos compuestos el azufre está enlazado covalentemente, al disolverlos en agua no se obtiene de inmediato una alta concentración de ion sulfuro como ocurriría de emplear una sal simple, ya que deben romperse los enlaces que mantienen al azufre unido a otros átomos. Los procesos que llevan a la formación de ion sulfuro libre a partir de estos compuestos, por lo general son procesos de hidrólisis que tiene lugar en disolución acuosa. Podemos ejemplificar la hidrólisis de la tiourea, proceso



que se favorece en un medio básico, como el que proporciona el propio amoniaco que se adiciona para formar el complejo con el cadmio.

En la solución de crecimiento, los iones  $S^{2-}$  se obtienen luego de la hidrólisis completa de la Tiourea, la cual se lleva a cabo bajo condiciones de pH alcalino y calentamiento.



### **I.3.5 Formación de Complejos y Constantes de Estabilidad ( $K_f$ ) de Complejos**

La formación de complejos tiene lugar cuando un átomo, generalmente metálico, tiene orbitales de alta energía desocupado e interactúa con una especie química que tiene electrones libres, o sea, no comprometidos en ningún enlace con otros átomos, que puede donar o compartir con el átomo metálico.

El cadmio tiene la estructura electrónica siguiente  $[Kr] 4d^{10} 5s^2$ . Cuando se forma el ion  $Cd^{2+}$  se remueven los dos electrones  $5s$ , quedando entonces este orbital disponible para aceptar electrones de otra especie que actúe como donante electrónico, como es el caso del amoniaco ( $:NH_3$ ), cuya estructura electrónica presenta un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. Entonces se forma un nuevo enlace entre el ion cadmio y el amoniaco que da lugar a la formación de una especie compleja o complejo, simplemente. Este proceso en equilibrio se lleva a cabo de la siguiente manera:

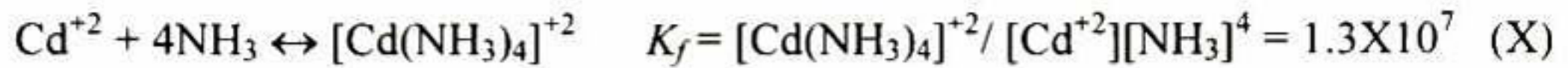
**El Hidróxido de Amonio** ( $NH_4OH$ ) es una disolución acuosa cuyo equilibrio de ionización es descrito de la siguiente forma:



Esta solución alcalina está constituida por Amoniaco ( $NH_3$ ), iones Amonio ( $NH_4^+$ ), iones Hidroxilo ( $OH^-$ ) e Hidróxido de Amonio ( $NH_4OH$ ). La función del  $NH_4OH$  además de proveer el  $NH_3$  que sirve como agente complejante al  $Cd$ , nos proporciona los iones Hidroxilos indispensables para la hidrólisis de la tiourea.

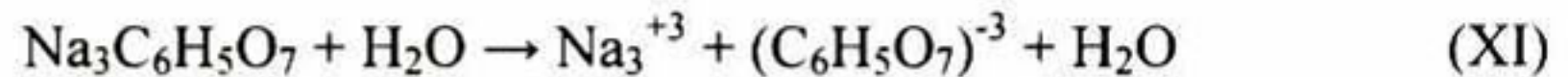
La reacción del complejo iónico de Cadmio y Amoniaco es representado por la siguiente ecuación y  $K_f$  es la constante de formación de este complejo.



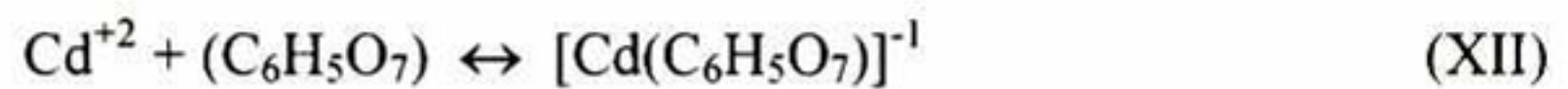


Conforme transcurre la reacción, y de acuerdo con la  $K_f$ , el  $\text{NH}_3$  atrapa y libera los iones  $\text{Cd}^{+2}$  regulando con esto su concentración en la solución de crecimiento.

**El Citrato de Sodio** ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) en una disolución acuosa en equilibrio es representado por la siguiente ecuación.



de la ecuación XI podemos apreciar que de esta reacción se obtiene los iones Citratos. La reacción de formación de complejo con el ion Citrato es mostrado por la siguiente ecuación.



En la reacción los iones  $\text{Cd}^{+2}$  libres interaccionan con iones Citratos ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) formando iones complejos que regulan su concentración en el baño químico.

Como todo proceso de equilibrio químico, el proceso (XII) de formación del complejo Citrato es reversible, por lo que si un agente externo hace disminuir la concentración de ion  $\text{Cd}^{+2}$  en la disolución, según el principio de Le Chatelier, el complejo se destruye gradual y controladamente para mantener una concentración de  $\text{Cd}^{+2}$  en el equilibrio que satisfaga el valor de su constante. De esta manera, el complejo Citrato se convierte en un reservorio de liberación controlada de iones cadmio libres para participar en la formación del sulfuro de cadmio.

Debemos dejar bien claro que el agente acomplejante debe formar con el ion en cuestión complejos estables, pero no demasiados estables, ya que de ser así, la liberación posterior del ion metálico sería muy difícil, lo cual impediría la formación de la película.

### **I.3.6 Crecimiento de Películas Delgadas por DBQ**

Uno de los aspectos menos conocidos del DBQ es probablemente, el que determina la nucleación sobre el sustrato. ¿Por qué en unas condiciones crecen películas adherentes sobre un sustrato y en otras no, aún cuando la precipitación es lenta? ¿De



qué depende que se depositen sobre el sustrato iones individuales que dan lugar al crecimiento de cristales individuales o que se depositen películas coloidales?

Consideraremos algunos aspectos básicos de la nucleación, así como otros específicos.

### **I.3.7 Aspectos Generales de la Nucleación y la Adhesión**

La mayor aspiración al preparar películas por DBQ es predecir las condiciones en que se pueden obtener películas bien adheridas al sustrato. Sin embargo, esto casi nunca puede lograrse, por lo que nuestro propósito debe ser escoger las condiciones en que la probabilidad de adhesión sea la mejor posible.

En el proceso de DBQ la nucleación puede realizarse de dos formas esenciales: uno por formación de los compuestos requeridos mediante reacciones entre iones libres y el otro mediante la formación (descomposición de hidróxidos) complejos metálicos, que llevan a la aparición de especies neutras (coloides) en el seno de la disolución. En ambos casos se establece un equilibrio dinámico de adsorción-desorción entre las partículas (cargadas o no) y la superficie sólida.

A continuación introduciremos algunos elementos esenciales de la adsorción de partículas sobre una superficie, y posteriormente profundizaremos en estos procesos según los mecanismos básicos del DBQ.

Generalmente la adsorción inicial de *partículas cargadas* sobre una superficie se realiza mediante el establecimiento de *atracciones coulombicas*. En la mayoría de los procesos que se realizan en el DBQ se emplean valores de pH altos, esto es medios fuertemente básicos donde es alta la concentración de  $\text{OH}^-$ . En estas condiciones, la mayoría de las superficies constituidas por óxidos, incluido el vidrio, tienden a cargarse negativamente debido al equilibrio ácido – base del óxido. Por esta razón se favorece la adsorción de iones positivos sobre la superficie ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ), aunque la atracción coulombica puede estar impedida por la esfera de solvatación (moléculas del disolvente que se encuentra electrostáticamente atraídas por los iones disueltos) del propio ion que se adsorbe.

Otro tipo de atracciones químicas pueden estar presente durante el proceso de adsorción de especies cargadas sobre un sustrato, por lo que debe tenerse en cuenta al



menos cualitativamente. Por ejemplo, los iones calcogenuro ( $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ , etc.) pueden quimioadsorberse sobre muchos metales, como oro, plata y cobre, formando en algunos casos un compuesto superficial del metal. Sin embargo, como la liberación del ion sulfuro en el DBQ es lenta, parece ser que el proceso dominante es la adsorción primaria del ion metálico.

En lo que se refiere a la *adsorción de partículas neutras* (no de iones individuales), se ha demostrado que las mismas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, que eventualmente pueden dominar en un proceso de DBQ, a menos que entre ellas exista una capa protectora y “aislante” que impida su unión. Sin embargo, no es suficiente para lograr una película bien adherida, que la agregación entre las partículas sea buena, sino también que estos agregados se adhieran al sustrato. Esto dependerá de las partículas que primariamente se adhieren al sustrato, por lo que claramente es de suma importancia el proceso de adhesión inicial, no solamente para el depósito inicial, sino para toda la calidad de la película.

Son dos las causas de que las partículas primarias se adhieran bien al sustrato y las que se agregan a estas partículas no lo hagan: una es que las partículas primarias pueden ser diferentes a las partículas finales agregadas; la otra radica en la energía superficial de las partículas. Una partícula aislada tiene una *relación superficie/volumen* mayor que un agregado de las mismas partículas, lo que se traduce en una mayor energía superficial y por tanto, en un mayor potencial de adhesión a una superficie con la que se pone en contacto.

Por último, el efecto del campo eléctrico en la interfase sustrato-solución (capa de Helmholtz), puede ser importante en muchos casos durante el proceso de nucleación. Se ha comprobado que este efecto de campo se incrementa con un aumento de la carga del catión, por lo que puede estar más favorecida a la adhesión de iones  $Cd^{2+}$  que las de iones  $Cd(OH)^+$  a la superficie de un sustrato.

Veamos a continuación en más detalles cómo se efectúa la adsorción de las partículas en cada uno de los procesos fundamentales que pueden ocurrir durante un DBQ.



### **I.3.8 Crecimiento Ion por Ion**

Para que se realice la nucleación en un proceso que transcurra sin formación de partículas en la disolución, se requiere que haya sobre saturación de las concentraciones iónicas respecto al valor del  $K_{ps}$ , pero que ésta no sea excesiva, pues de lo contrario la precipitación se realizará en todo el volumen en vez de sobre las superficies deseadas.

Las superficies de los sustratos, así como de los recipientes de reacción, introducen heterogeneidades de muy diversas clase que favorecen energéticamente la atracción de los iones sobre esta superficie, por lo que de hecho pueden considerarse un catalizador de estos procesos. De este modo, cuando se produce la nucleación ion por ion, se obtiene el depósito sobre las superficies con preferencia en el seno de la disolución, como ocurre en el otro mecanismo que discutiremos posteriormente.

Una vez que se han formado los primeros núcleos del depósito deseado, tiene lugar el crecimiento de la película, en el cual es un factor de primordial importancia la manera en que ésta se adhiere a la superficie deseada. Se ha demostrado que las fuerzas de Van der Waals son las más importantes fuerzas que intervienen en la adhesión de un depósito con independencia de que puedan existir otras interacciones químicas específicas entre el depósito y el sustrato en las etapas del crecimiento, o que existan interacciones químicas y electrostáticas entre las superficies de los cristales individuales que se forman en la nucleación. Generalmente son suficientes las Fuerzas de Van der Waals para la adhesión de las películas. Una prueba de ello es que se pueden obtener películas razonablemente bien adheridas sobre sustratos aparentemente inertes tales como ciertos polímeros, y hasta sobre teflón, bien conocido por ser un material inerte e hidrófobo.

Una vez que la nucleación se ha iniciado sobre el sustrato, se facilita el crecimiento de la película a partir de estos puntos. Los cristales entonces comienzan a crecer hasta que su crecimiento es bloqueado por algún proceso, tal como el impedimento estérico de cristales vecinos o la absorción de sustancias de la disolución que inactiven la superficie del cristal.

En la Figura 17 se muestra el esquema de nucleación y crecimiento mediante el proceso de ion a ion.



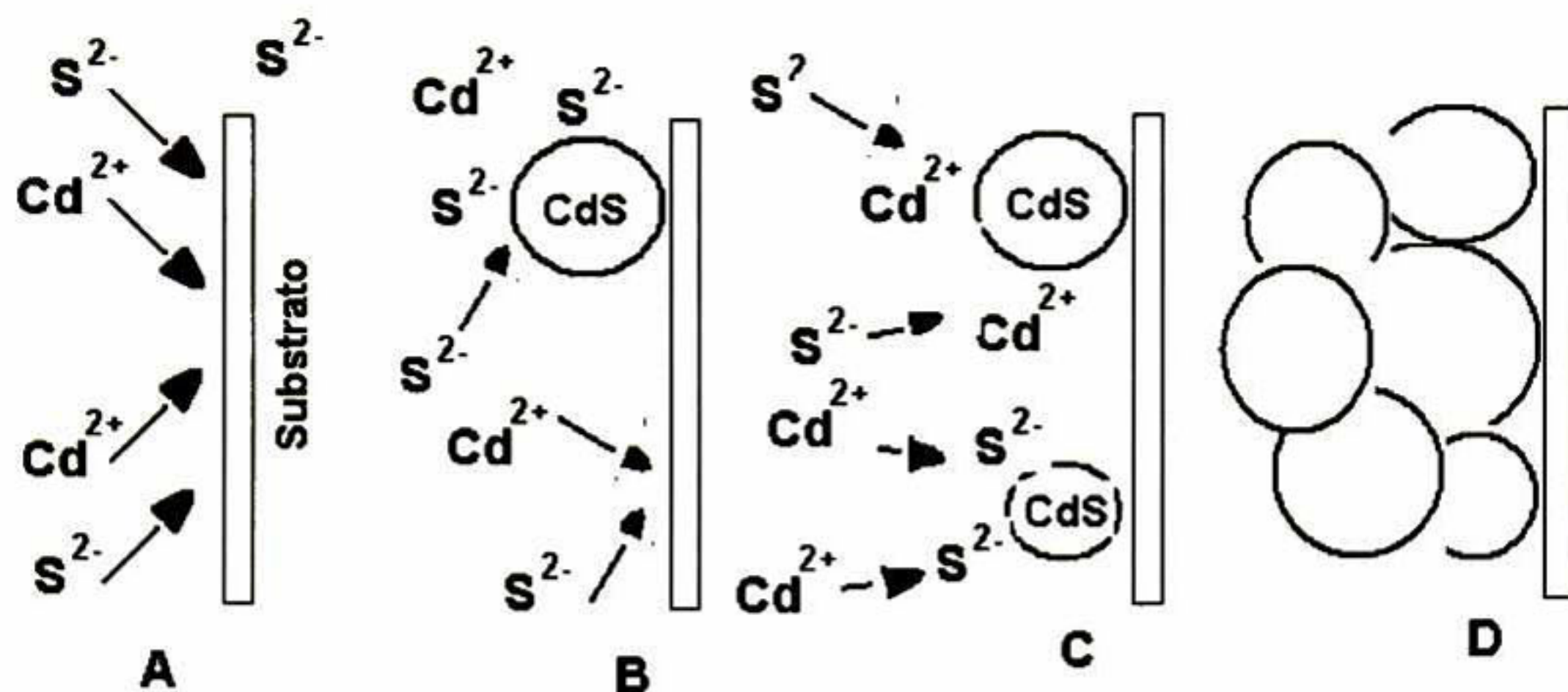


Figura 17 Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. A: Difusión de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  hacia el sustrato. B: Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. D: Crecimiento continuo de los cristales, los que se adhieren unos a otros por fuerzas de Van der Waals.

### 1.3.9 Crecimiento por Formación de Hidróxidos

En dependencia del sistema de reacción y de las condiciones seleccionadas, en algunos procesos de depósito puede tener lugar la formación inicial de hidróxidos metálicos en forma coloidal. Esto implica la presencia inicial de una fase sólida en el sistema, lo cual hace mucho más simple el proceso de nucleación, puesto que el crecimiento transcurrirá por sustitución de una fase sólida por otra.

En este caso, la etapa inicial del proceso es la adhesión de las partículas sólidas del hidróxido a la superficie, lo cual se logra mediante las interacciones de Van der Waals ya mencionadas. El hidróxido se transforma por reacción química en el calcogenuro, digamos CdS, formándose un depósito primario de clusters de CdS. En la medida que procede la reacción de transformación del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en CdS, se van adheriendo a la superficie libre o a las ya depositadas, nuevas partículas del material.

Puesto que la nucleación inicial del hidróxido ocurre homogéneamente en la disolución, el CdS también se forma homogéneamente y precipita en el seno de la disolución en gran extensión, sobre todo cuando se forman clusters de gran tamaño.

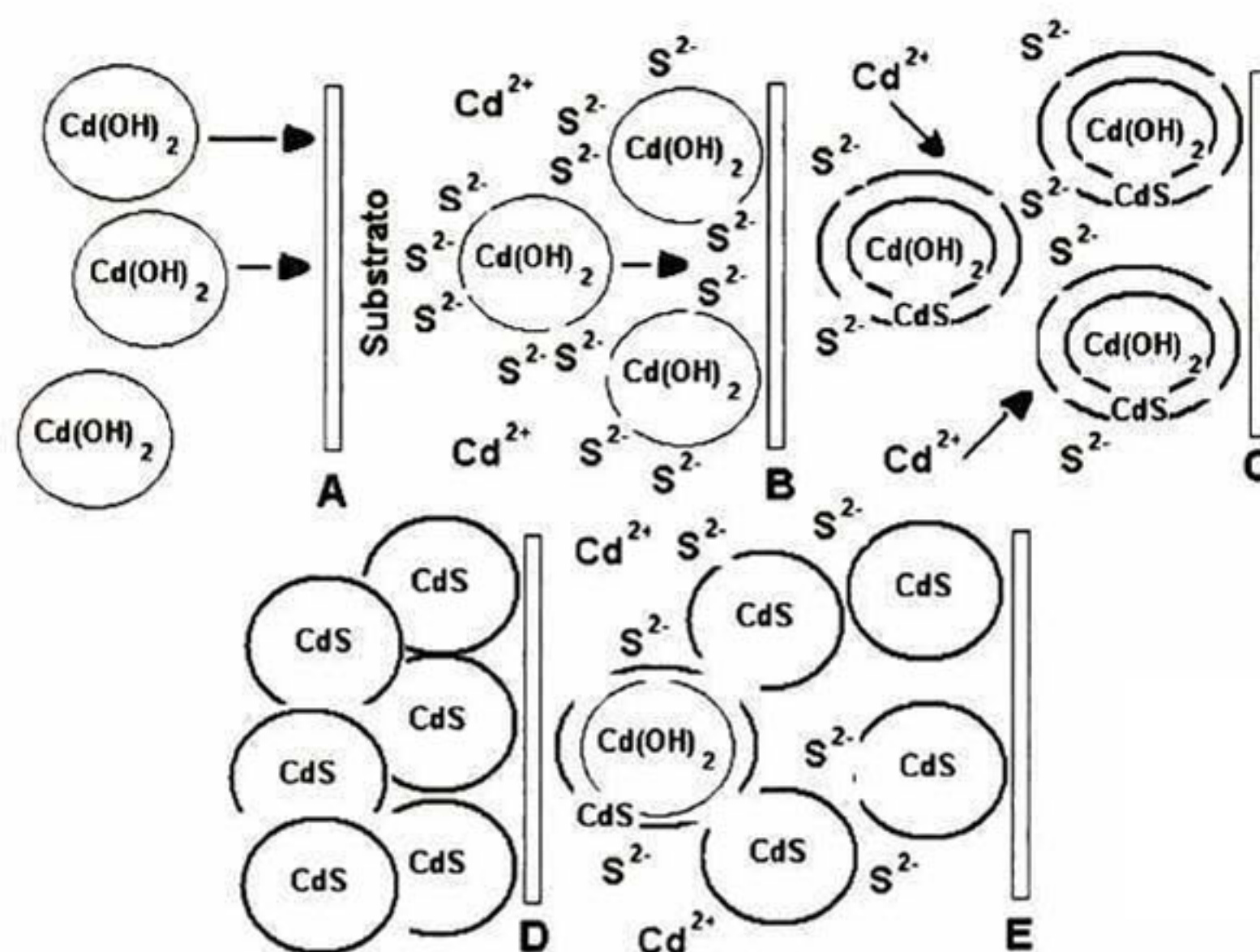
Es relevante entonces tener en cuenta que *la formación de la película tiene lugar solamente cuando las partículas de mayor energía superficial, o sea, las de menor*



*tamaño (nanocristales aislados o pequeños agregados), alcanzan la superficie del sustrato antes de formar grandes agregados.*

Puede comprenderse que la agregación y formación del precipitado puede controlarse mediante una selección inteligente de los parámetros de crecimiento.

En la figura 18 puede verse un esquema del proceso de nucleación y crecimiento por el mecanismo de hidróxidos.



**Figura 18** Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. A: difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. B: reaccionan con los iones sulfuro produciendo el cambio del  $\text{CdOH}$  en  $\text{CdS}$ . C: esta reacción ocurre tanto en las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. D: la reacción continúa hasta que la mayoría del hidróxido se convierte en  $\text{CdS}$ . E: las partículas  $\text{CdS}$  así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de  $\text{CdS}$ , pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.

Existe una diferencia esperable entre el tamaño de cristales que se obtiene mediante cada tipo de proceso. En el crecimiento por vía de hidróxidos, como el depósito inicial está determinado por clusters de tamaño dado, la transformación hacia el calcogenuro no cambia apreciablemente el tamaño del cristal durante el tiempo del depósito. En cambio, en la nucleación ion a ion, se van agregando nuevos iones al núcleo inicial, con lo que el tamaño de partícula aumenta durante el depósito.

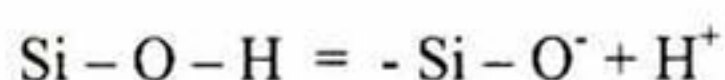


Para terminar este tema, es conveniente analizar brevemente la influencia que puede tener el sustrato en el proceso de nucleación y crecimiento de las películas en el método de DBQ.

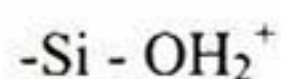
### **I.3.10 Influencia del Sustrato en los Procesos de Nucleación y Crecimiento**

El método de DBQ en principio puede emplearse para depositar películas sobre cualquier superficie, a menos que ésta sea reactiva en la disolución del baño, y por tanto inestable, o que el sustrato se encuentre sucio. Una importante ventaja del método es que la forma del sustrato no es relevante. Sin embargo, la naturaleza del sustrato es importante para el propósito de obtener películas adherentes. Al igual que en otros métodos de depósito, los sustratos ásperos son mejores, probablemente debido a la gran área real de contacto por unidad de área geométrica de superficie.

Los óxidos, entre los que se incluyen los vidrios ordinarios, los TCO y también la silica, a pesar de su inercia química, son muy activos en sus propiedades de adsorción. Esto se debe fundamentalmente a la presencia de grupos hidroxilo terminal en la superficie, que permiten la formación de fuertes puentes de hidrógeno. Si el pH de la disolución es básico (lo cual con frecuencia se encuentra en el DBQ), se favorece la desprotonación de estos grupos, lo cual favorece la nucleación, como se puede ver en el esquema de reacción siguiente:



Pero si en cambio, es muy ácido, puede ocurrir la protonación dando especies del tipo:



Por lo que se hace evidente que esta disociación afecta la interacción entre los vidrios y las especies presentes en disolución.

Debemos llamar la atención en este punto acerca de la preparación del sustrato para el crecimiento, en particular en lo que se refiere al lavado de los mismos. Puede entenderse que no es recomendable efectuar lavados ácidos de los sustratos vítreos, ya que estos neutralizan los grupos terminales  $-\text{OH}$  y al hacerlo se está eliminando una de las



principales posibilidades de que se establezcan atracciones entre el sustrato y los iones metálicos.

Otro factor que facilita la nucleación sobre los vidrios y que no debe ser obviado, es la posibilidad de intercambio iónico entre los iones metálicos del vidrio y los que se encuentran en la disolución.

Los metales son buenos sustratos, en general, sobre todo para la preparación de calcogenuros, ya que estos iones forman compuestos poco solubles con la mayoría de los metales pesados, eliminando así las películas de óxido que habitualmente recubren a algunos de estos metales.

En cuanto a pretratamientos químicos de los sustratos, muchas veces en el caso de sustratos de vidrio suele emplearse un proceso de sensibilización con una solución de  $\text{SnCl}_2$ , ya que éste se hidroliza formando núcleos de óxido o hidróxido de estaño en la superficie del vidrio. En el DBQ este procedimiento no es imprescindible, pero se han reportado capas de mejor calidad cuando se realiza, e inclusive, existen evidencias de formación de películas, aún cuando no se observe precipitación en el seno de la disolución.

En algunos polímeros inertes, se suele realizar tratamientos con disolución de permanganato de potasio, seguido de lavados con ácido clorhídrico concentrado (que elimina el dióxido de manganeso formado). El permanganato es un buen agente oxidante y se puede transformar la superficie hidrofóbica (carente de grupos polares) del polímero por formación de grupos carboxilo ( $\text{CO} - \text{OH}$ ), que favorecen la nucleación.

### **I.3.11 Preparación de Películas Delgadas por DBQ**

Para lograr una comprensión más acabada del DBQ es necesario conocer la velocidad con que transcurren los procesos químicos que tienen lugar, no sólo como función de la temperatura y las concentraciones, sino también en cuanto a los mecanismos de reacción se refiere, ya que es un hecho bien conocido que el paso más lento de estos mecanismos es el que determina la ley de velocidad para cada sistema.



### 1.3.12 Cinética del DBQ

Considerando el tiempo que puede tomar un depósito, algunos pueden completarse en unos pocos minutos, en tanto otros pueden demorar horas y a veces, hasta no llegar a completarse. Esto es muy lógico si se tiene en mente las diferentes formas en que puede evolucionar el sistema de reacción. Sin embargo, existen ciertas características generales de la cinética del proceso de DBQ que son independientes del mecanismo de reacción que tiene lugar. Es una práctica muy común referirse a la forma en que varía el espesor de una película con el tiempo y con frecuencia esta determinación se identifica como el "estudio cinético" de un crecimiento. En la Figura 19 se puede observar una curva típica de variación de espesor con el tiempo de depósito.

En la mayoría de los casos, se observa un período de inducción al inicio del proceso durante el cual no se produce crecimiento, luego una región aproximadamente lineal que corresponde con el pleno proceso de crecimiento y posteriormente una región de saturación o terminación, en la cual no hay más crecimiento.



Figura 19 Curva característica de la variación del espesor con el tiempo de depósito.

Curiosamente, este tipo de comportamiento se encuentra con independencia del tipo de mecanismo que esté teniendo lugar.

En el crecimiento ion a ion este comportamiento es muy fácil de explicar. El depósito comienza sólo cuando la concentración del calcogenuro es lo suficientemente alta para permitir que ocurra la nucleación (período de inducción); luego tiene lugar el crecimiento



sobre estos núcleos inicialmente formados conjuntamente con nuevas nucleaciones. Posteriormente, cuando la sustancia limitante se va terminando, el crecimiento comienza a hacerse más lento, hasta que finalmente se detiene.

En el mecanismo de hidróxidos, mientras que los períodos de crecimiento y terminación pueden ser similarmente explicados, es menos obvio el periodo de inducción, ya que las partículas primarias de hidróxido pueden comenzar a adsorberse inmediatamente después de la inmersión del sustrato en la disolución de depósito. Sin embargo, hay pruebas de que el crecimiento puede tardar varios minutos. Aunque la razón no está clara, ello puede estar relacionado con las partículas de hidróxido a menudo no forman películas hasta que no hay una absorción primaria sobre la superficie. Entonces, sólo cuando comienza la reacción de formación del calcogenuro, comienza a desarrollarse la formación de la película. Existen estudios sobre la velocidad de depósito que han sugerido que el paso controlante de la velocidad de reacción es químico y no la difusión de las partículas hacia el sustrato.

Las películas obtenidas por DBQ pueden llegar a alcanzar espesores de varios cientos de nanómetros, aunque en algunos casos pueden llegar a alcanzar las micras. En el caso del CdS una película de unos 20 nm no es visible al ojo humano. Pueden obtenerse películas más gruesas por inmersiones sucesivas del sustrato en nuevos baños, pero hay que señalar que cuando las películas son muy gruesas, comienzan a desprenderse del sustrato.



## II Objetivos

### II.1 Objetivo General

Estudiar películas de CdS con y sin amonio depositadas por baño químico con el fin de utilizárseles como capa ventana en celdas solares del tipo CdS-CdTe.

### II.2 Objetivos Particulares

Depositar películas de CdS libre de amonio variando la cantidad de Cadmio y el pH en la solución de reacción y caracterizarlas.

Depositar películas de CdS libre de amonio con y sin buffer variando el tiempo de depósito y la temperatura de reacción para obtener la cinética de crecimiento.

Aplicar tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas de CdS elaboradas en un sistema con y sin amonio y caracterizarlas.

Aplicar tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas de CdTe e inmediatamente después depositarle una capa de Te por baño químico con el fin de observar cambios en la resistividad eléctrica en el contacto ohmico posterior.

Elaborar celdas solares del tipo CdS-CdTe utilizando como capa ventana películas de CdS con y sin amonio y caracterizarlas.



## III Materiales y Métodos

### III.1 Introducción

En este trabajo se depositaron por DBQ películas delgadas de CdS, elaboradas con tres diferentes formulaciones (CdS X, CdS Y, CdS Z) sobre diferentes sustratos (Vidrio Corning, Vidrio/ITO, Vidrio/SnO<sub>2</sub>).

Una fórmula convencional para preparar películas delgadas de CdS por DBQ se basa principalmente en la utilización de una sal de Cadmio, Amoníaco y Tiourea. Para el crecimiento de las películas de CdS X se utilizó una fórmula no tan convencional desarrollada por Mónica B. Ortuño López en su tesis de doctorado<sup>35</sup>, estas películas fueron crecidas a 70 °C y el tiempo de reacción fue de 20 minutos sobre diferentes sustratos.

Las otras dos formulaciones las cuales etiquetaremos como Y y Z ya no utilizan amoníaco, el cual es un compuesto altamente volátil, tóxico y nocivo al medio ambiente, en su lugar se usa solamente Citrato de Sodio como agente complejante, además se agrega Hidróxido de Potasio la cual funciona como fuente de ion OH<sup>-</sup>, la única diferencia entre las formulaciones Y y Z es que en la formulación Z no se utilizó buffer de borato.

Para estudiar la influencia tanto de la cantidad de Cd como el pH en la solución de reacción sobre las propiedades de las películas de CdS elaboradas en un sistema libre de amonio, se utilizaron las formulaciones Y y Z para elaborar dos series las cuales se etiquetaron como Y1-Y4 y Z1-Z4 respectivamente. Ambas series de películas de CdS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio variando la cantidad de cadmio en la solución de reacción. La temperatura de la solución de reacción fue de 70 °C. Cada conjunto de películas fue obtenido colocando cinco sustratos de vidrio en la solución de reacción y removidos de la solución después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las propiedades ópticas y estructurales de las series Y1-Y4 y Z1-Z4 fueron determinadas por espectroscopia de transmisión y difracción de rayos-X respectivamente, mientras que las imágenes morfológicas de dichas películas fueron obtenidas utilizando microscopio electrónico de transmisión.



De las series Y1-Y4 y Z1-Z4 las películas de CdS Y4 y CdS Z4 son las que contiene menos cantidad de Cd en la solución de reacción y el espesor de dichas películas no supera los 50 nm, para lograr que estas películas crecieran hasta alcanzar espesores alrededor de 100 nm sin variar el contenido de cadmio con el fin de utilizarse como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe, variamos la molaridad del KOH de 0.5M a 0.3M en la solución de reacción. A las formulaciones Y4 y Z4 con molaridad de 0.3M las etiquetamos como Y5 y Z5 respectivamente. En este trabajo se depositaron películas de CdS Y5 y CdS Z5 sobre substratos de vidrio corning variando la temperatura y el tiempo de reacción para estudiar la cinética de crecimiento de dichas películas.

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS Y5, CdS Z5 y CdS X. Se estudió las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y resistividad eléctrica antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> de todas las películas de CdS.

Usando la técnica sublimación en espacio cercano, se elaboraron películas semiconductoras de CdTe sobre substratos formados por vidrio/SnO<sub>2</sub>. A estas películas se les hizo un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> y se le aplicó una película de telurio por el método de baño químico, con el fin de estudiar los efectos en las propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas antes y después del tratamiento.

Se depositaron y caracterizaron celdas solares de películas delgada de heterounión con la estructura Vidrio/SnO<sub>2</sub> o ITO/CdS/CdTe/Cu-Au o Ni.

La descripción de deposición de las películas semiconductoras tanto de CdS como CdTe se hace en este capítulo. La preparación de los substratos, las características de los materiales empleados y el procedimiento que se siguió para el crecimiento de las CSPD también se describen en este capítulo, así como las técnicas que se utilizaron para caracterizar las celdas solares. El análisis que se aplicó a las celdas solares consistió en determinar los parámetros fotoconductorios de trabajo característicos de las CS, como son el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ), factor de llenado ( $ff$ ), eficiencia de conversión ( $\eta$ ), características corriente vs. Voltaje (**I-V**) y eficiencia cuántica espectral (**SQE**).



### III.1.1 Material y Equipo Utilizado para el Depósito de Películas de CdS

El Sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor compuesto de banda directa de los grupos II-VI, con un valor de banda de energía prohibida<sup>36</sup> en bulto y a temperatura ambiente de 2.42 eV. Gracias a que tiene una banda de energía prohibida ancha y buen coeficiente de transmisión óptica por lo que la luz lo atraviesa sin que se tenga apreciable pérdida de fotones es utilizado como capa ventana en CSPD. El CdS se presenta con la estructura hexagonal altamente estable  $\alpha$ -CdS de la Wurtzita<sup>37</sup>, pero también se puede obtener en la fase cúbica metaestable<sup>38</sup>  $\beta$ -CdS.

Para la deposición de películas de CdS por DBQ se utilizaron diferentes substratos, como: vidrio Corning, vidrio/ITO y vidrio/SnO<sub>2</sub>, y como contenedores de la reacción, vasos de precipitado de vidrio de 100 ml. Los substratos y los contenedores fueron previamente lavados con agua y jabón, inmediatamente después se enjuagaron con agua deionizada

Para regular la temperatura de reacción en la deposición de las películas de CdS se utilizo un baño de agua de temperatura controlada Lauda Brinkman, ecoline REZZO.

Los reactivos utilizados para la fabricación de las películas de CdS por DBQ son los siguientes:

Reactivos	CdS X	CdS Y	CdS Z
<b>Cloruro de cadmio Hidratado</b> , CdCl <sub>2</sub> .2.5H <sub>2</sub> O, cristales. Reactivo Baker 79.7%,PM = 228.34	⊗	⊗	⊗
<b>Citrato de Sodio Hidratado</b> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O, cristales. Reactivo Baker 99.1%,PM = 294.10	⊗	⊗	⊗
<b>Hidróxido de Amonio</b> , NH <sub>4</sub> OH, liquido. Reactivo Baker	⊗		
<b>Hidróxido de Potasio</b> , KOH, perlas. Reactivo Baker, 89.13%, PM = 56.11		⊗	⊗
<b>Buffer de Boratos</b> , pH 10		⊗	
<b>Tiourea</b> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS, cristales. Reactivo Baker 99.2%, PM = 76.12	⊗	⊗	⊗



### III.1.2 Espectroscopia de Impedancia

La Espectroscopia de Impedancia (EI) es una técnica experimental apropiada para obtener información acerca de las características eléctricas de materiales policristalinos. Esta técnica examina la respuesta eléctrica, como una función de la frecuencia, de los granos y la frontera de granos. El análisis de esta respuesta puede ser usada para determinar la dependencia de los parámetros eléctricos y relacionarla con la microestructura del material policristalino. Para eso, es necesario encontrar el circuito eléctrico equivalente el cual modela la respuesta eléctrica. Para películas policristalinas, el modelo Brick-Layer ha dado buenos resultados. Este modelo asume que el material policristalino es un sistema de cubos tridimensionales formados por cristales pequeños de tamaño  $D$  con resistividad  $\rho_g$  y capacitancia  $C_g$ , separados por frontera de granos con un grosor  $d$ , resistividad  $\rho_{fg}$  y capacitancia  $C_{fg}$  como lo muestra la Figura 20. Cada componente del material policristalino puede ser representado por un circuito RC, y el modelo asume que los dos circuitos están conectados en serie como se muestra en la Figura 21.  $R$  y  $C$  son la resistencia eléctrica y la capacitancia de cada componente en el circuito correspondiente. Las ecuaciones utilizadas en este modelo son mostradas en la tabla 1, estas formulas incluyen el grosor,  $l$  y la superficie  $S$  de contacto de las películas, los cuales fueron determinados experimentalmente.

$$\begin{aligned}\rho_g &= (R_g) S/l \\ X_{fg} &= 3 (C_g)/C_{fg} \\ d/D &= X_{fg}/3 \\ \rho_{fg} &= 3 (R_{fg})( S )/(X_{fg})( l )\end{aligned}$$

Tabla 1 Muestra las ecuaciones utilizadas en el modelo Brick-layer.



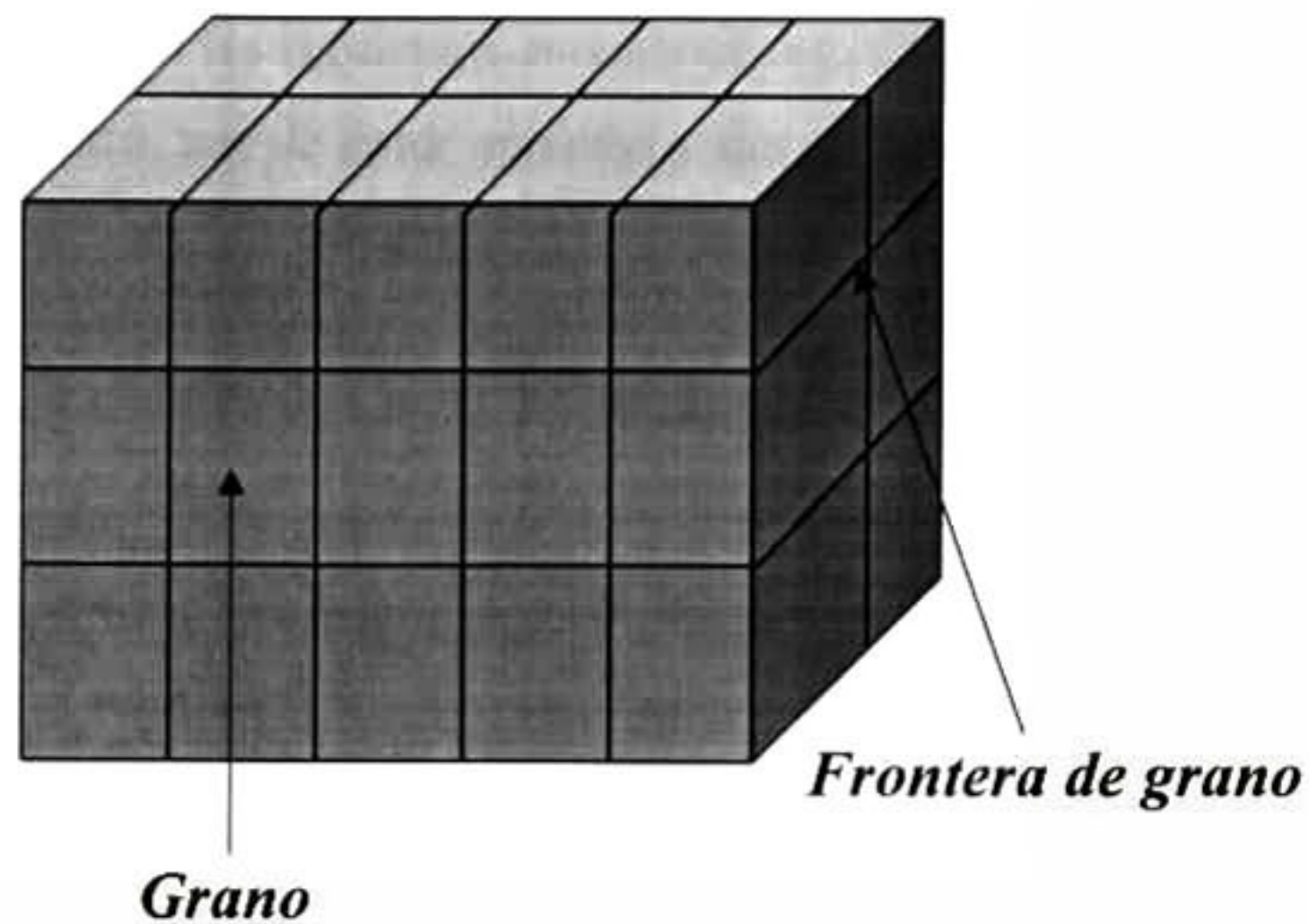


Figura 20 Modelo Brick-Layer.

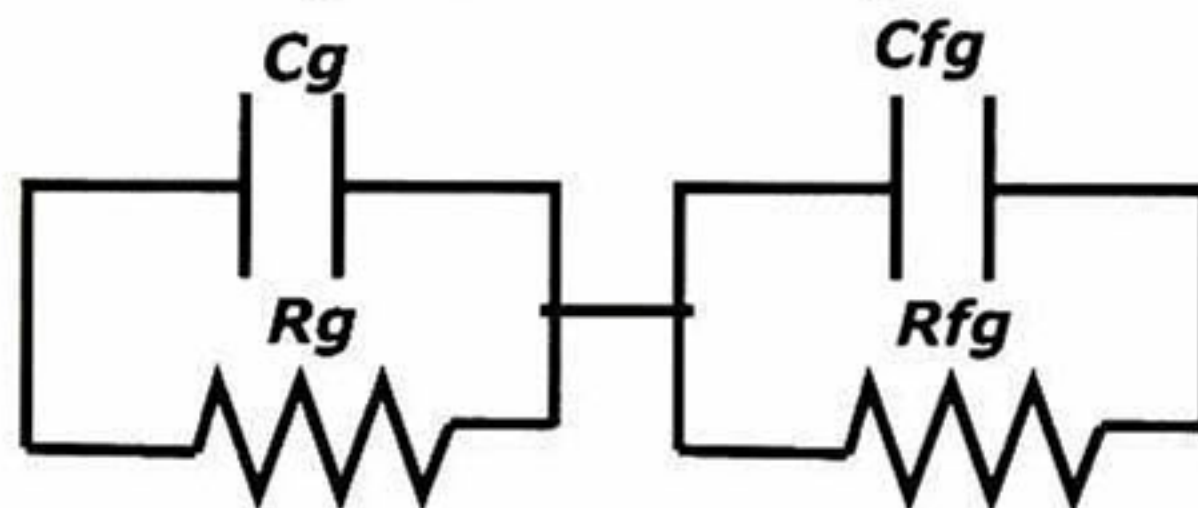


Figura 21 Circuito equivalente.

### III.2 Preparación de las Diferentes Películas de CdS

#### III.2.1 Obtención de las Películas CdS X

La disolución para el crecimiento de películas CdS X, se forma a partir de la adición sucesiva en un vaso reactor de 100 ml de los siguientes reactivos: 25 ml de Cloruro de Cadmio Hidratado 0.1M, 20 ml de Citrato de Sodio Hidratado 1M, 15 ml de Hidróxido de Amonio 4M, 10 ml de Tiourea 1M y 30 ml de agua deionizada. Inmediatamente después se sumergen 5 substratos, cubriéndolos herméticamente con papel parafina, esto con el fin de evitar que salgan los gases tóxicos debido al amoniaco. La temperatura de reacción fue de 70 °C y el tiempo de depósito fue de 20 minutos. Después de retirar los substratos del vaso de precipitado, estos son lavados con agua desionizada y secados con Nitrógeno.



Todas las películas presentaron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato, son de color amarillo y tienen un espesor alrededor de los 100 nm.

### **III.2.2 Obtención de las Películas de CdS Y y CdS Z**

Debido, a que las concentraciones típicas de Cd en las formulas que se reportan en la literatura, se encuentran entre 2 y 4 mg/ml en la solución de reacción, y sabiendo que solamente alrededor del 2 % del Cd forma parte de la película de CdS depositada por DBQ, se depositaron películas de CdS aplicando el método DBQ variando la concentración de Cd en la solución de reacción.

Las películas de CdS Y y CdS Z fueron hechas por medio de un proceso DBQ libre de amonio. En este proceso se reemplazo el amoniaco por Citrato de Sodio como agente complejante y además se incluyo el Hidróxido de Potasio (KOH), el cual funciona como fuente de iones OH<sup>-</sup>. La diferencia entre estas dos formulaciones, es la aplicación de un Buffer de Borato en la disolución para el crecimiento de las películas CdS Y, con el fin de controlar las fluctuaciones de pH en el proceso de reacción.

Las películas CdS Y fueron crecidas sobre diferentes tipos de substratos en una solución preparada en un vaso de precipitado de 100 ml con la adición secuencial de los siguientes reactivos: V ml de Cloruro de Cadmio Hidratado 0.05M, 20 ml de Citrato de Sodio Hidratado 0.5M, 5 ml de Hidróxido de Potasio 0.5M, 5 ml Buffer de Boratos, 10 ml de Tiourea 0.5M y se adiciono de agua deionizada hasta alcanzar un volumen de 100 ml. Cuatro conjuntos de películas de CdS fueron depositadas sobre substratos de vidrio con V= 20, 15, 13.5 y 10 respectivamente. La cantidad de cadmio en cada baño químico fue 1.12, 0.84, 0.76 y 0.56 mg por ml, respectivamente. La temperatura de la solución de reacción fue de 70 °C. Cada conjunto de películas fue obtenido colocando cinco substratos de vidrio en la solución de reacción y removidos de la solución después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Para determinar la influencia del pH sobre las propiedades de las películas CdS, las propiedades de las películas de CdS de las series Y1-Y4 fueron comparadas con las propiedades de las películas de CdS depositadas en una solución la cual no contenía buffer, manteniendo la misma receta descrita arriba. Estas películas de CdS han sido etiquetadas como Z1-Z4.



Todas las películas mostraron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato y las películas más gruesas presentaron un color amarillo más intenso.

La estructura cristalina de todas las películas fue estudiada por difracción de rayos-X (XRD) estas medidas se obtuvieron con un difractómetro de rayos-X marca Rigaku D/max-2100.

Los espectros ópticos de transmisión y reflexión de las películas fueron obtenidas con el espectrómetro Film Tek™ 3000. La morfología de las muestras fue analizada por imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca XL 30 ESEM Phillips.

Para estudiar la morfología de las películas delgadas de CdS en sus primeras etapas, se elaboraron películas delgadas de CdS Y3 y CdS Z3 sobre substratos de vidrio Corning y películas CdS Y1, CdS Y2 y CdS Y3 sobre substrato Vidrio-ITO. Los substratos fueron secuencialmente removidos de la solución de reacción e inmediatamente enjuagados con agua desionizada y después secados con Nitrógeno. El tiempo de depósito fue de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4 y 5 minutos. Debido a los tiempos tan cortos de depósito no se aprecia a simple vista la deposición de la película, sin embargo después de los 4 minutos la película es claramente observada. Las imágenes morfológicas de todas las películas fueron obtenidas utilizando microscopia de fuerza atómica.

### **III.2.3 Tratamiento Térmico con y sin Cloruro de Cadmio a las Películas de CdS Elaboradas con la Formulación X, Y5 y Z5**

El tratamiento con especies que contienen cloro sobre semiconductores del grupo II-VI como el CdTe y el CdS ha sido estudiado por largo tiempo. Al final de los ochenta este tratamiento con CdCl<sub>2</sub> como fuente de cloro<sup>39</sup>, fue aplicado a celdas solares basadas en CdTe y se convirtió en una receta mágica para la fabricación de este tipo de celdas. La forma original del tratamiento con CdCl<sub>2</sub> consistió en introducir en una disolución de CdCl<sub>2</sub> el substrato formado por el sistema vidrio/TCO/CdS/CdTe un tiempo entre 10 y 15 minutos e inmediatamente después introducirlo a un horno a una temperatura de 450 °C durante 15 minutos. Actualmente se depositan películas delgadas de CdCl<sub>2</sub> sobre el sistema vidrio/TCO/CdS/CdTe utilizando técnicas como la evaporación y sublimación en



espacio cercano<sup>40</sup> Otras variantes han sido estudiadas, como la utilización de  $\text{CdCl}_2$  gaseoso y otros gases que contiene cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ )<sup>41</sup>, también se han utilizado sales que contiene cadmio ( $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ) o Cloro ( $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ )<sup>42</sup> El tratamiento térmico con diferentes atmósferas también han sido investigadas<sup>43</sup> (vacío, gas inerte, variando el contenido de oxígeno). El mecanismo preciso del tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  no es muy claro aún. Los efectos de este tratamiento (**independiente del método usado**) sobre la heterounión formada por el  $\text{CdTe/CdS}$  son los siguientes:

- El tamaño del grano crece si el tamaño inicial del grano es menor a  $1 \mu\text{m}$ .
- La estructura cristalográfica del grano mejora en todos los casos.
- La mezcla entre el  $\text{CdS}$  y  $\text{CdTe}$  en la interfase puede ser promovida.
- El dopaje tipo p es establecido o mejorado.
- La densidad de estados electrónicos profundos en el bulto o en la interfase puede ser reducida<sup>44</sup>, esto se debe a la creación de vacancia de Cd durante el tratamiento, y la interacción con el cloro y el oxígeno.

Para realizar el estudio del efecto del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas delgadas de  $\text{CdS}$  con diferente formulación, se formaron siete series, cada serie esta compuesta por las siguientes películas:  $\text{CdS X}$ ,  $\text{CdS Y5}$ ,  $\text{CdS Z5}$ . Las películas delgadas  $\text{CdS Y5}$  y  $\text{CdS Z5}$  tienen casi la misma formulación que  $\text{Y4}$  y  $\text{Z4}$  la única diferencia estriba en que la molaridad del  $\text{KOH}$  de las películas  $\text{CdS Y5}$  y  $\text{CdS Z5}$  en la solución de reacción es de  $0.3\text{M}$ . Las películas delgadas de  $\text{CdS}$  que se tomaron son las que se elaboraron a  $70^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 20 minutos para las películas  $\text{CdS X}$ , 60 minutos para las películas de  $\text{CdS Y}$  y 90 minutos para  $\text{CdS Z}$ , todas las películas de  $\text{CdS}$  tuvieron un espesor de alrededor de  $100 \text{ nm}$ .

El tratamiento térmico con cloruro de cadmio consistió en lo siguiente: se tomaron tres series y se introdujeron en un vaso de precipitado el cual contenía una disolución de  $\text{CdCl}_2$  al  $0.3\text{M}$  durante 10 minutos, pasado este tiempo las películas fueron retiradas del reactor y secadas con nitrógeno, inmediatamente después cada serie fue introducidas en su respectivo horno en una atmósfera de aire durante 30 minutos a una temperatura de  $400$  o  $420$  o  $450^\circ\text{C}$  respectivamente.

Se tomaron otras tres series, pero, a estas no se les introdujo en la disolución de  $\text{CdCl}_2$ , sin embargo, cada serie fue introducida en su respectivo horno durante 30 minutos a una temperatura de  $400$  o  $420$  o  $450^\circ\text{C}$  respectivamente. Finalmente a la séptima serie no se le hizo tratamiento térmico con cloruro de cadmio con el fin de tomarse como referencia.



Para observar los cambios estructurales, morfológicos, ópticos y eléctricos de las películas delgadas de CdS debido al tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> se obtuvieron difractogramas del rayos-X, imágenes con el MEB, espectros de transmisión, estudios de fotoconductividad y espectroscopia de Impedancia respectivamente.

También se crecieron las películas de CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 con espesores de 100 nm aproximadamente sobre substrato de vidrio-ITO, para observar la influencia del substrato sobre la morfología de las películas de CdS se tomaron imágenes de dichas películas con un microscopio de fuerza atómica.

### **III.3 Material y Equipo Utilizado para la Obtención de Películas Delgadas CdTe**

El CdTe es un semiconductor compuesto de banda directa de los grupos II-VI, con un valor de banda de energía prohibida de 1.47 eV a temperatura ambiente, lo cual lo hace una excelente capa absorbedor de la radiación del espectro visible y por lo tanto uno de los mejores candidatos para lograr celdas solares con alta eficiencia de conversión. El CdTe se presenta comúnmente con la estructura cúbica estable de la Zincblenda<sup>45</sup>, aunque también posee una fase hexagonal<sup>37</sup>. Este semiconductor tiene una característica muy importante y es que se pueden obtener películas delgadas de CdTe por diferentes técnicas<sup>46</sup>

Para la fabricación de las películas delgadas de Teluro de Cadmio se utilizo CdTe en polvo marca Balzers con 99.99% de pureza. Las películas de CdTe fueron crecidas en diferentes substratos por la técnica de sublimación en espacio cercano (SEC). La Figura 22 muestra el diagrama del método SEC, esta técnica esta constituida básicamente de un bloque calefactor para el substrato, un bloque calefactor para la fuente y una cámara de paredes calientes consistente en una chalupa-crisol contenida dentro de una cámara de evaporación. La Chalupa-crisol, la cual actúa como cámara de paredes calientes, esta fabricada del mismo material que los bloques calefactores, grafito conductor de alta pureza, lo cual permite que la deposición de las películas se efectuó a través de un gradiente uniforme de temperatura desde la fuente hasta el substrato, el cual ha mostrado ser un factor muy favorable para obtener películas policristalinas de gran calidad estructural, con orientación cristalina preferencial.



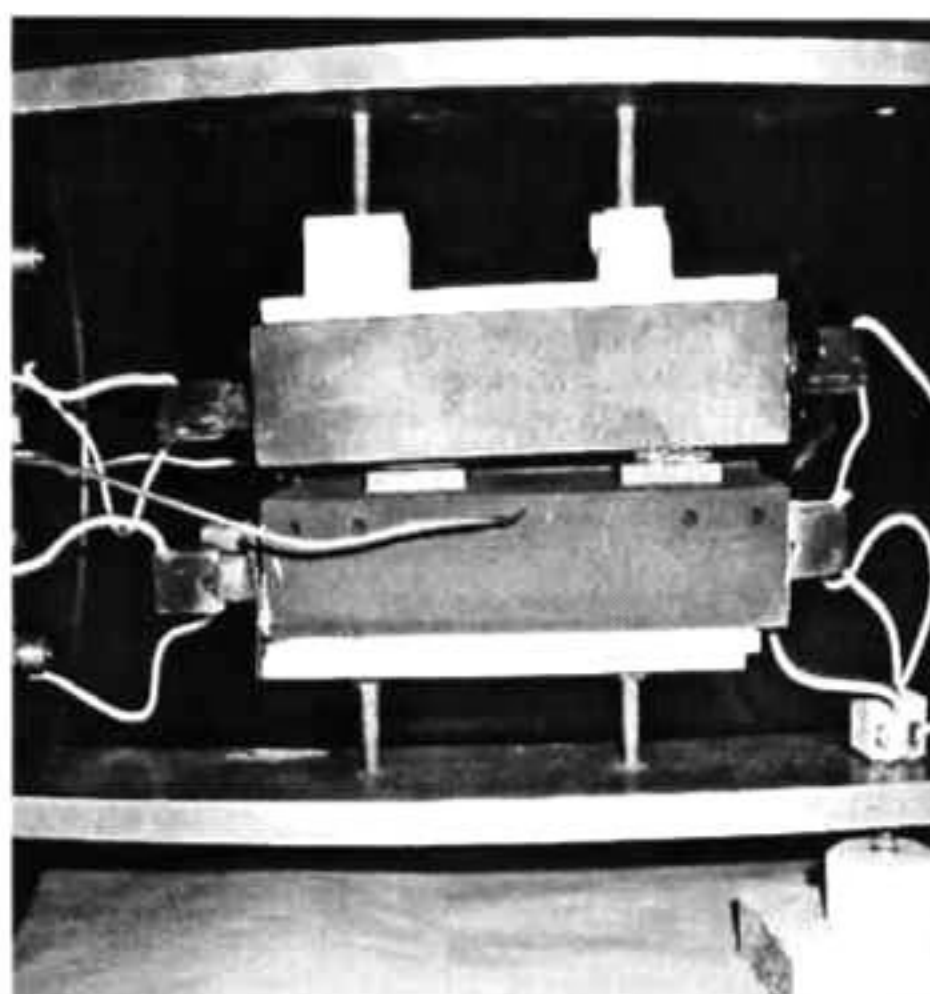


Figura 22 Sistema SEC utilizado para la elaboración de las películas de CdTe.

### III.3.1 Obtención de las Películas Delgadas CdTe por SEC

Para la deposición de la película semiconductor de Teluro de Cadmio se inicia colocando 15 mg de CdTe sobre el crisol de grafito y se tapa con el substrato, inmediatamente después se introducen a la cámara de vacío y se hace un vacío en la cámara de evaporación con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión de 100 mTorr, alcanzada esta presión se prende la bomba Turbo, cuando se llega una presión de  $10^{-6}$  Torr se introducen los gases de Argón y Oxígeno hasta obtener una presión de trabajo de 100 mTorr la cual se mantiene constante durante el proceso de deposición. Con la presión estable de los gases, se hace pasar corrientes del orden de 80 Amper a través de los bloques calefactores de la fuente y el substrato para elevar sus temperaturas a 650 y 550 °C respectivamente, alcanzadas estas condiciones se realiza la deposición de la película de CdTe. Para que la deposición se efectúe, la temperatura del substrato deberá ser menor que la temperatura de la fuente. La temperatura de los bloques calefactores se registra con termopares tipo-K (cromel-alumel) y la presión de la cámara durante la deposición se registra con medidor tipo Pirani. Las películas obtenidas de CdTe son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato y tiene un espesor alrededor de 4  $\mu\text{m}$ .



### III.3.2 Tratamiento Térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> a las Películas Delgadas de CdTe con y sin Te

Aunque la eficiencia de las CSPD de CdS/CdTe ha alcanzado un límite experimental cerca del 16.5 % desde el 2001<sup>47</sup>, este valor es suficientemente alto para mantener el interés científico y tecnológico sobre este tipo de celda solar. Los temas principales que limitan el funcionamiento de la celda solar CdS/CdTe están bien identificados, siendo quizás el más importante el contacto posterior sobre la capa absorbente CdTe<sup>48, 49</sup>. Es bien conocido como se dificulta obtener un buen contacto óhmico sobre el CdTe tipo-*p*, debido a su alto valor de la función de trabajo. La estrategia general para vencer esta dificultad es crear una superficie CdTe tipo-*p* fuertemente dopada. Para esto, un decapado químico con una mezcla de ácido nítrico y ácido fosfórico en agua es usualmente hecho para producir una capa rica en Te<sup>50</sup>. Sin embargo, el uso de una técnica decapado altamente corrosiva no es deseable para producir celdas solares a gran escala. Otro método alternativo reportado para crear la región-*p*<sup>+</sup> sobre la superficie CdTe consiste en un proceso físico para la deposición de la capa de Te sobre la capa absorbente CdTe<sup>51-52</sup>. Un calentamiento pos-deposición al sistema Te-CdTe produce una capa-*p*<sup>+</sup> rica en Te sobre la superficie CdTe, reduciendo la barrera en el contacto posterior. En este trabajo la película de Te fue depositada por baño químico sobre los diferentes sistemas (Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/CdCl<sub>2</sub> o Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe) en una disolución preparada en un vaso de precipitado de 100 ml con la adición secuencial de los siguientes reactivos: 25 ml de Rongalita (HO-CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na-2H<sub>2</sub>O) 1M marca Aldrich, 25 ml de NaOH 2M marca Baker y 0.03 gramos de Te. Después de agregar los reactivos (la disolución es incolora) la solución es calentada a 90 °C con agitación fuerte durante 15 minutos, pasado este tiempo la disolución (presenta un color morado intenso lo cual nos indica la presencia de iones telurio) se deja enfriar en condiciones normales. Cuando la solución se encuentra a temperatura ambiente, los substratos son introducidos durante una hora con agitación moderada, transcurrido este tiempo las películas son retiradas y secadas con nitrógeno. Las películas de telurio presentaron un espesor de aproximadamente 2 μm. El tratamiento térmico con cloruro de cadmio aplicado a las películas delgadas de telurio de cadmio elaboradas por sublimación en espacio cercano consistió en lo siguiente:



Se introdujeron ocho películas de CdTe con un espesor de aproximadamente 4µm depositadas por SEC en substratos de Vidrio/SnO<sub>2</sub> dentro de una disolución de CdCl<sub>2</sub> al 0.3M durante 10 minutos, transcurrido este tiempo las películas fueron retiradas del reactor y secadas con nitrógeno, inmediatamente después las películas fueron introducidas en un horno previamente programado a una temperatura de 420 °C durante 30 minutos.

Después de aplicado el tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> se formaron dos grupos, cada grupo fue integrado por cuatro películas de CdTe. A uno de estos grupos se le depositó una capa de Te por baño químico (CTCTe) y posteriormente tres de ellas fueron tratadas térmicamente a 200 o 300 o 400 °C. Al segundo grupo no se le aplicó la capa de Te (CTSTe) pero tres de ellas fueron tratadas térmicamente a 200 o 300 o 400 °C. También se tomaron otras ocho películas de CdTe a las cuales no se les dio tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>, de estas ocho películas se tomaron cuatro películas de CdTe y se les depositó una película de Te (STCTe) y posteriormente a tres de ellas se le aplicó un tratamiento térmico a 200 o 300 o 400 °C. Finalmente de las cuatro películas de CdTe restantes a tres de ellas solamente se les hizo tratamiento térmico 200 o 300 o 400 °C (STSTe). Es decir se formaron cuatro series, cada serie esta formada por cuatro películas:

1. Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/CdCl<sub>2</sub>/Te/Au (CTCTe)
- 2.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/CdCl<sub>2</sub>/Au (CTSTe)
- 3.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/Te/Au (STCTe)
- 4.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/ CdTe/Au (STSTe)

Para la fabricación de los contactos de oro en todas las películas, se empleó un blanco de oro con una pureza del 99.99%, y, se utilizó la técnica de sputtering para su colocación.

A las películas de CdTe con y sin tratamiento térmico con y sin la capa de Te se les midió la resistividad eléctrica.

### **III.4 Fabricación de las Celdas Solares de Películas Delgadas del Tipo CdTe-CdS**

En este trabajo se elaboraron y caracterizaron celdas solares de películas delgadas de heterounión con las siguientes estructuras:

**Vidrio/OCT/CdS /CdTe/Cu-Au o Ni**



La heterounión CdS/CdTe fue crecida en substratos comerciales de 2.5cm x 2.5cm cuya configuración esta formada por vidrio recubierto por una capa de oxido conductor transparente (OCT). La película de OCT puede ser ITO o SnO<sub>2</sub>. Tanto la película de ITO como el SnO<sub>2</sub> se usaron para proveer una resistencia eléctrica pequeña de contacto al CdS. La película de SnO<sub>2</sub> tiene un espesor 500 nm y una resistencia de hoja igual a 10Ω/□, mientras que la capa de ITO presenta un espesor de 250 nm.

Se depositaron películas delgadas de CdS con diferente formulacion (CdS X, CdS Y5, CdS Z5) por DBQ sobre substratos comerciales previamente lavados con jabón, enjuagadas con agua desionizada y finalmente secados con nitrógeno. Todas las películas de CdS depositadas por DBQ son semiconductores tipo *n* y tiene un espesor de aproximadamente 100 nm. Las condiciones de reacción del baño químico para la deposición de las películas de CdS X fue de 20 minutos a 70 °C, mientras que el tiempo y temperatura para el crecimiento de las películas delgadas tanto de CdS Y y CdS Z fue de 60 minutos y 70 °C, pasado sus respectivos tiempos los substratos fueron retirados del reactor. e inmediatamente enjuagados con agua desionizada y secados con nitrógeno.

Sobre las películas de CdS obtenidas y antes del crecimiento del material absorbente, se deposito una película de CdCl<sub>2</sub> de 200 nm por la técnica sublimación en espacio cercano, dándole posteriormente un tratamiento térmico de 400 °C por 30 minutos en una atmósfera de aire. El depósito de la película de CdCl<sub>2</sub> se realizo bajo las siguientes condiciones: la temperatura de la fuente y el substrato fue 350 y 200 °C respectivamente, y la presión de trabajo fue de 80 mTorr.

Una vez hecho el tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas de CdS, se prosiguió a la aplicación de la capa absorbedor utilizando la técnica sublimación en espacio cercano. Los crecimientos de las películas de CdTe con un espesor de alrededor de 4 μm, se realizaron en atmósfera de O<sub>2</sub> con una presión parcial de 50 mTorr y Ar con una presión parcial de 50 mTorr, y la temperatura tanto del substrato como la fuente fue de 550 y 650 °C respectivamente. Estas películas también fueron sometidas a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> similar al descrito para el CdS.

Finalmente se procedió al depósito de los contactos metálicos Cu-Au o Ni.

Los contactos de Cu-Au se depositaron evaporando Cu (50Å) y Au (200Å), ambos metales tienen una pureza del 99.99% y se hizo de la siguiente manera: antes de colocar



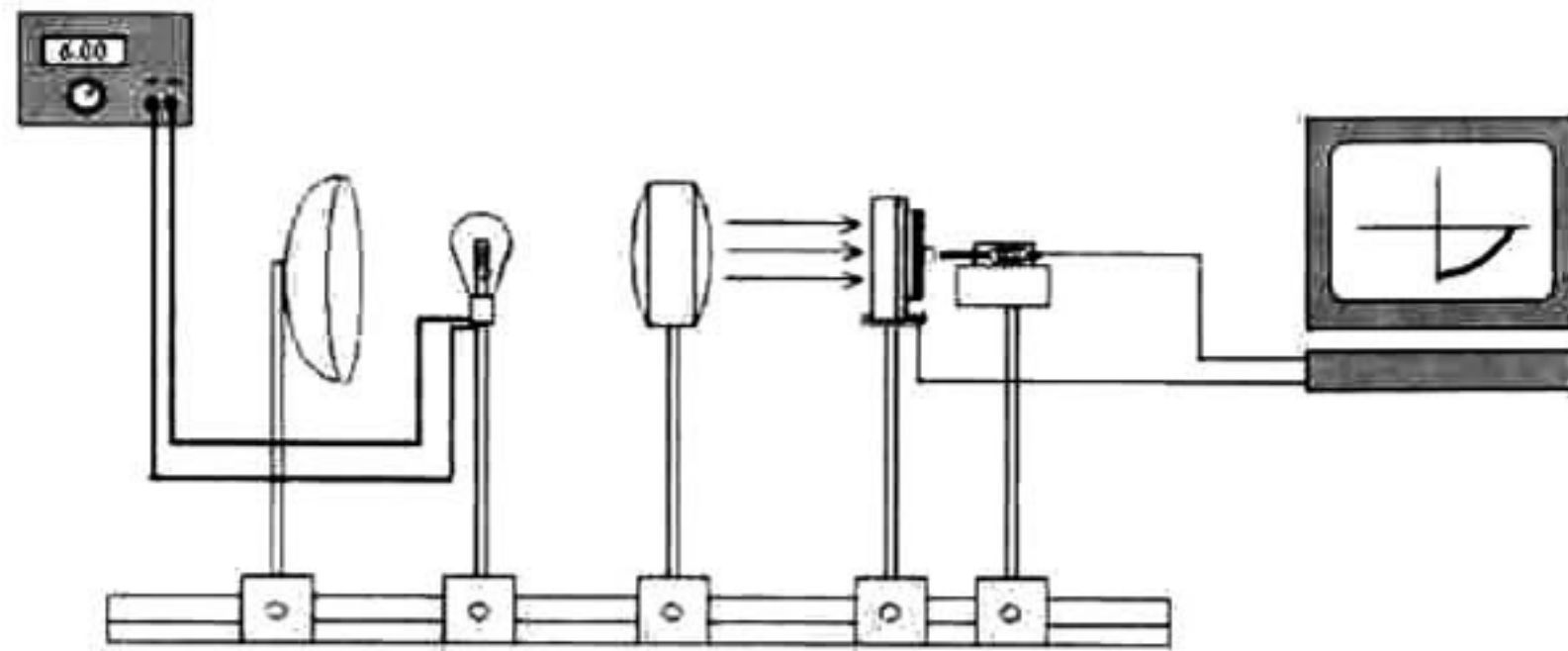
los contactos traseros, las celdas son introducidas en un reactor que contiene agua desionizada a una temperatura de 100 °C durante 5 minutos, pasado este tiempo las celdas son sacadas del vaso de precipitado y secadas con nitrógeno, inmediatamente después las celdas solares son colocadas en una cámara de vacío para colocarle los contactos Cu-Au. Inmediatamente después de colocar los contactos de Cu-Au, las celdas se colocan en el SEC y se le hace un tratamiento térmico calentando solo el sustrato a una temperatura de 200 °C durante un minuto, esto con el fin de que el cobre se difunda en el oro.

Par el deposito de los contactos de Ni (300nm) se utilizo un blanco de Níquel con una pureza del 99.99% y la técnica empleada fue Sputtering d.c., el deposito se realizo bajo las siguientes condiciones: flujo de Argón 20 cm<sup>3</sup>/min, potencia 50 Watt, presión de trabajo 5x10<sup>-2</sup>Torr y tiempo de deposito 5 minutos.

#### **III.4.1 Características Corriente-Voltaje de las CSPD del tipo CdS-CdTe**

Se determinaron las características corriente vs. Voltaje (I vs. V), de las CSPD, bajo iluminación y en polarización directa; es decir, se conecto el material tipo-*p*, que en este caso corresponde al CdTe, a la terminal positiva de la fuente. La Figura 23 muestra el montaje experimental del sistema de medición empleado para efectuar esta caracterización. Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno halógeno, la cual fue ajustada para que la irradiancia que emitiera sobre la CS a ser caracterizada fuese aproximadamente de medio sol, o sea, 50 mW/cm<sup>2</sup> a la condición AM1. Para asegurarnos que se cumplía esta condición, el sistema de medición fue calibrado empleando para ello una CS calibrada de Si monocristalino.





**Figura 23** Montaje experimental utilizado para obtener las curvas V vs I de las CSPD.

### III.4.2 Eficiencia Cuántica Espectral

La eficiencia cuántica (**EQ**) es una propiedad de la respuesta fotovoltaica definida como el número de par electrón- hueco ( $e-h$ ) generado por cada foton incidente:

$$EQ = [I_p/q] [P_{opt} / h\nu]$$

Donde  $I_p$  es la corriente fotogeneradora debido a la absorción de la potencia óptica incidente ( $P_{opt}$ ) con una longitud de onda  $\lambda$  (correspondiente a un foton de energía  $h\nu$ ). Uno de los factores claves para determinar EQ es el coeficiente de absorción  $\alpha$ .

El arreglo experimental que se utilizó para medir la eficiencia cuántica espectral, de las celdas solares de películas delgadas esta formado por los siguientes componentes: fuente de luz emitida por una lámpara de Xenón de 200 W, la cual se hacía pasar a través de un modulador de luz para ser enfocada en la rendija de entrada de un monocromador; el haz proveniente de la rendija de salida del monocromador se enfocaba sobre la celda solar. Se utilizó un amplificador tipo lock-in, con el cual se midió la señal generada en la celda solar, la que a su vez fue enviada a un multímetro digital conectado a través de una interfase con una PC para registrar y analizar los datos obtenidos. La PC se utilizó también para variar la longitud de onda en el monocromador utilizando un motor de pasos, y hacer de esta forma el barrido espectral para medir EQE.



## IV Resultados Experimentales y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los estudios hechos tanto a las películas delgadas de CdS elaboradas con diferente formulación y crecidas en diferentes substratos por la técnica DBQ, como a las películas de CdTe crecidas por SEC, así como a la CSPD formada por la heterounión CdTe/CdS.

### IV.1 Efecto de la Cantidad de Cd y del Control del pH en la Solución de Reacción Sobre las Propiedades de las Películas Delgadas de CdS Libre de Amonio Depositadas por DBQ

Para estudiar la influencia tanto de la cantidad de Cd como el pH en la solución de reacción sobre las propiedades de las películas de CdS elaboradas en un sistema libre de amonio, se depositaron dos tipos de películas de CdS empleando dos diferentes tipos de solución de reacción. La única diferencia entre ambas soluciones fue la adición de un buffer en uno de ellos con el fin de controlar el pH en el proceso de depósito. Las películas de CdS Y y CdS Z fueron crecidas sobre substratos de vidrio Corning. Cuatro conjuntos de películas de CdS fueron depositadas sobre substratos de vidrio. La cantidad de cadmio en cada baño químico fue 1.12, 0.84, 0.76 y 0.56 mg por ml, respectivamente. La temperatura de la solución de reacción fue de 70 °C. Cada conjunto de películas fue obtenido colocando cinco substratos de vidrio en la solución de reacción y removidos de la solución después de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Para determinar la influencia del pH sobre las propiedades de las películas CdS, las propiedades de las películas de CdS de las series Y1-Y4 fueron comparadas con las propiedades de las películas de CdS depositadas en una solución la cual no contenía buffer. Estas películas de CdS Z han sido etiquetadas como Z1-Z4.

En las figuras 24 y 25 se muestran los patrones DRX de las películas delgadas de CdS etiquetadas como Y2 y Z2 obtenidas por DBQ con diferente tiempo de depósito. En ambos casos, todos los patrones, muestran dos picos, uno muy intenso alrededor de  $26.7^{\circ}$  y otro cerca de  $48^{\circ}$ , los cuales están relacionados con las líneas de difracción (002) y (103) respectivamente, este patrón corresponde a la estructura cristalina hexagonal del CdS. La forma de los patrones de DRX con el pico de difracción predominante (002)



muestra que las películas CdS están altamente orientadas a lo largo de la dirección cristalina [002]. Los patrones DRX de los otros conjuntos de películas de CdS Y y CdS Z son similares a los mostrados en las Figuras 24 y 25.

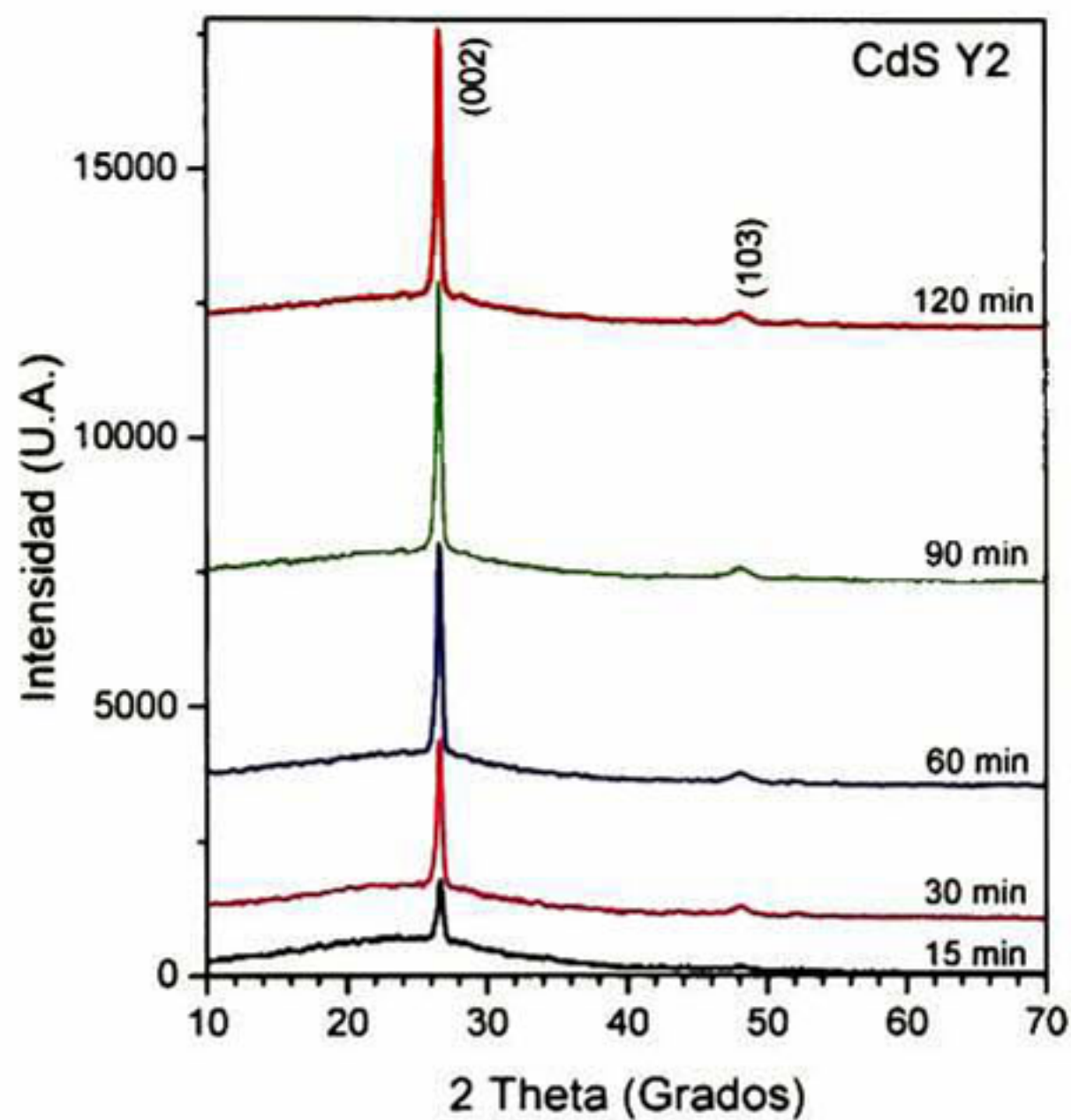


Figura 24 DRX de las películas delgadas correspondiente a la serie CdS Y2.

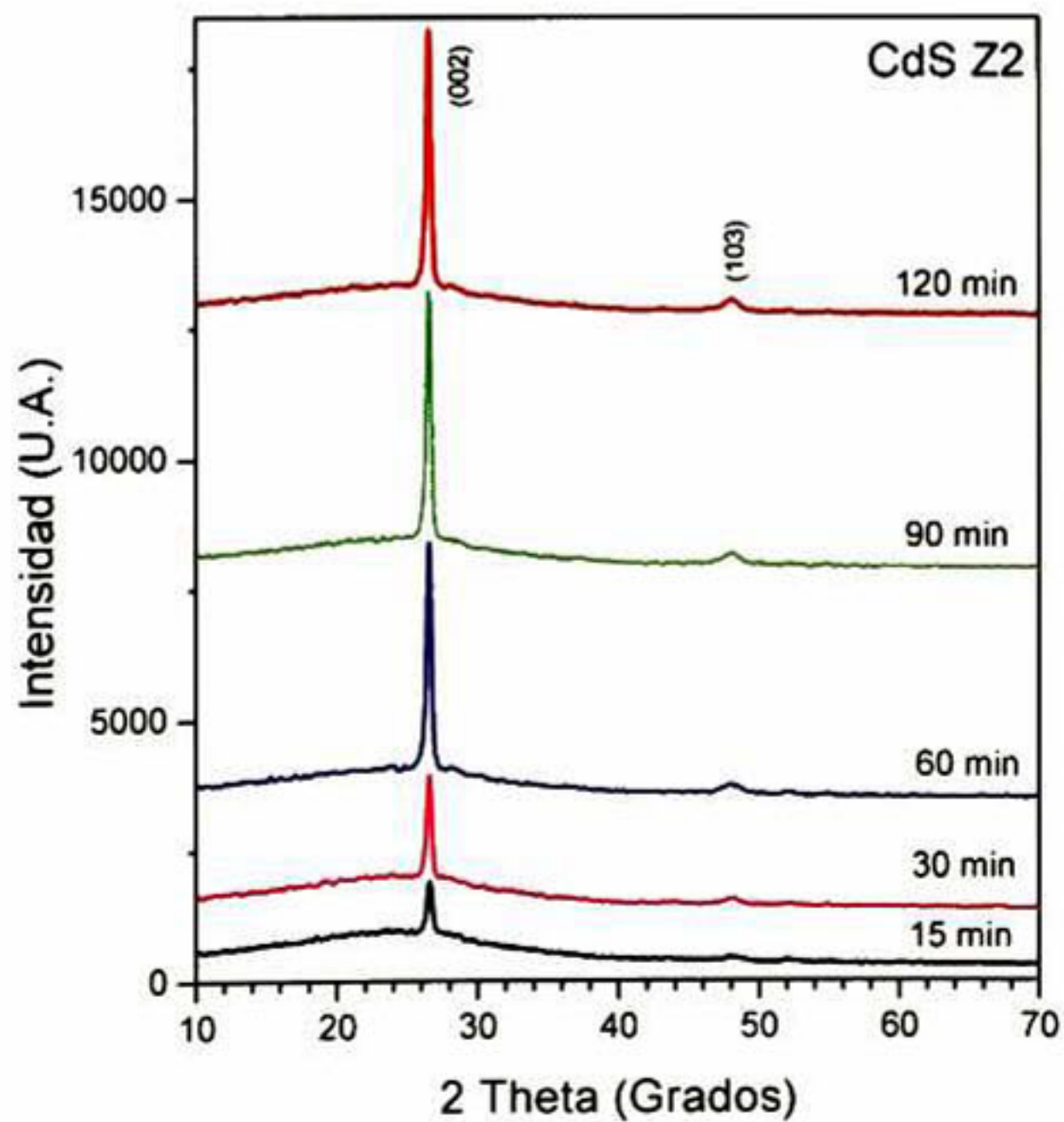


Figura 25 DRX de las películas delgadas correspondiente a la serie CdS Z2.



Los patrones DRX con mayor intensidad corresponden a los conjuntos de las películas Y2 y Z2. Por otro lado, para comprender la diferencia entre las propiedades estructurales de las películas CdS Y y CdS Z, los picos de difracción (002) en los patrones DRX de todas las películas fueron ajustadas a una función Gaussiana para determinar la intensidad, ángulo de Bragg y el ancho medio de la mitad del máximo (AMMM) de los picos. La cristalinidad de las películas, relacionadas con la intensidad de los picos, la constante de red y tamaño de grano de las películas fueron obtenidas de los parámetros obtenidos del ajuste con la función Gaussiana. El tamaño de grano de las películas fue calculado del AMMM de los picos por medio de la formula Debye-Scherrer<sup>53</sup>.

En las Figura 26a y 26b se muestran la intensidad de los picos de difracción (002) de las películas de CdS Y y CdS Z respectivamente como función del tiempo de deposición. Excepto para las películas Y4 y Z4 se observa un incremento en la intensidad de los picos con el tiempo de deposición el cual puede ser relacionado con el incremento del espesor de las películas. Las Figuras 26a y 26b muestran también que los picos mas intensos no corresponden a las películas de CdS depositadas utilizando la disolución con mayor contenido de cadmio.

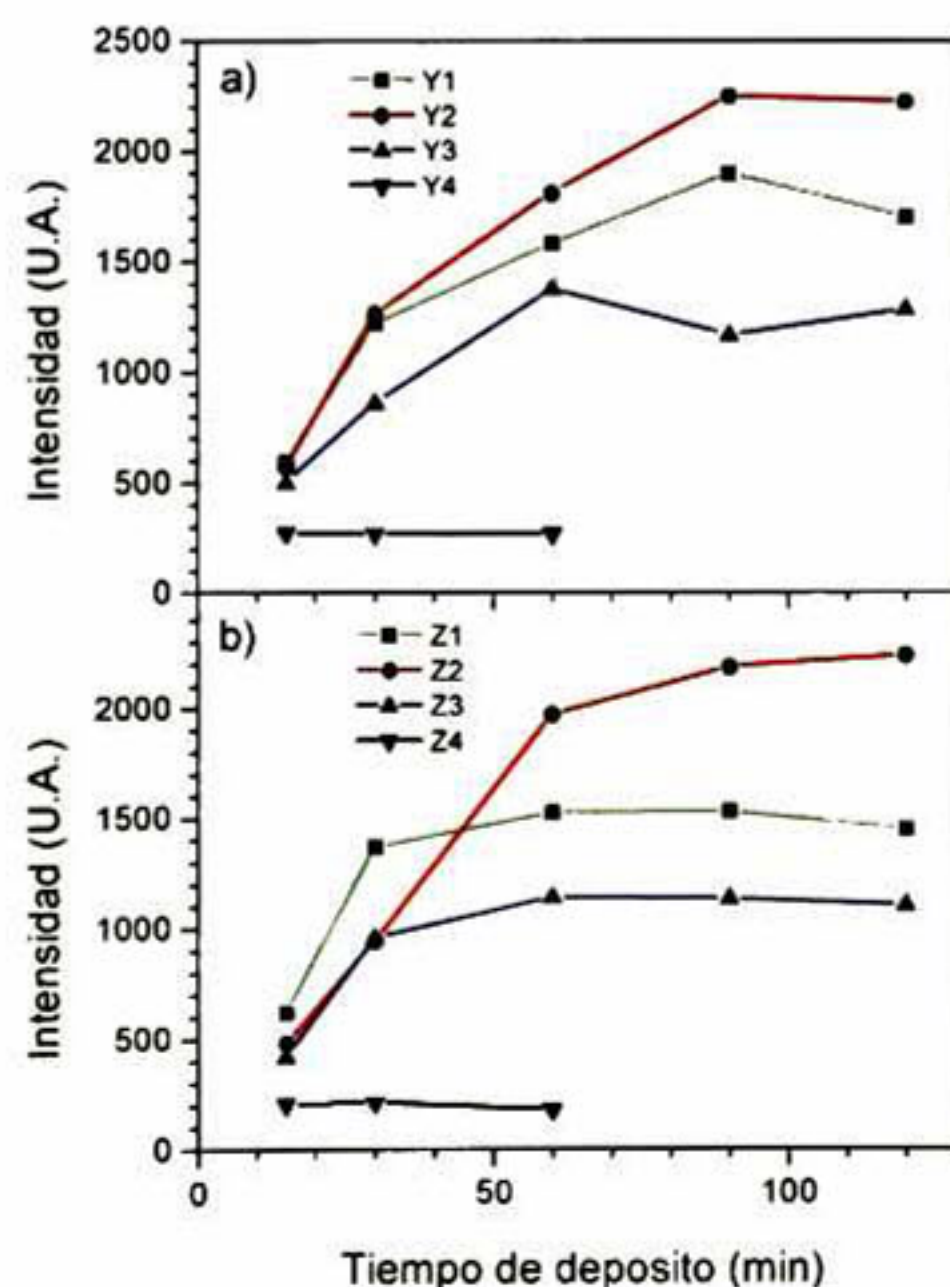
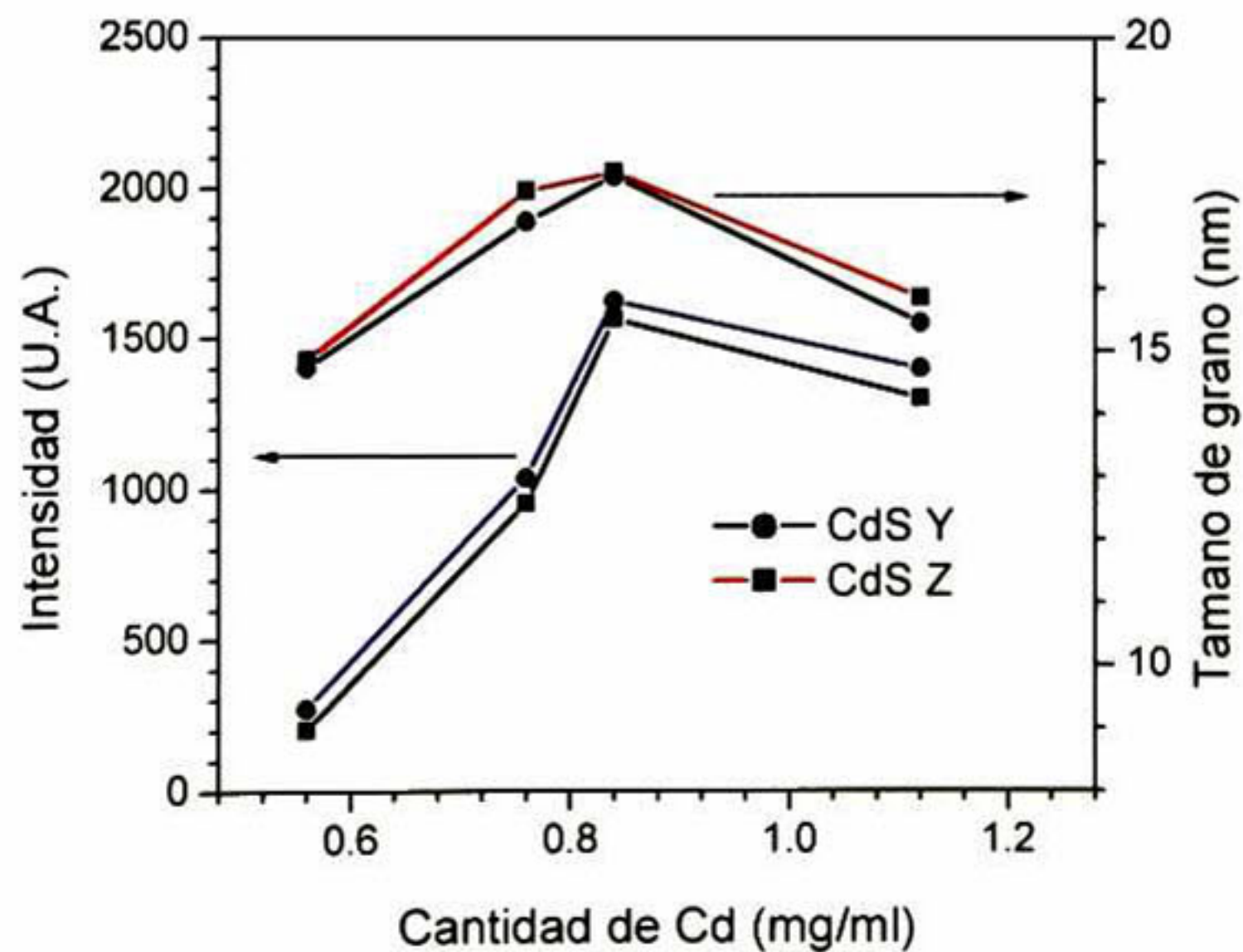


Figura 26 Intensidad de los picos de difracción (002) de las películas a) CdS Y, b) CdS Z.



La Figura 27 muestra los valores promedios de la intensidad de los picos y tamaño de grano de los 8 conjuntos de las películas de CdS Y y Z contra la cantidad de cadmio de la solución de reacción. Podemos observar que ambos parámetros se incrementan con la cantidad de cadmio contenida en la disolución de reacción hasta alcanzar un máximo para los conjuntos de películas de CdS Y2 y Z2 (0.84 mg/ml) y después decrece para los conjuntos de películas delgadas de CdS Y1 y Z1 (1.12 mg/ml). Los valores del promedio del tamaño de grano esta entre 15 y 18 nm. La diferencia entre los parámetros estructurales de las películas delgadas de CdS de Y y Z pueden observarse en esta grafica. La intensidad de los picos de DRX de las películas de CdS Y son mas altos para todos los casos, mientras que el promedio de tamaño de grano es casi el mismo para las películas Y2 y Z2 así como para las películas Y4 y Z4, mientras que para los otros conjuntos se aprecia que las películas Z1 y Z3 son ligeramente mas grandes Y1 y Y3. Así, el controlar el pH en la solución de crecimiento produce películas de CdS con una alta cristalinidad. Los máximos parámetros estructurales se obtienen con una cantidad de Cd en la solución de reacción de 0.84 mg/ml la cual es observada en la Figura 30, sugerimos que esta cantidad de Cd es el valor óptimo en la solución de crecimiento manteniendo fijo la cantidad de los otros reactivos precursores.



**Figura 27** Valores promedios de la intensidad de los picos y tamaño de grano de los 8 conjuntos de películas de CdS Y y CdS Z contra la cantidad de Cd en la solución de reacción.



La información estructural acerca de las películas de CdS fue obtenida de las mediciones de los patrones DRX y se analizó el comportamiento de sus constantes de red. En las Figuras 28a y 28b se muestran los patrones DRX en el rango  $25-29^{\circ}$  de las películas CdS Y y CdS Z depositadas por 60 minutos. En ambos casos se observa un corrimiento a valores más bajos de  $2\theta$  del centro del pico en los patrones de las películas depositadas en las soluciones de crecimiento con mayor cantidad de Cd. Este corrimiento se debe a una contracción de la distancia interplanar  $d_{002}$ , en la red cristalina de las películas depositadas en las soluciones de crecimiento con mayor cantidad de Cd, como consecuencia de algunos esfuerzos a lo largo de la interfase substrato-capa. Este efecto ha sido comúnmente observado en películas de CdS depositadas químicamente<sup>54-55</sup>. Los valores de  $d_{002}$  para cada película fue determinada de los valores de  $2\theta$  del pico de difracción (002) por medio de la ley de Bragg y entonces los valores correspondiente a la constante de red  $c$  fueron determinadas por  $c=2d_{002}$ .

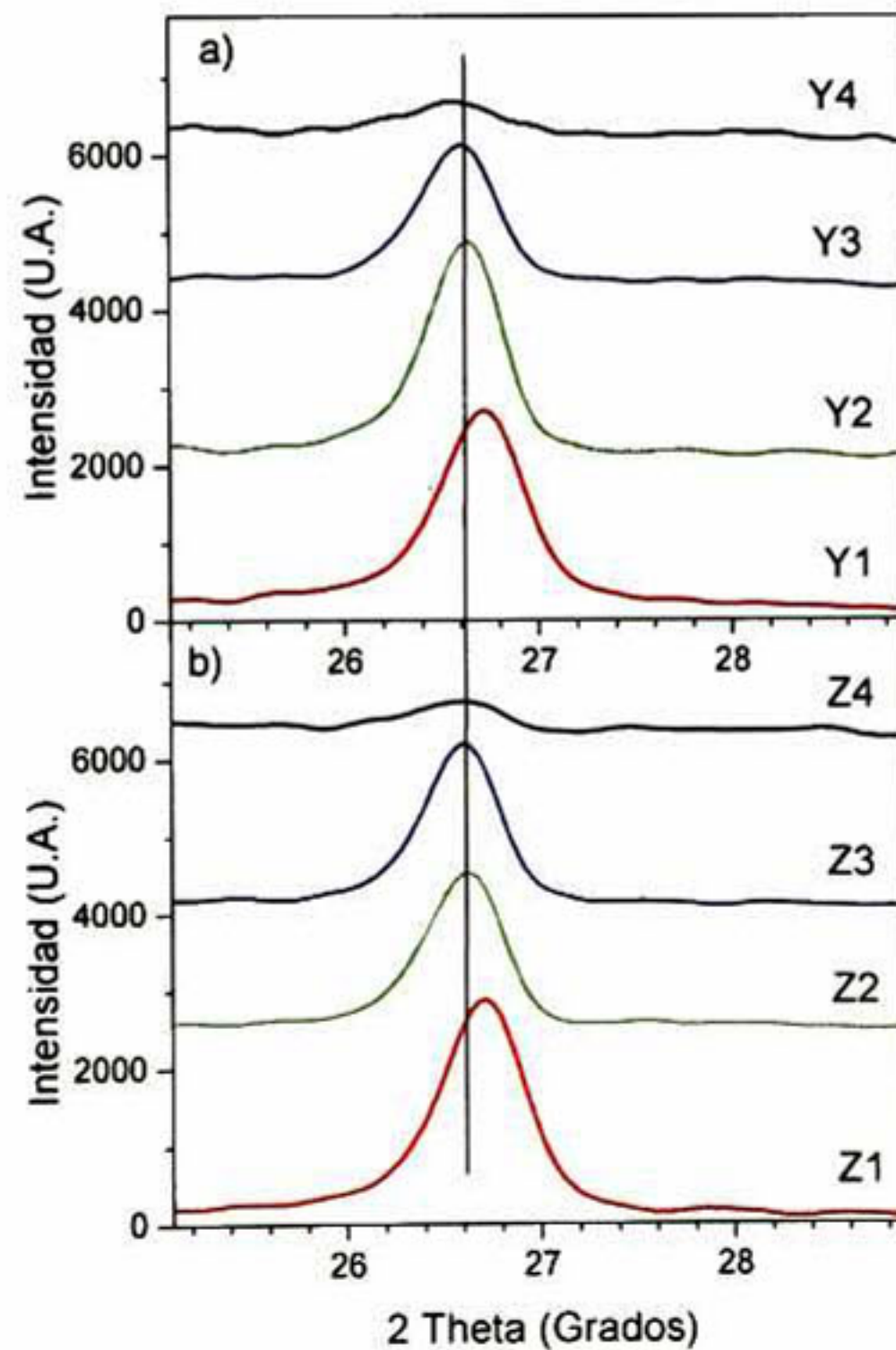


Figura 28 Patrones DRX en el rango  $25-29^{\circ}$  de las películas a) CdS Y y b) CdS Z.



Las Figuras 29a y 29b muestran la constante de red  $c$  de las películas CdS Y y CdS Z como una función del tiempo de depósito. En ambos casos se puede ver un decrecimiento en los valores de  $c$  para las películas depositadas en las soluciones con alta cantidad de Cd. En muchos de los casos, la constante de red de las películas tiene una dependencia muy débil sobre el tiempo de deposición. Otro rasgo distintivo interesante acerca del control del pH de las soluciones de crecimiento puede ser inferido de los datos de estas graficas. La constante de red de las películas Y padecen menos variación con el tiempo de deposición y en promedio este toma diferentes valores para las películas depositadas en las soluciones de crecimiento con cantidades intermedias de Cd (conjunto de películas Y2 y Y3). Por otro lado las películas Z2 y Z3 tienen prácticamente la misma constante de red y para el caso de las películas Z4 se observa una variación grande con respecto al tiempo de depósito. Así, el control de pH en la solución de crecimiento produce el depósito de películas con propiedades cristalinas mas uniforme, la cual es muy critica cuando el contenido de Cd es bajo como se puede ver si comparamos los valores de  $c$  para las películas Y4 y Z4.

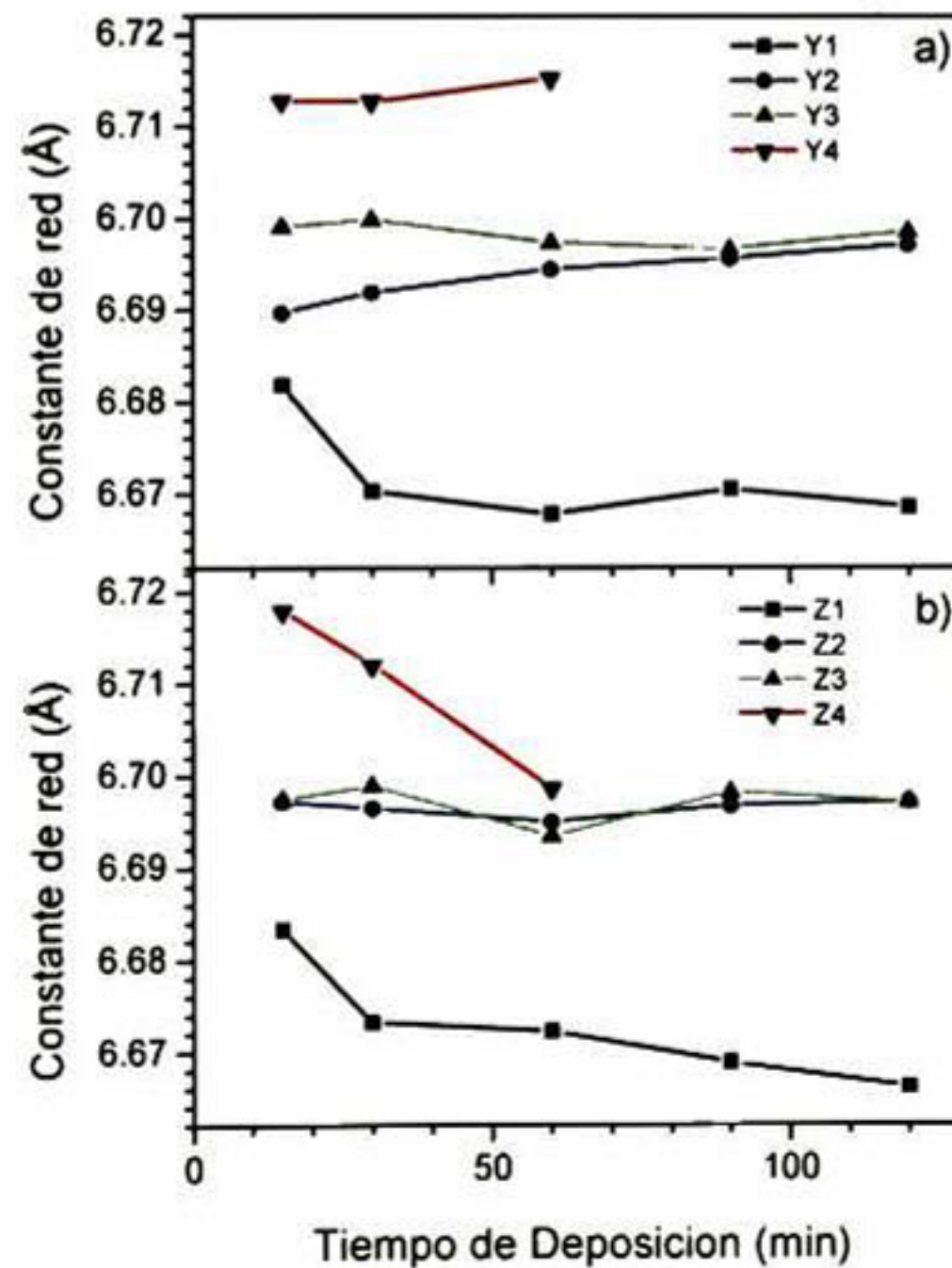
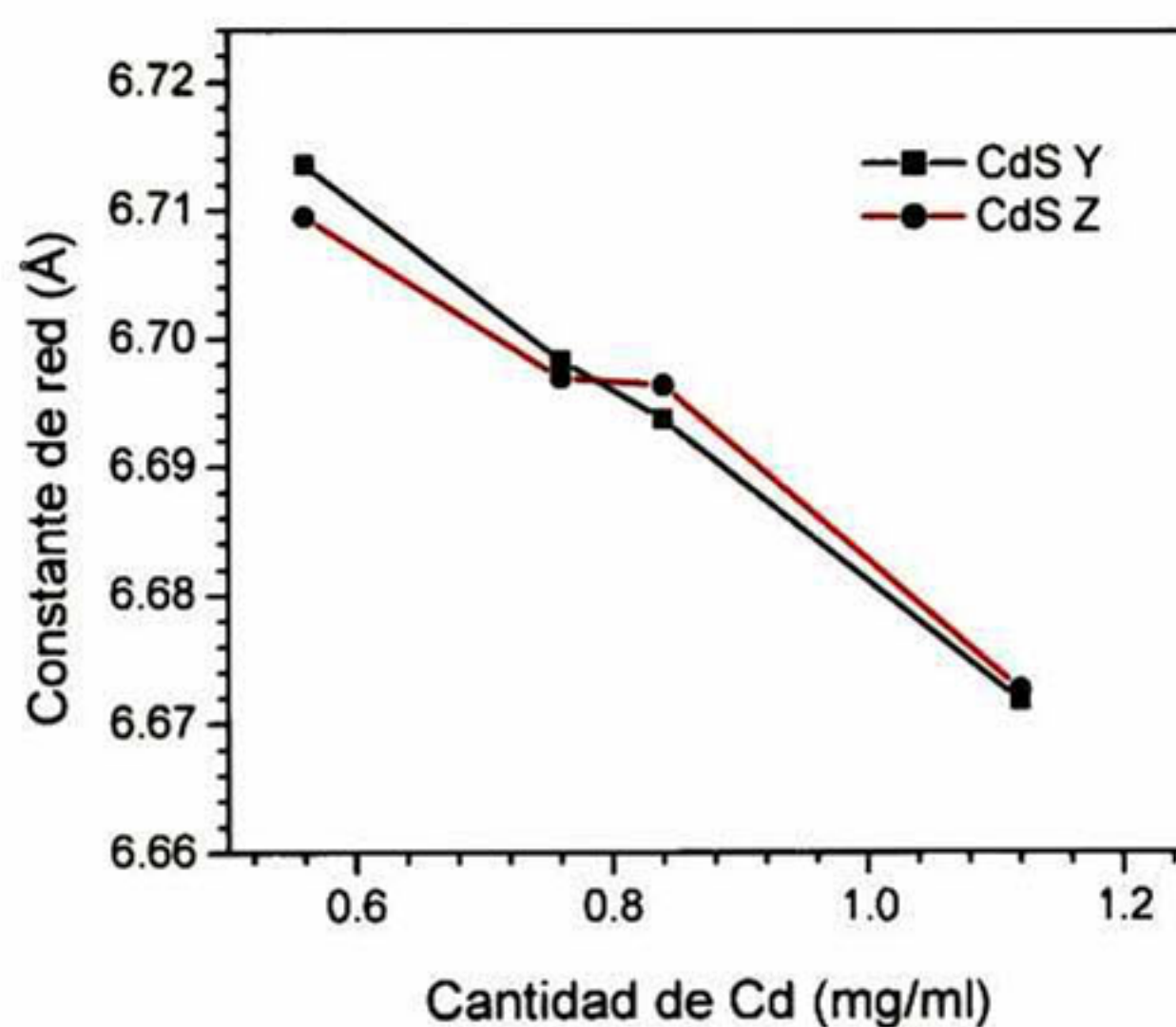


Figura 29 Constante de red  $c$  como una función del tiempo de depósito de las películas a) CdS Y y b) CdS Z.



Además, los valores promedios de  $c$  para todos los conjuntos de las películas como función de la cantidad de Cd en la soluciones de crecimiento son mostradas en la Figura 30, la cual muestra que las películas Y tiene un comportamiento lineal. Estos resultados muestran que sintonizar la constante de red en las películas de CdS puede ser hecha mas fácilmente variando la cantidad de Cd en una solución de crecimiento con pH controlado. La constante de red del CdS en bulto es  $6.713 \text{ \AA}^{56}$ , el porcentaje de variación de  $c$  para las películas de CdS varia aproximadamente 0 % para las películas Y4 y Z4 y cerca del -0.65 % para Y1 y Z1.



**Figura 30** Valores promedios de  $c$  para todos los conjuntos de las películas como función de la cantidad de Cd en la soluciones de crecimiento.

En las Figuras 31a y 31b se muestran con líneas continuas los espectros ópticos de transmisión ( $T$ ) y reflexión ( $R$ ) de las películas Y1, Y2, Y3 y Z1, Z2, Z3 respectivamente, depositadas durante 60 minutos. El borde de absorción relacionado con las transiciones de los electrones con energía mayor a la energía fundamental de la banda gap puede ser observada cerca de los 500 nm en los espectros de  $T$  de todas las películas. La transparencia de las películas es buena con valores de  $T$  entre 70 % y 90 % para longitudes de onda mayores que el borde de absorción. Para obtener información adicional acerca de las propiedades ópticas de las películas de CdS, las medidas de los espectros de  $T$  y  $R$  de las películas fueron ajustadas usando un modelo con dos capas, una



de ellas representada por la capa CdS y la otra el substrato de vidrio, respectivamente<sup>57</sup>. Las medidas de  $T$  y  $R$  llevadas a cabo sobre un substrato limpio fueron usadas para determinar las constantes ópticas del substrato de vidrio incluido en el modelo de dos capas. Las constantes ópticas del CdS fueron representadas por una generalización de la relación de dispersión del modelo Jellison-Modine descrita en la referencia<sup>58</sup>. Las líneas punteadas en las Figuras 31a y 31b corresponden a los mejores ajustes del modelo de dos capas a los espectros experimentales  $T$  y  $R$  de los sistemas formado por las capas CdS-substrato de vidrio. Una buena concordancia entre los datos teóricos y experimentales es observada en todos los casos.

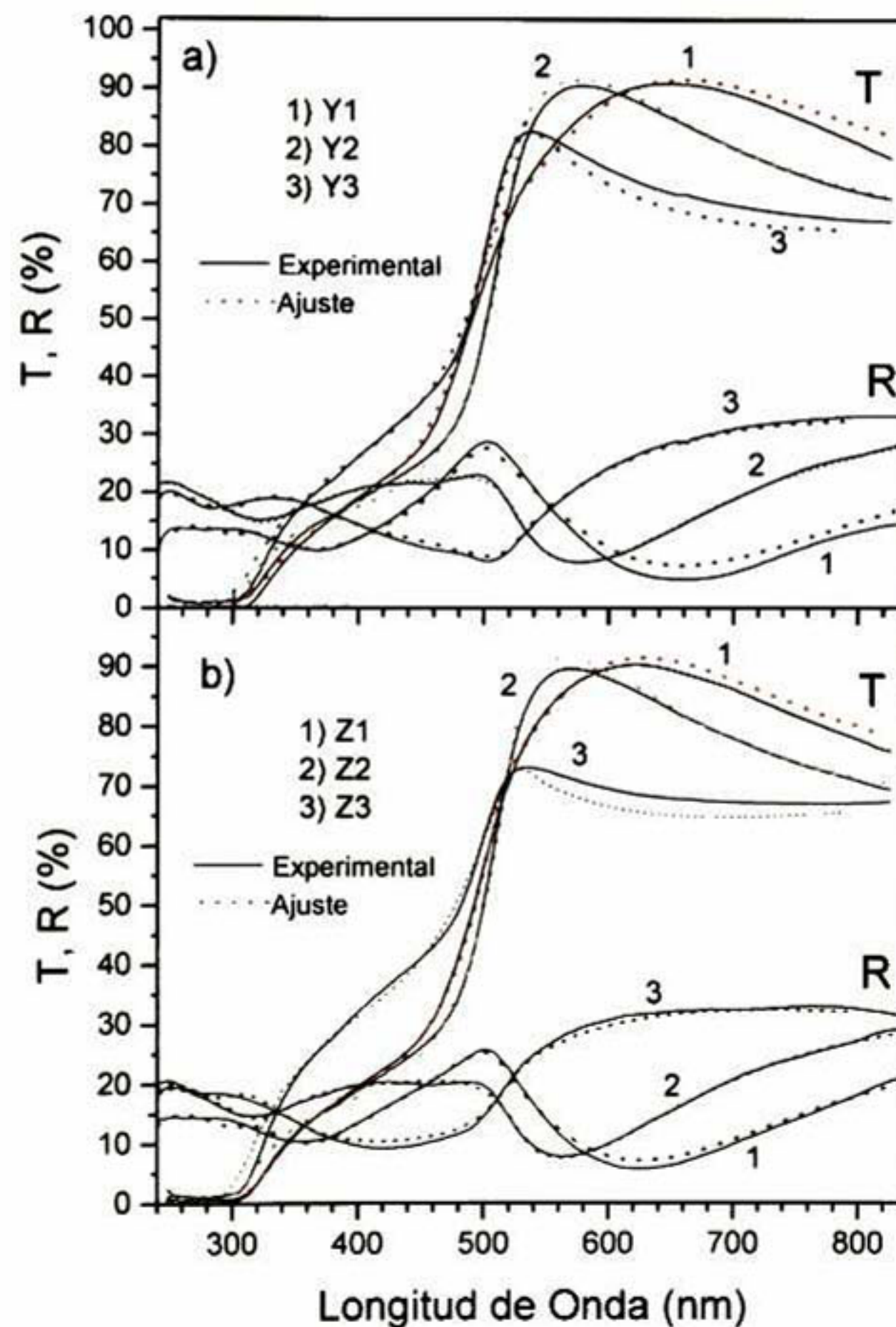
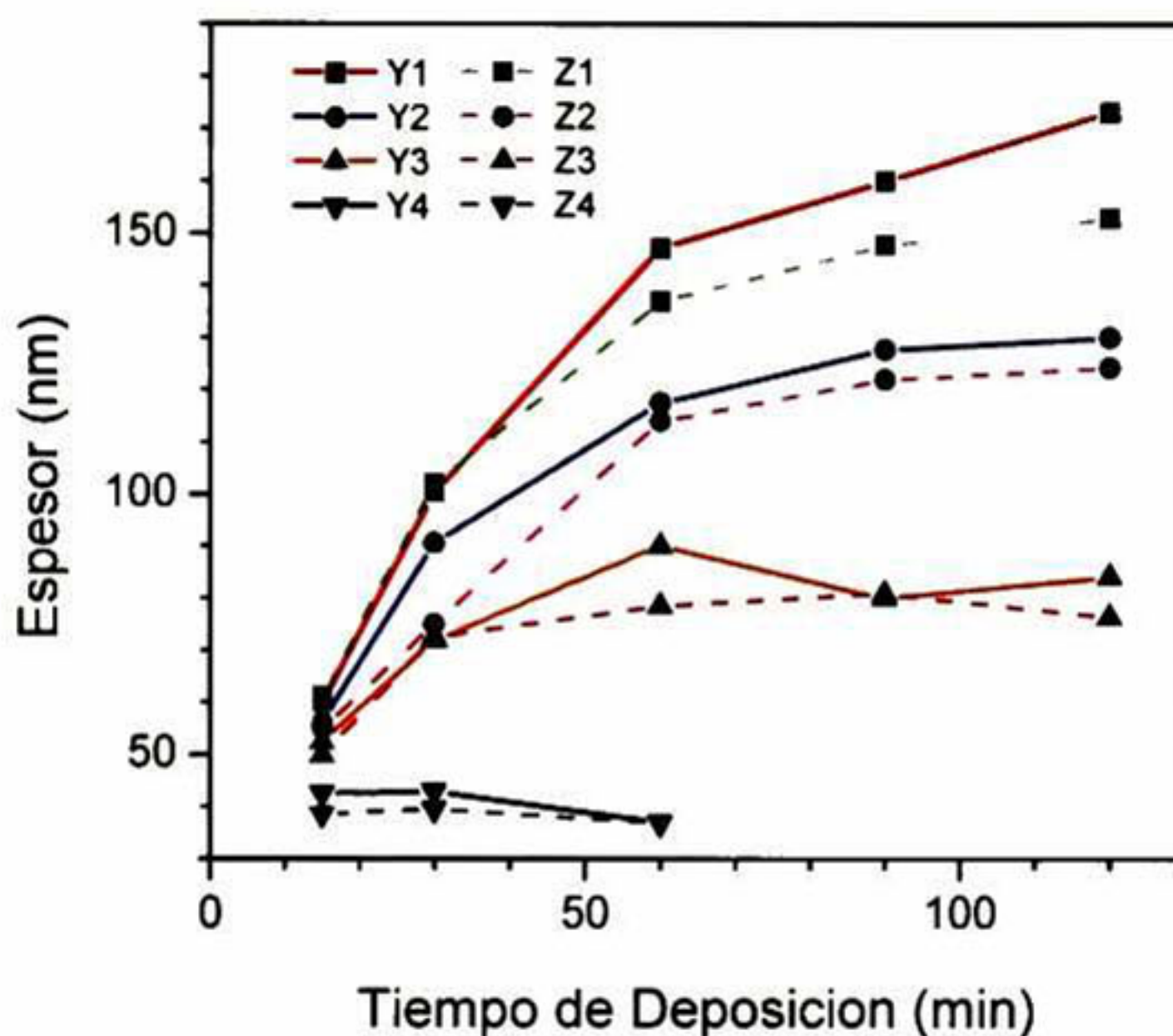


Figura 31 Espectros de transmisión óptica ( $T$ ) y reflexión ( $R$ ) de las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3.



El espesor de las películas fue obtenido de ajustar el modelo de las dos capas a los datos ópticos experimentales y los resultados son mostrados en la Figura 32, donde son graficados los espesores de las películas de CdS Y y CdS Z como función del tiempo de depósito. Los datos en esta grafica dan una clara noción acerca de la cinética de crecimiento de las películas de CdS. Una aproximación lineal de rapidez de crecimiento es observada durante los primeros pasos de crecimiento en todos los casos excepto para las películas Y4 y Z4. Después de la rapidez de crecimiento lineal, el espesor se incrementa lentamente y se aproxima a un valor constante a tiempo de depósito grandes.



**Figura 32** Espesores de las películas de CdS Y y CdS Z como función del tiempo depósito.

El efecto de incrementar la cantidad de Cd en la solución de crecimiento es incrementar la rapidez de crecimiento inicial y el espesor final de las películas en un tiempo menor, el cual es el tiempo de depósito necesario para obtener el espesor final de las películas. Por otro lado, comparando los resultados de los conjuntos de películas crecidas en soluciones con la misma cantidad de Cd, se puede observar que las películas Y son mas gruesas que las películas Z en todos los casos. Así, el efecto de controlar el pH en la solución de crecimiento es incrementar la rapidez de crecimiento y producir películas más gruesas. Al inicio la rapidez de crecimiento lineal de las películas de CdS depositadas químicamente



ha sido atribuido a un mecanismo de depósito ion por ion, en el cual, al final de este, empieza un crecimiento cluster por cluster<sup>59-60</sup>. El mecanismo de depósito cluster por cluster, es debido a la incorporación de pequeños cluster estables formados en la solución de crecimiento, es caracterizado por una rapidez de crecimiento lento la cual lleva a la formación de capas menos compactas que la formada por el mecanismo de deposición ion por ion<sup>59-60</sup>. Una explicación de la mayor rapidez de crecimiento en las películas CdS Y comparadas con las películas de CdS Z puede ser lo siguiente: Desde la nucleación los cluster estables en la solución de crecimiento empieza en alguna región local con inhomogeneidades donde el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad<sup>61</sup>, la carencia del control del pH en la solución de crecimiento para las películas Z produce la formación más rápida de cluster estables con la consecuente precipitación homogénea de CdS en la solución. Por lo tanto, en esa solución de crecimiento será menos probable obtener especies elementales para ser incorporadas en la película, produciendo un decremento en la rapidez de crecimiento y en el espesor final de la película.

El índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$ , fueron también determinados como una función de la longitud de onda para todas las películas Y y Z ajustando los espectros  $T$  y  $R$  medidos con el modelo del sistema de las dos capas. En las Figuras 33a y 33b se muestran los espectros de  $n$  y  $k$  para las películas Y1, Y2, Y3 y Z1, Z2, Z3 respectivamente, depositadas por 60 minutos. Los espectros muestran dos transiciones uno cerca de los 500 nm (2.48 eV) y el otro en los 280 nm (4.43 eV) indicada por  $E_0$  y  $E_{1A}$  en los espectros  $n$ . Esas transiciones corresponden a la absorción de la luz en el gap fundamental.  $E_0$ , y la energía gap  $E_{1A}$ , a lo largo de la dirección del eje  $\Delta$  ( $\Delta_5 - \Delta_3$ ) de la zona de Brillouin de la red tipo wurtzite del CdS, respectivamente. Se puede ver que la  $n$  máxima en la región fundamental de absorción depende del conjunto de películas de CdS.



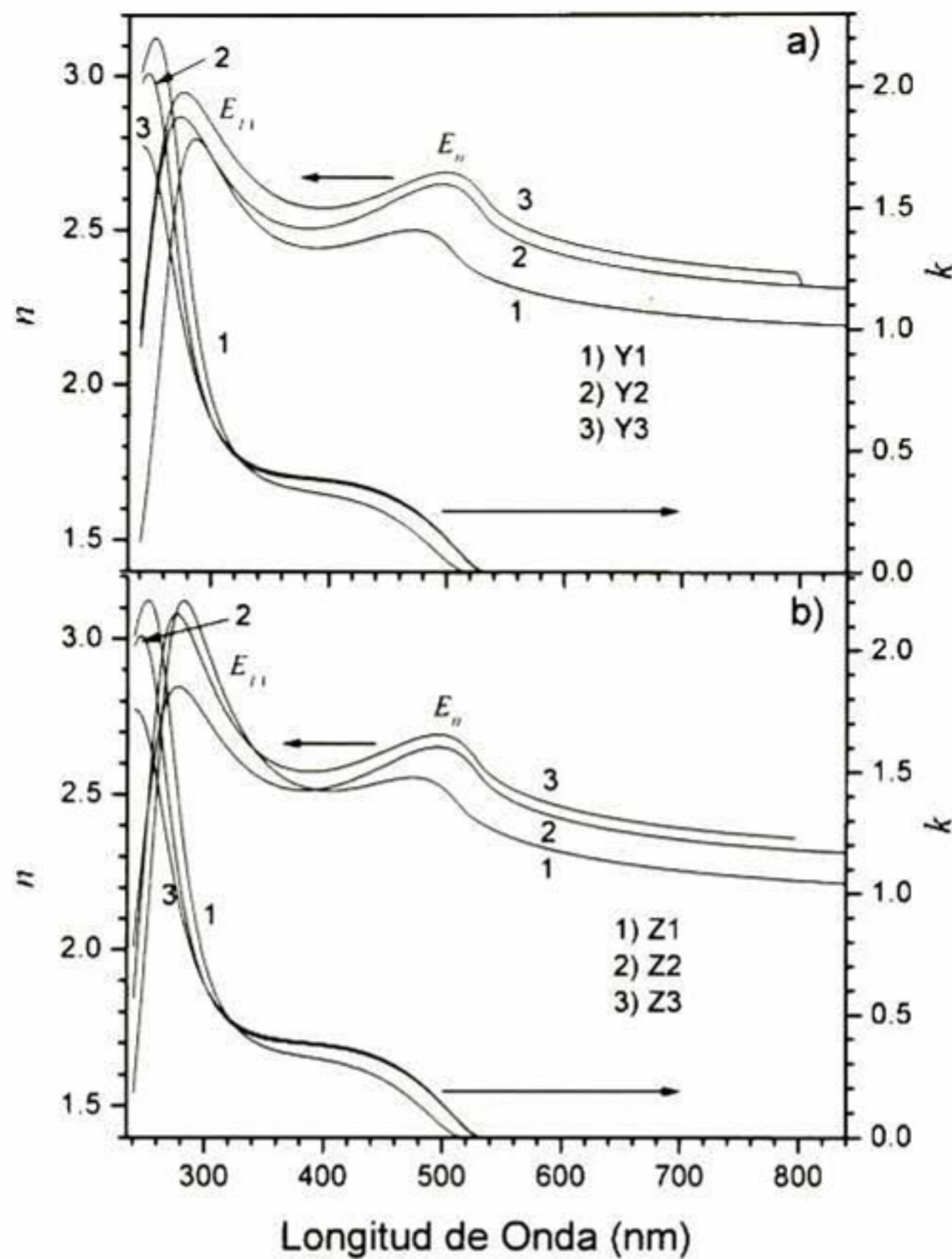
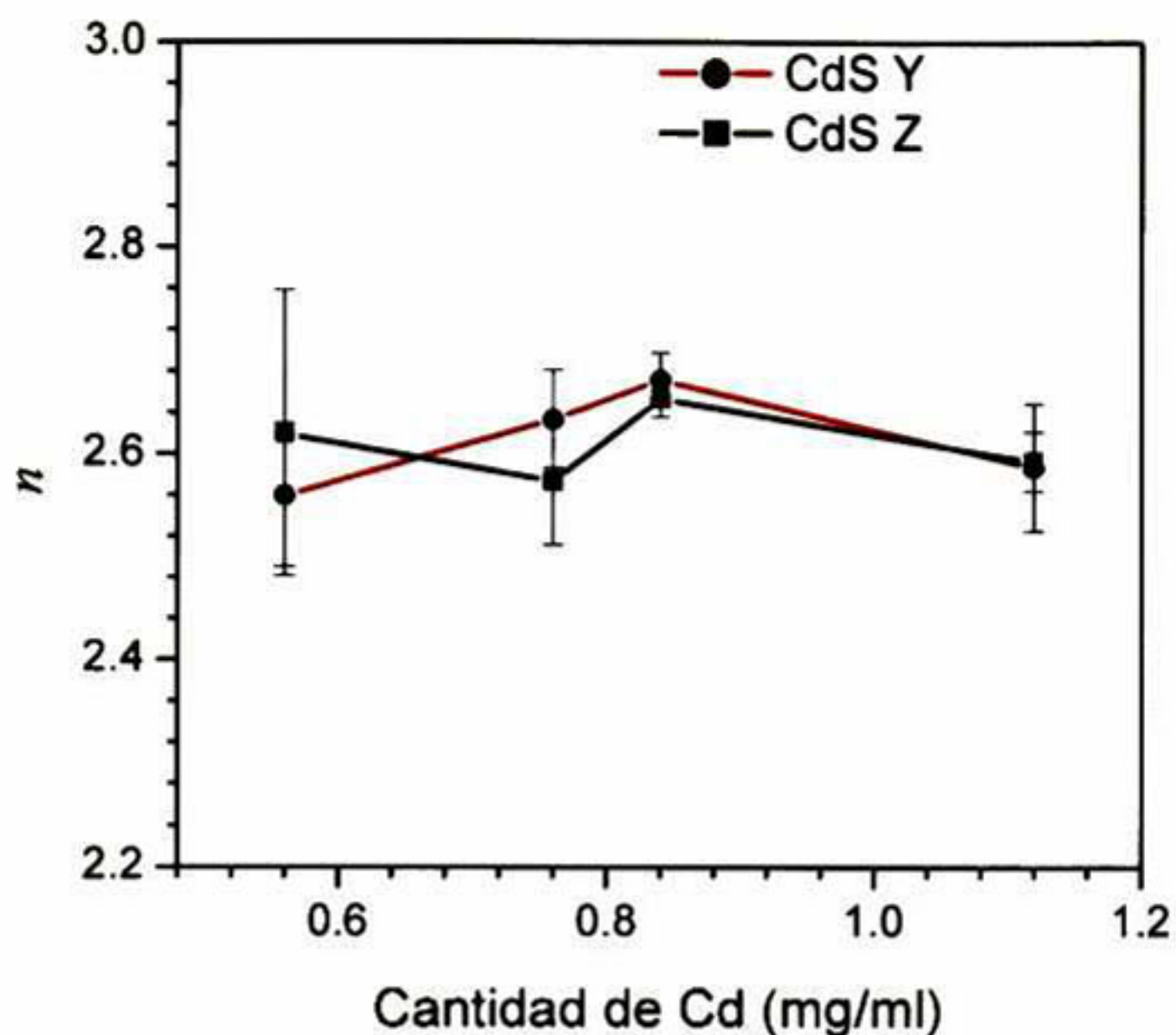


Figura 33 Espectros  $n$  y  $k$  para las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3.

Los valores de  $n$  en este punto fue promediado para todos los conjuntos de las películas de CdS y los resultados son mostrados en la Figura 34. El comportamiento del máximo valor de  $n$  en la región fundamental de absorción en esta grafica se parece a la forma de las graficas en la Figura 29. Las películas CdS Y tiene valores mas grandes del promedio de  $n$  que las películas CdS Z. Hay un máximo cerca de 2.62 en el promedio del índice de refracción para las películas de CdS Y2 y Z2. El valor mas grande de  $n$  para estos conjuntos de películas de CdS puede ser relacionado con su gran densidad el cual es resultado del alto grado de cristalinidad de estos conjuntos de películas. Así, el control del pH en la solución de reacción produce películas mas compactas con un índice de refracción más grande y el comportamiento de estos parámetros ópticos en los diferentes



conjuntos de películas tiene un máximo para la cantidad de Cd en la solución de crecimiento que corresponde a las películas de CdS Y2 y Z2.



**Figura 34** Valores promedios de  $n$  de todos los conjuntos de películas de CdS.

El control del pH y la cantidad de Cd en la solución de crecimiento ha influido sobre la banda de energía prohibida,  $E_g$ , de las películas de CdS depositadas químicamente. Estos parámetros fueron determinados de los espectros ópticos medidos. Para esto, los espectros  $T$  versus  $\lambda$  fueron convertidos a los espectros  $(OD \cdot E)^2$  versus  $E$ , donde  $OD$  es la densidad óptica de las películas y  $E$  es la energía del fotón. Los espectros fueron ajustados al modelo de absorción intrínseca de la luz en transiciones prohibidas<sup>50</sup>. En las Figuras 35a y 35b se muestran los espectros  $(OD \cdot E)^2$  versus  $E$  de las películas Y1, Y2, Y3 y Z1, Z2, Z3 respectivamente, depositadas por 60 minutos; las líneas continuas corresponden a los datos experimentales y las líneas punteadas son los mejores ajustes a la línea recta, de acuerdo al modelo teórico. Se observa que los valores de  $E_g$  de las películas CdS Y son mas grandes que los de las películas CdS Z y esos valores tienen una fuerte dependencia de la cantidad de Cd en la solución de crecimiento.



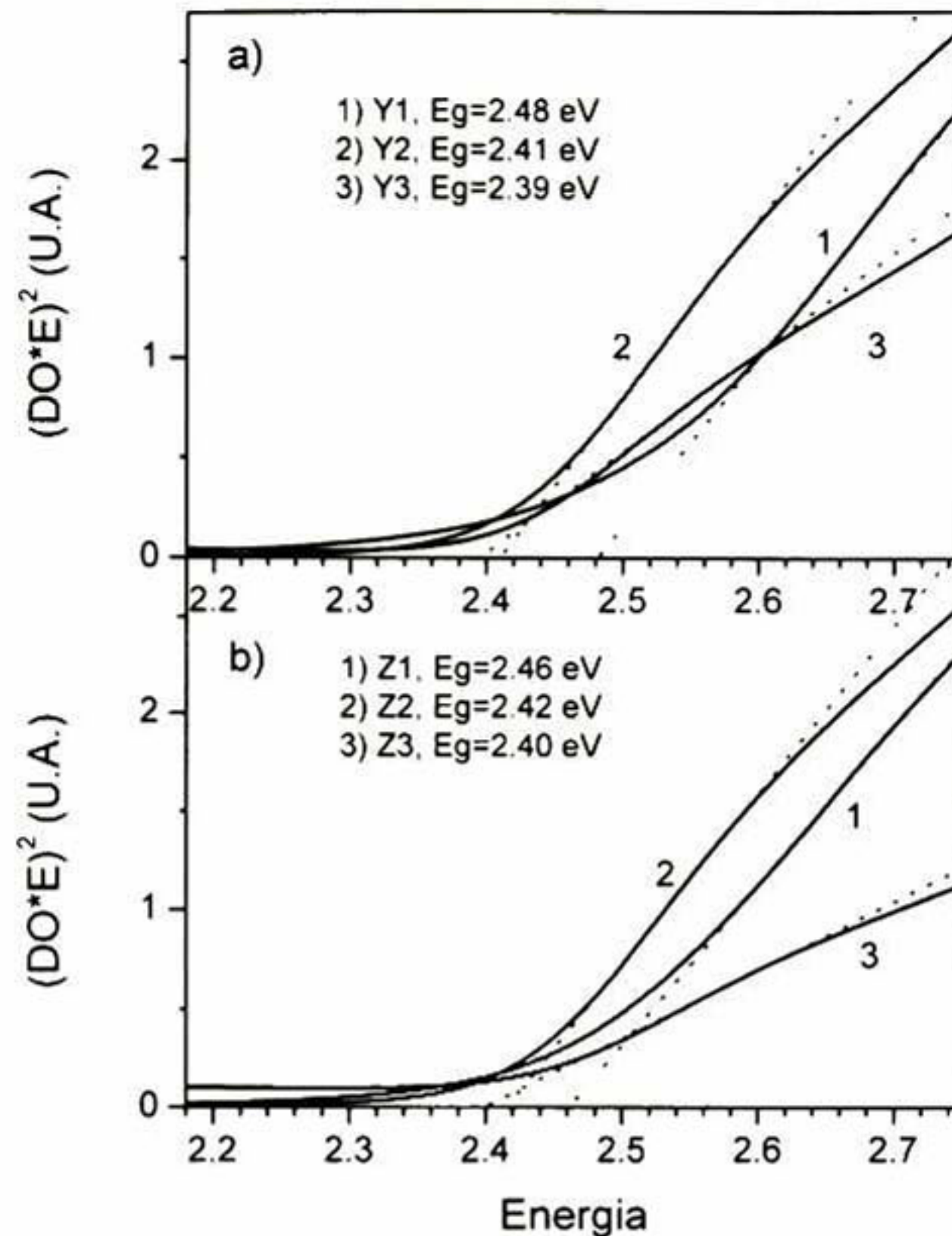


Figura 35 Espectros  $(OD \cdot E)^2$  versus  $E$  de las películas a) Y1, Y2, Y3 y b) Z1, Z2, Z3.

El valor promedio de  $E_g$  para cada conjunto de películas de CdS fue calculada y su comportamiento con el promedio de la constante de red y el promedio con el tamaño de grano se muestra en la Figura 36. Los resultados en esta grafica muestran que el incremento observado de  $E_g$  de 2.26 eV para los conjuntos de películas Y4 y Z4 a 2.43-2.5 para las películas Y4 y Z4 es consecuencia de la contracción de la constante de red. La variación de los valores de  $E_g$  como una consecuencia de la modificación de la constante de red para películas de CdS depositadas químicamente ha sido reportada en algunos artículos. Aunque el tamaño de grano de las películas de CdS es bastante pequeño y el efecto del confinamiento cuántico puede explicar la variación de  $E_g$  en nuestras películas de CdS, esa variación de  $E_g$  versus el promedio del tamaño de grano mostrada en la Figura 36 no sigue la tendencia de  $r^{-2}$ , predicha por algunos modelos teóricos acerca del corrimiento de  $E_g$  debido a la reducción en el tamaño de partícula,  $r$ , del material semiconductor<sup>61</sup>



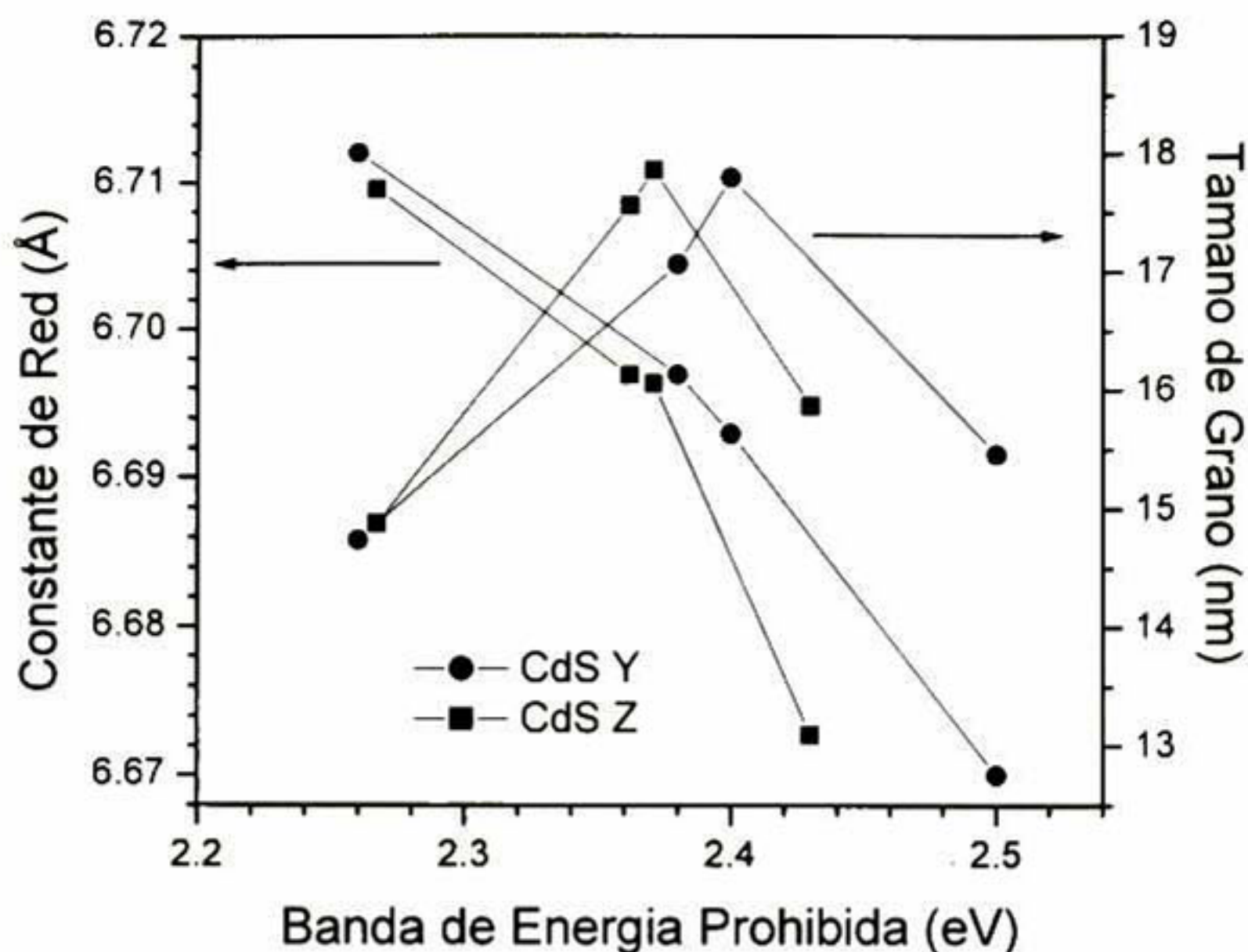
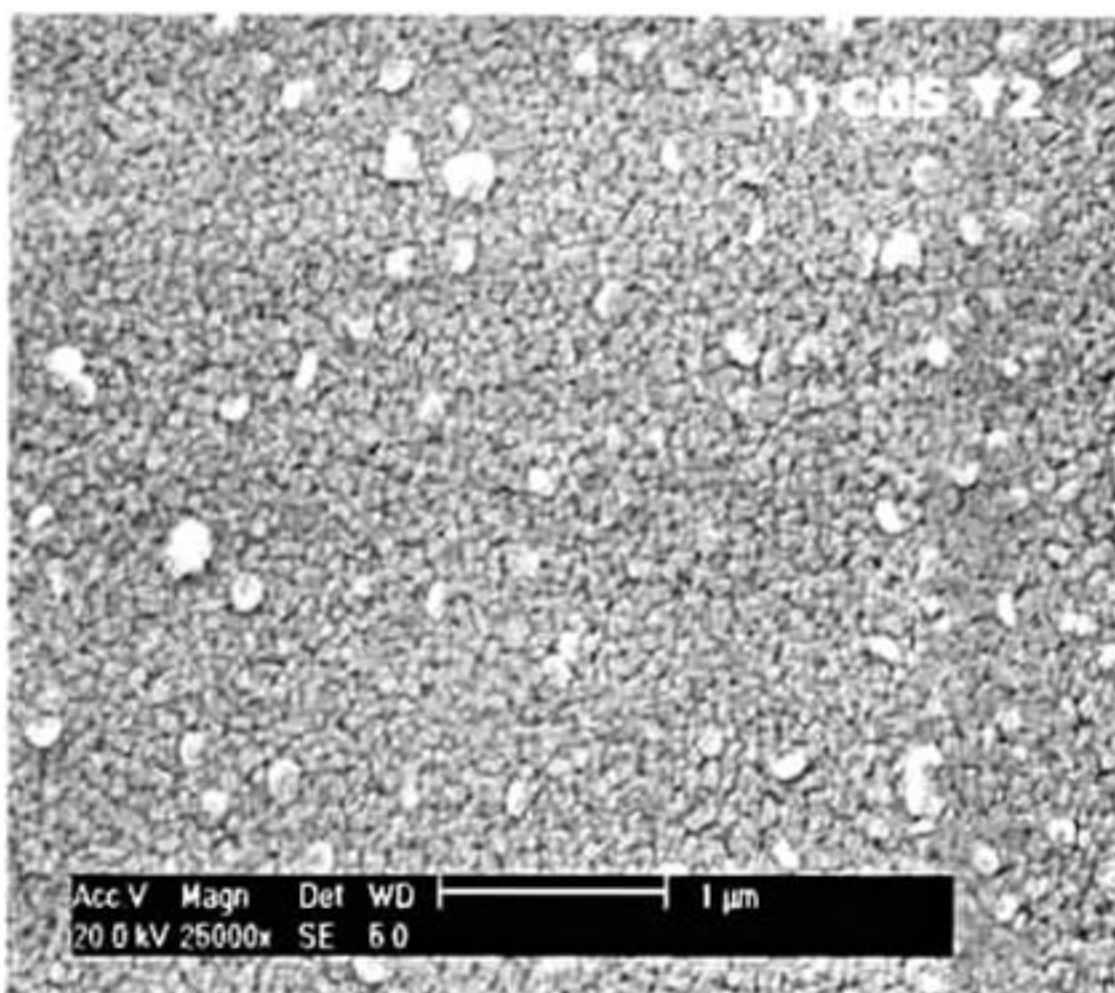
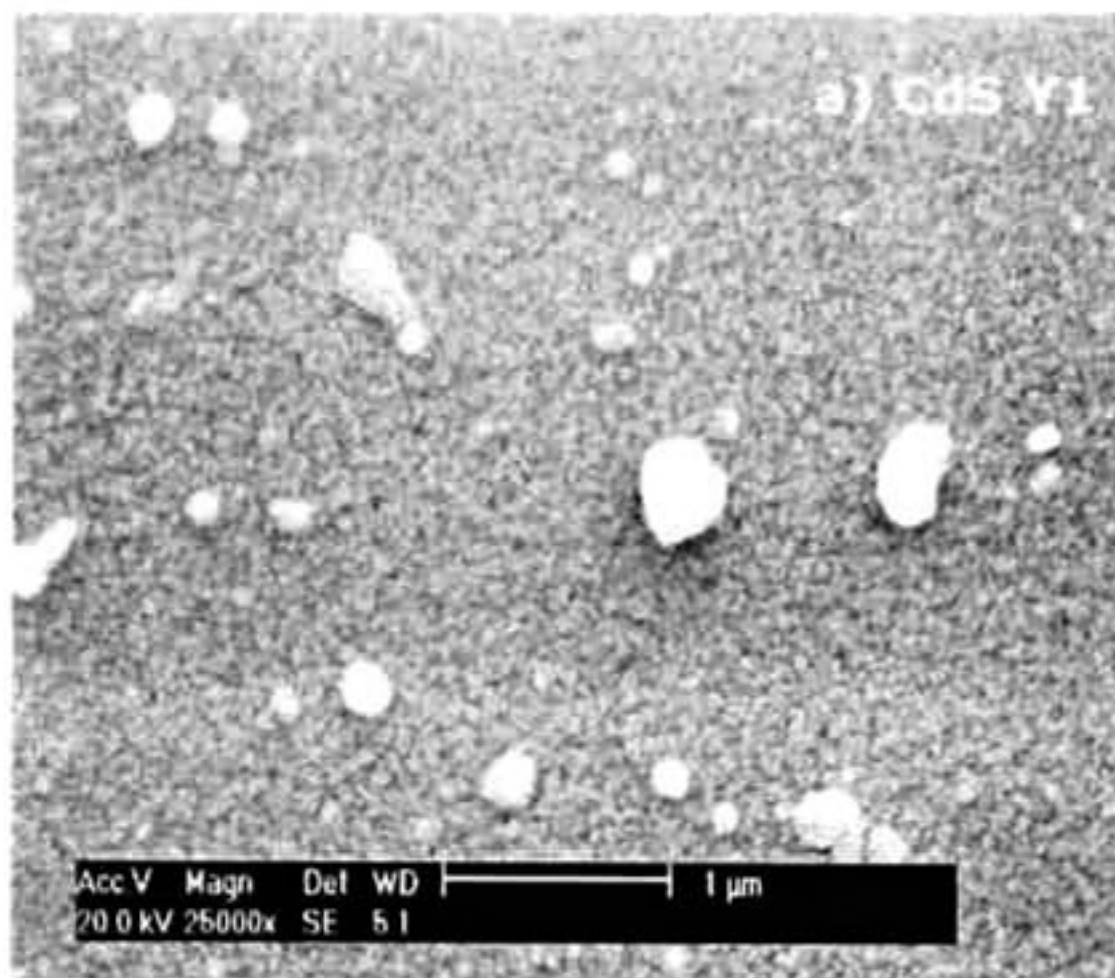


Figura 36 Valores promedio del tamaño de grano y constante de red en función de  $E_g$ .

Las imágenes de MEB en las Figuras 37a, 37b y 37c muestran la morfología de la superficie de las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas por 60 minutos. Las películas cubren completamente el sustrato y no presenta poros (pin holes), las películas son planas, continuas y homogéneas. Dos rasgos distintivos son evidentes en estas imágenes; Se observa una superficie de fondo la cual es plana con estructura granular y con frontera de grano bien definida, y encima de esta superficie primaria hay agregados de forma irregular dispersadas por todas partes. Los agregados de CdS pueden estar relacionados con el mecanismo de depósito cluster por cluster en tiempo de depósito grande. Se puede observar que el tamaño y la forma de los agregados dispersados en la superficie de la película Y1 son más grandes que los agregados de la película Y2. Es probable que el depósito cluster por cluster empiece primero en la solución de crecimiento donde la película Y1 fue depositada, produciendo una mayor cantidad de agregados y mas grandes después de los 60 minutos de depósito. Este resultado concuerda con las observaciones acerca de las diferencias en las propiedades ópticas y estructurales entre las películas Y1 y Y2 descritas arriba. La imagen correspondiente a la película Y3 muestra una superficie



plana y suave con un número reducido de agregados, lo cual puede ser atribuido a la baja cantidad de Cd en la solución de crecimiento durante el depósito de esta película.



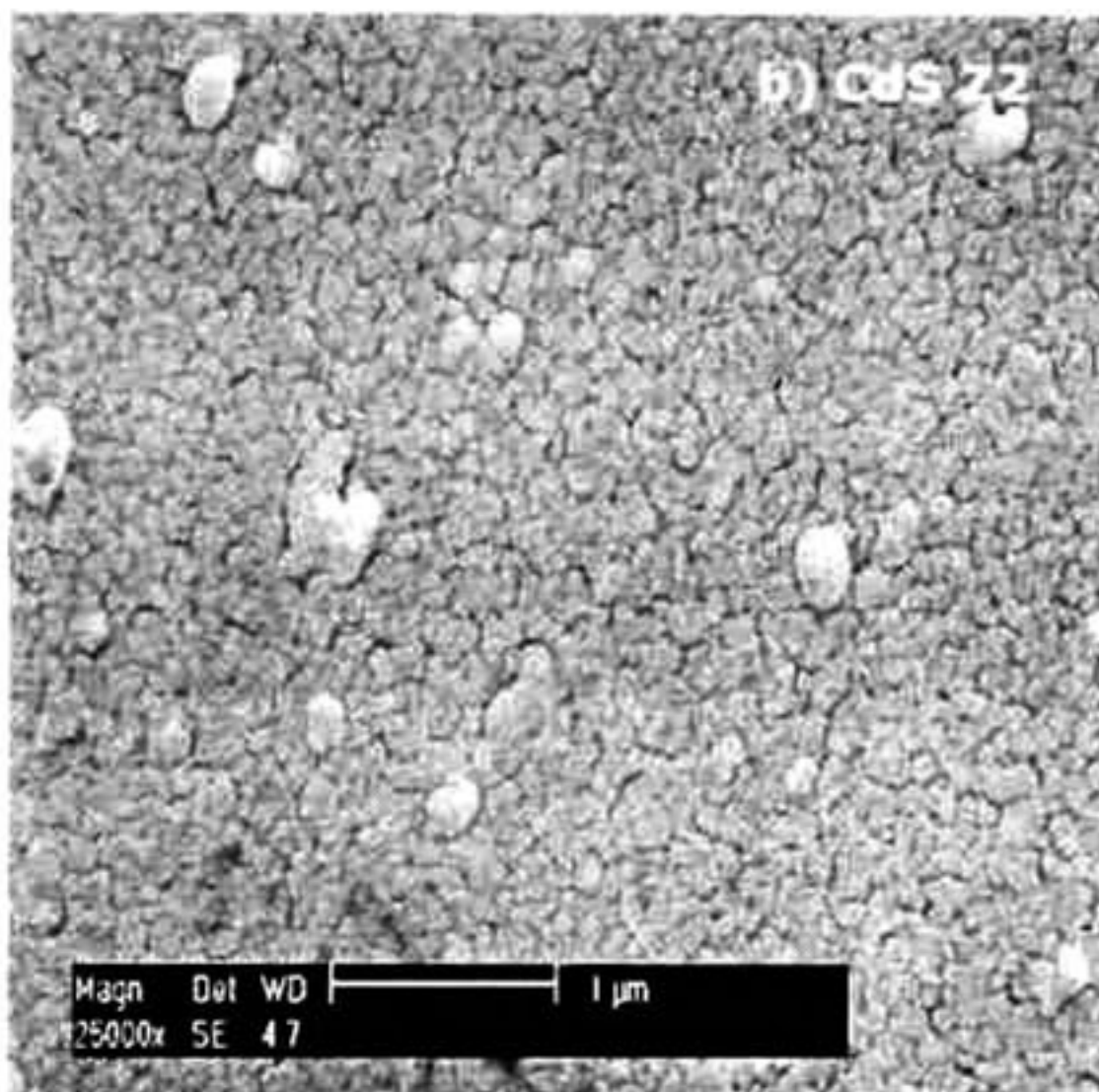
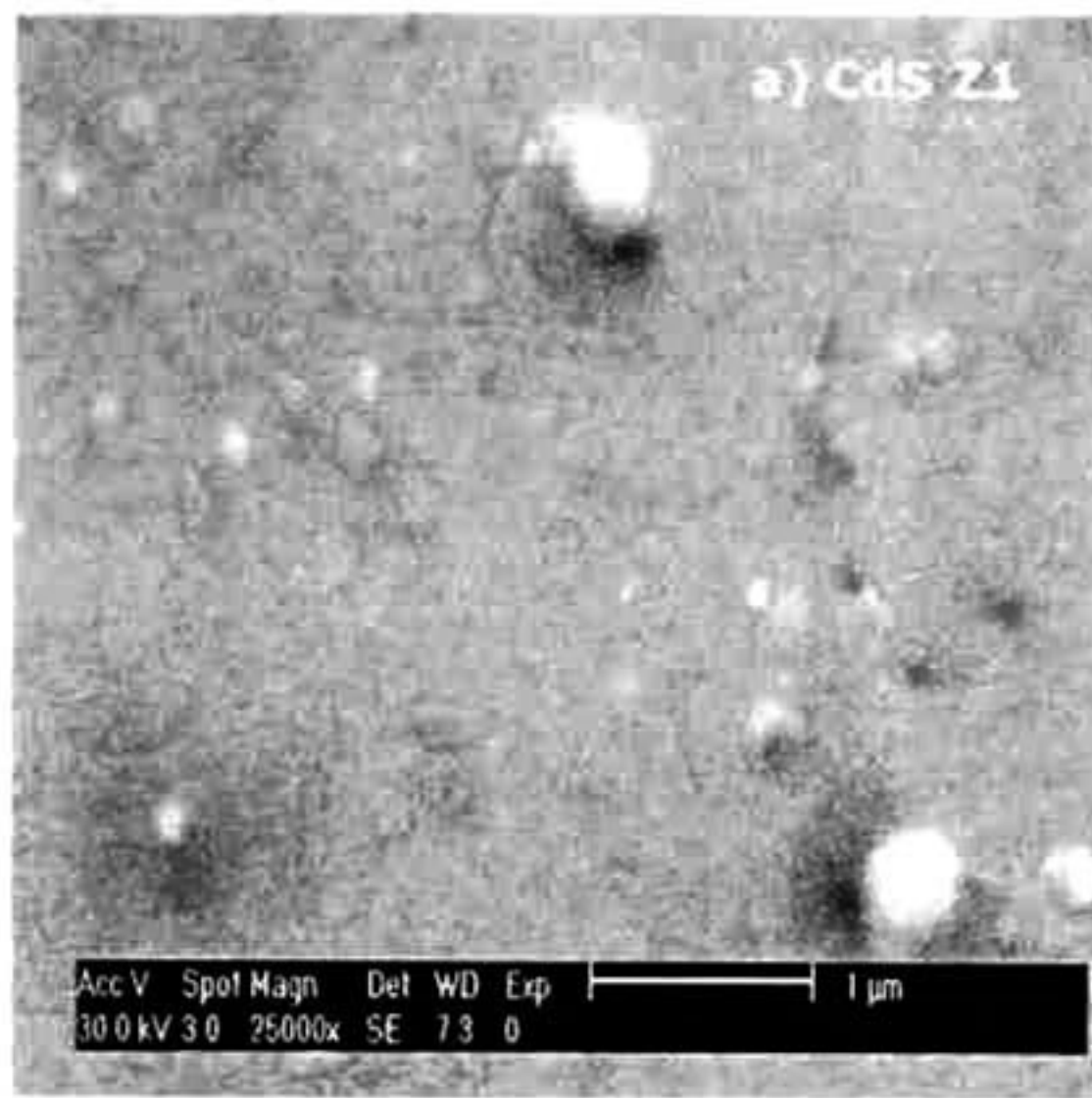




**Figura 37** Morfología de la superficie de las películas a) Y1, b) Y2 y c) Y3 depositadas a 60 minutos.

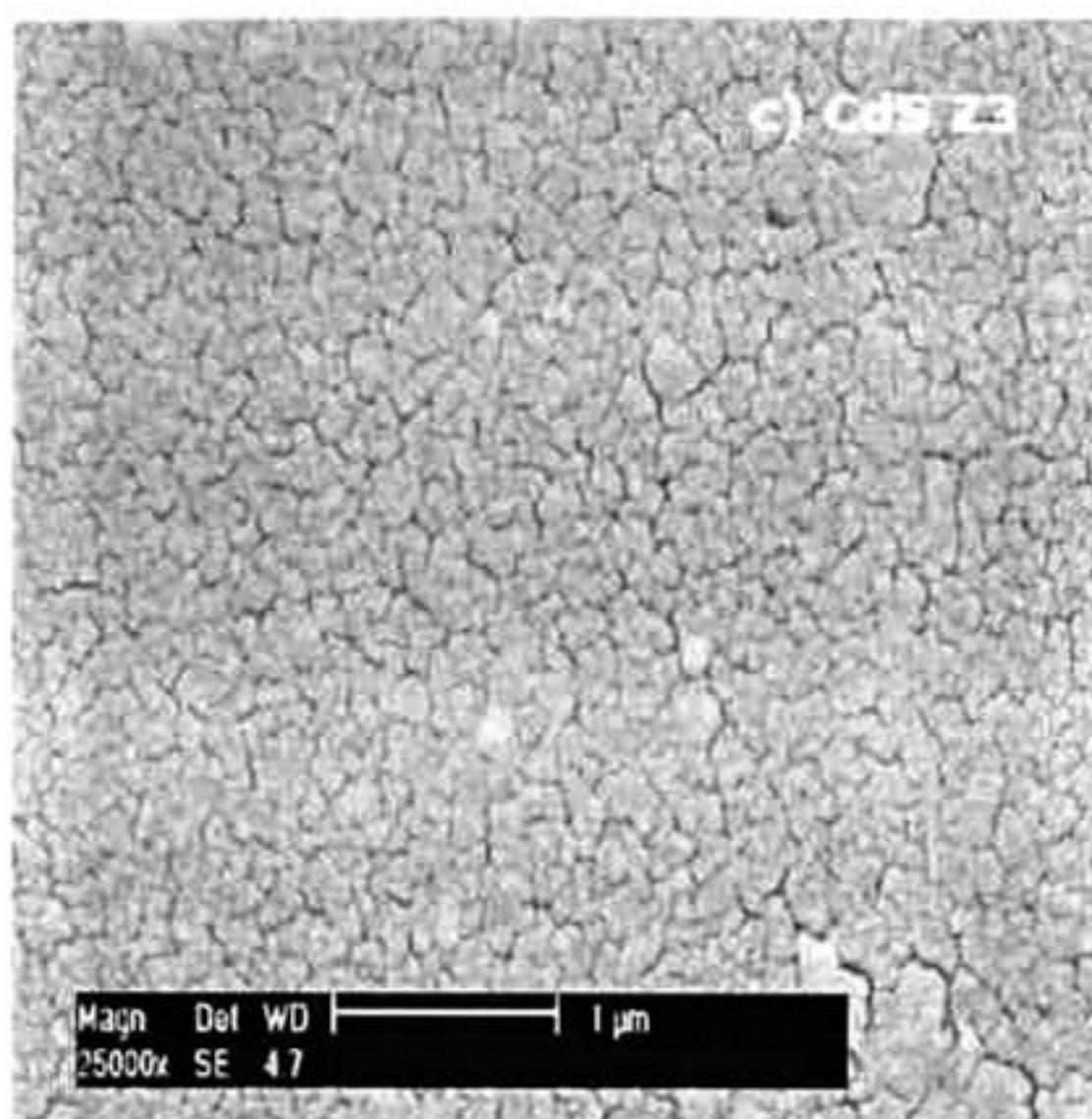
Las Figuras 38a, 38b, 38c muestra las imágenes de MEB correspondiente a las películas Z1, Z2 y Z3 depositadas por 60 minutos. Las características de la morfología de las superficies de las películas Z son similares a la morfología de las películas Y, es decir son superficies planas, continuas, homogéneas y tiene agregados dispersados sobre dichas superficies. Una diferencia notoria entre las películas de CdS Y y CdS Z es la morfología de los granos que conforman la superficie de fondo. En el caso de las películas Y los granos de la superficie de fondo se encuentran altamente compactados y la frontera de grano entre los granos está bien definida. Mientras tanto, los granos de las películas Z están altamente compactados, sin embargo, las fronteras de grano están bien definidas únicamente entre grupos de granos. La forma y el tamaño de los agregados dispersados siguen la misma dirección en el grupo de las tres películas de Z, así, como en el grupo de las películas de Y.





**Figura 38** Imagen de MEB correspondiente a las películas a) Z1 y b) Z2 depositadas por 60 minutos.



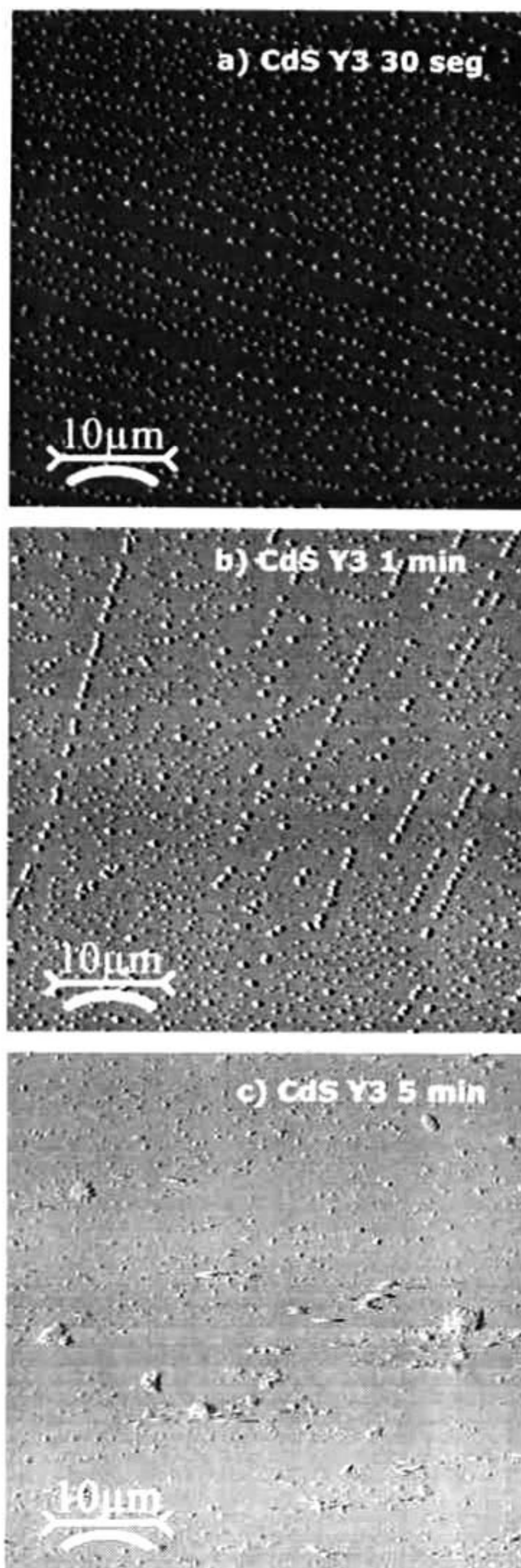


**Figura 38c) Imagen de MEB de la película Z3 depositadas por 60 minutos.**

Para estudiar el crecimiento inicial de las películas delgadas de CdS depositadas por baño químico utilizando un sistema libre de amonio se elaboraron películas de CdS utilizando las formulaciones Y1, Y2, Y3 y Z3. Estas películas fueron depositadas sobre substratos de vidrio y sobre ITO, excepto la Z3 que solamente se deposito en vidrio. Estas series de películas de CdS fueron crecidas a una temperatura de 70 °C. Cada conjunto de películas se formo con 13 substratos los cuales fueron removidos de la solución de reacción después de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7, 10 y 15 minutos.

El microscopio de fuerza atómica (MFA) fue usado para investigar la evolución morfológica de las películas de CdS desde el paso de la nucleación inicial hasta que la película cubre completamente el substrato de vidrio. Las figuras 39a, 39b y 39c muestran imágenes bidimensionales (2D) obtenidas con el MFA de las películas de CdS Y3 sobre substratos de vidrio. De las imágenes bidimensionales 39a, 39b y 39c se observa claramente que a los 30 segundos de depósito la película de CdS Y3 esta principalmente compuesta de pequeños puntos los cuales forman líneas distribuidas uniformemente sobre el área de medida, mientras que a los 5 minutos el substrato de vidrio esta cubierta por una delgada película de CdS. La rugosidad promedio medida en estas áreas para las películas de CdS Y3 con tiempo de deposito 0.5, 1 y 5 min son 32.8, 19 y 7.57 nm respectivamente.



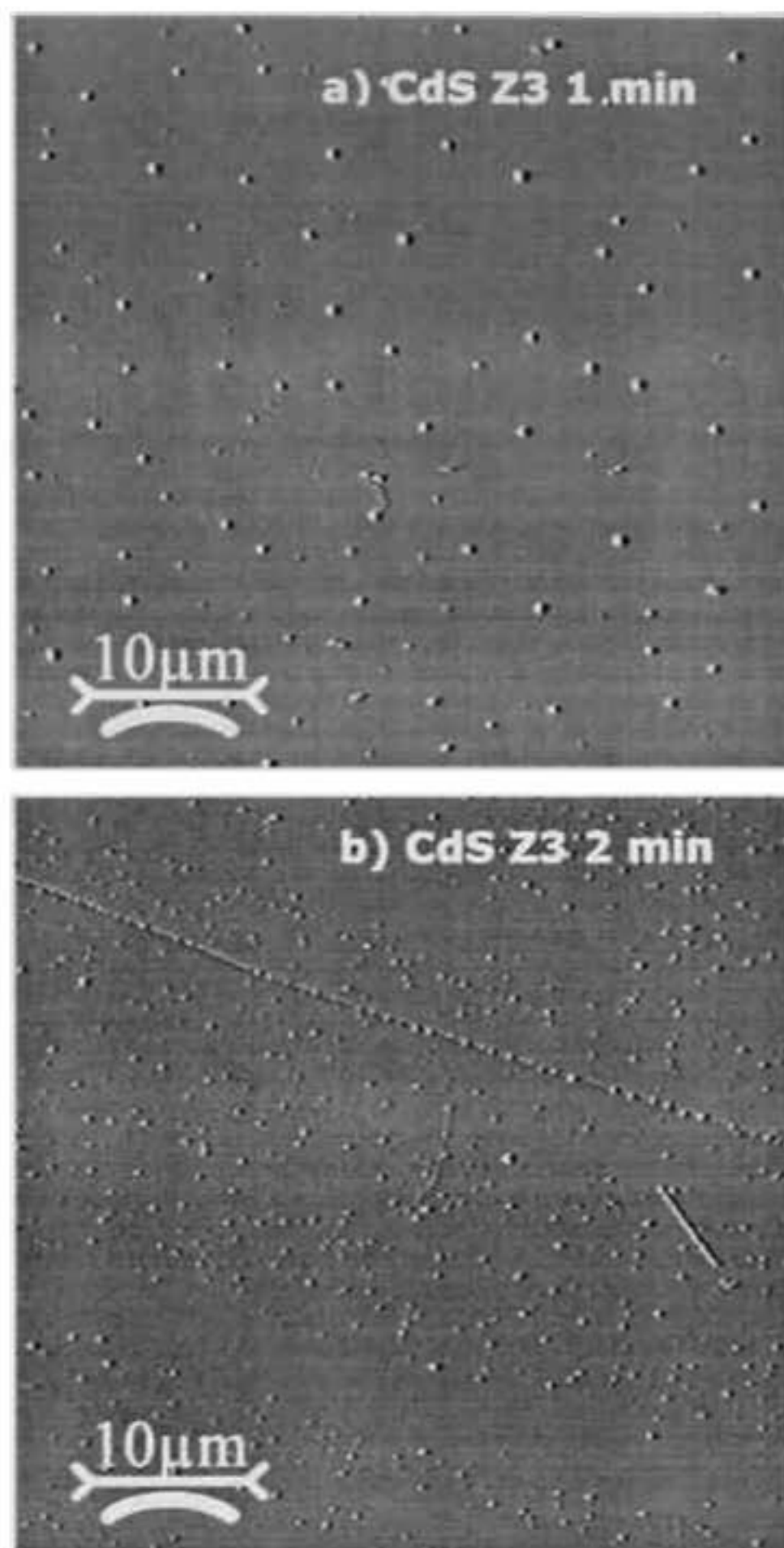


**Figuras 39 Imagen 2D de MFA de la película CdS Y3 sobre sustrato de vidrio con diferente tiempo de depósito a) 30 segundos, b) 1 minuto y c) 5 minutos.**

Las Figuras 40a, 40b y 40c muestran imágenes bidimensionales obtenidas con el MFA a las películas de CdS Z3 depositadas sobre sustratos de vidrio con tiempo de depósito de

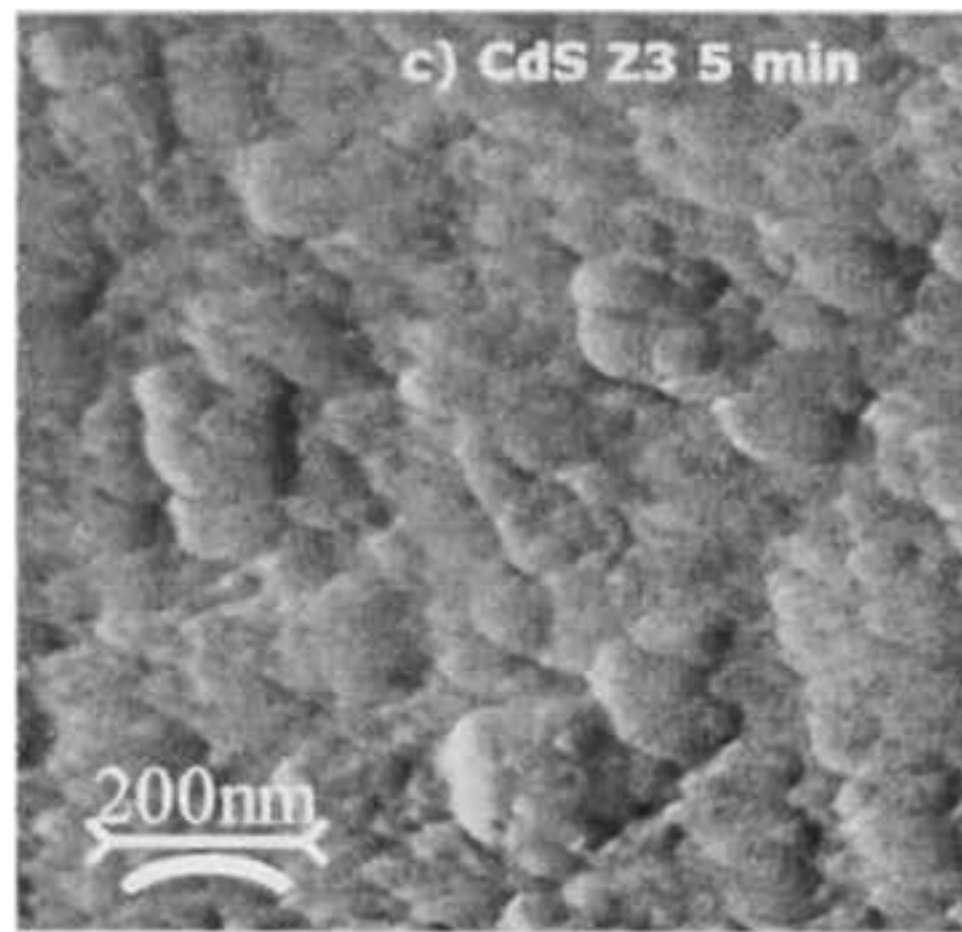


1, 2 y 5 min. En estas imágenes se aprecian que después de los tres minutos de depósito los pequeños puntos empiezan a formar líneas y a los 5 minutos de depósito la película de CdS cubre por completo la superficie del substrato de vidrio. La rugosidad promedio medida en estas áreas para las películas de CdS Z3 con tiempo de depósito 1, 2 y 5 min son 19.5, 14.4 y 13.2 nm respectivamente.



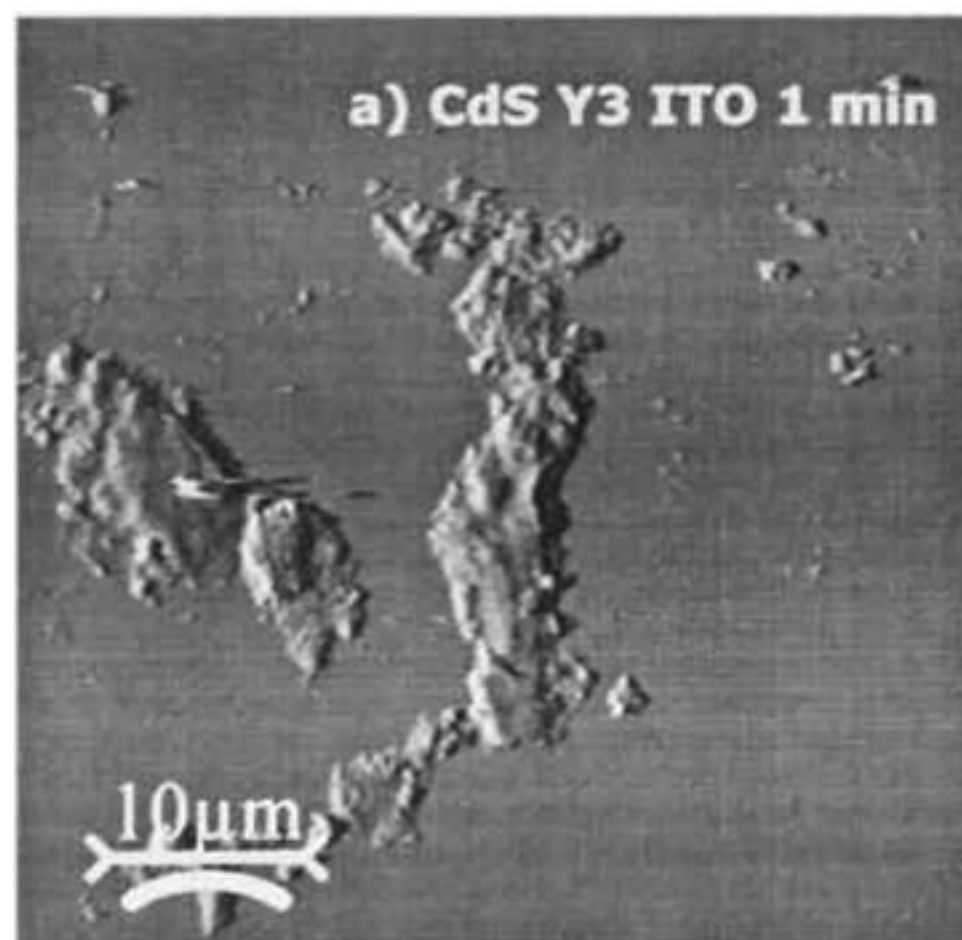
**Figura 40** Imagen 2D de MFA de la película de CdS Z3 sobre substrato de vidrio con diferente tiempo de depósito a) 1 minuto y b) 2 minutos.





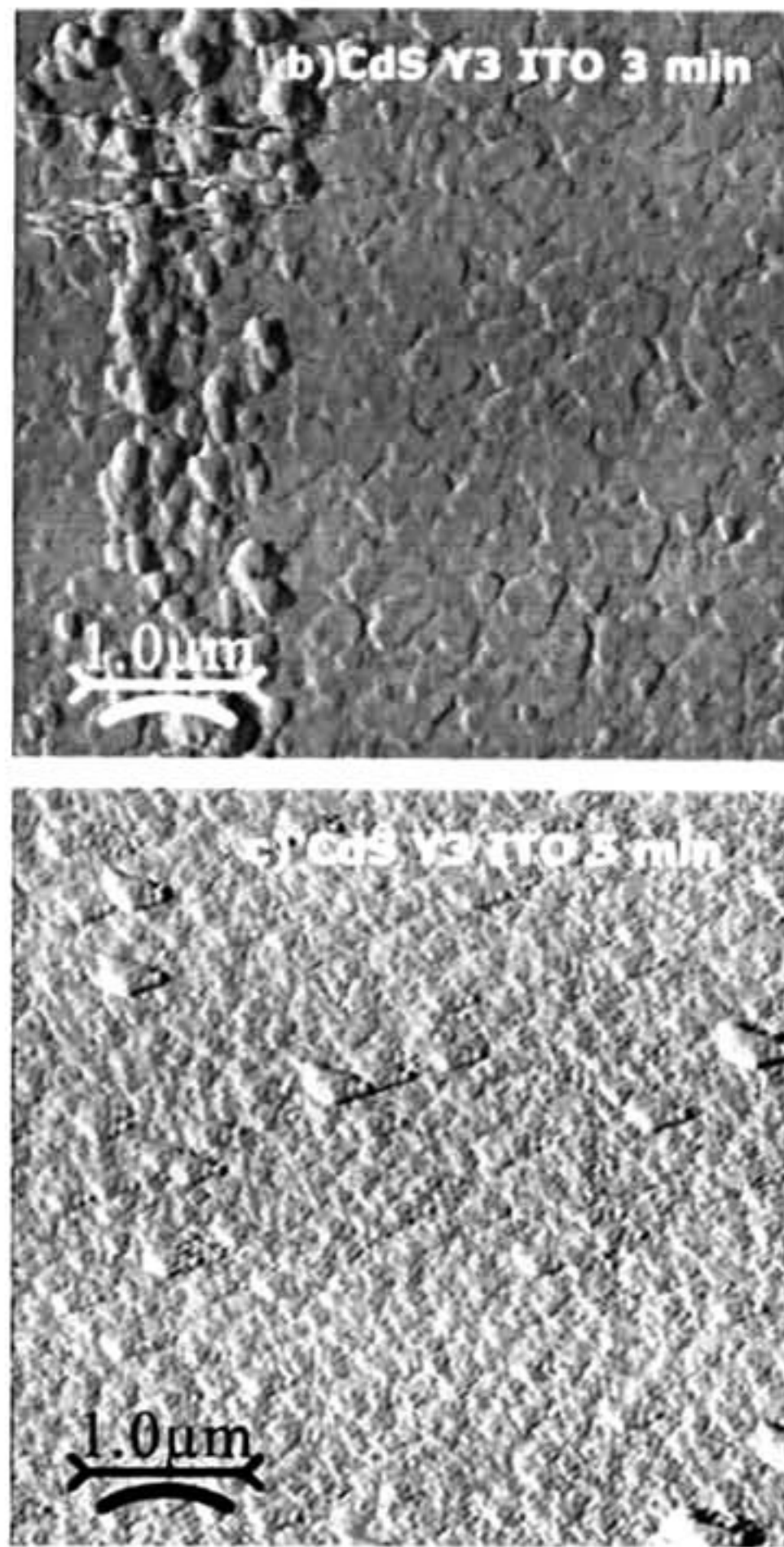
**Figuras 40c Imagen 2D de MFA de la película de CdS Z3 sobre sustrato de vidrio con tiempo de depósito de 5 minutos.**

Las Figuras 41a, 41b y 41c muestran las imágenes bidimensionales obtenidas con el MFA a las películas CdS Y3 depositadas sobre vidrio-ITO con tiempo de depósito 1, 3 y 5 minutos. Estas imágenes muestran la influencia que tiene el sustrato en el crecimiento de la película de CdS, ya que en las primeras etapas la morfología de la película de CdS crecidas en sustrato vidrio-ITO es muy diferente a la morfología de las películas de CdS crecidas en sustrato de vidrio.



**Figura 41a Imagen 2D de MFA de la película de CdS Y3 sobre sustrato de vidrio-ITO con tiempo de depósito de 1 minuto.**

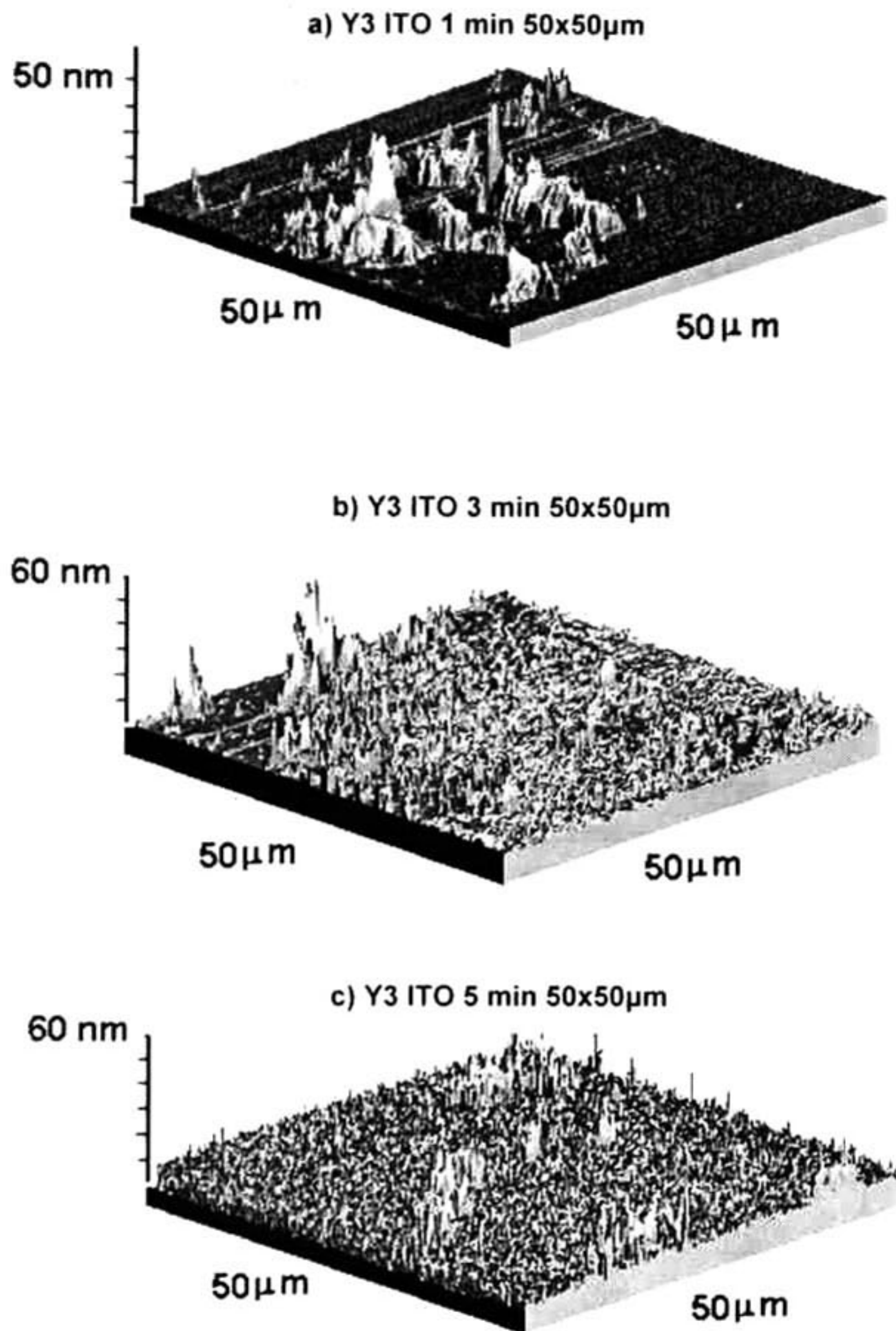




**Figuras 41** Imagen 2D de MFA de la película de CdS Y3 sobre sustrato de vidrio-ITO con diferente tiempo de depósito b) 2 minutos y c) 5 minutos.

Cuando se usa sustrato de vidrio se aprecian líneas formadas por puntos como lo muestran las Figuras 39a y 39b, mientras que cuando se usa sustrato de vidrio-ITO se observan islas formadas por agregados de CdS como lo muestra la Figura 41a. La Figura 41b nos muestra la morfología de la película de ITO la cual tiene forma de hojuelas. La imagen tridimensional 42c nos muestra que a los 5 minutos de depósito la película de CdS cubre completamente el sustrato vidrio-ITO.





**Figura 42** Imagen 3D obtenida por MFA de la película CdS Y3 depositada sobre sustratos de vidrio-ITO a) 1 minuto, b) 3 minutos y c) 5 minutos de depósito.

Las Figuras 43 y 44 muestran los espectros de transmisión óptica de las series CdS Y3 y CdS Z3. El espectro de las muestras con un tiempo de depósito mayor a 4 minutos en ambas series muestra un borde de absorción alrededor de los 500 nm, el cual corresponde al borde de absorción del CdS. Esto indica que una película muy delgada de CdS ha sido formada después de este tiempo de reacción.



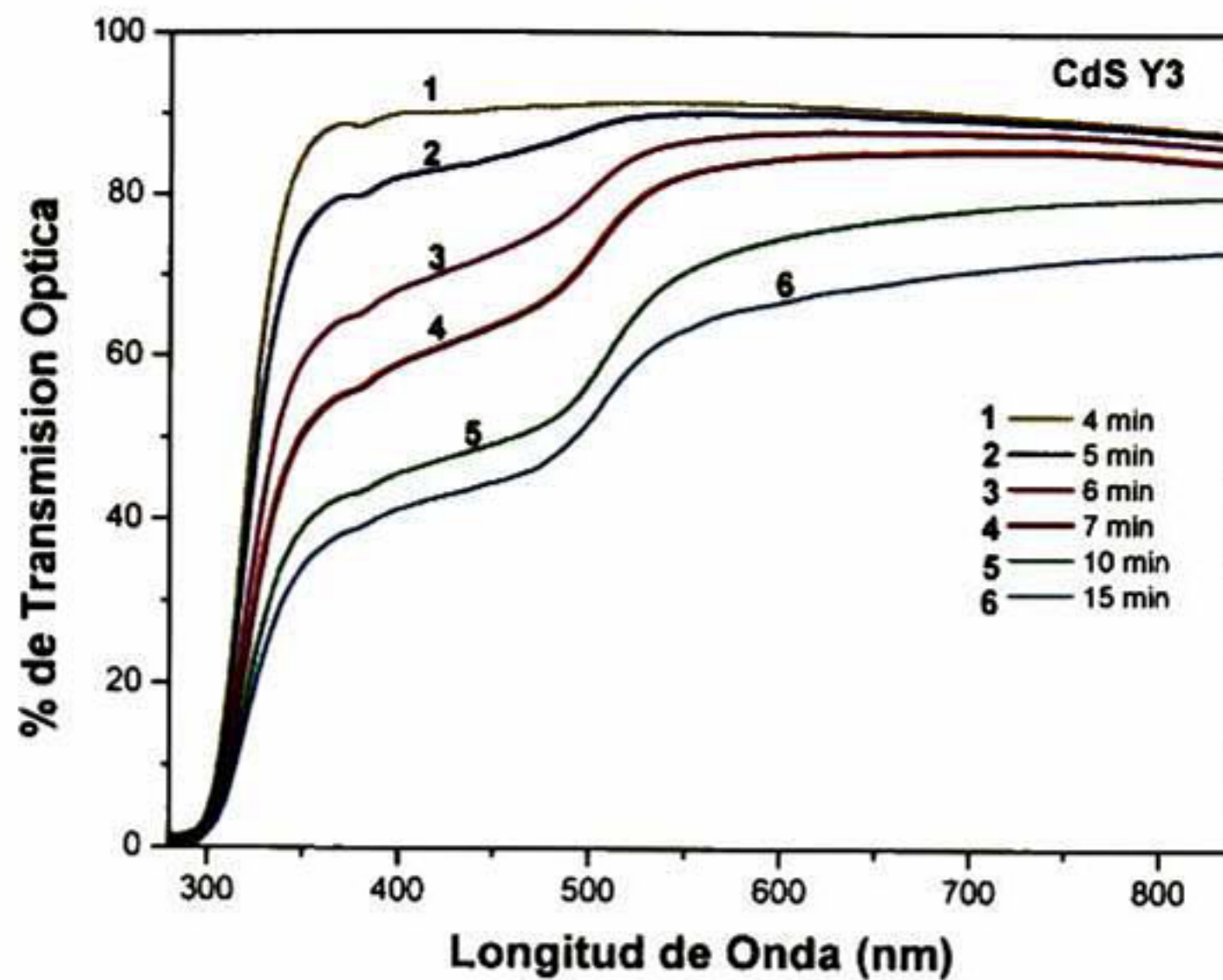


Figura 43 Muestra los ETO de la serie CdS Y3

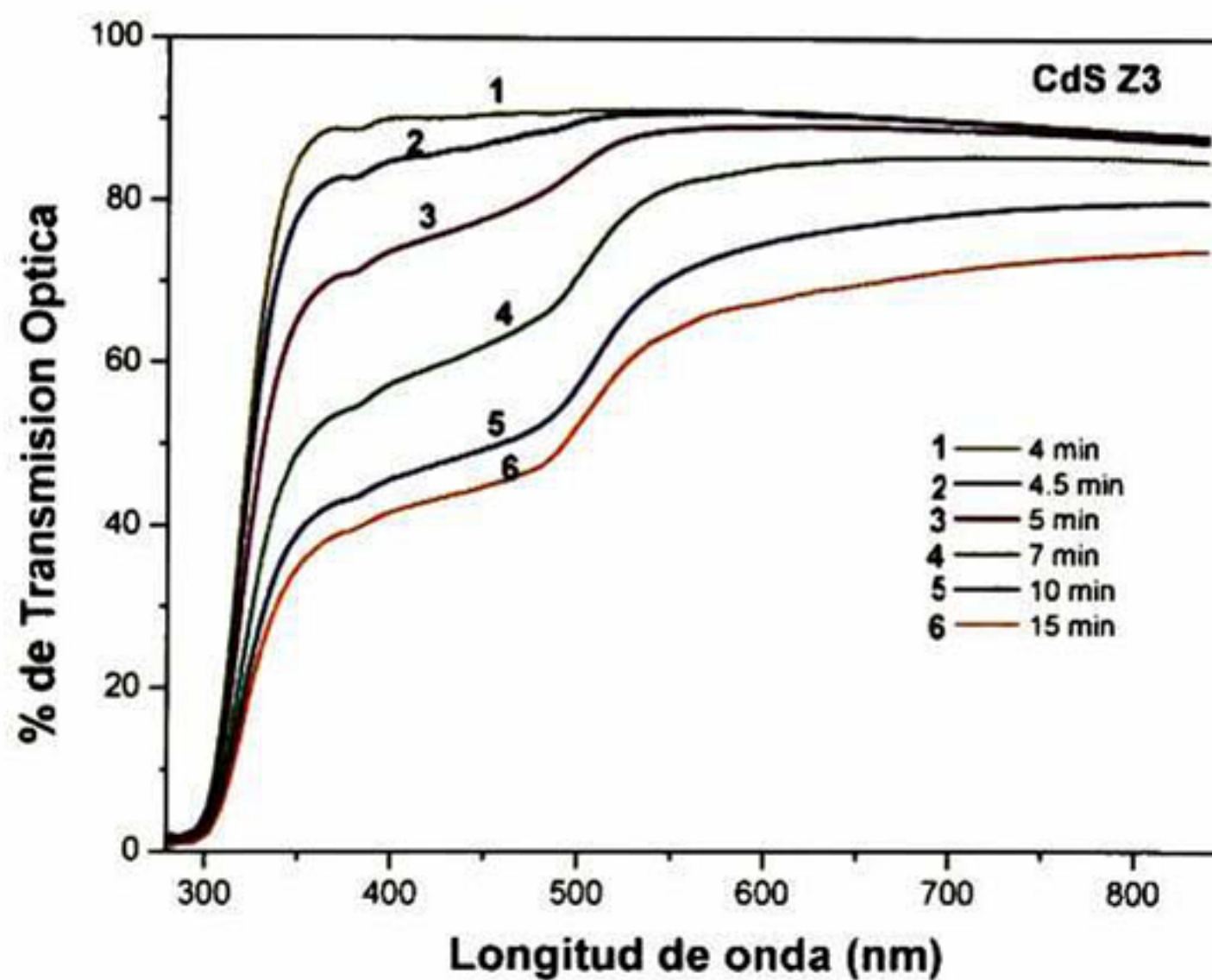


Figura 44 Muestra los ETO de la serie CdS Z3.

Las Figuras 45 y 46 muestran los patrones de difracción de los Rayos-X de las películas de CdS Y3 con tiempo de depósito 6, 7, 10 y 15 minutos y las películas de CdS Z3 con tiempo de depósito 7, 10 y 15 minutos respectivamente. En ambos casos los patrones muestran un pico alrededor de  $31^{\circ}$  debido a que se uso como fuente de rayos-X una fuente de Cobalto. Este pico esta relacionado con la línea de difracción (002) y



corresponde a la estructura cristalina hexagonal del CdS. La forma de los patrones de DRX con el pico de difracción predominante (002) muestra que las películas CdS presentan una orientación preferencial en la dirección cristalina [002].

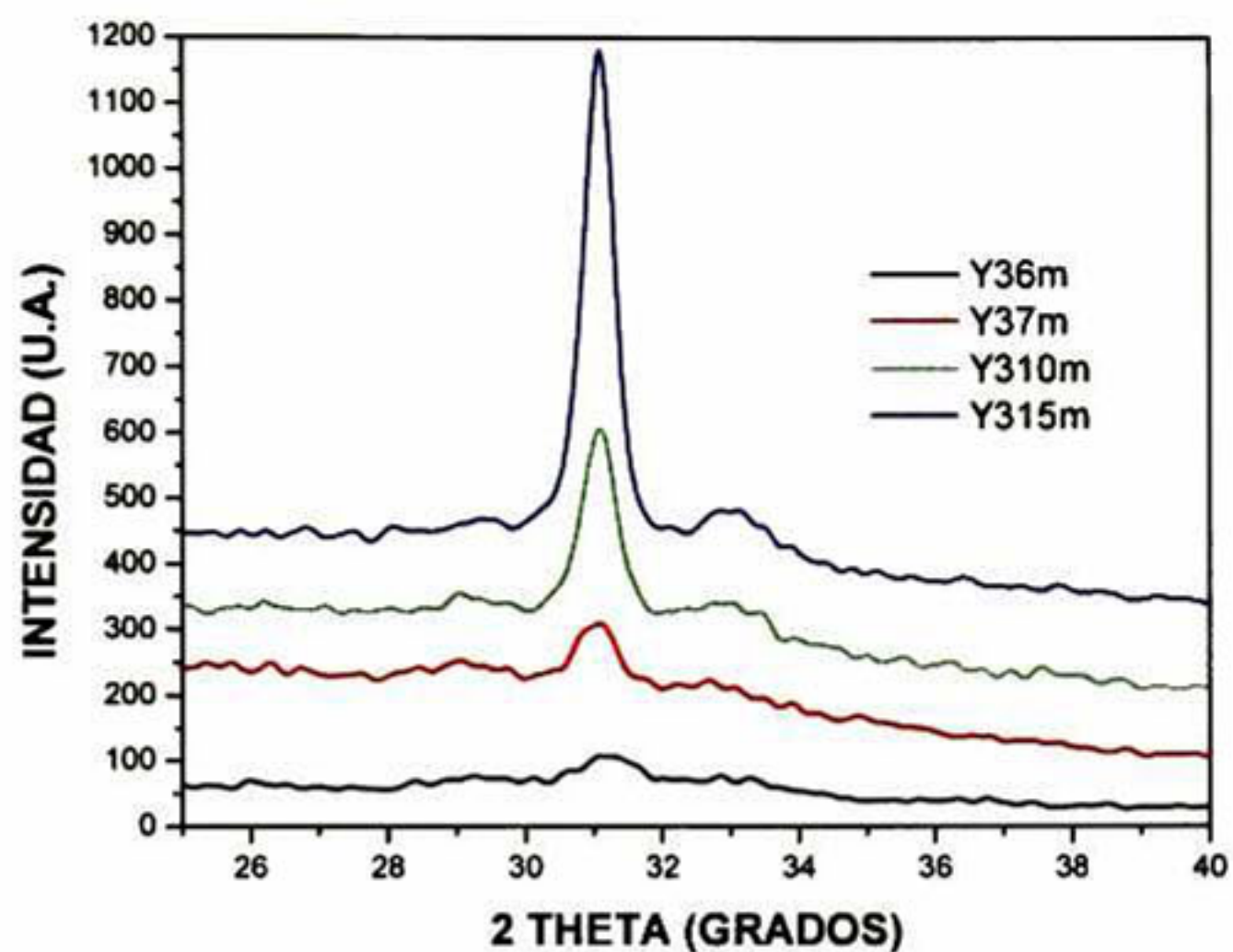


Figura 45 Patrones de DRX de las películas de CdS Y3 sobre vidrio.

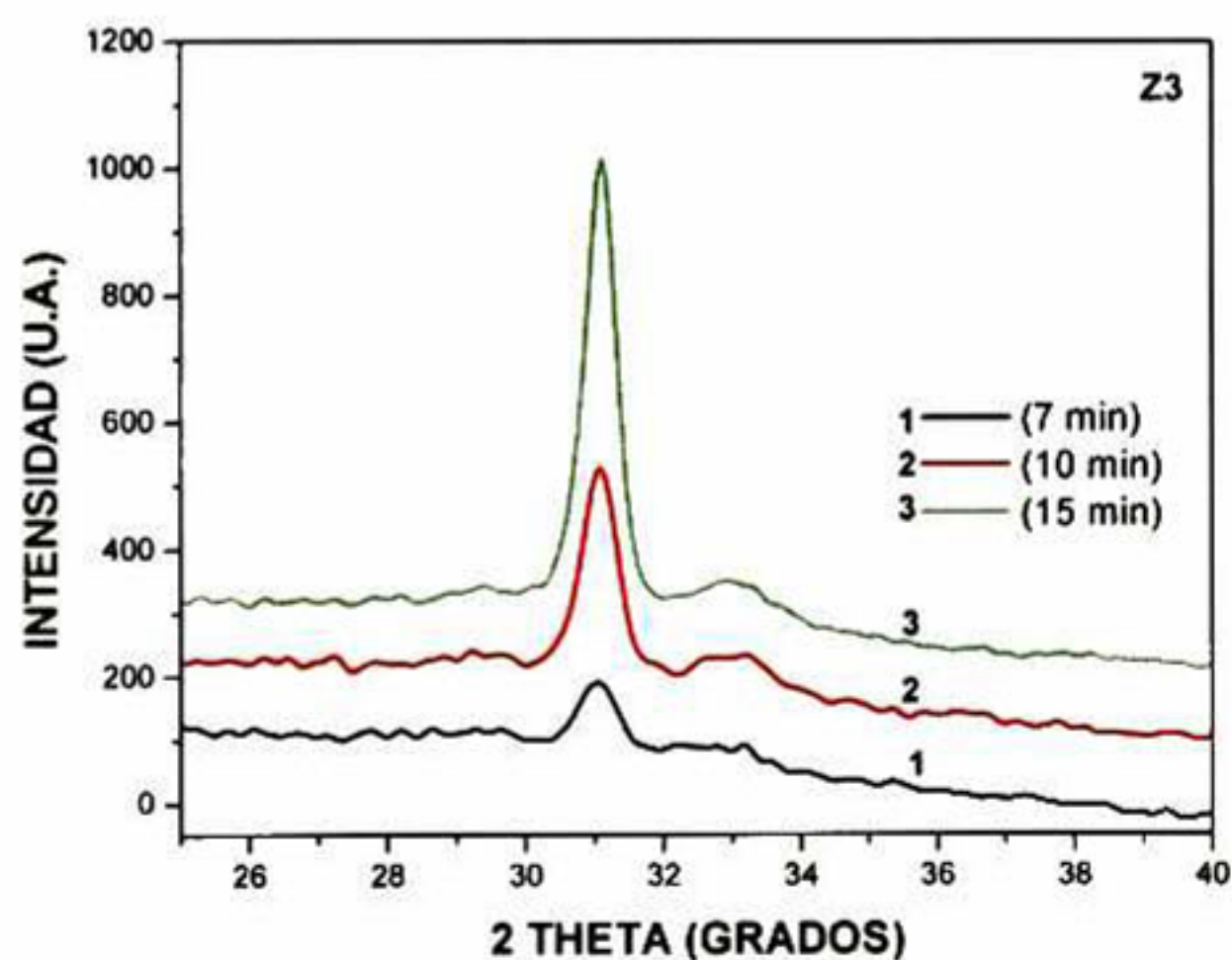


Figura 46 Patrones de DRX de las películas de CdS Z3 sobre vidrio.

Las Figuras 47a, 47b y 47c muestran los espectros de transmisión óptica de las series CdS Y1, Y2 y Y3 sobre sustratos de vidrio-ITO. El espectro de las muestras con un tiempo de depósito mayor a 4 minutos en las tres series muestra un borde de absorción alrededor de los 500 nm, el cual corresponde al borde de absorción del CdS. Esto es indicativo que



la película delgada de CdS en las tres series ha sido formada después de este tiempo de reacción.

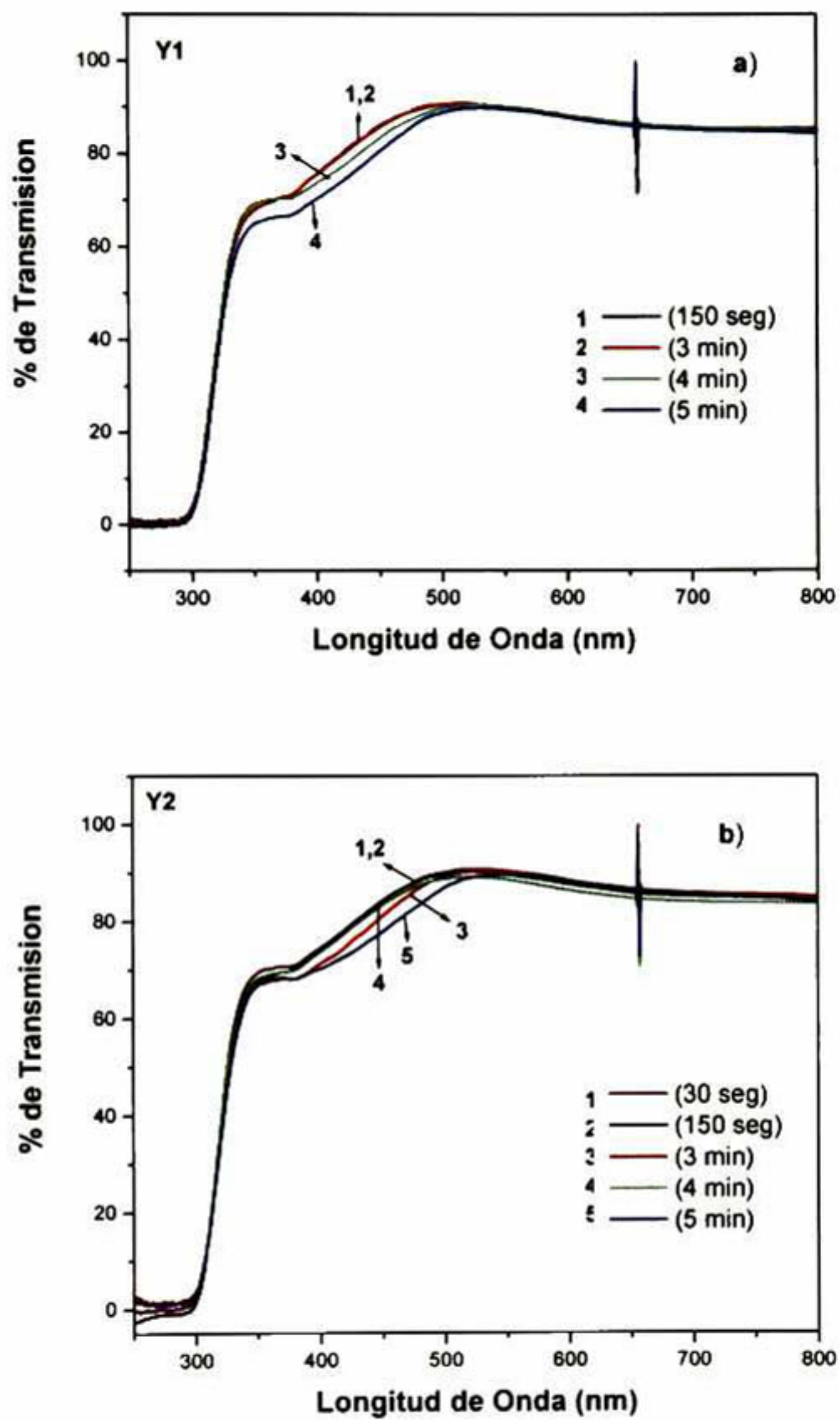


Figura 47 Espectros de transmisión óptica de las películas de a) CdS Y1 y b) CdS Y2 sobre vidrio-ITO.



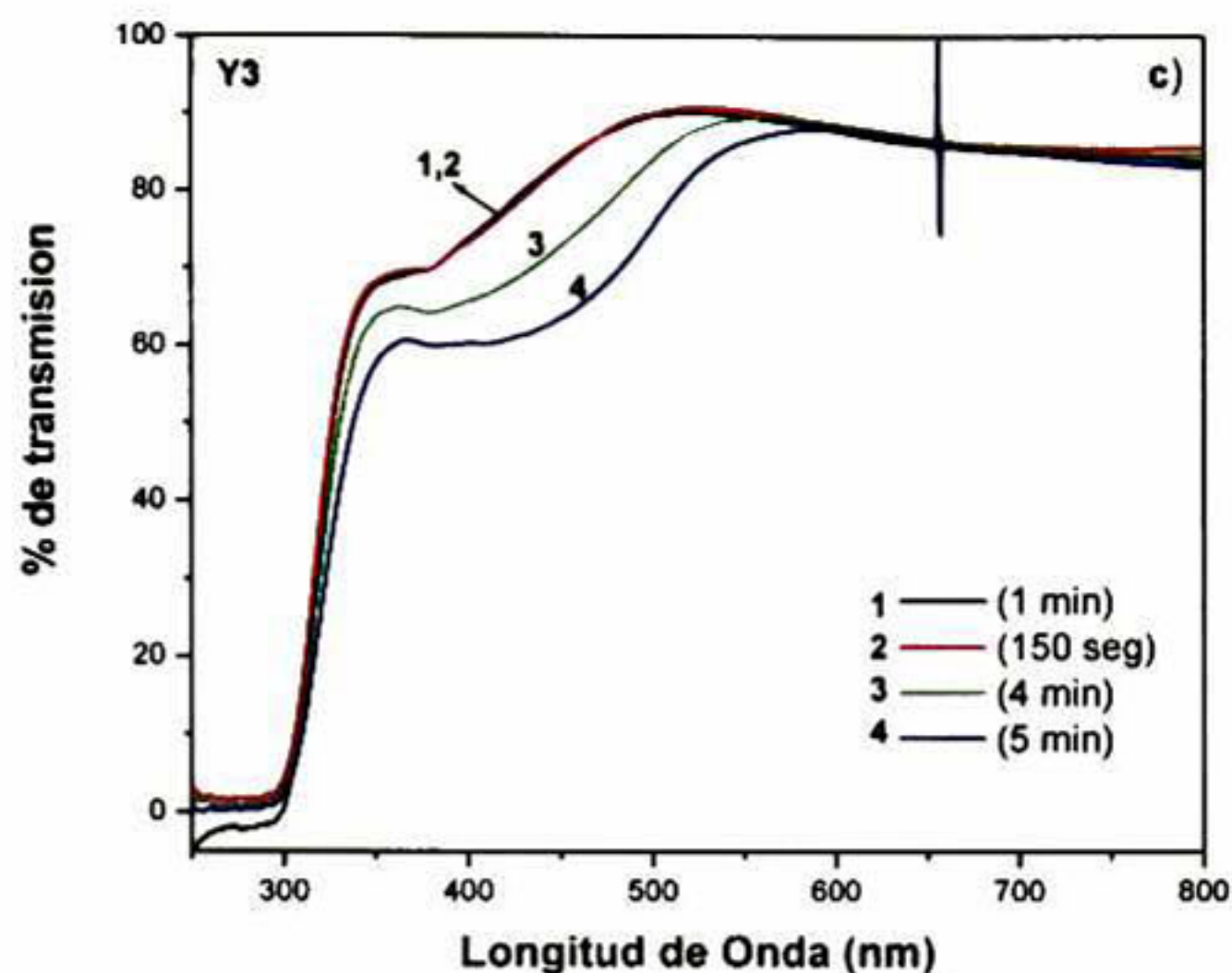


Figura 47c Espectro de transmisión óptica de la serie CdS Y3 sobre vidrio-ITO.

#### IV.2 Estudio Sobre la Cinética de Crecimiento de las películas CdS: Y5, Z5.

En la sección IV.1.1 se mostró que las películas de CdS Y4 y CdS Z4 son las que contiene menos cantidad de Cd en la solución de reacción y el espesor de dichas películas no supera los 50 nm, para lograr que estas películas crecieran hasta alcanzar espesores alrededor de 100 nm sin variar el contenido de cadmio en la solución de reacción, variamos la molaridad del KOH de 0.5M a 0.3M en la solución de reacción. A las formulaciones Y4 y Z4 con KOH 0.3M las etiquetaremos como Y5 y Z5 respectivamente. En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de películas de CdS, sintetizadas con las formulaciones Y5 y Z5 por el método DBQ, a diferente temperatura y tiempo de reacción. La temperatura de reacción para la elaboración de las películas delgadas Y5 y Z5 fue de 25, 30, 40, 50, 60 y 70 °C y el tiempo de deposito para las temperaturas de 60 y 70 °C fue de 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 horas, mientras que para las temperaturas 25, 30, 40 y 50 °C los substratos fueron removidos del reactor en los siguientes tiempos: 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

Las Figuras 48a, 48b y 49a, 49b muestran los patrones de difracción en el rango de 25-29° de 2 theta de las películas de CdS Y5 y CdS Z5 respectivamente depositadas a temperatura de 25 y 60 °C y retiradas a diferentes tiempos de la solución de reacción. De los espectros de DRX se puede apreciar que todas las películas de CdS tienen la



estructura cristalina hexagonal (wurtzita). Estos patrones muestran un pico de difracción aproximadamente en  $26.7^\circ$  debido a que se uso un blanco de Cobre para generar los rayos-X. Este pico coincide con la línea de difracción (002) de la fase cristalina hexagonal del CdS. Estos patrones indican que las películas de CdS tienen una alta orientación cristalina a lo largo de la orientación cristalina 002.

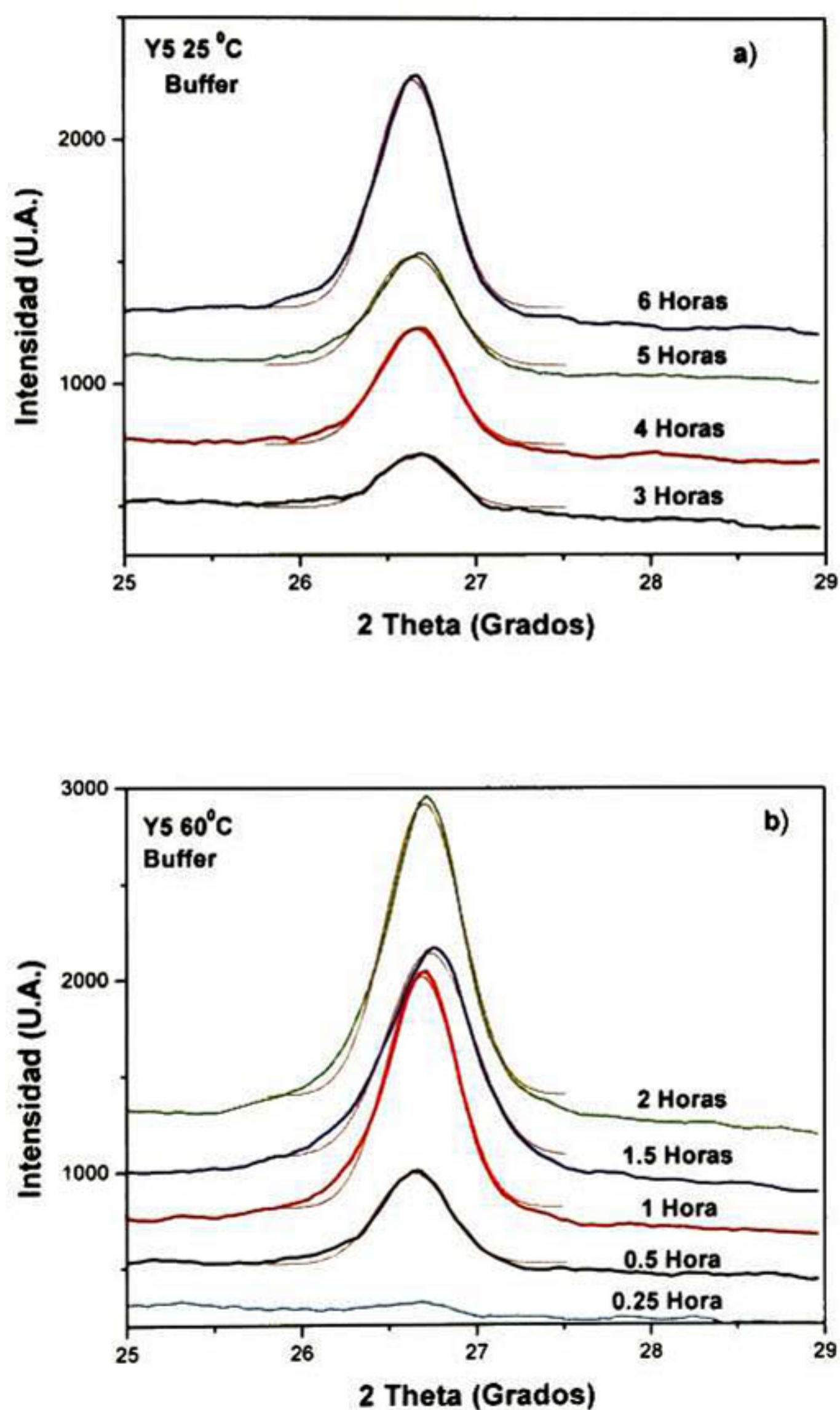
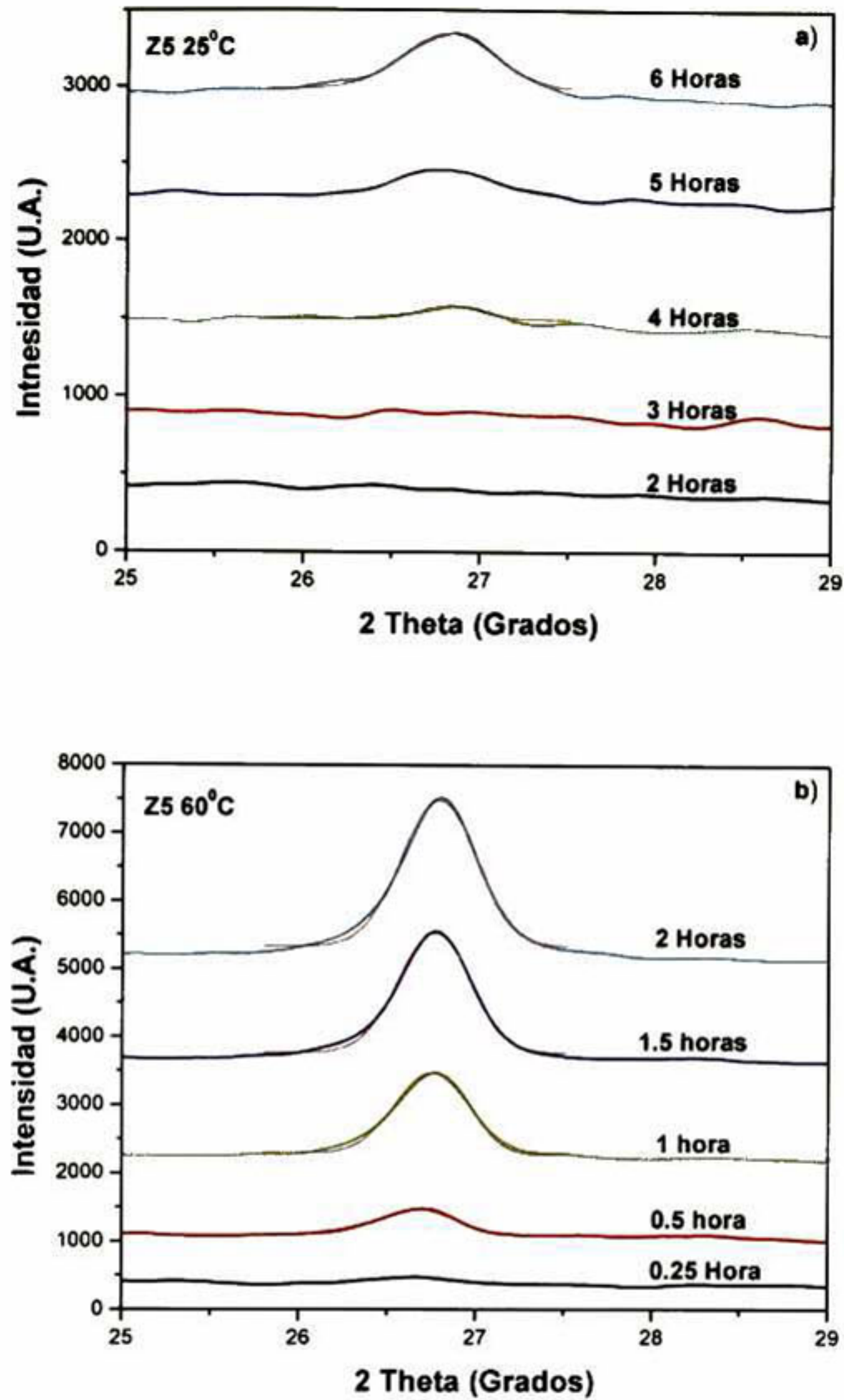


Figura 48 DRX en el rango de  $25-29^\circ$  de las películas CdS Y5 depositadas a)  $25^\circ\text{C}$  y b)  $60^\circ\text{C}$ .





**Figura 49 DRX en el rango de 25-29° de las películas CdS Z5 depositadas a) 25°C y b) 60°C.**

La intensidad de los picos está relacionado con el espesor de las películas, entre menos intenso es el pico de difracción entonces las películas son menos gruesas. Los patrones de difracción de rayos-X de los otros conjuntos CdS Y5 y CdS Z5 son similares a estos. Comparando los espectros de DRX de los conjuntos de películas de CdS Y5 y CdS Z5 crecidas a la misma temperatura, podemos observar que las películas elaboradas con la fórmula Y5 presentan el pico de difracción característico del CdS a tiempos más cortos.



Los patrones de DRX de las películas elaboradas a temperatura de 25 °C nos muestran que el pico de difracción (002) en las películas CdS Y5 aparece alrededor de las 3 horas de depósito, mientras que en las películas CdS Z5 el pico aparece aproximadamente en 4 horas de depósito. Por otro lado, los espectros de las películas fabricadas a temperatura de 60 °C, muestran una reducción considerable en el tiempo en que aparece el pico de difracción (002) en sendos conjuntos, el cual es aproximadamente de 30 minutos. Los espectros nos muestran que las películas hechas con la formula Y5 presentan un pico mas intenso que sus respectivas películas elaboradas con la formula Z5, por lo tanto el control del pH en la solución de reacción es la causa de que las películas CdS Y5 sean mas gruesas que sus respectivas películas CdS Z5.

Para realizar un estudio estructural de las películas de CdS, los picos de difracción (002) en los patrones de DRX fueron ajustadas a una función Gaussiana como se muestra en las Figuras 48a, 48b, 49a y 49b, para determinar la intensidad, ángulo de Bragg y el ancho medio de la mitad del máximo (AMMM) de los picos. El valor de  $d_{002}$  para cada película fue determinada de los valores de 2 theta de su respectivo pico (002) por medio de la ley de Bragg y los valores correspondientes a la constante de red fue determinada por  $c=2d_{002}$ . Estos son mostrados en las Figuras 50 y 51 como una función del tiempo de depósito.

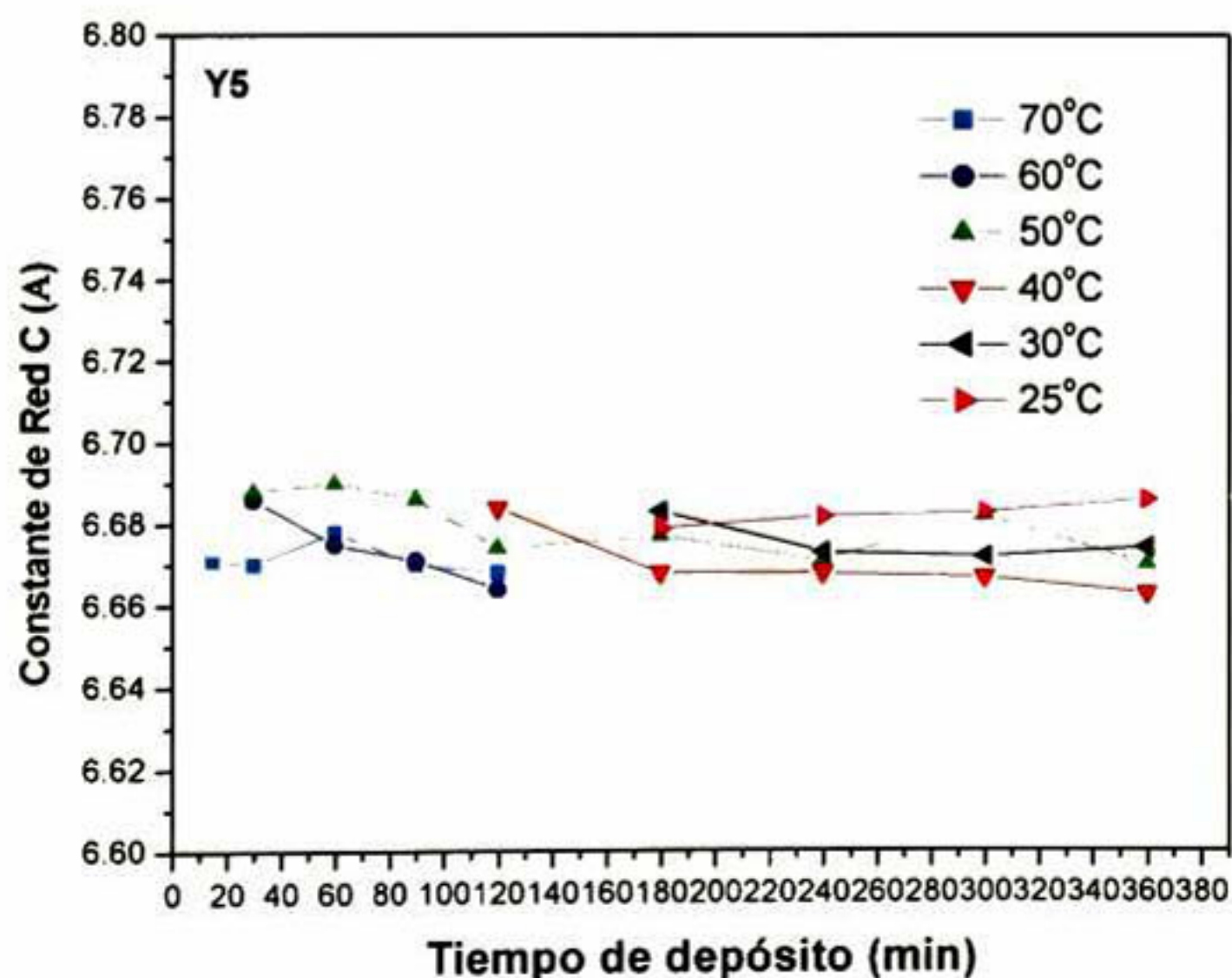


Figura 50 Constante de red de CdS Y5 en función del tiempo de depósito.



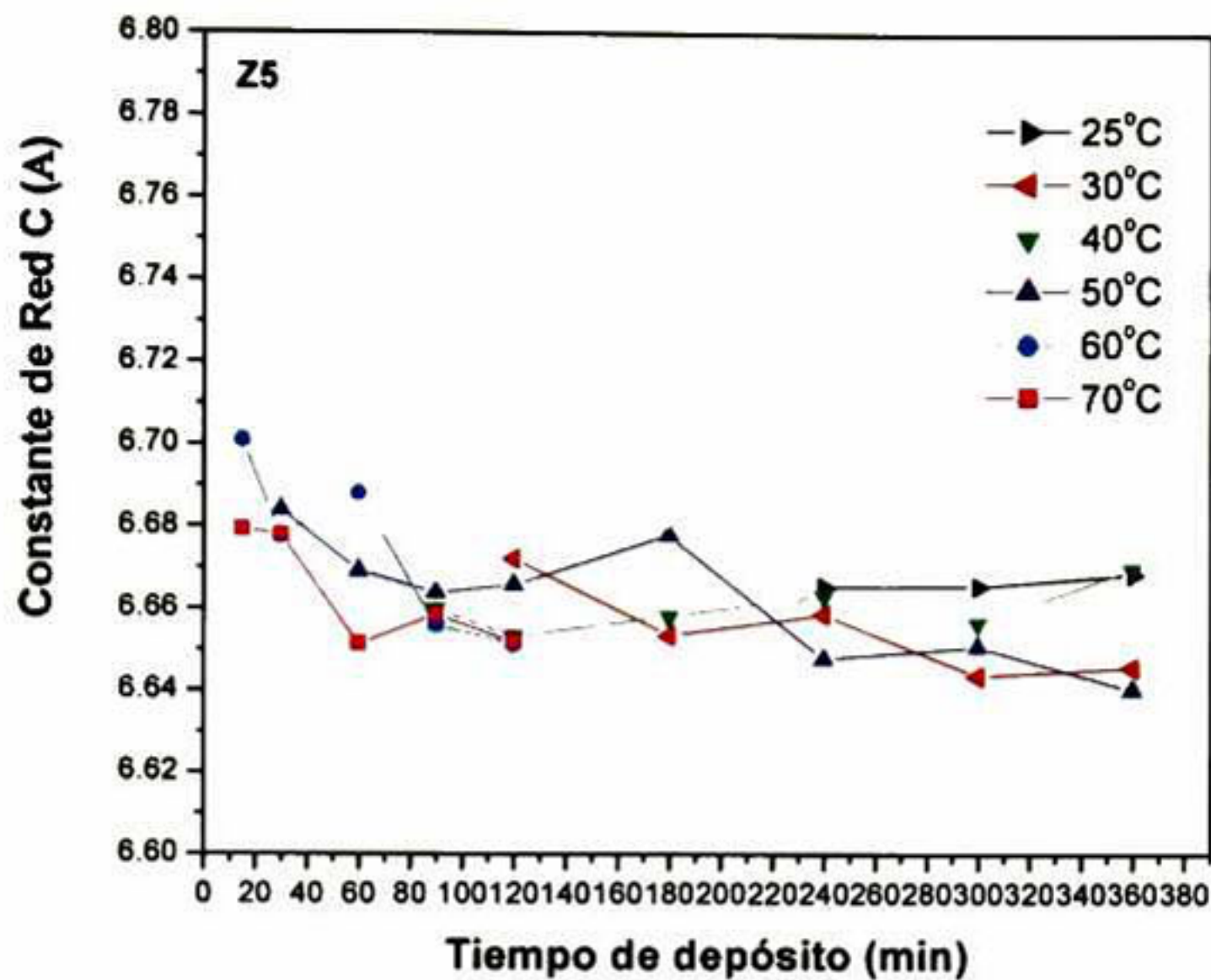


Figura 51 Constante de res de CdS Z5 en función del tiempo de depósito.

Las Figuras muestran que el valor de la constante de red de las películas de CdS elaboradas con la formula Y5 sufre menos variación que las películas de CdS Z5. Los valores calculados de la constante de red de todas las películas de CdS son mas pequeña que la constante de red correspondiente al CdS en bulto ( $c=6.713\text{Å}$ ). Los valores promedios calculados de la constante de red en función de la temperatura para las películas CdS Y5 son 6.672, 6.67, 6.68, 6.668, 6.673 y 6.678 Å para las temperaturas 70, 60, 50, 40, 30 y 25 °C respectivamente, los valores promedios correspondientes a la constante de red en función de la temperatura para las películas CdS Z5 son 6.664, 6.676, 6.663, 6.66, 6.654, 6.67 Å para las temperaturas 70, 60, 50, 40, 30 y 25 °C respectivamente. Debido a que los valores promedios de la constante de red de las películas de CdS Y5 son ligeramente más grandes que sus respectivas películas CdS Z5, esto nos indica que las películas CdS Y5 están ligeramente más relajadas que las películas CdS Z5, es decir el esfuerzo existente entre el substrato y la película CdS Y5 es menor que el esfuerzo sufrido por la película CdS Z5 debido al substrato.

Los espectros de transmisión óptica (ETO) de las películas CdS Y5 correspondientes a las temperaturas 30 y 60 °C son mostrados en las Figuras 52a y 52b respectivamente.



Estos espectros fueron obtenidos utilizando el modelo Tauc-Lorentz y considerando un sistema de dos capas (vidrio-CdS). El borde de absorción de las películas es mostrado en estos espectros cerca de los 500 nm y la transmisión disminuye a medida que el espesor de la película aumenta y esto sucede al aumentar el tiempo de depósito. Claramente se observa que el borde de absorción se desplaza sin tendencia en ambos conjuntos. Los espectros de transmisión óptica de los demás conjuntos tanto de CdS Y5 como de CdS Z5 presentan el mismo comportamiento. Este corrimiento del borde de absorción está asociado con la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de las películas de CdS.

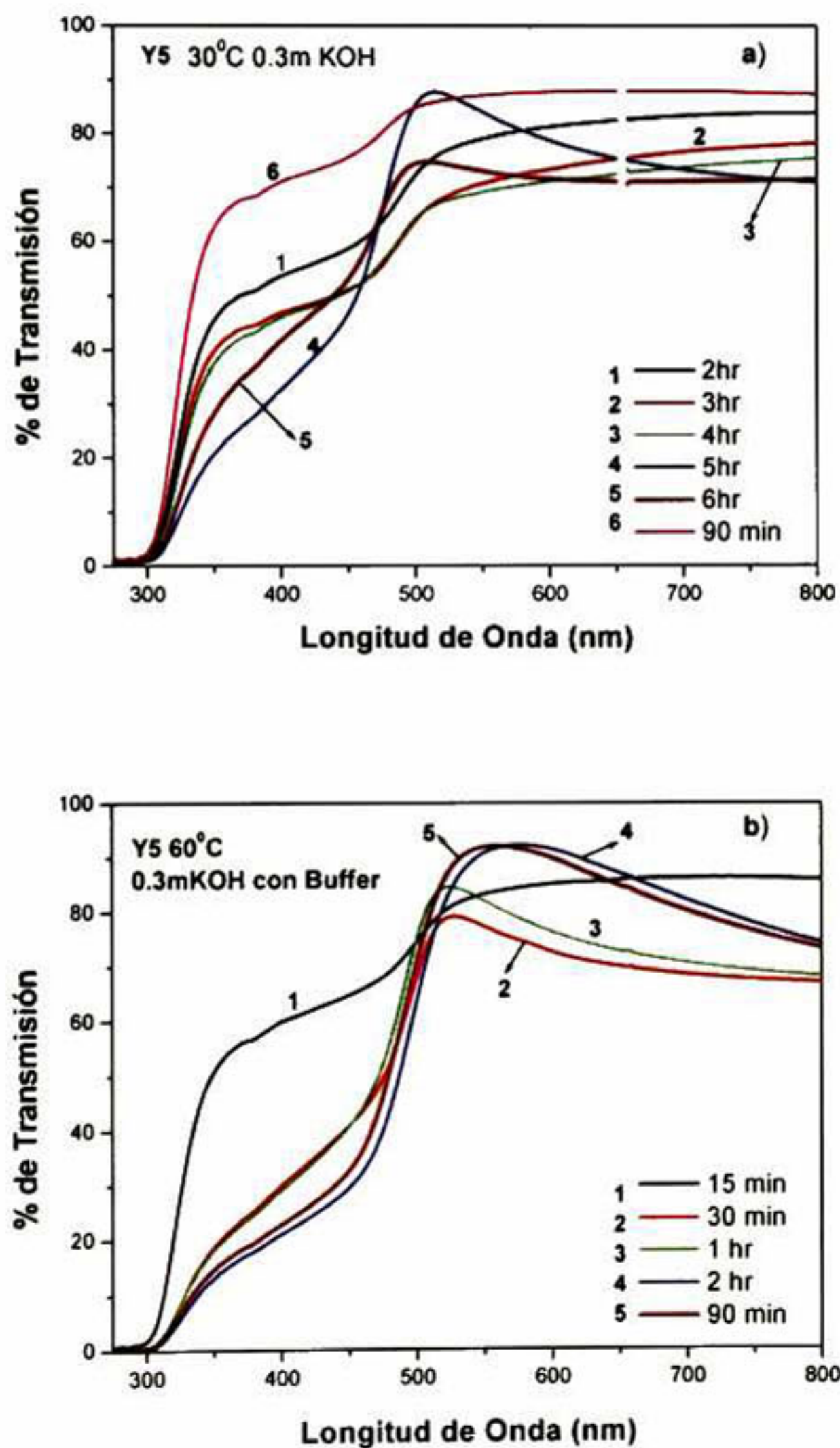


Figura 52 Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5 depositadas a) 30°C y b) 60°C.



Los valores de  $E_g$  para todas las películas fueron determinadas de sus espectros de transmisión. Para esto utilizamos el modelo de **absorción intrínseca de la luz para transiciones directas**. Se sabe que los valores de la banda de energía prohibida de las películas de CdS están relacionados a sus valores de la constante de red. Los valores promedios de  $E_g$  y  $c$  de todas las películas de CdS Y5 y CdS Z5 en función de la temperatura de depósito están graficadas en las Figuras 53 y 54 respectivamente. Las graficas muestran que  $E_g$  y  $c$  tienen una relación inversamente proporcional, esta relación es más evidente en las películas de CdS Y5.

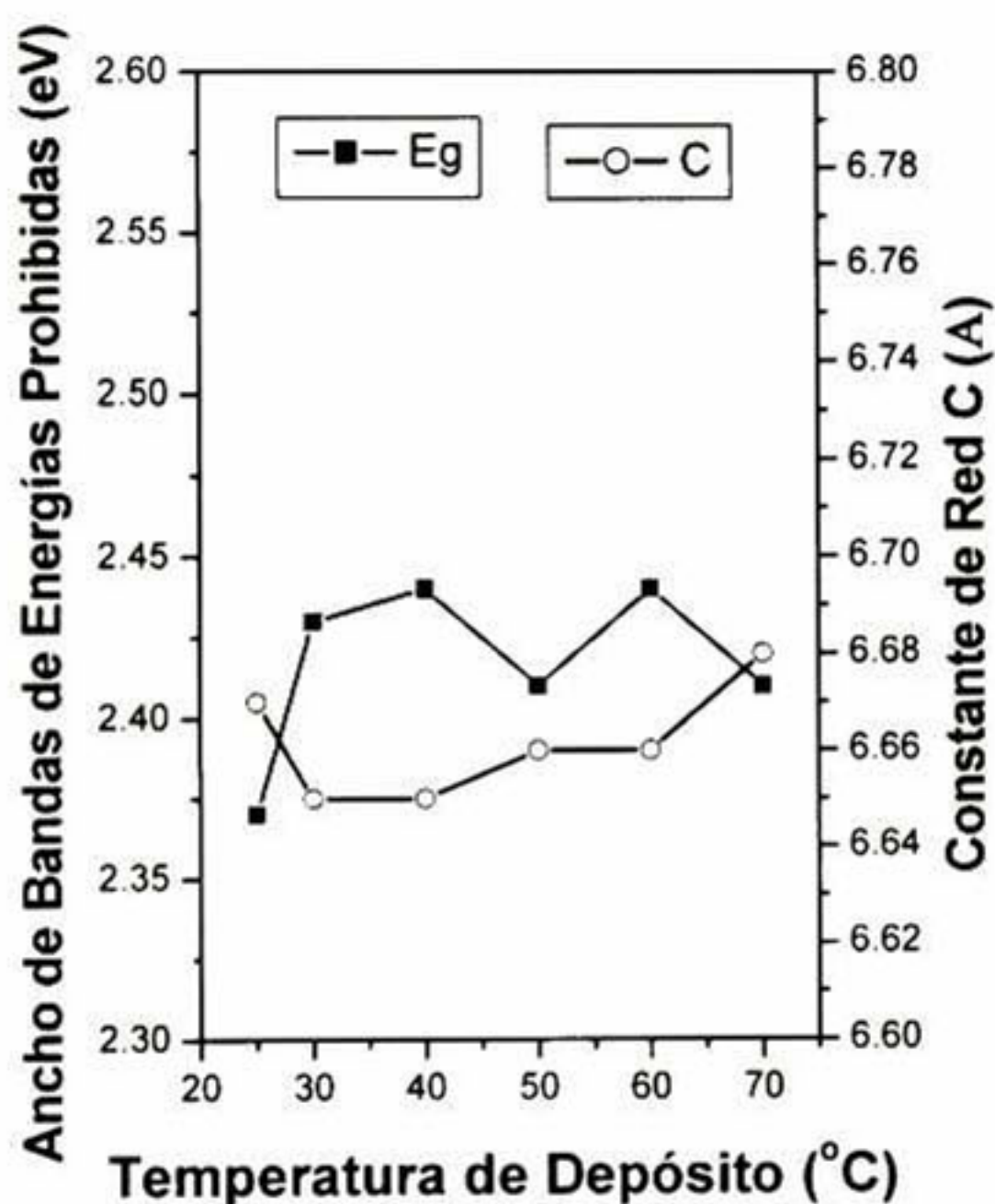


Figura 53 Muestra la relación que existe entre los promedios de  $c$  y  $E_g$  de las películas CdS Y5.



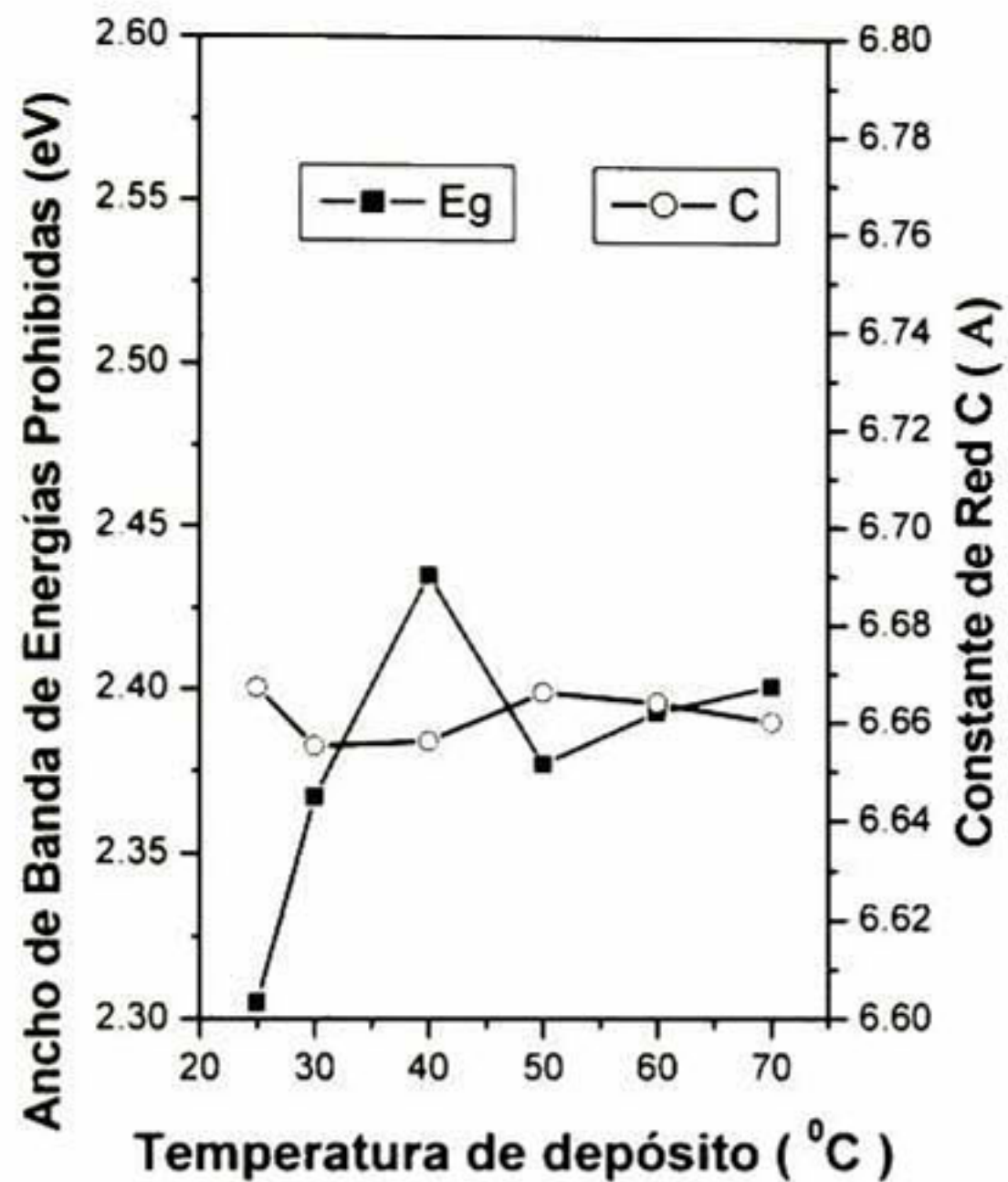


Figura 54 Muestra la relación que existe entre los promedios de  $c$  y  $E_g$  de las películas CdS Z5.

Las Figuras 55 y 56 muestran los espesores como una función del tiempo de depósito para todos los conjuntos de las películas de CdS Y5 y CdS Z5 respectivamente. El espesor de las películas fue obtenido de ajustar el modelo de las dos capas a los datos ópticos experimentales. Estos resultados muestran que la cinética de crecimiento de las películas de CdS Y5 y CdS Z5 es bastante diferente debido al control del pH en la solución de crecimiento. Si comparamos los conjuntos de las películas de CdS Y5 con sus respectivos conjuntos de las películas CdS Z5 se aprecia que las películas crecidas utilizando la formula Y5 tiene una mayor rapidez de crecimiento.



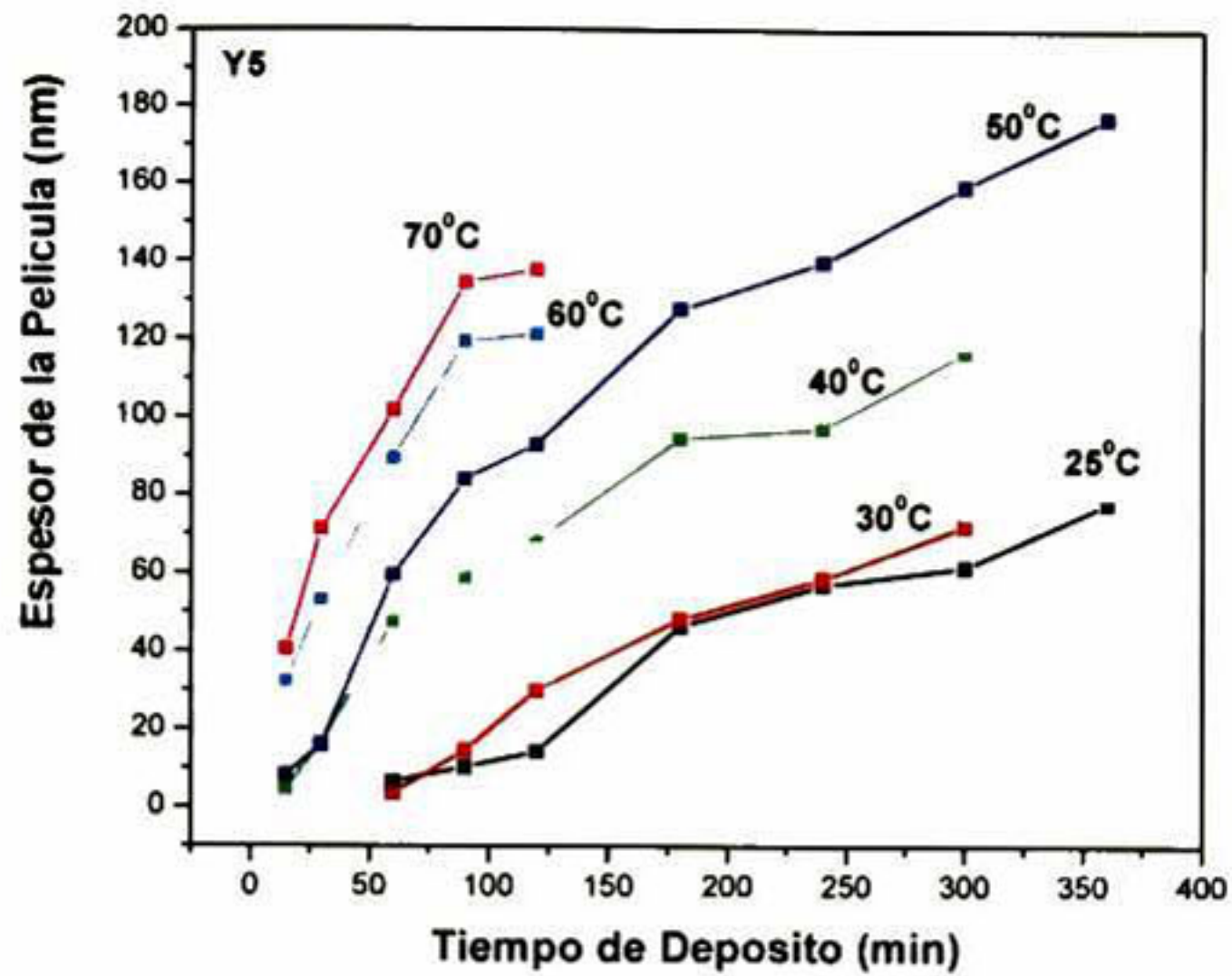


Figura 55 Cinética de crecimiento de las películas CdS Y5.

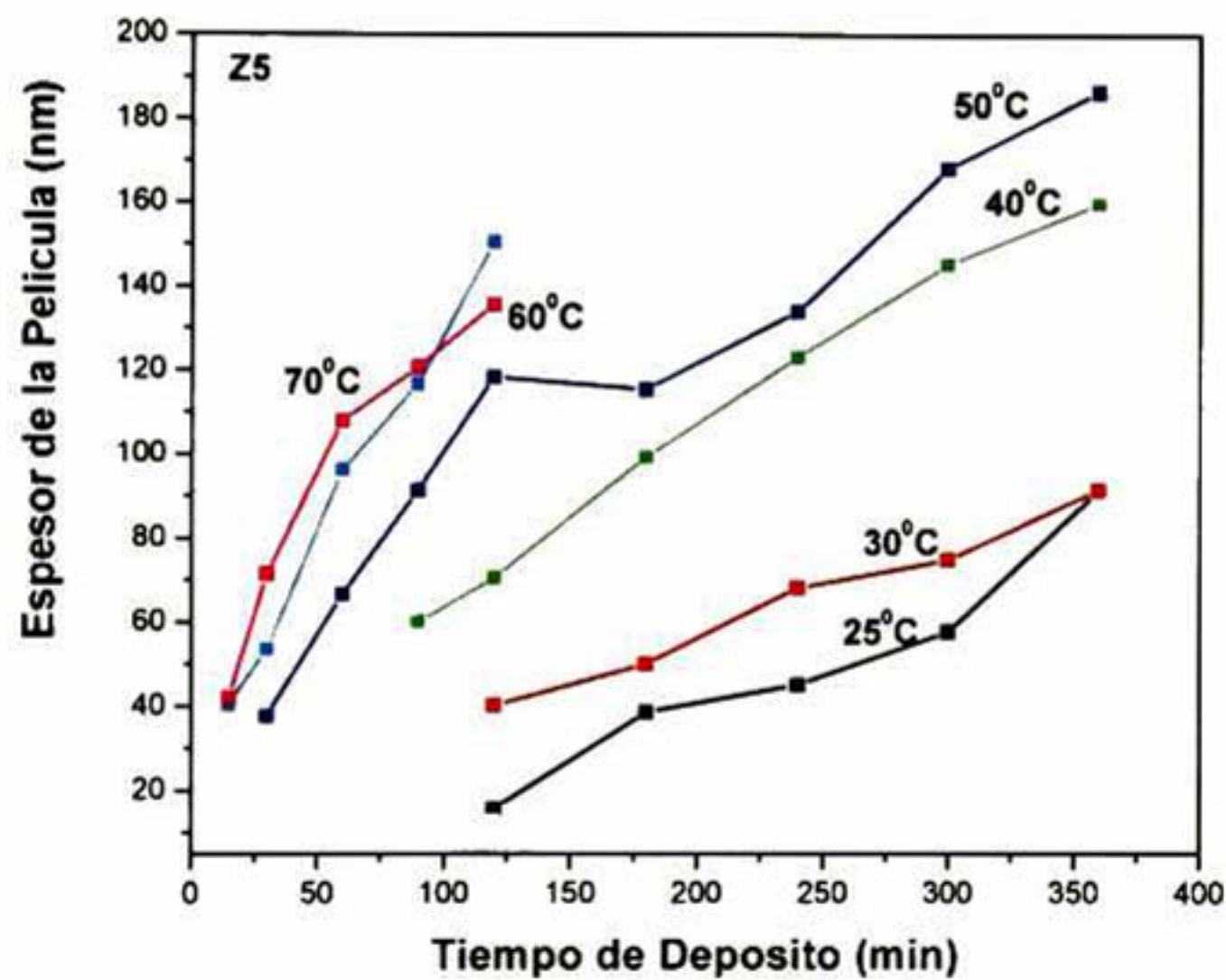


Figura 56 Cinética de crecimiento de las películas CdS Z5.

### IV.3 Tratamiento Térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> a las Películas de CdS Elaboradas con la Formulación X, Y5 y Z5

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe tiene un espesor de alrededor de 100 nm y además es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se



realizo un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas delgadas de CdS elaboradas con diferente fórmula. De todas las películas de CdS analizadas en la sección IV.1.2 se seleccionaron las que se elaboraron a  $70^\circ\text{C}$  y con un tiempo de depósito de 60 minutos para las películas CdS Y5 y 90 minutos para las películas CdS Z5. también se elaboraron películas CdS X a  $70^\circ\text{C}$  y con un tiempo de depósito de 20 minutos. Todas las películas tuvieron un espesor aproximadamente de 100 nm antes del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$ . Con las películas seleccionadas se formaron siete conjuntos, cada conjunto está formado por tres películas de CdS las cuales están hechas con diferente fórmula. Uno de los conjuntos se usó como referencia, a tres conjuntos se les hizo tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  y posteriormente se les hizo un tratamiento térmico a  $400$  o  $420$  o  $450^\circ\text{C}$ . Finalmente a los tres conjuntos restantes solamente se les hizo tratamiento térmico a  $400$  o  $420$  o  $450^\circ\text{C}$ . Los tratamientos térmicos con  $\text{CdCl}_2$  aplicados a las películas de CdS consistió en lo siguiente: Se introdujeron tres conjuntos de películas de CdS en una disolución de  $\text{CdCl}_2$  al  $0.3\text{M}$  durante 10 minutos, pasado este tiempo las películas fueron retiradas de la solución de reacción y secadas con nitrógeno e inmediatamente después cada conjunto fue introducido en su respectivo horno los cuales tenían la siguiente temperatura  $400$ ,  $420$  y  $450^\circ\text{C}$ . Las Figuras 57a, 57b y 57c muestran los difractogramas de rayos-X de las películas CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 elaboradas a una temperatura de reacción de  $70^\circ\text{C}$  con tratamiento térmico a  $400$ ,  $420$ ,  $450^\circ\text{C}$  con y sin  $\text{CdCl}_2$  respectivamente. Estos patrones de DRX muestran que todas las películas de CdS antes y después del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  tiene la estructura cristalina hexagonal. En estas gráficas se aprecia que todas las películas de CdS antes del tratamiento presentan un pico de difracción aproximadamente en  $26.7^\circ$  el cual corresponde a la línea de difracción (002). Después del tratamiento con  $\text{CdCl}_2$  las películas de CdS X presentan dos hombros en  $25$  y  $28.3$  alrededor del pico de difracción (002) y un pico en los  $48^\circ$ , estos picos corresponden a las líneas de difracción (100), (101) y (103) del CdS hexagonal respectivamente. Las Figuras 54b y 54c nos muestran que tanto las películas de CdS Y5 como las CdS Z5 no presentaron cambios en sus DRX después de ser tratadas térmicamente con  $\text{CdCl}_2$ . Es decir que las películas de CdS que se depositaron usando un sistema libre de Amonio presentan mayor orientación cristalográfica con respecto a las películas CdS X después



de ser tratadas térmicamente con  $\text{CdCl}_2$ . Finalmente podemos ver que la series en las cuales solamente se les hicieron tratamiento térmico sus DRX no presentaron cambio alguno.

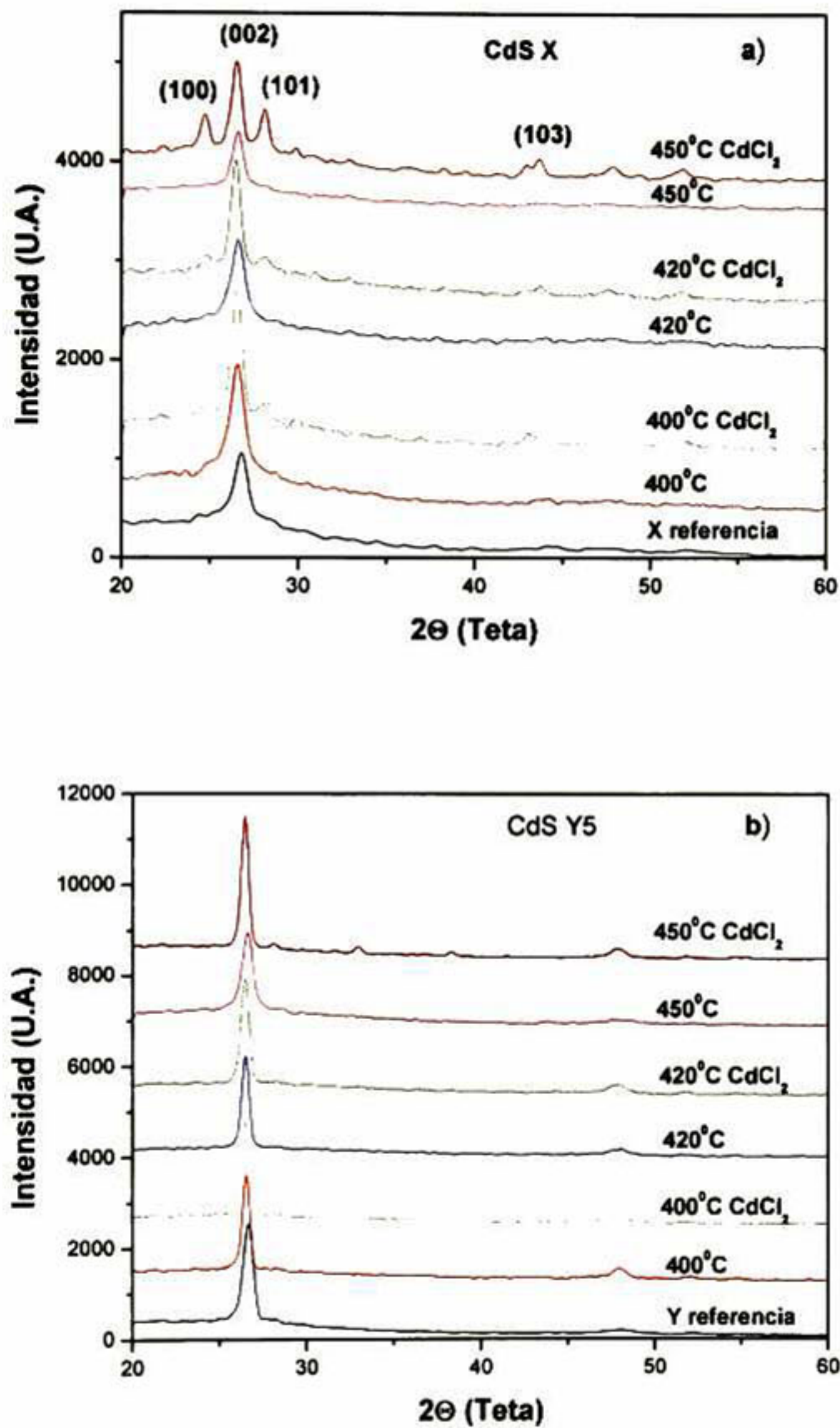


Figura 57 DRX de las películas a) CdS X y b) CdS Y5.



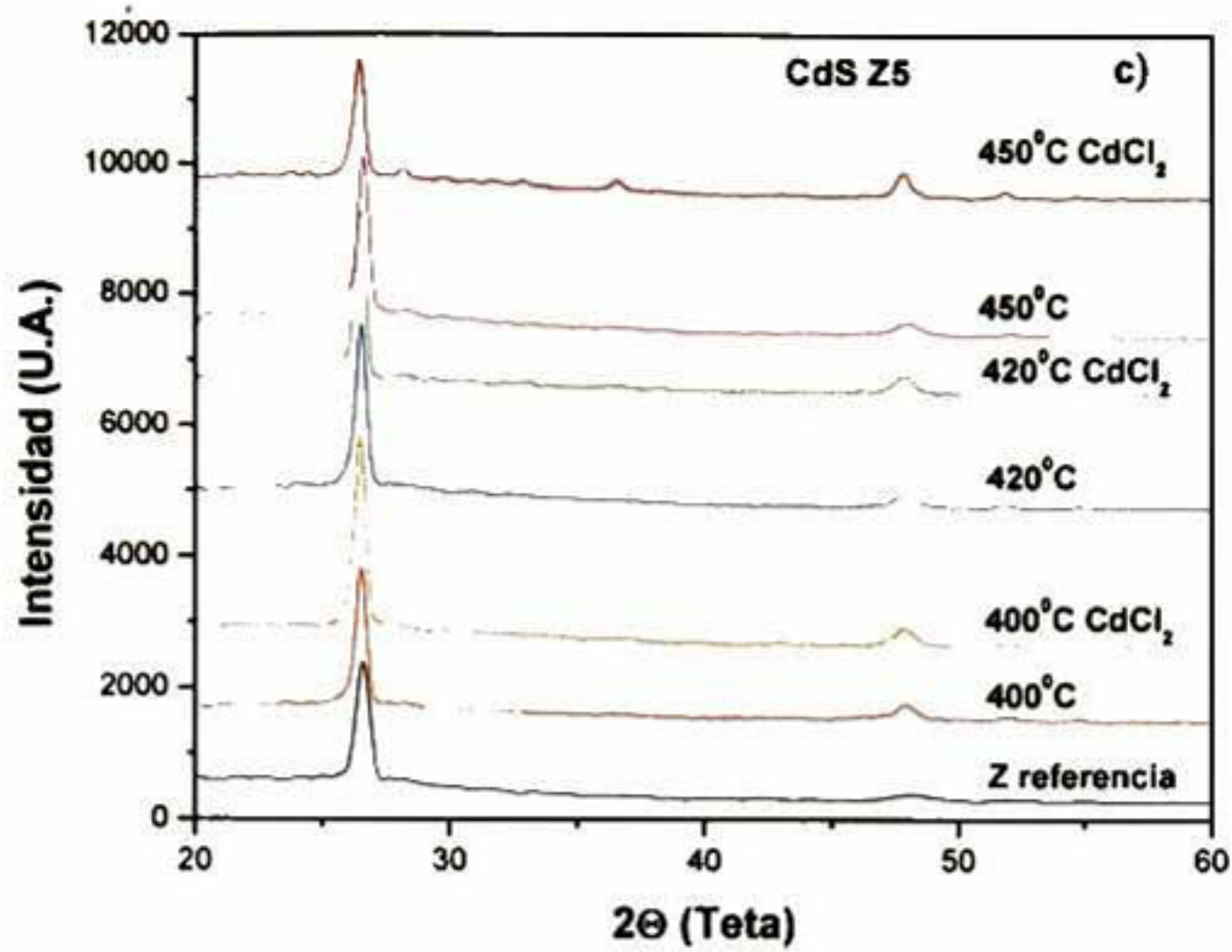


Figura 57c) DRX de las películas CdS Z5.

Las Figuras 58, 59 y 60 muestran los espectros de transmisión correspondiente a las series de películas CdS X, CdS Y, CdS Z con tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> respectivamente. Los espectros de transmisión de las películas de CdS fueron ajustados considerando un sistema de dos capas representadas por el substrato de vidrio y la película de CdS.

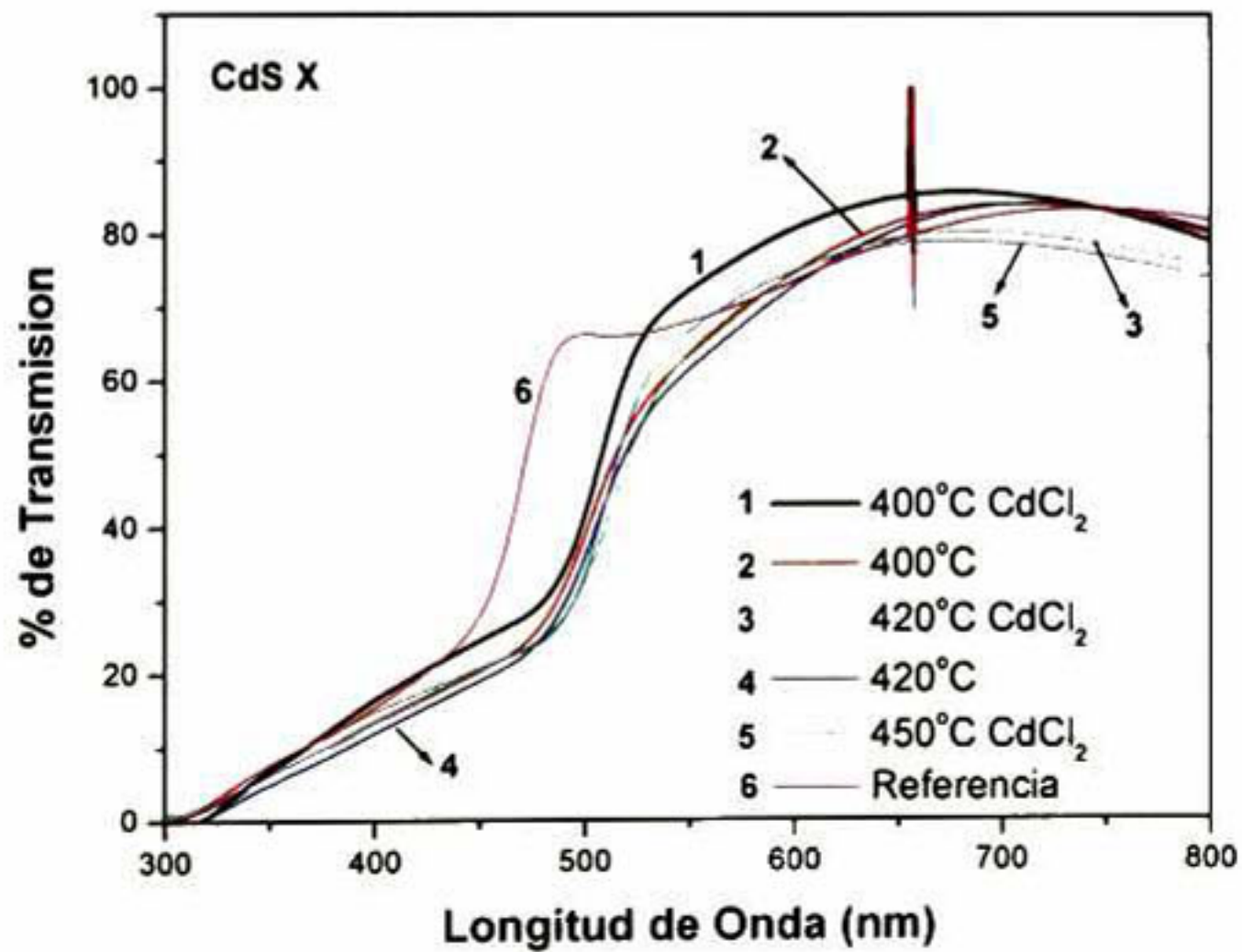


Figura 58 Espectros de transmisión óptica de las películas CdS X.



En estos espectros se observa que el borde de absorción de todas las películas de CdS tratadas térmicamente con y sin CdCl<sub>2</sub> se recorren ligeramente hacia longitudes de onda mayores. El borde de absorción de todas las películas se encuentran alrededor de 500 nm aproximadamente. La transmisión de las películas CdS Y y CdS Z varían entre 70 y 90% mientras que la transmisión de las películas CdS X se encuentra entre 70 y 85%.

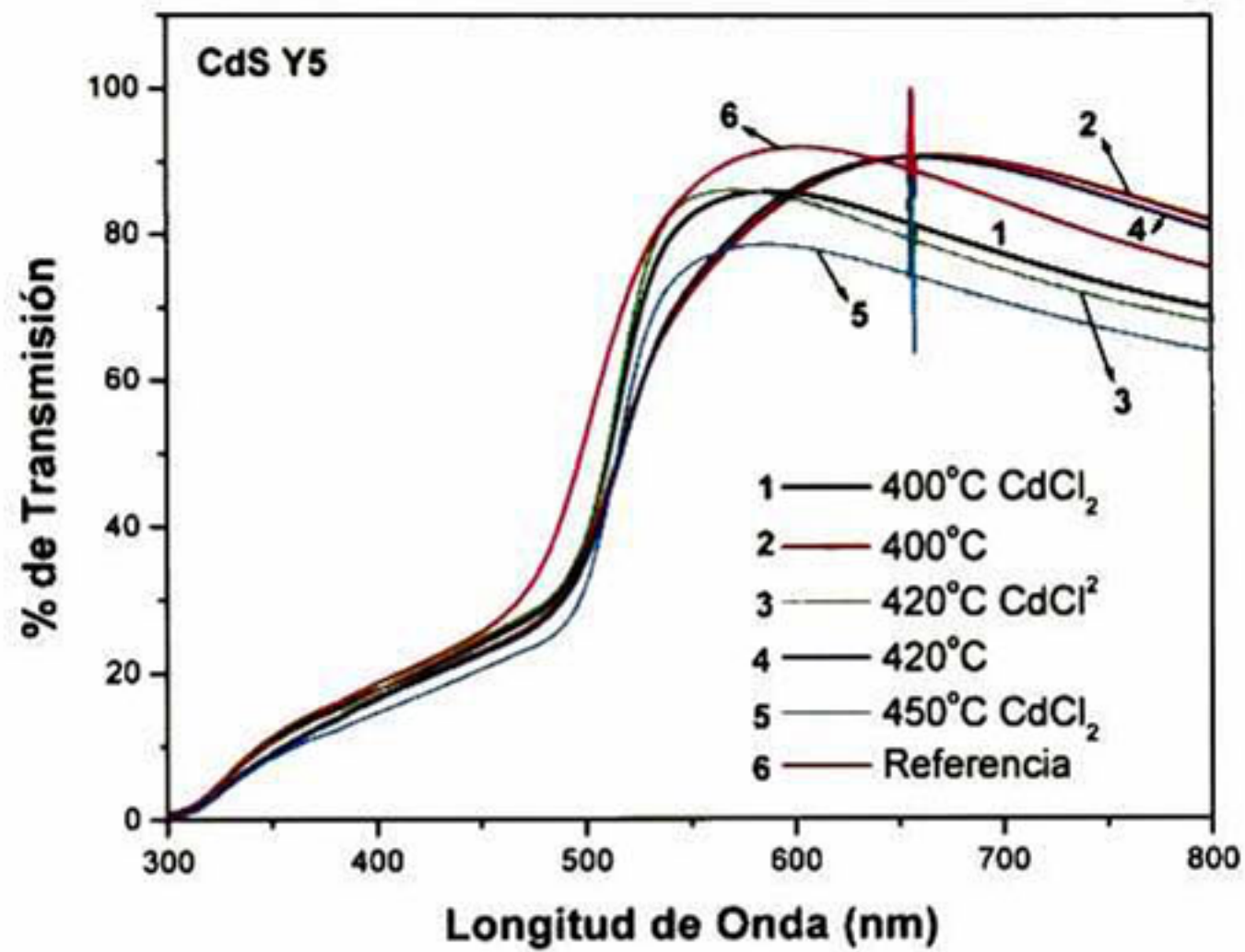


Figura 59 Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5.

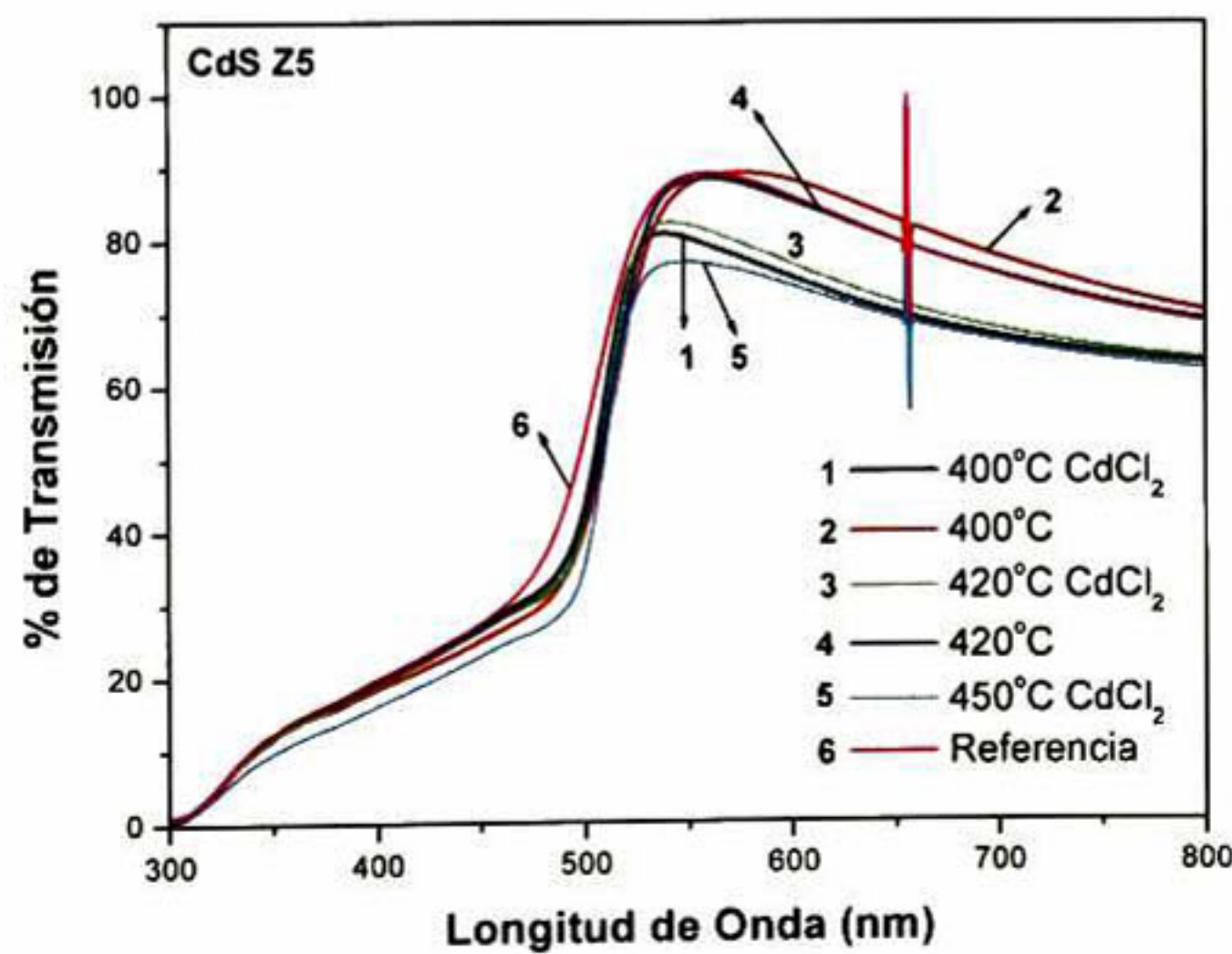


Figura 60 Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Z5.



Los espectros de transmisión fueron usados para determinar la banda de energía prohibida,  $E_g$ , de todas las películas. Para esto utilizamos el modelo de **absorción intrínseca de la luz para transiciones directas**. Los valores de  $E_g$  son mostrados en la tabla 2. Se puede apreciar que la banda de energía prohibida de todas las películas de CdS se reduce cuando son tratadas térmicamente con y sin CdCl<sub>2</sub>.

Condiciones	CdS X $E_g$ (eV)	CdS Y $E_g$ (eV)	CdS Z $E_g$ (eV)
T. Ambiente	2.55	2.44	2.42
400 °C	2.39	2.36	2.38
400 °C CdCl <sub>2</sub>	2.40	2.38	2.40
420 °C	2.37	2.35	2.39
420 °C CdCl <sub>2</sub>	2.35	2.38	2.40
450 °C	2.34	2.36	2.38
450 °C CdCl <sub>2</sub>	2.37	2.36	2.40

La Tabla 2 Muestra los valores de  $E_g$  de las tres series de películas de CdS.

La morfología de las superficies de las películas de CdS fue obtenida por MEB. Las Figuras 61a, 61b y 61c muestran las superficies de las películas CdS X, CdS Y, CdS Z sin tratamiento respectivamente, mientras que las Figuras 62a, 62b y 62c corresponden a las superficies de las películas CdS X, CdS Y, CdS Z con tratamiento térmico a 400 °C con CdCl<sub>2</sub>. De la imagen 57a) podemos apreciar que la película CdS X muestra una estructura granular con frontera de grano muy bien definido, también se observa la presencia de grandes agregados dispersados sobre la superficie, lo cual se hace mas evidente cuando la película es tratada térmicamente con CdCl<sub>2</sub>, ya que el tamaño de grano crece como lo muestra la Figura 57a. Ha sido mostrado por medidas de MET que estos granos de CdS están compuestos por cristalitas mas pequeños. Las imágenes de las películas elaboradas en un sistema libre de amonio sin y con tratamiento térmico a 400 °C con CdCl<sub>2</sub> muestran superficies mucho más suaves y con granos mucho más pequeños. En estas imágenes también se observa agregados sobre la superficie de las películas, sin embargo ellos están presentes en menor cantidad. La frontera de grano es mas notoria en las películas CdS Y y CdS Z tratadas térmicamente con CdCl<sub>2</sub>, ya que el tamaño de grano crece ligeramente, como lo muestran las imágenes 62b y 62c.



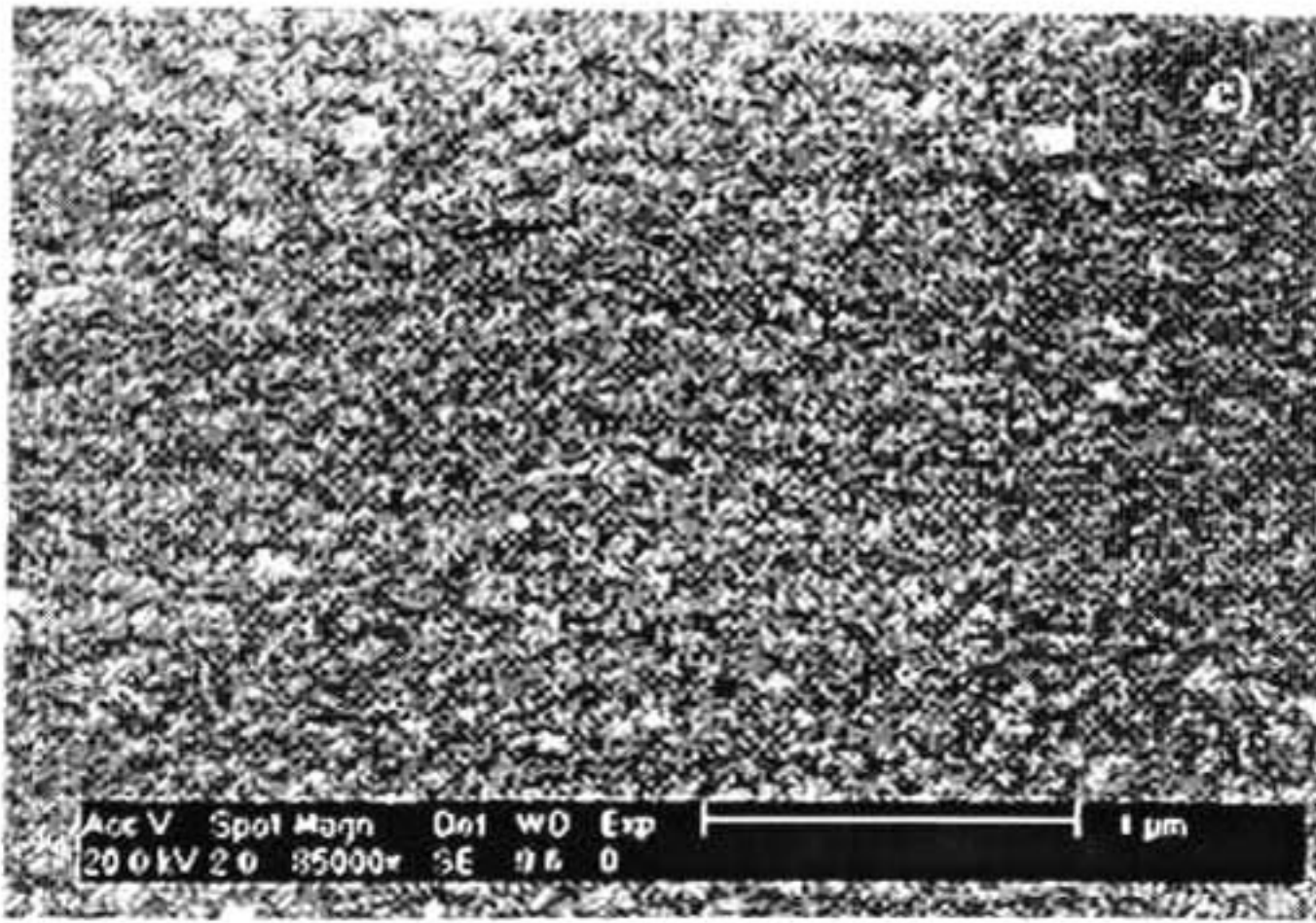
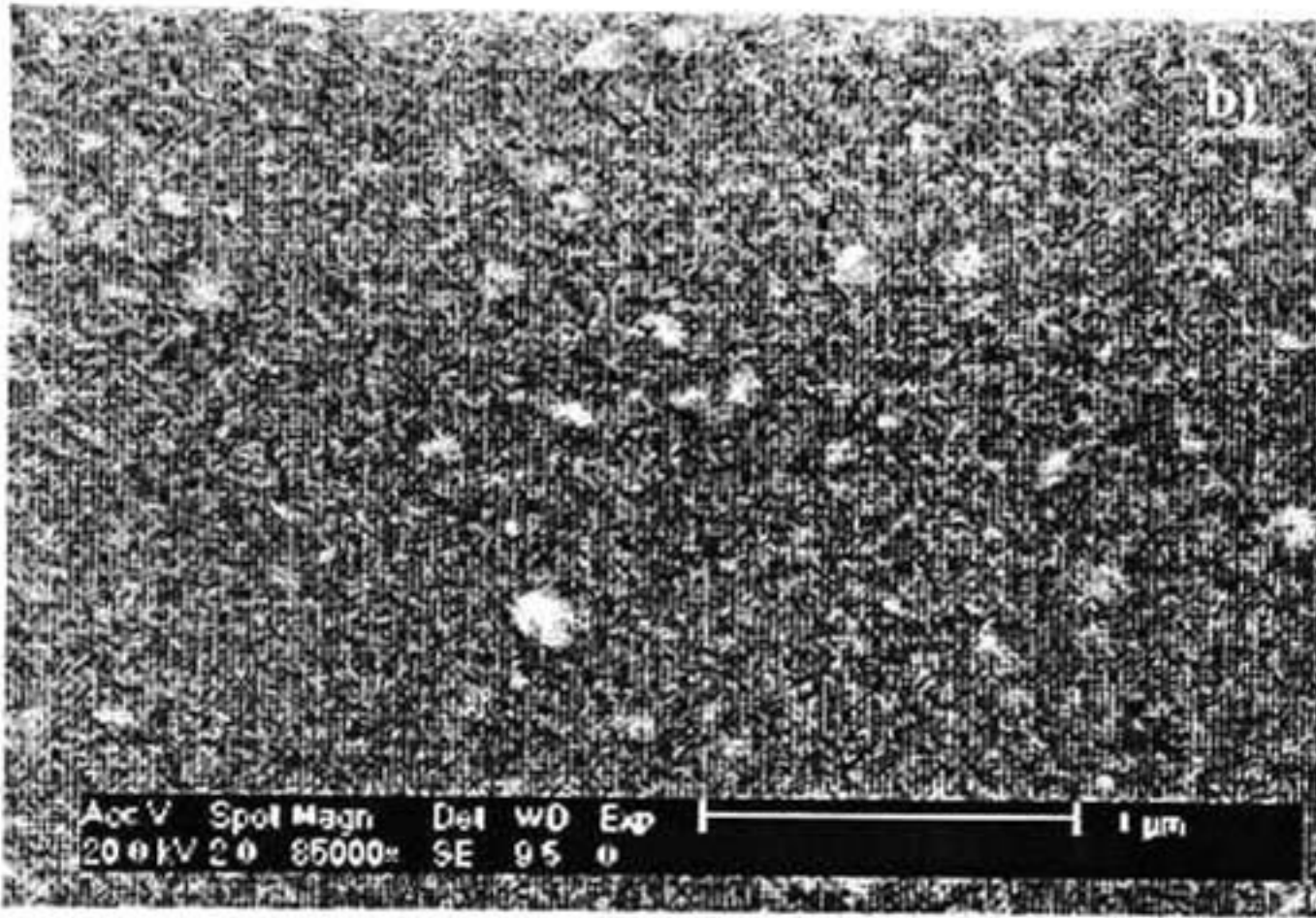
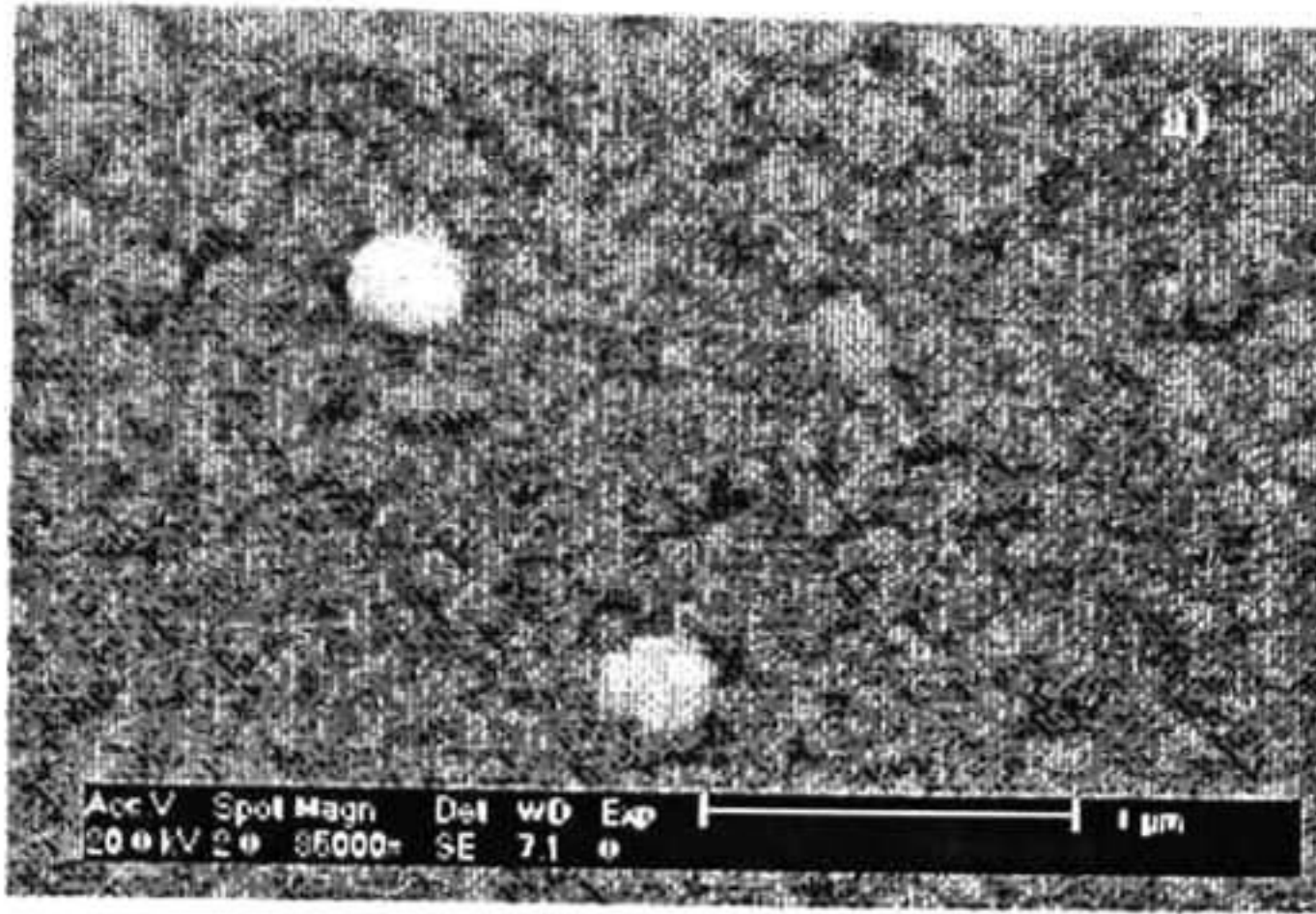


Figura 61 Imagen de MEB de las películas a) CdS X, b) CdS Y5 y c) CdS Z5, sin tratamiento.



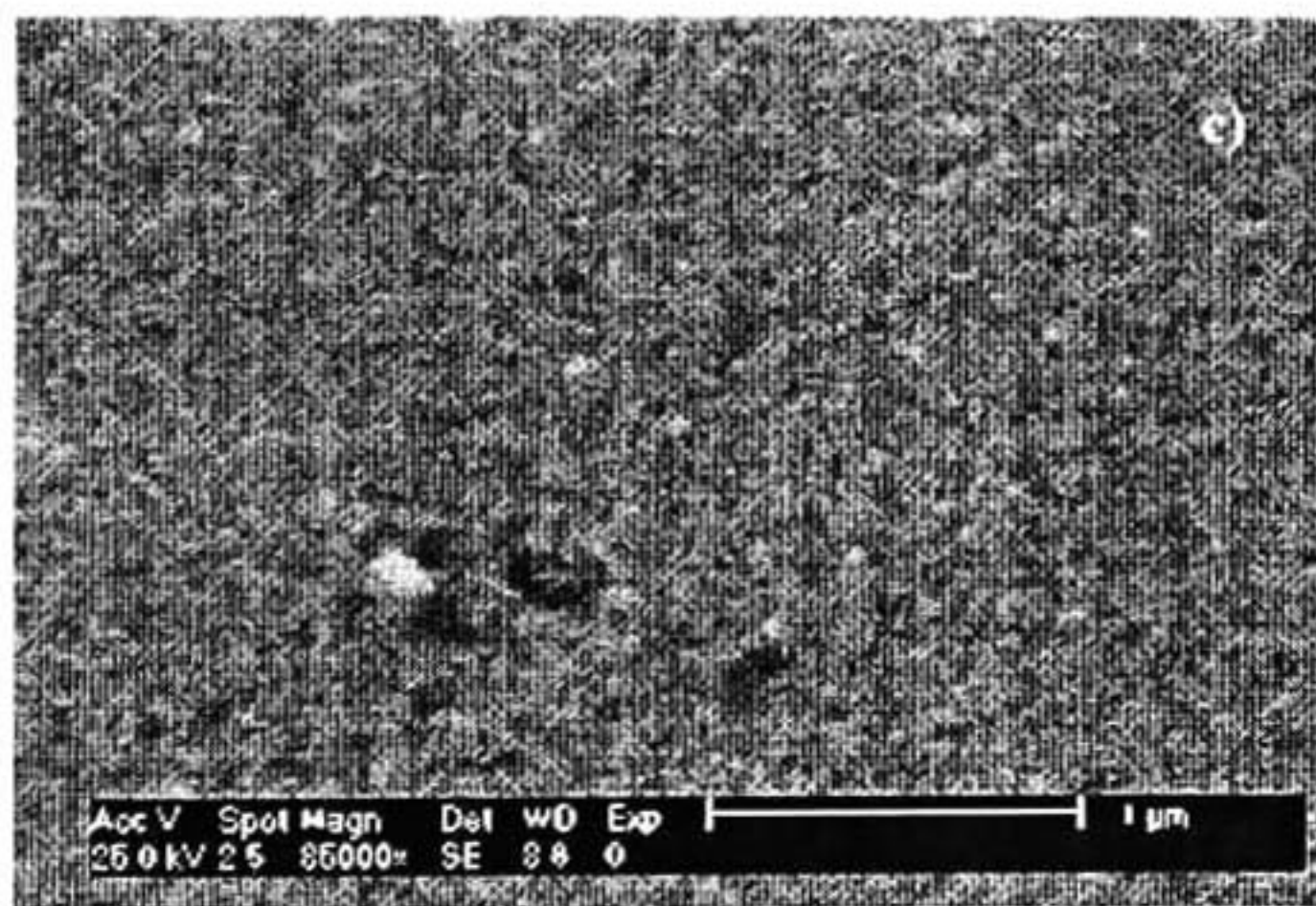
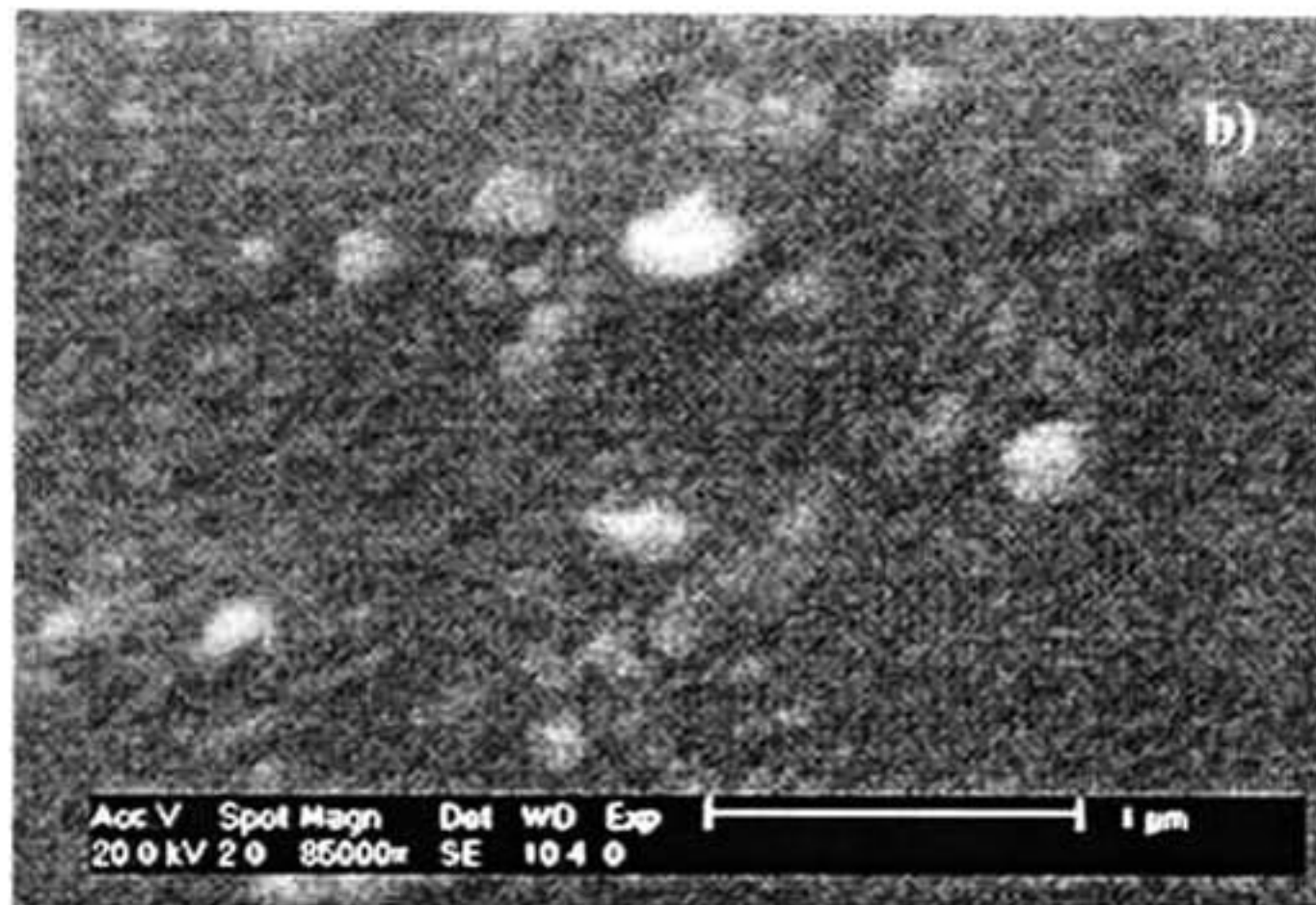
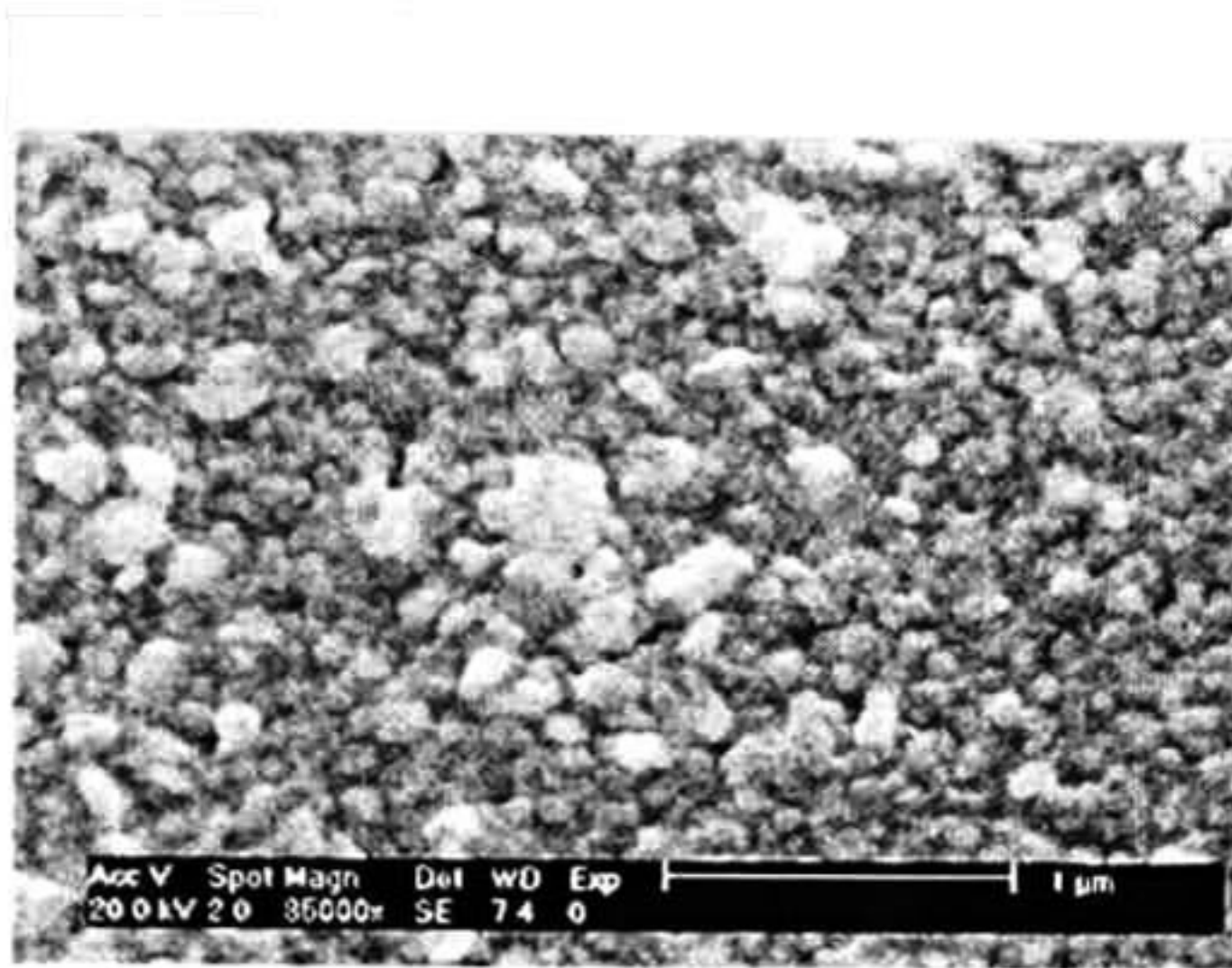
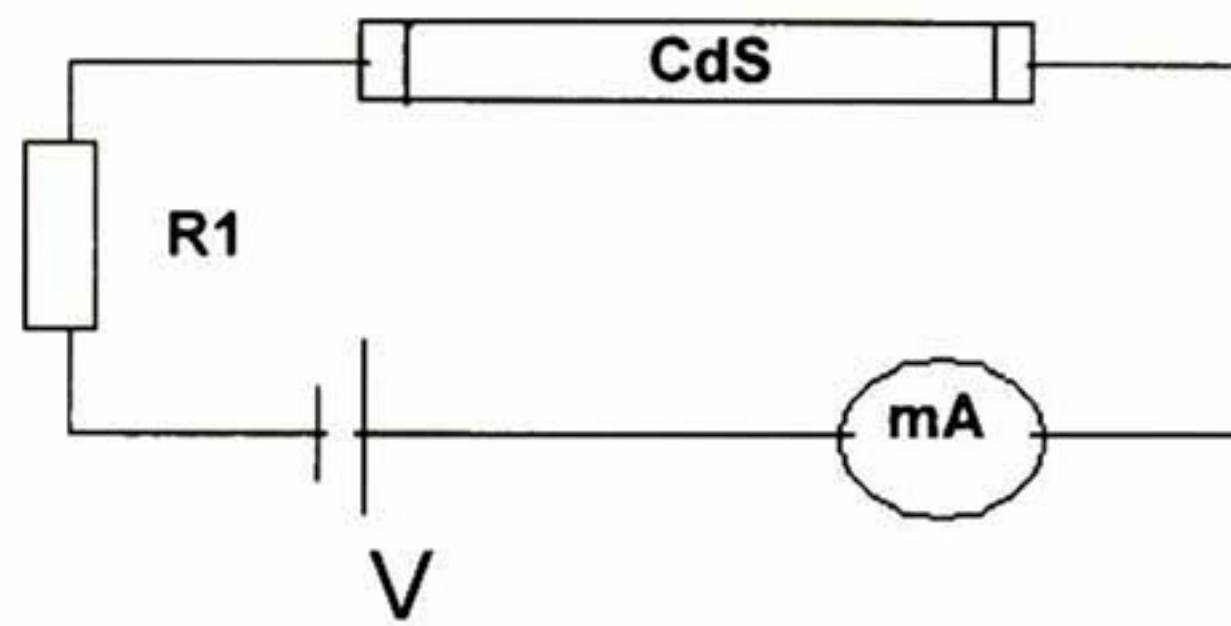


Figura 62 Imagen de MEB de las películas a) CdS X, b) CdS Y5 y c) CdS Z5, con tratamiento.



La resistividad cooplanar de las películas de CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con y sin iluminación fueron calculadas utilizando la fórmula  $\rho = RS/d$ , aquí R es la resistencia calculada para el semiconductor CdS, S es el área de la sección transversal de la película de CdS y d es la distancia entre los dos electrodos. La Figura 63 muestra un diagrama esquemático usado para calcular la resistividad cooplanar. El voltaje entre los electrodos fue de 3 Volts y la resistencia R1 la cual esta conectada en serie con el semiconductor de CdS tiene un valor de 149 KΩ.



**Figura 63 Diagrama esquemático utilizado para obtener la resistividad de las películas de CdS antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>.**

Los valores obtenidos de la resistividad de las películas de CdS X, CdS Y5, CdS Z5 con y sin tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con y sin iluminación son mostrados en la tabla 3. En esta tabla se puede apreciar que la película de CdS XCT (Tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>) es la que presenta menor resistividad eléctrica ya sea con o sin iluminación. La resistividad eléctrica de la película CdS XCT sin iluminación presenta una reducción entre 1 y 3 órdenes de magnitud con respecto a las demás películas de CdS. Cuando las películas son iluminadas, en todas ellas se ve reducida su respectiva resistividad, sin embargo la que presenta menor resistividad hasta de dos ordenes de magnitud con respecto a las películas de CdS elaboradas con un sistema libre de Amonio es nuevamente la película de CdS XCT.



Muestra	Área cm <sup>2</sup>	Distancia cm	$\rho_{SL}$ $\Omega\text{cm}$	$\rho_{CL}$ $\Omega\text{cm}$
XST	6.82E-6	2.0E-1	3.41E5	1.02E3
XCT	6.94E-6	1.5E-1	9.91E3	3.0E0
Y5CT	5.85E-6	1.0E-1	9.24E4	5.08E2
Y5ST	9.70E-6	1.0E-1	1.04E5	6.04E2
Z5ST	9.69E-6	1.0E-1	2.91E6	3.20E2
Z5CT	8.10E-6	1.0E-1	4.86E4	4.87E1

Tabla 3 Muestra la  $\rho$  cooplanar de las películas de CdS. ST=sin tratamiento, CT=con tratamiento, SL=sin luz, CL=con luz.

Mediciones de EI a temperatura ambiente sobre películas de CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 con y sin tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> y con y sin iluminación fueron hechas usando la simetría cooplanar. Las Figuras 64a y 64b muestran las curvas de los EI tanto experimental como el ajuste teórico a las películas de CdS X con tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con y sin iluminación respectivamente.

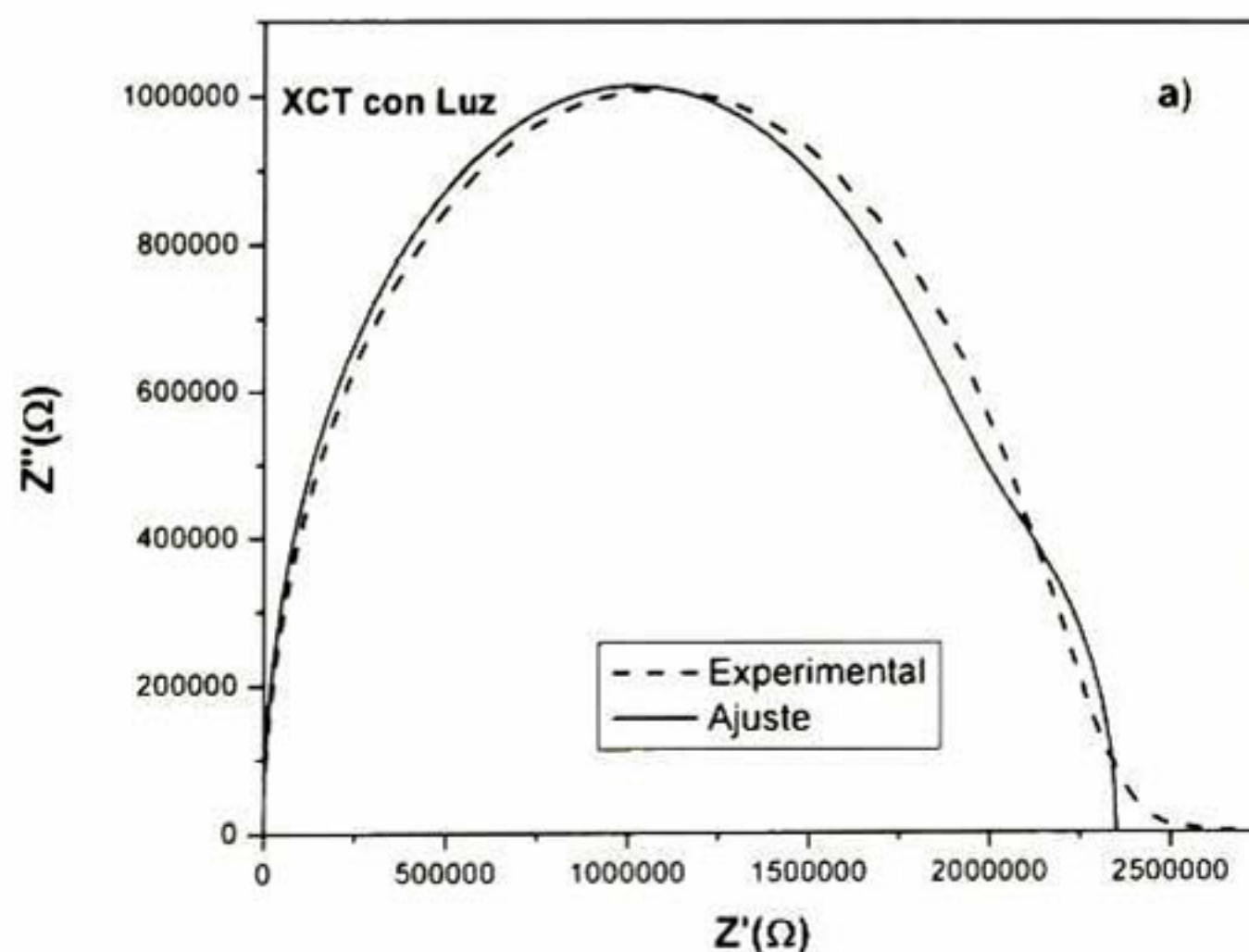


Figura 64a) EI de la película de CdS XCT con iluminación.



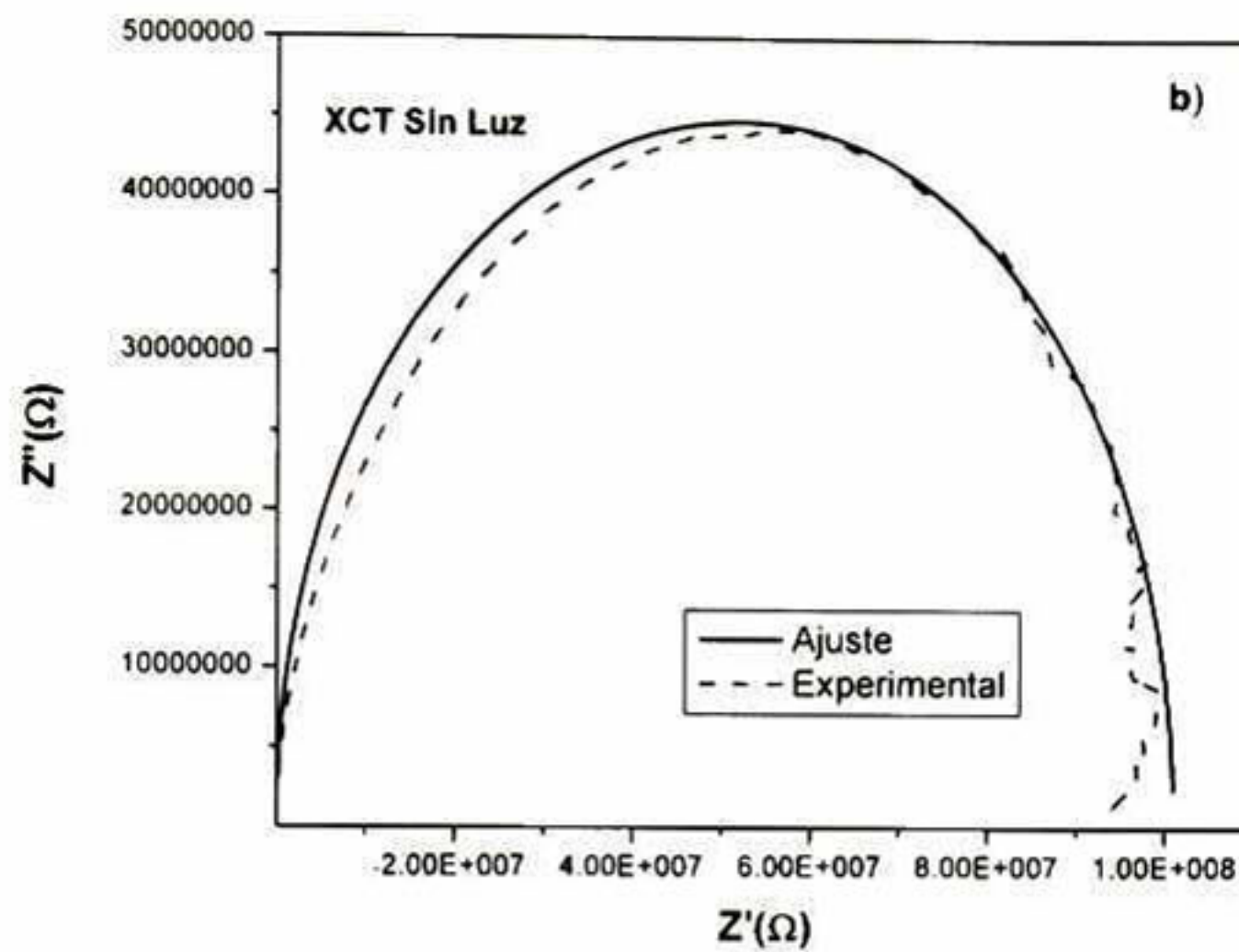


Figura 64b) EI de la película de CdS XCT sin iluminación.

De las graficas 64a y 64b podemos observar un buen ajuste teórico. La curva ajustada teóricamente fue modelado usando un circuito eléctrico compuesto por dos circuitos  $RC$  conectados en serie como el de la Figura 21. Este semicírculo teórico esta formado por dos círculos, cada círculo esta asociado a un circuito  $RC$ , el radio de cada semicírculo es directamente proporcional a la resistencia eléctrica ya sea del grano o de la frontera de grano. De acuerdo al modelo de Beick-Layer podemos asumir que el circuito  $R_g C_g$  es asociado al grano y el circuito  $R_{fg} C_{fg}$  con la frontera de grano, el semicírculo con alta frecuencia ha sido asignado al grano y el semicírculo con baja frecuencia a la frontera de grano. Del ajuste teórico obtenemos la resistencia y la capacitancia del grano ( $R_g$ ,  $C_g$ ) y de la frontera de grano ( $R_{fg}$ ,  $C_{fg}$ ) de las películas de CdS. Usando estos parámetros y las ecuaciones del modelo de Brick-Layer mostradas en la tabla 4, obtenemos la resistividad y la fracción de volumen del grano y la frontera de grano. Cuando la película de CdS XCT es iluminada del circuito eléctrico equivalente obtenemos una  $R_g=1.9625E6 \Omega$ ,  $C_g=1.759E-13$  y una  $R_{fg}=4.55E5 \Omega$ ,  $C_{fg}=8.078E-12$  F, mientras que los valores de la resistencia eléctrica y la capacitancia tanto del grano como la frontera de grano de la película de CdS XCT sin iluminación fueron  $5.2E7 \Omega$ ,  $8E-16$ F y  $4.8E7 \Omega$ ,  $3E-15$ F respectivamente. La distancia  $l$  entre los contactos y el área transversal  $S$  de la muestra



CdS XCT fueron  $1.5E-3m$  y  $450E-12m^2$ . De las graficas 64a y 64b se aprecia que el radio del semicírculo del espectro de impedancia correspondiente a la película de CdS XCT sin iluminación es mayor dos órdenes de magnitud que cuando la película es iluminada. Esto se debe a que cuando la muestra es iluminada la densidad de portadores en el semiconductor aumenta y por consiguiente la resistencia eléctrica disminuye.

Las Figuras 65a y 65b muestran los espectros de impedancia correspondiente a la película de CdS YCT con y sin iluminación respectivamente. De la curva ajustada teóricamente para la película CdS YCT con iluminación se obtiene una  $R_g=2.8E7 \Omega$ ,  $C_g=1.6E-13$  y una  $R_{fg}=8.1E7 \Omega$ ,  $C_{fg}=5.05E-15$  F, mientras que los valores obtenidos de la resistencia eléctrica y la capacitancia del grano y la frontera de grano para la misma película de CdS YCT pero sin iluminación son  $R_g=5.8E8 \Omega$ ,  $C_g=4E-13$  y  $R_{fg}=3E7 \Omega$ ,  $C_{fg}=9.78E-8$  respectivamente. El área transversal  $S$  y la distancia  $l$  de la muestra CdS YCT fue de  $800E-12 m^2$  y  $1E-3 m$  respectivamente. De las graficas 65a y 65b también podemos apreciar que el diámetro de la curva de la Figura 65b es un poco mayor que la curva obtenida cuando la muestra es iluminada.

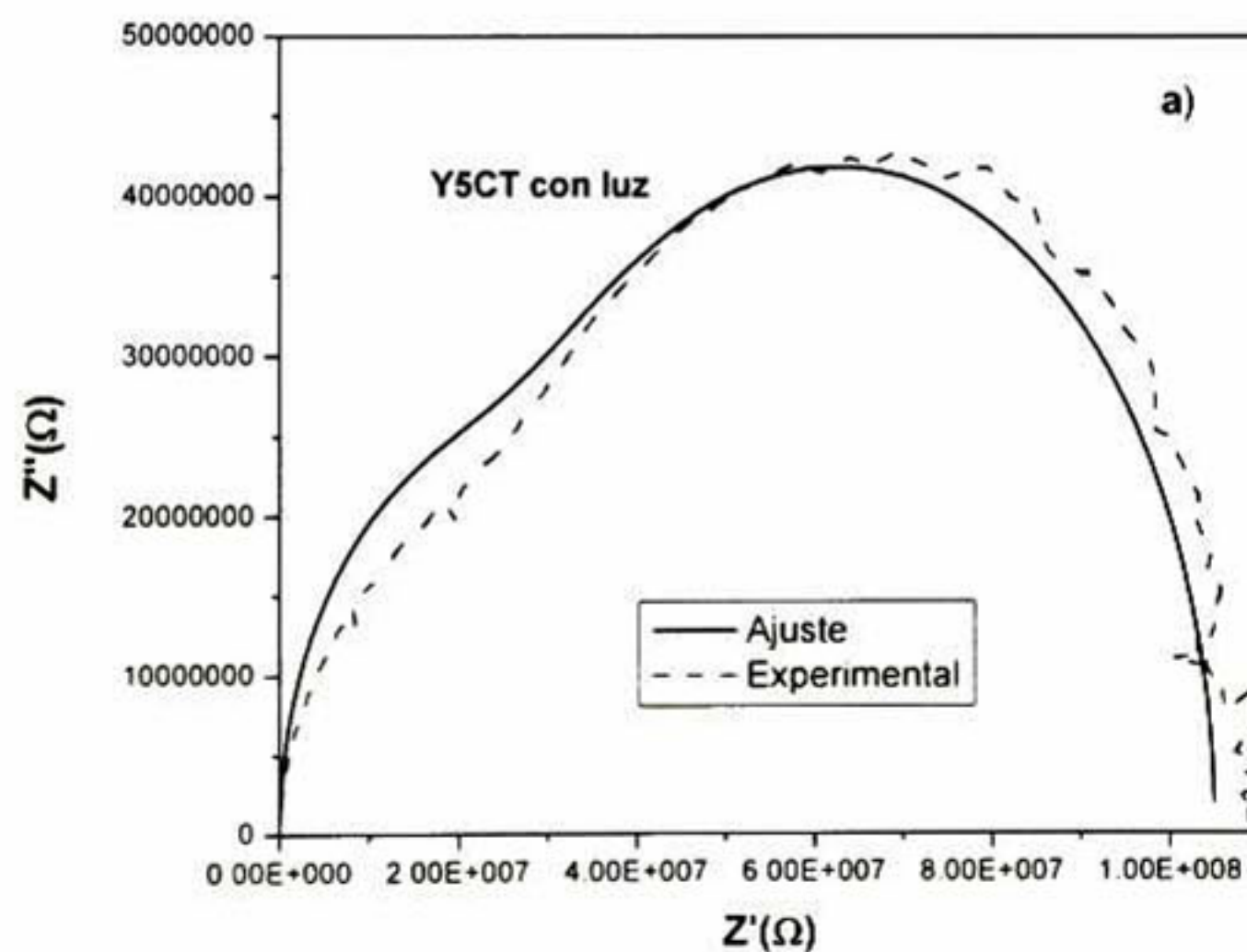


Figura 65a) EI de la película CdS Y5CT con iluminación.



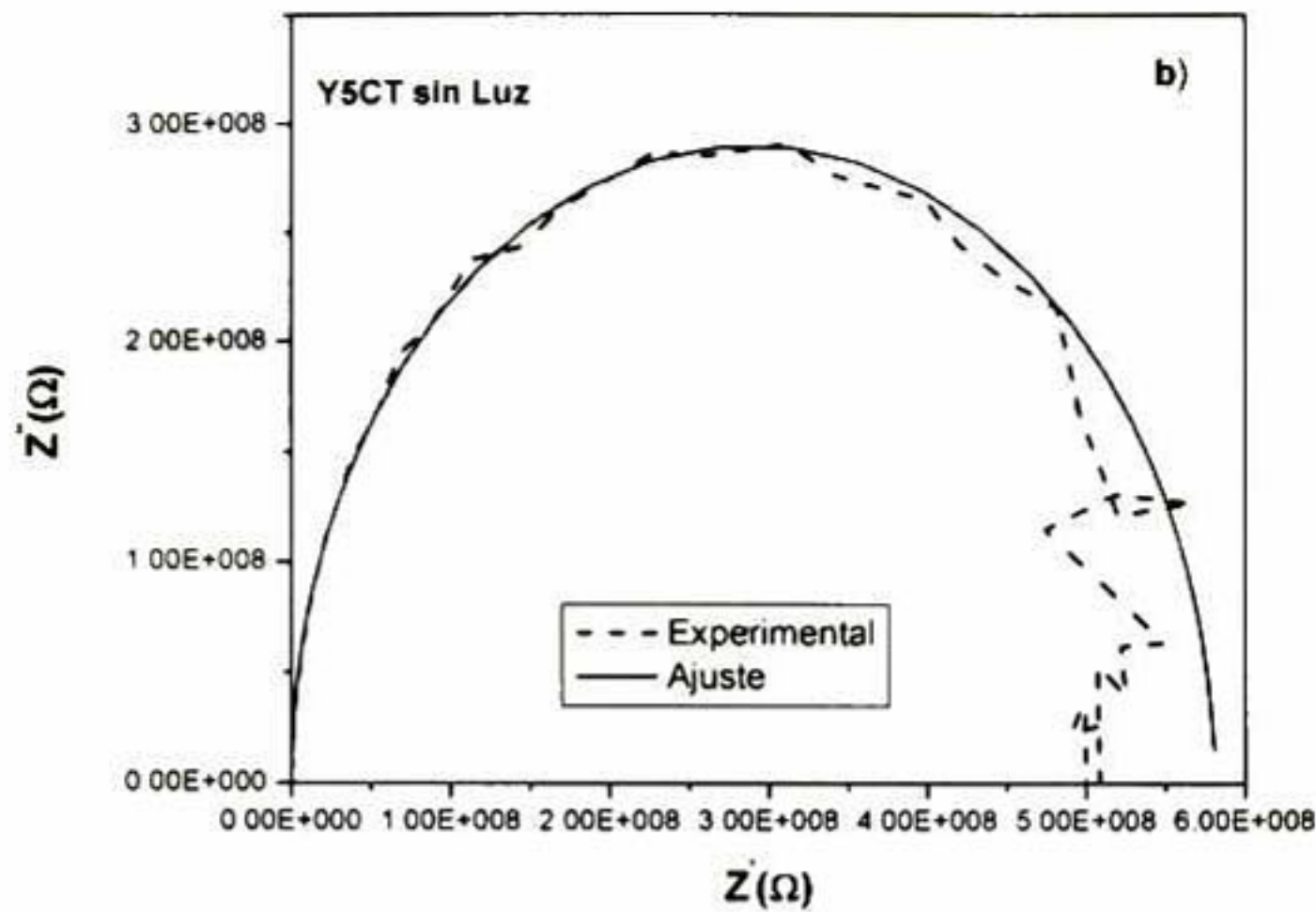


Figura 65b) EI de la película CdS Y5CT sin iluminación.

Finalmente las mediciones de EI para la película de CdS Z5CT con y sin iluminar son mostradas en las Figuras 66a y 66b respectivamente. Del ajuste teórico hecho a la muestra de CdS Z5CT iluminada obtuvimos los siguientes valores de resistencia eléctrica y capacitancia para el grano y la frontera de grano,  $R_g=6E5 \Omega$ ,  $C_g=4E-11F$  y  $R_{fg}=5E5$ ,  $C_{fg}=3.19E-6F$  respectivamente. Cuando la muestra no es iluminada el circuito eléctrico equivalente usado para realizar el ajuste presenta una  $R_g=9E7 \Omega$  y una  $C_g=3.8E-13F$  para el grano y una  $R_{fg}=8E7 \Omega$ ,  $C_{fg}=1.5E-12F$  para la frontera de grano.

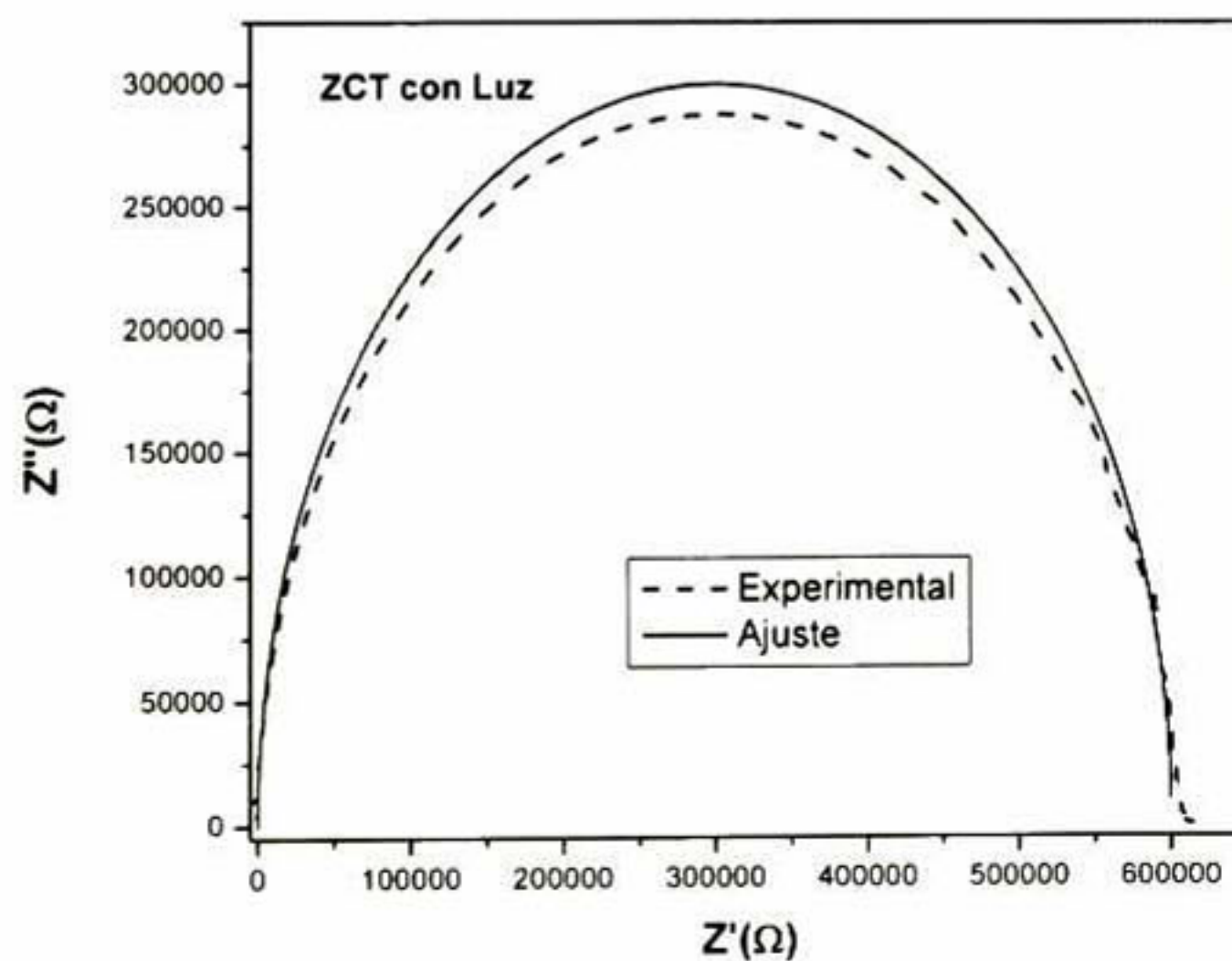


Figura 66a) EI de la película CdS Z5CT con iluminación.



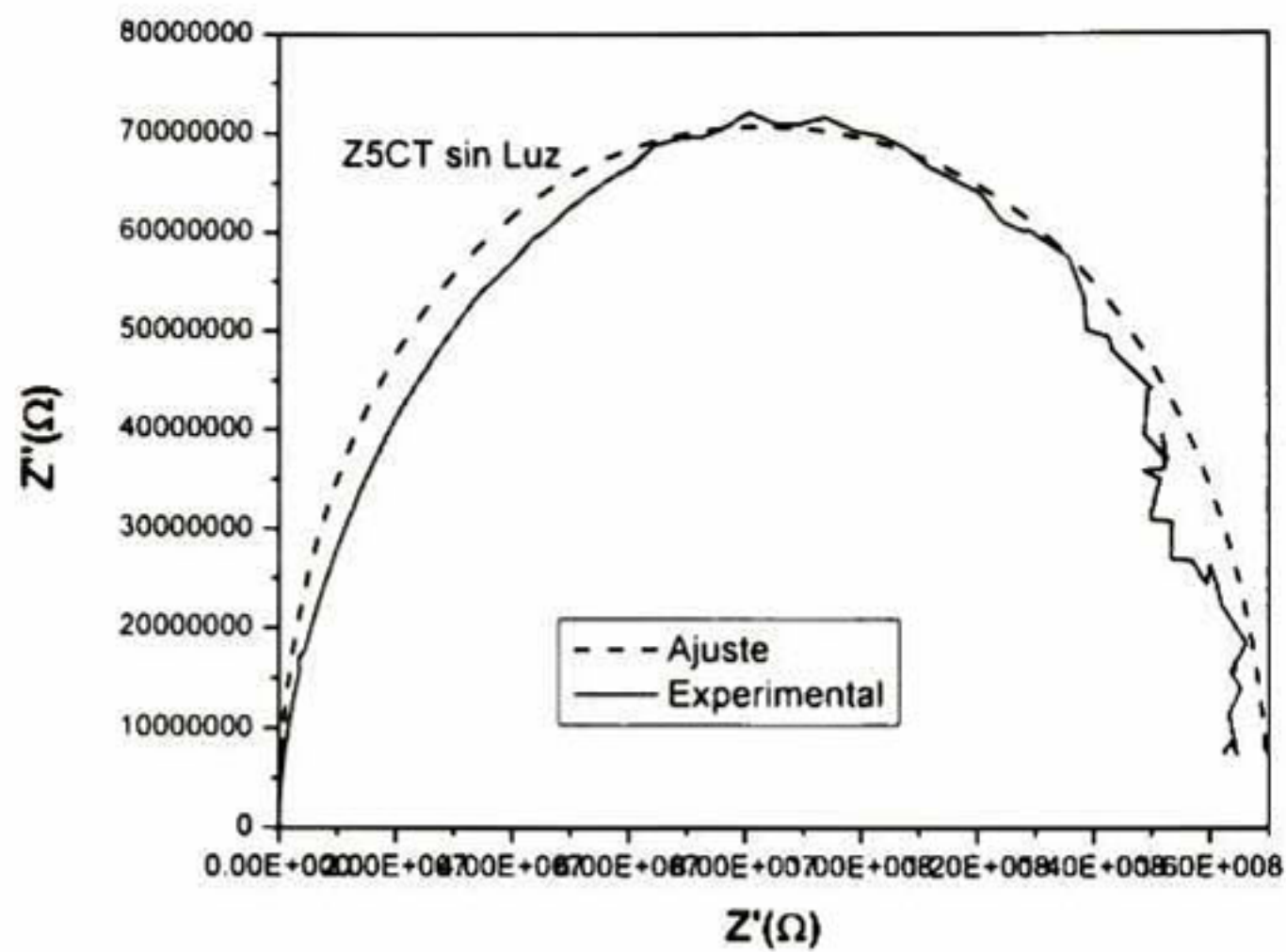


Figura 66a) EI de la película CdS Z5CT sin iluminación.

La longitud  $l$  entre los contactos y el área transversal de la muestra fue  $1\text{E-}3\text{m}$  y  $750\text{E-}12\text{m}^2$  respectivamente. Comparando las graficas 66a y 66b podemos observar que el diámetro de la curva de la muestra iluminada es mucho menor que la curva obtenida cuando la muestra no es iluminada.

De los ajustes teóricos hechos a todas las películas de CdS con y sin tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  con y sin iluminación, se obtuvieron la resistencia eléctrica y la capacitancia del grano y la frontera de grano de las películas CdS X, CdS Y5 y CdS Z5. Utilizando estos datos así como la longitud  $l$  y la sección transversal  $S$  de cada muestra en las ecuaciones del modelo Brick-Layer, se calculó la resistividad eléctrica del grano y la frontera de grano de las películas de CdS XCT, CdS Y5CT, los cuales son mostrados en la tabla 4. Podemos observar que en todos los casos la resistividad eléctrica del grano es menor que la resistividad eléctrica de la frontera de grano, esto quiere decir que la conducción de la corriente eléctrica es por granos.



Muestra	$\rho$ grano ( $\Omega\text{cm}$ ) SL	$\rho$ f. grano ( $\Omega\text{cm}$ ) SL	$\rho$ grano ( $\Omega\text{cm}$ ) CL	$\rho$ f. grano ( $\Omega\text{cm}$ ) CL
XCT	1.80E3	1.56E3	5.88E2	2.1E6
XST	1.13E5	-----	2.52E3	3.28E4
Y5CT	4.64E4	5.87E8	2.24E3	6.82E3
Y5ST	1.06E5	-----	1.29E3	1.46E6
Z5CT	6.75E3	2.40E4	4.50E1	3.00E6
Z5ST	1.94E3	9.17E8	3.29E3	1.78E4

**Tabla 4** Muestra la  $\rho$  de los granos y frontera de grano de las películas de CdS con y sin iluminación.

Las Figuras 67a y 67b muestran los DRX de las películas de CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 depositadas por baño químico sobre substratos de vidrio-SnO<sub>2</sub> y vidrio-ITO respectivamente. Para la generación de los rayos-X se utilizó un blanco de cobalto. Todos los patrones de difracción de las diferentes películas de CdS depositadas sobre substrato vidrio-SnO<sub>2</sub> muestran los mismos picos de difracción, los cuales corresponden unos a la película de CdS, otros a la película de SnO<sub>2</sub> y algunos picos son comunes a las dos películas. Los picos de difracción que corresponden a la película de CdS están localizados aproximadamente en 31, 32.85, 61 y 64.56° los cuales coinciden con las líneas de difracción (002), (101), (112) y (004) del CdS hexagonal. Los picos de difracción relacionados con la película de SnO<sub>2</sub> se encuentran cercanos a 31, 39.56, 44.37, 61 y 64.56° los cuales coinciden con la línea de difracción (110), (101), (200), (211) y (220) del SnO<sub>2</sub> tetragonal. La Figura 67b muestra que todos los patrones de difracción de las diferentes películas CdS depositadas sobre vidrio-ITO son prácticamente iguales. También en estos DRX existen picos que corresponden a la película de CdS, otros corresponden a la película de ITO y hay picos comunes a las dos películas. Los picos de difracción que están relacionados con la película de CdS se encuentran cerca de los 31 y 61° y coinciden con las líneas de difracción (002) y (200) del CdS hexagonal. Los picos de difracción correspondientes a la película de ITO se



encuentran localizados alrededor de 25, 35.5, 41.5 y 60° los cuales corresponden a las líneas de difracción (211), (222), (400) y (440) del ITO cúbico.

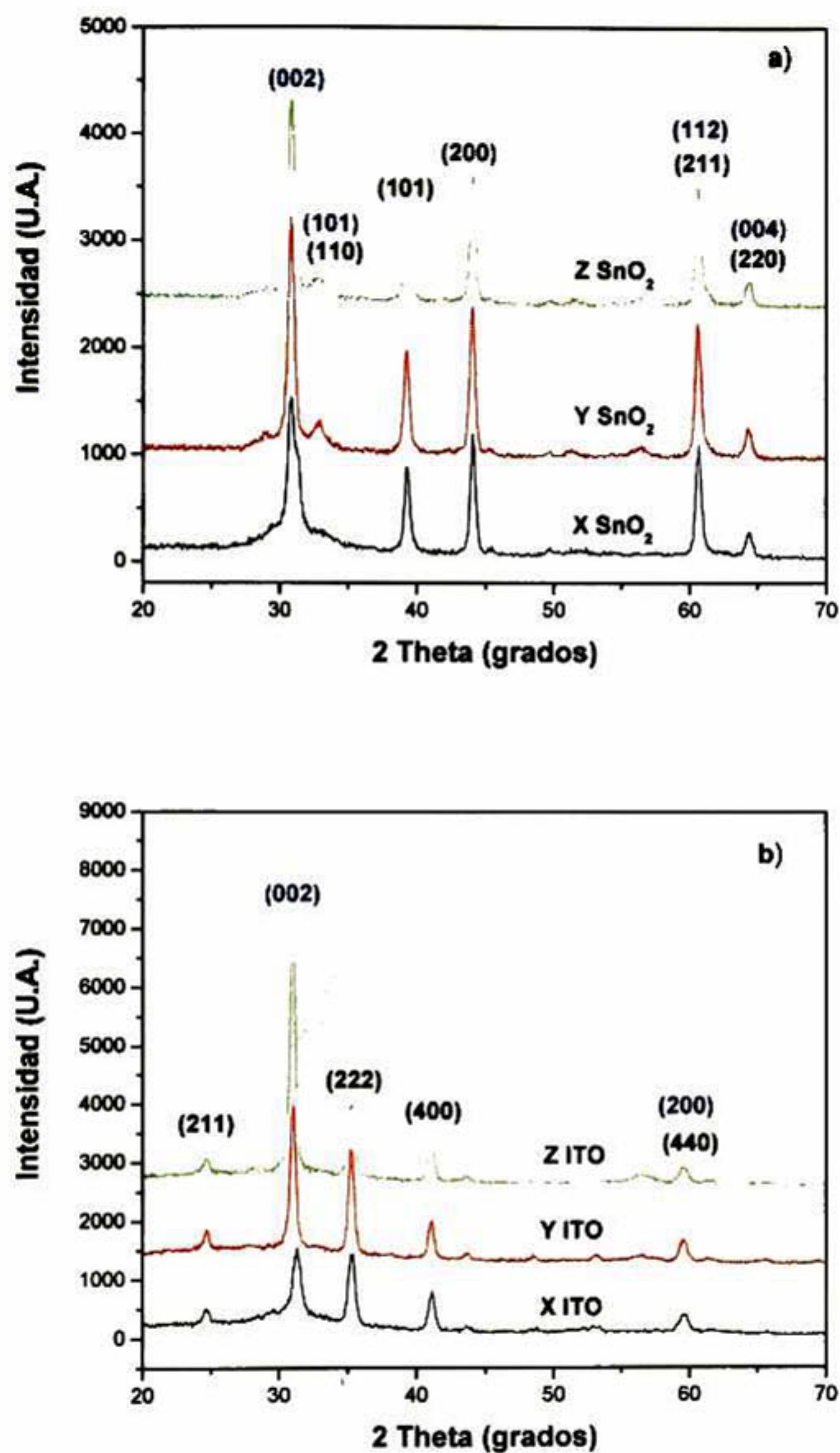


Figura 67 DRX de las películas de CdS X, CdS Y5, CdS Z5 sobre a) vidrio-SnO<sub>2</sub> y b) vidrio-ITO.



Las medidas de transmisión óptica de las películas de CdS X, CdS Y5 y CdS Z5 depositadas por baño químico sobre substratos de vidrio-SnO<sub>2</sub> o Vidrio-ITO son mostradas en la Figura 68. De los ETO de la Figura 68 podemos ver que la transmisión de las diferentes películas de CdS depositadas sobre vidrio-SnO<sub>2</sub> a longitudes de onda mayores a 500 nm se encuentra entre 60 y 70 % , mientras que la transmisión óptica de las diferentes películas de CdS depositadas sobre vidrio-ITO esta entre 65 y 85%. Siendo la película de CdS X depositada sobre vidrio-ITO la que presenta mayor transmisión óptica mientras que la película CdS Z5 depositada sobre vidrio-SnO<sub>2</sub> es la de menor transmisión óptica. Como estos sistemas (vidrio-COT-CdS) van a ser parte de CSPD los ETO de la Figura 65 nos indica que entre mayor sea la transmisión óptica entonces mayor será la fotocorriente en la celda solar y por ende su eficiencia.

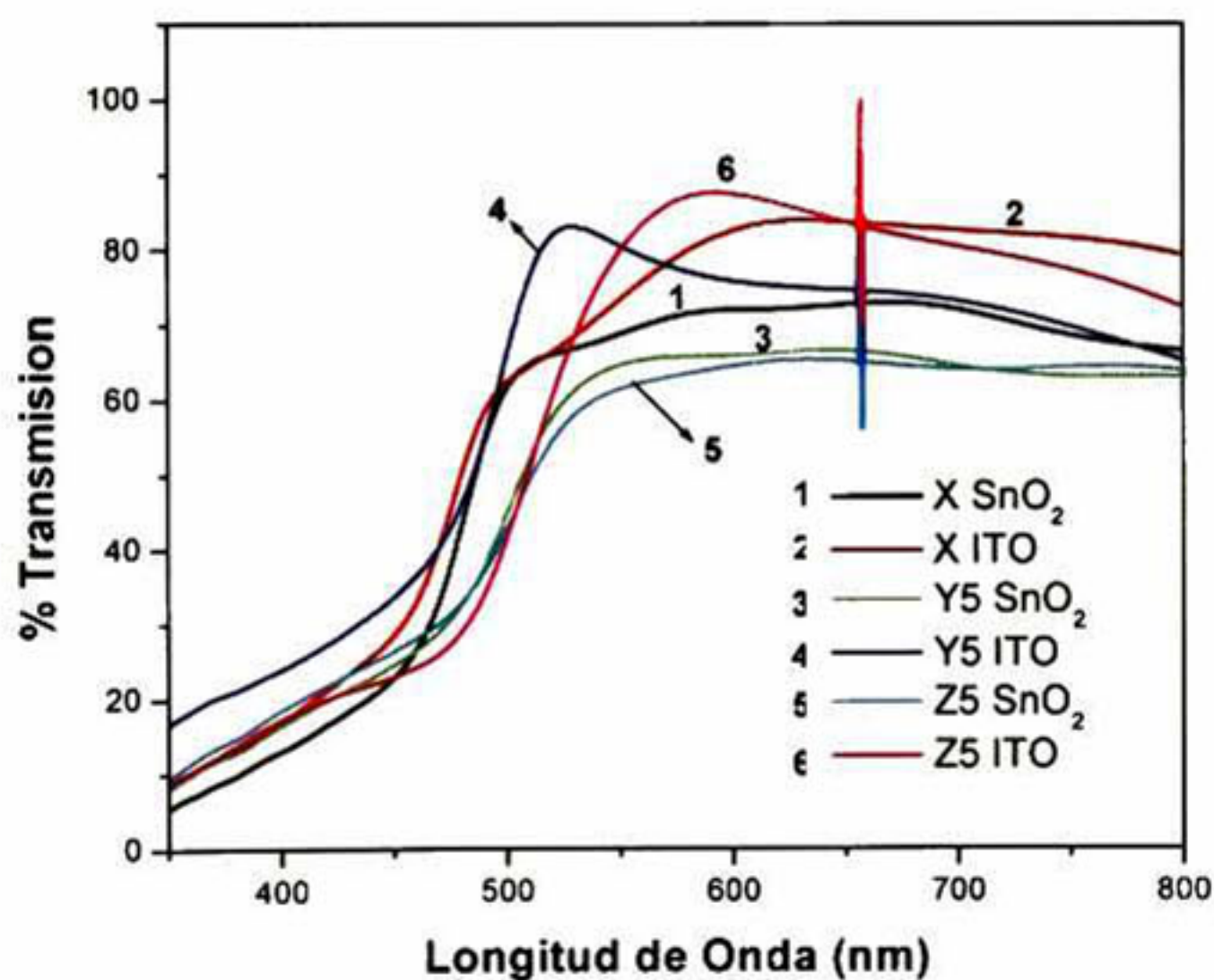


Figura 68 Espectros de transmisión óptica de las diferentes películas de CdS sobre substratos vidrio-SnO<sub>2</sub> o Vidrio-ITO.



#### **IV.4 Influencia del Tratamiento Térmico Con y Sin CdCl<sub>2</sub> en las Películas Delgadas de CdTe Con y Sin Te Sobre sus Propiedades Eléctricas**

El desarrollo de un contacto trasero eficiente y estable es esencial para la estabilidad de la celda solar CdS/CdTe. El CdTe tiene una alta afinidad electrónica y por lo tanto un contacto con alta función de trabajo ( $>4.5\text{eV}$ ) es requerido para formar un buen contacto ohmico sobre el CdTe tipo-*p*. Muchos metales no presentan alta función de trabajo, así, los contactos traseros sobre la celda solar CdTe/CdS frecuentemente muestran un comportamiento no ohmico en sus característica I-V las cuales es atribuidas a una barrera Schottky al contacto trasero. Esta barrera Schottky incrementa la resistencia de contacto de tal modo que reduce el funcionamiento de la celda solar. Una aproximación para superar este problema es bajando la barrera introduciendo un semiconductor degenerado intermedio, el cual incrementa la conductividad y crea una barrera de tunelaje. Para lograr este propósito algunos autores han propuesto un decapado con diferentes ácidos a la película CdTe para producir una superficie rica en Te y posteriormente aplicar el contacto trasero. Los contactos traseros mas investigados hasta ahora son Cu/Au, Cu/grafito, ZnTe:Cu. Siguiendo esta misma línea, nos abocamos a estudiar el efecto que tiene en las propiedades eléctricas el tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> en las películas delgadas de CdTe con y sin la capa de Te, la diferencia de este estudio con los reportados en la literatura, es que dicha capa de Te fue depositada por baño químico y presento un espesor de 2  $\mu\text{m}$ . Las películas de CdTe utilizadas en este trabajo se elaboraron con el método SEC y tuvieron un espesor de 4  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Para realizar tal estudio se realizaron las siguientes cuatro series:

- 1.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/CdCl<sub>2</sub>/Te/Au (CTCTe)
- 2.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/CdCl<sub>2</sub>/Au (CTSTe)
- 3.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/Te/Au (STCTe)
- 4.- Vidrio/SnO<sub>2</sub>/CdTe/Au (STSTe)

. En la Figura 69 se presenta el patrón de difracción de rayos-X correspondiente a la película de CdTe depositada por sublimación en espacio cercano sobre substrato de vidrio, todas las películas de CdTe presentan el mismo patrón. Este patrón de DRX muestra tres picos de difracción en 24°, 35° y 46.3° los cuales coinciden con la línea de difracción (111), (220) y (311) del CdTe cúbico respectivamente.



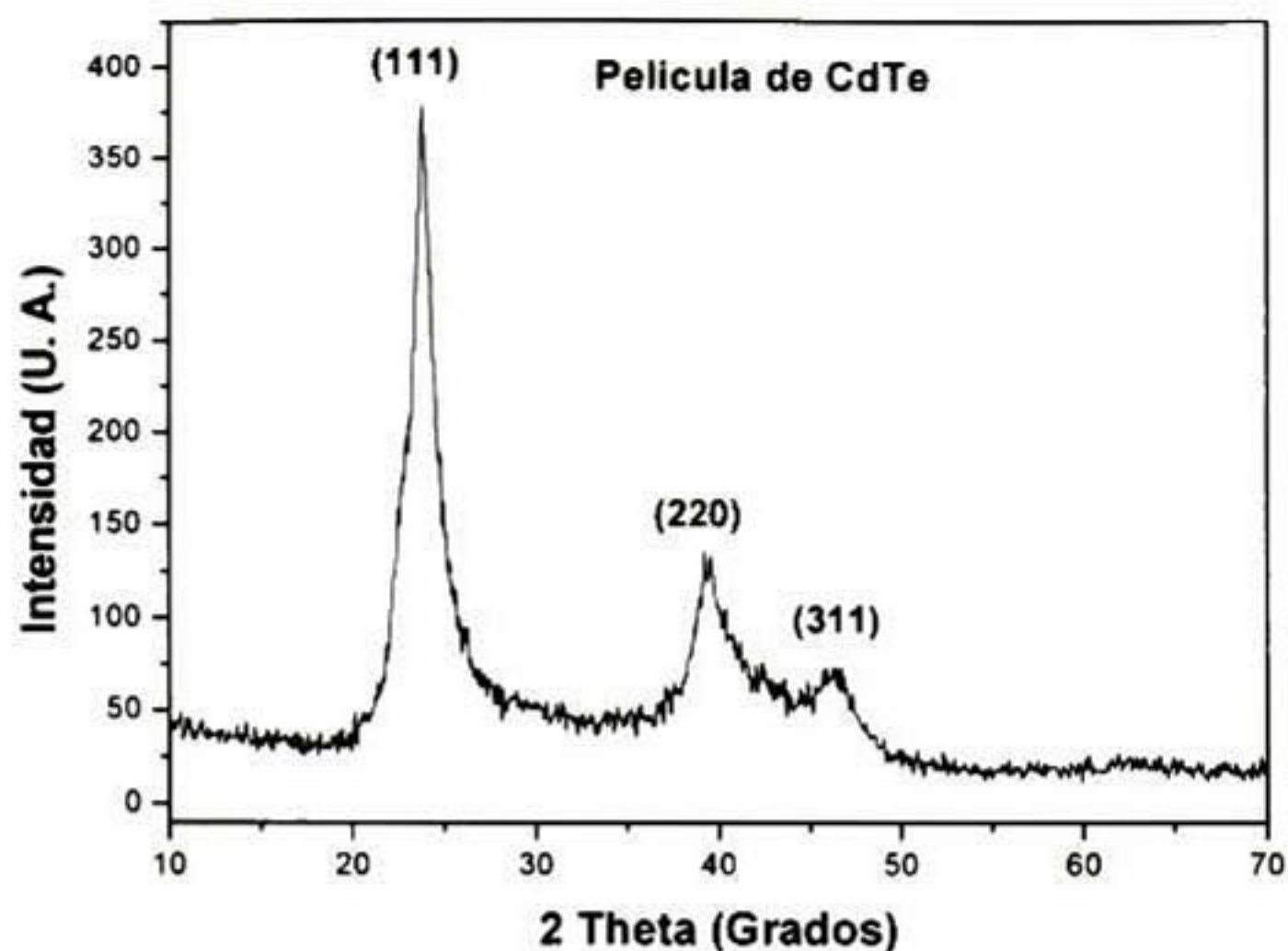


Figura 69 DRX del CdTe cúbico depositada por SEC sobre vidrio.

En la Figura 70 son mostrados los espectros Raman de la capa de Te depositada sobre películas de CdTe previamente tratada térmicamente con  $\text{CdCl}_2$  (en medio) y después calentada a  $400^\circ\text{C}$ . También se muestra el espectro Raman del Te en polvo.

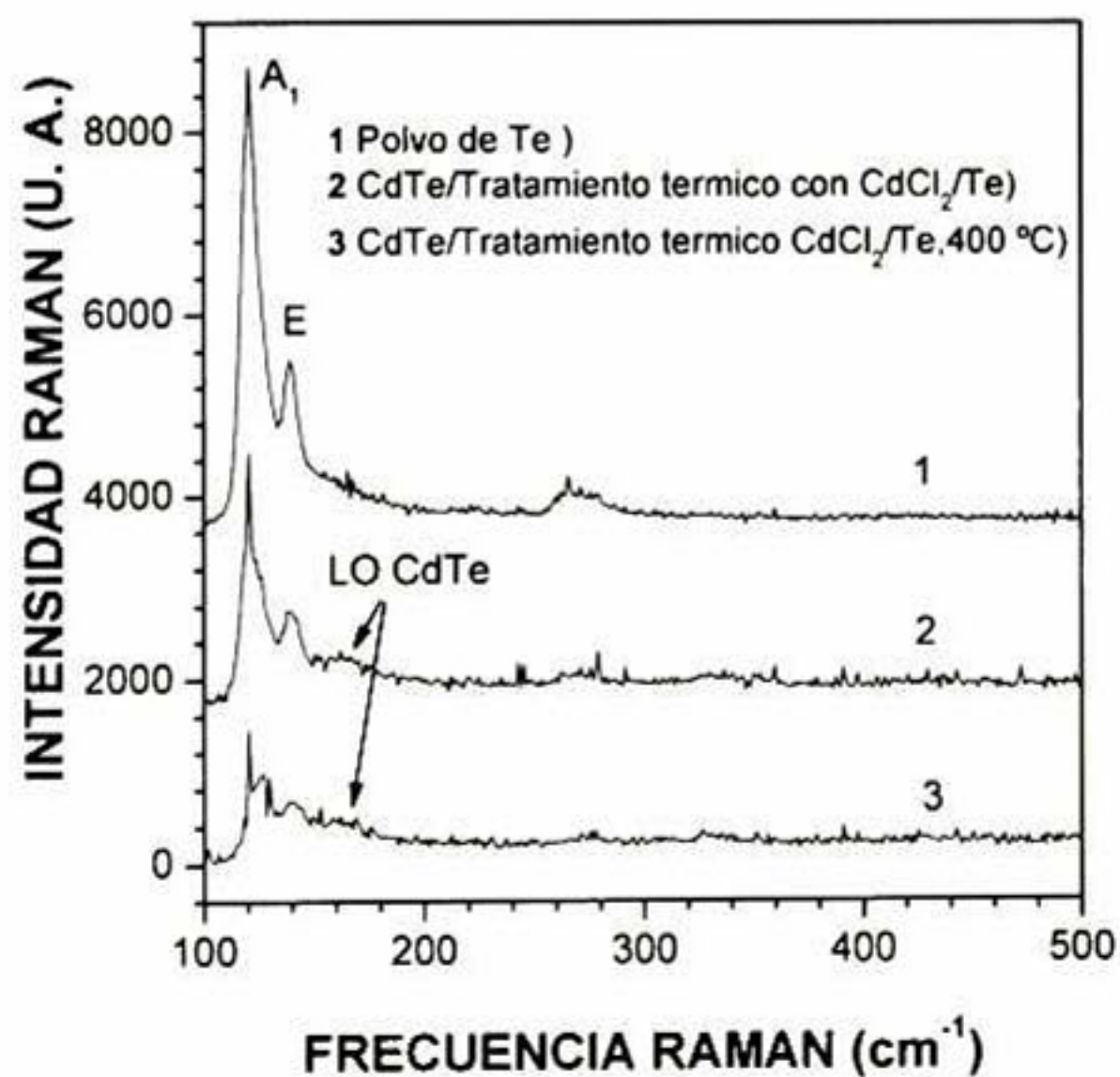


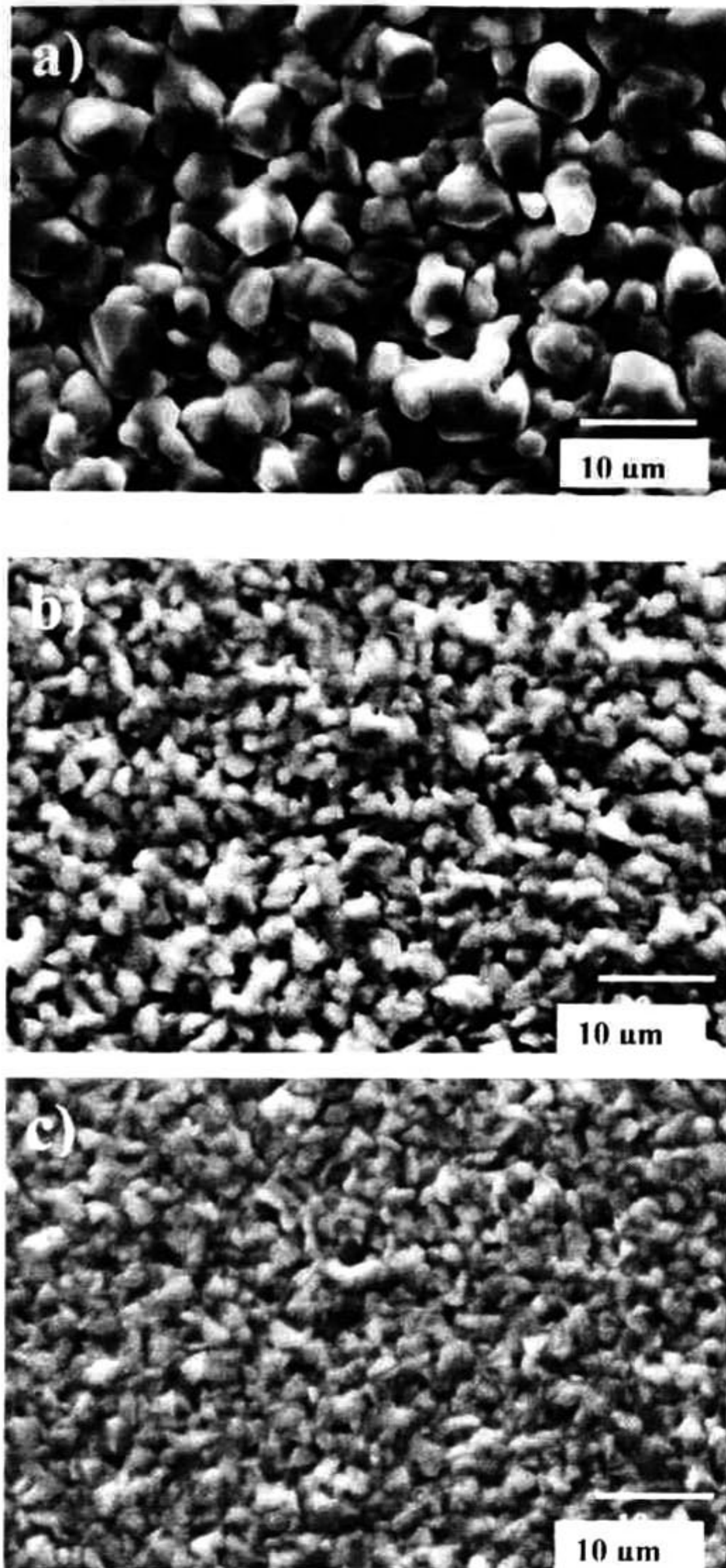
Figura 70 Espectros Raman de capa de Te depositadas sobre CdTe previamente tratadas con  $\text{CdCl}_2$  antes y después de ser tratadas térmicamente.



Los espectros Raman de las muestras CdTe/Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te antes y después del tratamiento térmico, muestran dos picos cerca de 120 y 140 cm<sup>-1</sup>, los cuales también aparecen con gran intensidad en el espectro Raman de los polvos de Te. Estos picos son asignados a los modos de vibración de los fonones A<sub>1</sub> y E del polvo de Te<sup>62</sup>. Estos espectros muestran también un hombro cerca de 160 cm<sup>-1</sup>, el cual corresponde al fonon óptico longitudinal del CdTe<sup>63</sup>. Los picos en el espectro Raman de la muestra CdTe/Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te tratada posteriormente térmicamente son menos intensos que la muestra sin tratar térmicamente. Esto puede ser debido a la difusión del Te a la película de CdTe.

La morfología de la superficie de algunas películas estudiadas es mostrada en la Figura 71. La imagen de MEB en la Figura 71a) corresponde a la superficie de la película de CdTe y esta muestra una estructura granular uniforme con granos grandes y fronteras de grano muy bien definidos, los cuales son característicos de películas de CdTe depositadas por la técnica SEC<sup>64</sup>. El tamaño de grano en esta imagen está entre 2 y 6 μm. La Figura 71b) muestra la superficie del sistema CdTe/Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te antes del tratamiento térmico. La estructura granular observada en esta imagen es también uniforme con pequeños granos de Te cubriendo la superficie de CdTe. El tamaño de los granos de Te está entre 1 y 2 μm. La imagen de MEB en la Figura 71c) corresponde a la muestra CdTe/Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te después de ser tratada a 400 °C. Esta imagen muestra el efecto del calentamiento en aire sobre la morfología de la superficie de la capa de Te. Se observa claramente que la estructura granular es más compacta después del tratamiento térmico. No se aprecia con claridad que el tamaño de grano se modifique con el tratamiento térmico. Las fronteras de grano son menos definidas en esta imagen y es evidente que los granos empiezan a colapsarse.





**Figura 71** Imagen de MEB de a) Película de CdTe, b) Capa de Te sobre película de CdTe tratada con CdCl<sub>2</sub> sin tratamiento térmico y c) Capa de Te sobre película de CdTe tratada con CdCl<sub>2</sub> con tratamiento térmico a 400 °C.



La influencia del tratamiento térmico a la película de Te sobre el comportamiento eléctrico de las muestras CdTe/Tratadas con CdCl<sub>2</sub>/Te fueron determinadas de las medidas corriente contra voltaje. En la Figura 72 son mostradas, en escala log-log, la curva corriente contra voltaje para estas muestras después de ser tratadas térmicamente a 400 °C, y la muestra CdTe. Se puede observar un comportamiento lineal de las curvas experimentales en la escala log-log, las cuales fueron ajustadas a líneas rectas continuas. De la intersección de la línea recta con el eje de la corriente es log (1/R), donde R es la resistencia eléctrica de la muestra, se puede observar que estas intersecciones en los datos CdTe/Te y CdTe/Tratada con CdCl<sub>2</sub>/Te son dos y tres ordenes de magnitud mas grande que la muestra CdTe, respectivamente. Así, el tratamiento térmico a 400 °C de la capa de Te sobre las muestras CdTe y CdTe/ Tratada con CdCl<sub>2</sub> tienen una gran influencia, la cual consiste en una reducción de dos y tres ordenes de magnitud en su resistencia eléctrica.

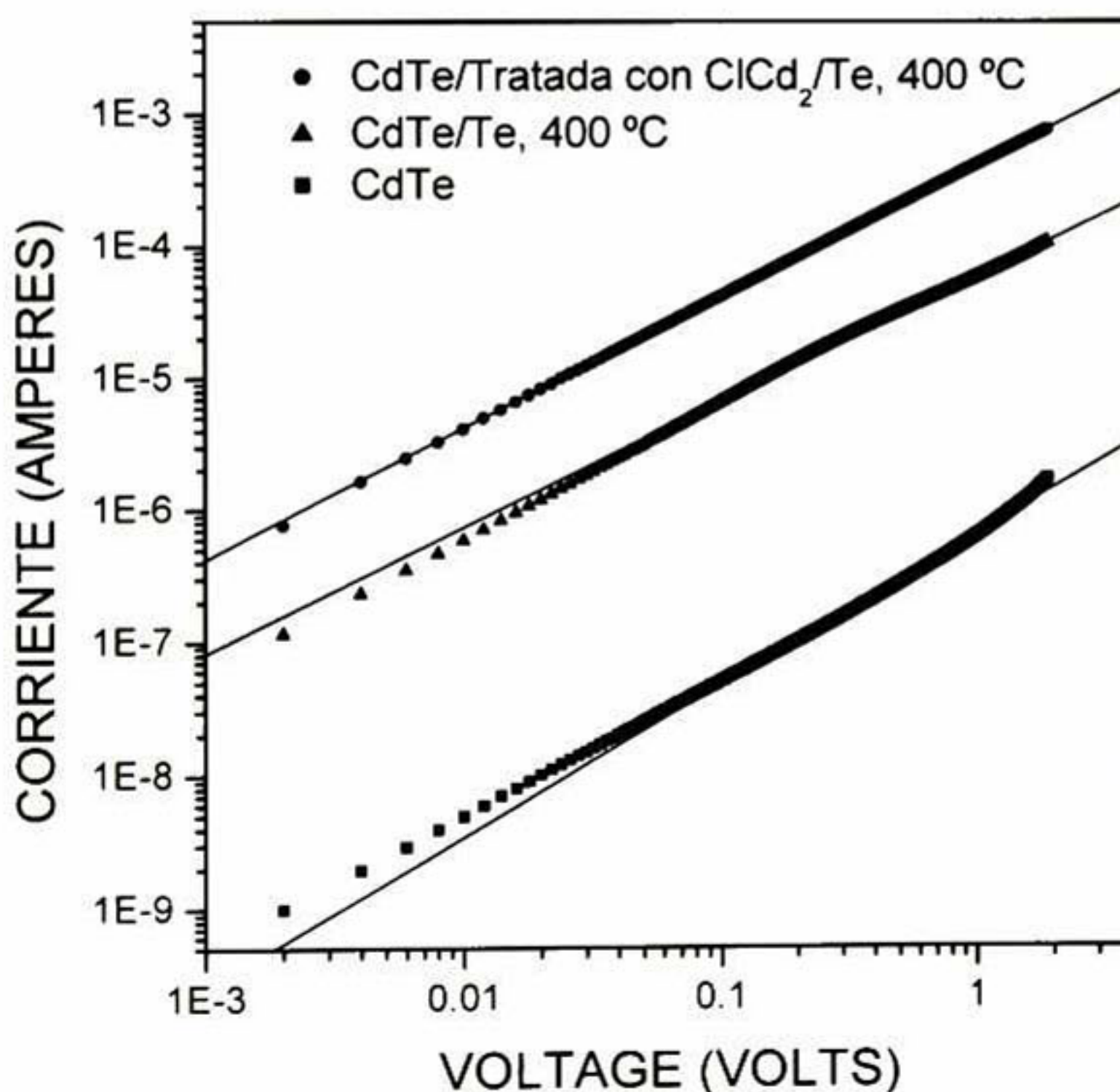
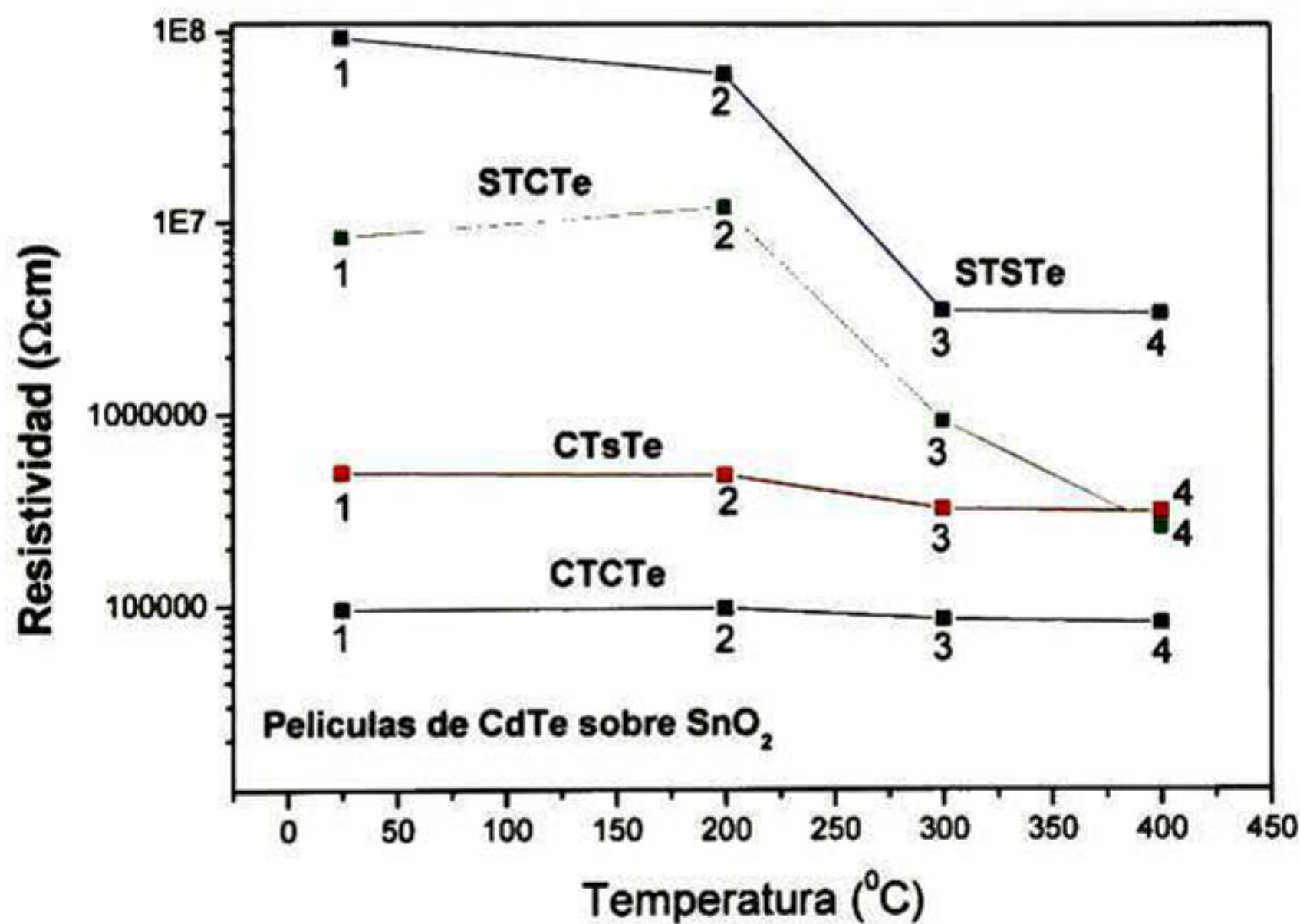


Figura 72 Curvas de I vs V en escala log-log de las muestra CdTe, CdTe/Te y CdTe/ Tratada con CdCl<sub>2</sub>/Te, 400 °C.



La Figura 73 muestra la resistividad eléctrica de las películas delgadas de CdTe con tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> con y sin capa de Te. En esta grafica se puede observar que cuando el semiconductor de CdTe es tratado térmicamente con CdCl<sub>2</sub> y posteriormente se le aplica una película de Te (CTCTe1) su resistividad eléctrica disminuye tres ordenes de magnitud con respecto a la película de CdTe a la cual no se le aplico tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> y tampoco se le deposito la capa de Te (STSTe1). También en esta grafica se puede apreciar que la película de CdTe a la cual solamente se le aplico la película de Te y posteriormente se le hizo tratamiento térmico a 400 °C (STCTe4) se redujo su resistividad hasta dos ordenes de magnitud con respecto a la muestra STSTe1 la cual presenta una resistividad eléctrica del orden de 10<sup>8</sup> Ωcm, el cual es un valor típico para este material semiconductor<sup>65, 66</sup>



**Figura 73 Efecto del tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> y con y sin capa de Te a las películas de CdTe en su resistividad eléctrica.**

Se observa que la capa de Te sobre la película de CdTe reduce su resistividad cerca de dos ordenes de magnitud después de ser tratada térmicamente a 400 °C. Este resultado puede ser explicado por un proceso de difusión de los átomos de Te desde la capa de Te hasta la película de CdTe para formar una capa dopada p<sup>+</sup> rica en Te sobre la película CdTe, mejorando la resistividad eléctrica. La disminución en la resistividad de las



películas CdTe dopadas con Te han sido reportadas en varios artículos<sup>65, 67</sup> y se le debe a las vacancias de Cd inducidas por un exceso de átomos de Te; es bien conocido que estas vacancias actúan en la red cristalina del CdTe como centros aceptores.

#### **IV.5 Caracterización de las CSPD del Tipo CdTe-CdS**

Para la fabricación de las CSPD se utilizaron películas de CdS de 100 nm de espesor aproximadamente como capa ventana, elaborada con tres diferentes formulaciones CdS X, CdS Y5 y CdS Z5. Es importante comentar que dos de estas formulaciones (CdS Y5 y CdS Z5) no utilizan amoníaco como agente complejante de los iones de Cd en la solución de reacción y se reduce considerablemente la cantidad de Cadmio en la solución de reacción, la única diferencia entre estas dos formulaciones es que la formulación CdS Z5 no utiliza buffer de borato. Esto representa una gran ventaja ya que el Hidróxido de Amonio es un compuesto muy volátil y además nocivo al medio ambiente, por lo tanto estas películas de CdS presentan ventajas ecológicas.

En el depósito de las películas delgadas CdS X se utilizó una formulación no tan convencional para su preparación, ya que en esta formulación se redujo la cantidad de Hidróxido de Amonio, pero se compensó dicha cantidad agregando Citrato de Sodio. Por lo tanto esta película también es menos dañina que las obtenidas convencionalmente.

Estas películas de CdS fueron depositadas utilizando el método de baño químico sobre substratos de vidrio-ITO o vidrio-SnO<sub>2</sub>.

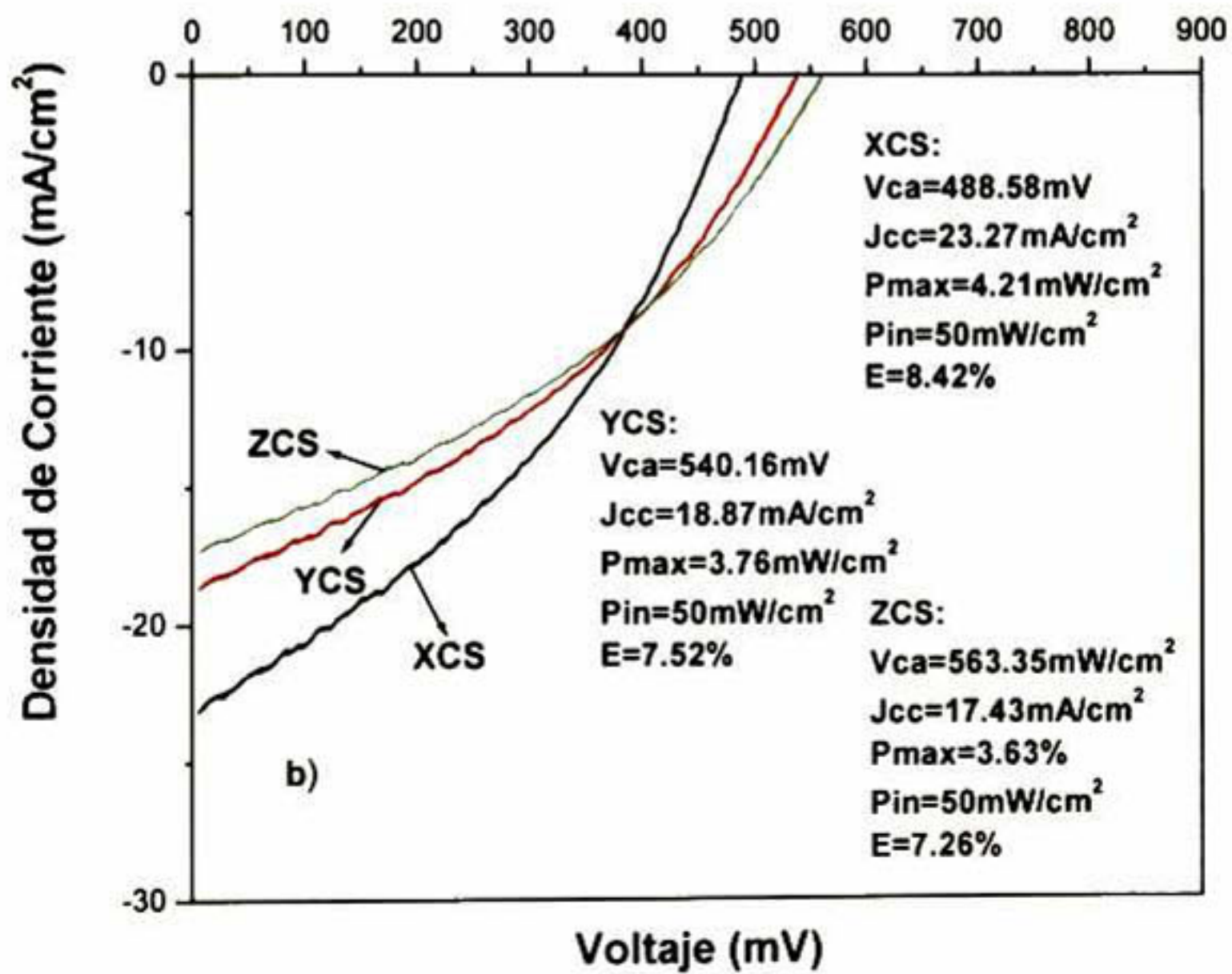
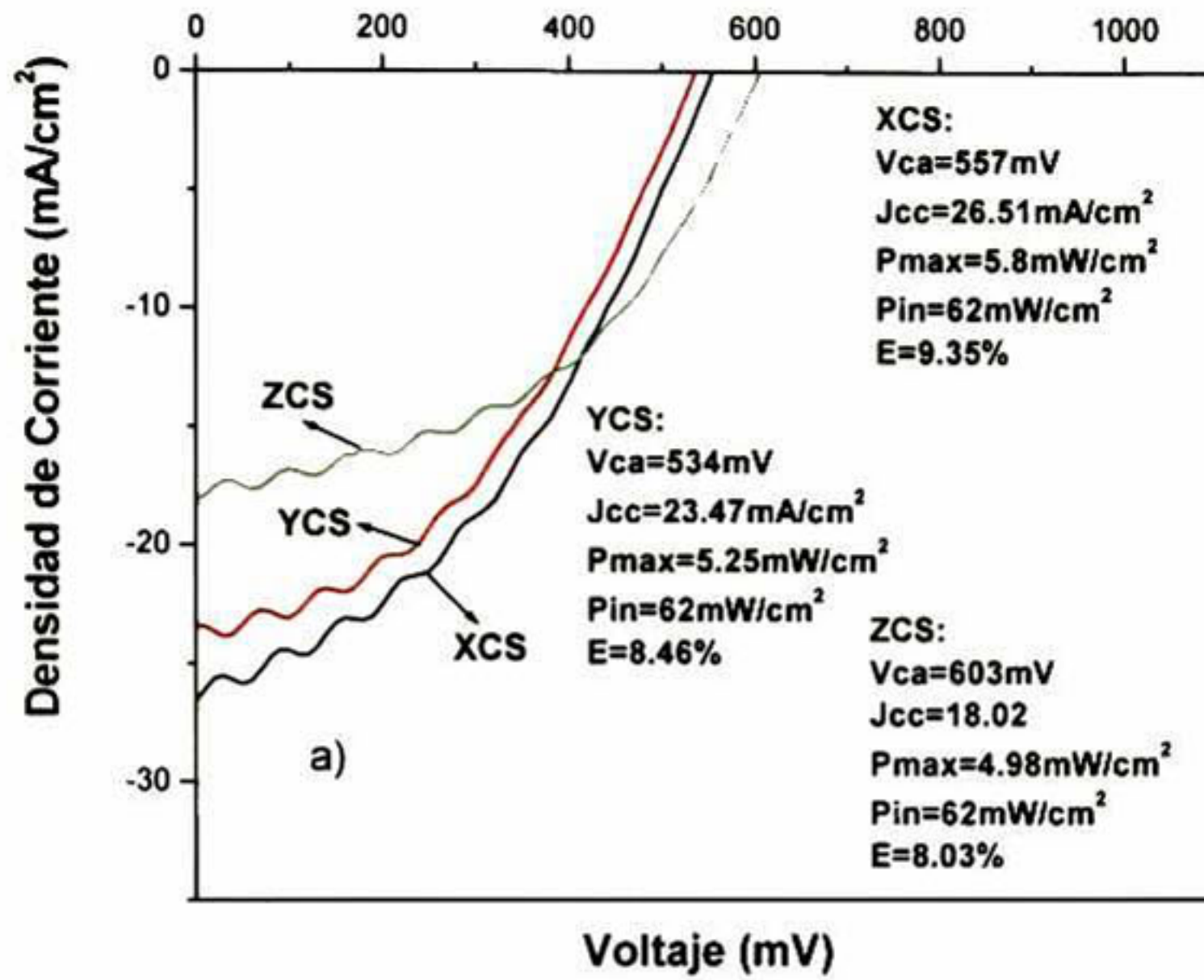
Las celdas solares fueron completadas depositando capas de CdTe de 4 μm de espesor sobre el sistema (ITO o SnO<sub>2</sub>)/CdS utilizando la técnica de sublimación en espacio cercano (SEC). Finalmente contactos de Au/Cu o Ni fueron depositados por evaporación sobre la capa de CdTe como contactos traseros.

Las respectivas eficiencias de cada una de las celdas fueron calculadas a partir de las gráficas I contra V bajo iluminación de las celdas con una potencia de 50 mW/cm<sup>2</sup>

Las curvas características *I vs. V* para las CSPD con contactos frontales de ITO o SnO<sub>2</sub> y contactos trasero Au-Cu se muestran en las Figuras 74a) y 74b) respectivamente, mientras que la Figura 74c) muestra las curvas características *I vs. V* correspondientes a las CSPD con contacto frontal de ITO y contacto posterior de Ni. Las curvas muestran los



rasgos típicos de  $I$  vs.  $V$  de las celdas solares bajo iluminación, donde se aprecia las diferencias del voltaje de circuito abierto ( $V_{ca}$ ) y la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{cc}$ ) de las diferentes CSPD.





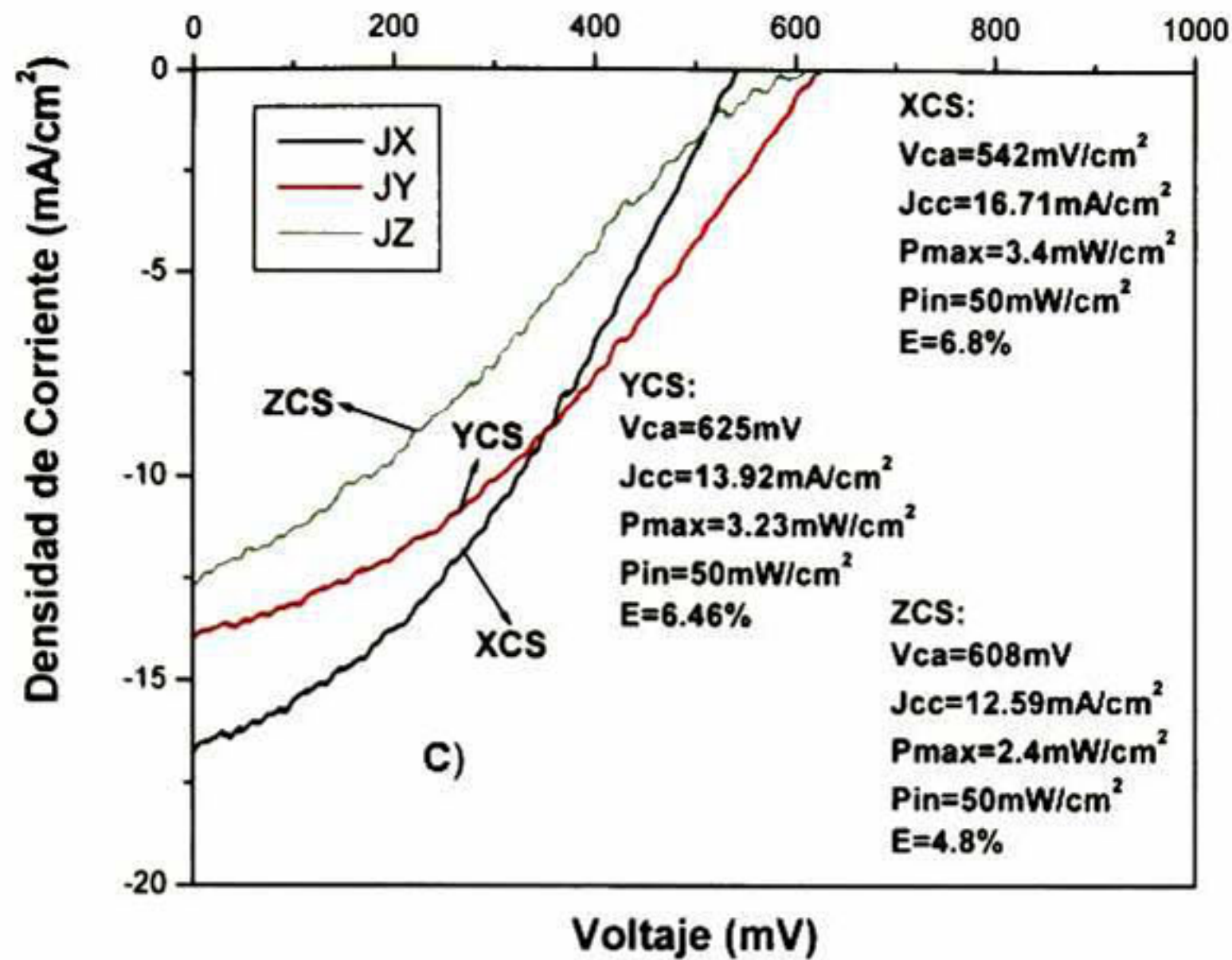


Figura 74 Curvas I vs V correspondientes a las CSPD del tipo CdS-CdTe con contacto frontal a) ITO, b) SnO<sub>2</sub>, y contacto posterior Au-Cu y c) contacto frontal ITO y contacto posterior Ni.

En la tabla 5 se comparan los parámetros de las celdas solares fabricadas con película delgadas de CdS elaboradas con diferente formula, así, como diferentes contactos frontales y posteriores. Como se puede apreciar en la tabla ocurren cambios en todos los parámetros macroscópicos de las celdas solares. Podemos observar que las CSPD elaboradas con CdS Z5 presentan un  $V_{ca}$  mayor que las CSPD elaboradas con CdS Y5 o CdS X en todos los casos. Sin embargo las CSPD que contiene CdS X muestran una  $J_{cc}$ , potencia máxima y eficiencia mayor en todos los casos. Comparando las CSPD con la misma heteroestructura pero variando el contacto frontal, podemos apreciar que las CSPD en las que se utilizo ITO son las que tiene mayor eficiencia en todos los casos. Esto se debe a que la película de ITO es más transparente que la película de SnO<sub>2</sub> y por lo tanto permite que se genere más fotocorriente en las CSPD. Al comparar las películas con la misma heterunion pero con diferente contacto trasero, observamos una reducción notable de la  $J_{cc}$  de las CSPD que tienen Ni como contacto posterior y esto se debe a que la función de trabajo de Ni es menor que la función de trabajo del contacto formado por Au-Cu.



Formulación	V <sub>ca</sub> (mV)	J <sub>cc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	P <sub>in</sub> (mW/cm <sup>2</sup> )	η (%)
<b>X ITO Cu-Au</b>	557	26.51	5.80	62	9.35
<b>Y ITO Cu-Au</b>	534	23.47	5.25	62	8.46
<b>Z ITO Cu-Au</b>	603	18.02	4.98	62	8.03
<b>X SnO<sub>2</sub> Cu-Au</b>	488.58	23.27	4.21	50	8.42
<b>Y SnO<sub>2</sub> Cu-Au</b>	540.16	18.87	3.76	50	7.52
<b>Z SnO<sub>2</sub> Cu-Au</b>	563.35	17.43	3.63	50	7.26
<b>X ITO Ni</b>	542	16.71	3.4	50	6.80
<b>Y ITO Ni</b>	625	13.92	3.23	50	6.46
<b>Z ITO Ni</b>	608	12.59	2.4	50	4.80

**Tabla 5** Muestra los parámetros de las CS fabricadas con película delgadas de CdS elaboradas con diferente formula, así, como diferentes contactos frontales y posteriores.

Las curvas de eficiencia cuántica de las CS con películas de CdS elaboradas con diferente formula y contactos frontales ITO o SnO<sub>2</sub> son mostrados en las Figuras 75a) y 75b) respectivamente. La respuesta espectral en el ultravioleta y parte del visible del espectro corresponden a la contribución del material ventana, en este caso la película de CdS. La región intermedia entre los 500 y 750 nm, corresponde principalmente a la absorción en la zona de carga espacial del dispositivo, dado que la eficiencia cuántica interna es máxima en esa región donde existe el campo eléctrico de la unión. Finalmente, la región entre 750 y 950 nm corresponde a la absorción del CdTe. De las graficas de eficiencia cuántica se puede observar que las CSPD en las que se utilizo ITO como contacto frontal presentaron un incremento en la respuesta espectral con respecto a las CS donde se utilizo SnO<sub>2</sub> como contacto frontal. Además de la Figura 75 podemos ver que la contribución de las películas de CdS X y CdS Y5 a sus respectivas celdas es muy semejante.



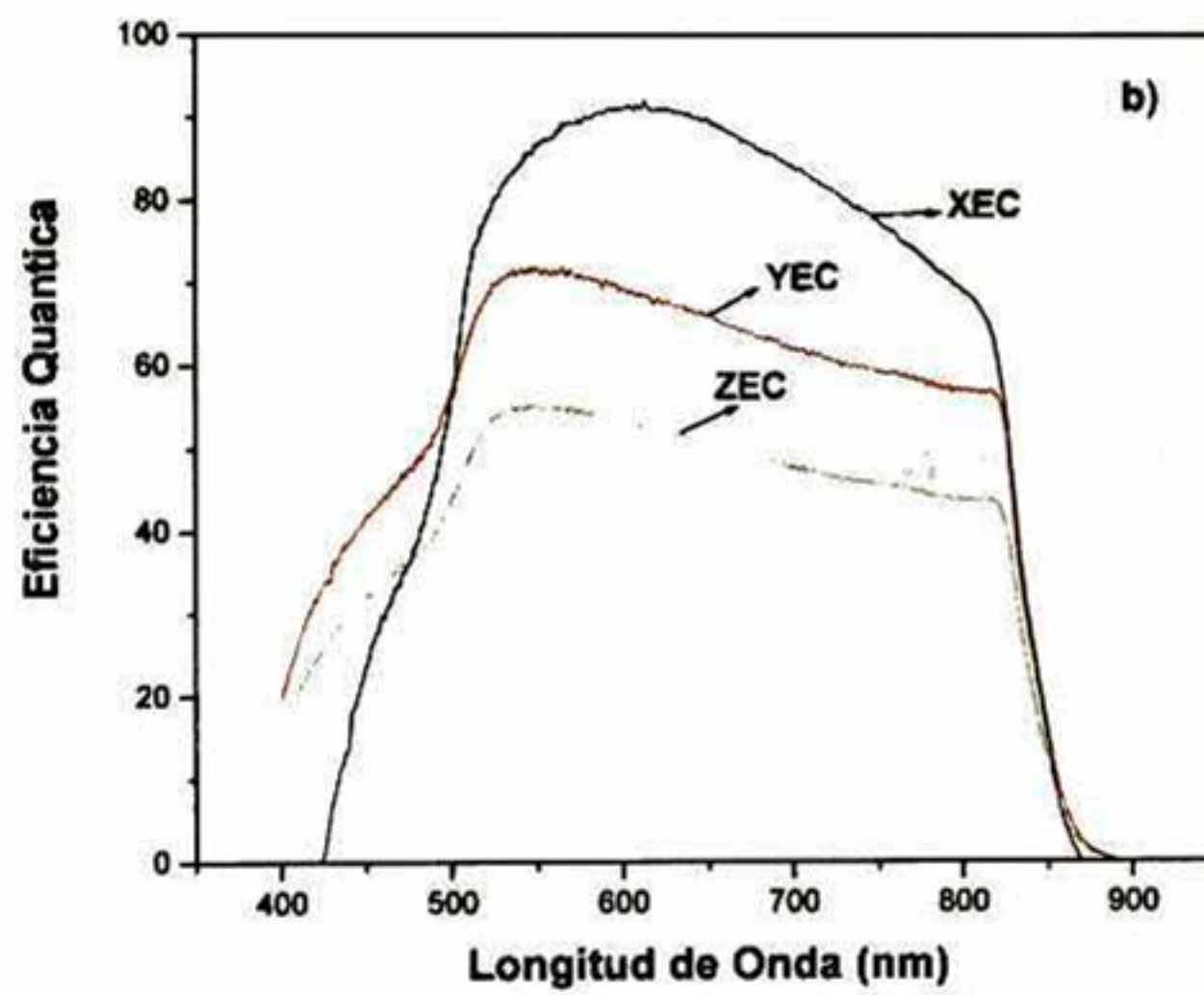
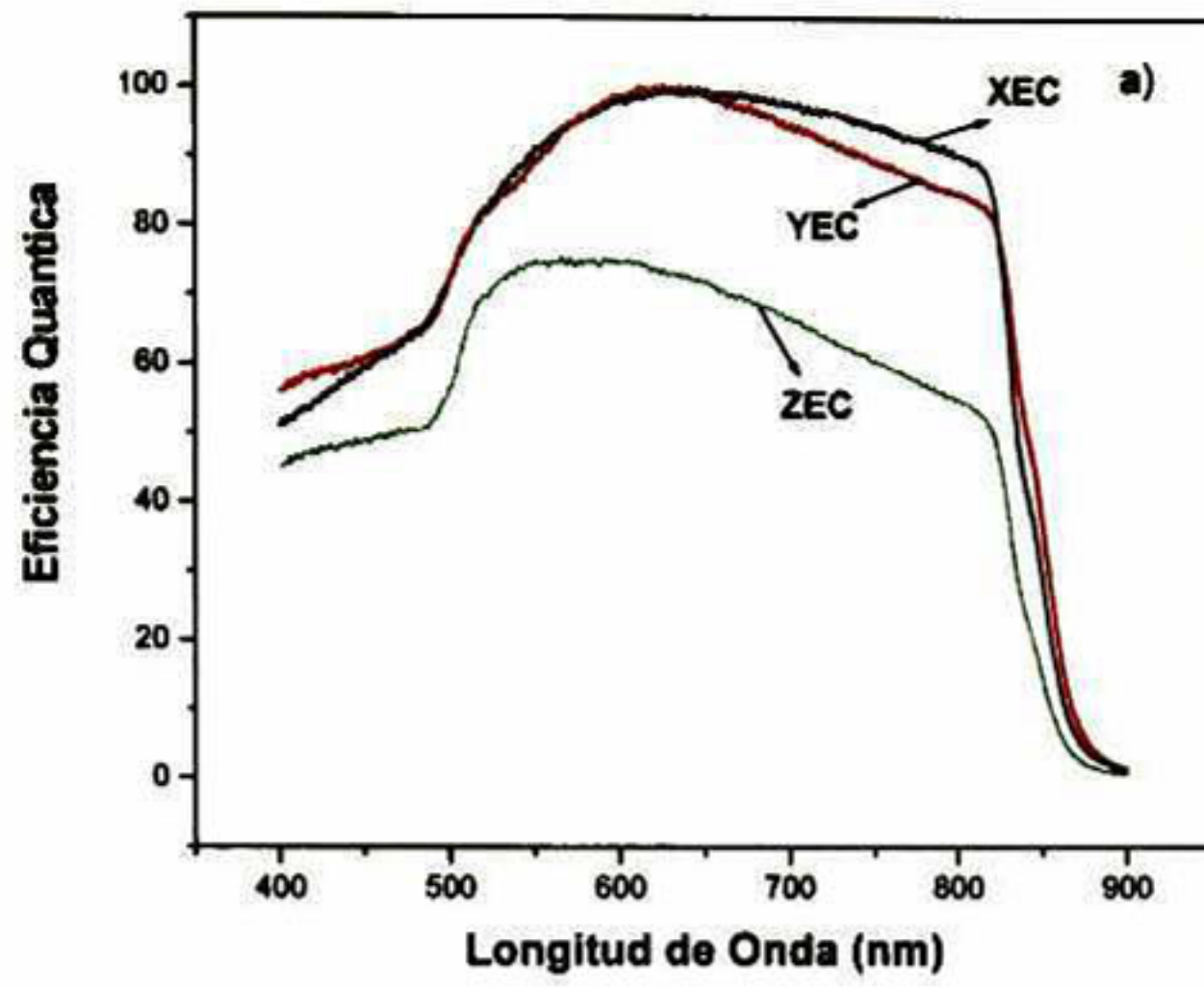


Figura 75 EC de las CS con contacto frontal a) ITO y b) SnO<sub>2</sub>, y contacto posterior Au-Cu.



## V. Conclusiones y perspectivas

### V.1 Conclusiones

- ❖ Los DRX hechas a todas las películas delgadas de CdS elaboradas con las diferentes formulaciones mostraron películas delgadas altamente orientadas a lo largo de la dirección cristalina [002].
- ❖ Del estudio hecho a las películas delgadas libre de Amonio, los resultados experimentales mostraron que el control del pH en la solución de reacción ayuda a un mecanismo de depósito ion por ion mas estable, lo cual conduce a la obtención de películas de CdS mas compactas, con mayor orientación cristalina y una banda de energía prohibida mas alta y sintonizable.
- ❖ Del los resultados experimentales obtenidos para las películas delgadas CdS libre de Amonio, concluimos que al controlar el pH en la solución de reacción las películas de CdS exhiben una rapidez de mayor crecimiento.
- ❖ Los DRX hecha a las películas delgadas CdS X después del tratamiento térmico con cloruro de cadmio, muestran que el uso de Hidróxido de Amonio como agente complejante origina que la película CdS X pierda orientación cristalográfica.
- ❖ Las Imagen de MEB muestran que las peliculas de CdS libre de Amonio son morfológicamente más suaves que la película de CdS elaborada con Hidróxido de Amonio.
- ❖ El tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> en las películas delgadas de CdTe con capa de Te y después tratada térmicamente a 400 °C, mejoro las propiedades eléctricas claramente del contacto posterior, es decir, la resistividad disminuye hasta tres ordenes de magnitud.



- ❖ **La diferencia de eficiencia entre las celdas solares no es muy grande, si consideramos que la concentración de Cd de la película CdS X es 5 veces mayor que la concentración de cadmio de las películas de CdS libre de amonio.**
  
- ❖ **De los espectros de la eficiencia cuántica de las CSPD donde se uso ITO como contacto frontal, se observa que la contribución de la película de CdS X y CdS Y5 a sus respectivas celdas es prácticamente la misma.**



## **V.2 Perspectivas**

- ❖ **Fabricar películas de CdS X por baño químico variando tanto el contenido de Cd como la cantidad de Hidróxido de Amonio y caracterizarlas.**
- ❖ **Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando como capa ventana las películas de CdS Y2 o CdS Z2 y depositar la capa de Te por baño químico sobre la película de CdTe.**
- ❖ **Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando solamente el método de baño químico.**
- ❖ **Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando solamente el método de serigrafía.**



## Referencias

1. A. E. Bequerel, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 9, 561 (1839).
2. W. Smith, Nature (London) 7, 303 (1873).
3. W. G. Adams and R. E. Day, Proc. Soc. London Ser. A 25, 113 (1877).
4. B. Davydov, J. Phys. (Moscow) 1, 167 (1939).
5. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 25, 676 (1954).
6. D. C. Reynolds, G. Leies, L. L. Antes and R. E. Marburger, Phys. Rev. 96, 533 (1954).
7. D. A. Cusano, Sol. State Elec. 6, 217 (1963).
8. E. I. Andirovich, Y. M. Yuabov and G. R. Yagudaev, Sov. Phys. Semicond. 3, 61 (1969).
9. Bonnet and J. Rabenhorst, Int. J. Solar Energy 12, 1-14 (1992).
10. C. Ferekides and J. Britt, Appl. Phys. Lett. 62, 2851 (1993).
11. K. Senthil, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, Appl. Surf. Sci. 169-170 (2001) 476.
12. G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 275.
13. Gal D, Hodes G, Hariskos D, Braunger D y Shock HW. Applied Physics Letters, 73 (1998) 21.
14. Ortega-Lopez M, Morales-Acevedo A. Thin Solid Films, 330 (1998) 96.
15. Touskova J, Kindl D, Tousek J. Thin Solid Films. 293 (1997) 272.
16. Takamoto T, Agui T, Kurita H, Ohmori M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 49 (1997) 219.
17. Lux-Steiner MCh, Ennaoui A, Ficher ChH, Jager-Waldau A, Klaer J, Klenk R, Konenkamp R, Matthes TH, Scheer R. Thin Solid Films, 361 (2000) 533.
18. Contreras MA, Romero MJ, To B, Hasoon F, Noufi R, Ward S, Ramanathan K. Thin Solid Films, 403 (2002) 204.
19. A. Romeo, D.L. Batzer, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 311.



20. R. Inov, D. Desheva, *Thin Solid Films* 213 (1992) 230.
21. J. Pouzet, J.C. Bernede, A. Khellil, H. Essaidi, S. Benhida, *Thin Solid Films* 208 (1992) 252.
22. R.P raffaella, H. Forsell, T. Potdevin, R. Fridefeld, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 167.
23. K. Subba Ramaiah, V. Sundara Raja, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 32 (1994) 1.
24. G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of semiconductor films*, Ed. Marcel dekker Inc, 2003, New York Cap. 2,3,6,7,8.
25. M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Singaro, E.A. Meyers, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557.
26. M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski, *Thin Solid Films* 315 (1998) 301.
27. U.S. Jadhav, S.S. kale, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001).
28. Doyle DS, Bayer A, Heinrich MR, Robbe O and Obrien P.O. *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 150-154.
29. Hariskos D, Powalla M., Chevaldonnet N., Lincot D., Schindler A, Dimmler B. *Thin Solid Films*, 387 (2001) 179.
30. Kostoglu M, Andritsos N. y KarabelasAj. *Journal of Coloid and Interface Science* 263 (2003) 177.
31. Jasprit Sing, *Semiconductor Devices*, (McGraw-Hill, Inc., U.S.A., 1997).
32. K. V. Shalimova, *Fisica de los Semiconductores*, (Editorial Mir., 1975).
33. S. M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, (AT and T Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, 1976).
34. Raymond Chang, *Química*, (McGraw-Hill, México, 1981).
35. Mónica B. Ortuño-López, "Optimización de un Proceso de Depósito en Baño Químico de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)". (Tesis de Doctorado, CINVESTAV Unidad Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro, México, Junio de 2004).
36. Londolt-Bornstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", New Series, edited by O. Medelang, Springer-Verlag (1987).
37. C. Menezes, *J. Electrochem. Soc.* 127, 155 (1980).
38. M. Cardona, M. Weinstein and G. A. Wolf, *Phys. Rev.*, 140 A633 (1965).



39. B. McCandless, I. Moulton and R. Birkmire, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 5, 249-260 (1997).
40. D. Bonnet, H. Richter and K.H. Jager, *Proc. 13<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy.*, 1456-1460 (1996).
41. B. McCandless, I. Youm and W Birkmire, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 7, 21-30 (1999).
42. T. Potlog, L. Ghimpu, P. Gashin, A. Pudov, T. Nagle and J. Sites, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80, 327-334 (2003).
43. K. Nakamura, T. Fujihara, T. Toyama and H. Okamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4474-4480 (2002).
44. P. Paulson, V. Dutta, *Thin Solid Films*, 370, 299-306 (2000).
45. K. Zanio, Vol. VII, R. K. Willardson and A. C. Beer ed., Academic Press, Inc. (1975).
46. K. Zweibel, Report for progress in Photovoltaics (April 1995); NREL/TP-413-7486 (DE95004084).
47. X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, T.A. Gessert, C. DeHart, J.C. Keane, A. Duda, T.J. Coutts, S. Asher, D.H. Levi, H.R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K. Emery, and P. Sheldon, *Proceedings of NCPV Program Review Meeting*, 2001.
48. K. Durose, P.R. Edwards and D.P. Halliday, *J. Cryst. Growth* 197 (1999) 733.
49. O. Rotlevi, K.D. Dobson, D. Rose and G. Hodes, *Thin Solid Films* 387 (2001) 155.
50. A. Nimegeers and M. Burgelmann, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2881
51. T. Potlog, L. Ghimpu and C. Antoniuc, P. Gashin, A.O. Pudov and J.R. Sites, *Proceedings of the ISES Solar World Congress, Goteborg, Sweden, June 14–19 (2003)*, p. 4.30.
52. T. Potlog, L. Ghimpu and C. Antoniuc, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5824.
53. B.D. Cullity, *X-ray diffraction*, (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978).
54. D. Bhattacharyya and M.J. Carter, *Thin Solid Films* 288, (1996) 176.
55. A. E. Rakhshani and A.S. AL-Azab, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 8745.
56. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, (Dover Publications Inc., New York, 1971).



57. J. H. Simmons and K.S. Potter, *Optical Materials*, (Academic Press, San Diego, 2000).
58. M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films* 457 (2004) 278.
59. D. Lincot and R. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
60. R. Ortega-Borges and D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3465.
61. L. Efros and A. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 772.
62. P.M. Armirtharaj and F.H. Pollak, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 790.
63. M.J. Soares, J.C. Lopes, M.C. Carmo and A. Neves, *Phys. Stat. Sol. C* 1 (2004) 278.
64. N. Abbas Shah, A. Ali, Z. Ali, A. Maqsood and A.K. S. Aqili, *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 477.
65. A. Picos Vega, M. Becerril, O. Zelaya Angel, R. Ramírez Bon, F.J. Espinoza Beltrán, J. González Hernández, S. Jiménez-Sandoval and B. Chao, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 760.
66. J. Li, Y.F. Zheng, J.B. Xu and K. Dai, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 611.



EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL (LA) C. RAMÓN OCHOA LANDÍN TITULADA: "Estudio de películas de CdS depositadas por baño químico y su aplicación de celdas solares", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS QUINCE DÍAS DEL MES DE JULIO DEL DOS MIL OCHO.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. YURI V. VOROBIEV

DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN

DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRÁN

DR. HUMBERTO ARIZPE CHAVÉZ





CINVESTAV  
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006896