

Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito.

A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Víctor Sosa y P. Quintana.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, A.P. 73 Cordemex, 97310, Mérida, Yucatán, México

Se depositaron películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio usando la técnica de depósito por baño químico en dos modalidades: agitando magnéticamente la solución del baño y vibrándola con frecuencias de ultrasonido, así como por la técnica de sublimación en espacio cerrado. Se comparan las propiedades encontradas en este material mediante el estudio de su morfología, su estructura cristalina, sus propiedades ópticas (transmisión, gap de energía) y sus espesores. Se concluye que el método de depósito por baño químico con vibración ultrasónica proporciona las mejores películas tanto por su menor espesor como por sus propiedades ópticas de gap de energía y su limpieza superficial. Asimismo, se determinó que la estructura cristalina cúbica domina cuando el CdS se preparó por baño químico y la estructura hexagonal domina cuando se preparan por evaporación-sublimación.

CdS thin films were deposited on glass substrates by chemical bath deposition (CBD) and by close spaced sublimation (CSS) techniques. The CBD technique was applied with two bath agitation modalities: magnetic agitation and ultrasonic vibration. The morphology, crystalline structure, optical properties (transmission, band gap energy), and thickness of the prepared films were measured and compared. We concluded that the CBD technique with ultrasonic vibration allows to obtain the better films due to the minor thickness obtained, optimal optical properties and clean surfaces. The crystalline structure were found to be cubic for films prepared by the CBD technique, and hexagonal for films deposited by the CSS technique.

Keywords: CdS, optical window, chemical bath deposition technique, close spaced sublimation technique.

1. Introducción

En la fabricación de celdas solares por medio de materiales en forma de película delgada, las diversas partes que integran el dispositivo, juegan un papel preponderante en su eficiencia final [1, 2]. Típicamente una celda solar esta formada por los siguientes componentes: un vidrio que contiene un óxido conductor transparente, una película que actúa como ventana óptica o reflector de la radiación IR, el semiconductor base dopado con un tipo de portador mayoritario, y un contacto metálico para coleccionar los fotoelectrones que viajan de la banda de valencia a la banda de conducción al ser activados por la energía solar. Más particularmente, la combinación anterior puede estar formada por los elementos vidrio/ITO/CdS/CdTe/metál, respectivamente. Los espesores respectivos pueden ser: 1-5 mm, 100 nm, 50-100 nm, y 2-10 μm con electrodos de metal. Una característica a considerar en este tipo de celda solar es que la absorción solar se da en el rango entre 1-2 μm , lo que hace necesario contar con materiales de espesores muy delgados. Los materiales preparados en forma de película delgada, permiten cumplir cabalmente este requisito. A partir de esta configuración, se han realizado estudios de esta combinación arrojando eficiencias de hasta 17.7 % en la celda solar [3]. En esta combinación la ventana óptica de CdS cumple una función específica al tener un ancho de banda amplio (2.42 eV) cuando absorbe la luz solar. Por ello, en este trabajo detallaremos los esfuerzos realizados para caracterizar este material depositado bajo diferentes condiciones.

Existen varios métodos para preparar el material de CdS en forma de película delgada: por evaporación-sublimación en espacio reducido [4], litografía [5], depósito por baño químico [6], electrodeposición en solución acuosa [7], depósito fotoquímico [8], SILAR [9], y por sales fundidas a altas temperaturas [10]. El método por baño químico ha demostrado ser un método muy eficaz, sencillo, de bajo costo y muy apropiado para depositar películas con poco espesor y en forma controlada. En este trabajo se discuten los resultados obtenidos al crecer películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio, utilizando dos métodos ya conocidos: a) depósito por baño químico, en dos modalidades, con agitación magnética de la solución y con vibración ultrasónica de la solución y b) por evaporación-sublimación en espacio cerrado. Se discuten las diferencias encontradas en las características morfológicas medidas con el microscopio de fuerza atómica, las características estructurales, las propiedades ópticas y el gap de energía bajo las diferentes condiciones de depósito.

2. Sistema experimental

Las películas delgadas de CdS fueron crecidas sobre sustratos de vidrio Corning 7059. En la técnica por depósito químico, el baño esta formado por una solución acuosa de CdCl_2 , KOH, NH_4NO_3 y $\text{CS}[\text{NH}_2]_2$ (tiourea) contenida en un vaso de precipitado de vidrio pyrex. Durante el crecimiento, el baño se mantuvo a una temperatura constante de 75 °C con ayuda de una

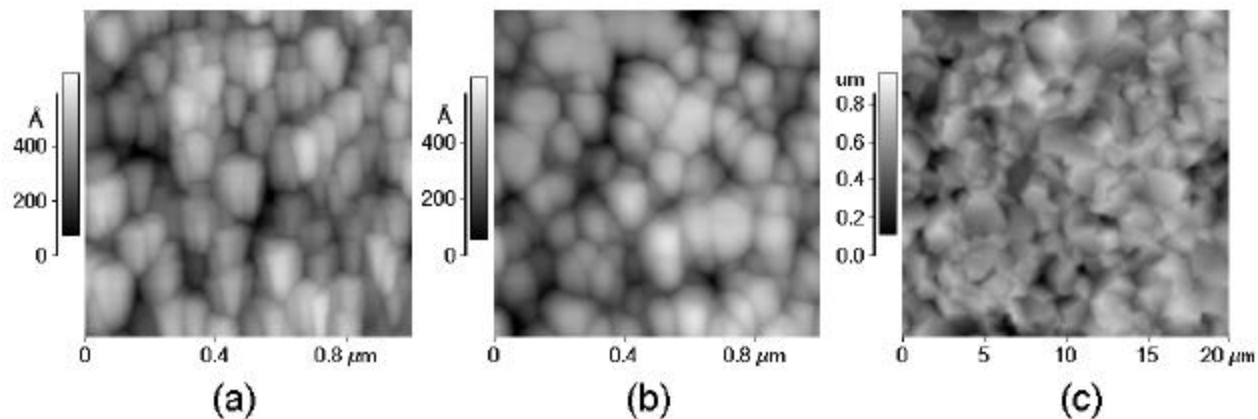


Figura 1. Imágenes de fuerza atómica de películas de CdS crecidas por las técnicas de a) baño químico con agitación magnética, b) baño químico con vibración ultrasónica, y c) por evaporación-sublimación.

plancha calefactora con agitación magnética simultánea. Para el caso del depósito con vibración ultrasónica, el recipiente con la solución química, se mantuvo inmerso (baño a vapor) en un baño ultrasónico comercial vibrando a 42 KHz con elementos piezoeléctricos. El tiempo de depósito se mide cuando la tiourea se adiciona. Los substratos son sostenidos por barras de teflón y sumergidos en el interior del baño químico. El tiempo de depósito utilizado para estas películas es de 40 minutos y se crecieron 4 películas por cada serie crecida tanto por agitación magnética como por vibración ultrasónica.

En el caso de las películas crecidas por evaporación-sublimación, éstas se depositaron usando como material fuente CdS de alta pureza (Balzers, 99.999%). En un crisol cerrado de grafito calentado con energía eléctrica, se coloca el material a ser evaporado, el substrato de vidrio, sobre el cual se condensa el material sublimado. El substrato se ubica a una distancia de aproximadamente 20 mm, de modo que sirva de tapa al crisol, y todo ello montado en una cámara de vacío a 10^{-6} Torr. Los tiempos de crecimiento usados para todas las películas fue de 5 minutos. Se crecieron dos series de muestras: una serie a una temperatura de fuente constante ($T_f = 700$ °C) y variando la temperatura del substrato (T_s) desde 180 hasta 550 °C, y otra serie con la temperatura de substrato constante ($T_s = 500$ °C) y variando la temperatura de fuente desde 680 hasta 760 °C.

Las películas depositadas fueron caracterizadas morfológicamente usando un AFM Autoprobe CP de Park Scientific, estructuralmente a través de un difractor de rayos x Siemens D-5000 con incidencia rasante a 0.5° , ópticamente con un sistema de espectrofotometría Jobin Yvon/Spex H20-VIS con una lámpara de tungsteno de 250 Watts, así como con análisis de concentración química y medición de espesores con un equipo ESCA/SAM PHI-560.

3. Resultados

a) Morfología

La figura 1 muestra imágenes de AFM de cada una de las muestras crecidas por las tres modalidades de crecimiento utilizadas. En la figura 1a, en la muestra crecida por baño químico por agitación magnética los granos de CdS se ven deformados en una dirección y se observan rugosidades sobre cada grano. Este efecto de alargamiento puede deberse al movimiento de agitación circular que tiene la solución, combinada con la inmovilidad del substrato durante el tiempo de crecimiento. Cuando se crece por baño químico con vibración ultrasónica, los granos de tamaño similar, se ven más redondeados, con más simetría y con la superficie ligeramente menos rugosa como se muestra en la figura 1b. Esto puede deberse a la mayor energía cinética impartida tanto a la solución como al substrato durante el crecimiento. La muestra obtenida por evaporación, cuya imagen de AFM es de dimensión mucho mayor que las anteriores para poder observar los granos, presenta granos de gran dimensión y con una serie de aristas afiladas que simulan cuerpos geométricos (figura 1c). Se encontró que el valor *rms* de la rugosidad superficial para estas muestras se incrementó desde 50 nm hasta 240 nm, al aumentar tanto la temperatura de fuente como la temperatura del substrato. Resultados similares fueron observados con el tamaño del grano.

b) Gap de energía

Las películas fueron medidas por transmisión óptica con el objeto de determinar el gap de energía. Con fines de comparación, en la figura 2(a-c) se muestran los resultados obtenidos en la medición del gap, para cada método de preparación. El gap directo de este material, se mide, de acuerdo con la teoría del método de absorción, como el valor del corte de la pendiente de la recta con mejor ajuste para la ordenada cero, cuando se grafica el cuadrado del coeficiente de absorción (α^2) vs la energía incidente ($h\nu$). Los valores del gap medidos en las películas de CdS crecidas por baño químico, son muy similares entre sí, (entre 2.41 y 2.42 eV) y muy similares a los valores reportados en la literatura, con una ligera excepción en la parte de baja energía de la curva, donde se aprecia una

mayor absorción en la película crecida por baño químico con agitación ultrasónica, esto por la escala que no inicia en cero. Por otro lado, el comportamiento de la curva de absorción de la muestra crecida por evaporación, es muy diferente a las crecidas por baño químico. Es una curva con una región de absorción pequeña, pero con un decaimiento rápido, esto es, absorbe en una porción pequeña del visible. Los valores de gap determinados para este tipo de material oscilaron entre 2.37 y 2.39 eV, un valor ligeramente inferior a los valores encontrados en las muestras preparadas por baño químico y al reportado para estas películas semiconductoras policristalinas. La figura 3 muestra los resultados del gap de energía para las muestras de CdS crecidas por evaporación a diferentes temperaturas de fuente y de sustrato. En cada serie se ha dejado constante un valor de la temperatura para hacer variar el otro valor de temperatura.

c) Resultados estructurales

Una de las controversias en la literatura para el crecimiento de películas de CdS, es la estructura cristalina que se obtiene con los diferentes procesos de preparación. Esta controversia se debe a que la posición del pico cúbico (111) de mayor amplitud tiene un valor muy próximo al pico hexagonal (002), de forma que la diferencia ($\Delta\theta=0.002^\circ$) es muy difícil de precisar y medir. Para distinguirlos, nos basamos en los picos de los patrones de difracción de dichas estructuras. Con ello, podemos concluir el tipo de estructura cristalina que posee. En

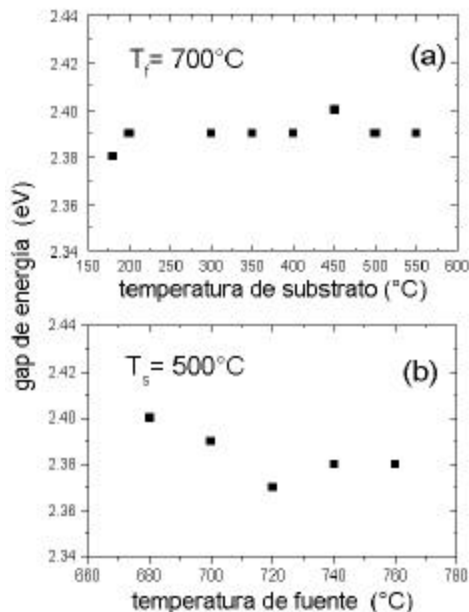


Figura 3. Curvas de gap de energía, manteniendo: a) una temperatura de fuente constante de 700 °C y variando la temperatura del sustrato, y b) una temperatura de sustrato constante de 500 °C y variando la temperatura de la fuente.

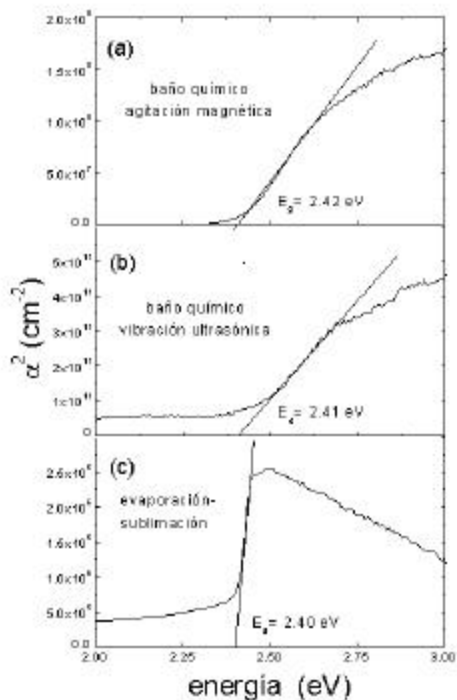


Figura 2. Curvas de α^2 vs $h\nu$ para calcular los valores del gap de energía para las películas de CdS crecidas por a) baño químico con agitación magnética, b) baño químico con vibración ultrasónica, y c) evaporación-sublimación.

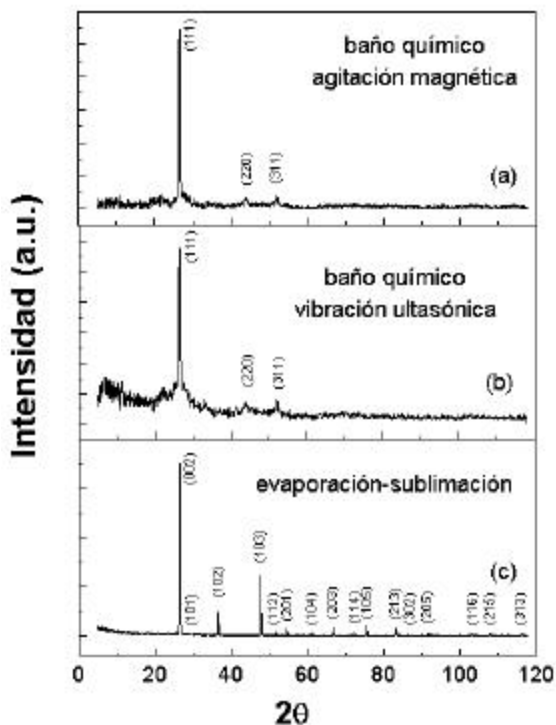


Figura 4. Difractogramas de las películas de CdS preparadas por las técnicas de a) baño químico con agitación magnética, b) baño químico con vibración ultrasónica, y c) evaporación-sublimación.

esta parte, hemos realizado mediciones en un amplio rango de θ con el objeto de distinguir entre las diferentes posiciones de los picos de la estructura cúbica y hexagonal. La figura 4 muestra los resultados obtenidos. De acuerdo a los patrones de difracción, las películas crecidas por baño químico, crecen con estructura cúbica por los picos (220) y (311) correspondientes a este patrón.

Por otro lado, cuando se crecen por evaporación-sublimación, las películas crecen policristalinas con una clara tendencia a ser hexagonales, ello por la enorme cantidad de picos que corresponden con el patrón. Muchos trabajos relacionados con los diferentes métodos de crecimiento del CdS [11-13] coinciden en que si el método utilizado para preparar el CdS utiliza baja temperatura, la estructura obtenida es cúbica, y por el contrario, si el método de preparación utiliza alta temperatura, entonces, la estructura obtenida es la correspondiente a la hexagonal. De hecho, en un trabajo publicado [14] donde se prepararon películas de CdS por CBD, encuentran que a 300 °C existe una transición de fase de cúbica a hexagonal cuando a las muestras se les hace un recocido de entre 100 y 500 °C. Una posible explicación a este comportamiento, puede entenderse por las diferencias de energía entre ambas estructuras [15], siendo ligeramente más estable la de tipo hexagonal. Sin embargo hay autores que aseguran que existe polimorfismo [16], esto es, no hay dominio de una estructura específica.

d) Análisis Auger

Esta técnica se utilizó para determinar la calidad superficial de las películas depositadas y su espesor. Se encontró que las muestras crecidas por baño químico con agitación magnética, presentan en la superficie elementos contaminantes de Cl, C y O que las hacen ligeramente menos translúcidas. Sin embargo, en las películas preparadas por baño químico con agitación ultrasónica no se encontraron dichos contaminantes y visualmente se notaban más translúcidas. Otro aspecto importante encontrado al realizar un perfil Auger, son los diferentes espesores encontrados en las muestras. Bajo las mismas condiciones de crecimiento, las muestras crecidas por baño químico tuvieron un mayor espesor cuando se depositaron por agitación magnética (18-20 nm), que cuando se depositaron por agitación ultrasónica (2-3 nm). Mientras que las películas crecidas por evaporación-sublimación, en virtud de ser una forma más violenta de depositarse en el sustrato, se encontraron espesores mucho mayores que van desde 0.6 hasta 1.0 μm , dependiendo de las temperaturas de crecimiento utilizadas. Estos resultados cobrarán mayor importancia, dependiendo de las aplicaciones a considerar de estas películas. En nuestro caso, las películas más delgadas que cumplan la función de ventana óptica, serán las que nos convenga utilizar para las aplicaciones en celdas solares. Un trabajo actualmente en realización es el estudio de la formación del gap de energía en los primeros instantes (segundos o minutos) del crecimiento.

4. Conclusiones

Se crecieron películas delgadas de CdS utilizando tres diferentes técnicas: baño químico con agitación magnética, baño químico con vibración ultrasónica, y c) evaporación-sublimación. Las muestras crecidas por baño químico con agitación ultrasónica son películas muy delgadas de espesor 2-3 nm y libres de contaminantes. Cuando se crecen con agitación magnética, los espesores aumentan alrededor de 8 veces con respecto a las crecidas con ultrasonido. Las películas crecidas por baño químico, generan valores de gap más acordes con los valores del CdS en forma de película policristalina. El gap de energía medido, para el CdS crecido por evaporación-sublimación mostró tener un valor casi constante e inferior al valor del gap obtenido por depósito químico. La estructura cristalina encontrada es cúbica (tipo Hawleyita) cuando se crece con técnicas de baja temperatura (baño químico), y hexagonal (tipo greenockita) cuando se crece con técnicas de alta temperatura (evaporación-sublimación). Este resultado está de acuerdo con los resultados publicados en forma separada por diferentes autores [17,18].

Agradecimientos.

Este trabajo fue financiado por el CONACyT (México) a través del proyecto 28778-E. Los autores agradecen el apoyo técnico proporcionado por J.E. Corona, D. Aguilar, y W. Cauich.

Referencias

- [1] N. Romeo, A. Bvossio, R. Tedeschi, and V. Canevari, 2nd World Conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion, July 1998, Vienna Austria, p. 446
- [2] D. Bonnet, and M. Harr, , 2nd World Conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion, July 1998, Vienna Austria, p. 397.
- [3] J.R. Tuttle, J.S. Ward, A. Duda, M. Berens-Contreras, K. Ramanathan, J. Keane, E. Cole, K. Emery, and R. Noufi, Mater. Res. Soc. Proc. Vol 426 (Pittsburg, PA: Materials Research Society) p. 143.
- [4] C. Ferekides, et. al, Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (1993) p. 389; and, 25th IEEE Photovoltaic Spec. Conf. (1996) p. 751.
- [5] R.W. Clemminck, M. Burgelman, M. Vastelyn, and B. Depuydt. Int. Solar Energy **12**, 67 (1992).
- [6] D. Lincot, R. Ortega-Borges, M. Froment, Appl. Phys. Lett. **63**, 770 (1994); and P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcia, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomesdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, and M.E. Rincón, Solar Energy Mater.: Solar Cells, **52**, 313 (1998).
- [7] O.A. Ieperuma, C. Vithana, K. Premaratne, S.N. Akurathilaka, S.M. McGregor, I.M. Dharmadasa, J. Mat. Sci.: Mat. in Electronics, **9**, 367 (1998).
- [8] Masaya Ichimura, Fumitaka Goto, and Eisuke Arai, J. Appl. Phys., **85**, 7411 (1999).

- [9] Mika P. Valkonen, Seppo Lindroos, Tapio Kanninen, Markku Leskela, Unto Tapper, Esko Kauppinen, Appl. Surf. Sci. **120**, 58 (1997); and, Mika P. Valkonen, Seppo Lindroos, Markku Leskela, Appl. Surf. Sci. **134**, 283 (1998).
- [10] M. Ilieva, D. Diminova-Malinovska, B. Rangelov, and I. Markov, J. Phys.: Condens. Matter. **11**, 10025 (1999).
- [11] R. Ramirez-Bonn, N.C. Sanvoval-Inda, F.J. Espinosa-beltran, M. Sotelo-Lerma, O. Zelaya-Angel, and C. Falcony. J. Phys.: Condens. Matter., **9**, 10051 (1997).
- [12] O. de Melo, L. Hernández, O. Zelaya-Angel, R. Lozada-Morales, and M Becerril, Appl. Phys. Lett. **65**, 1278 (1994).
- [13] Hiroshi Uda, Seiji Ikegami, and Hajimu Sonomura, Jap. J. Appl. Phys. **29**, 30 (1990).
- [14] O. Zelaya-Angel, J.J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, H. Vargas, A. Ferreira da Silva, Appl. Phys. Lett., **64** 291 (1994).
- [15] C.Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. Phys. Rev. B **46**, 10086 (1992).
- [16] P.N. Gibson, M.E. Ozsán, D. Lincot, P. Cowache, D. Summa. Thin Solid Films **361**, 34 (2000).
- [17] D. Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, L. Woods, A. Swartzlander, and P. Sheldon, 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 1977, Anaheim CA, NREL/CP 520-22949.
- [18] C.M. Dai, L. Horng, W.F. Hsieh, Y.T. Shih, C.T. Tsai, and D.S. Chuu, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 484 (1992).