

CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET OPTIQUE DE COUCHES MINCES DE CdS ELABORÉES PAR CBD

D. SORO^{1,2*}, B. MARI² et B. AKA¹

¹Université d'Abobo Adjamé, UFR-SFA, 02 BP 801 Abidjan, Côte d'Ivoire

²Departament de Física Aplicada-IDF, Universitat Politècnica de València, Camí de Vera s/n, 46022 València, Spain

(Reçu le 21 Février 2011, accepté le 02 Juin 2011)

* Correspondance et tirés à part, e-mail : donafologosoro@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Des couches minces de CdS d'épaisseurs différentes ont été élaborées sur des substrats en verre et ITO par la technique CBD (dépôt par bain chimique) pour des applications photovoltaïques. Les investigations lors de l'élaboration tournaient autour des paramètres température et durée du dépôt. La mesure des épaisseurs des couches s'est faite grâce à un profilomètre. La cristallinité a été déterminée par diffraction de rayon X, la composition et la morphologie des films à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage équipé d'un système de Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS). Un spectromètre à force atomique (AFM) a permis d'analyser la rugosité des films et les spectres de transmission optique ont été étudiés dans la région spectrale de 300 nm à 900nm. Tous les films élaborés avaient une transmittance élevée (~ 60 - 80%). Le gap optique des différents films a été évalué à partir des spectres de transmission. L'énergie de la bande optique qui est fonction des conditions de dépôts a été jugée dans la gamme de 2,25 à 2,35 eV. Les films ont été recuits à 300 °C pendant 2 heures, ce qui a permis d'améliorer la cristallinité. La température idéale a été de 60°C, quand au temps de dépôt il est fonction de l'épaisseur désirée.

Mots-clés : *CdS, CBD, élaboration, couches minces, morphologie, propriétés structurales, propriétés optiques.*

ABSTRACT

Structural and optical characterization of CdS thin films prepared by CBD

CdS thin films of different thicknesses were prepared on glass and ITO substrates by CBD (chemical bath deposition) technique for photovoltaic

applications. The investigations during the elaboration turned around the parameters temperature and deposition time. The measure of the thicknesses layers is made with a profilometer. The crystallinity was determined by X-ray diffraction, the composition and film morphology using a scanning electron microscope equipped with a system of Energy Dispersive Spectrometry (EDS). Spectrometer atomic force (AFM) was used to analyze the roughness of the films and the optical transmission spectra were studied in the spectral region from 300 nm to 900 nm. All films had developed a high transmittance (~ 60-80%). The optical gap of the films was evaluated from the transmission spectra. The energy of the optical band which is a function of deposition conditions was found in the range of 2.25 to 2.35 eV. The films were annealed at 300 °C for 2 hours, which helped to improve the crystallinity. The ideal temperature was 60 ° C, when the deposition time is a function of the desired thickness

Keywords : *CdS, CBD, elaboration, thin films, morphology, structural properties, optical properties.*

I - INTRODUCTION

Le sulfure de cadmium est un semi-conducteur de type n dont le gap est 2,42 eV. Sa couche mince est utilisée pour la formation des hétérojonction dans les cellules solaire CdTe/ CdS [1]. C'est un partenaire sûr de plusieurs autres cellules photovoltaïques. Nous pouvons citer entre autre les cellules solaires basé sur Cu_2 et sur $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ [2,3]. Uniformes et transparentes, les couches minces de CdS sont nécessaires dans la fabrication des cellules solaires à haut rendement. Des rendements d'environ 16% ont été rapportés dans plusieurs articles pour les cellules solaires à hétérojonctions CdS/CdTe [4,5]. Pour le développement de tels dispositifs optoélectroniques les couches de CdS nécessitent plus que jamais une complète étude de ces caractéristiques physico chimiques et optiques. Ces caractéristiques précitées sont généralement influencées par les méthodes de dépôt et les conditions particulières dans lesquelles ces films ont été préparés. Les méthodes de dépôt des couches minces de CdS sont nombreuses. On a les méthodes chimiques, les méthodes physiques et les méthodes électrochimiques [6]. Nous citons ici certaines de ces méthodes. Nous avons : le dépôt par bain chimique [7-12], la méthode de spray pyrolyse [13,14], la méthode dépôt sous vide [15,16], l'épithaxie par jet moléculaire [17] le dépôt électrochimique en milieu aqueux [18] et en milieu non aqueux [19], la technique sol-gel [20], etc. Toutes ces techniques ont quelques problèmes. Par exemple, il est difficile d'obtenir le CdS stœchiométrique par la technique de l'évaporation

et une température élevée est nécessaire pour faire le dépôt par pulvérisation [21]. Cependant toutes ces techniques sont amplement utilisées pour le dépôt des couches minces. Particulièrement la technique CBD est facile, peu coûteuse et pratique pour la préparation des couches minces sur de grandes surfaces à température proches de la température ambiante. Par cette méthode, les réactions sont contrôlables et les couches minces peuvent être élaborées sur des substrats de tailles différentes [22,23]. C'est donc ces différentes raisons qui ont milité au choix de la techniques CBD au détriment des autres. Dans cet article, nous élaborons des couches minces de CdS en faisant varier la température et le temps de dépôt et en maintenant les autres paramètres fixes.

II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le processus de dépôt se passe à l'intérieur d'une hotte aspirant les gaz toxiques, surtout le cadmium. Le montage se compose d'un b cher contenant la solution de déposition. Ce b cher est plongé dans un bain mari de température stabilisée à $T=50^{\circ}\text{C}$, 60°C ou 70°C par un stabilisateur de température et placé sur un agitateur magnétique doté d'un bouton pour garantir l'agitation et contrôler la vitesse de celle-ci à l'intérieur de la solution. L'agitateur magnétique est placé sur un élevateur qui donne la possibilité de monter et de descendre le bain mari dans lequel est plongé le b cher contenant le bain chimique. les substrats sur lesquels se réalise la croissance des films sont maintenus par des bras fixés à des potences. Ceci nous donne aussi la possibilité de faire rentrer les substrats dans la solution au début du dépôt et le fait sortir lorsqu'il y a expiration du temps de dépôt. Le bain chimique était une solution aqueuse et sa composition est résumée dans le *Tableau 1* :

Tableau 1 : Composition chimique des bains préparés

Réactifs	Concentration	Volume prélevé	Concentration finale
$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$	0,1mol/L	10mL	0,02mol/L
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$	0,075mol/L	10mL	0,015 mol/L
H_2O bi-distillée	-	15 mL	-
NH_3	25%	5 mL	-
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	-	10 mL	0,15 mol/L

Quant aux substrats, ils ont été nettoyés en suivant la méthodologie suivante :

- Le lavage à l'eau savonneuse à l'ultrasonique pendant 5min.
- Le nettoyage avec l'acétone pendant 5 min.
- Le nettoyage avec le 2-propanol pendant 5 min.
- Le rinçage avec de l'eau distillée.
- Le Séchage.

Le temps de dépôt a été de 5 à 60 minutes pour toutes les séries et les substrats ont été retirés et nettoyés à plusieurs reprises dans l'eau bi- distillée, puis séchés. Les films sur le dos des substrats ont été enlevés en employant une solution HCl 10%. Les épaisseurs des couches ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre Dekatak 150. La transmission optique a été obtenue avec un spectromètre de Type HR-4000 Ocean Optics dans la gamme de 200-1100 nanomètres. La morphologie des films a été observée à l'aide d'un SEM (Joel- JSM 6300) et d'un AFM. La composition des films a été déterminée par EDS et la structure cristalline a été analysée par un diffractomètre de marque Rigaku Uptima IV utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$).

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

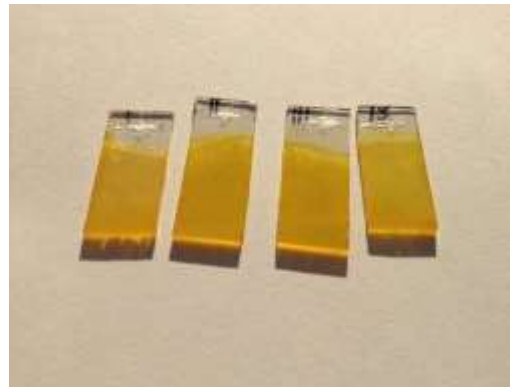
III-1. Les caractéristiques physico chimiques des échantillons

Le dépôt chimique en solution de la couche mince de CdS est basé sur la précipitation contrôlée de CdS dans le bain. Lors du dépôt le matériau se précipite sur les substrats et on obtient une couche mince jaune de Sulfure de Cadmium CdS visible à l'œil nue (*Figure 1*).

Mais après recuit, il devient jaune orangé à cause du CdO de couleur noire qui s'est formé pendant le recuit. En effet plusieurs auteurs ont mentionné l'oxydation des films CdS après traitement sous air [24-26].



Echantillons avant recuit



Echantillons après recuit

Figure 1 : Images d'échantillons avant et après recuit**III-1-1. Evolution de l'épaisseur des échantillons**

La technique CBD est caractérisée par le fait que les concentrations et la nature des espèces en interaction avec le substrat évoluent avec le temps et la température. Les résultats de l'évolution des épaisseurs d'échantillons CdS élaborés sur substrats ITO et verre sont consignés dans le *Tableau 2* et le *Tableau 3*.

Tableau 2 : Variation de l'épaisseur des films de CdS à $T=50^{\circ}\text{C}$ sur substrats ITO et verre.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de dépôt (min)	Echantillon	Epaisseur (nm)	Echantillon	Epaisseur (nm)
50	5	i50-5	-	v50-5	-
	10	i50-10	44.2	v50-10	34.8
	15	i50-15	52.6	v50-15	55.5
	30	i50-30	111.3	v50-30	64.0
	60	i50-60	135.0	v50-60	145.0

Tableau 3 : Variation de l'épaisseur des films de CdS à $T= 60^{\circ}\text{C}$ sur substrats ITO et verre.

T ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de dépôt (min)	Echantillon	Epaisseur (nm)	Echantillon	Epaisseur (nm)
60	5	i60-5	14.0	v60-5	-
	10	i60-10	45.5	v60-10	50.3
	15	i60-15	57.0	v60-15	120.0
	30	i60-30	125.0	v60-30	143.5
	60	i60-60	140.0	v60-60	150.0

Comme on peut le constater l'évolution de l'épaisseur est fonction du temps de dépôt et de la température. Outre l'influence de ces deux paramètres précités, on peut noter aussi l'influence de la nature du substrat sur l'évolution de l'épaisseur. En effet on constate clairement que pour un même temps de dépôt à température égale, les échantillons élaborés sur le verre ont des épaisseurs plus grandes que ceux élaborés sur ITO. Le type de substrat joue donc un rôle important dans la croissance des films de CdS.

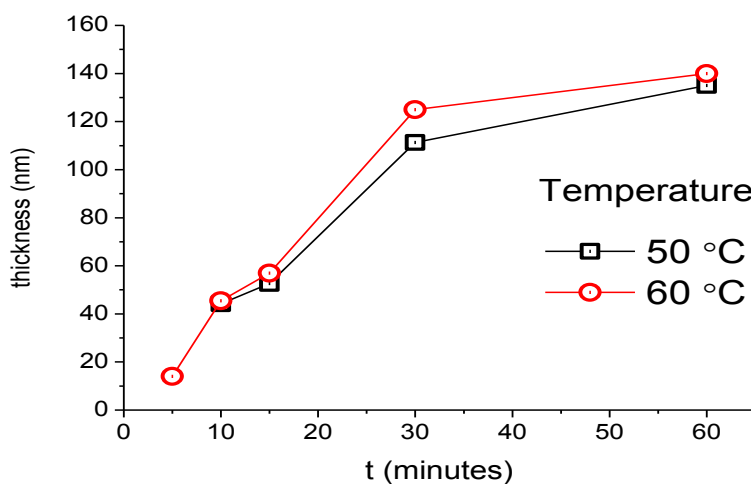


Figure 2 : Courbe de la variation de l'épaisseur des films de CdS à $T=50^{\circ}\text{C}$ et à $T= 60^{\circ}\text{C}$ pour différents temps de dépôts sur substrat ITO.

Les variations des épaisseurs en fonction du temps de dépôt sont montrées sur la *Figure 2*. Le temps de dépôt varie de 5 minutes à 60 minutes. L'allure des courbes reflète indirectement l'évolution de la croissance avec le processus de décomposition. D'après la *Figure 2*, nous avons deux grandes étapes. Une première étape (5 -30 minutes) animée par une croissance rapide. Pendant cette étape, on a la croissance de cristaux de CdS. Ces derniers adhèrent entre eux par des interactions chimiques. Cette étape est dominée par un mécanisme d'ion par ion. Ceci est justifiée par les résultats de plusieurs auteurs [10,11, 27-29].

La deuxième et dernière étape (30-60 minutes) pendant laquelle, les courbes tendent vers une asymptote horizontale. Pendant cette étape, des précipitations apparaissent dans la solution et sur les films. Ceci a été largement documenté par la littérature [27,30,31]. Cette période dominée par la déposition du CdS par le mécanisme de cluster par cluster.

III-1-2. Propriétés structurales

La caractérisation structurale des solides cristallins peut se faire par plusieurs moyens et en particulier par la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction (DRX) de nos échantillons ont été obtenus grâce à un diffractomètre du type Rigaku Uptima IV. Les spectres de diffraction obtenus dans l'ensemble de nos films sont caractéristiques du CdS. Du point de vue cristallographique, les couches minces de CdS sont connues pour leur polymorphisme. Elles peuvent avoir une structure soit cubique soit hexagonale et parfois même mixte c'est-à-dire une structure où les deux phases sont représentées en même temps.

Les diffractogrammes des échantillons de CdS élaborés à 50°C et 60°C à des durées différentes sont représentés ci-dessous. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent bien un pic très large, situé à 26.8°, ce qui correspond au plan (002) de l'hexagone ou du plan (111) de la phase cubique. Ces diffractogrammes montrent aussi d'autres petits pics, situés à 24.8°, 44.2° et 52.6°, respectivement. Les positions des pics de la structure hexagonale et cubique sont très similaires, ce qui rend difficile de décider de la structure cristalline des films de CdS. Cependant, à 60 °C, la présence de la position du pic situé à 24.8°, 43.68° et 51.8° correspondant aux plans (100), (110) et (112) de la phase hexagonale, suggèrent qu'il est plus probable que la structure des films est hexagonale. Il a été signalé que le mécanisme d'ions par ions produit des couches minces de CdS avec une structure hexagonale cubique ou mixte. Cependant, le mécanisme cluster par cluster donne des films avec une pure structure cubique.

Toutefois l'indexation des pics de diffraction est toujours un sujet controversé. Cette ambiguïté sur la structure des films est exprimée par Dhere et al. [32] et Vigil et al [33]. La difficulté du problème réside dans le fait que la diffraction des RX n'arrive pas à discerner la structure. Ainsi plusieurs auteurs ont rapporté, d'une manière spéculative dans la majorité des cas, que leurs films ont une structure cubique, hexagonale ou mixte avec la présence de deux phases [34,35].

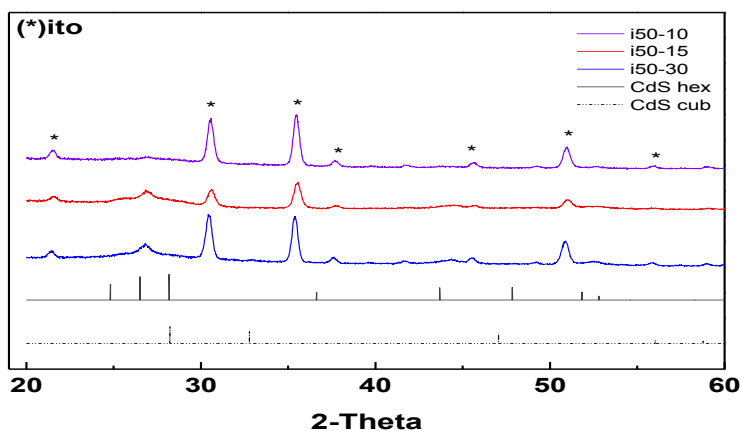


Figure 3 : *Diffractogramme des échantillons de CdS élaborés à des durées différentes à 50°C*

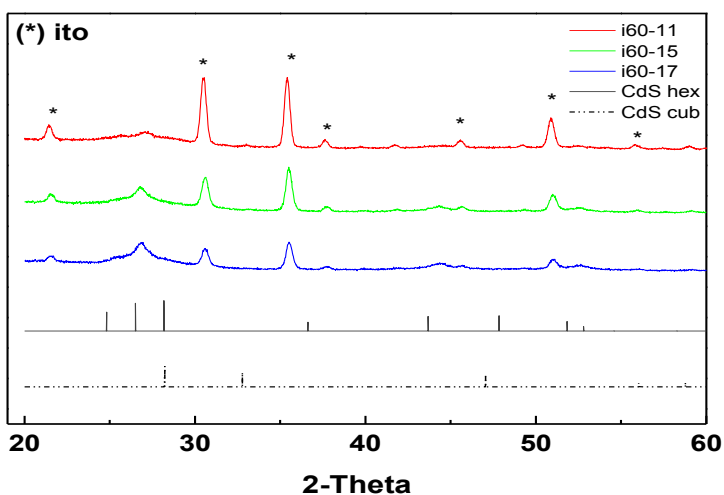


Figure 4 : *Diffractogramme des échantillons de CdS élaborés à des durées différentes à 60°C*

III-1-3. Composition et morphologie des films

Afin de confirmer la composition de nos films nous avons eu recours à l'analyse par EDS à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'une telle analyse. Sur la *Figure 5* et la *Figure 6*, nous avons rapporté des spectres EDS typiques obtenus dans deux des films. Comme on peut le voir, nos films sont composés de Cd et de S. Les autres éléments présents dans le spectre proviennent du substrat. Les pics relatifs au Cd et au S sont faibles pour deux raisons d'abord parce que nos films sont minces d'une part et la profondeur de pénétration des électrons est élevée ce qui explique l'apparition des pics relatifs au substrat. Nous avons noté que le taux du soufre est plus faible que celui du cadmium. Ceci est en accord avec l'ensemble des auteurs [36] car le soufre est plus volatil que le cadmium. Ce manque de soufre peut aussi se justifier par la présence de l'oxygène dans les films vu que certains ions oxygène peuvent être substitués dans les sites de soufre dans le réseau du CdS [37]. Cette substitution reste possible tant que le rayon ionique de l'oxygène (O^{2-} : 1,32Å) est inférieur à celui du soufre (S^{2-} : 1,84Å) [38].

Cependant nous avons remarqué que l'élévation de la température de la solution améliore le contenu du soufre dans le film ceci est dû à la forte décomposition de la thiourée qui est la source des ions du soufre (S^{2-}). Une étude plus poussée avec des moyens de caractérisation plus performants (par exemple l'analyse RBS) est nécessaire pour la détermination exacte de la stoechiométrie des films et l'influence des paramètres de dépôt.

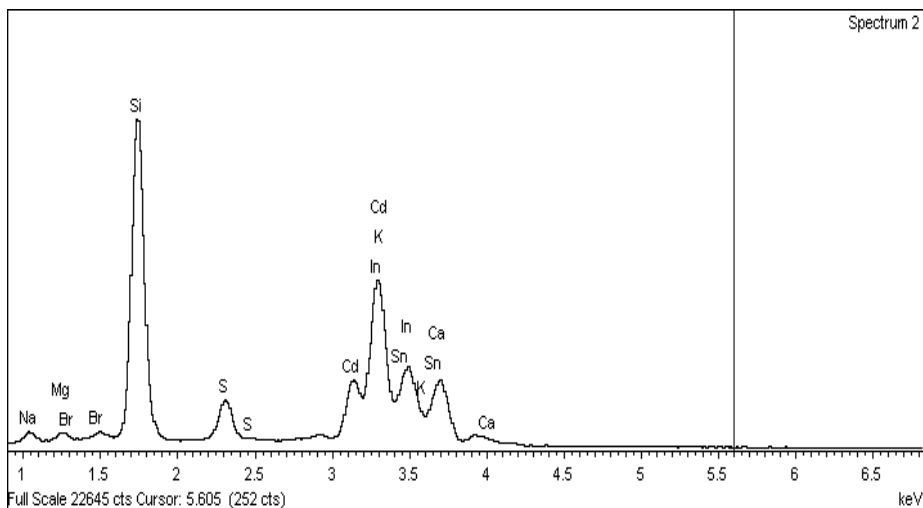


Figure 5: Spectre EDS typique d'un film CdS élaboré à 60 °C pendant 30 minutes.

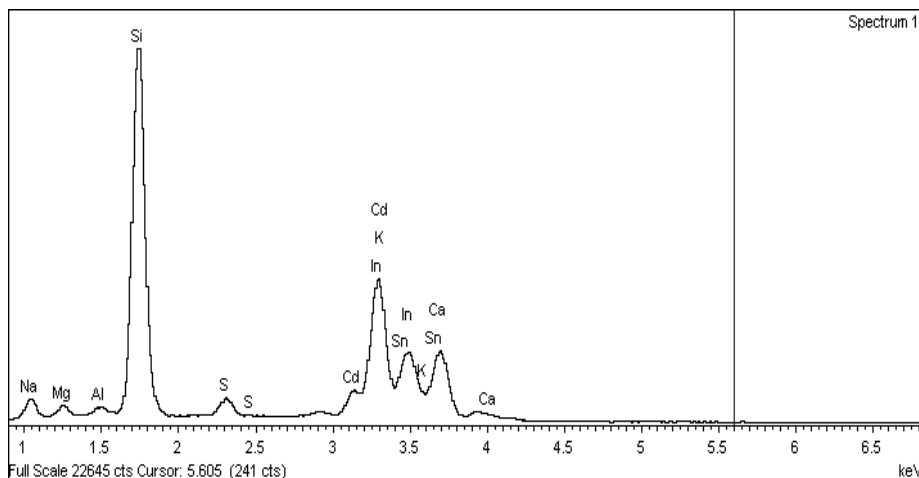


Figure 6 : Spectre EDS typique d'un film CdS élaboré à 50 °C pendant 30 minutes.

III-1-4. Morphologie des films

La Figure 7 représente des images MEB de couches minces de CdS élaborées à $T=60\text{ °C}$ et à des durées respectives de 15 et de 30 minutes. La morphologie des films révèle qu'il y a peu de trous dans les films. Mais il existe une légère différence entre l'image b) et l'image a). En effet le film observé en b) semble plus dense que celui de a), probablement cela est le fait de son temps de dépôt élevé. Toutefois, les films ont quelques grappes résultant en saillie. Ces croissances peuvent être facilement identifiées dans l'image comme des tâches très lumineuses, probablement présentes dans les films de CdS. Ces granulés peuvent être des groupements CdS faiblement liés. L'ensemble des chercheurs travaillant sur le CdS déposé par bain chimique a mentionné la présence de la matière faiblement liée, ce qui exige un lavage à l'ultrason après chaque dépôt.

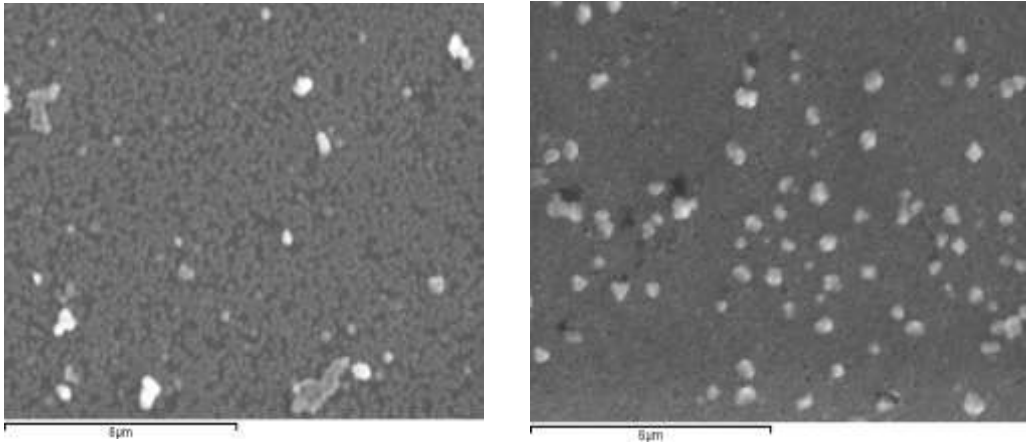


Figure 7 : SEM micrographies des couches minces de CdS élaborées à 60°C respectivement avec des temps de dépôts de 15min a) (i60-15) et de 30 min b) (i60-30)

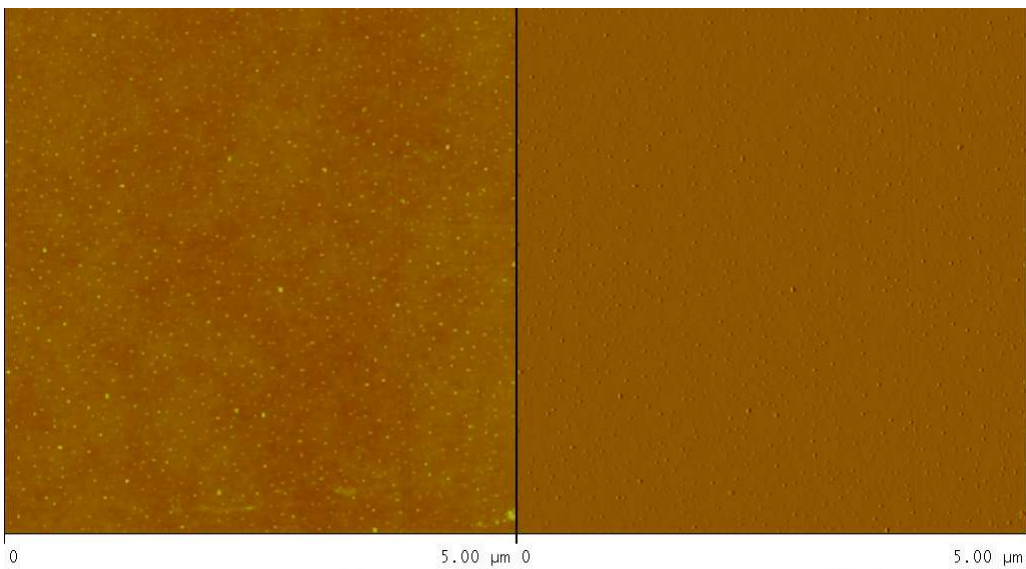


Figure 8 : AFM micrographies d'une couche mince de CdS élaborées à 60°C pendant 30 minutes.

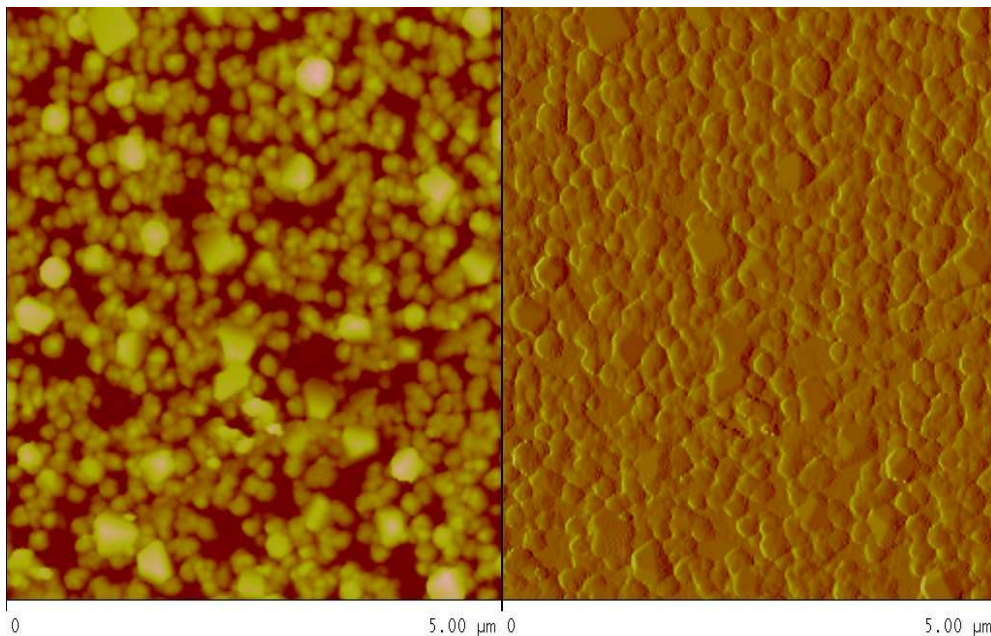


Figure 9 : *AFM micrographies d'une couche mince de CdS élaborées à 50°C pendant 30 minutes*

Les images observées au microscope à force atomique (AFM) nous indiquent que nos films sont lisses et homogènes formés de grains plus ou moins hexagonaux et très peu rugueux. Ces caractéristiques de morphologie observées suggèrent que les films sont compacts et d'excellentes adhérences aux substrats [39,40]. Cependant les films élaborés à 70°C paraissent un plus rugueux (figure10). Ceci nous amène à conclure que la morphologie des films est souvent déterminée par la méthodologie de préparation et du processus de croissance des matériaux. De plus les conditions spécifiques de la réaction dans la solution affectent profondément leurs morphologies [27].

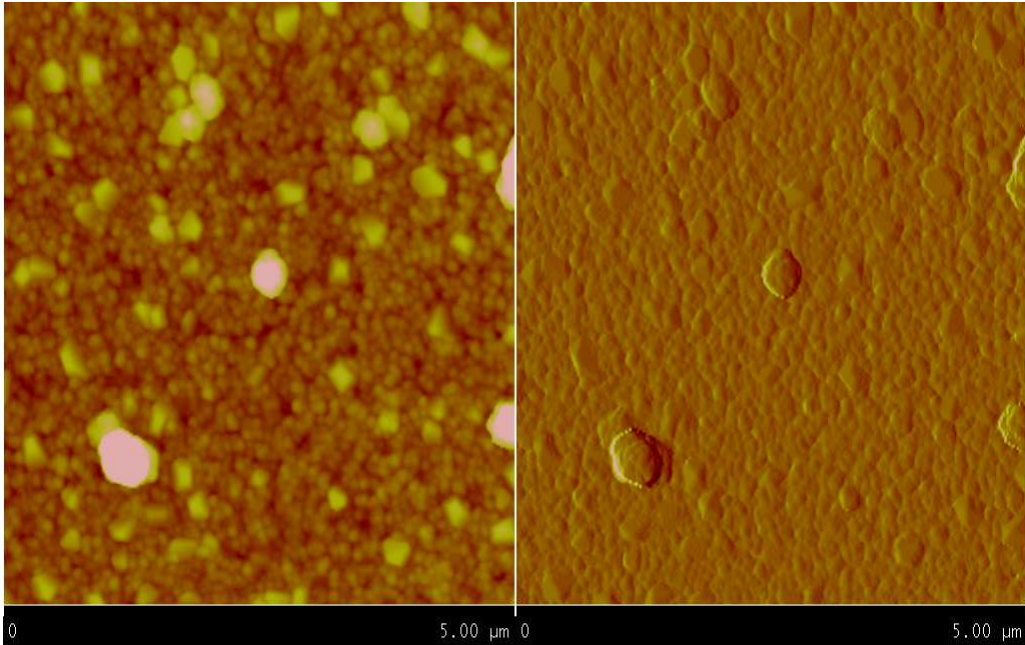


Figure 10 : *AFM micrographies d'une couche mince de CdS élaborées à 70°C pendant 30 minutes.*

III-2. Les caractéristiques optiques

III-2-1. La transmittance

Les spectres de transmittance optique des films CdS ont été caractérisés à l'aide d'un spectrophotomètre de Type HR-4000 Ocean Optics piloté par un ordinateur, travaillant dans la gamme UV-Visible de 300 à 900 nm. Du fait que les couches de CdS sont généralement utilisées comme fenêtre optique dans les cellules solaires à base de CuInSe_2 (CIS) et de CdTe/CdS , leurs propriétés optiques en l'occurrence la transmittance dans le visible est une propriété très importante. On s'en sert aussi pour le calcul du gap optique. En général, les couches minces de CdS sont transparentes quel que soit la méthode d'élaboration utilisée. Les spectres de transmission obtenus pour les couches préparées dans la condition expérimentale standard, à différentes températures et pour différents temps de dépôt sont représentés sur la *Figure 11*.

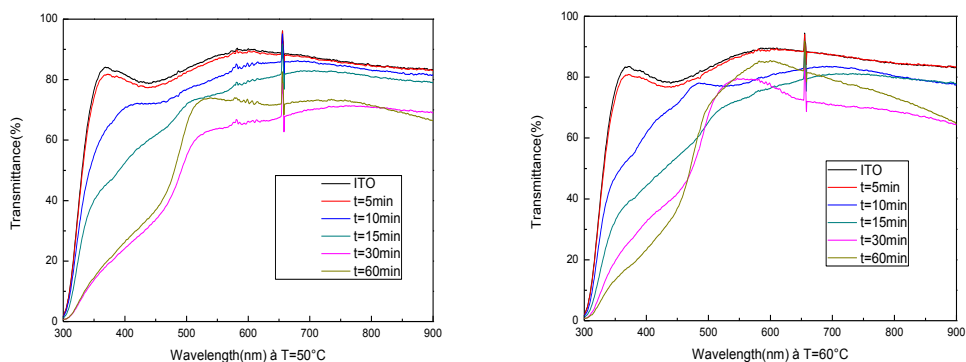


Figure 11: Spectre de transmission optique de films de CdS élaborés par CBD pour différentes températures et différents des temps de dépôt, sur des substrats ITO.

Ces deux spectres ont des caractéristiques communes qui sont :

- Sur ces deux spectres, les échantillons ayant des temps de dépôt inférieurs ou égaux à 10 minutes, ont leur transmittance quasi assimilable à celle du substrat ITO. Cela est dû au fait de leur très faible épaisseur. Cette haute transmittance de la lumière au niveau des courtes longueurs d'ondes inférieures à 520 nm peut s'expliquer par la non uniformité des films: par exemple lorsqu'il y a existence des pores (pinholes) dans le film [41].
- Sur ces deux spectres pour t=15 minutes, nous avons une absorbance d'environ 50%. Cette absorbance s'accroît lorsque la température du dépôt est élevée.
- Sur les deux spectres, pour des temps de dépôt supérieurs à 15 minutes, on peut percevoir deux domaines distincts de transmission selon la longueur d'onde :
 - Un domaine caractérisé par une assez forte absorption et une faible transmission du rayonnement lumineux par la couche, et qui correspond à l'absorption fondamentale pour $\lambda < 500$ nm pour ces films attestant ainsi de la bonne cristallinité des films.
 - Un domaine de forte transparence situé entre 500 et 900 nm (domaine du visible), la transmission augmente brusquement et tend vers des valeurs comprises entre 65 et 85 %. Ces valeurs (entre 60 et 80 %) sont rapportées par plusieurs auteurs [42,43]. Les films ayant un temps de dépôt supérieur à

15 minutes montrent des transmittances les plus faibles parce que dues à des temps de dépôt prolongés, le mécanisme de déposition change en cluster par cluster et la surface du film devient non lisse à cause des clusters de CdS qui se déposent sur la surface; plus est la rugosité de la surface, moins sera la transmittance des photons d'énergie. Cette baisse de transmittance peut aussi s'expliquer par le fait de l'augmentation de l'épaisseur. Ces effets sont conformes à la loi de Beer-Lambert qui relie la transmittance à l'épaisseur et la longueur d'onde par la relation suivante :

$$T \propto \exp[-\alpha(\lambda) \cdot d]$$

La longueur d'onde correspondante à la limite de l'absorption fondamentale varie entre 400 et 480 nm. L'absorption de la lumière dans la région de longueur d'onde supérieure à 500 nm est causée par les défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations.

Il est donc bon de constater que pour les films ayant de faibles épaisseurs (temps de dépôt inférieur à 15 minutes), la transmission augmente plus avec les longueurs d'onde sur toute la gamme, tandis que la hausse et la baisse de la transmission est observée pour les films d'épaisseurs plus élevées (temps de dépôt supérieur à 15 minutes). Ces variations sont attribuées à raison à l'interférence de la lumière transmise à travers la couche mince et le substrat. Un comportement similaire dans la transmission de spectres des films de CdS préparées par d'autres techniques a été rapporté dans la littérature [44-46].

III-2-2. Le gap optique

A partir des spectres de transmittance nous avons déduit les gaps optiques E_g des films élaborés à des temps de dépôts de 30 et 60 minutes pour des températures de $T = 50^\circ\text{C}$; 60°C et 70°C . Pour l'ensemble de ces films le gap varie dans la gamme de 2,25 à 2,35 eV. Ces valeurs sont proches des valeurs du gap optique du CdS rapportées dans la littérature [44, 47,48].

IV - CONCLUSION

L'objectif présent de ce travail a été l'élaboration et la caractérisation des couches minces de CdS par une technique simple en l'occurrence le dépôt par bain chimique CBD (Chemical Bath Deposition) pour des applications photovoltaïques. Nous nous sommes basés sur l'optimisation des paramètres

de dépôt que sont l'étude de l'influence de la température du bain et de celle du temps de dépôt afin d'obtenir des films de CdS convenables pour les applications optoélectroniques. Vu que les films CdS élaborés seront destinés aux applications optoélectroniques, une attention particulière a été donc accordée à leurs propriétés optiques. L'analyse des résultats de la spectroscopie de transmission optique dans le visible a montré que les films ont une transparence qui varie entre 60 et 80 %, selon les conditions d'élaboration étudiées. Les meilleurs films ont été obtenus à $T=60^{\circ}\text{C}$ pour un temps de dépôt de 30 minutes. La largeur de la bande interdite varie aussi entre 2,25 et 2,35 eV ce qui est raisonnable et reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature. En conclusion, les films CdS élaborés par CBD peuvent être de bons candidats pour des applications optoélectroniques.

Remerciements

D. Soro remercie l'Ecole Normale Supérieure d'Abidjan pour la bourse qu'elle lui a octroyée. Ce travail rentre dans le cadre d'un projet financé par le Gouvernement Espagnol (projetMAT2009-14625-C03-03) et la Commission Européenne (NanoCIS projet FP7-PEOPLE-2010-IRSES, Réf. 269279).

RÉFÉRENCES

- [1] - A.K. Turner, J.M. Woodcock, M.E. Özan, D.W. Cunningham, D.R. Johnson, R.J. Marshall, N.B. Mason, S. Oktik, M.H. Partterson, S.J. Ransome, S. Roberts, M. Sadeghi, J.M. Sherborne, D. Sivapathasundaram, I.A. Walls, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 35(1994)263-270
- [2] - T.L. Chu, S.S. Chu, *Solid State Electron* 38 (1995) 533.
- [3] - M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasson, R. Noufi, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 7(1999)311
- [4] - A.V. Feitosa, et al., *Brazilian Journal of Physics*, **34**, 2B (2004).
- [5] - S. H. Pawar, C.H. Bhosale, *Bull. Matter Sci.*, **8**(3), 419-422 (1986).
- [6] - A.I. Olivia, R. Castro-Rodríguez, O. Solís-Canto, Víctor Sosa, P. Quintana, J.L. Peña, *Applied Surface Science* 205(2003)56-64.

- [7] - R.R. Ahire, S.D. Chavhan, F. Singh, A. Tripathi, D.M. Phase, J.C. Vyas, R.P. Sharma, Proceeding of DAE Solid State Physics Symposium, vol. 50, 2005, p. 463
- [8] - R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 65 (2001) 1.
- [9] - B R.Lanning and J.H. Armstrong(1992)Behavior for solution grown CdS for thin film solar cell technologies.Int.J.Solar Energy 12,247-255.
- [10] - I. Kaur, D.K.Pandya,andK.L.Chopra(1980)Growth kinetics and polymorphism of chemical deposited CdS films. J.Electrochem. Soc 127,943-948.
- [11] - D. Lincotand R. Ortega (1992) Chemical bath depositionof cadmium sulfide thin film. In situ grownand structural studies by combined quartz crystal microbalance and electrochemical impedance techniques.J.Electrochem. Soc.139,1880-1889.
- [12] - P.C . Rieke and S.B.Bentjen (1993)Deposition of cadmium sulfide film by decomposition of thiourea in basic solution Chem Mater 5,43-53.
- [13] - C.H. Ning, Xi Quan, Thin Solid Film 288 (1996) 325
- [14] - G.C. Morris,A. Tottszer and S.K. Das (1991)Comparison between evaporated and electrodeposited cadmium sulfide for nCdS/ pCdTe solar cells.Mater forum ,15 164-170.
- [15] - D. Kim, A.L. Fahrembruch,A.O. Lopez-Otero, R.H. Bubeand K. M. Jones (1994) Measurement and control of ion-doping-induced defects in cadmium telluride films.J.Appl.Phys 75, 2673-2679.
- [16] - A.G. Rolo, U. Gonde, M.J.M. Gomes, Thin Solid Film 318 (1998) 108.
- [17] - D.W. Niles, H. Hochst, Phys. Rev. B 41 (1990) 12710.
- [18] - S.J. Lade, M.D. Uplane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 53 (1998) 239.
- [19] - S.J. Lade, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 49 (1997) 160.
- [20] - Keh-Moh Lin, Paijay Tsai,Journal of Thin Solid Films 515 (2007) 8601-8604
- [21] - Jun Young Choi, Kang-Jun Kim, Ji-BeomYoo and Donghwan Kim, Properties of cadmium sulfide thin films deposited by chemical bath deposition with ultrasoniccattion, Solar Energy, Vol 64,Nos1-3 pp 41-47,1998.
- [22] - S. H.Pawar, C.H.Bhosale, Bull. MatterSci., 8(3), 419-422 (1986).
- [23] - J. G.Vazquez Luna et al., Cryst. Res. Technol. 34, (8), 949 (1999).
- [24] - E. Çetinörgü, C.Gümüş, R. Esen, Thin Solid Films 515 (2006) 1688-1693
- [25] - H. Metin, R. Esen, J.Cryst. Growth 258 (2003) 141.

- [26] - P. K. Nair, O. Gomez Daza, A. Arias-Carbajal Readigos, J. Campos, M. T. S. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001) 651
- [27] - M. L. Breen, J. T. Woudward, D. K. Schwartz, A. W. Apblett, *Chem. Mater.* 10 (1998) 710.
- [28] - M. Kostoglou, N. AndriJtsos, A.J. karabelas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39. (2000) 3272.
- [29] - M. G. Sandoval-Paz, M. Stelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon. *ThinSolid Films* 515 (2007) 3356.
- [30] - R. Call, N. Jaber, K. Sesham, J. Whyte, *Sol. Energy. Mater.* 2 (1980) 373.
- [31] - M. Cavallini, M. Fachini, M. L. Forestietal, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1061.
- [32] - N.G. Dhere, D.L. Waterhouse, K.B. Sundaram, O. Melendez, N.R. Pariku, B.K. Patnaik, in: *Proceedings of the 23rd IEEE PhotovaltaicSpl. Conference, Louisville, Kentucky, USA, 1993, p. 566.*
- [33] - O. Vigil, Y. Rodriguez, O. Zelaya-Angel, C. Vazquez-Lopez, A. Morales-Acevedo, J.G. Vazquez-Luna, *Thin Solid Films* 322 (1998) 329.
- [34] - S. N. Sharma, R. K. Sharma, K. N. Sood, S. Singh, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 368-375.
- [35] - S. Sonndeswaran, O. Senthil Kumar, R. Dhanasekaran, *Materials Letters* 58 (2004) 2381- 2385
- [36] - Gary Hodes, «*Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*», New York, 2002.
- [37] - H. El. Maliki, J. C. Bernede, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castel, J. Pouzet, *Appl. Surf. Sci* 205, (2003) 65.
- [38] - K. Ranchandran, P. Philominathan. *Applied Surface Science* 255 (2009) 5736.
- [39] - D. A. Mazon-Moutijo, M. Stelo-Lerna, M. Quevedo-Lopez, M. El. Bouanani, H. N. Alshareef, F. J. Espinoza-Beltran, R. Ramirez-Bon. *Applied Surface Science* 254 (2007) 499.
- [40] - N. C.Sharma, D. K.Pandya, H. K.Sechgal, K. L. Chopra, *Thin Sold Films* (1979) 157.
- [41] - C. D. Gutierrez, E. Rosendo, H. Juarez, G. GarciaSalgoda, T. Diaz, M. RubinFalfau, A. I. Oliva, P. Quintan, D. H. Aguilar, W. Cauich. *Journal of the Electrochemical Society* 155 (2) (2008) D 158-D 162
- [42] - O. Vigil-Galán et al, *Characterization of CBD–CdS layers with different S/Cd ratios in the chemical bath and their relation with the efficiency of CdS/CdTe solar cells, Thin Solid Films* 515 (2007) 6085–6088.

- [43] - E. Çetinörgü et al, Effects of deposition time and temperature on the optical properties of air-annealed chemical bath deposited CdS films, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1688-1693.
- [44] - Byung-Sik Moon, Jae-Hyeong Lee and Hakkee Jung, *Thin Solid Films* 511-512, 299 (2006)
- [45] - K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass and Sadao Adachi, *Mat. Sci. Eng. B* 78, 53 (2000)
- [46] - A. Ashour, N. El-Kadry and S. A. Mahmoud, *Thin Solid Films* 269, 117 (1995)
- [47] - Hani Khallaf, Isaiah O. Oladeji, Lee chow. *Thin Solid Films* 516 (2008) 5967- 5973.
- [48] - M. B. Ortimo-Lopez, M. Stelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon. *Vacuum* 76 (2004) 181-184.