

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**“ Síntesis de Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) en Diferentes
Sustratos por Depósito en Baño Químico(DBQ):
Estudio de su Proceso de Crecimiento ”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Dalia Alejandra Mazón Montijo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía;
para terminarlo, hace falta perseverancia.
.... Nuestra recompensa se encuentra en el
esfuerzo y no en el resultado.

“ Un esfuerzo total es una victoria completa”

M. G.

A mis Padres.....

Evangelina y Jesús

*“... Las metas siempre se pueden alcanzar, sólo depende:
del entusiasmo, empeño, dedicación y
finalmente..., de cuanto las desees..!”*

Gracias por dejarme ser ...”

Los quiero mucho...

Su Hija

Uno más tatá....

Mi más sincero agradecimiento :

Primeramente, a Dios por permitirme llegar a este momento y concederme el cumplir una más de mis metas.

A mis sobrinos, Karen, Dariana, Itzel y Angel, por ser mi mejor medicina anti-estrés. Gracias, aún no se dan cuenta de todo lo que ustedes hacen por mí. Les prometo que se los compensare.

A mis hermanos y Fátima, que algunas veces les tocó aguantar mi carácter en mis momentos de locura laboral-académica. Gracias.

A mis tías: Julieta, Silvia y Luz. Gracias por de alguna u otra forma estar al pendiente de mí y, claro, por tantos momentos divertidos que me ayudaron a distraerme un poco.

A “la master”, Dra. Merida Sotelo, por sus enseñanzas, confianza y amistad. Muchas gracias por todo maestra, no puede haber escogido mejor guía.

A los Doctores Francisco J. Espinoza, Arturo Mendoza Galván y Rafael Ramírez Bon por facilitarme el uso de algunos equipos de caracterización para mis muestras en CINVESTAV-Querétaro. Muchas gracias.

Al Dr. Luis Rodríguez Fernández por su apoyo, paciencia y disponibilidad en los análisis de RBS. Al Dr. Manuel A. Quevedo López por las mediciones de XPS realizadas. Y también a los Doctores Karunakaran Nair y Santhamm Nair por el apoyo brindado en mi estancia en la ciudad de Temixco, Morelos. Gracias y mi aprecio por siempre.

A J. C. Pineda (IF-UNAM), Karim López (IF-UNAM), Ma. Luisa Ramón García (CIE-UNAM), Lázaro Huerta (IIM-UNAM), por la asistencia técnica brindada en las mediciones y análisis de mis muestras.

A mis buenas amiguis: Betty, Cecy y Vane. Muchas gracias por toda su ayuda, en verdad que sin ustedes hubiera sido más complicado. Las quiero mucho.

A Juany, Jorge y Omar que siempre hacían más agradable y divertido el tiempo de trabajo en el lab. Gracias por su compañía, y amistad.

A la familia Montiel González, por el apoyo brindado en momentos difíciles y por adoptarme.

A Zeuz, primero gracias por toda tú ayuda, paciencia y disponibilidad para que yo pudiera terminar este trabajo y mi maestría en general, que en verdad fue mucha. También, por siempre apoyarme y no dejarme sola. Por todo tú cariño. Te quiero mucho shoko, no tienes idea de cuan agradecida estoy. Cuenta conmigo siempre.

A la Universidad de Sonora, particularmente a todos los que forman parte del Dpto. de Investigación en Polímeros y Materiales (maestros, técnicos y administrativos), por sus enseñanzas, apoyo y por permitirme trabajar en sus instalaciones.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado.

A todas aquellas personas que estuvieron presentes en estos 2 años e hicieron posible que lograré cumplir este sueño. Gracias.

ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
ÍNDICE.....	iv
LISTA DE TABLAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
JUSTIFICACIÓN.....	xi
OBJETIVOS.....	xii
RESUMEN.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1. Materiales Semiconductores.....	5
2.2. Sulfuro de Cadmio (CdS).....	11
2.3. Deposito por Baño Químico (DBQ).....	14
2.3.1. Sustratos.....	15
2.3.1.1. Vidrio.....	16
2.3.1.2. Polietilenaftalato (PEN).....	19
2.3.1.3. Óxidos Conductores Transparentes (TCO).....	22
2.3.1.4. Óxido de indio-estaño (ITO, In ₂ O ₃ :Sn).....	23
2.3.2. Proceso de Crecimiento.....	24
2.4. Técnicas de Caracterización.....	29

2.4.1. Reflexión y Transmisión (R y T).....	30
2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	32
2.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	36
2.4.4. Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS).....	39
2.4.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	43
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	49
3.1. Sustrato.....	49
3.2. Solución de Reacción.....	51
3.3. Procedimiento del Deposito.....	52
3.4. Equipos de Caracterización.....	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
4.1. Características de las Muestras Depositadas.....	54
4.2. Análisis Óptico.....	58
4.3. Análisis Estructural.....	67
4.4. Caracterización Morfológica y Química de la serie 2: Películas Depositadas Sobre Sustratos de VITO.....	75
4.4.1. Análisis Morfológico.....	75
4.4.2. Análisis Químico.....	82
4.4.2.1. Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS).....	82
4.4.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	84
CONCLUSIONES.....	94
BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS.....	106

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Propiedades químicas y físicas de CdS.....	12
Tabla 2. Resistividad de los TCO más comunes.....	22
Tabla 3. Solución de reacción usada en la síntesis de las películas de CdS.....	51

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema de la formación de bandas por el traslapamiento de orbitales en un material sólido.....	7
Figura 2. Representación de la BV y la BC en un material a) conductor, b) aislante y c) semiconductor.....	8
Figura 3. Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes.....	10
Figura 4. Estructura hexagonal (a) y estructura cúbica (b) del CdS.....	13
Figura 5. Representación de las diferencias estructurales entre a) un cristal y b) un vidrio de SiO ₂	17
Figura 6. Representación del esqueleto molecular del vidrio, donde se muestra la diferencia de proporción entre el SiO ₂ y los demás componentes.....	18
Figura 7. Estructura química del PEN.....	21
Figura 8. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de crecimiento que pueden suceder en el DBQ.....	26
Figura 9. Espectro electromagnético.....	31
Figura 10. Representación del comportamiento de la luz actuando en alguna superficie.....	33
Figura 11. Geometría de la Difracción de rayos X	35
Figura 12. Esquema general de un AFM	38

Figura 13. Descripción del fundamento de la técnica RBS.....	40
Figura 14. Ejemplo de un espectro de RBS de una película formada por un compuesto de dos elementos (A y B) sobre un sustrato de composición más ligera ($Z_A > Z_B > Z_{\text{sustrato}}$).....	42
Figura 15. Esquema de como un fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior y este es emitido.....	44
Figura 16. Ejemplo del corrimiento de un espectro de XPS al cambiar el estado de oxidación del mismo elemento (<i>chemical shifts</i>).....	46
Figura 17. Espectro típico de un <i>survey</i> y región de alta resolución obtenido por XPS.....	47
Figura 18. Arreglo experimental del método DBQ utilizado en este trabajo.....	50
Figura 19. Fotografía tomada a las diferentes series de películas obtenidas en este trabajo. (a) serie 1, (b) serie 2, (c) serie 3 y (d) serie 4.....	56
Figura 20. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 (a) y 2 (b).....	60
Figura 21. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 20. (a) películas de la serie 1 y (b) películas de la serie 2.....	61
Figura 22. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 (a) y 4 (b).....	63
Figura 23. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 22b.....	65

Figura 24. Espectro de $(DO \cdot E)^2$ contra E de las películas de CdS obtenidas a diferentes tiempos de deposito sobre sustratos de vidrio, VITO, PEN y PENITO.....	66
Figura 25. Patrón de difracción obtenido para las películas depositadas a diferentes tiempos de deposito de las series 1 (a) y 2 (b).....	68
Figura 26. Patrón de difracción obtenido para la película de 900 s de tiempo de deposito.....	70
Figura 27. Patrón de difracción obtenido para las películas depositadas a diferentes tiempos de deposito de las series 3 (a) y 4 (b).....	72
Figura 28. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la superficie del sustrato (a) y la película obtenida a 180 s (b) en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$	76
Figura 29. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 240 s en un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (a) y de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b).....	77
Figura 30. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 300 s en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (a) y de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en (b).....	79
Figura 31. Imágenes topográficas en 2D de AFM de las películas obtenidas a 360 (a) y 720 s (b) de tiempo de deposito.....	80
Figura 32. Espectros de RBS correspondientes al sustrato de VITO y a las películas depositadas sobre él a diferentes tiempos de deposito (180, 240 y 360 s)	83
Figura 33. Espectro RBS típico de la película depositada a 360 s junto con la simulación de su estructura.....	85

Figura 34. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región Cd-3 <i>d</i> y (b) región de S-2 <i>p</i>	86
Figura 35. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región In-3 <i>d</i> y (b) región de Sn-3 <i>d</i>	88
Figura 36. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s para la región del O-1 <i>s</i>	90
Figura 37. Espectros de XPS modelados para las regiones de Cd-3 <i>d</i> , S-2 <i>p</i> , O-1 <i>s</i> y C-1 <i>s</i> de la película depositada a 360 s.....	92

JUSTIFICACIÓN

El interés por estudiar el proceso de crecimiento que se lleva a cabo en el depósito por DBQ radica principalmente en que este método es muy conveniente para la obtención de películas delgadas semiconductoras, las cuales en la actualidad son aplicadas en diferentes dispositivos que son de mucha importancia para la tecnología, por ejemplo, celdas solares. Una de las desventajas de estos dispositivos, son sus costos elevados lo que dificulta que pueda estar al alcance de toda la sociedad, esto es en parte debido a su forma de fabricación. DBQ es uno de los métodos menos costosos, por ejemplo, en cuanto al tipo de reactivos y equipo que utiliza, además, de que se pueden realizar deposiciones en una amplia variedad de sustratos con áreas grandes. Sin embargo, todavía se necesita más estudios sobre el proceso de crecimiento de las películas obtenidas por este método, con el fin de que se puedan controlar sus características y, por lo tanto, sus propiedades, probablemente previo al depósito y de esta manera hacer más eficiente su aplicación.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el proceso de crecimiento de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas sobre diferentes sustratos por el método de baño químico (DBQ) en un sistema libre de amoníaco.

Objetivos Particulares

- 1) Síntesis de las películas a diferentes tiempos de depósito (15, 30, 60, 180, 240, 300, 360, 420, 720 y 900 s) sobre:
 - Sustratos base vidrio:
 - * serie 1: vidrio
 - * serie 2: vidrio/ITO (VITO)
 - Sustratos poliméricos:
 - * serie 3: PEN
 - * serie 4: PEN/ITO (PENITO)

- 2) Realizar la caracterización óptica y estructural a las cuatro series de películas obtenidas, utilizando difracción de rayos X (DRX) y medidas de reflexión y transmisión (R y T) y relacionarlo con el proceso de crecimiento.
- 3) Seleccionar la serie de películas que presente las mejores características ópticas y estructurales; realizar su caracterización morfológica y química con microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopia de retrodispersión de Rutherford (RBS) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y relacionarlo con el proceso de crecimiento.
- 4) Determinar el efecto que provoca el tipo de sustrato en el proceso de crecimiento de las muestras obtenidas por DBQ en una solución libre de amoníaco.

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron películas de sulfuro de cadmio (CdS) por Deposito en Baño Químico (DBQ) a diferentes tiempos de deposito (15, 30, 60, 180, 240, 300, 360, 420, 720 y 900 s) mediante una solución de reacción libre de amoniaco y con una pequeña concentración de cadmio. Las películas resultaron ser de muy buena calidad, con buenas propiedades ópticas y estructurales, lo que confirma que DBQ es un método muy conveniente para obtener este tipo de materiales y otros similares.

Con las muestras obtenidas, se realizó un análisis de los estados iniciales del proceso de crecimiento de películas delgadas de CdS por DBQ, depositadas en sustratos de vidrio, vidrio/ITO (VITO), Polietilenaftalato (PEN) y Polietilenaftalato/ITO (PENITO). De acuerdo a las características de las películas depositadas, los resultados obtenidos por DRX y las medidas de R y T, se encontró que efectivamente la naturaleza del sustrato es un parámetro de reacción contundente para una buena formación y crecimiento de películas depositadas por DBQ, afectándose no sólo las propiedades de las películas obtenidas, sino también su proceso de crecimiento, ya que se encontró que la utilización de un sustrato de PEN provoca que las etapas de crecimiento ocurrieran a tiempos más tardíos, lo que fue atribuido a la falta de iones OH^- en la superficie de este sustrato. Por otro lado, es un hecho que el recubrimiento de ITO mejoró el deposito de CdS por este método, ya que ocasiona que las etapas del proceso de crecimiento sucedan desde tiempos cortos de reacción, lográndose obtener una película completamente formada más tempranamente que los sustratos que no tienen el recubrimiento.

Las propiedades ópticas no mostraron modificaciones muy notorias en cuanto al sustrato que se empleó, ya que se obtuvieron valores muy similares de T, R y de la E_g , pero las propiedades estructurales sí, debido a que se obtuvieron mejores resultados en las películas depositadas en sustratos base vidrio (serie 1 y 2). Así, con base en estos resultados se sugirió que las muestras depositadas en sustratos VITO presentan las mejores características, por lo que se decidió hacer un estudio más profundo de su proceso de crecimiento por AFM, RBS y XPS. Con estos resultados se demostró que las etapas del proceso de crecimiento para este sustrato suceden desde tiempos cortos de depósito (~ 60 s) iniciando con la formación y permanencia de una capa intermedia de $Cd(OH)_2$ la cual corresponde a la etapa de nucleación y sobre ella crecerá la película de CdS, asegurándose la obtención de un sustrato completamente cubierto alrededor de los 300 s de depósito. Por otro lado, se encontró la transición del mecanismo *ión por ión* al mecanismo de *aglomerado por aglomerado* para tiempos de depósito mayores (720 s). Así, se sugiere que el proceso de crecimiento del depósito de películas de CdS por DBQ para los tiempos estudiados corresponde a un mecanismo mixto.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los campos de mayor actividad científica está relacionado con la búsqueda y caracterización de nuevos materiales, en particular, aquellos que son de interés para el desarrollo de dispositivos electrónicos. Dentro de este ámbito se encuentran los materiales semiconductores, cuyas propiedades ópticas y eléctricas les atribuyen un enorme potencial tecnológico. Así pues, el estudio de estos materiales en las últimas décadas ha sido objeto de mucha atención, por ejemplo, semiconductores del grupo 12-16 y compuestos relacionados están entre los candidatos principales de la siguiente generación de celdas solares fotovoltaicas [41].

Hay una amplia variedad de métodos de depósito que permiten la síntesis de películas delgadas semiconductoras con propiedades específicas dependiendo de su aplicación. El Depósito en Baño Químico (DBQ) ha sido reconocido como una ruta importante para la fabricación de estos materiales, utilizando baja presión atmosférica y temperaturas alrededor de la ambiente (20-80°) [2, 3, 44]. Es un método sencillo, con el cual se pueden obtener películas de 20 a 1000 nm de espesor sobre sustratos inmersos en una solución de reacción, donde se contienen los reactivos que proporcionan los iones metálicos y no metálicos para la formación de la película. Otra ventaja con respecto a los métodos convencionales en fase de vapor los cuales requieren alta energía y por lo regular atmósferas inertes, son los aspectos económicos. DBQ permite obtener películas de buena calidad, es decir, transparentes, uniformes, reproducibles y con buena adherencia al sustrato, capaces de competir con películas obtenidas por otros métodos más sofisticados.

También, cabe destacar, que ofrece la posibilidad de monitorear con facilidad los parámetros de depósito, tales como temperatura, tiempo, concentración y tipo de reactivos, pH, naturaleza y tamaño del sustrato [41, 44]. Este método ha sido empleado especialmente para sintetizar materiales calcogenuros tales como CdS, CdSe, In₂S₃, PbS, ZnS, PbSe, Bi₂S₃, CuS y CuSe [1], entre otros, los cuales actualmente juegan un papel importante en el avance de la tecnología. Las aplicaciones que presenta el CdS (sulfuro de cadmio) en diferentes dispositivos ópticos y opto-electrónicos, sobre todo su uso como ventana óptica en celdas solares de alta eficiencia (CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂ y CdS/Cu(InGa)Se₂), ha incrementado el interés por este material [46].

Se han realizado muchos trabajos a cerca de películas delgadas de CdS por DBQ, pero la mayoría de ellos enfocados en lograr obtener películas con mejores propiedades estructurales, eléctricas, ópticas, etc., con el fin de incrementar su rendimiento en determinada aplicación [2, 7, 9, 14, 47]. También las etapas del proceso de crecimiento llevado a cabo por este método de depósito se han discutido por diferentes grupos de investigación [31, 37, 38, entre otros], es importante mencionar que los resultados provenientes de estos trabajos son considerando una solución de reacción que contiene amoníaco (NH₃) como uno de sus reactivos. A pesar de todos estos estudios, aún existen algunas cuestiones importantes relacionadas con la formación y el crecimiento de películas depositadas por DBQ que deben quedar bien comprendidas y necesitan seguirse investigando.

Típicamente el depósito de CdS por DBQ se lleva a cabo por la reacción entre las soluciones acuosas de una sal de cadmio y tiourea (principalmente), además de la presencia de un agente complejante (por lo regular NH₃), todo esto en un ambiente

alcalino. Debido a la toxicidad de compuestos que contienen amoníaco y cadmio, se han buscado diferentes formulas que sean un poco más amigables con el ambiente [45], es por ello que para llevar a cabo este estudio se utilizó una solución de reacción libre de amoníaco y una concentración muy pequeña de la fuente de iones cadmio [47].

En este trabajo se realizó un análisis de los estados iniciales del proceso de crecimiento de cuatro series distintas de películas delgadas de CdS por DBQ, para lo cual fue necesario realizar depositos desde tiempos muy cortos hasta el tiempo en el cual la película formada presenta todas las características del CdS. La diferencia entre estas series fue el tipo de sustrato utilizado en el deposito. La serie 1 correspondió a las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, la serie 2 a las depositadas sobre sustratos de vidrio/ITO (VITO), la serie 3 para las depositadas sobre sustratos de Polietilenaftalato (PEN) y la serie 4 para las depositadas sobre Polietilenaftalato/ITO (PENITO). Para el desarrollo de este trabajo, inicialmente se realizó un análisis de la caracterización básica, es decir, propiedades ópticas (por medidas de reflexión y transmisión, R y T) y propiedades estructurales (por difracción de rayos X, DRX), de las cuatro series obtenidas, encontrándose las características más destacadas de cada serie, así como las diferencias entre ellas y las modificaciones que ocasionan en el proceso de crecimiento de la película el utilizar un sustrato diferente. A partir de estos resultados se seleccionó la serie que se consideró con las mejores características y se realizó un análisis más profundo de su proceso de crecimiento mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS).

En general, la tesis se estructura en 6 capítulos. El primero corresponde a la introducción, donde se da un panorama general de algunos puntos importantes para el trabajo. El capítulo 2 muestra los antecedentes respectivos al tema, con el fin de comprender algunos fundamentos y poder así, entender mejor el trabajo realizado. En el capítulo 3 se indica todo lo referente al procedimiento experimental, donde se describen todos los pasos llevados a cabo para la obtención de las muestras y equipos empleados para el análisis de las mismas. Los resultados se presentan en el capítulo 4 junto con la discusión de los mismos. Finalmente, en el capítulo 5 se muestran las conclusiones alcanzadas al final del trabajo.

2. ANTECEDENTES

2.1. Materiales Semiconductores

Existen diferentes tipos de materiales cada uno con características y propiedades muy particulares de su estructura. De forma general, los materiales que presentan poca resistencia al paso de la corriente eléctrica son *conductores*; los que ofrecen mucha resistencia al paso de esta, son *aislantes* (o *dieléctricos*). Además, existe un tercer tipo de materiales que cambia en cierta forma las características de los anteriores, los *semiconductores*, sus características principales son la de conducir o no corriente sólo bajo determinadas circunstancias; actualmente es conocido como estos materiales han revolucionado el área de la electrónica más que ninguna otra tecnología, no existe prácticamente ningún circuito, sistema o equipo electrónico moderno que no los utilice [12, 13].

La propiedad que cuantifica el grado que un material es conductor es llamada conductividad (σ). El recíproco de la conductividad es la resistividad ($1/\sigma = \rho$). Por ejemplo, para el Al (un conductor) el valor de ρ es $2.7 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$, por el contrario para el SiO_2 (un aislante) es aproximadamente menor $10^{18} \Omega\text{-cm}$. Así, los semiconductores son materiales que poseen un nivel de resistividad que se localiza entre los extremos de un aislante y de un conductor, es decir, $\rho \sim 10^{-6} - 10^{12} \Omega\text{-cm}$ [15]. Hay dos semiconductores elementales, Si y Ge, además, hay algunos materiales que presentan el comportamiento de

un semiconductor tales como los compuestos formados por elementos del grupo 13-15, y/o 12-16 de la tabla periódica [13]. Por otro lado, los materiales semiconductores pueden ser cristalinos o amorfos. Uno cristalino es aquel que presenta un arreglo estructural de átomos ordenado en el espacio de acuerdo con un determinado patrón geométrico, mientras que uno amorfo lo presenta desordenado, por lo que tiene características eléctricas que se consideran inferiores a las del cristalino. Un sólido cristalino está formado por un conjunto de átomos muy próximos entre sí, este hecho hace que los electrones de su última capa sufran la interacción de los átomos vecinos lo que ocasiona que los niveles energéticos de cada átomo se vean afectados, resultando un traslape de orbitales en forma de bandas de energía (figura 1). La teoría de bandas constituye una explicación alternativa del comportamiento de los materiales semiconductores [10-13, 41].

Las bandas de energía (o bandas permitidas) se encuentran separadas por brechas denominadas bandas prohibidas (E_g). La banda de energía superior es llamada banda de conducción (BC), cuando se encuentran electrones en ésta (figura 2) pueden moverse libremente en el sólido y pueden, por lo tanto, conducir corriente cuando se les aplica un campo eléctrico. La banda correspondiente a la capa atómica más externa es llamada banda de valencia (BV), aquí los electrones permanecen enlazados a sus átomos respectivos, tienen una menor energía potencial y tienden a permanecer en ella, por lo tanto, no son capaces de participar en la conducción eléctrica [13, 18].

En la figura 2b y 2c se puede notar que hay una separación entre las dos bandas permitidas, la diferencia entre la BV y la BC (diferencia en energía entre el punto más bajo de la BC y el punto más alto de la BV) es la E_g ($E_g = E_{BC} - E_{BV}$). Sin embargo, en los conductores no hay E_g entre estas bandas (figura 2a), la BV y la BC están traslapadas y

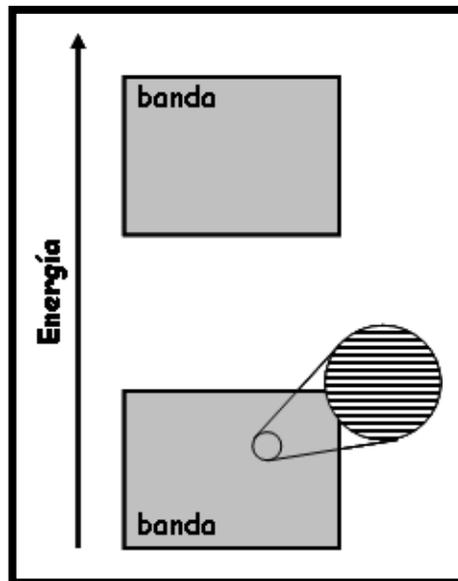


Figura 1. Esquema de la formación de bandas por el traslapamiento de orbitales en un material sólido [16].

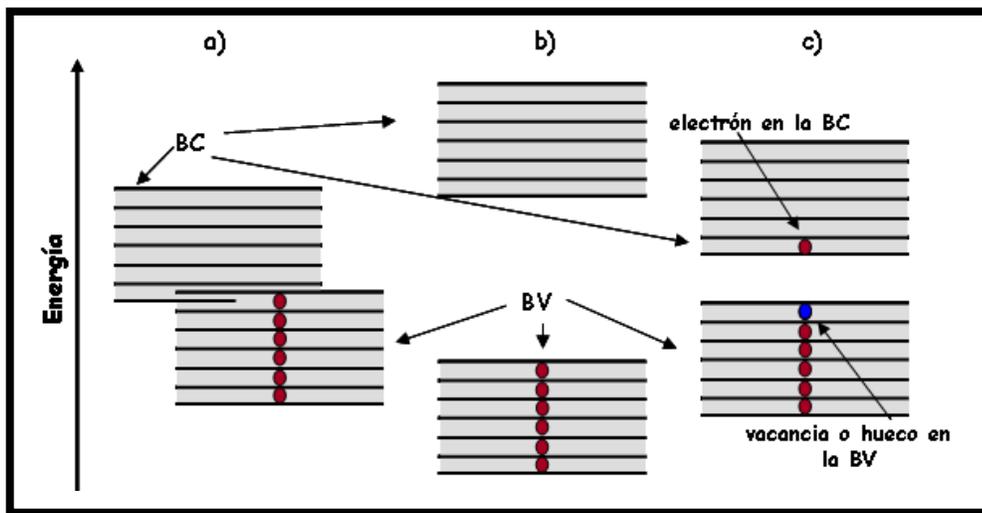


Figura 2. Representación de la BV y la BC en un material a) conductor, b) aislante y c) semiconductor [13].

esto hace que siempre haya electrones en la BC y por lo tanto, buena conductividad. En el caso de aislantes y semiconductores un electrón en la BV debe recibir suficiente energía de alguna fuente (por ejemplo, térmica u óptica) con el fin de que pueda saltar a la BC; cuanto más grande sea la E_g , pocos serán los electrones que puedan ser excitados a la banda contigua. Para los aislantes como vidrio y plástico, la E_g es amplia (~ 8 eV) de tal forma que muy poca corriente puede fluir por estos materiales, por otro lado, para los semiconductores, la E_g es más pequeña (~ 3 eV). Con esto, tenemos que, según la magnitud de la banda prohibida y considerando la disponibilidad relativa de electrones, se puede determinar si un sólido es un conductor, un semiconductor o un aislante (figura 3) [12, 13, 18].

Otra clasificación que se les puede hacer a los semiconductores, es conocer si es *tipo-p* o *tipo-n*. En un semiconductor *tipo-n*, a temperatura ambiente, el número de electrones es mayor que el número de huecos, y la conducción se produce principalmente por medio de electrones. En cambio, en los *tipo-p*, a temperatura ambiente, hay más huecos que electrones y la conducción se produce principalmente por medio de huecos. Tanto en los *tipo-p* como *-n*, la conductividad aumenta con la temperatura y en todos los casos la carga neta es cero [15, 18]. Existen otras clasificaciones para estos materiales en la literatura, pero para finalidades del presente trabajo solo nos quedaremos con las ya mencionadas.

Desde la década de los 50's, los dispositivos semiconductores reemplazaron los tubos electrónicos de la industria tradicional, por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de una mayor durabilidad y confiabilidad. Estos dispositivos significaron un gran cambio en las telecomunicaciones, la computación, el

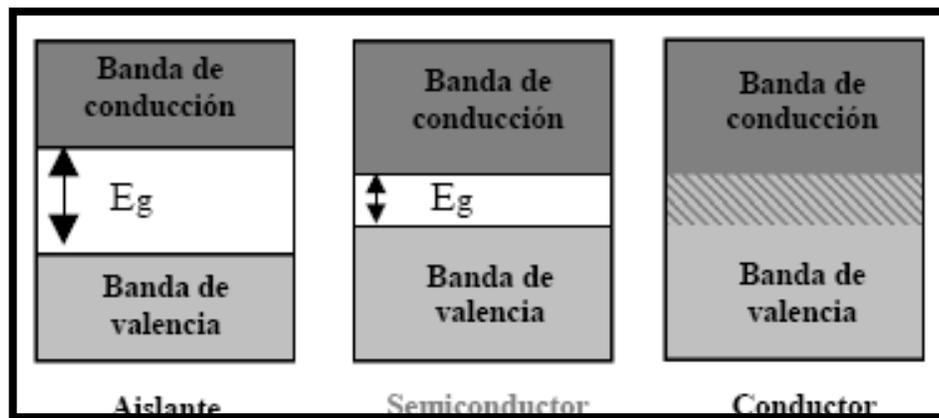


Figura 3. Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes [17, 18].

almacenamiento de información, etc. Además, películas delgadas de estos materiales son usadas en microelectrónica, superficies ópticas, pantallas planas, filtros de radiación en forma de controladores solares, como recubrimientos para decoración o protección, pero una de las aplicaciones más relevantes es el diseño de celdas solares con las cuales se lleva a cabo la conversión de energía solar a eléctrica [18, 36].

2.2. Sulfuro de Cadmio (CdS)

El CdS es un compuesto semiconductor del grupo 12-16, algunas de las causas de su popularidad son que su E_g corresponde con la región visible del espectro electromagnético, su alto coeficiente de absorción con un tipo directo de transiciones permitidas y su alta fotosensibilidad, por lo que ha sido considerado el más prometedor en el campo de conversión de energía fotovoltaica. Una de sus propiedades, muy importante para este trabajo, es su insolubilidad en agua, ya que presenta una constante del producto de solubilidad (K_{ps}) de 2×10^{-28} , lo que define el estado de equilibrio para su solubilidad en agua. Así, la precipitación del CdS ocurrirá cuando el producto iónico del Cd^{+2} y S^{-2} exceda el valor de su K_{ps} y como esta constante es muy pequeña el depósito del material puede darse, incluso, a muy bajas concentraciones de los iones reactivos. Obviamente, esto es muy importante para la síntesis de este material mediante DBQ debido a que el depósito se da en una solución acuosa [1, 48].

La fase cristalina más estable del CdS en bulto es la estructura hexagonal (α -CdS o

wurtzita); la fase cúbica (β -CdS o *zincblenda*) es metastable, aparece en estructuras de baja dimensión tales como películas delgadas o sistemas nanocristalinos (figura 4). No obstante, para el crecimiento de películas delgadas de CdS por DBQ, se ha demostrado que cuando la fase cúbica es obtenida, tratamientos térmicos inducen una transición a la fase hexagonal [59]. Ya es conocido que las películas de CdS obtenidas por DBQ pueden presentar alguna de las dos fases o bien una mezcla de ellas dependiendo de las condiciones de depósito [1, 7, 48, 59]. Otras características físicas y químicas del CdS son mostradas en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del CdS [48, 65].

Peso molecular	144.5 g/mol
Punto de fusión	1750°C
Densidad	4.82 g/cm ³
Solubilidad	en ácido insoluble en H ₂ O
Color	amarillo-naranja
E _g	2.3-2.5 eV

Actualmente películas delgadas de CdS obtenidas por DBQ son aplicadas en diferentes dispositivos de gran interés para la tecnología, es por ello que el mejorar y optimizar el método de depósito es de mucha importancia, lo que se pretende lograr conociendo un poco más a detalle su proceso de crecimiento, esperando que más adelante se pueda aplicar este estudio a otros materiales similares obtenidos por este mismo método de depósito.

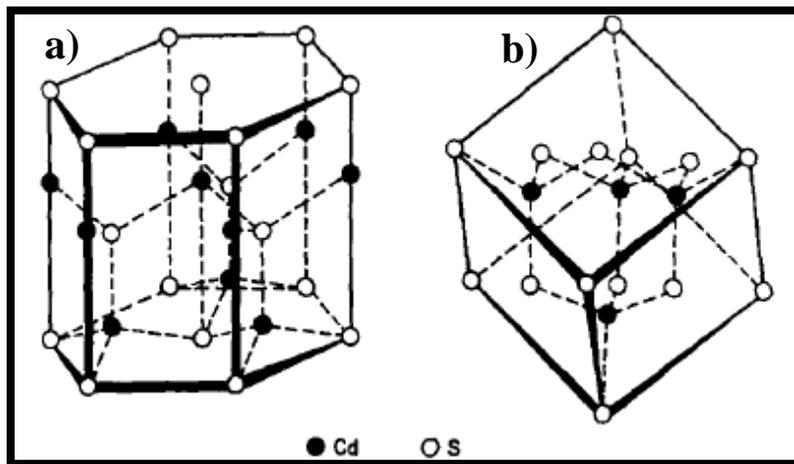


Figura 4. Estructura hexagonal (a) y estructura cúbica (b) del CdS [35].

2.3. Deposito en Baño Químico (DBQ)

En la literatura se encuentran muchos trabajos realizados sobre Deposito en Baño Químico (DBQ) debido a que es un método de deposito simple y muy factible para la síntesis de películas delgadas. Los primeros trabajos reportados datan del siglo XIX con el deposito de películas de plata (1835) (elaboración de espejos) y de sulfuro de plomo (PbS) (primer semiconductor) (1884). Es un método fácil de implementar, los materiales obtenidos son de buena calidad y el costo es bajo [1].

El DBQ involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina contenida en un vaso de precipitado. Dicha solución se forma de diferentes soluciones acuosas: una fuente de iones metálicos (comúnmente una sal), una de iones no-metálicos o calcogenuros (S, Se, principalmente), un agente acomplejante (el más usado es NH_3) y una fuente de iones hidroxilo (OH^-). La película se formará en uno o varios sustratos que se encuentren sumergidos en la solución [2, 44].

Ya es conocido como los parámetros de deposito utilizados, dependiendo del método para obtener las películas, están involucrados con la calidad y propiedades que presenten las mismas [3, 14, 44, 47]. En el caso de DBQ los parámetros que pueden controlarse son:

- la química del baño, incluyéndose:
 - *naturaleza de la sal.*- la fuente del ión metálico debe tener una alta solubilidad en agua,
 - *tipo de agente acomplejante.*- debe ser estable bajo ciertas condiciones de deposito para que permita la liberación lenta y gradual del ión metálico,

- *pH*.- actualmente se encuentran algunos estudios donde se muestra como el deposito es muy afectado por pequeñas variaciones de este parámetro [7],
- temperatura (T°), su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película,
- tiempo (t), se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento,
- naturaleza del sustrato, para este parámetro existen varias características que pueden o no afectar el deposito, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, etc.

Este último es uno de los parámetros de deposito que hacen que aumente el interés por el DBQ, ya que por ejemplo, se pueden depositar películas en un área de gran tamaño lo que haría viable el poder implementar este método a nivel industrial. Debido al interés que tiene para este trabajo la naturaleza del sustrato a continuación nos adentraremos un poco más en este punto.

2.3.1. Sustratos

Para que un material se utilice como sustrato debe cumplir ciertas características tales como: insolubilidad en agua, resistencia mecánica y alta estabilidad térmica. También debe considerarse la disponibilidad y precio del material [17]. Los más usados para el deposito de películas policristalinas son vidrio, obleas de silicio, algunos cerámicos (la mayoría basados en Al_2O_3) y también se han utilizado materiales orgánicos como Teflón, PET, PC, etc [1, 3, 20, 57].

Específicamente, películas delgadas de CdS sobre sustratos base vidrio han sido muy estudiadas obteniéndose muy buenos resultados de sus propiedades, sin embargo, dispositivos usando este tipo de sustratos llegan a ser pesados y pueden romperse fácilmente. Películas delgadas depositadas sobre sustratos poliméricos son ligeras y no se rompen con facilidad, además, pueden hacerse dispositivos que sean fáciles de doblar y transportarse. Ya se señaló que DBQ es un método de deposición a baja temperatura (< de 90°), por lo que no limita la opción de escoger el tipo de sustrato [3].

A continuación se hace una breve descripción de los sustratos utilizados en el desarrollo de este trabajo.

2.3.1.1. Vidrio. La tecnología del vidrio ha evolucionado a lo largo de 6,000 años; hoy en día su fabricación es a nivel mundial. Aunque el vidrio es uno de los materiales más antiguos, sus propiedades son únicas y todavía no han llegado a conocerse en su totalidad.

El vidrio es un producto inorgánico de fusión enfriado hasta un estado rígido no cristalino. En su estructura no existe un arreglo definido de largo alcance, es decir, es amorfa (figura 5). Los principales vidrios industriales están compuestos de una mezcla de óxidos tales como: Na₂O, K₂O, CaO, MgO, BaO, B₂O₃, Al₂O₃, ZnO y TiO₂ (por ejemplo, el Na le da cierta facilidad de fusión y el Ca le provee estabilidad química) cuyo componente mayoritario es el SiO₂ que constituye el esqueleto de la red vítrea (figura 6) [5, 21].

La tecnología asociada a la producción de vidrio ha avanzado enormemente con el transcurso de los años, de modo que se sabe que al añadir diversos ingredientes y

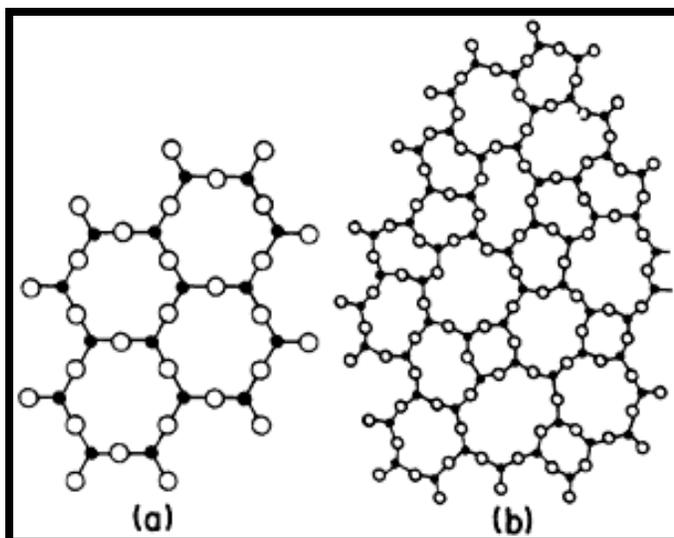


Figura 5. Representación de las diferencias estructurales entre a) un cristal y b) un vidrio de SiO₂ [21].

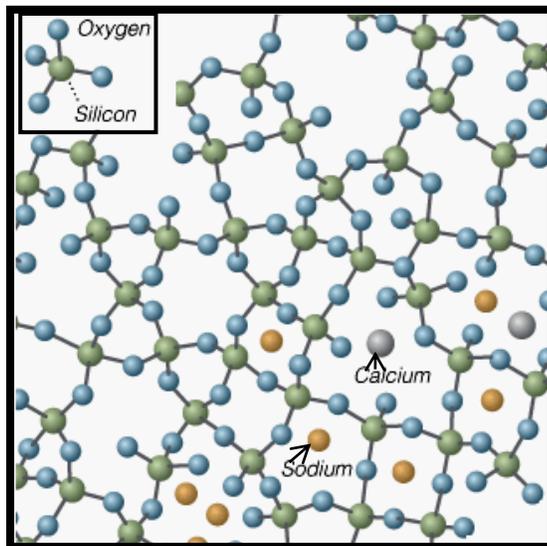


Figura 6. Representación del esqueleto molecular del vidrio, donde se muestra la diferencia de proporción entre el SiO_2 y los demás componentes [5, 55].

cantidades al vidrio fundido, o bien, tratar adecuadamente su superficie, se pueden preparar vidrios con diferentes propiedades dependiendo de su aplicación [21]. El proceso de flotación se introdujo, precisamente, con el fin de eliminar daños superficiales ocasionados por otros procesos de síntesis; en este proceso el vidrio sale del horno de fusión flotando sobre un baño de estaño fundido, de ahí, es enfriado, su viscosidad incrementa gradualmente sin cristalizar en un amplio intervalo de temperaturas hasta adoptar su dureza característica y su forma frágil. De esta forma el lado del vidrio que se encuentra flotando sobre el estaño queda protegido hasta que se termine el proceso de síntesis [19].

El vidrio presenta muchas aplicaciones en diferentes áreas de la industria, por ejemplo, envases, productos de laboratorio, ventanas, etc. La tendencia en la moderna arquitectura a la utilización de superficies acristaladas y la necesidad de reducir el consumo de energía, ha puesto mayor énfasis en mejorar el rendimiento energético de las ventanas; un fino revestimiento depositado en la superficie del vidrio confiere a éste propiedades de control de la radiación solar, por mencionar alguna. La comercialización de este tipo de productos exige una tecnología económica de depósito en grandes superficies, lo que es fácil de lograr utilizando el DBQ.

2.3.1.2. Polietilenaftalato (PEN). Actualmente existe muchos reportes donde se utilizan materiales orgánicos como sustratos para el depósito de películas delgadas, tales como: Policarbonato (PC), Polietilentereftalato (PET), Polietilenaftalato (PEN), Poliimida (PI), entre otros [3, 11, 20].

El PEN es un poliéster termoplástico, semicristalino, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 125° C, es incoloro, tiene buena transmisión óptica lo que hace que sea un candidato para usarlo como sustrato [25]. Su estructura esta dada por una combinación de etilenglicol y ácido naftalen-dicarboxílico (figura 7) que se unen mediante un proceso de polimerización por condensación [23, 24]. Químicamente, es similar al PET pero es mucho más resistente a altas temperaturas, tiene mejor resistencia a los rayos UV, mejores propiedades de barrera (al oxígeno y humedad), es más resistente a la hidrólisis en alcalinos o en condiciones acuosas a muy altas temperaturas [27].

Ha atraído mucha atención por su gran utilización en numerosas aplicaciones en el sector industrial. Es un excelente candidato para ser usado en dispositivos electrónicos como displays y celdas solares, y en procesos de manufactura a gran escala [28, 29]. Su uso en la tecnología de celdas solares de películas delgadas está siendo de gran interés, ya que puede contribuir con la reducción de costos del proceso de producción.

En los últimos años se ha venido incrementando el estudio de óxidos conductores transparentes (TCO, siglas en inglés) sobre superficies poliméricas como el PEN, sobre todo para el desarrollo de transistores de películas delgadas (TFT's, por sus siglas en inglés) y celdas solares, con la finalidad, entre muchas otras, de reducir costos [11, 25]. Como ya se mencionó, los sustratos poliméricos presentan la limitante de prohibir el uso de temperaturas muy elevadas durante el depósito, de ahí viene la importancia de implementar y mejorar los métodos de depósito que manejen presión atmosférica y temperatura aproximada a la ambiente como en el caso del DBQ.

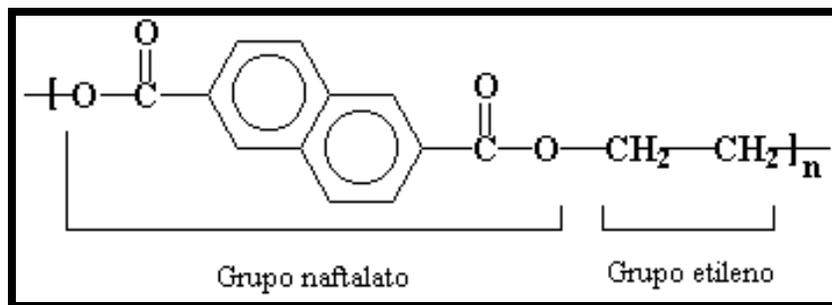


Figura 7. Estructura química del PEN [26].

2.3.1.3. Óxidos Conductores Transparentes (TCO). Películas delgadas de ciertos óxidos metálicos presentan alta transmisión óptica en la región del visible y baja resistividad eléctrica, por lo que resultan adecuados como electrodos conductores transparentes para una amplia gama de aplicaciones. El continuo desarrollo de tecnologías de TFT's por ejemplo, y el interés en mejorar significativamente la eficiencia de celdas fotovoltaicas ha intensificado la necesidad de entender y controlar las capas de TCO sobre las cuales están depositadas películas delgadas de otros materiales [30].

El CdO fue de los primeros TCO's, se usó en celdas solares a principios de 1900. En los 40's el SnO₂ fue depositado sobre vidrio por *srapy pirolisis* y *chemical vapor deposition* (CVD) para paneles electroluminiscentes, desde entonces, se han desarrollado más aplicaciones y métodos de deposito. Películas delgadas transparentes es una de las presentaciones más utilizadas para estos materiales. En la Tabla 2 se presentan los principales TCO's y su valor de ρ . También, algunos compuestos ternarios se han sintetizado en los últimos 10 años, incluyéndose Zn₂SnO₄, ZnSnO₃, MgIn₂O₄, (GaIn)₂O₃, Zn₂In₂O₅, y In₄Sn₃O₁₂ [32].

Tabla 2. Resistividad de los TCO más comunes [32].

TCO	VALOR DE RESISTIVIDAD MÁS BAJO REPORTADO ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
ITO	114
In ₂ O ₃	100
SnO ₂	400
ZnO	120
ZnO:Al	1300
CdSnO ₂	130
CdO:In	60

Hoy en día, los TCO's son importantes componentes de la tecnología opto-electrónica. Se utilizan para hacer espejos que reflejen el calor, como contactos eléctricos transparentes en pantallas planas, sensores ópticos, celdas solares, entre otros [32, 33]. Concretamente, películas delgadas de óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ o ITO) han experimentado un alto grado de desarrollo, tanto en sus características ópticas y eléctricas y también en los métodos de preparación, que han permitido alcanzar valores de transmisión óptica en el visible superiores al 80% y valores de conductividad superiores a 10^3 S/cm [30].

2.3.1.4. Óxido de indio-estaño (ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$). El ITO es el más importante y ampliamente usado de los TCO's, cuenta con una gran cantidad de aplicaciones y diferentes procesos por los cuales puede ser obtenido. Su presentación en forma de película tiene una gran aplicación en el campo de la industria y la tecnología opto-electrónica. Dentro de sus propiedades, es un buen conductor y tiene una excelente transparencia en la región del visible [42]. Películas de ITO de alta calidad pueden ser depositadas sobre sustratos de vidrio, algunos polímeros y semiconductores, con valores de resistividad alrededor de $2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ (comparada con la de la Ag de $1.8 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$). Su transmisión en el visible y movilidad de los electrones dependen del contenido de Sn y de las vacancias de O en su estructura, por ejemplo, para un contenido de Sn de aproximadamente 20 wt% la transmisión en el visible, resistividad y movilidad de los electrones son óptimas [42].

Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido muy estudiadas por diferentes grupos de investigación, no obstante, se encuentran pocos trabajos de películas de ITO depositado

sobre sustratos poliméricos, las cuales tendrían muchas ventajas con respecto a utilizar sustratos base vidrio como menor peso, volumen, fragilidad y la facilidad de poder doblarse, con lo que se conseguiría reducir el tamaño de los dispositivos.

2.3.2. Proceso de Crecimiento

A pesar de la importancia práctica del DBQ, su proceso de crecimiento no ha sido estudiado ni comprendido completamente, ya que son muy pocos los trabajos que enfocan su estudio en esta parte, sin embargo, existen algunas hipótesis que han sido apoyadas a lo largo de los años. La mayoría de los grupos de investigación dedicados a este tema, coinciden en que el proceso de crecimiento del DBQ se lleva a cabo en 4 diferentes etapas [37-41]:

- 1) *Incubación*: los reactivos formadores de la solución de reacción se ponen en contacto y llegan a un equilibrio químico, algunos compuestos se disocian y otros se acomplexan,
- 2) *Nucleación*: el sustrato es cubierto por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal estudiado la cual funcionará como una superficie que promueve el crecimiento de la película semiconductor,
- 3) *Crecimiento*: ocurre un aumento relativamente rápido en el espesor de la película. Y por último,
- 4) *Final (o Terminación)*, el crecimiento de la película es más lento hasta que finalmente se detiene debido al agotamiento de los reactivos y al bajo coeficiente de

adherencia por la formación de partículas “grandes” en la superficie del sustrato, lo que ocasiona que haya una capa polvosa sobre la superficie.

Estas etapas pueden ser dadas por los siguientes mecanismos de depósito: el llamado *ión por ión* (o *precipitación heterogénea*), donde los iones participantes en la formación del material semiconductor se condensan sobre la superficie del sustrato para formar una película uniforme y delgada; el *agregado por agregado* (o *precipitación homogénea*), el cual resulta de la aglomeración de pequeñas partículas del material preformadas en la solución, las cuales se absorben al sustrato hasta formar una película polvosa con algunos poros; y también puede ser que ambos procesos ocurran durante el depósito, ha este mecanismo se le llama *mixto* (figura 8) [4, 37-42].

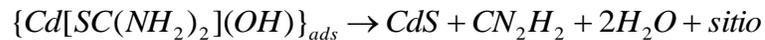
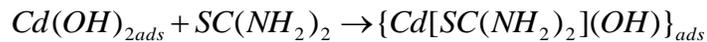
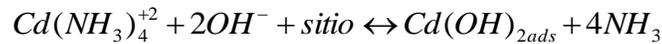
De los materiales depositados por DBQ, CdS es de los más estudiados, por ello en la mayoría de la literatura es con este material que intentan explicar el proceso de crecimiento, con la finalidad de, una vez entendido, poder aplicarlo a otros materiales similares. Particularmente en relación con el mecanismo de depósito, se tienen diferentes reportes, por ejemplo, Froment et al. reportan que el CdS crece por el mecanismo de *ión por ión* [39]; en cambio, Lincot y Ortega Borges muestran que las películas de CdS son formadas de una capa compacta y otra porosa crecida por largos tiempos de reacción (estructura duplex) concluyendo que el mecanismo de crecimiento puede ser *mixto* (mecanismo coagulado) [42]; Breen et al., también apoyan el mecanismo *mixto*, añadiendo que una capa primaria observada durante el crecimiento de CdS es por *ión por ión* con el subsecuente crecimiento de una capa secundaria formada de partículas coloidales de CdS generadas en solución y adsorbidas al sustrato [43], entre otros.



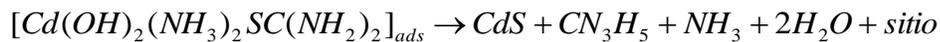
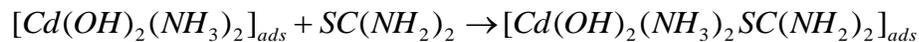
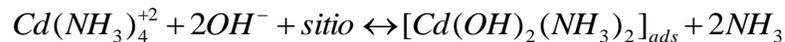
Figura 8. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de depósito que pueden suceder en el DBQ [40].

Una vez teniendo descritos las etapas y mecanismos que constituyen el proceso de crecimiento, hay que analizar las reacciones químicas que están involucradas en dicho proceso. Al igual que con el mecanismo de depósito, se han encontrado algunas diferencias, sobre todo en la consideración de especies químicas intermediarias durante el depósito del material. Dentro de las que son actualmente más reportadas se encuentra:

- a) Ortega-Borges y Lincot [37, 38], proponen la formación y adsorción de compuestos intermediarios sobre la superficie del sustrato. En sus estudios muestran que el amino-complejo $Cd(NH_3)_4^{+2}$ predomina para concentraciones de amoníaco (NH_3) entre 0.8-2.5 M.

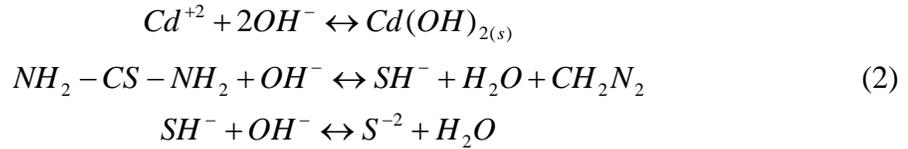
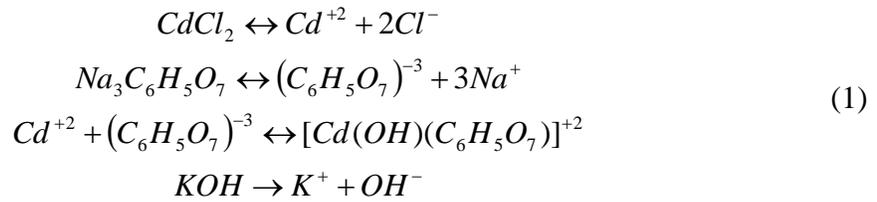


- b) Doña y Herrero [22, 31], basados en el trabajo anterior, proponen la formación de otro complejo adsorbido al sustrato llamado dihidroxo-diamino-Cd, que justifican con dos razones: primero, por la conocida tendencia de los iones hidróxido de adsorberse sobre la superficie del vidrio y segundo, por la tendencia de los iones metálicos de transición a formar complejos *acuo-amonia* con número de coordinación 4.



Se puede observar en las reacciones químicas presentadas que estos procesos, y la mayoría de los que han sido propuestos a lo largo de los años [1], emplean el acomplejante NH_3 , que como ya se mencionó es tóxico para el medio ambiente.

Aunque la implementación del DBQ es relativamente simple, el método presenta algunos inconvenientes que vale la pena mencionar en cuanto al depósito de películas de CdS. Primero, solamente un porcentaje de Cd muy pequeño es aprovechado en el depósito; segundo, se necesita una gran concentración de amoníaco en la solución de reacción, lo que ocasionaría un problema si se quisiera implementar a escala industrial; tercero, la contaminación de las películas por varias impurezas que pudieran afectar negativamente la calidad y el rendimiento; y, además, las paredes del reactor (en este caso vaso de precipitado) quedan recubiertas con película por lo que es necesario un proceso de limpieza para este recipiente con ácido clorhídrico (HCl) durante cada depósito [44, 45]. A partir de estos inconvenientes es que vino la necesidad de optimizar ciertos parámetros del depósito, Orduño-López et al. [47, 48], lograron depositar películas de CdS utilizando bajas concentraciones de Cd y sustituyendo el acomplejante amoníaco por citrato de sodio e hidróxido de potasio, lográndose obtener películas de muy buena calidad, y además, la modificación de estos parámetros originó que no hubiera adherencia del material en las paredes del reactor. En un trabajo anterior [41, 46] se realizó un estudio del proceso de crecimiento utilizando esta nueva formulación, donde se estudiaron películas obtenidas a partir de tiempos muy cortos de depósito con la finalidad de poder identificar las especies químicas depositadas en la superficie del sustrato con respecto al tiempo. De este trabajo resultó la propuesta del siguiente mecanismo de depósito:



Lo relevante de este mecanismo fue: la ausencia de amoníaco (rx. 1 y 2), la propuesta de formación de un nuevo complejo (rx. 1) y la formación de Cd(OH)₂ como una fase sólida (rx. 2) previa a la formación de CdS (rx. 2). Es con base a este mecanismo que este trabajo se desarrolla.

2.4. Técnicas de Caracterización

A medida que avanza la utilización de películas delgadas, sus requerimientos para determinada aplicación van cambiando y se hacen más exigentes. Por ello, se necesitan nuevas o más precisas técnicas de caracterización que arrojen la mayor información acerca del material que se vaya a estudiar. Hasta ahora, no existe alguna técnica que de toda la información necesaria por lo que se utilizan varias para que en conjunto aporten toda la información posible. En este trabajo se realizó una caracterización óptica, estructural,

morfológica y química de las muestras obtenidas. A continuación se describe brevemente el fundamento de las técnicas de importancia para este estudio.

2.4.1. Reflexión y Transmisión (R y T)

Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con los fenómenos que ocurren al interactuar con radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas (fotones). Existen varias fuentes que emiten fotones, cada una de ellas con frecuencia, longitud de onda y energía diferentes (figura 9); por ejemplo, se produce rayos gamma mediante cambios en la estructura del núcleo del átomo, por otro lado, con modificaciones en la estructura electrónica del átomo se producen rayos X, las radiaciones UV y el espectro visible, etc [60].

La energía del fotón puede ser expresada de la siguiente forma:

$$E = h\nu = hc / \lambda$$

donde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$), ν la frecuencia, c la velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ la longitud de onda, esta ecuación permite considerar al fotón como una partícula de energía “ E ” o como una onda con longitud y frecuencia características. Cuando los fotones interactúan con un material, su comportamiento varía según sea la superficie y constitución de dicho material y la inclinación de los rayos incidentes. Diferentes fenómenos pueden ocurrir, incluyéndose absorción, transmisión y reflexión (figura 10) [33, 60], donde la intensidad del haz incidente (I_0) en la superficie del sólido es igual a la suma de las intensidades del haz transmitida (I_T), absorbida (I_A) y reflejada (I_R) ($I_0 = I_T + I_A + I_R$). Una forma alternativa de la ecuación anterior es: $T + A + R = 1$, donde

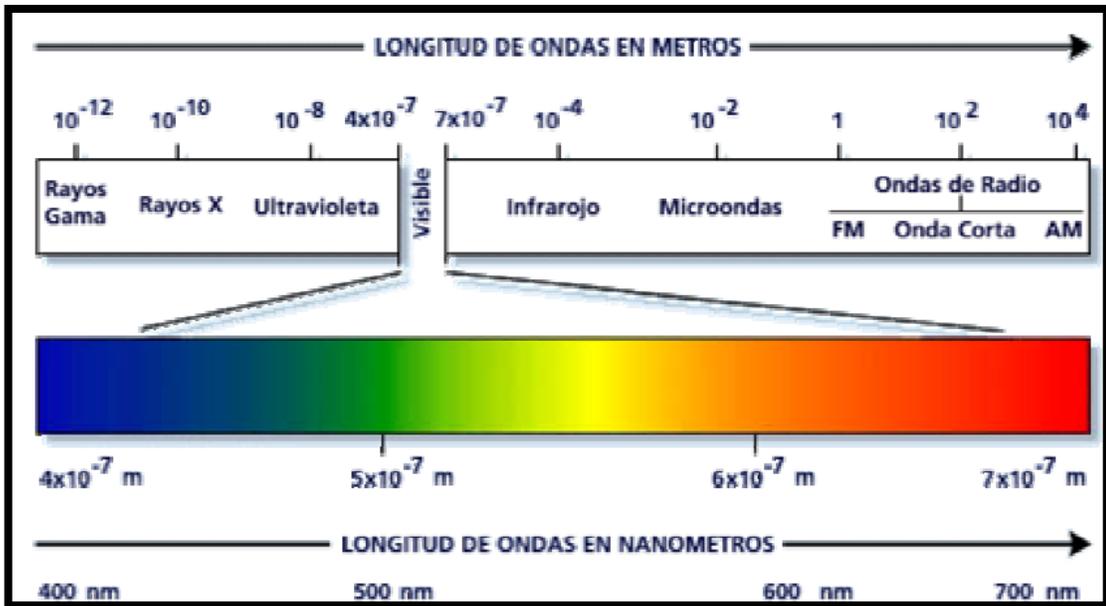


Figura 9. Espectro electromagnético [56].

T, A y R representan, respectivamente las fracciones transmitida (I_T/I_0), absorbida (I_A/I_0) y reflejada (I_R/I_0) y su suma debe ser igual a la unidad.

En un espectrofotómetro se miden los valores de R y T como función de la λ y así, se puede determinar el valor del coeficiente de absorción (α) del material de acuerdo con la ecuación [1, 17, 33]:

$$T = (1 - R)^2 e^{(-\alpha x)}$$

Este dato es importante para la evaluación de la E_g de un semiconductor a través de la relación entre α y la energía del fotón ($h\nu$):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

donde para la E_g directa con transiciones permitidas, como es el caso del CdS, $n = 2$ [33]. Entonces, al graficar α contra $h\nu$ se obtiene una estimación de la E_g del material. Otra manera de estimar el valor de E_g se presenta con detalle en el apéndice I, forma por la cual se obtuvo el valor de la E_g en este trabajo.

Además de proporcionarnos la E_g , los espectros de R y T se emplean para estudiar algunas constantes ópticas de las películas y proporcionar información sobre la calidad que presentan.

2.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La mayor parte de la información que se posee acerca de la estructura interna de los cristales se ha adquirido con experimentos de difracción de rayos X (RX). Los RX fueron descubiertos por W. Roentgen en 1895; son radiación electromagnética de la

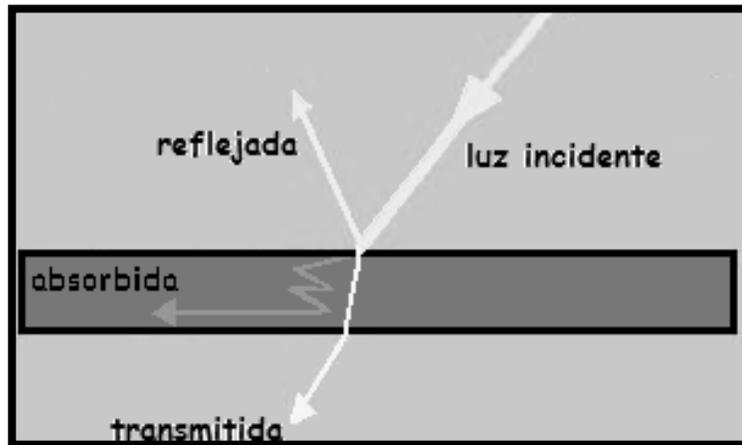


Figura 10. Representación del comportamiento de la luz actuando en alguna superficie [construcción propia].

misma naturaleza que la luz visible, pero de longitud de onda más corta (figura 9); tienen gran profundidad de penetración por lo que se pueden analizar desde muestras muy gruesas hasta películas muy delgadas [6, 41].

Para observar la difracción en los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sea menor que el espaciado entre los átomos del material (d). La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom (Å), de ahí que tengamos que utilizar RX para estudiar la estructura de los materiales. Cuando los RX de la misma longitud de onda están en fase, se refuerzan mutuamente y producen una onda que es más fuerte que cualquiera de las ondas originales (onda constructiva) [6, 49, 78].

En la Figura 11 se ilustra un esquema de como pueden determinarse los espacios entre cristales mediante RX de una longitud de onda sencilla (λ). Los rayos (A y D) inciden sobre los planos paralelos del cristal a un ángulo θ . Algunos de los rayos son reflejados desde el plano superior (J), algunos desde el segundo plano y otros desde planos inferiores. Se tendrá un haz fuertemente reflejado únicamente si todos los rayos reflejados están en fase. El rayo inferior (D) se desplaza una distancia igual a $EF + FG$, más lejos que el rayo superior (A). Los rayos estarán en fase en BG solamente si la diferencia es igual a un número entero (n) de λ , es decir:

$$EF + FG = n \lambda$$

Puesto que el ángulo ABE es recto,

$$\theta + a = 90^\circ$$

y también el ángulo JBF es recto, por lo tanto,

$$\theta' + a = 90^\circ$$

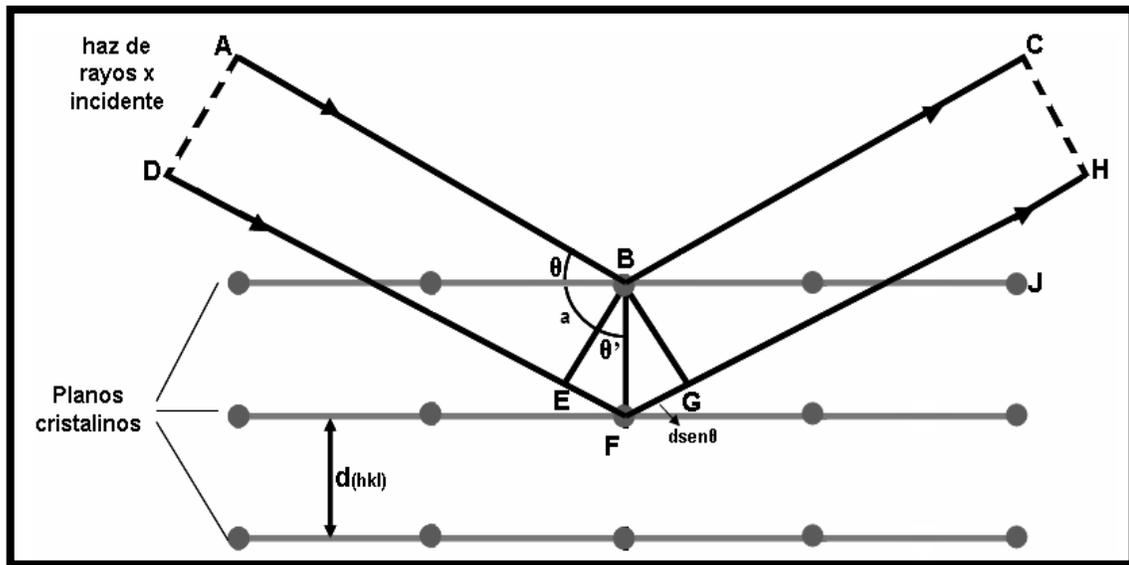


Figura 11. Geometría de la Difracción de rayos X [6].

entonces, el ángulo θ' es igual a θ . El seno del ángulo θ' es igual a EF/BF . Puesto que la línea BF es igual a d :

$$\text{Sen } \theta = \frac{EF}{d} \quad \text{o} \quad EF = d \text{ Sen } \theta$$

La expresión FG , puede obtenerse de la misma forma, $d \text{ Sen } \theta$. Por consiguiente,

$$EF + FG = 2d \text{ Sen } \theta$$

y como $EF + FG$ es igual a $n \lambda$, entonces:

$$n \lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

Esta ecuación derivada por W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg en 1913, lleva por nombre “*ecuación de Bragg*” [6, 78].

De esta forma, la posición de los picos depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, su patrón de DRX es único y característico y permite por tanto identificar el material que tenemos, sus fases, orientación preferencial, su estructura cristalina, el tamaño de grano (t_g), entre otros parámetros [41, 49, 50, 78].

2.4.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Desde su aparición en 1986, el microscopio de fuerza atómica (AFM) ha sido un equipo importante para el estudio de la microestructura de materiales. Basado en la detección de fuerzas ($\sim 10^{-9}$ N) de interacción a nivel atómico entre la superficie de la muestra y la punta que se encuentra en el cantilever, puede proporcionar imágenes bi y

tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Las fuerzas que intervienen en el proceso dependen de la distancia entre la punta y la muestra, y pueden ser repulsivas o atractivas [53, 61].

El AFM monitorea la superficie de la muestra con una punta (generalmente hechas de Si_3N_4 o Si) que se localiza al final del cantilever. Las fuerzas ente la punta y la muestra provocan la deflexión del cantilever, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrográfica de la misma (figura 12). Este es el procedimiento básico del sistema, sin embargo, existen diferentes modos de operación:

- *modo de contacto*: la punta permanece en contacto durante el barrido de la muestra. Predominan las fuerzas repulsivas;
- *modo de no contacto*: la punta se mantiene ligeramente alejada de la superficie durante el barrido. La topografía de la muestra se obtiene por las interacciones atractivas entre la punta y la superficie.
- *tapping*: el cantilever se hace vibrar tocando intermitentemente la superficie y se detecta el cambio en la amplitud de la oscilación al cambiar la distancia cantilever-muestra. [61].

Los materiales que se pueden analizar mediante esta técnica son recubrimientos gruesos y delgados, cerámicos, compositos, vidrios, membranas biológicas y sintéticas, metales, polímeros y semiconductores. Además de proporcionarnos imágenes morfológicas de la superficie de la muestra, también nos permite obtener valores de rugosidad, perfiles de profundidad, tamaño de partículas, etc [53, 61].

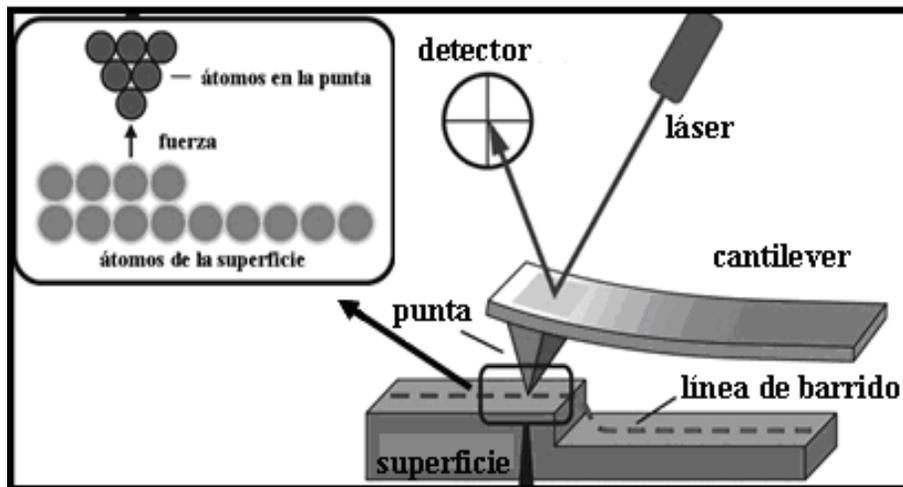


Figura 12. Esquema general de un AFM [62].

2.4.4. Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS)

La técnica de RBS (energías del orden de MeV), está actualmente establecida como una de las principales técnicas no destructivas para la determinación de estequiometría, densidad superficial elemental y distribución de impurezas. Su nombre proviene de las investigaciones realizadas por L. E. Rutherford a principios del siglo XX sobre el núcleo atómico. Por las características de la técnica también se le conoce como retrodispersión de iones.

Esta técnica se basa en el efecto de la interacción coulombiana entre la carga del proyectil y la del núcleo del átomo blanco. Entonces, lo que se mide son los iones que son retrodispersados elásticamente por efecto de las repulsiones coulombianas entre las partículas positivas del haz y los núcleos presentes en la muestra (figura 13) [50, 51]. En un experimento de RBS, el material a analizar es bombardeado por un haz de partículas, típicamente $^1\text{H}^+$ ó $^4\text{He}^+$, con energías entre 0.4 y 2 MeV. Se considera que estas partículas colisionan elásticamente con los átomos del material, siendo dispersadas con una energía característica, la cual depende de la energía inicial (incidente) y de la masa del átomo de la muestra con el que ha colisionado: cuanto mayor es la masa del átomo colisionado, mayor es la energía de la partícula al ser detectada. De esta forma, midiendo la energía de los iones retrodispersados se obtiene información sobre la composición química de la muestra, distribución de los elementos, perfiles de profundidad, etc. [50]. La distribución y los perfiles de profundidad se calculan en base a la pérdida de energía de los iones en el interior de la muestra, la concentración o abundancia de un determinado elemento se obtiene a partir de la probabilidad de que ocurra la dispersión, conocida como sección eficaz de Rutherford [51, 52].

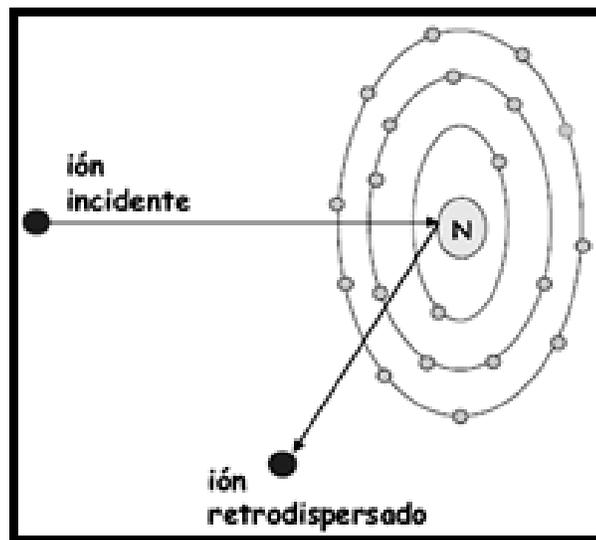


Figura 13. Descripción del fundamento de la técnica RBS [51].

En la Figura 14 se muestra un espectro de RBS correspondiente a una película delgada compuesta de dos elementos A y B sobre un sustrato de un material más ligero ($Z_A > Z_B > Z_{\text{sustrato}}$), en el espectro se grafican el número de cuentas por canal. Cada canal constituye físicamente un pequeño intervalo de energía, así que la escala de canales se relaciona linealmente con el rango de energía de los iones retrodispersados. El valor de energía medido para una partícula retrodispersada depende básicamente de la pérdida de energía que experimenta el ión al atravesar el material y de la ocasionada por la propia interacción coulombiana, y del poder de frenado. En la figura se señala con flechas las siguientes energías: E_0 que es la energía de incidencia del haz, E_1^A que corresponde a la energía de los proyectiles retrodispersados por el elemento A en la superficie y E_1^B para la energía del elemento B, que es menos pesado, en la superficie.

Usualmente el análisis de un espectro de RBS se realiza ajustando un modelo al cual se le proporcionan datos correspondientes al material. Esto se hace con ayuda de programas específicos como RUMP, SIMNRA, RBX, etc., y de esta forma se obtiene la información en base a las condiciones experimentales dadas. Esta técnica es de mucha importancia sobre todo en la caracterización de materiales nuevos. Entre las ventajas que presenta la técnica se encuentran que es sensible para elementos pesados en una matriz ligera, útil cuando se requiere conocer la matriz de una muestra, proporciona información en profundidad para lo que no necesita de erosionar la superficie, por lo que es no destructiva, etc. Pero también, presenta algunas desventajas, ya que no tiene buena resolución para elementos pesados parecidos en masa atómica, la simulación de un espectro no tiene solución única, elementos como N, C, O, por ejemplo, son pobremente detectados).

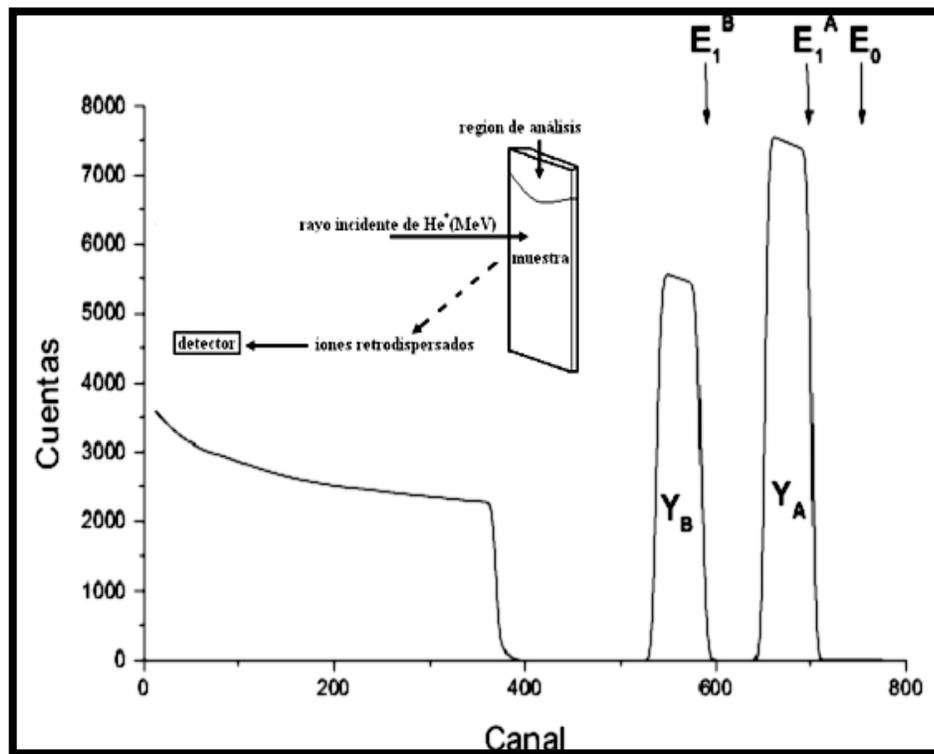


Figura 14. Ejemplo de un espectro de RBS de una película formada por un compuesto de dos elementos (A y B) sobre un sustrato de composición más ligera ($Z_A > Z_B > Z_{\text{sustrato}}$) [41, 51].

2.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* o ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) fue desarrollada entre los 60's y 70's por Kai M. Siegbahn. El fenómeno se basa en el efecto fotoeléctrico, descrito inicialmente por Einstein en 1905. Cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir diferentes sucesos: que atraviese el átomo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico lo que lleva a una pérdida de energía, o que interaccione con un electrón de un orbital atómico ocurriendo una transferencia total de la energía lo que provoca la emisión del electrón del átomo. Esto último resulta básico para XPS (figura 15) [8, 41].

Al utilizar ésta técnica lo que sucede es que se hace incidir sobre la muestra un haz monocromático de rayos X (típicamente la línea Al K α (1486.6eV), la línea Mg K α (1253.6eV) o la línea Ti K α (2040eV)), lo que provoca la emisión de electrones de alguna de las capas internas con energías cinéticas que son características de los átomos presentes en la muestra. La distribución de estos electrones no dispersados en función de sus energías cinéticas en el vacío constituye lo que es el espectro de fotoelectrones. El proceso de fotoemisión se describe mediante la ecuación de Einstein:

$$E_B = h\nu - E_K$$

donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo (*binding energy*), es decir, representa la diferencia en energía entre el átomo ionizado y el neutro ($E_B = E_i(n-1) - E_i(n)$), $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y E_K es la energía cinética del electrón detectado, la cual es medida por el XPS.

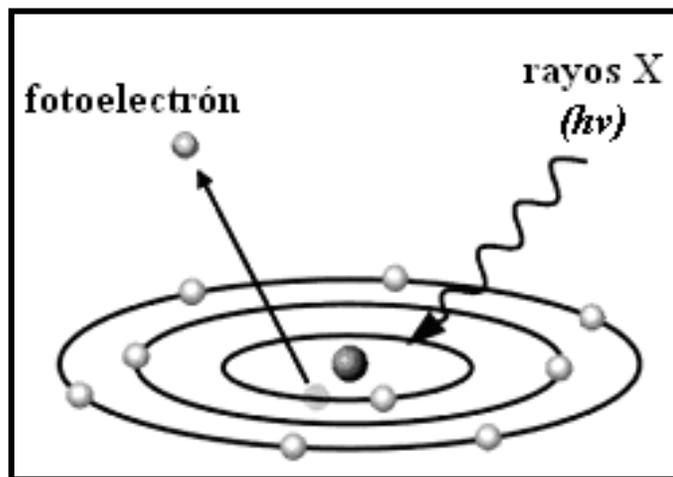


Figura 15. Esquema de como un fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior y este es emitido [41].

Las variaciones en la E_B , que proveen la información sobre la estructura química, esta asociada con los enlaces iónicos y covalentes, es decir, con corrimientos en la energía de enlace (*chemical shifts*) del material analizado. Ésta energía variará según el tipo de átomo y de los átomos que a él se unan, los cuales pueden alterar la distribución electrónica (figura 16); cabe mencionar que, las interacciones intermoleculares, como puentes de hidrógeno, no alteran suficientemente la distribución electrónica como para que se puedan observar cambios de energía. La E_B , determinada por la posición de cada pico, es característica de cada elemento, es decir, el espectro de fotoelectrones exhibe un pico correspondiente a cada nivel ($E_{B-1s} > E_{B-2s} > E_{B-2p} > E_{B-3s} > \dots$). El área de los picos puede ser empleada para determinar la composición elemental de la muestra; también puede obtenerse información sobre los estados de oxidación, ya que la energía que liga al electrón a un determinado orbital se ve afectada por su ambiente electrónico, entonces, los picos del espectro que corresponden a un determinado elemento sufren un desplazamiento hacia valores de energías mayores a medida que la carga del ión es más positiva ($E_{B-Na1s} < E_{B-Mg1s} < E_{B-Al1s} < \dots$). El análisis más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y semi-cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He [49, 50, 54].

En un análisis de XPS se ha de realizar un amplio barrido del espectro, cubriendo un rango de unos 1000 eV (*survey*), y posteriormente, se estudia el espectro realizando mediciones de alta resolución (~ 20 eV) sobre cada una de las zonas características encontradas en el *survey* (figura 17). En el eje horizontal se muestran valores de E_B y el eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas [54].

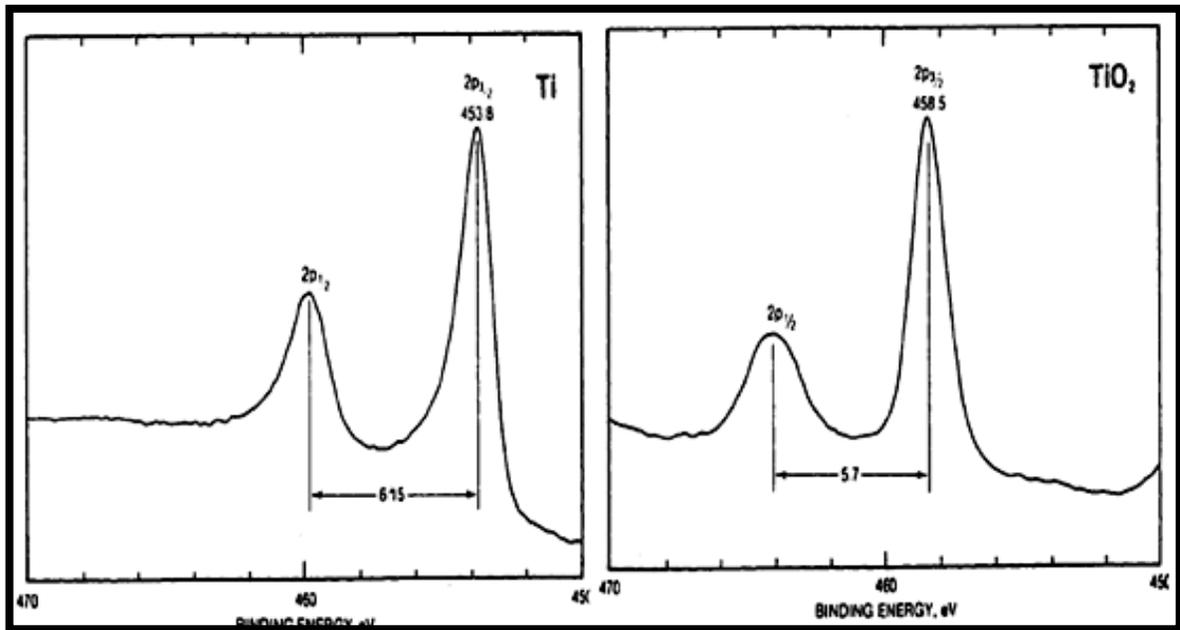


Figura 16. Ejemplo del corrimiento de un espectro de XPS al cambiar el estado de oxidación del mismo elemento (*chemical shifts*)[54].

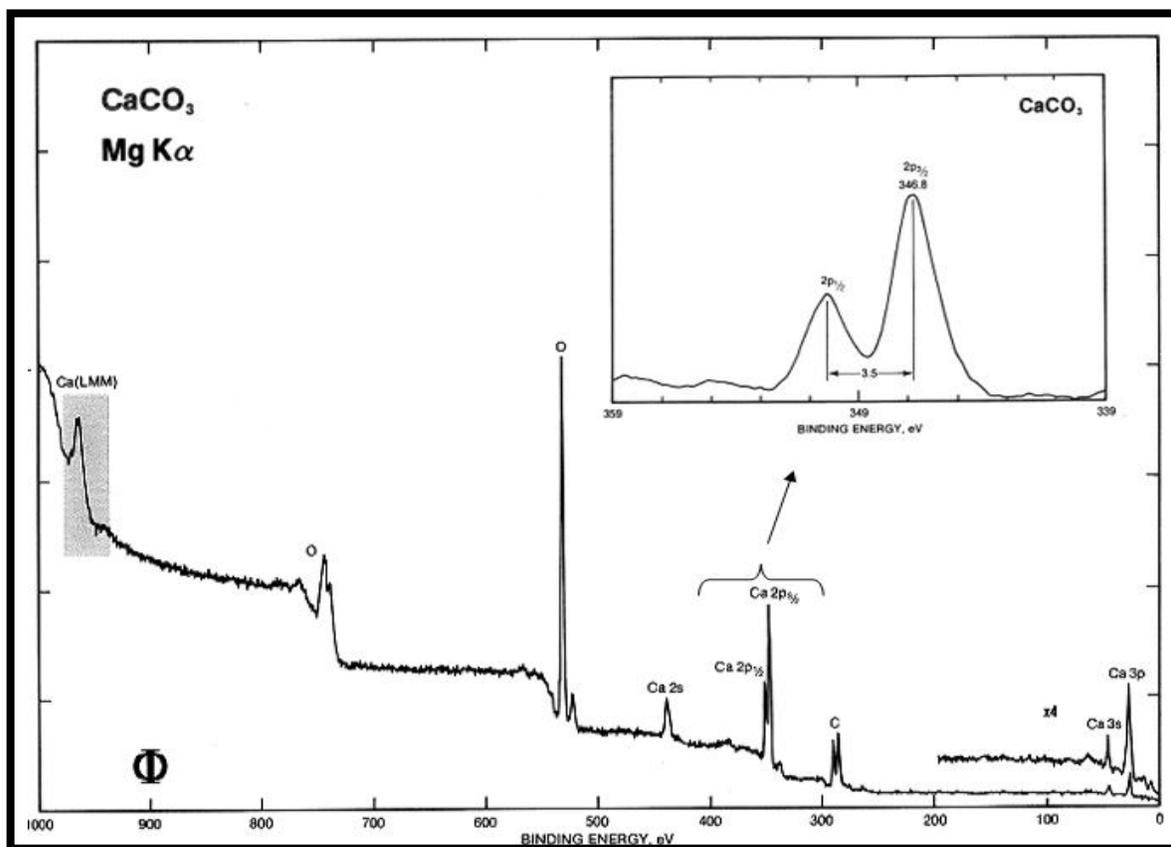


Figura 17. Espectro típico de un *survey* y región de alta resolución obtenido por XPS [63].

La técnica XPS es superficial, esto se debe a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos. Por ejemplo, una radiación X de 1 KeV puede penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo penetran unos 10 nm. Por lo tanto los electrones que son emitidos por los rayos X que han penetrado más allá de las primeras capas de la superficie, no pueden escapar de la muestra y alcanzar el detector. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras; algunos sistemas estudiados son una amplia variedad de materiales tales como metales y sus aleaciones, semiconductores, tela, pintura, cerámicos, polímeros, bio-materiales, etc, [4, 50, 54, 63].

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Todas las películas obtenidas en este trabajo se sintetizaron por DBQ. El equipo utilizado para el depósito se muestra en la figura 18 y consistió básicamente en un baño de agua digitalizado marca LAUDA el cual mantiene la temperatura controlada, un vaso de precipitado que contiene la solución de reacción y los sustratos sumergidos verticalmente con el apoyo de una rejilla que asegura esa posición durante todo el tiempo de depósito.

3.1. Sustrato

La preparación del sustrato es una parte integral de cualquier proceso de depósito de películas, esto incluye diferentes puntos, por ejemplo, remover impurezas y residuos que no se desean, proporcionarle cierta temperatura, acondicionar la superficie para promover la adhesión, etc.

Los sustratos utilizados en este trabajo fueron vidrio marca Corning® de 75x25x1 mm³ fabricados por proceso de flotación, vidrio con recubrimiento de ITO (VITO), láminas de polietilenaftalato (PEN), y láminas de PEN con recubrimiento de ITO (PENITO). La selección de lavado y las técnicas de la preparación de las superficies de los sustratos depende de su naturaleza y del método de depósito. A continuación se describe brevemente el proceso de limpieza para los sustratos utilizados en este trabajo:

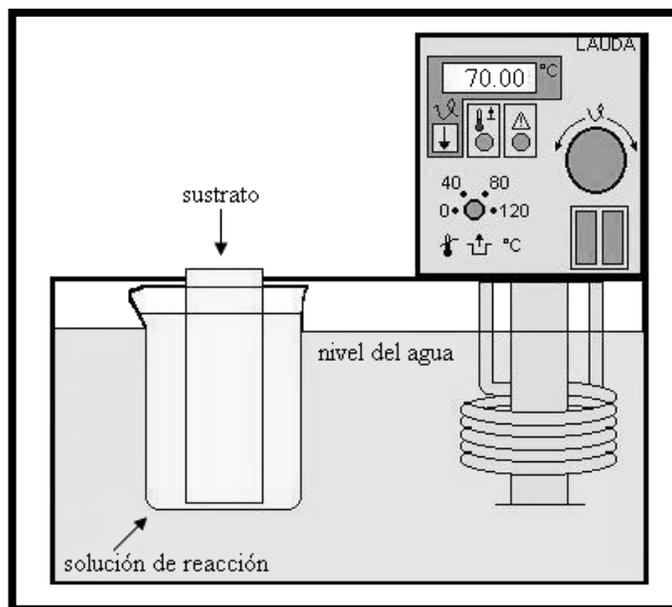


Figura 18. Arreglo experimental del método DBQ utilizado en este trabajo [41].

- ✓ *Sustratos de vidrio*: se lavaron con agua y jabón líquido tallándose con una esponja; después se enjuagaron con agua destilada, y finalmente se secaron con aire caliente eliminando todos los residuos de humedad.
- ✓ *Sustratos de PEN y con recubrimiento de ITO*: inicialmente se sumergieron en isopropanol por 10 min, después 5 min en acetona y por último, 10 min en agua destilada. Al igual que en el caso anterior, para asegurarnos de la eliminación de residuos de humedad se secaron con aire caliente.

3.2. Solución de Reacción

Los reactivos utilizados en el depósito de las películas de CdS fueron: cloruro de cadmio (CdCl_2) marca Spectrum, citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) marca Meyer y Fermont, hidróxido de potasio (KOH) marca Meyer y tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) marca Monterrey. En la Tabla 3 se muestra la solución de reacción empleada en este trabajo. Por lo mencionado anteriormente (capítulo 1), una de las ventajas que presenta esta solución es la ausencia de amoníaco entre sus reactivos y que se utiliza una pequeña concentración de CdCl_2 .

Tabla 3. Solución de reacción usada en la síntesis de las películas de CdS.

12 mL de CdCl_2 0.05 M
20 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.5 M
5 mL de KOH 0.5 M
10 mL de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ 0.5 M
53 mL de agua destilada

La temperatura de depósito para la síntesis de las películas fue de 70°C y los tiempos de depósito fueron: 15, 30, 60, 180, 240, 300, 360, 420, 720, 900 s, correspondiéndole una muestra por cada tiempo.

3.3. Procedimiento del Depósito

En un vaso de precipitado de 100 mL se adicionaron secuencialmente y en este orden la fuente de iones Cd^{+2} (CdCl_2), el agente acomplejante ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), la fuente de iones S^{-2} ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), y la fuente de iones OH^- (KOH) necesaria para la hidrólisis de tiourea y para mantener un pH entre 11 y 12, finalmente agua destilada suficiente para completar un volumen de 100 mL. Posteriormente, se colocó la rejilla en la parte superior del vaso y se sujetó con Parafilm®. Inmediatamente el vaso que contiene la solución de reacción y los sustratos se introdujo en el baño LAUDA que ya se encontraba a la temperatura de depósito deseada.

Completado el tiempo de depósito, el vaso de reacción se retiró del baño, los sustratos con las películas depositadas fueron removidos y se enjuagaron con agua destilada, en seguida se les pasó un algodón completamente húmedo sobre la superficie con el propósito de eliminar las partículas no adheridas. Por último, las películas se volvieron a enjuagar con agua destilada y se dejaron secar al aire.

3.4. Equipos de Caracterización

A continuación se presentan los detalles de los equipos de caracterización utilizados en este trabajo.

Las propiedades ópticas se analizaron a través de los espectros de R y T realizados en un espectrofotómetro *Film TekTM 3000* en un intervalo de longitud de onda de 240 a 840 nm. Las propiedades estructurales en un difractor de rayos X *Rigaku D/Max-2000* usando radiación K_{α} -Cu ($\lambda = 0.15406$ nm). La morfología superficial de las muestras se estudio mediante AFM en modo de contacto, usando un sistema *Digital Instruments Dimension 3100* y el análisis de las imágenes mediante los programas *Nanoscope III* y *WSxM 4.0*. La composición de las películas y su perfil de distribución se determinaron por medio de RBS, medidas realizadas en un acelerador *Pelletron*; las muestras se bombardearon a incidencia normal con iones de ${}^4\text{He}^{+2}$ de energía de 2.0 MeV y los espectros de retrodispersión se analizaron utilizando el programa *RUMP* (anexo II) [77]. Por otro lado, las medidas de XPS se hicieron en un *VG-ESCALAB Surface Science Instruments* empleando una fuente de rayos X monocromática de Mg ($h\nu = 1253.6$ eV). Los espectros se obtuvieron a un ángulo de 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante de $E_0 = 50$ eV. El análisis de deconvolución de los espectros se hizo con el software *SDPv4.1*®.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Características de las Muestras Depositadas

Inicialmente, al agregar todos los reactivos al vaso de precipitado la solución de reacción es totalmente transparente. Las primeras modificaciones con respecto a su coloración se presentaron alrededor de los 120 s y dejó de ser transparente aproximadamente a los 240 s, este comportamiento fue el mismo para todos los depositos realizados sin importar el tipo de sustrato sumergido.

Por otro lado, desde el momento en que las películas se retiraron de la solución de reacción se observaron las diferencias presentadas en ellas dependiendo del tipo de sustrato en el que se llevo a cabo el deposito. En un estudio anterior sobre películas delgadas de CdS depositadas en sustratos de vidrio, Ortuño-López [48] encontró que la solución de reacción empleada en este trabajo, ocasiona que la película se adhiera sólo por un lado del sustrato, comportamiento que siguió presentándose en este trabajo únicamente para las películas obtenidas en sustratos base vidrio. En el caso de las películas sobre sustratos de vidrio (serie 1) el lado que favorece la adherencia y, por lo tanto, el crecimiento de la película es donde se encuentra la capa de estaño (ver sección 2.3.1.1) y para las películas sobre sustratos VITO (serie 2) es donde se encuentra el recubrimiento de ITO. Es necesario aclarar que la formación de la película en estos sustratos se da por ambos lados, pero al enjuagarlas con agua después de retiradas de la solución de reacción,

la película formada por el lado que no fue modificado por una capa previa se cae completamente. Por el contrario, para las películas obtenidas en sustratos poliméricos (serie 3 y 4) no hubo preferencia por alguno de los lados, aún para los que tenían el recubrimiento de ITO, es decir, la película se adhirió por ambos lados del sustrato. Esto nos indica que una superficie polimérica si permite la formación y crecimiento de películas de CdS depositadas por DBQ, pero desde el punto de vista de la aplicación esto no es muy conveniente, ya que por ejemplo, para aplicar estos materiales en una celda solar se requiere eliminar la película de un lado del sustrato para lo que se necesita ácido clorhídrico (HCl), entonces se tendría la generación de un nuevo residuo lo que a gran escala probablemente no sería muy redituable.

Otro aspecto importante que se notó en cuanto al deposito, fue el tiempo en que se logró ver una capa muy delgada de tonalidad amarilla sobre la superficie del sustrato en cada serie depositada, lo que se relacionó con el tiempo en que ocurren las etapas del proceso de crecimiento. Para las películas de la serie 1 esta capa se observó a los 300 s (figura 19a) y para las de la serie 2 a los 180 s (figura 19b) de tiempo de deposito, lo que de acuerdo a la descripción realizada en la sección 2.3.2 referente a las etapas del proceso de crecimiento, se puede decir que alrededor de estos tiempos de deposito ha comenzado la etapa de crecimiento, y entonces, será a tiempos menores a estos que la etapa de nucleación debió ocurrir. Es a los 420 s (para la serie 1) y 300 s (para la serie 2) cuando una película completa y de buena calidad se puede observar con mayor facilidad, presentando las características clásicas de películas de CdS: color amarillo, brillante, uniforme y bien adherida al sustrato.

De igual manera se analizaron las películas obtenidas sobre sustratos poliméricos,

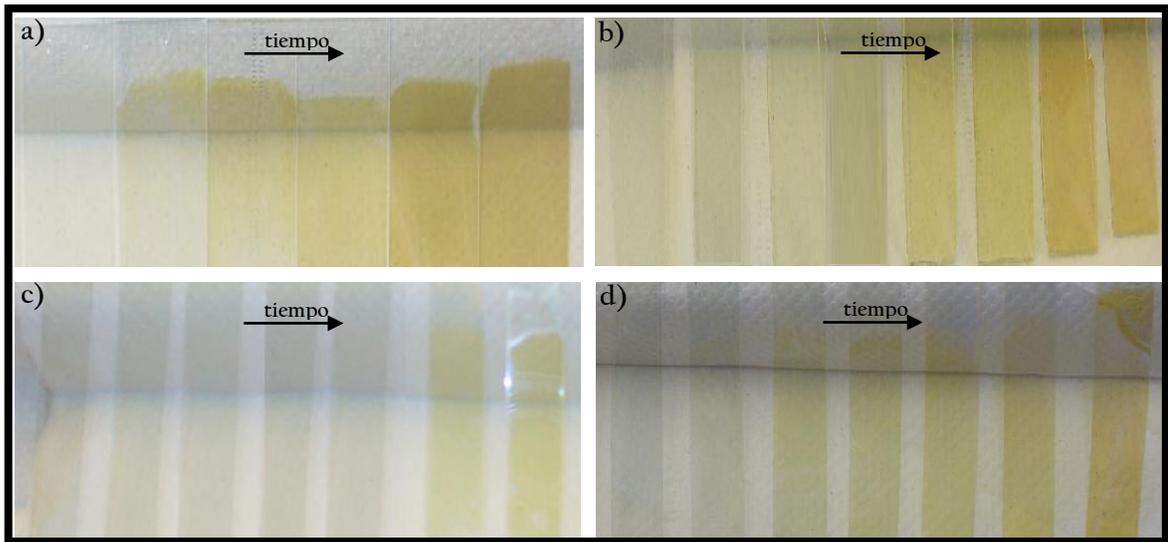


Figura 19. Fotografía tomada a las diferentes series de películas obtenidas en este trabajo:
(a) serie 1, (b) serie 2, (c) serie 3 y (d) serie 4.

encontrándose que para las películas depositadas sobre PEN (serie 3) las etapas de crecimiento se presentan a tiempos más tardíos, esto se puede deber a la falta de iones OH^- en la superficie de este sustrato lo que origina que los centros de nucleación (formados en la etapa de nucleación) requieran de mayor tiempo para adecuarse a esta superficie y así la etapa pueda completarse. Lo anterior se propone ya que a los 240 s de tiempo de depósito se observó una película formada en la superficie del sustrato, sin embargo, no estaba adherida. Es aproximadamente entre los 360 y 420 s cuando se pueden ver en algunas zonas de la superficie del sustrato una ligera coloración amarilla, pero hasta los 720 s es donde se obtiene una película de CdS completa, bien adherida y de buena calidad (figura 19c). Así, se propone para esta serie que la etapa de nucleación ocurre a tiempos de depósito menores a los 360 s y que la etapa de crecimiento comienza a este tiempo, o bien, en el intervalo de 360-720 s. No obstante, es importante mencionar que este intervalo de tiempo es muy amplio para poder determinar el tiempo en el que ocurren las etapas del proceso de crecimiento, entonces, el estudio de muestras depositadas entre este intervalo de tiempo es necesario. Lo que sí es un hecho es que a tiempos menores de 360 s, y tal vez incluyendo también este tiempo, la superficie del sustrato no ha sido completamente modificada por los centros de nucleación como para permitir una buena adherencia, y por lo tanto, un buen crecimiento de la película de CdS. Por otro lado, el depósito del recubrimiento de ITO en los sustratos de PEN (PENITO, serie 4) ocasionó que las primeras modificaciones en la superficie del sustrato se observaran a partir de los 240 s (figura 19d) y la película uniforme y bien adherida de CdS se obtuvo a los 300 s, tiempo mucho menor que el presentado por las películas de la serie 3. Entonces, se sugiere que para estas películas la etapa de nucleación ocurre a tiempos de depósito menores a los 240

s y a partir de este tiempo comienza la etapa de crecimiento, datos muy semejantes a los obtenidos para las muestras de la serie 2. Además de los resultados mencionados, también se puede agregar que es sólo la superficie del sustrato la que se encuentra involucrada con el proceso de crecimiento de las películas de CdS por DBQ, ya que resultados muy semejantes se obtuvieron entre las muestras depositadas en sustratos con recubrimiento de ITO (series 2 y 4) y diferencias muy marcadas para las muestras sobre sustratos que no lo tenían (series 1 y 3).

Hasta este momento, se ha descrito de manera sencilla como la naturaleza del sustrato influye directamente en la adherencia y en el proceso de crecimiento que presentan las películas de CdS depositadas por DBQ bajo las condiciones de depósito dadas. Sin embargo, los resultados obtenidos por la caracterización óptica y estructural de las cuatro series es esencial para poder conocer si otras propiedades son afectadas al modificar este parámetro de depósito. Además, los resultados que se obtengan de estos estudios servirán para poder seleccionar la serie a la que se le realizará un estudio más detallado del proceso de crecimiento, esto será en base a la serie que presente las mejores características.

4.2. Análisis Óptico

En la Figura 20 se muestran los espectros de transmisión (T) y reflexión (R) de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 y 2. La Figura 20a corresponde a

los espectros del sustrato de vidrio y de las películas depositadas sobre él (serie 1). Las películas depositadas hasta 240 s presentan un espectro de transmisión muy similar al del sustrato, aunque se observa una pequeña diferencia en el porcentaje de transmisión, indicio de que la superficie del sustrato ha sido modificada. Además, para estos tiempos de depósito todavía no hay formación de CdS sobre su superficie, ya que aún no se observa el borde de absorción característico para este material, entonces se propone que en estos tiempos la etapa de nucleación está en proceso, llevándose a cabo la formación de los centros de nucleación en la superficie, lo que concuerda con los resultados presentados en la referencia [41]. Es en el espectro correspondiente a la película de 300 s donde comienza a notarse ligeramente el borde de absorción alrededor de 490-500 nm, valor de absorción característico para el CdS [41, 47], esto se puede relacionar con el hecho de que a este tiempo de depósito la etapa de nucleación ya ha terminado para dar pie a la etapa de crecimiento, resultados que coinciden con lo discutido en la sección 4.1. Para las películas de mayor tiempo (> 300 s) el borde de absorción es más definido y presenta un ligero corrimiento hacia menor energía, lo que se puede apreciar más fácilmente en el espectro dado por la primera derivada numérica del espectro de transmisión de esta serie (figura 21a). El porcentaje de transmisión a longitudes de onda mayores al borde de absorción para las películas de CdS obtenidas fue entre 70 y 80 %, además presentaron una reflexión que varió entre 20 y 35 %.

La Figura 20b, muestra el espectro óptico de T y R correspondiente al sustrato de VITO y a las películas depositadas a diferentes tiempos sobre él (serie 2). Como se puede observar en los espectros, las películas depositadas hasta 60 s, presentan un espectro de transmisión muy parecido al del sustrato, sin embargo, al igual que en el caso anterior, el

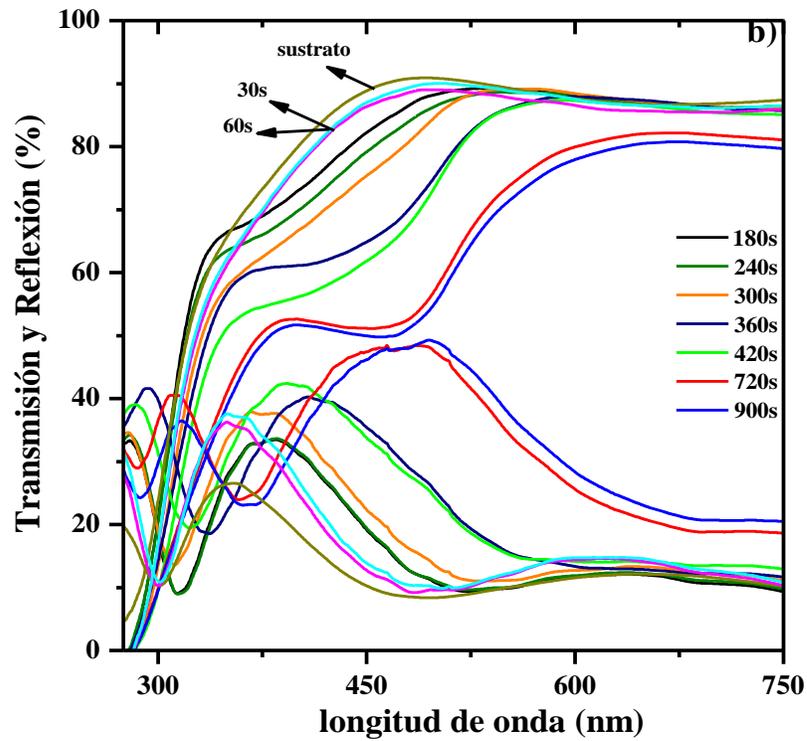
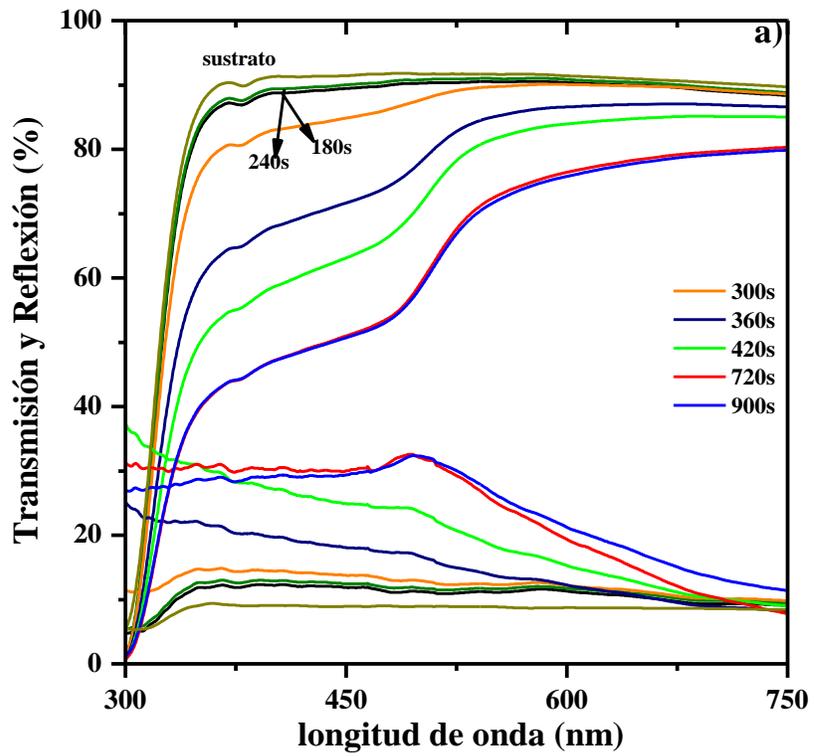


Figura 20. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 (a) y 2 (b).

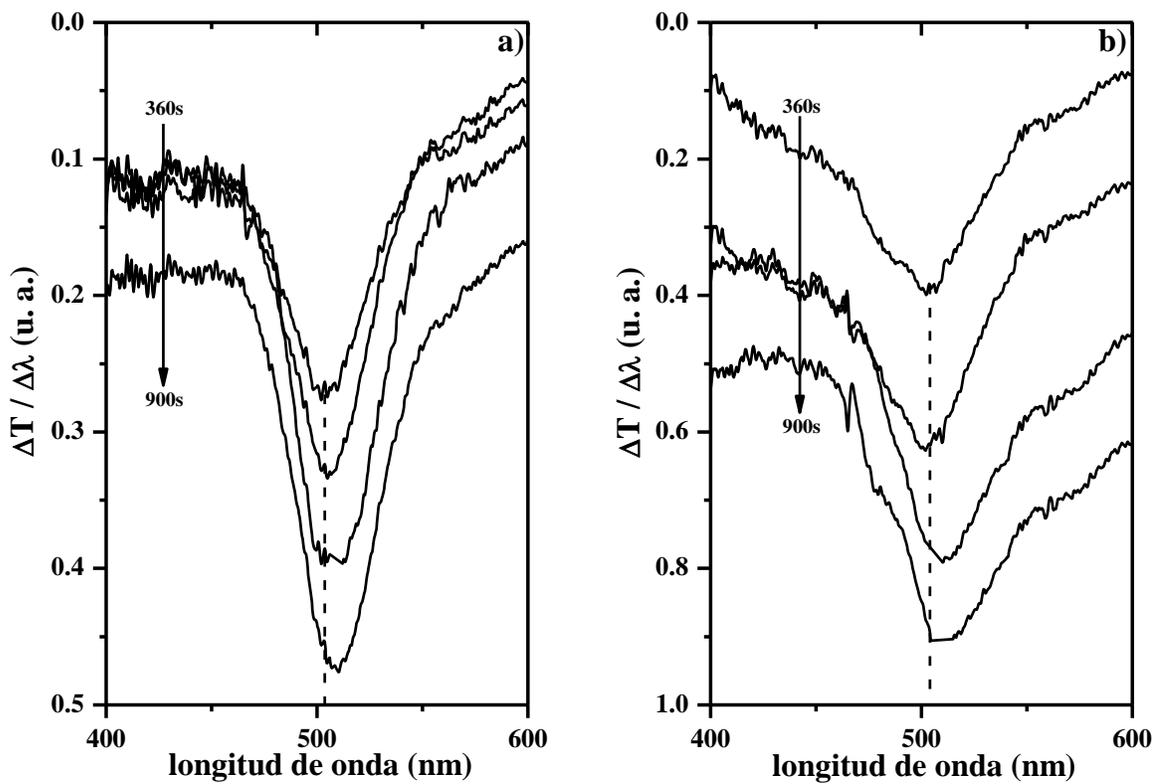


Figura 21. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 20: (a) películas de la serie 1 y (b) películas de la serie 2.

valor de T disminuyó ligeramente lo que se le atribuye a que la superficie del sustrato fue modificada. También, se puede observar que hasta este tiempo de depósito aún no hay formación del borde de absorción correspondiente al CdS, por lo tanto, se puede decir que la etapa de nucleación todavía se está llevando a cabo. A partir de la muestra de 180 s se observa una disminución más notoria del porcentaje de transmisión, lo que es más claro para las películas de 240 y 300 s, si se considera lo discutido en la sección 4.1, estos cambios en el porcentaje de transmisión se atribuyen a la presencia de CdS en la superficie. Para las películas depositadas a tiempos mayores a 300 s, el porcentaje de transmisión varió entre 60-80 % y entre 30-40 % para la reflexión, valores un poco diferentes con respecto a las muestras de la serie 1 probablemente debido al recubrimiento de ITO en la superficie del vidrio. En el espectro correspondiente a las películas de 360 s es fácil observar el borde de absorción característico para el CdS alrededor de los 500 nm presentándose, como en el caso anterior, un corrimiento hacia menor energía para las muestras de mayor tiempo de depósito, lo que es más sencillo de apreciar en la figura 21b.

En la Figura 22 se presentan los espectros de T y R de las películas a diferentes tiempos de depósito de las series 3 (a) y 4 (b). El espectro de transmisión óptica para las películas depositadas sobre PEN (serie 3) (figura 22a) nos indica que a tiempos menores a 420 s aún no hay formación de CdS sobre la superficie del sustrato ya que el borde de absorción no ha aparecido, resultado que comparado con el análisis de las muestras anteriores, nos indica que el proceso de crecimiento sobre este sustrato es tardío, lo que confirma lo mencionado en la sección 4.1. Es hasta la película de 720 s donde el borde de absorción se puede observar con mucha facilidad aproximadamente a 500 nm, lo que coincide con la formación de una película de CdS uniforme y bien adherida (figura 19c).

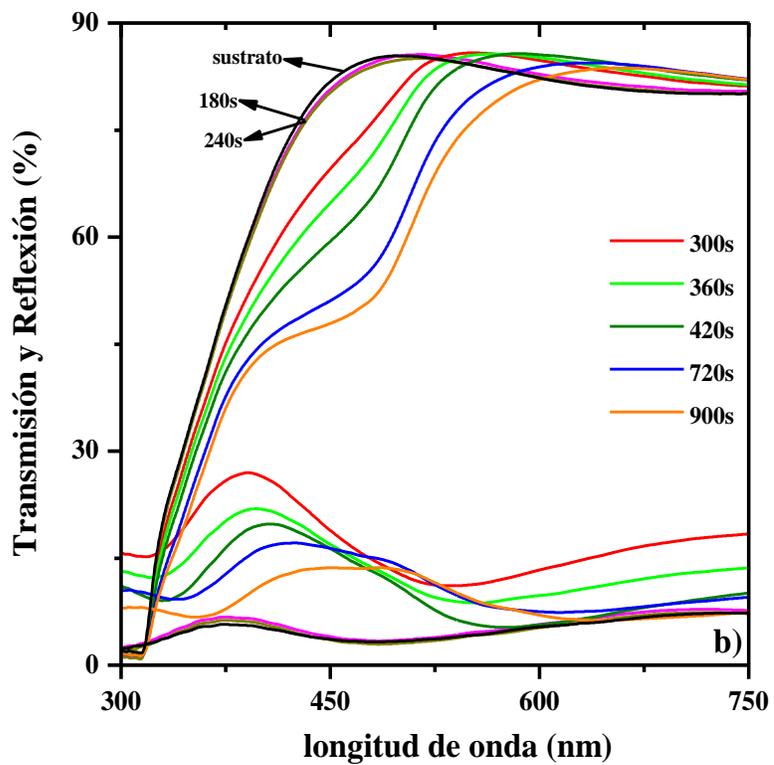
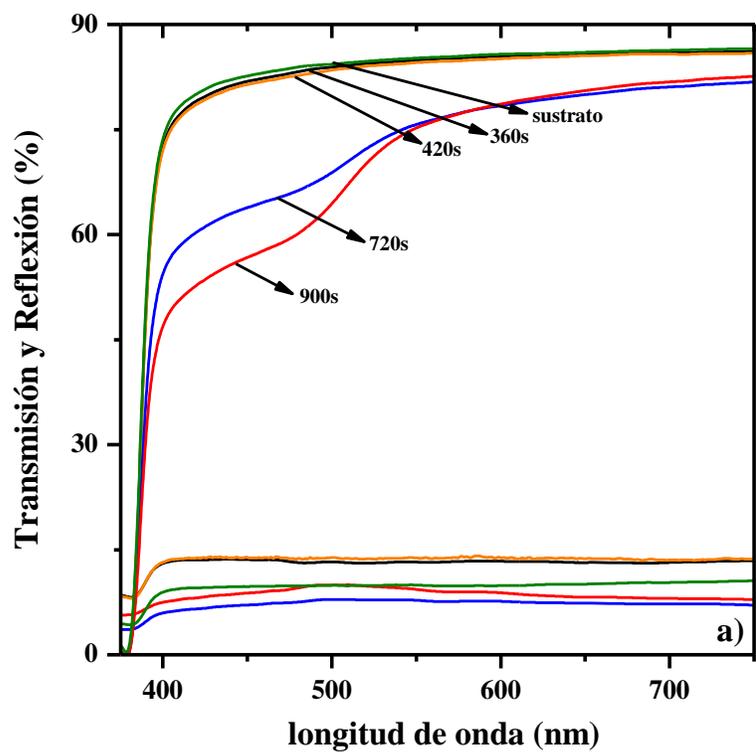


Figura 22. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 (a) y 4 (b).

Este borde de absorción es más definido para la película obtenida a 900 s. El porcentaje de T y R para estas películas fue de aproximadamente 70 y 15 %, respectivamente.

La Figura 22b presenta los espectros correspondientes al sustrato de PENITO y a las películas depositadas sobre él (serie 4). En este caso, las películas de 180 y 240 s tienen un comportamiento muy parecido al del sustrato, a pesar de que en la película de 240 s se observó la formación de una capa muy delgada con una ligera tonalidad amarilla sobre la superficie (figura 19d), sin embargo no fue suficiente para que el equipo pudiera detectarla muy probablemente por el espesor tan delgado del material depositado o bien porque no hay uniformidad del depósito. Por otro lado, en el espectro de la película de 300 s ligeramente se comienza a formar el borde de absorción del CdS haciéndose más definido a tiempos mayores a éste, con un corrimiento hacia menor energía, lo que es más sencillo percibir en la figura 23 correspondiente a la primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 22b. Para estas películas obtenidas los valores de T y R fueron de 65-80 % y 15-30 %, respectivamente.

Para las películas completamente formadas de cada serie, el valor de la energía de banda prohibida (E_g) fue obtenido. La E_g se determinó utilizando el espectro de transmisión, aplicando el modelo para una transición directa permitida (anexo I). En la Figura 24 se presentan los datos de $(DO \cdot E)^2$ contra E (DO es la densidad óptica y E es la energía del fotón), donde extrapolando la porción recta de cada gráfica hacia el eje x se obtuvieron los valores de la E_g . En general, el tipo de sustrato no ocasionó cambios bruscos en el valor de la E_g , ya que valores muy similares fueron obtenidos para las películas de las diferentes series. El valor promedio obtenido para las películas de 900 s de cada una de las series fue de 2.27 eV, mientras que para las películas de menor tiempo,

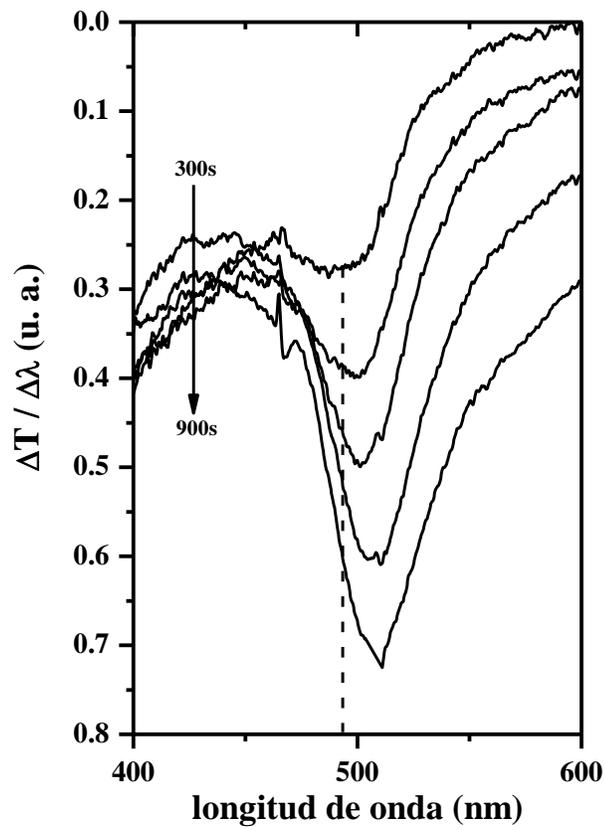
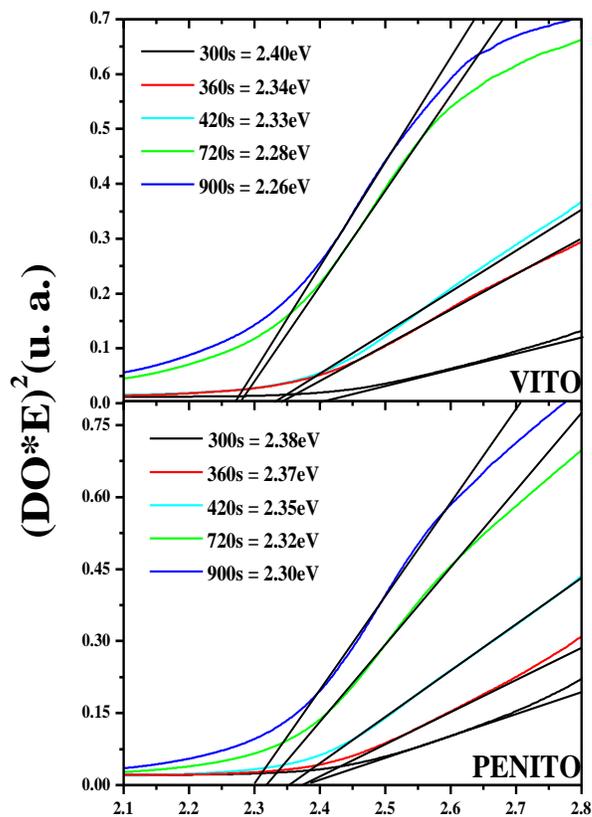
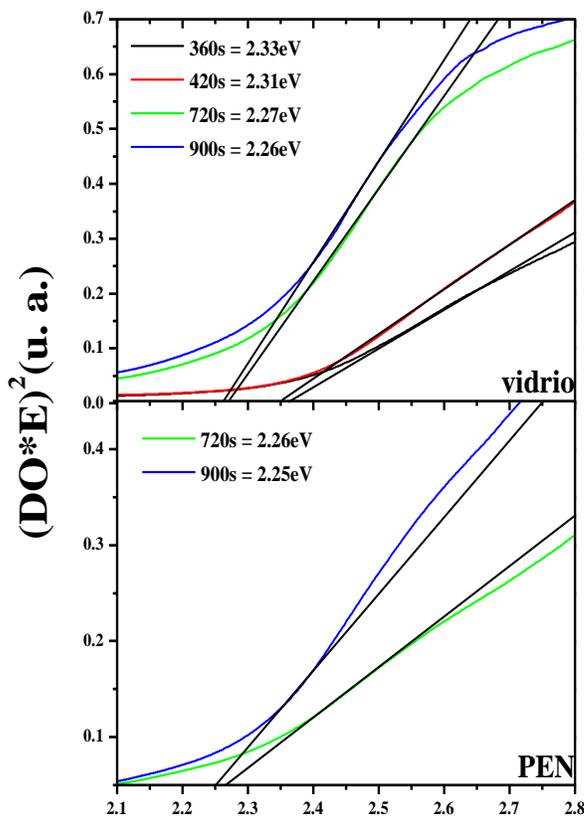


Figura 23. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 22b.



Energía (eV)

Energía (eV)

Figura 24. Espectro de $(DO \cdot E)^2$ contra E de las películas de CdS obtenidas a diferentes tiempos de depósito sobre sustratos de vidrio, VITO, PEN y PENITO.

considerando a la de 360 s como menor tiempo, la E_g se encontró alrededor de los 2.35 eV. Estos resultados son muy similares (± 0.1 eV) a los reportados por varios trabajos [3, 41, 46, 48].

4.3. Análisis Estructural

Los patrones de difracción de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 y 2 se presentan en la figura 25. En la Figura 25a se muestran los difractogramas correspondientes a las películas de la serie 1. A pesar de que anteriormente se mencionó que la etapa de crecimiento en estos sustratos comienza a los 300 s, la película correspondiente a este tiempo no mostró picos de difracción, sólo se observa un hombro de difracción amplio entre $2\theta = 25-30^\circ$ producido por el sustrato, aunque probablemente algún pico pudiera estar enmascarado por este hombro. En la película de 360 s se encuentra un pequeño pico alrededor de $2\theta = 26^\circ$ que puede corresponder a alguna de las fases presentadas por el CdS, cúbica (C) o hexagonal (H). Sin embargo, al aumentar el tiempo de depósito hay una mayor definición e intensidad de este pico, además de la formación de otros también producidos por la estructura cristalina del CdS. La posición del pico más intenso es a $2\theta = 26.6^\circ$ que se asocia a los planos (002) de la fase H (JCPDS 41-1049) y (111) de la C (JCPDS 10-0454), en $2\theta = 25.0^\circ$, 28.2° y 48.02° se observan otros picos producidos por los planos (100), (101) y (103) de la fase H, además otro en $2\theta = 44.04^\circ$ asociado a los planos (110) de la fase H y (220) de la C. Otros picos

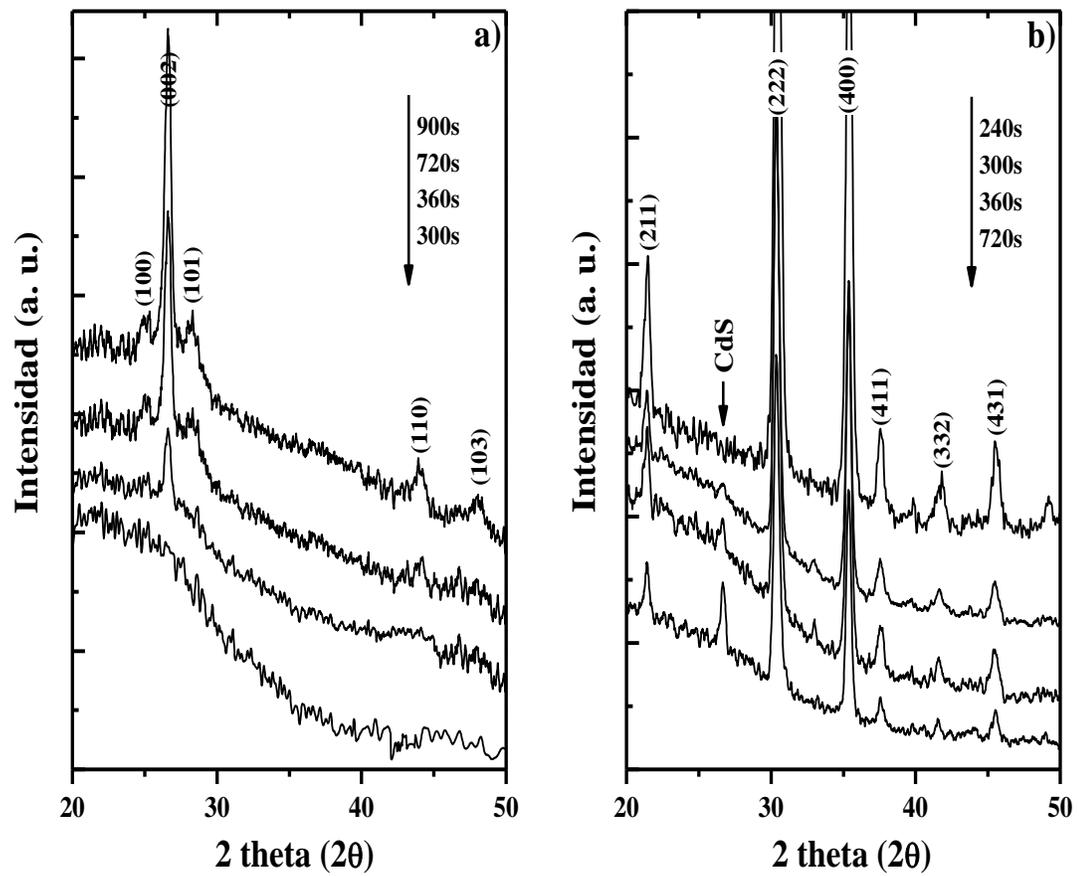


Figura 25. Patrón de difracción obtenido de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 (a) y 2 (b).

correspondientes a la fase C no fueron presentados. En otros trabajos relacionados con caracterización estructural de películas delgadas de CdS químicamente depositadas indican la presencia de la mezcla de fases [3], sin embargo en este trabajo la estructura de las películas obtenidas en estos sustratos es predominantemente H, similar a otros reportes [7, 46].

Por otro lado, en la figura 25b se presentan los difractogramas obtenidos para las películas de la serie 2. Los planos cristalinos mostrados indican las posiciones de los picos correspondientes al ITO (JCPDS 06-0416), ya que la mayoría de los picos que se presentaron pertenecen al sustrato. A partir de la película de 300 s comienza la formación de un pequeño pico, aproximadamente a $2\theta = 26^\circ$ el cual se asocia a ambas fases del CdS. A tiempos menores no hay evidencia de picos producidos por el material, tal vez debido a que la superficie aún no está cubierta por completo con película o bien al espesor tan delgado de la misma. Para las películas de 360 y 720 s este pico es más intenso debido al aumento del espesor, no obstante aún no es posible definir con certeza si alguna de las fases predomina por que algunos picos correspondientes al material se empalman con los del sustrato. Entonces, para poder definir correctamente la fase cristalina fue necesario analizar la película depositada a 900 s (figura 26). El pico más intenso se localizó en $2\theta = 26.52^\circ$, además de otros picos en $2\theta = 25.2^\circ, 28.18^\circ, 37.6^\circ, 43.9^\circ, 48.1^\circ, 50.8^\circ, 52.2^\circ$ y 60.5° todos ellos correspondientes a los planos (002), (100), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (104), respectivamente, de la fase H del CdS (JCPDS 41-1049). Como se puede observar el espesor de esta película aún no es suficiente como para eliminar los picos correspondientes al sustrato, sin embargo se puede apreciar una disminución de su intensidad al aumentar el espesor de la película (figura 25b).

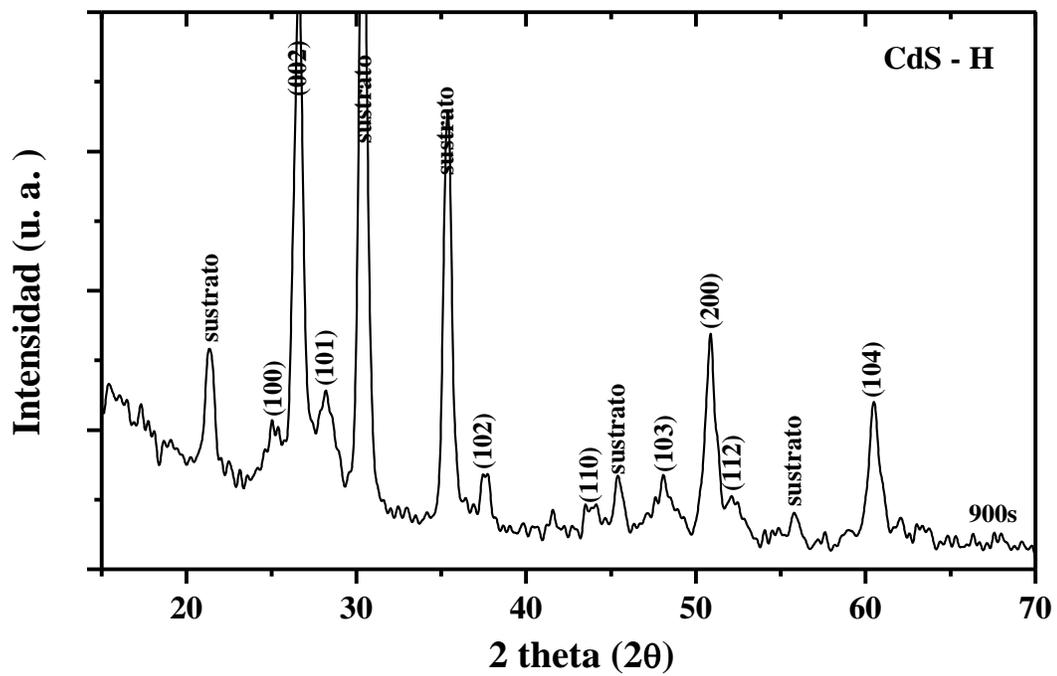


Figura 26. Patrón de difracción obtenido de la película de 900 s de tiempo de deposito.

Las películas depositadas en sustratos de vidrio y VITO, resultaron de naturaleza policristalina con estructura hexagonal y una orientación preferencial en el plano (002). Es importante mencionar que la utilización de un sustrato cristalino, como el ITO, ayudó a mejorar las propiedades estructurales del material depositado, ya que para sustratos sólo de vidrio los picos correspondientes al CdS aparecieron con menor definición e intensidad por la estructura amorfa del vidrio [3, 47, 57].

Los difractogramas correspondientes a las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 y 4 se presentan en la figura 27. La Figura 27a corresponde a las películas de la serie 3; un pico amplio e intenso alrededor de $2\theta = 26^\circ$ se observa para todas las muestras medidas, el cual es una evidencia de la estructura semicristalina del PEN [58]. Para este caso fue complicado definir la fase cristalina de las películas debido a que parte de los picos de difracción del CdS quedan empalmados con el del sustrato. Sin embargo, se observó la formación de dos pequeños picos de difracción, que son un poco mejor definidos para las películas de mayor tiempo de depósito (720 y 900 s). El pico en $2\theta = 37.8^\circ$ es asociado al plano (102) de la fase H, mientras que el que aparece en $2\theta = 44.5^\circ$ se asocia a los planos (110) de la H y (220) de la C. Por lo tanto, se sugiere que para estas películas depositadas prevalece una mezcla de fases en su estructura. Resultados similares se han presentado en otros trabajos para películas de CdS químicamente depositadas en sustratos poliméricos [3]. Además, en la película de 900 s, se encontró un pico alrededor de los $2\theta = 23.8^\circ$ que no fue identificado (NI), tal vez se pueda deber a otro pico de difracción del sustrato o bien que corresponda al plano (100) de la fase H del CdS.

La Figura 27b presenta los patrones de difracción para la serie 4. Para todas las películas medidas se presentaron dos picos en $2\theta = 23.1^\circ$ y 30.3° que son producidos por

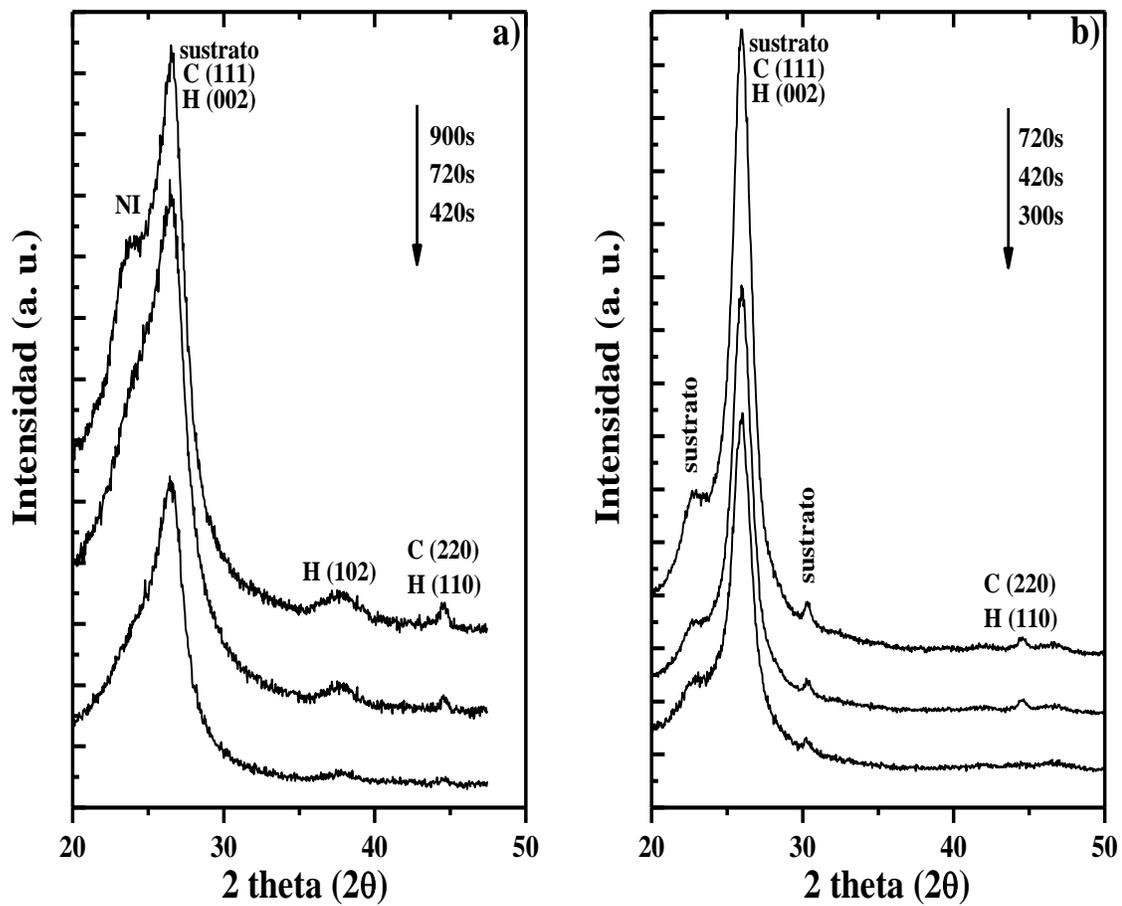


Figura 27. Patrón de difracción obtenido de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 (a) y 4 (b).

la estructura cristalina del ITO (JCPDS 06-0416). Al igual que en el caso anterior, continua presentándose un pico intenso en $2\theta = 26.0^\circ$, el cual se asocia a las características semicristalinas del PEN, pero aunque disminuyó su anchura aún sigue enmascarando los picos del CdS; cabe mencionar que la disminución de la anchura de este pico se debe a la estructura cristalina del recubrimiento de ITO. También, un pico en $2\theta = 44.6^\circ$ correspondiente a la mezcla de los planos (110) y (220) de la fase H y C, respectivamente. De esta forma, y pese al recubrimiento de ITO, se tiene que la estructura cristalina para las películas depositadas en este sustrato también corresponde a una mezcla de las fases H y C, resultado que no cambió al analizar la película obtenida a 900 s.

De manera general, se encontró que las películas depositadas en sustratos base vidrio presentan mejores propiedades estructurales al obtener películas de naturaleza policristalina con estructura hexagonal sin la necesidad de utilizar algún tratamiento térmico, al contrario de las muestras depositadas sobre sustratos poliméricos que presentaron una estructura correspondiente a una mezcla de fases. De manera similar a lo ocurrido con el proceso de crecimiento, el recubrimiento de ITO proporcionó una mejora de las propiedades estructurales de las películas obtenidas en estos sustratos (serie 2 y 4), pero en este caso el hecho de que el recubrimiento estuviera depositado sobre un sustrato base vidrio (serie 2) o uno polimérico (serie 4) si influyó en las propiedades finales de las películas.

De acuerdo a lo reportado por A. I. Oliva et. al [57], se sugiere que las películas de la serie 2 presentaron las características más apropiadas para el depósito de CdS por DBQ a partir de una solución libre de amoníaco, obteniéndose no solamente buenas propiedades ópticas y estructurales sino también un buen proceso de crecimiento, ya que al utilizar

sustratos de VITO se obtiene depósito de la película desde tiempos cortos consiguiéndose, por ejemplo, espesores determinados a menor tiempo. Por otro lado, la síntesis de CdS sobre VITO ha sido muy estudiada en cuanto a la mejora de sus propiedades y aplicación, pero no en cuanto al proceso de crecimiento. Por lo tanto, vale la pena realizar un estudio más detallado en relación con las etapas del proceso de crecimiento de estas películas.

Es importante mencionar la importancia de realizar un estudio semejante a las muestras sobre sustratos poliméricos debido al interés actual por implementar industrialmente este tipo de sustratos en diferentes dispositivos. Por el momento, debido a la falta de equipo para realizar la caracterización necesaria para este estudio, se dejará para un trabajo posterior.

4.4. Caracterización Morfológica y Química de la Serie 2: Películas Depositadas

Sobre Sustratos de VITO

4.4.1. Análisis Morfológico

Mediante las imágenes de AFM se estudió la morfología de las películas de CdS crecidas sobre sustratos de VITO, desde las etapas iniciales de crecimiento hasta obtener una película completamente formada. Para cada imagen mostrada se presenta la topografía de la superficie en dos dimensiones (2D) de las diferentes películas medidas, además de la escala correspondiente al eje z del lado derecho de cada imagen. En la Figura 28a, se observa la imagen obtenida para la superficie del sustrato, el recubrimiento de ITO, en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, donde se puede ver la formación de un gran número de partículas en forma de “hojuelas” de diferentes tamaños, muy unidas entre sí logrando con esto obtener una superficie homogénea con una promedio de rugosidad (RMS) medido en esta área de 2.7 nm. La Figura 28b, corresponde a la película depositada a un tiempo de 180 s. De la imagen extraída del recuadro blanco señalado en esta figura, se observa el depósito de partículas con un tamaño aproximado a 60 nm (± 10 nm), dispersadas sobre las hojuelas, ocasionando un ligero aumento del valor de RMS (3.1 nm). Como se mencionó en la sección 4.1, es a partir de este tiempo cuando se comienza a presentar un cambio de color en la superficie del sustrato, lo que es atribuido a la presencia de estas partículas sobre el mismo.

La Figura 29a muestra la morfología de la película obtenida a 240 s en un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$; esta figura es muy ilustrativa, ya que nos muestra el comportamiento del

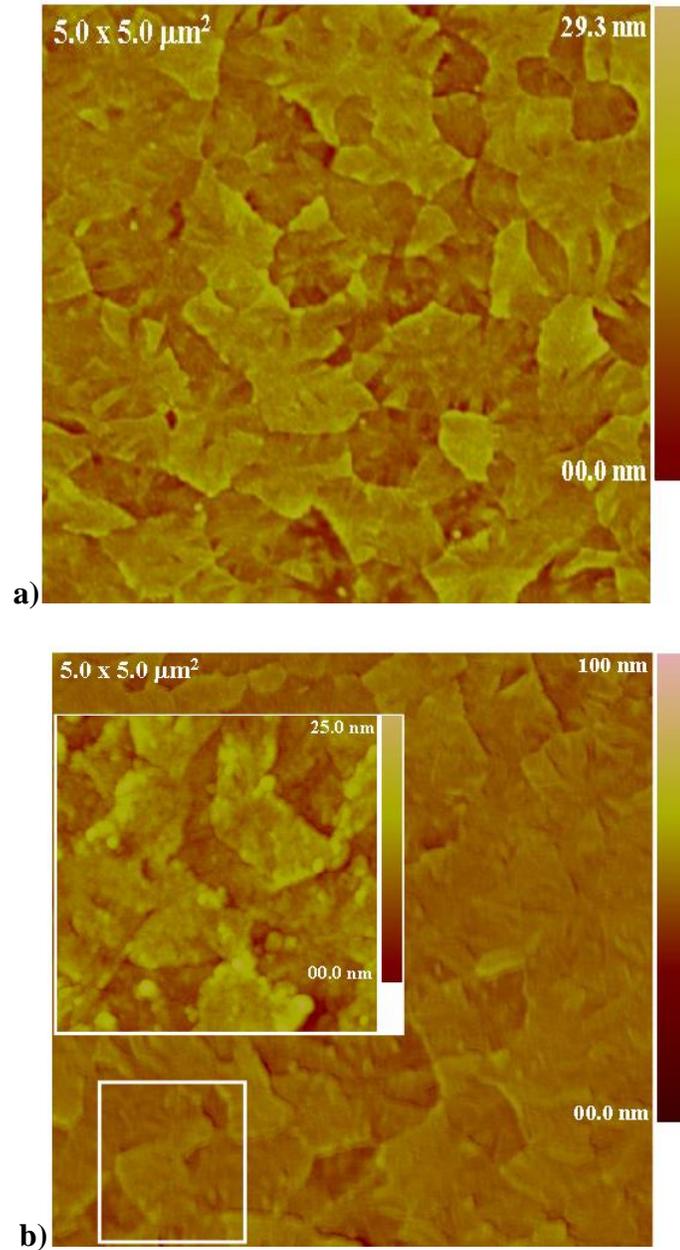


Figura 28. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la superficie del sustrato (a) y la película obtenida a 180 s (b) en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

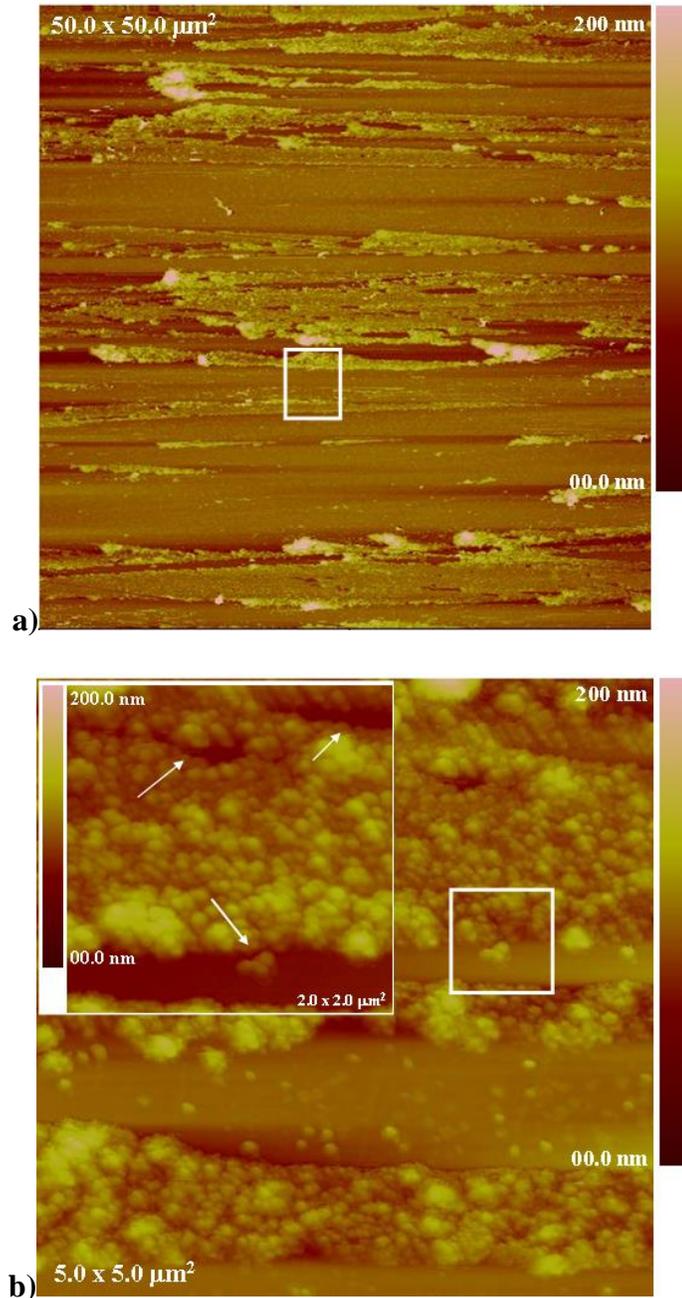


Figura 29. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 240 s en un área de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (a) y de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b).

crecimiento del material en forma de bandas e islas depositadas a lo largo del sustrato sin seguir la morfología del recubrimiento de ITO, dicho comportamiento coincide con lo reportado en [46]. La Figura 29b corresponde a un acercamiento de la zona señalada en la imagen 29a en donde se pueden apreciar mejor estas formaciones, las cuales están constituidas por la unión de partículas que se encuentran en la superficie o bien, partículas que apenas se están depositando. En esta misma figura, se muestra un acercamiento donde se puede observar como con el transcurso del tiempo estas bandas e islas continúan creciendo hasta coalescer (indicado con flechas) y formar la película. Por otro lado, el valor de RMS obtenido para esta área aumentó, obteniéndose un valor de 8.19 nm, lo que se puede deber a las irregularidades de las islas formadas sobre el sustrato.

En la Figura 30, se presentan las imágenes obtenidas para la película de 300 s en dos escalas diferentes. A este tiempo de depósito la superficie del sustrato ya fue cubierta por completo (figura 30a), sin embargo, el contorno de las hojuelas sigue apareciendo ligeramente, probablemente debido a que la película a este tiempo de depósito es muy delgada. Este resultado coincide con lo mostrado por los análisis de las propiedades ópticas y estructurales correspondientes a esta película. El promedio de la RMS para la imagen 30a fue de 3.61 nm, valor que disminuyó con respecto a la imagen anterior (figura 29b), debido a que el sustrato ya ha quedado cubierto por completo por una película homogénea, sin la presencia de huecos y formada por partículas esférico-elipsoidales (figura 30b) que no presentaron modificaciones en su tamaño (~ 60 nm).

Un aumento del espesor se puede percibir a simple vista por la variación de tonalidad amarilla en las películas de tiempos mayores a 300 s. En la Figura 31 se presentan las imágenes de AFM correspondientes a las películas de 360 s (a) y 720 s (b)

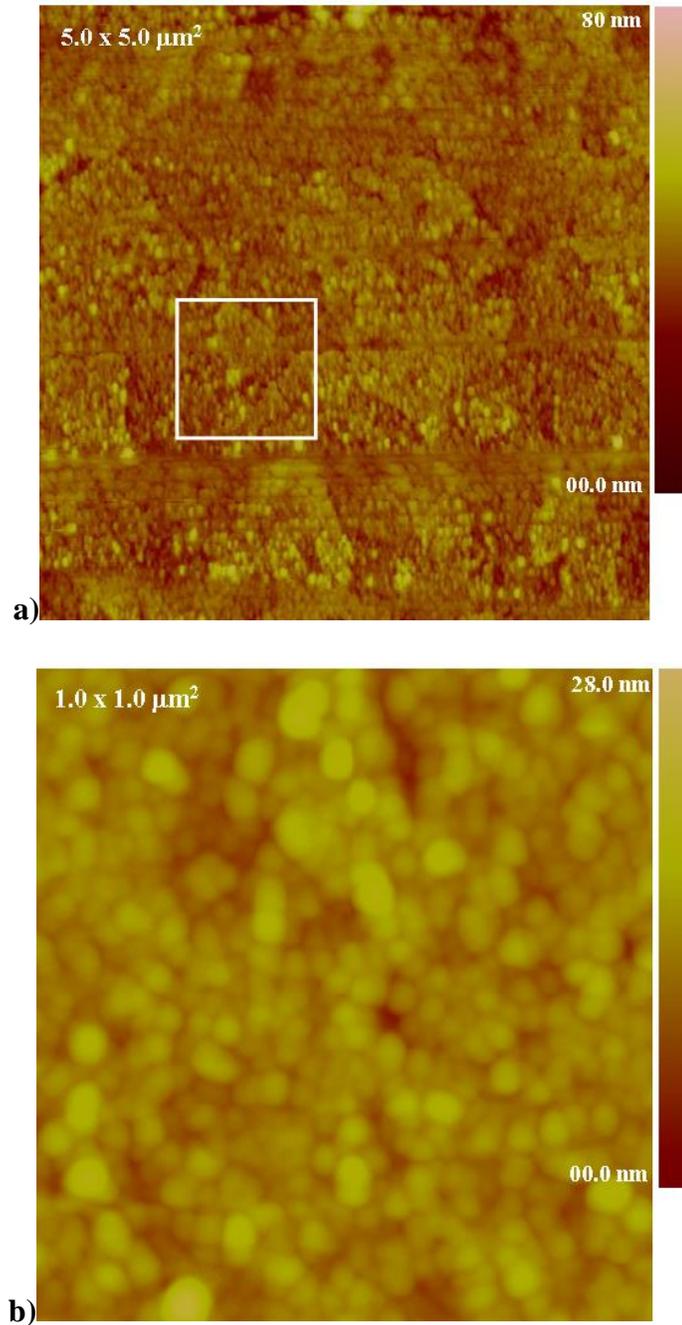


Figura 30. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 300 s en un área de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (a) y de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ en (b).

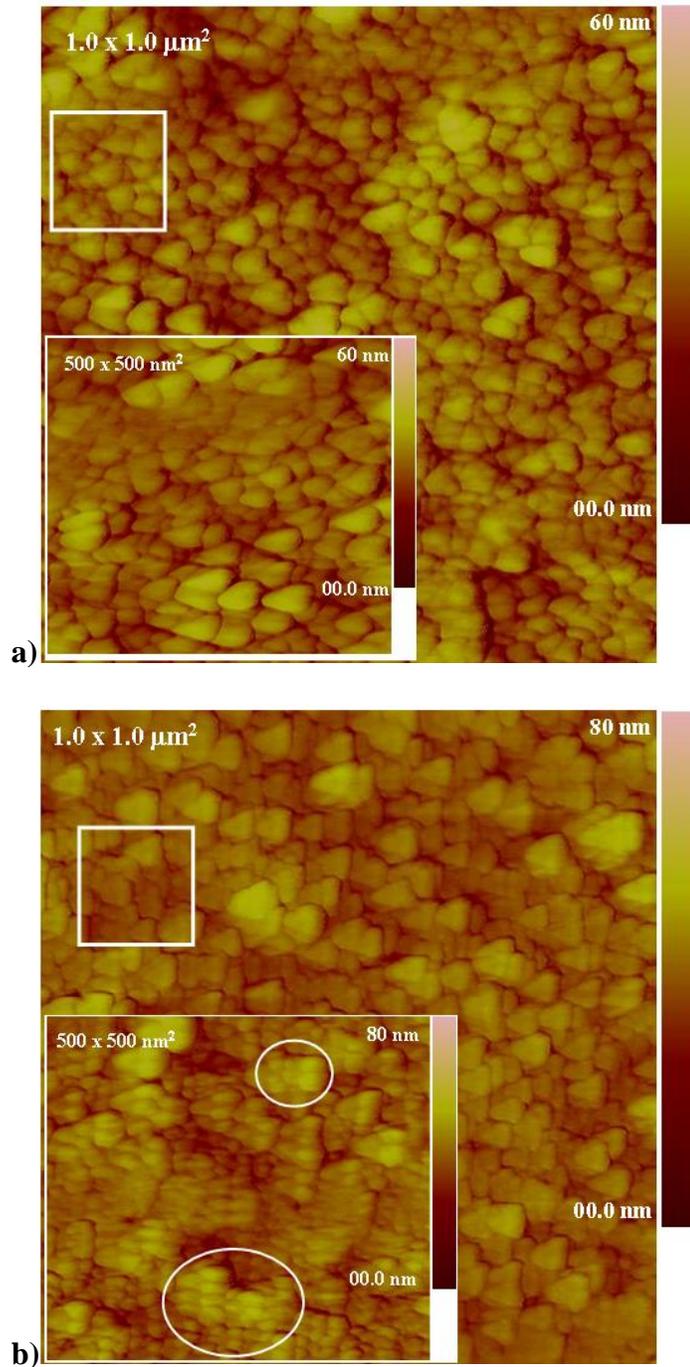


Figura 31. Imágenes topográficas en 2D de AFM de las películas obtenidas a 360 (a) y 720 s (b) de tiempo de depósito.

medidas en diferentes áreas: $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ y $500 \times 500 \text{ nm}^2$. En la Figura 31a se observa que la forma de las partículas se mantiene, con una pequeña variación en el tamaño de las mismas ($50 \pm 10 \text{ nm}$). Además, el contorno de las hojuelas ya no se distingue indicio del aumento de espesor de la película. El valor de RMS medido no presentó cambios significativos para ésta figura. Por otro lado, hasta este tiempo de depósito no hay evidencia de la formación de aglomerados en las películas analizadas; en general, las características de su morfología no han sufrido cambios muy significativos con respecto al tiempo y se ha logrado obtener una película uniforme y delgada, por lo que se propone que el mecanismo de crecimiento que prevalece es el de *ión por ión* (sección 2.3.2). En cambio, la película depositada a 720 s (figura 31b) sí presentó algunos cambios un poco más notorios, encontrándose cúmulos de partículas de tamaño alrededor de los 90 nm sobre la superficie, entonces, se propone que alrededor de este tiempo de depósito el mecanismo que se está llevando a cabo sea el de *agregado por agregado* [47]. Por lo que se tendría que el crecimiento de las películas de CdS obtenidas en este trabajo es mediante la combinación de los dos mecanismos de depósito, lo que está de acuerdo con lo reportado por otros autores [42, 43, 64]. Completando el análisis, se obtuvo el valor de RMS para esta figura que fue de 5.68 nm, un poco mayor con respecto a la película anterior (figura 31a) debido a la irregularidad de los cúmulos en la superficie.

Con este análisis se refuerza lo discutido anteriormente por las otras técnicas de caracterización, con respecto a las etapas del proceso de crecimiento. Cabe mencionar que en trabajos previos [46] donde se realizó un análisis de la morfología similar al que se acaba de mostrar pero para muestras depositadas sobre sustratos de vidrio, fue reportado el crecimiento en forma de bandas e islas y también la forma de las partículas coincide con

lo presentado en este trabajo. Tomando esto a consideración, se tiene que el recubrimiento de ITO no altera la morfología de las películas de CdS.

4.4.2. Análisis Químico

4.4.2.1. Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS). En la Figura 32, se muestran los espectros RBS para el sustrato y las películas de 180, 240 y 360 s. Debido a que las masas atómicas de los elementos cadmio (Cd), indio (In) y estaño (Sn) son muy parecidas, la resolución del Cd es difícil de observar para las películas de menores tiempos de depósito. Para las películas obtenidas antes de 180 s no se registra la presencia de azufre (S), lo que indica que aún no hay formación de CdS en la superficie del sustrato, tal como se discutió anteriormente. A partir de 180 s se observa la aparición de una pequeña señal correspondiente al S y un corrimiento en las señales de In y Sn indicativo de la presencia de una película delgada en la superficie del sustrato. De esta manera, y considerando los resultados ya mostrados, se puede decir que la etapa de nucleación se lleva a cabo a tiempos menores de 180 s. Para los tiempos iguales o mayores a 240 s la señal del Cd es mejor definida en los espectros debido al aumento del espesor del material depositado.

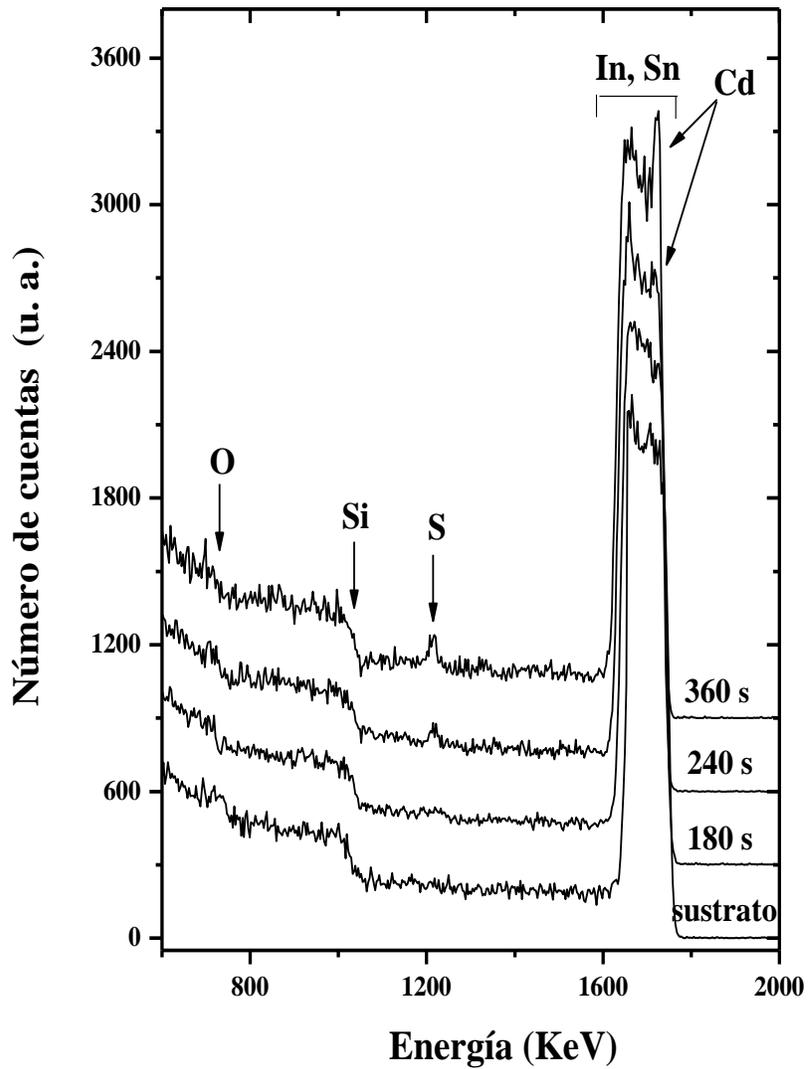


Figura 32. Espectros de RBS correspondientes al sustrato de VITO y a las películas depositadas sobre él a diferentes tiempos de deposito (180, 240 y 360 s).

En la Figura 33, se muestra un espectro típico de RBS para la película depositada a 360 s, los círculos pequeños representan los datos experimentales y la línea sólida el mejor ajuste obtenido mediante el software RUMP. Para las películas más gruesas y en donde la señal de Cd lo permitía, se observó la presencia de dos capas en el depósito. Primero, la capa más superficial compuesta de CdS en la superficie con una estequiometría 1:1, seguida de una capa intermedia en contacto con el recubrimiento de ITO de un espesor de alrededor de 10 nm, con la presencia de oxígeno (O) y una muy poca concentración de S, así, se sugiere la presencia de algún óxido o hidróxido en esta capa. Por otro lado, esta película (360 s) presentó un espesor de $120 \times 10^{15} \pm 30 \times 10^{15}$ átomos/cm², si se considera una densidad de 4.82 g/cm³ para el CdS [65] que equivale a 4.02×10^{22} átomos/cm³, se tiene que su espesor es de 29.85 nm (± 7.5 nm). De la misma forma, se obtuvieron los espesores para las muestras de mayor tiempo de depósito encontrándose valores que van desde los 30 nm hasta 55 nm, resultados que coinciden con lo reportado en otros trabajos [47, 64].

4.4.2.2. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La Figura 34 muestra los espectros de XPS de las regiones de Cd-3*d* (a) y S-2*p* (b). Todas las mediciones de XPS fueron realizadas para las muestras de 60, 180, 240, 300 y 360 s. En el espectro (a) se puede observar como la presencia de Cd se tiene desde tiempos cortos de depósito a pesar de que no hay evidencia obvia de material depositado en el sustrato. Al aumentar el tiempo los picos se van definiendo y disminuyendo un poco su anchura lo que puede deberse a que el crecimiento del CdS en la superficie está aumentando con respecto a los otros compuestos que pudieran encontrarse. A partir de la película de 240 s, la

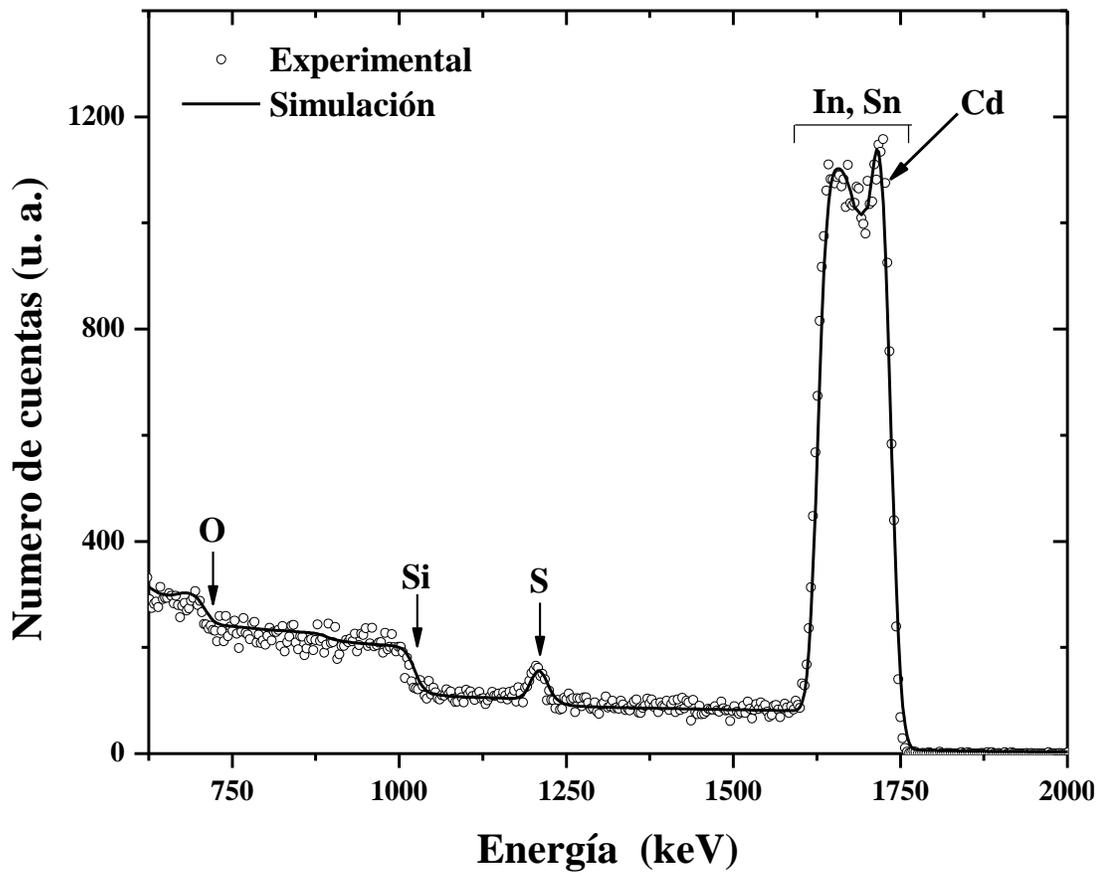
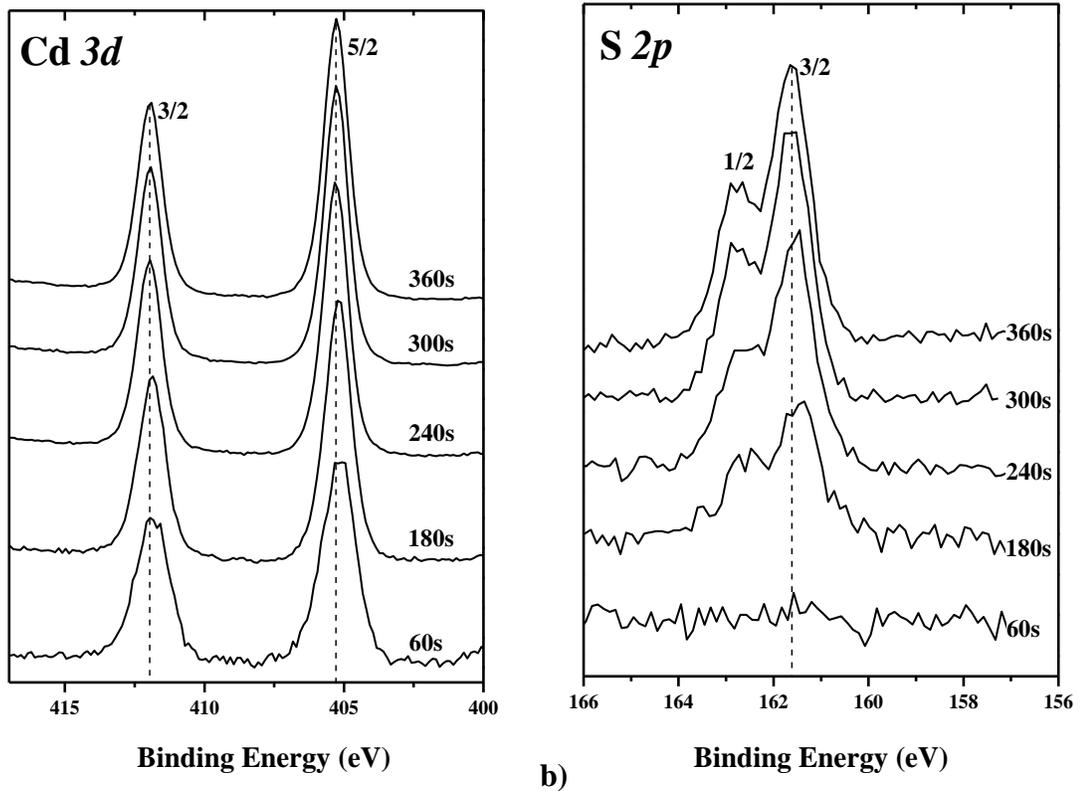


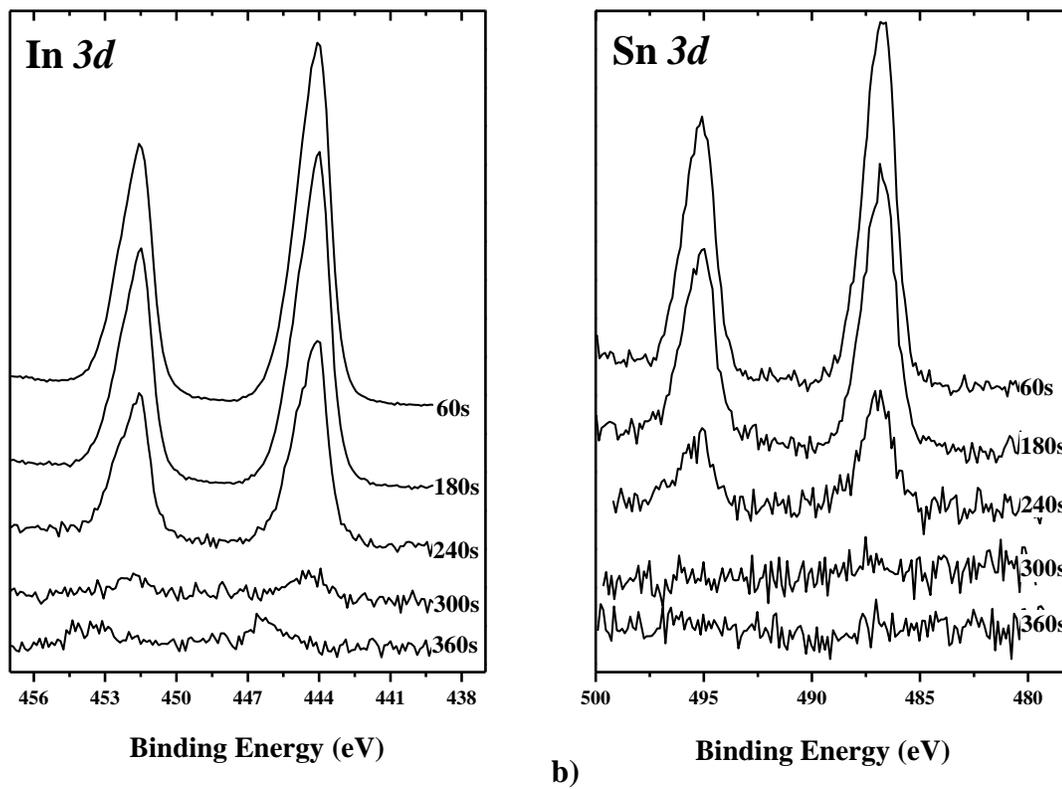
Figura 33. Espectro RBS típico de la película depositada a 360 s junto con la simulación de su estructura.



a) **Binding Energy (eV)** b) **Binding Energy (eV)**
 Figura 34. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región Cd-3d y (b) región de S-2p.

posición de los picos es en 405.3 eV para el orbital $3d_{5/2}$ y de 412 eV para el de $3d_{3/2}$ que corresponden al CdS [66, 67], mientras que para la muestra de 60 s la posición se encuentra un poco corrida hacia menor energía, alrededor de 405.15 eV para $3d_{5/2}$ y 411.8 eV para el de $3d_{3/2}$, reportándose estas posiciones para hidróxido o carbonato del metal [63, 68]. Por otro lado, el espectro de S (figura 34b) muestra dos picos a diferentes valores de energía, uno a 161.6 eV y otro a 162.8 eV correspondientes a los orbitales $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$, respectivamente, de CdS [67]. Cabe mencionar que no hubo presencia de otros estados de oxidación para estos espectros. Es importante notar que la película de 60 s no tuvo presencia de S en la superficie, lo que coincide con lo mostrado por RBS. Por lo tanto, lo más probable es que el Cd detectado para esta muestra este unido con O, ya sea como hidróxido de cadmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) o como carbonato de cadmio (CdCO_3) de acuerdo al binding energy encontrada en la literatura para la región de Cd [63, 67]. A partir de la película de 180 s se puede decir que comienza la formación de CdS sobre el sustrato, lo que confirma lo dicho en los otros análisis.

En la Figura 35 se presentan los espectros de XPS para las regiones de In- $3d$ y Sn- $3d$, realizados con el fin de observar si algún estado de oxidación diferente al ITO se encuentra presente. La posición de los picos, en el caso del In (a) se encuentran en 444.1 y 451.5 eV, y para el Sn (b) en 486.7 y 495.1 eV, dichas posiciones son correspondientes al recubrimiento de ITO en el sustrato [69-71]. Se puede observar como al aumentar el tiempo de depósito la intensidad de los picos disminuye hasta casi desaparecer alrededor de 300 s, tiempo para el cual ya se tiene la formación completa de la película de CdS sobre el sustrato (figura 30). Para las muestras de 180 y 240 s hay que recordar que la formación del CdS es como partículas e islas (figuras 28b y 29b) lo que podría ser la causa de que la



a) **b)**
 Figura 35. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región In-3d y (b) región de Sn-3d.

señal In y Sn aún se detecta.

El espectro correspondiente al O-1s se muestra en la figura 36, en donde se puede apreciar con mayor facilidad los cambios de estado de oxidación que presentan las películas desde tiempos muy cortos de depósito. Para la película de 60 s aparece la posición de un pico en 529.88 eV posición correspondiente al recubrimiento de ITO en el sustrato [72], además a mayor energía (531.6 eV) se puede percibir un ligero hombro, el cual puede pertenecer por su posición a CdO (óxido de cadmio), CdCO₃, Cd(OH)₂ [68, 73]. De acuerdo a lo reportado por otros autores [37, 41, 74, 75, 79] y a la posición encontrada para la región del Cd, se tiene que el Cd y O están enlazados como Cd(OH)₂ y, entonces, será este material el que funciona como capa catalítica en la etapa de nucleación. En la película de 180 s, este hombro, aumenta de intensidad y se encuentra en una proporción casi del 50 % con respecto al pico que pertenece al sustrato. A pesar de que a tiempos mayores de depósito la formación de la película es clara, el pico correspondiente al hidróxido sigue apareciendo, esto nos indica que una capa muy delgada de este material se mantiene en el sustrato y es sobre ésta que el CdS se comienza a depositar, lo que coincide con los análisis realizados de RBS. A mayor tiempo, el pico correspondiente al sustrato desaparece por completo.

Con la finalidad de que se pueda apreciar con mayor claridad los cambios en los estados de oxidación que ocurren en las películas depositadas, en la figura 37 se muestran los espectros de XPS con las deconvoluciones respectivas para cada región de la película depositada a 360 s. En la región del O-1s podemos observar como la presencia del hidróxido se mantiene, aún con la formación de la película de CdS, lo que también se muestra en la región del Cd-3d, donde, en ambos casos, para tener un buen ajuste del

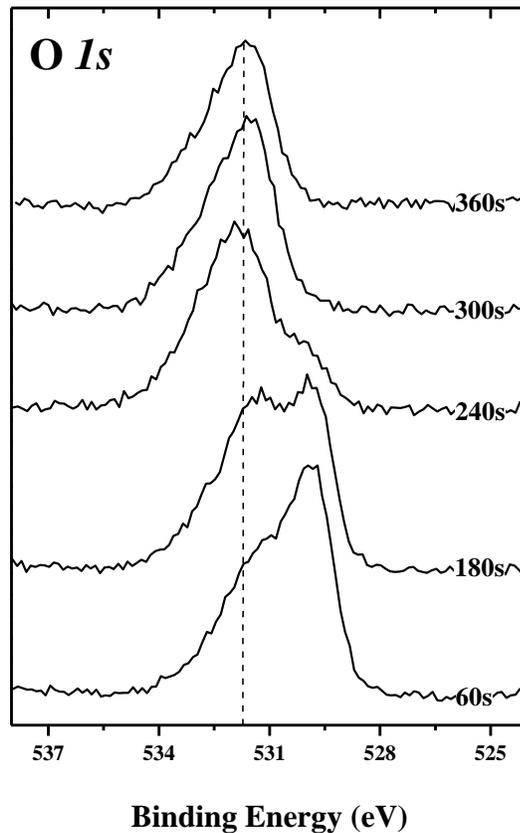


Figura 36. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s para la región de O-1s.

modelo fue necesario introducir una gaussiana con posición correspondiente al Cd unido al O como Cd(OH)₂. Por otro lado, se puede ver como para la región del S-2*p*, sólo con los modelos correspondientes al CdS fue suficiente para tener un muy buen ajuste, lo que indica que no hay formación de otros compuestos de S en la superficie como fue reportado por Mazón-Montijo et al y H. Maliki et al [46, 74]. Por otro lado, en las regiones del C-1*s* y O-1*s* se presentan señales de algún compuesto formado por la unión de C-O, lo más probable es que se deba a oxígeno quimioabsorbido durante el proceso de depósito [74, 76], sin embargo no influyó con la calidad de la película, como se mostró por DRX y las medidas de T y R.

En general, el análisis químico realizado es consistente con los resultados morfológicos, estructurales y ópticos obtenidos para estas películas. A continuación, se presenta una discusión de los resultados con respecto a las etapas que forman parte del proceso de crecimiento del DBQ. Durante la etapa de incubación, se alcanzó el equilibrio químico en la solución, de acuerdo a los resultados esto debe ocurrir inmediatamente después que los reactivos son agregados al vaso de reacción, ya que con los análisis de XPS, RBS y AFM se mostró que la etapa de nucleación ocurre alrededor de los 60 s de depósito (> 60 s < 180 s), tiempo mucho menor que el reportado para el depósito del mismo material pero en sustratos de vidrio [41, 46]. En esta etapa la formación de la capa de Cd(OH)₂ sobre el sustrato es clara y va de acuerdo a lo reportado anteriormente en la literatura. En los 180 s de depósito comienzan a aparecer las primeras partículas de CdS sobre el sustrato lo que corresponde a la etapa de crecimiento, es importante notar que una mezcla del Cd(OH)₂ y el CdS pueda existir a este tiempo de depósito en la superficie hasta formar la primera capa de CdS. Con el transcurso del tiempo la conversión de Cd(OH)₂ a

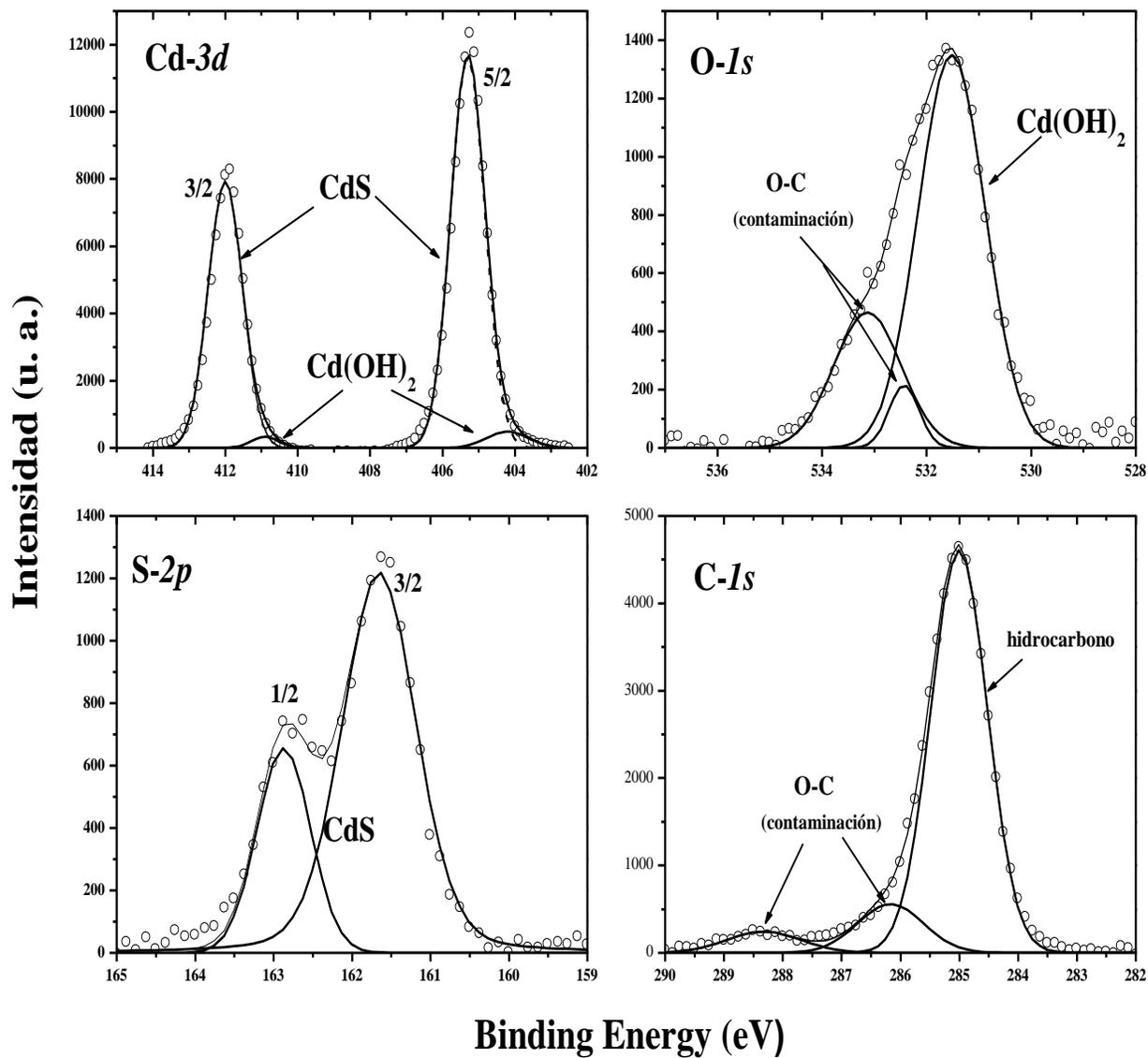


Figura 37. Espectros de XPS modelados para las regiones de Cd-3d, S-2p, O-1s y C-1s de la película depositada a 360 s.

CdS continúa hasta tener al sustrato cubierto por completo (~ 300 s) y dar paso al aumento del espesor, como se mostró por AFM (figura 30). Se propuso la transición del mecanismo de depósito *ión por ión* al mecanismo de *aglomerado por aglomerado* para tiempos de depósito mayores (720 s), de esta forma, se tiene que el proceso de crecimiento del depósito de películas de CdS por DBQ a las condiciones dadas en este trabajo corresponde a un mecanismo *mixto*. La etapa final no se mostró en este estudio.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos al observar el depósito de las películas junto con la caracterización óptica y estructural realizada, se encontró que efectivamente la naturaleza del sustrato es un parámetro de depósito contundente para una buena formación y crecimiento de películas depositadas por DBQ, afectándose no sólo la adherencia y las propiedades estructurales de las películas obtenidas, sino que también su proceso de crecimiento. El sintetizar las películas en sustratos de PEN provocó que las etapas de crecimiento ocurrieran a tiempos más tardíos de lo que respecta a los otros tres sustratos empleados en este trabajo, lo que fue atribuido a la falta de iones OH^- en la superficie del PEN. Por otro lado, es un hecho que el recubrimiento de ITO (serie 2 y 4) mejoró el depósito de CdS no sólo en cuanto a las propiedades estructurales sino también en cuanto al proceso de crecimiento, ya que ocasionó que las etapas sucedieran a tiempos de depósito menores que los reportados para vidrio, lográndose obtener una película completamente formada a menor tiempo (~ 180 s) que para los sustratos que no tienen el recubrimiento (serie 1 y 3). También, se obtuvo evidencia de que es sólo la superficie del sustrato la que está involucrada con el proceso de crecimiento de las películas, debido a que resultados muy similares, con respecto a este punto, fueron obtenidos por las muestras depositadas en sustratos que tenían el recubrimiento de ITO en la superficie. En cambio, las propiedades estructurales sí se afectaron con la modificación del tipo de sustrato. Entonces, en relación al proceso de crecimiento, se puede decir que las películas obtenidas sobre sustratos con recubrimiento de ITO presentaron las mejores características, ya que,

por ejemplo, en la aplicación de este tipo de materiales se podría llegar a obtener películas con algún espesor determinado a menor tiempo de depósito que si se utilizara un sustrato sin recubrimiento.

Con respecto al análisis morfológico y químico realizado a la serie 2, se reportaron los cambios de la morfología y la naturaleza química que ocurren en la formación y crecimiento del CdS sobre VITO considerando las etapas del proceso de crecimiento. Se encontró que el recubrimiento de ITO no modifica la morfología de las partículas inicialmente adheridas a la superficie ni de la película finalmente obtenida de CdS. Al contrario, favorece el crecimiento de este material, ya que las etapas del proceso de crecimiento se presentan de manera más temprana que cuando se utilizan sustratos solo de vidrio u otros. Por otro lado, se encontró que la etapa de nucleación para ésta serie, ocurre alrededor de los 60 s de depósito donde se lleva a cabo el depósito de los centros de nucleación, es decir, el depósito de una capa delgada de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ necesaria para una buena formación y crecimiento del CdS. Mientras que la etapa de crecimiento ocurre a partir de los 180 s, donde se sugiere que inicialmente una mezcla del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ más superficial y CdS pueda existir en la superficie hasta formar la primera capa de CdS, para consecuentemente asegurar la conversión total del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a CdS, es decir, la formación completa de la película a los 300 s de tiempo de depósito. Además, se mostró evidencia de la transición del mecanismo *ión por ión* al mecanismo de *aglomerado por aglomerado* para tiempos de depósito mayores (720 s), por lo que se propuso que el depósito de películas delgadas de CdS por DBQ en un sistema libre de amoníaco sigue un mecanismo *mixto*.

Finalmente, los resultados derivados de los estudios ópticos y estructurales, indicaron que las películas depositadas por DBQ en un sistema libre de amoníaco son buenas candidatas para ser aplicadas en dispositivos ópticos y opto-electrónicos, sobre todo aquellas que cuenten con un sustrato modificado por un recubrimiento de ITO. También se mostró que este método de síntesis de películas delgadas bajos los parámetros de deposito dados, es limpio, debido a que no hubo evidencia de impurezas en las películas completamente formadas de CdS. Por todo lo anterior, se sugiere que este método de deposito es muy viable para implementarse a gran escala.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Hodes G. *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Basel, New York. Marcel Dekker, Inc. 2003.
- 2) Cortes A., Gómez H., Marotti R. E., Riveros G. and Dalchiele E. A. Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposition CdS thin films. *Solar Energy Materials & solar cells*. 82, 21-34. 2004.
- 3) Lee Jae-Hyeong. Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films. *Thin Solid Films*. 515, 6089-6093. 2007.
- 4) Fredriksson A. Kinetics of collector in-situ adsorption on metal sulphide surfaces studied by ATR-FTIR spectroscopy. Tesis doctoral. Luleå University of Technology. Luleå, Sweden. 2006.
- 5) Chartier P. La superficie del vidrio: bases para la investigación industrial. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*. 36 (5), 475-483. 1997.
- 6) Mortimer Charles E. *Química*. Ed. Iberoamericana, 5ª ed. Pág. 240-243. 1983.
- 7) Orduño López M. B., Ramírez Bon R., Mendoza Galván A. and Sotelo Lerma M. Effect of pH control on the rate growth and structural properties of chemically deposited CdS films. *Revista de la Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficie y Vacío*. 2003.
- 8) Hernández R. Espectroelectroquímica: caracterización espectroscópica de interfaces electroquímicas. *Fundamentos y aplicaciones de la electroquímica*. Capítulo IX. Mérida. 2004.

- 9) Vigil O., Riech I., García-Rocha M. and Zelaya Angel O. Characterization of defect levels in chemically deposited CdS Films in the cubic-to-hexagonal phase transition. *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (4), 2282-2286. 1997.
- 10) Chang Raymond. Teoría de bandas de energía. *Química*. Ed. McGraw-Hill. 6° ed. Pág. 812-815. 1999.
- 11) Richter S., Ploetner M., Fischer W. J., Schneider M., Nguyen P. T., Plieth W., Kiriy N. and Adler H. J. P. Development of organic thin film transistors based on flexible substrates. *Thin Solid Films*. 477, 140-147. 2005.
- 12) Página web: www.monografias.com/trabajos11/semi/semi.shtml
- 13) Wolf Stanley. How solar cells work, solar cells technology, part one. *Vacuum Technology and Coating*. VTC070301, 43-50. 2007.
- 14) Pradhan B., Sharma A. K. and Ray A. K. Conduction studies on chemical bath deposited nanocrystalline CdS thin films. *Journal of Crystal Growth*. 304 (2), 388-392. 2007.
- 15) Boylestad R. L., Nashelsky L. *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. Ed Pearson. 8° ed. Pág. 3-4. 2003.
- 16) Página web: www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-metales
- 17) Sandoval Paz M. G. Películas delgadas de $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ depositadas por baño químico, caracterización óptica y estructural. Tesis de Maestría. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 2004.

- 18) Pinochet J. I. and Tarrach G. Los semiconductores y sus aplicaciones. Física de sólidos. Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile. 2001.
- 19) Bender J. and Hellerstein J. P. Vidrio, cerámica y materiales afines. *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Cap. 84, 84.1-84.11.
- 20) Henry B. M., Erlat A. G., McGuigan A., Grovenor C. R. M., Briggs G. A. D., Tsukahara Y., Miyamoto T., Noguchio N. and Nijima T. Characterization of transparent aluminium oxide and indium tin oxide layers on polymers substrates. *Thin Solid Films*. 382, 194-201. 2001.
- 21) López Tessy y Martínez Ana. El mundo mágico del vidrio. La ciencia para todos. Cap. I y II. 1995. <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/137/html/mundoma.html>
- 22) Doña J. M. and Herrero J. Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through study of the film microstructure. *J. Electrochem. Soc.* 144 (11), 4081-4090. 1997.
- 23) Página web : www.lezgon.com/pdf/IB00000004/20%2021%20Tecnolo%85a%20tendencias%20.pdf
- 24) Página web: www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/oxieteno.htm
- 25) Fonrodona M., Escarré J., Villar F., Soler D., Asensi J. M., Bertomeu J. and Andreu J. PEN as substrate for new solar cell Technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 89 (1), 37-47. 2005.
- 26) Castelo González O. A. Preparación de películas delgadas de In_2S_3 por la técnica de Baño Químico sobre láminas de polietilennaftalato (PEN), su caracterización óptica y

morfológica. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 2007.

- 27) Página web : <http://envases.elenaibarreche.com/index.php?title=PEN&redirect=no&printable=yes>
- 28) Martin P. M. Organic materials and thin Films: introduction. *Vacuum Technology and Coating*. VTC060301, 6-12. 2006.
- 29) Laskarakis A. and Logothetidis S. On the optical anisotropy of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) polymeric films by spectroscopic ellipsometry from visible-far ultraviolet to infrared spectral regions. *J. of Applied Physics*. 99 (066101). 2006.
- 30) Guillén C., Herrero J., Pozo Gonzalo C., Salsamendi M. and Viñuales A. Aplicación de láminas delgadas de ITO como electrodos transparentes en dispositivos electro-ópticos. *X Congreso Nacional de Materiales* (Donostia-San Sebastián, 18-20 junio). 2008.
- 31) Doña J. M. and Herrero J. Chemical bath deposition of CdS thin films: electrochemical in situ kinetic studies. *J. Electrochem. Soc.* 139, 2810-2814. 1992.
- 32) Martin P. M. Transparent conductive thin films and materials: introduction. *Vacuum Technology and Coating*. VTC071201, 8-12. 2007.
- 33) Chopra K. L. and Das S. R. *Thin Films Solar Cells*. 1st edition, Plenum Press, New York. Capitulo 2, 6. 1983.
- 34) Martin P. M. Transparent conductive thin films: indium tin oxide. *Vacuum Technology and Coating*. VTC080101, 6-13. 2008.

- 35) Ortuño López M. B. Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS), preparadas bajo condiciones variables de reacción, por el método de deposición en baño químico. Tesis de licenciatura. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 1998.
- 36) Martin P. M. Thin film semiconductors. Guides to vacuum processing, *Vacuum Technology and Coating*. VTC061101, 30-34. 2006.
- 37) Ortega-Borges and Lincot Daniel. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films in the ammonia-thiourea system. In situ kinetic study and modelization. *J. Electrochem. Soc.* 140 (12), 3464-3472. 1993.
- 38) Voss C., Chang Y.-J., Subramanian S., Ryu S. O., Lee T.-L. and Chang C.-H. Growth kinetics of thin-film cadmium sulfide by ammonia-thiourea based CBD. *J. Electrochem. Soc.* 151 (10), 655-660. 2004.
- 39) Froment M., Cachet H., Essaïdi H., Maurin G. and Cortes R. Metal chalcogenide semiconductors growth from aqueous solutions. *Pure and Applied Chemistry*. 69 (1), 77-82. 1997.
- 40) O'Brien Paul and McAleese John. Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS. *J. of Materials Chemistry*. 8 (11), 2309-2314. 1998.
- 41) Mazón Montijo D. A. Estudio del mecanismo de crecimiento de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas por baño químico. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 2006.
- 42) Lincot Daniel and Ortega-Borges R. Chemical bath deposition of cadmium sulfide thin films. In situ growth and structural studies by combined quartz crystal microbalance

- and electrochemical impedance techniques. *J. Electrochem. Soc.* 139 (7), 1880-1888. 1992.
- 43) Breen M. L., Woodward J. T. and Schwartz Daniel K. Direct evidence for ion by ion deposition mechanism in solution growth of CdS thin films. *J. Chem. Mater.* 10, 710-717. 1998.
- 44) Kostoglou M., Andristos N. and Karabelas A. J. Incipient CdS thin film formation. *J. of Colloid and Interface Science.* 236, 177-189. 2003.
- 45) Bayer A., Boyle D.S., Heinrich M. R., O'Brien P., Otway D. J. and Robbe O. Developing environmentally benign routes for semiconductor synthesis: improved approaches to the solution deposition of cadmium sulfide for solar cell applications. *Green Chemistry, The Royal Society of Chemistry.* 79-85. 2000.
- 46) Mazón-Montijo D. A., Sotelo-Lerma M., Quevedo-López M., El-Bouanani M., Alshareef H. N. Espinoza-Beltrán F. J. and Ramírez-Bon R. Morphological and Chemical study of the inicial growth of CdS thin Films deposited using an ammonia-free chemical process. *Applied Surface Science.* 254, 499-505. 2007.
- 47) Ortuño-López M. B., Sotelo-Lerma M., Mendoza-Galván A., and Ramírez-Bon R. Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium-sodium citrate system. *Thin Solid Films.* 457, 278-284. 2004.
- 48) Ortuño López M. B. Optimización de un proceso de deposito en baño químico de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS). Tesis Doctoral. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro. Querétaro, Querétaro, México. 2004.

- 49) Cáceres Sánchez D. Estudio de las propiedades mecánicas en monocristales y láminas delgadas de MgO mediante la técnica de nanoindentación. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España. 2002.
- 50) González Silveira M. Caracterización térmica y estructural de multicapas de Cu/Mg crecidas mediante EBD. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, España. 2005.
- 51) Técnicas de Análisis. Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS) y Canalización Iónica. Capítulo 1. Folleto del Centro Nacional de Aceleradores (CNA), pág. 6-8.
- 52) Tesmer J. R. and Nastasi M. A. Handbook of modern ion-beam materials analysis. MRS, Materials Research Society. 2005.
- 53) Brundle Richard C., Evans Jr. Charles A. and Wilson Shaun. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Reed Publishing. 1992.
- 54) Rodil Posada S. Notas curso: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Universidad de Sonora. 2008.
- 55) Página web: <http://www.nytimes.com/2008/07/29/science/29glass.html>
- 56) Página web: http://es.geocities.com/qo_09_estructuras/
- 57) Oliva A. I., Castro-Rodríguez R., Ceh O., Bartolo-Pérez P., Caballero-Briones F. and Sosa V. First stages of growth of CdS films on different substrates. *Applied Surface Science*. 148, 42-49. 1999.
- 58) Sandoval-Paz M. G. and Ramírez-Bon R. Indium tin oxide films deposited polyethylene naphthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 517, 2596-2601. 2009.

- 59) Zelaya-Angel O., Hernandez L., O. de Melo, Alvarado-Gil J. J., Lozada-Morales R., Falcony C., Vargas H. andy Ramirez-Bon R. Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on termal annealing. *Vaccum*. 46, 1083-1085. 1995.
- 60) Askeland Donald R. *The Science and Enginnering of Materials*. International Thomson Editores. PWS Publishing Company. 3° ed. 1998.
- 61) Cisternas E., Tarrach G., Volkmann U. G., Pino M. Estudio de películas delgadas de alcanos mediante microscopía de fuerza atómica. Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile. 2004.
- 62) Página web: <http://www.vub.ac.be/META/images/toestellen/afm-stm5.jpg>
- 63) Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F. and Muilenberg G. E. *Handbook X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Ed Perkin-Elmer. 1979.
- 64) Sandoval-Paz M. G., Sotelo-Lerma M., Mendoza-Galván A. and Ramirez-Bon R. Optical Properties and layer microstructure of CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process. *Thin Solid Films*. 515, 3356-3362. 2007.
- 65) Lide David R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. CRC Press (2004).
- 66) Gaarenstroom S. W. and Winograd N. J. Initial and final state effects in the ESCA spectra of Cd and Ag oxides. *Journal of Chemical Physics*. 67, 3500. 1997.
- 67) Bhide V. G., Salkalachen S., Rastogi A. C., Rao C. N. R. Depth profile composition studies of thin film CdS:Cu₂S solar cells using XPS and AES. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 14, 1647. 1981.
- 68) Hammond J. S.; Gaarenstroom S. W. and Winograd N. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Cadmium- and Silver-Oxygen Surfaces. *Analytical Chemistry*. 47, 2194. 1975.

- 69) Fan J. C. C. and Goodenough J. B. X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films. *Journal of Applied Physics*. 48, 3524. 1977.
- 70) Willemen, H., Van De Vondel, D. F., Van Der Kelen G. P. An ESCA study of tin compounds. *Inorganic Chimica Acta*. 34, 175. 1979.
- 71) Tselesh A. S. Anodic behaviour of tin in citrate solutions: the IR and XPS study on the composition of the passive layer. *Thin Solid Films*. 516, 6253. 2008.
- 72) Mori N., Ooki S., Masubuchi N., Tanaka A., Kogoma M., Ito T. Effects of postannealing in ozone environment on opto-electrical properties of Sn-doped In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*. 411, 6. 2002.
- 73) Setty M. S. and Sinha A. P. B. Characterization of highly conducting PbO-doped Cd sub 2 SnO sub 4 thick films. *Thin Solid Films*. 144:11, 7-19. 1986.
- 74) Maliki H.; Bernéde J. C.; Marsillac S.; Pinel J.; Castel X. and Pouzet J. Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*. 205, 65-79. 2003.
- 75) Rieke P. C., Bentjen S. B. Deposition of cadmium sulfide films by decomposition of thiourea in basic solutions. *Chemi. Mater.* 5, 43. 1993.
- 76) Poulomi Roy, Suneel Kumar Srivastava. A new approach towards the growth of cadmium sulphide thin film by CBD method and its characterization. *Materials Chemistry and Physics*. 95, 235. 2006.
- 77) Doolittle, L. R. Nuclear Instruments and Methods B. 15, 227. 1986. Sitio oficial: <http://www.genplot.com/>
- 78) Cullity B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company., Inc. Massachusetts. Capitulo 3. Pág. 98-102. 1978.

79) García Valenzuela J. A. Identificación Potenciométrica de las Especies Químicas Responsables de la Formación de CdS Sintetizado por Baño Químico de Dos Diferentes Formulaciones Químicas. Tesis de Maestría. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. 2009.

ANEXOS

ANEXO I. Calculo de la E_g

El concepto de absorción o densidad óptica (DO), que se define como:

$$\mathbf{DO = - \log T} \quad \text{(ec. 1)}$$

si se conoce que:

$$\mathbf{T = \frac{I}{I_0}} \quad \text{(ec. 2)}$$

por lo tanto:

$$\mathbf{DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log(e^1) \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} \quad \text{(ec. 3)}$$

donde $\log(e^1)$ es un factor de conversión para pasar de \log_{10} a \ln (logaritmo natural), el valor de este factor es 0.43429. Entonces sustituyendo este valor en la ecuación 3 nos queda:

$$\mathbf{DO = 0.43429 \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} \quad \text{(ec. 4)}$$

y por las ecuaciones 1 y 2, tenemos:

$$\mathbf{DO = 0.43429 \ln\left(\frac{1}{T}\right)} \quad \text{(ec. 5)}$$

Ahora, por la propiedad de los logaritmos, que dice: $\ln(a/b) = \ln a - \ln b$, la ecuación 5 nos queda:

$$\mathbf{DO = -0.43429 \ln(T)}$$

Y como el equipo nos da el valor de T en porcentaje, T se divide entre 100:

$$\mathbf{DO = -0.43429 \ln\left(\frac{T}{100}\right)} \quad \mathbf{(ec. 6)}$$

Finalmente, con los valores de DO obtenidos a partir de la ecuación 6 y al convertir la longitud de onda en E (eV) mediante la relación mostrada en la sección 2.4.1, se grafica el cuadrado del producto de DO por E ($[DO \cdot E]^2$) contra E y se extrapola la porción recta de la línea hacia el eje de la energía obteniéndose el mejor ajuste a los modelos teóricos.

ANEXO II. Programa RUMP

Con este programa se realiza un modelo o simulación de espectros de RBS a partir de ciertas condiciones de espesor y concentración de elementos en una muestra que el interesado proporcione. De manera simple, lo que hace es dividir la muestra en capas colocadas una sobre otra con características particulares.

Inicialmente se ingresan en el programa los parámetros de medición tales como la energía del proyectil, tipo de partícula, ángulo de retrodispersión (ϕ), ángulo de inclinación de la muestra (θ), geometría utilizada (*Cornell* o *IBM*), etc., utilizados al momento de la obtención de los espectros; estos parámetros se mantienen fijos durante la simulación. Una vez incorporados los parámetros de medición, se procede a crear una serie de capas con determinados espesores y concentraciones de cada elemento que forme la muestra, estos datos darán un modelo del espectro obtenido experimentalmente. Cuando esta simulación se ajusta lo suficiente al espectro experimental se pueden considerar que los datos introducidos corresponden a la muestra. En caso de que no exista un muy buen ajuste se vuelven a variar las concentraciones de elementos y/o su distribución en el interior de la muestra intentando generar una simulación más parecida a la experimental. Este proceso se repite hasta conseguir el mejor ajuste entre los espectros (simulado y experimental).

Para los análisis realizados en este trabajo se consideró inicialmente las capas correspondientes al sustrato (capa más interior), es decir, una capa formada por elementos que pertenecen solo al vidrio y otra superior para el recubrimiento de ITO. Después fue necesario introducir para el mejor ajuste una capa intermedia debida al deposito formada

por Cd y O principalmente, para finalmente, y de acuerdo al tiempo de depósito, introducir la capa más externa correspondiente al CdS, como se mostró en la sección 4.4.2.1.

----- Mensaje original -----

De: Frans Habraken <F.H.P.M.Habraken@uu.nl>

Fecha: Lunes, Agosto 24, 2009 3:44 am

Asunto: A manuscript number has been assigned: APSUSC-D-09-01890

A: msotelo@guaymas.uson.mx

Ms. Ref. No.: APSUSC-D-09-01890

Title: AFM, XPS and RBS studies of the growth process of CdS thin
?lms on ITO/glass substrates deposited using an ammonia-free
chemical process

Applied Surface Science

Dear Dr Sotelo-Lerma,

Your submission, referenced above, has been assigned the manuscript
number APSUSC-D-09-01890 and has been assigned to an Editor who
will handle peer review.

Please note that in most cases at least two reviews may be required
before a decision on a manuscript is made. You will be notified by
e-mail each time a reviewer agrees to review your manuscript.

To track the progress of your manuscript, please log in to
<http://ees.elsevier.com/apsusc/> and click on the "Submissions Being
Processed" folder.

Your username is: msotelo5964

Thank you for submitting your manuscript to Applied Surface Science.

Kind regards,

Applied Surface Science

Dra. Mérida Sotelo Lerma
Departamento de Investigación
en Polímeros y Materiales.
Universidad de Sonora
Hermosillo, Sonora.México.
msotelo@guaymas.uson.mx
Teléfono:(662)2 59 21 61
Fax.: (662)2 59 22 16