

## 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 ( $\sigma$ ). El recíproco de la conductividad es la resistividad ( $1/\sigma = \rho$ ). Por ejemplo, para el Al (un conductor) el valor de  $\rho$  es  $2.7 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ , por el contrario para el  $\text{SiO}_2$  (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

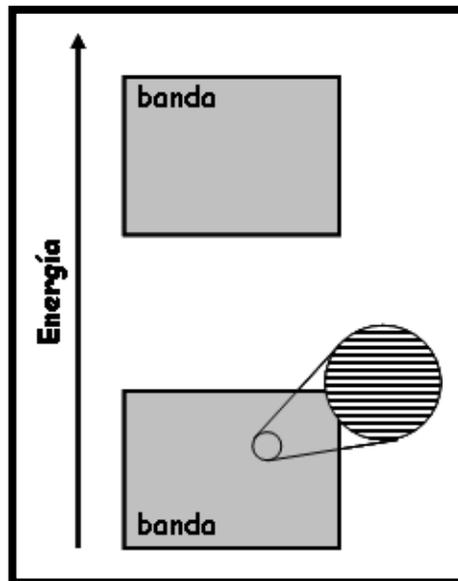


Figura 1. Esquema de la formación de bandas por el traslapamiento de orbitales en un material sólido [16].

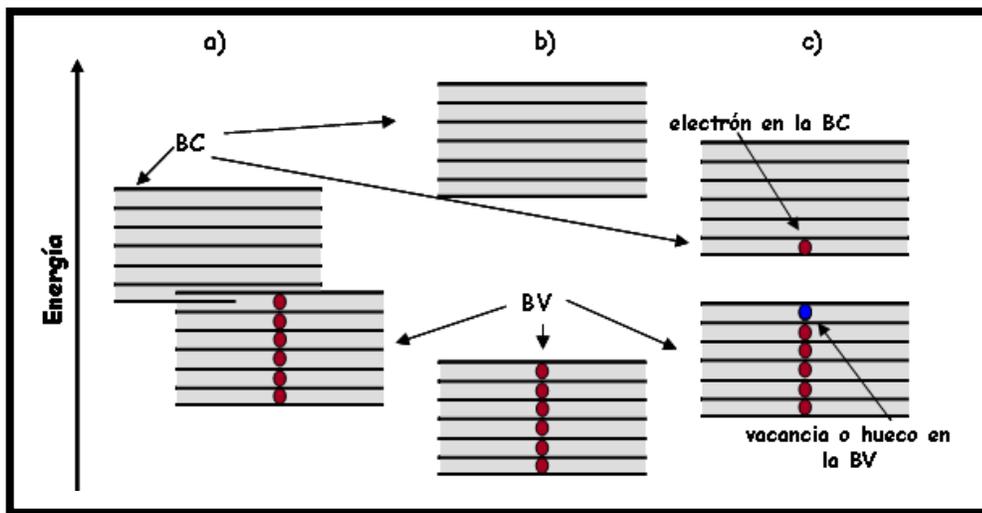


Figura 2. Representación de la BV y la BC en un material a) conductor, b) aislante y c) semiconductor [13].

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 ( $\sim 8$  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 ( $\sim 3$  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

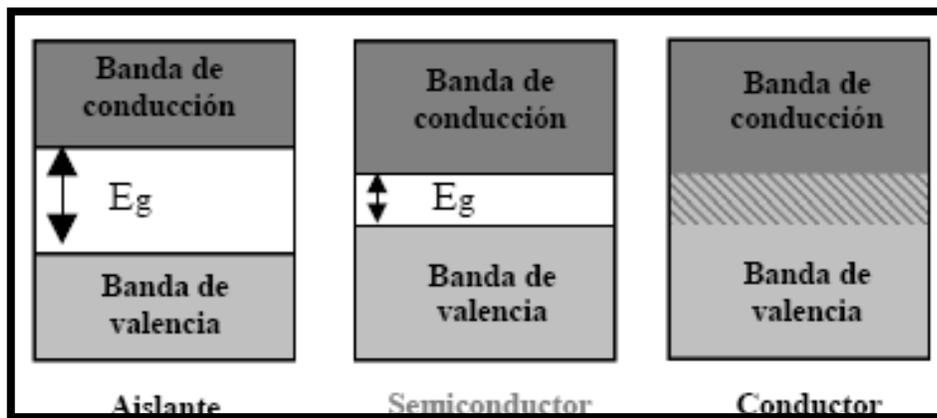


Figura 3. Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes [17, 18].

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  $2 \times 10^{-28}$ , 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 ( $\alpha$ -CdS o

wurtzita); la fase cúbica ( $\beta$ -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 <sup>3</sup>
Solubilidad	en ácido insoluble en H <sub>2</sub> O
Color	amarillo-naranja
E <sub>g</sub>	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.

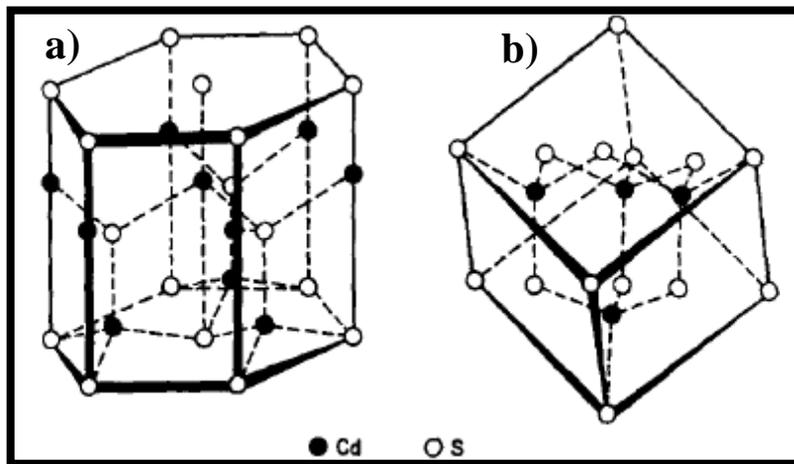


Figura 4. Estructura hexagonal (a) y estructura cúbica (b) del CdS [35].

### 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  $\text{NH}_3$ ) y una fuente de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). 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 ( $T^{\circ}$ ), 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: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, BaO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y TiO<sub>2</sub> (por ejemplo, el Na le da cierta facilidad de fusión y el Ca le provee estabilidad química) cuyo componente mayoritario es el SiO<sub>2</sub> 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

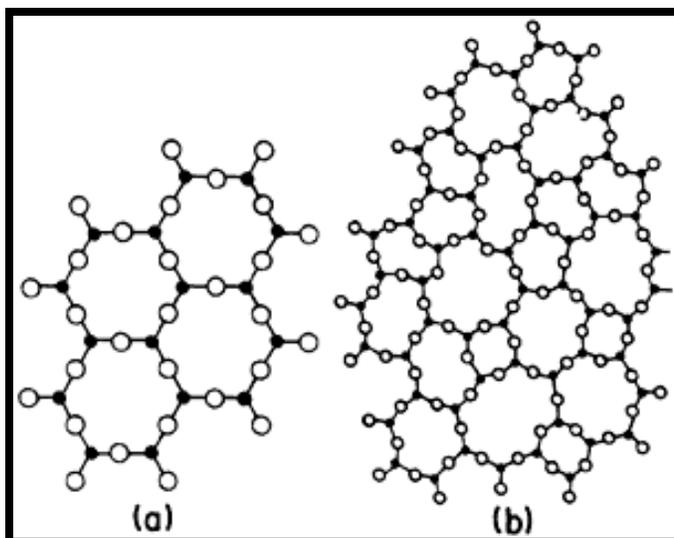


Figura 5. Representación de las diferencias estructurales entre a) un cristal y b) un vidrio de SiO<sub>2</sub> [21].

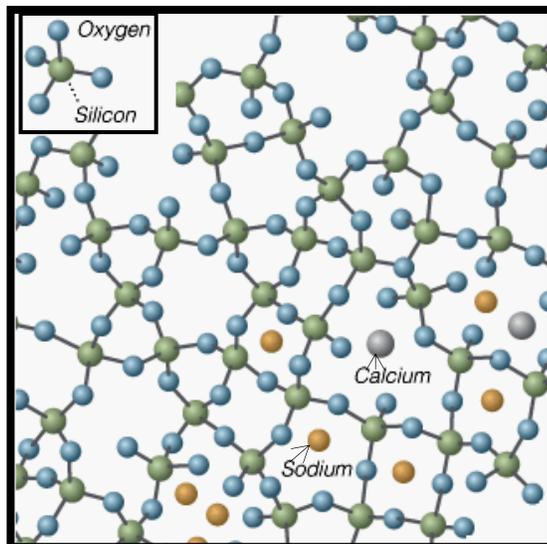


Figura 6. Representación del esqueleto molecular del vidrio, donde se muestra la diferencia de proporción entre el  $\text{SiO}_2$  y los demás componentes [5, 55].

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  $125^\circ\text{C}$ , 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.

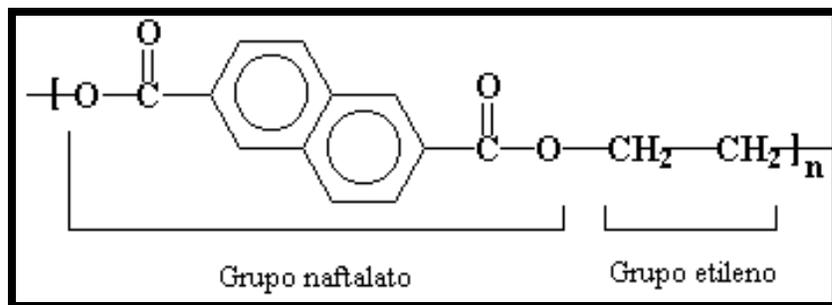


Figura 7. Estructura química del PEN [26].

**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 SnO<sub>2</sub> 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  $\rho$ . También, algunos compuestos ternarios se han sintetizado en los últimos 10 años, incluyéndose Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, MgIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (GaIn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
SnO <sub>2</sub>	400
ZnO	120
ZnO:Al	1300
CdSnO <sub>2</sub>	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 aComplejan,
- 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 semiconductoras,
- 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].

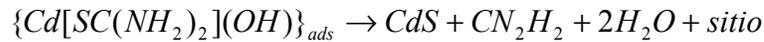
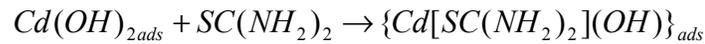
De los materiales depositados por DBQ, CdS es de los más estudiados, por ello en la mayoría de la literatura es con este material que intentan explicar el proceso de crecimiento, con la finalidad de, una vez entendido, poder aplicarlo a otros materiales similares. Particularmente en relación con el mecanismo 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.



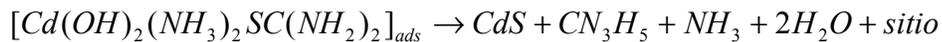
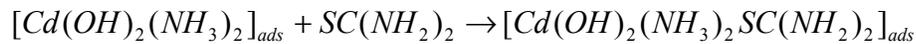
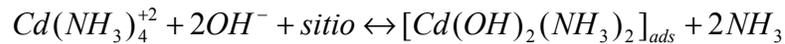
Figura 8. Representación esquemática de los diferentes mecanismos de depósito que pueden suceder en el DBQ [40].

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.

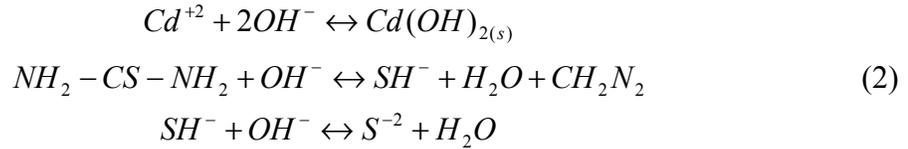
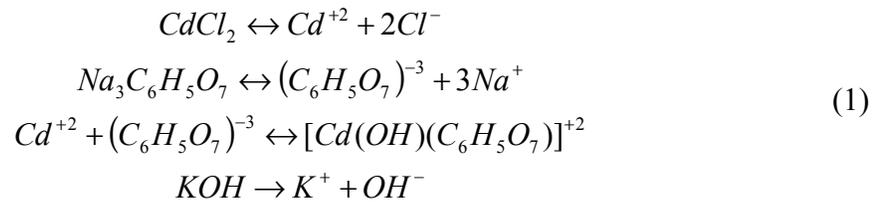


- b) Doña y Herrero [22, 31], basados en el trabajo anterior, proponen la formación de otro complejo adsorbido al sustrato llamado dihidroxo-diamino-Cd, que justifican con dos razones: primero, por la conocida tendencia de los iones hidróxido de adsorberse sobre la superficie del vidrio y segundo, por la tendencia de los iones metálicos de transición a formar complejos *acuo*-amoníaco 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 acomplexante  $\text{NH}_3$ , 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 acomplexante 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)<sub>2</sub> 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 ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ),  $\nu$  la frecuencia,  $c$  la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ ) y  $\lambda$  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

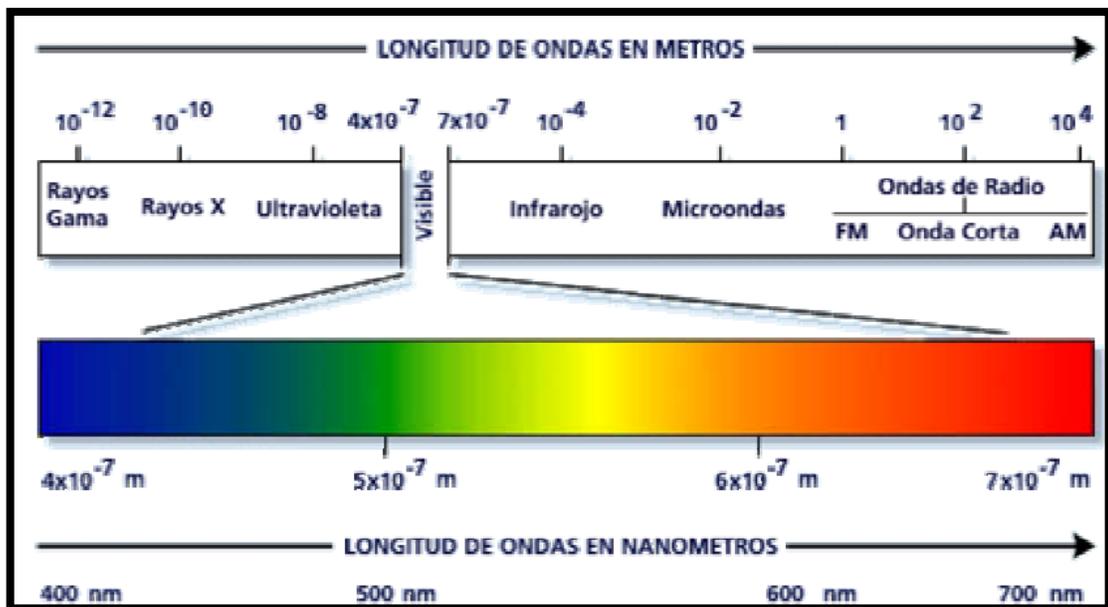


Figura 9. Espectro electromagnético [56].

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  $\lambda$  y así, se puede determinar el valor del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) 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  $\alpha$  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  $\alpha$  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

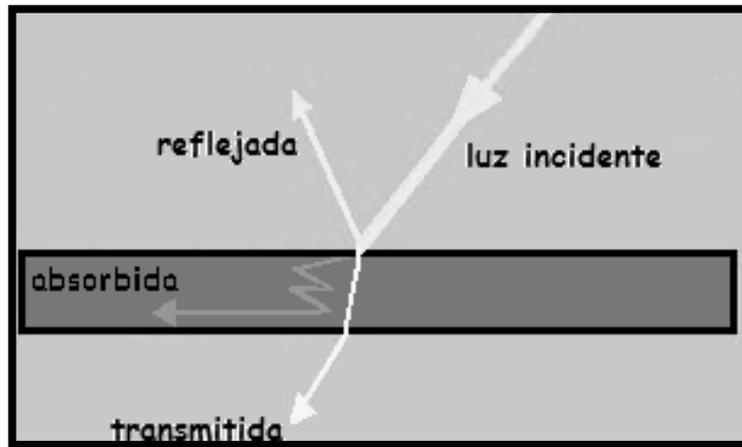


Figura 10. Representación del comportamiento de la luz actuando en alguna superficie [construcción propia].

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 ( $\lambda$ ). Los rayos (A y D) inciden sobre los planos paralelos del cristal a un ángulo  $\theta$ . 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  $\lambda$ , 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,

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

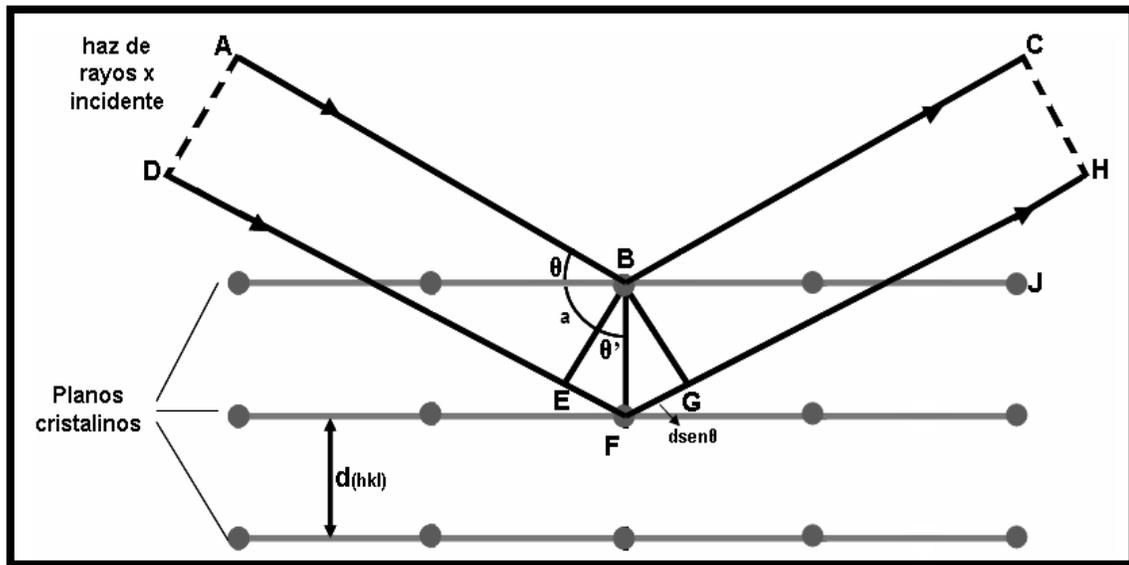


Figura 11. Geometría de la Difracción de rayos X [6].

entonces, el ángulo  $\theta'$  es igual a  $\theta$ . El seno del ángulo  $\theta'$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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].

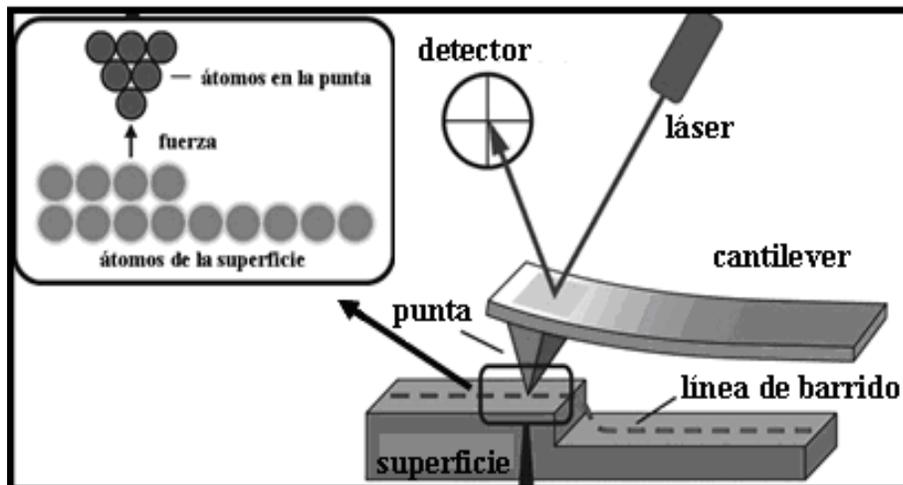


Figura 12. Esquema general de un AFM [62].

#### **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].

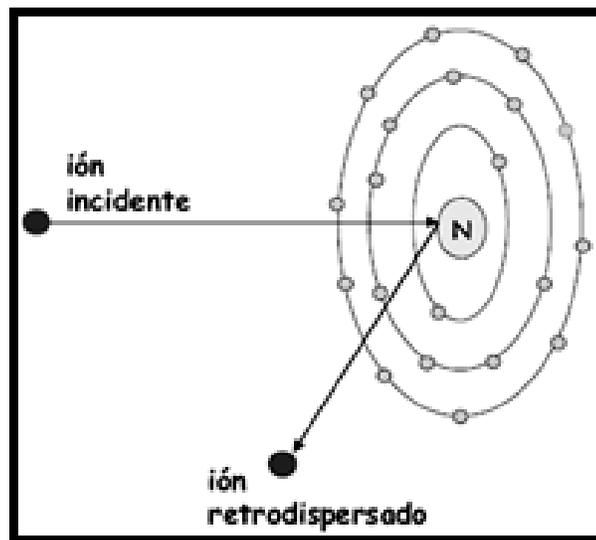


Figura 13. Descripción del fundamento de la técnica RBS [51].

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).

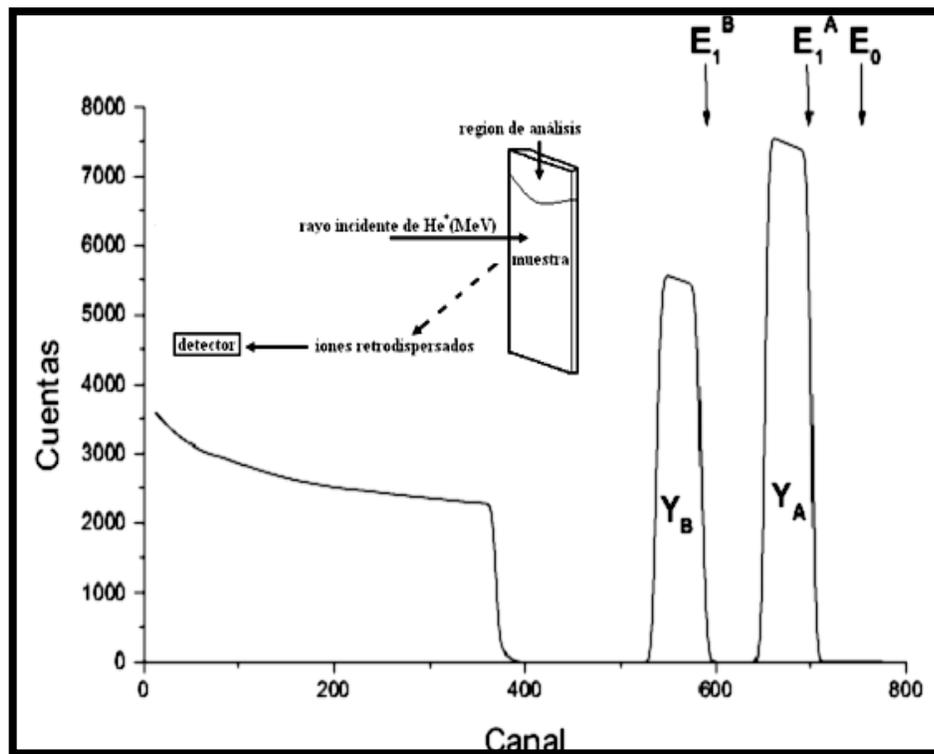


Figura 14. Ejemplo de un espectro de RBS de una película formada por un compuesto de dos elementos (A y B) sobre un sustrato de composición más ligera ( $Z_A > Z_B > Z_{\text{sustrato}}$ ) [41, 51].

#### 2.4.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia 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 $\alpha$  (1486.6eV), la línea Mg K $\alpha$  (1253.6eV) o la línea Ti K $\alpha$  (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 ( $E_B = E_f(n-1) - E_i(n)$ ),  $h\nu$  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.

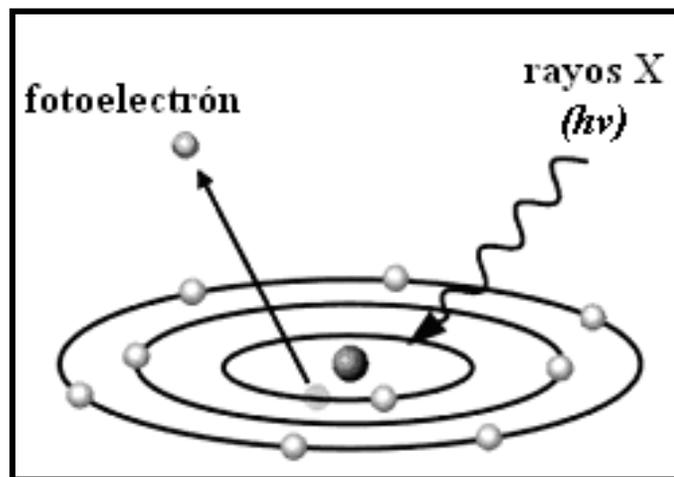


Figura 15. Esquema de como un fotón imparte su energía a un electrón de un nivel electrónico interior y este es emitido [41].

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 ( $\sim 20$  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].

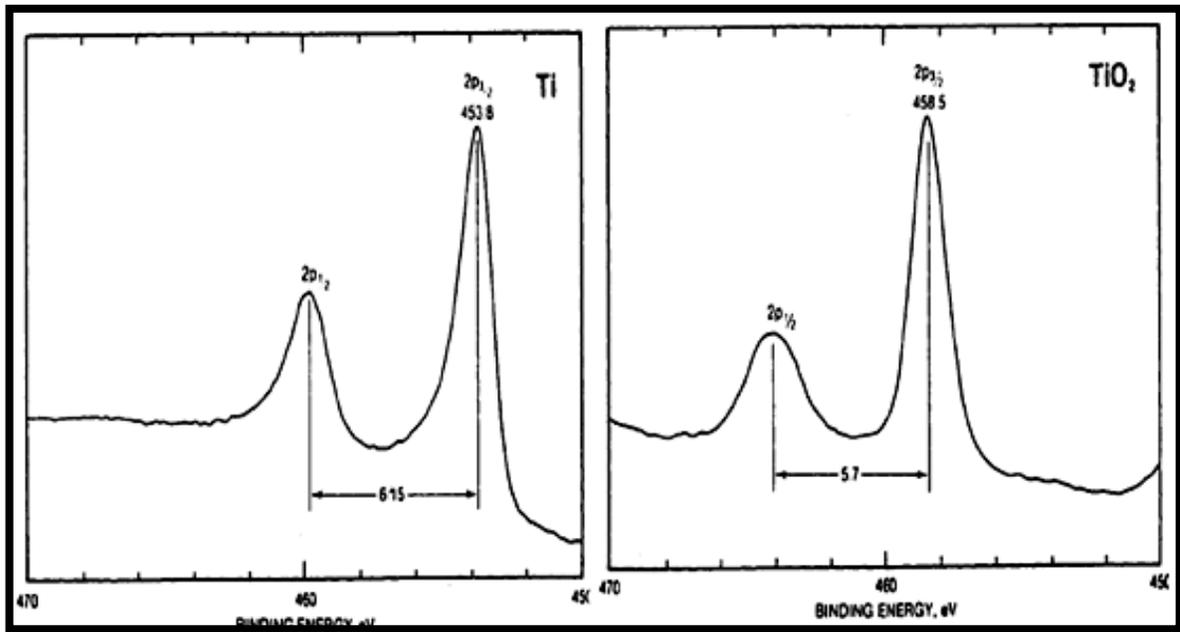


Figura 16. Ejemplo del corrimiento de un espectro de XPS al cambiar el estado de oxidación del mismo elemento (*chemical shifts*)[54].

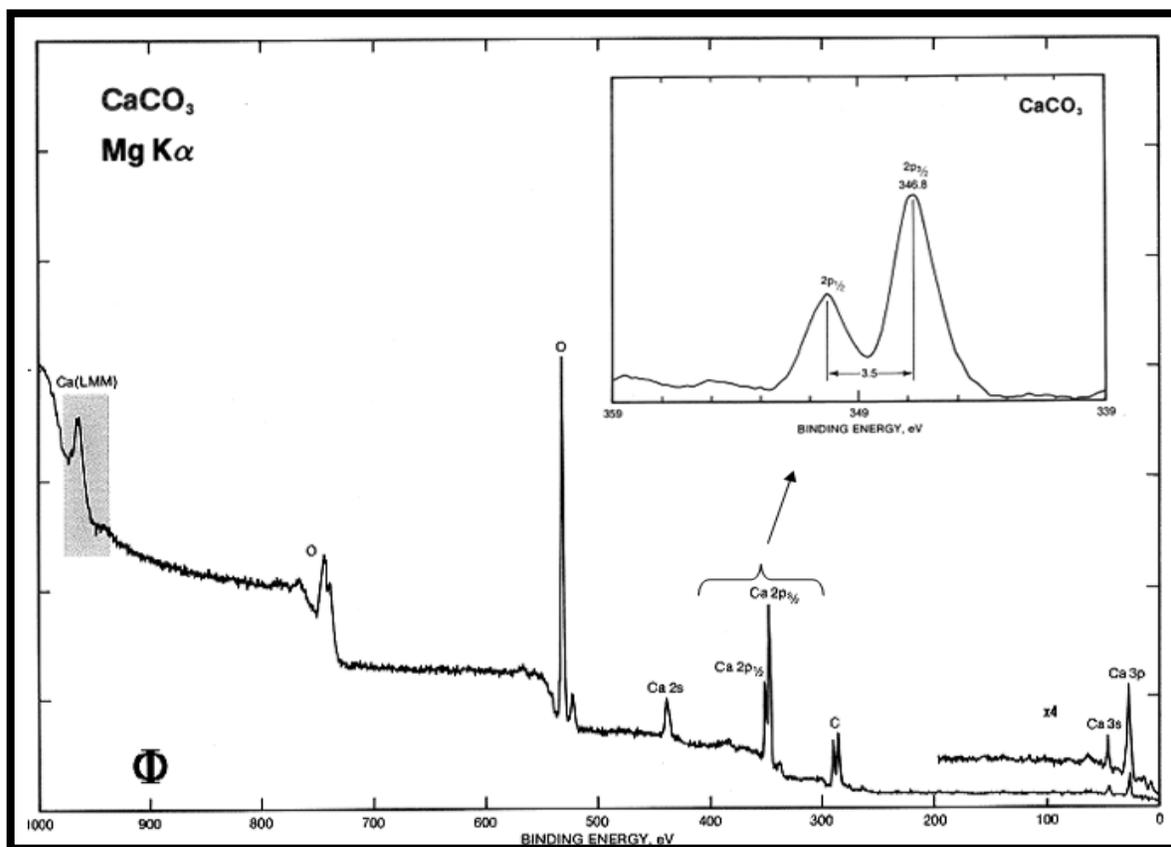


Figura 17. Espectro típico de un *survey* y región de alta resolución obtenido por XPS [63].

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].