

## 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,

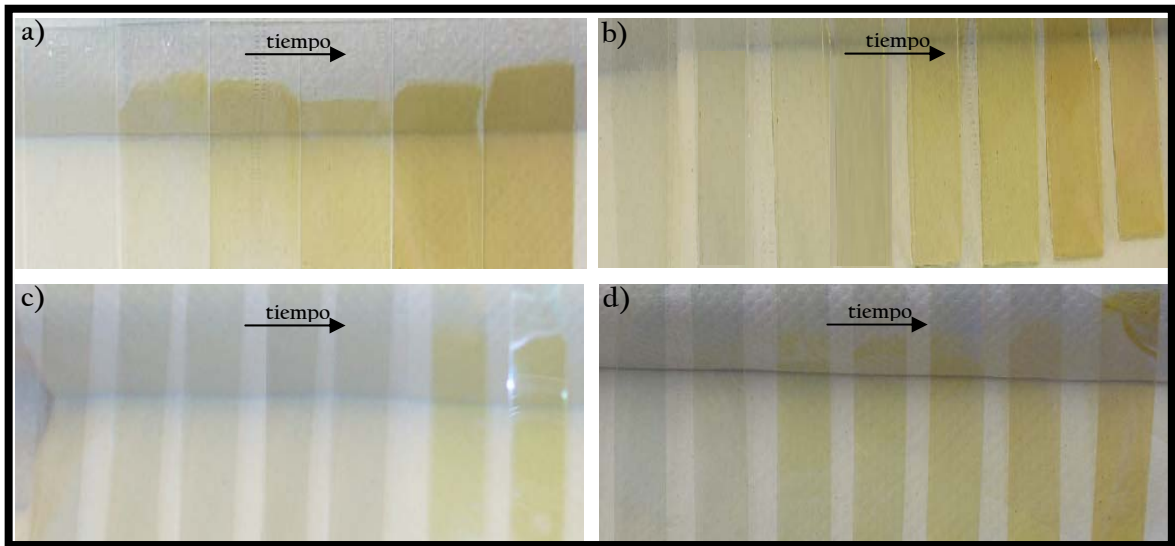


Figura 19. Fotografía tomada a las diferentes series de películas obtenidas en este trabajo:  
(a) serie 1, (b) serie 2, (c) serie 3 y (d) serie 4.

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<sup>-</sup> 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

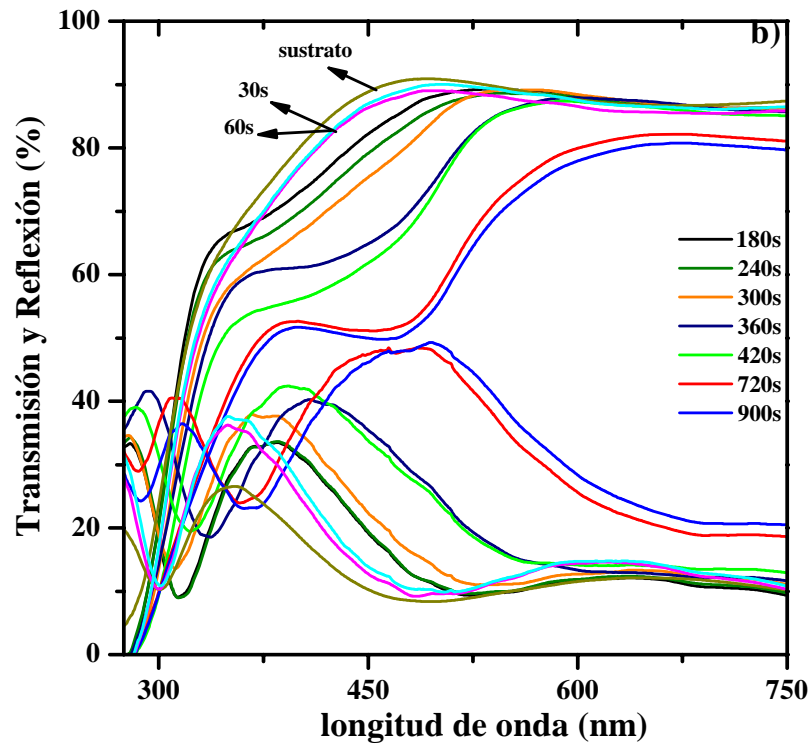
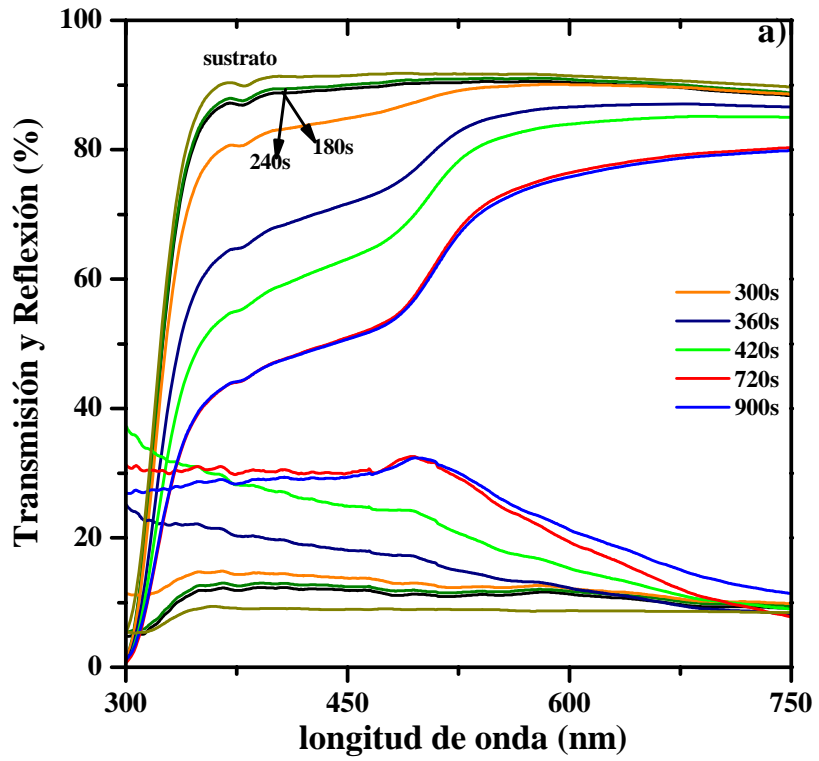


Figura 20. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 (a) y 2 (b).

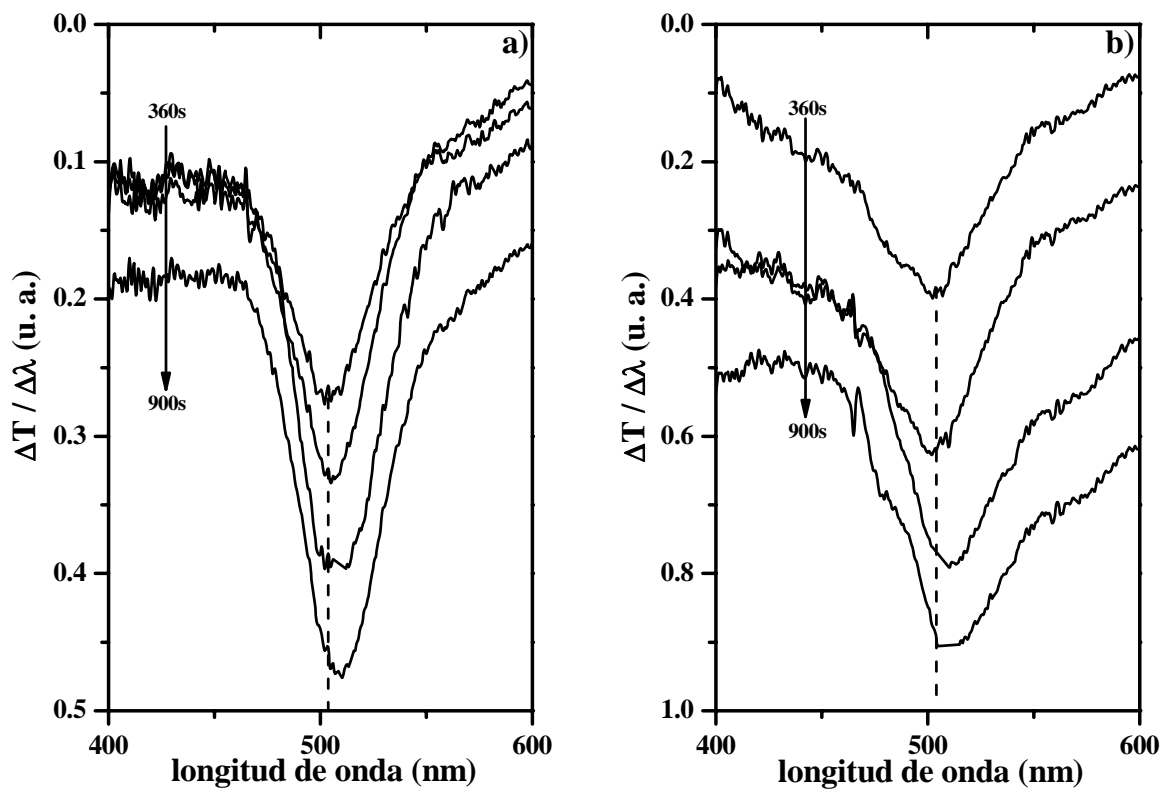


Figura 21. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 20: (a) películas de la serie 1 y (b) películas de la serie 2.



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).

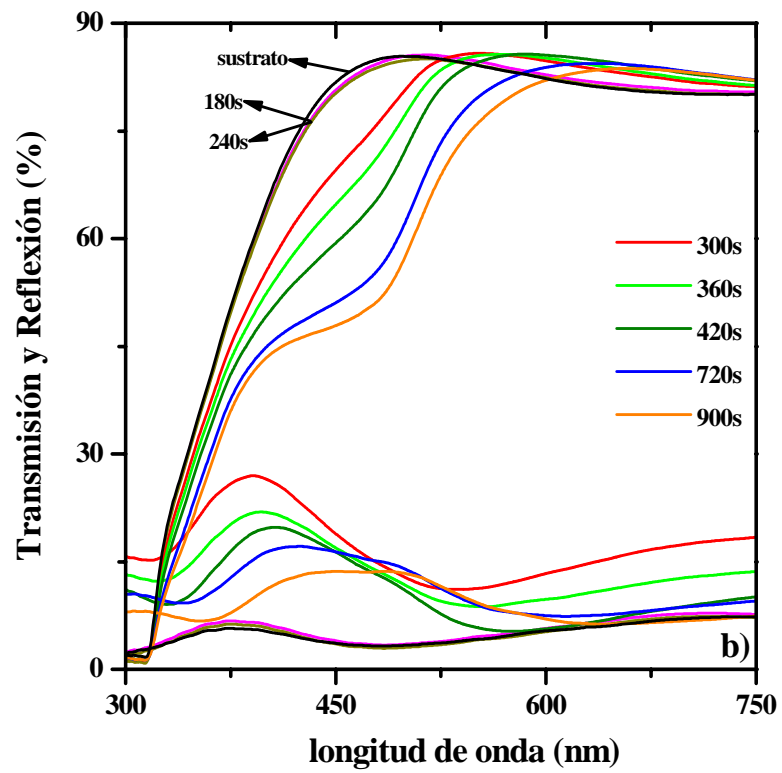
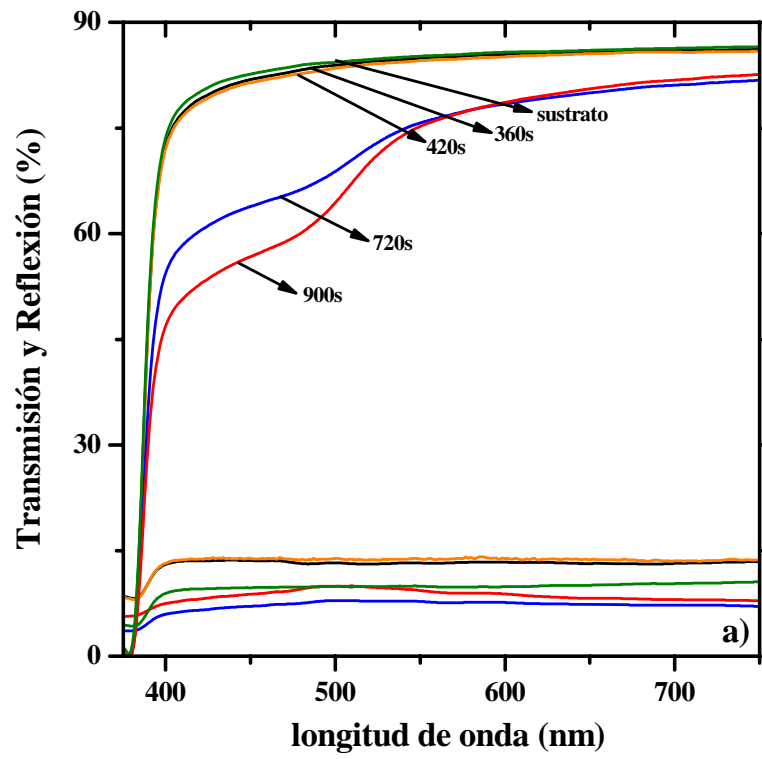


Figura 22. Espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 (a) y 4 (b).

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,

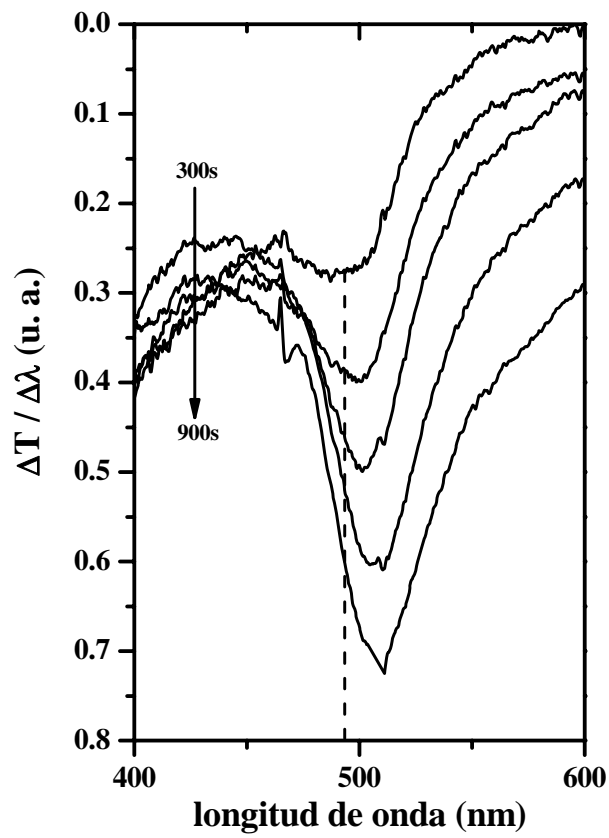
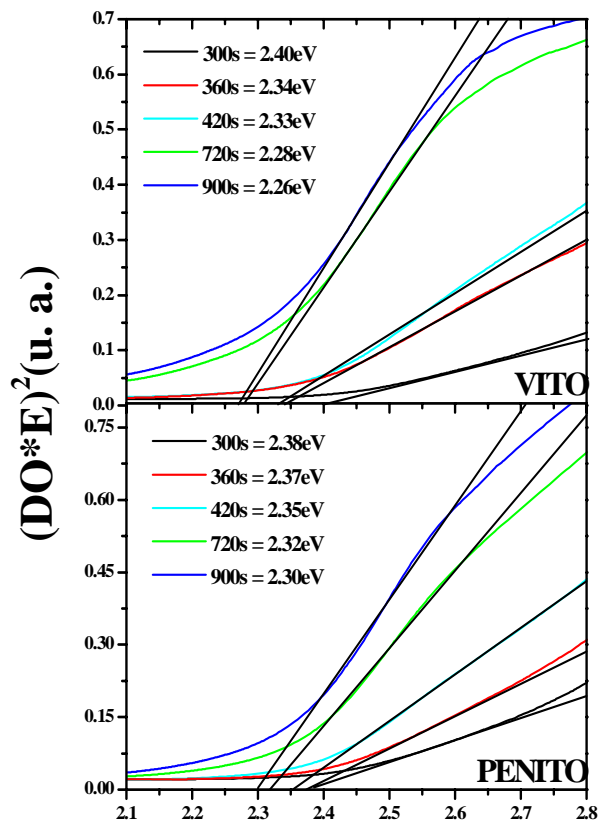
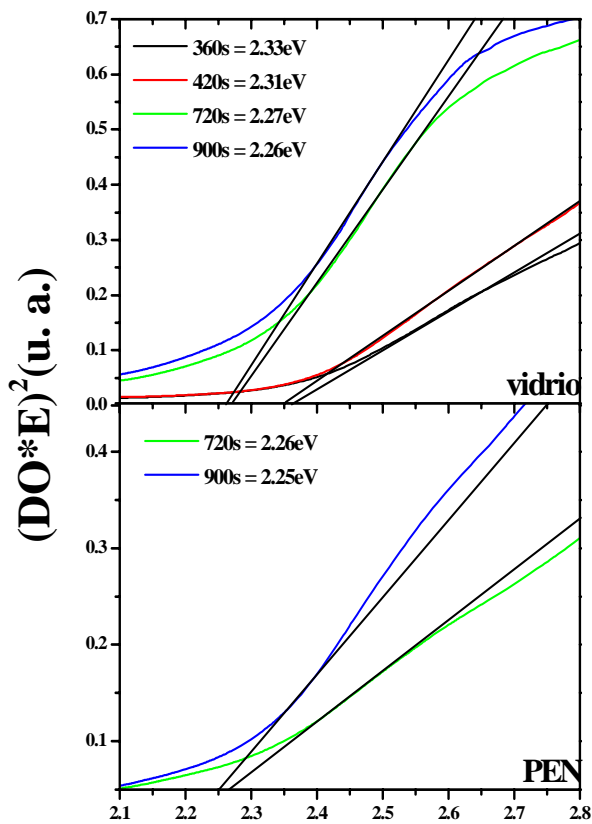


Figura 23. Primera derivada numérica de los espectros de transmisión de la figura 22b.



**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 ( $\pm 0.1$  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  $2\theta = 25.0^\circ$ ,  $28.2^\circ$  y  $48.02^\circ$  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

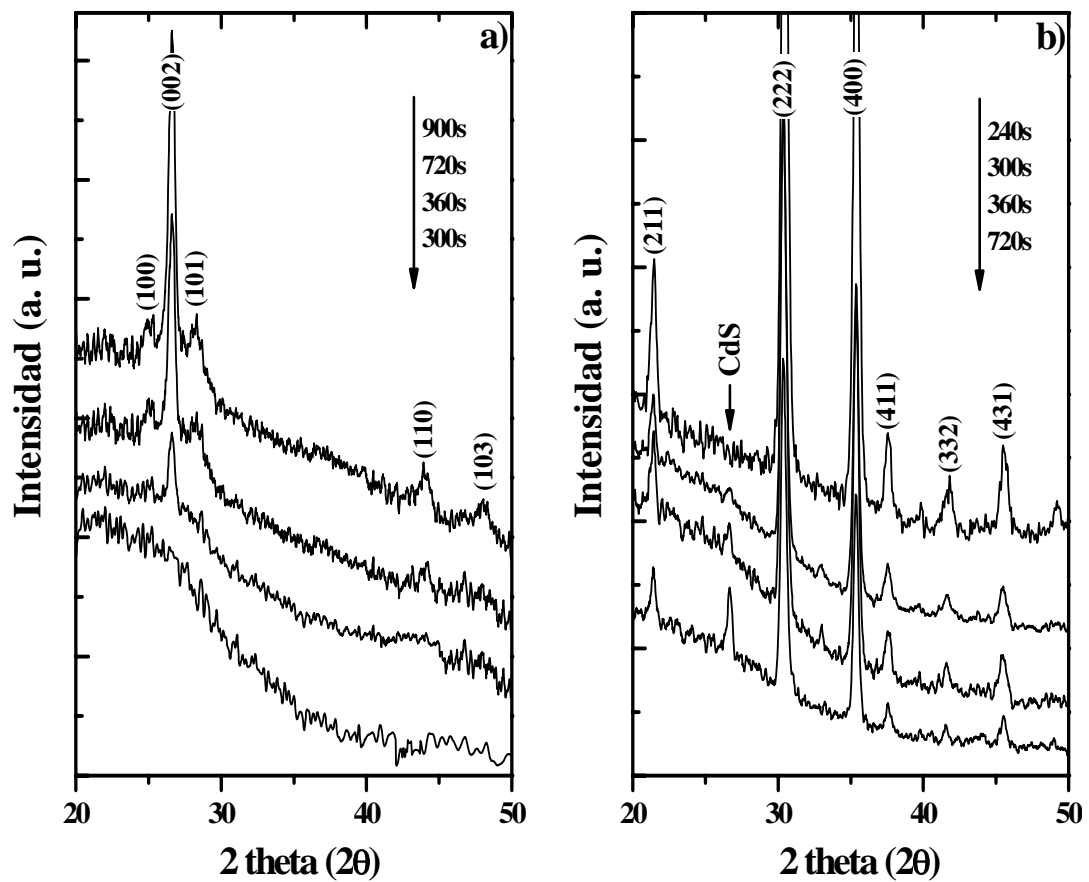


Figura 25. Patrón de difracción obtenido de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 1 (a) y 2 (b).

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  $60.5^\circ$  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).



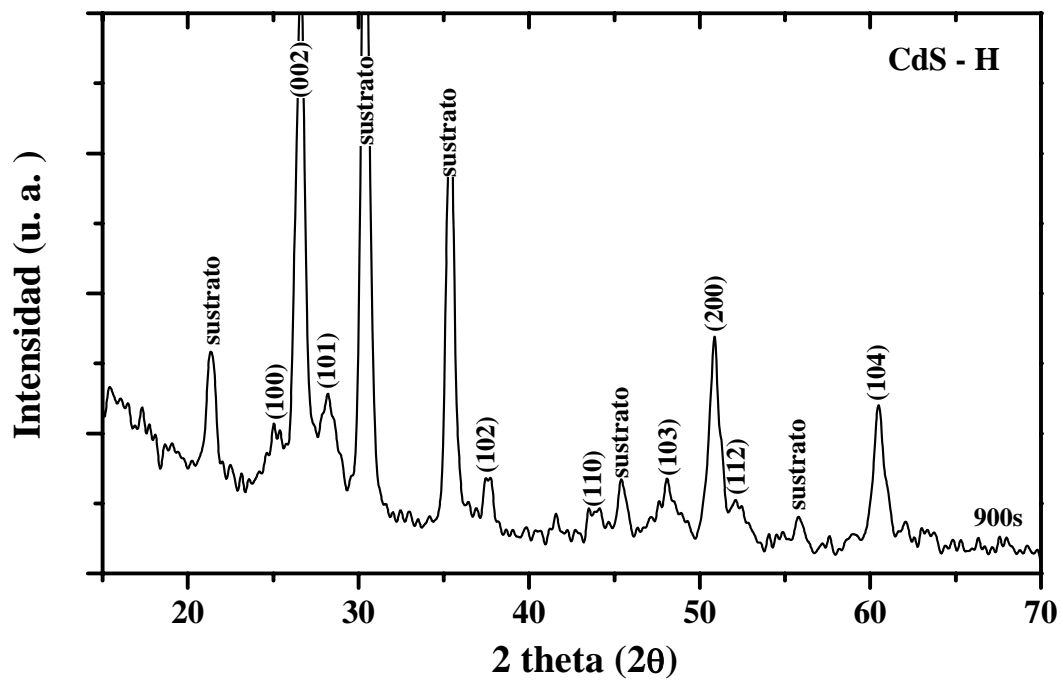


Figura 26. Patrón de difracción obtenido de la película de 900 s de tiempo de deposito.

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  $30.3^\circ$  que son producidos por

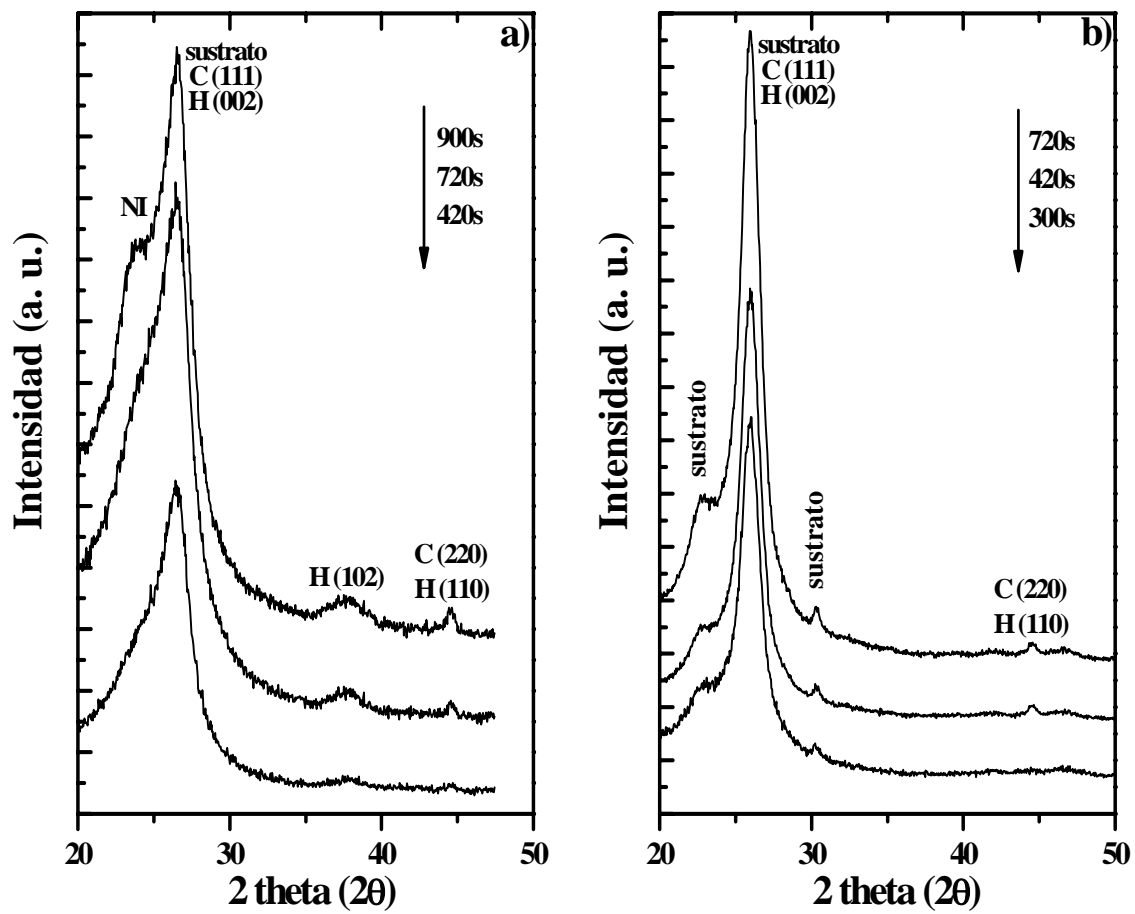


Figura 27. Patrón de difracción obtenido de las películas depositadas a diferentes tiempos de las series 3 (a) y 4 (b).

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 un 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 ( $\pm 10$  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

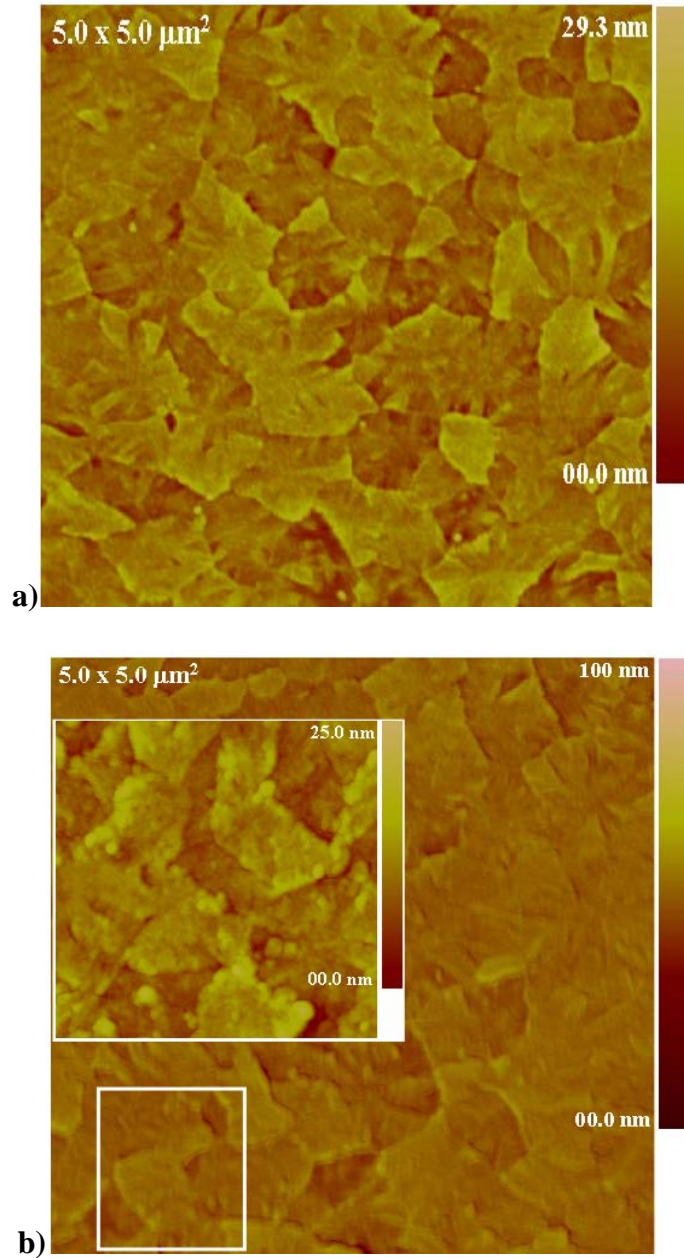


Figura 28. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la superficie del sustrato (a) y la película obtenida a 180 s (b) en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ .

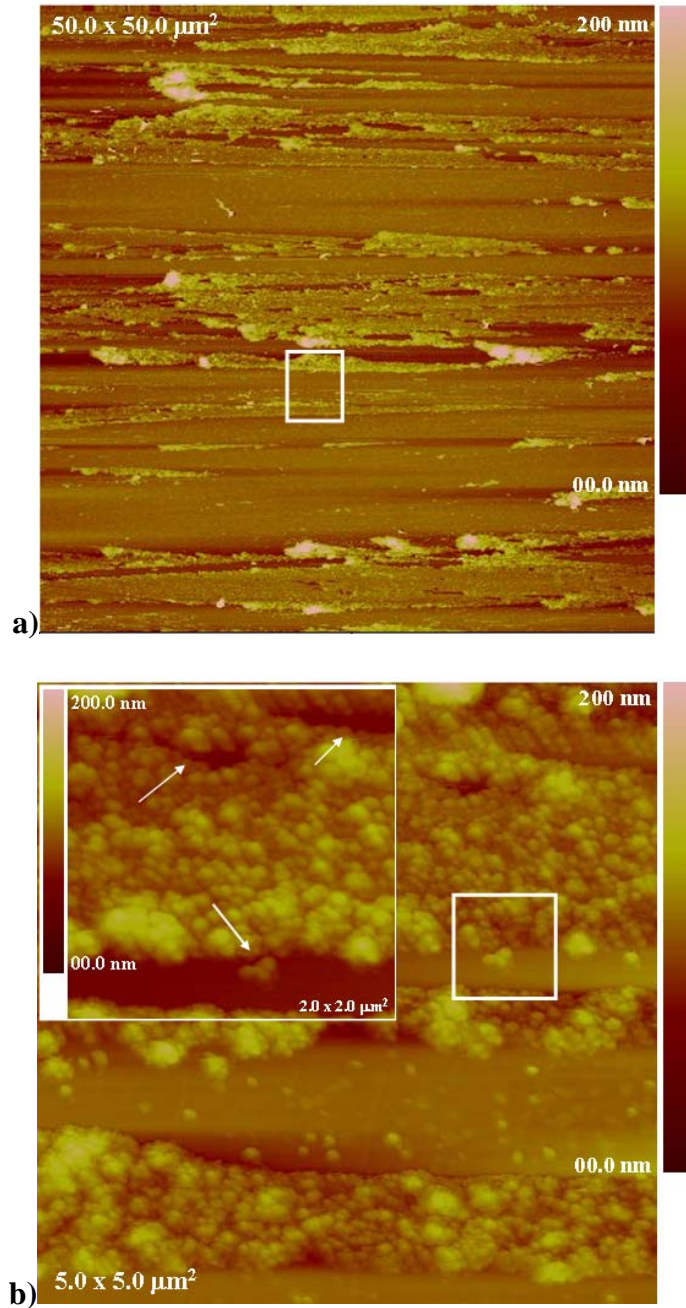


Figura 29. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 240 s en un área de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (a) y de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (b).



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)

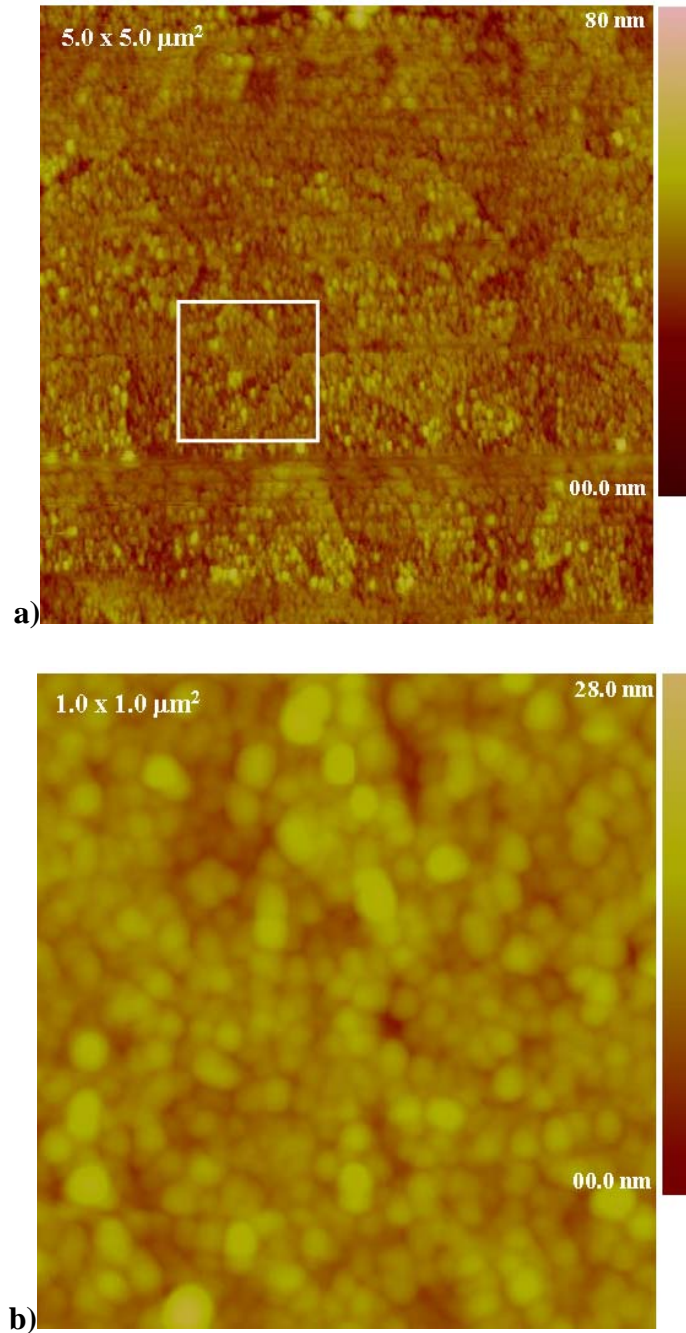


Figura 30. Imágenes topográficas en 2D de AFM de la película obtenida a 300 s en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (a) y de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  en (b).

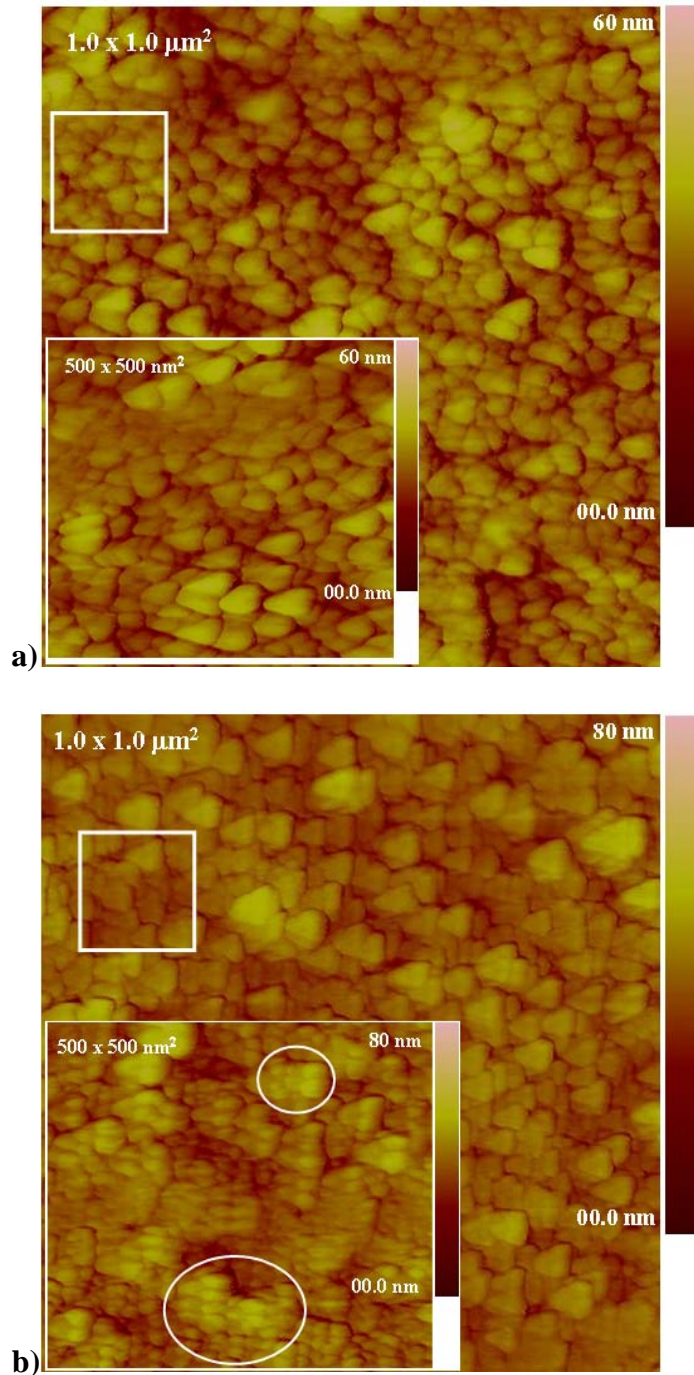


Figura 31. Imágenes topográficas en 2D de AFM de las películas obtenidas a 360 (a) y 720 s (b) de tiempo de depósito.

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.

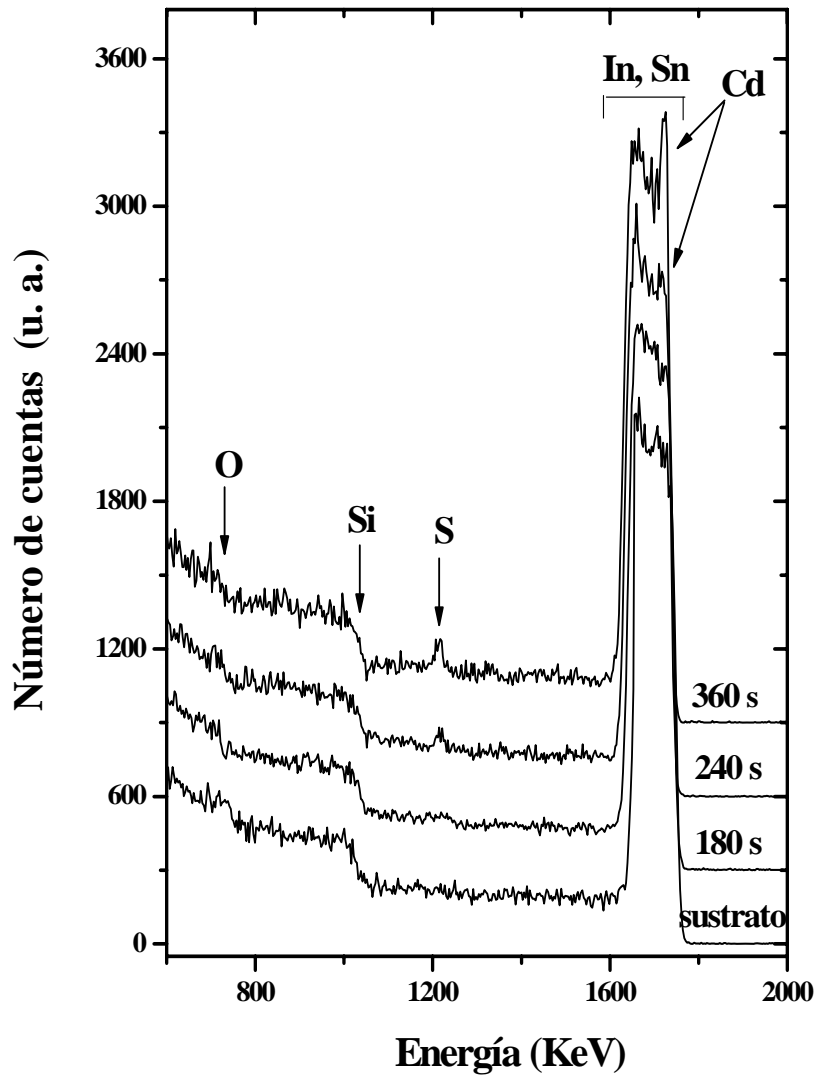


Figura 32. Espectros de RBS correspondientes al sustrato de VITO y a las películas depositadas sobre él a diferentes tiempos de deposito (180, 240 y 360 s).

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/cm<sup>2</sup>, si se considera una densidad de 4.82 g/cm<sup>3</sup> para el CdS [65] que equivale a  $4.02 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>, se tiene que su espesor es de 29.85 nm ( $\pm 7.5$  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-3d (a) y S-2p (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

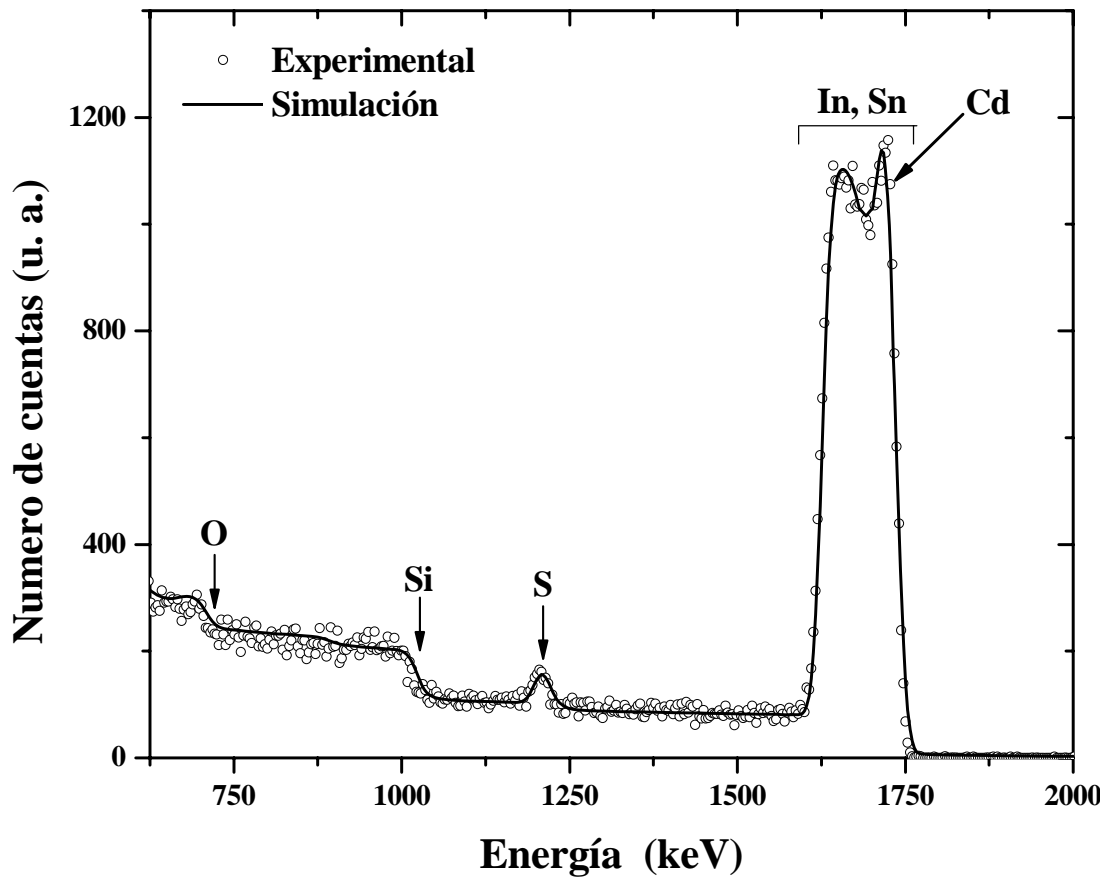
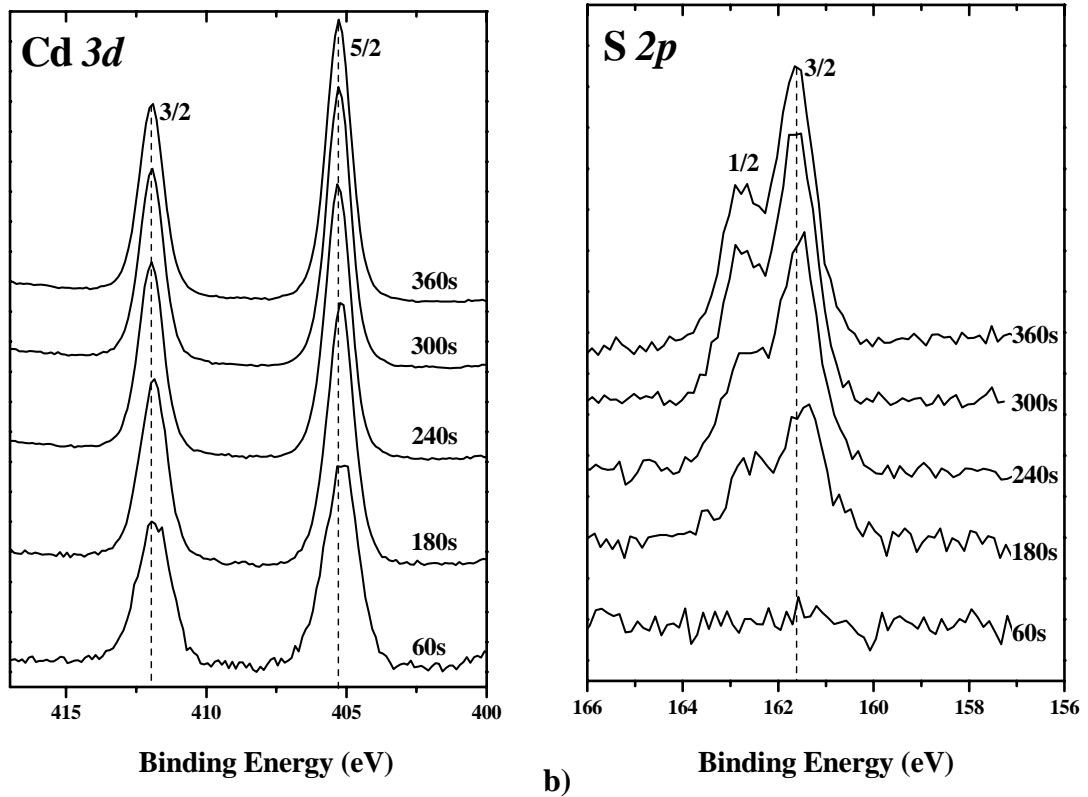


Figura 33. Espectro RBS típico de la película depositada a 360 s junto con la simulación de su estructura.

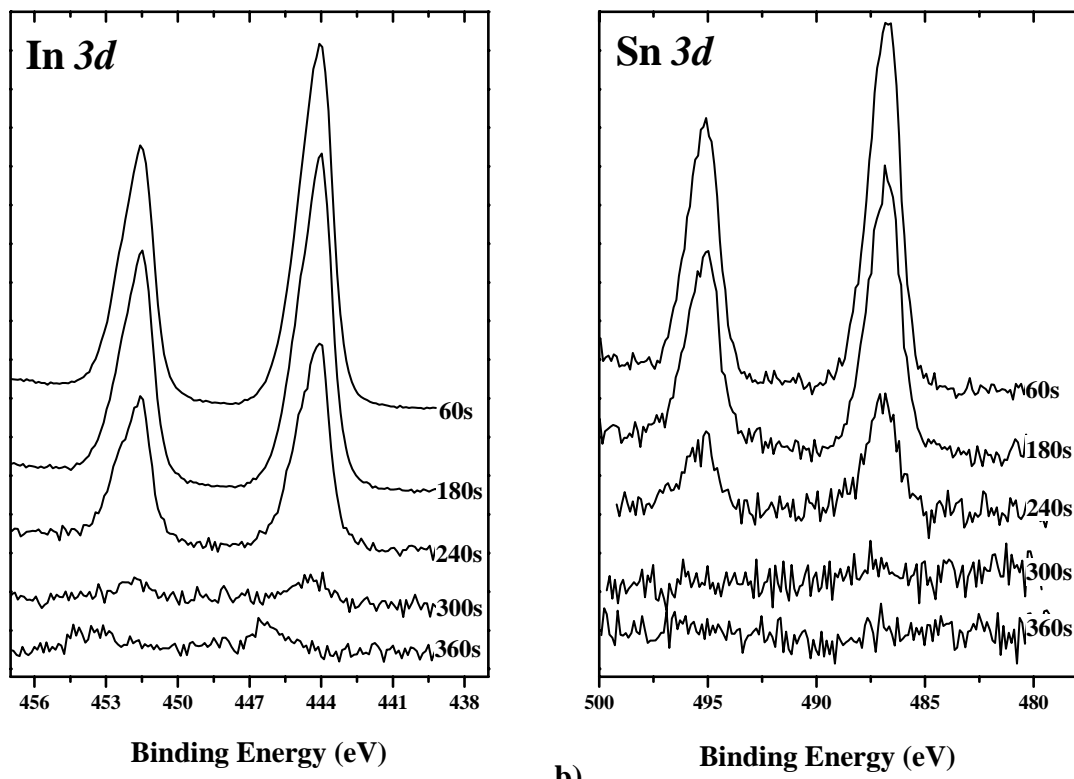




a) **Binding Energy (eV)** b) **Binding Energy (eV)**  
 Figura 34. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región Cd-3d y (b) región de S-2p.

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 ( $\text{CdCO}_3$ ) 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

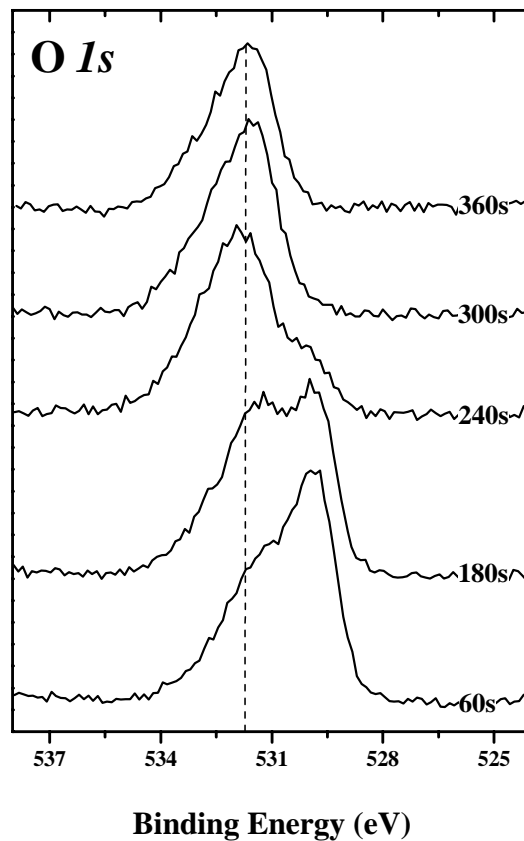


**a)** **b)**  
 Figura 35. Medidas de XPS de las películas depositadas a 60, 180, 240, 300 y 360 s. (a) región In-3d y (b) región de Sn-3d.

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), CdCO<sub>3</sub>, Cd(OH)<sub>2</sub> [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)<sub>2</sub> 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



**Binding Energy (eV)**  
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)<sub>2</sub>. 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 ( $> 60 \text{ s} < 180 \text{ s}$ ), 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> 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)<sub>2</sub> a

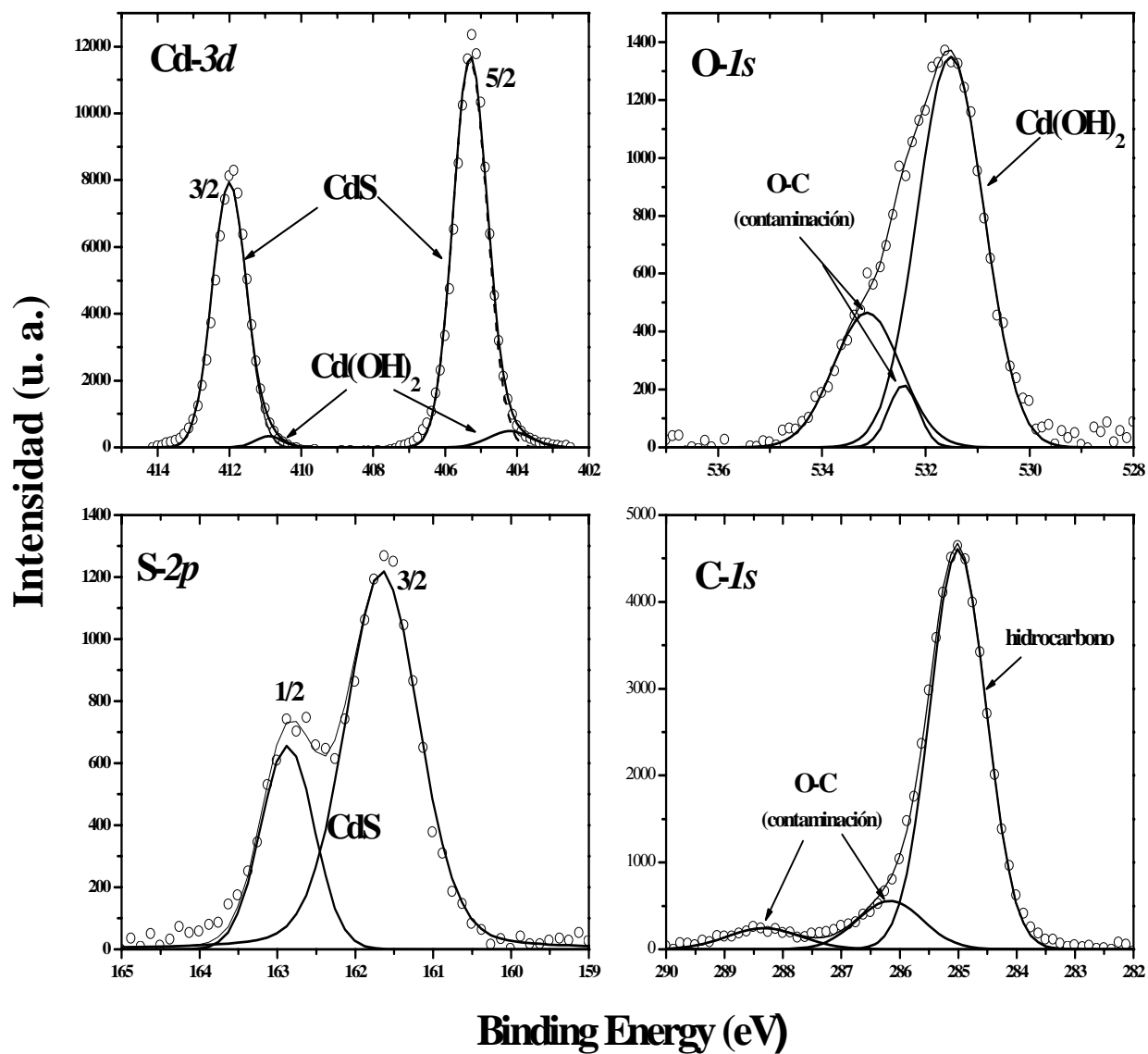


Figura 37. Espectros de XPS modelados para las regiones de Cd-3d, S-2p, O-1s y C-1s de la película depositada a 360 s.

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.