



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL.**

Unidad Querétaro



**“ Estudio de recubrimientos preparados por el
Método de Baño Químico en un sistema de tiourea
con iones Cd^{++} , Cd^{++}/Cu^{++} y Cd^{++}/Pb^{++} ”**

Tesis que presenta:

Mónica Balvanera Ortuño López

Para Obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

En la especialidad de:

MATERIALES

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

Santiago de Querétaro, Qro.

Noviembre del 2000

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

CLASIF.: 100-200
ADQUIS.: 100-200
FECHA.: 100-200
PROCED.: 100-200
\$

Este trabajo está dedicado con todo mi amor a mis padres:

Rosa Elena López López

Miguel Efraín Ortuño Cota

Por su confianza, apoyo incondicional y especialmente por el respeto a mi libertad, a pesar del sacrificio que la ausencia implicó.

Contenido

Agradecimientos	i
Lista de Tablas	iii
Lista de Figuras	v
Objetivos	viii
Resumen	ix
Introducción	x
Capítulo 1 Antecedentes	1
1. Semiconductores	1
1.1 Modelo de las Bandas de Energía (MBE)	2
1.2 Películas Delgadas	3
1.3 Semiconductores Ternarios	4
2. Sulfuro de Cadmio (CdS)	5
2.1 Propiedades del CdS y Aplicaciones como Película Delgada	5
3. Técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ)	7
3.1 Etapas y Mecanismo de la reacción de depósito sobre de CdS sobre sustratos de vidrio	7
3.2 Parámetros Relevantes en la Técnica de DBQ	11
3.2.1 Agente acomplejante del ion metálico	11
3.2.2 Temperatura del baño químico	11
3.2.3 pH del baño químico	12
3.2.4 Tiempo de la reacción de depósito	12
3.2.5 Composición cuantitativa del baño químico	12

Capítulo 2. Materiales y Métodos 13

1. Síntesis 13

1.1	Condiciones generales de reacción	13
1.2	Condiciones particulares de reacción. Fórmulas	14
1.2.1	Películas de CdS	14
1.2.1.1	Fórmula A	15
1.2.1.2	Fórmula general con la solución reguladora	16
1.2.2	Películas Mezcla	17
1.2.2.1	Fórmula M-Cu	18
1.2.2.2	Fórmula M-Pb	19

2. Caracterización 20

2.1	Difracción de Rayos X (DRX)	20
2.2	Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT)	23
2.3	Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	25
2.4	Espectroscopia de Impedancias (EI)	27
2.5	Espectroscopia de Raman (ER)	30
2.6	Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)	31
2.7	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (EUV)	33
2.8	Retrodispersión Rutherford de Iones (RBS)	35

Capítulo 3. Análisis de Resultados 38

1. Películas de CdS 38

1.1	Influencia de la solución reguladora del pH	38
1.1.1	Caracterización Física	38
1.1.1.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	39
1.1.1.2	<i>Espectroscopia de Reflección y Transmisión (ERT)</i>	47
1.1.1.3	<i>Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)</i>	59
1.1.2	Conclusiones preliminares	60

1.2	Películas sintetizadas a temperatura ambiente	61
1.2.1	Caracterización Física	61
1.2.1.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	61
1.2.1.2	<i>Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT)</i>	63
1.2.1.3	<i>Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)</i>	67
1.2.2	Conclusiones preliminares	67
1.3	Mediciones de Impedancia	68
1.3.1	Detalles experimentales de síntesis	68
1.3.2	Resultados	69
1.3.3	Conclusiones preliminares	71
2.	Películas Mezcla	72
2.1	Serie M-Cu	72
2.1.1	Caracterización Física	73
2.1.1.1	<i>Espectroscopia Raman (ER)</i>	74
2.1.1.2	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	74
2.1.1.3	<i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD)</i>	77
2.1.1.4	<i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible (EUV)</i>	78
2.1.1.5	<i>Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)</i>	78
2.1.2	Conclusiones preliminares	80
2.2	Serie M-Pb	80
2.2.1	Caracterización Física	81
2.2.1.1	<i>Espectroscopia Ultravioleta-Visible (EUV)</i>	81
2.2.1.2	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	84
2.2.1.3	<i>Resultados de las películas térmicamente tratadas</i>	85
2.2.1.4	<i>Retrodispersión Rutherford de iones (RBS)</i>	87
2.2.1.5	<i>Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)</i>	88
2.2.2	Conclusiones preliminares	88

Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas	90
1. Películas de CdS	90
2. Películas Mezcla	91
3. Perspectivas	91
 Referencias Bibliográficas	 93

Agradecimientos

- Mi más sincero agradecimiento al **Dr. Rafael Ramírez Bon** por la confianza, así como por la excelente dirección y asesoría académica en el desarrollo de esta tesis.
- Muy especialmente a mis compañeros de generación **Martha, Jeanett, Mónica Araceli, Alicia, Luisa, Delia, Cristian, Hugo y Carlos.** *¡Compañeros, ojalá que siempre recordemos esos momentos buenos, y también los no tan buenos, de estos últimos dos años pero solo como el inicio de una amistad que haya durado muchos años más!*
- A todos mis profesores en la maestría, sobre todo a mis sinodales **Dr. Sergio Jiménez Sandoval, Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Dr. Jesús González Hernández.**
- En general a todos los que conforman al CINVESTAV- Unidad Querétaro, personal académico, administrativo y auxiliares de investigación *¡gracias por su valioso tiempo!*. Un agradecimiento especial al **Dr. Arturo Mendoza, al Dr. Eugene Prokorof y al Dr. Martín Yáñez,** así como a **Luz María Avilés, Jesús Pérez Bueno, Martín**

Adelaido Hernández Landaverde, Julián Hernández, Joaquín Márquez, Francisco Melgarejo, Ribelino Flores, y Laura Lorena Díaz. También a **Elvia Araujo** por todo el soporte administrativo brindado.

- A **Manuel Angel Quevedo y Rosa Amelia Orozco**, por las mediciones de RBS, realizadas en la Universidad del Norte de Texas.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico, a través del proyecto: *Crecimiento e impurificación de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas*, de número de referencia 34514-U.
- Quiero agradecer profundamente a toda mi familia por creer en mí.
- También a la familia **Anaya Ayala**, especialmente a la señora **Paquita Anaya Ayala** y al señor **Juan Anaya Robledo*** *¡gracias por acogernos a Jeanett y a mí como parte su familia!*.
- Y por último pero no por ser menos importante quiero agradecer con todo mi corazón a **Gabriel Castellanos**, *¡gracias por ser mi apoyo!*.

Lista de Tablas

Capítulo 1

1	<i>Propiedades Químicas y Físicas del CdS</i>	6
----------	---	----------

Capítulo 2

1	<i>Proporción volumétrica de las fuentes de Cu²⁺ y Cd²⁺ para cada una de las películas de la serie M-Cu</i>	19
----------	---	-----------

Capítulo 3

1	<i>Valores de tg calculados para las películas de CdS crecidas a 70 ° C</i>	45
2	<i>Valores de tg de las películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito</i>	46
3	<i>Valores de las constantes de red de las películas de CdS crecidas a 70 ° C</i>	47
4	<i>Valores de c de películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito</i>	47
5	<i>Valores del Eg de las películas de CdS crecidas a 70 ° C</i>	57
6	<i>Valores del Eg de las películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito (determinados por ERT)</i>	57
7	<i>Valores de rugosidad (R) de las películas de CdS crecidas a 70 ° C (determinados por ERT)</i>	58
8	<i>Valores de rugosidad (R) de las películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito (determinadas por ERT)</i>	59
9	<i>Medidas de la Rugosidad de las películas de CdS crecidas a 70 ° C (determinadas por MFA)</i>	60
10	<i>Valores de tg y c calculados para las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs</i>	63
11	<i>Valores de Eg de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs (determinados por ERT)</i>	65

- 12** *Valores de R de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs (determinados por ERT)* **66**
- 13** *Comparación entre los parámetros físicos de 2 películas de CdS sintetizadas respectivamente a 70° C y a t. a (determinados por ERT)* **66**
- 14** *Parámetros eléctricos y estructurales determinados por EI para una película de CdS* **70**
- 15** *Algunas características de la serie M-Cu (X= volumen de la solución 0.1 M de CdCl₂. Y= volumen de la solución 0.1 M de CuCl₂)* **73**
- 16** *Valores de E_g de las películas de la serie M-Pb* **84**
- 17** *Valores de E_g de los fragmentos de la película M-Pb4 tratados térmicamente* **86**

Lista de Figuras

Capítulo 1

1. <i>Esquema del MBE de los sólidos cristalinos a 0 K de temperatura.</i>	2
2. <i>Esquema de una celda solar de CdS/CdTe.</i>	5
3. <i>Etapas de nucleación del sustrato e inicio de la etapa de crecimiento de la película.</i>	9
4. <i>Etapas de crecimiento de la película.</i>	10
5. <i>Etapas finales de la reacción de DBQ sobre sustratos de vidrio.</i>	10

Capítulo 2

1. <i>Termobañero utilizado para la síntesis de las películas de CdS.</i>	14
2. <i>Esquema simple de la Difracción de Rayos X.</i>	21
3. <i>Interacción radiación electromagnética-materia.</i>	23
4. <i>Esquema del análisis por MFA.</i>	26
5. <i>Representación esquemática de los granos de un sólido separados por una fase discontinua de fronteras de grano.</i>	27
6. <i>Esquema representativo de los materiales policristalinos, según el modelo de brick layer.</i>	28
7. <i>Circuitos RC que representan los dos tipos de fases del material policristalino, según el modelo de brick layer.</i>	28
8. <i>Diagrama experimental de las mediciones de impedancia.</i>	29
9. <i>Representación esquemática del equipo de ER.</i>	30
10. <i>Representación esquemática del equipo de RD.</i>	32
11. <i>Representación esquemática del equipo de EUV.</i>	34
12. <i>Esquema de la cámara de dispersión de los iones incidentes, durante el experimento de RBS.</i>	35

Capítulo 3

- 1 *Espectros de DRX de la serie A. Películas sintetizadas a 70 ° C y sin solución reguladora en su fórmula.* **40**
- 2 *Representación de la ubicación e intensidad relativa de los picos de difracción producidos por polvo de CdS fase hexagonal compacta.* **40**
- 3 *Espectros de DRX de la serie B. Películas sintetizadas a 70 ° C y con 3.5 ml de solución reguladora en su fórmula.* **41**
- 4 *Espectros de DRX de la serie E. Películas sintetizadas a 70 ° C y con 20 ml de solución reguladora en su fórmula.* **41**
- 5 *Espectros de DRX de las películas de CdS, sintetizadas a 70°C y durante 120 min.* **42**
- 6 *Ajustes de datos experimentales de una señal de difracción.* **44**
- 7 *Espectros de R de la serie A. Películas de CdS preparadas sin solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **47**
- 8 *Espectros de R de la serie B. Películas de CdS preparadas con 3.5 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **48**
- 9 *Espectros de R de la serie E. Películas de CdS preparadas con 20 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **48**
- 10 *Espectros de T de la serie A. Películas de CdS preparadas sin solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **49**
- 11 *Espectros de T de la serie B. Películas de CdS preparadas con 3.5 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **50**
- 12 *Espectros de T de la serie E. Películas de CdS preparadas con 20 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.* **50**
- 13 *Ajuste de los espectros R y T de una película de CdS.* **52**
- 14 *Espectros de la función dieléctrica compleja como función de la energía en eV.* **53**
- 15 *Razón de depósito de las películas de CdS crecidas a 70 ° C, con y sin solución reguladora.* **54**
- 16 *Influencia de la cantidad de solución reguladora adicionado en la solución de depósito sobre la razón de crecimiento. Películas de CdS crecidas a 70 °C por 120 minutos de depósito, con y sin solución reguladora.* **55**
- 17 *Micrografías tomadas por MFA. Películas de 15 y 60 minutos de la serie A.* **58**
- 18 *Micrografías tomadas por MFA. Películas de 15 y 60 minutos de la serie D.* **59**
- 19 *Espectros de DRX de la serie preparada a temperatura ambiente.* **62**

- 20** *Espectros de R de la serie sintetizada a t. a. Películas de CdS de 24 horas depósito a 21 °C, preparadas con 3.5, 7.5 y 15 ml de solución reguladora (B, C y D respectivamente).* **63**
- 21** *Espectros de T de la serie sintetizada a temperatura ambiente. Películas de CdS de 24 hrs de depósito a 21 °C, preparadas con 3.5, 7.5 y 15 ml de solución reguladora (B, C y D respectivamente).* **64**
- 22** *Razón de depósito de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs, respecto a la cantidad de solución reguladora en su fórmula.* **65**
- 23** *Micrografía tomada por MFA. Películas B preparadas a temperatura ambiente por 24 horas.* **67**
- 24** *Medición y ajuste de los datos experimentales de impedancia. Película de CdS crecida a 70 °C en dos baños secuenciales de cinco horas.* **69**
- 25** *Espectros Raman de la serie M-Cu.* **74**
- 26** *Espectros de DRX de las películas de la serie M-Cu.* **76**
- 27** *Espectros de DRX de las películas de la serie M-Cu térmicamente tratada.* **76**
- 28** *Espectros de Absorción de las películas opacas de la serie M-Cu, (ERD).* **77**
- 29** *Espectros de Absorción de las películas transparentes de la serie M-Cu, (EUV).* **78**
- 30** *Micrografía en dos y tres dimensiones de la película M-Cu0.* **79**
- 31** *Micrografías en dos y tres dimensiones de la película M-Cu5.* **79**
- 32** *Espectros de Absorción de la serie M-Pb, (EUV).* **81**
- 33** *Ajuste del espectro de absorción correspondiente a la película de CdS E3, para el cálculo de Eg.* **83**
- 34** *Espectros de DRX de las películas de la serie M-Pb.* **84**
- 35** *Espectros de Absorción de la película M-Pb4, térmicamente tratada por 1 hr, a 250, 300 y 350 °C.* **85**
- 36** *Espectros de DRX de la película M-Pb4, térmicamente tratada por 1 hr, a 250, 300 y 350 °C.* **86**
- 37** *Espectros RBS de la película M-Pb2 y una película de CdS puro.* **87**
- 38** *Micrografía de la película M-Pb2.* **88**

Objetivos Generales

- Preparar por el método de baño químico películas CdS de buenas propiedades, a través de la modificación de las condiciones de síntesis de algunas reacciones que contienen tiourea y iones de Cd^{++} .
- Obtener por el método de baño químico nuevos materiales basados en cadmio, azufre y un elemento metálico adicional (cobre ó plomo), a partir de sistemas de tiourea.

Objetivos Particulares

- Obtener películas de CdS por el método de depósito químico, pero realizando algunas modificaciones a las fórmulas de las técnicas reportadas, como la adición de una solución reguladora del pH a la solución de crecimiento y la preparación de las muestras bajo condiciones de temperatura ambiente.
- Preparar las diferentes series de reacción variando el tiempo de depósito y/o proporción de la solución reguladora.
- Obtener películas homogéneas, bien adheridas al sustrato y compuestas de Cadmio, Cobre y Azufre, variando la relación de concentración de los iones metálicos en el sistema de tiourea.
- Obtener películas homogéneas, bien adheridas al sustrato y compuestas por Cadmio, Cobre y Plomo.
- Utilizar las técnicas de mediciones físicas para evaluar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas de las películas.
- Observar la influencia que los parámetros variables de síntesis presentan sobre las propiedades físicas de todas las películas preparadas.

Resumen

Se estudiaron recubrimientos preparados en sistemas de baño químico con tiourea, obteniéndose **películas de CdS** y películas preparadas a partir de baños compuestos de mezclas de iones Cd^{2+} y iones Cu^{2+} o Pb^{2+} , a las que hemos llamado **películas mezcla**. Las películas de CdS fueron sintetizadas bajo las condiciones variables de crecimiento, temperatura y presencia de una solución reguladora del pH (ó buffer). Se determinaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de estos recubrimientos, empleando las técnicas de caracterización: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT) y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA); y encontramos que las películas preparadas en presencia de la solución reguladora y a 70 °C de temperatura, son policristalinas con una orientación preferencial total de los cristales. En general son considerablemente transparentes (80 al 90%) a partir de los 500 nm y opacas por debajo de los 400 nm. Por otro lado, hemos encontrado la manera de preparar películas de CdS de propiedades similares a las anteriores, pero a temperatura ambiente, lo que disminuye los costos de producción pensando en una aplicación en el ámbito industrial. Las mediciones eléctricas de las películas de CdS se realizaron empleando la técnica de Espectroscopia de Impedancias, por esta técnica fue posible determinar que son películas prácticamente compactas, ya que presentan un valor de la fracción volumétrica de las fronteras de grano del 3.6%; esta información fue corroborada cualitativamente por las mediciones de MFA. En lo concerniente a las películas mezcla, fueron preparadas a temperatura ambiente y estudiadas mediante las técnicas Espectroscopia Raman (ER), DRX, Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD), Espectroscopia Ultravioleta Visible (EUV), MFA y la técnica Retrodispersión Rutherford de Iones (RBS). Variando la razón de concentración de los iones $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ en un sistema de tiourea, se obtuvieron recubrimientos homogéneos, bien adheridos al substrato y constituidos por sulfuro de cadmio policristalino o sulfuro de cobre amorfo, ambos mezclados con otros compuestos de cadmio. También a temperatura ambiente se prepararon películas delgadas de CdS modificado, un material ternario amorfo de composición $\text{Pb}_{0.27}\text{Cd}_{1.14}\text{S}$ que presenta un valor del Ancho de Banda de Energías Prohibidas (*Eg*) de 2.8 eV. Además encontramos que este CdS modificado recupera el valor del *Eg* del CdS puro (2.5 eV) cuando se somete a tratamientos térmicos.

Introducción

El campo de la investigación en materiales, incluye el estudio de aquellos que tienen aplicaciones potenciales en el diseño de dispositivos optoelectrónicos. Dichos materiales son los llamados **semiconductores**, los cuales se han venido estudiando en búsqueda de nuevos desarrollos tecnológicos, principalmente relacionados con el abatimiento de los costos de producción de estos materiales y del diseño de los dispositivos.

Películas delgadas semiconductoras han tenido múltiples aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, fotoconductores, sensores de gases, láseres, entre otras aplicaciones. Un ejemplo es el uso de estos materiales como ventanas arquitectónicas para controlar los componentes visible e infrarrojo de la luz solar [1].

Otro ejemplo muy claro de la utilización de estos materiales es la fabricación de celdas solares, área que básicamente se ha enfocado a disminuir el costo del aprovechamiento de la energía solar y a la producción de materiales más eficientes para la conversión fotovoltaica. La mayor eficiencia conseguida actualmente es la de celdas diseñadas con materiales semiconductores preparados por métodos sumamente costosos. Películas delgadas semiconductoras del tipo II-VI son unas de las más prometedoras para esta aplicación, por un lado poseen propiedades físicas adecuadas y por otro, es posible prepararlas por métodos muy sencillos y económicos como la técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ). Los calcogenuros de cadmio han recibido una intensa atención al respecto[2]. Recientemente se ha reportado una eficiencia de más del 15% para una celda solar formada por la heterounión de los materiales policristalinos CdS-n/CdTe-p, preparados por las técnicas de crecimiento CVD y CSS. [3].

La técnica de DBQ es un método químico muy económico y sencillo, ya que sus requerimientos de material no sobrepasan a aquellos con los que habitualmente cuenta un laboratorio de química común. Intentando una descripción muy general del método podemos decir que, sólo los componentes básicos de la reacción se ponen en contacto en un recipiente de reacción y después de un tiempo razonable de calentamiento del mismo recipiente, películas de una calidad excelente pueden ser obtenidas. El desarrollo de los fenómenos que ocurren durante el crecimiento de la película delgada es relativamente simple de entender, con base en el mecanismo de reacción que resulta muy básico en muchos de los casos.

En este trabajo hemos aplicado la técnica de DBQ, con el objeto de producir recubrimientos con aplicaciones potenciales en el campo de la electrónica. Hemos tratado de optimizar los procesos de síntesis con los que ya hemos tenido cierta experiencia en el pasado [4, 5], experimentando y diseñando nuevas reacciones económicamente ventajosas, en búsqueda de películas semiconductoras de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales deseables para fines de aplicación.

La investigación realizada y que se reporta en el presente trabajo de tesis consiste básicamente de dos tipos de estudios. En la primera parte experimentamos con algunas condiciones de crecimiento, se buscaba comprender la influencia que parámetros como una solución reguladora del pH (ó solución buffer) y la temperatura, pueden ejercer sobre las propiedades físicas de películas delgadas de CdS. Aprovechando la posibilidad que el método de DBQ ofrece para incorporar diferentes iones a la solución de crecimiento, el otro de los aspectos que estudiamos fue la posibilidad de producir nuevos materiales constituidos de más de dos átomos en su fórmula, como pueden ser ternarios o mezclas de diferentes materiales. Experimentamos con sistemas de tiourea, preparando a las que llamamos serie M-Cu y serie M-Pb las cuales fueron producto de baños en los que se mezclaron iones de cadmio (Cd^{++}) y iones de cobre (Cu^{++}) ó plomo (Pb^{++}) respectivamente.

El primer capítulo de esta tesis se refiere a los conceptos generales de los materiales semiconductores, en particular se presentan las propiedades del CdS y las aplicaciones de este material en forma de películas delgadas. Por último, se describen las principales etapas y mecanismo del crecimiento, así como las condiciones de reacción que mayor influencia tiene sobre las propiedades de los recubrimientos.

En el segundo de los capítulos describimos por un lado, todos aquellos aspectos que se refieren a la síntesis de los materiales estudiados, tanto el aspecto motivacional como el experimental. También realizamos una descripción general, de todas aquellas técnicas que nos proporcionaron la información acerca de las características físicas de nuestras muestras.

El análisis de todos los resultados obtenidos es materia del capítulo número 3. Dicho capítulo se divide en dos secciones principales, una en donde se discuten los resultados de la caracterización de las *películas de CdS* y la segunda que se refiere al análisis de las *películas mezcla*. Esta última sección la hemos a su vez dividido en dos subsecciones, la que corresponde a la serie M-Cu y la de la serie M-Pb.

El último de capítulos se refiere principalmente a las conclusiones obtenidas, desde luego después de un análisis exhaustivo de todos los

resultados. Por comodidad también hemos dividido a este capítulo en los dos grandes aspectos que estudiamos en la presente investigación (*Películas de CdS y Películas Mezcla*).

Como parte de este capítulo 4, también hemos señalado algunas perspectivas de estudio en vista de que el trabajo aquí presentado ofrece una serie de alternativas aún sin explorar y que sin duda alguna representan amplias posibilidades de estudio para el investigador interesado en esta área del conocimiento.

Capítulo 1

Antecedentes

1. Semiconductores

Por sus propiedades electrofísicas todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: *metales*, *semiconductores* y *dieléctricos*. La más simple es la clasificación de las sustancias por su resistividad eléctrica (ρ). En los *metales* esta magnitud es menor al orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$, mientras que para los *dieléctricos* o aislantes es mayor a $10^8 \Omega\text{-cm}$. Los ***semiconductores*** están ubicados en el grupo intermedio de esta clasificación, en este grupo ρ oscila entre números del orden de 10^{-3} y $10^8 \Omega\text{-cm}$. [6]

Los valores de resistividad sólo dan una idea general de las diferencias en las propiedades de los distintos materiales que existen en la naturaleza, de hecho esta clasificación hace difícil la delimitación exacta de los tres tipos de materiales. [7]

Las diferencias en el comportamiento físico de los sólidos cristalinos son mejor observadas con el Modelo de las Bandas de Energía (*MBE*), el cual representa la distribución de los electrones en un material sólido, más adelante se describirá con detalle a este modelo.

Los semiconductores, a su vez pueden ser clasificados como *simples*, *binarios* y *ternarios*; basándose en el número de elementos diferentes que los constituyen. Sin embargo la forma más común de dividirlos es de acuerdo al grupo de la tabla periódica al que pertenecen, de tal forma que tenemos como ejemplos de los diferentes tipos de semiconductores a los siguientes: [6,7]

tipo IV (Si, Ge)

tipo II-VI (ZnO, CdO, CdTe, CdS)

tipo IV-VI (PbS, PbTe, GeS, GeO₂)

tipo III-V (GaP, GaAs, InAs)

tipo VI-VI (MoO₃, WO₃)

tipo I-III-VI (CuInS₂, CuGaTe₂)

1.1 Modelo de las Bandas de Energía (MBE)

Las propiedades de los materiales semiconductores se pueden entender mejor haciendo consideraciones energéticas.

En un cuerpo sólido el estado energético de los *electrones libres* se diferencia del estado de los *electrones ligados*, los primeros poseen energías mayores a los segundos. Esta es una consecuencia de la respectiva influencia que ejerce el núcleo sobre ellos, la cual está basada en su grado de cercanía. Los valores posibles de la energía de los electrones libres forman una zona de alta energía conocida como la **banda de conducción (BC)** y por su parte los niveles de energía de los electrones que se encuentran enlazados completamente forman a la **banda de valencia (BV)**, de menor energía. [7]

De acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, en un sistema dado la energía está cuantizada, es decir, sólo ciertos niveles de energía son posibles para los electrones. Tomando en cuenta esta y las consideraciones anteriores, surge el MBE para los sólidos cristalinos con el que se han explicado las propiedades eléctricas de los distintos tipos materiales que existen en la naturaleza.

En la fig. 1.1 se presenta un esquema de este modelo, en donde se muestran de manera general las diferentes características de los niveles energéticos de los materiales: *aislantes*, *semiconductores* y *metales*.

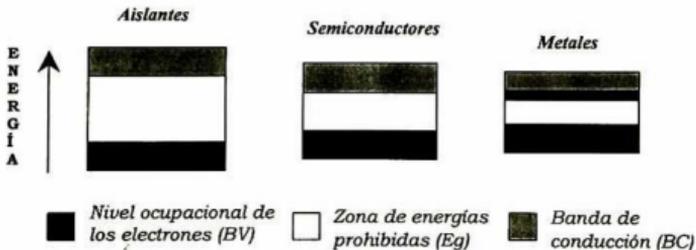


Fig. 1.1 Esquema del MBE de los sólidos cristalinos a 0 K de temperatura.

Fuente: [8]

Como observamos en la figura 1.1, las diferencias entre los tres tipos de materiales son notables. En los metales el nivel de ocupación de los electrones llega hasta la BC, es esta la razón de los valores de resistividad bajos de este tipo de materiales y por consecuencia su alta conductividad eléctrica.

Para el caso de los semiconductores puros (ó intrínsecos) y de los aislantes, el nivel ocupacional se mantiene en la banda de valencia. Esto se fundamenta en que si todos los enlaces del cristal que son posibles, se encuentran están efectuados, todos los estados energéticos de la BV estarán ocupados y por consiguiente en la BC no habrá electrones [7]. Sin embargo una excitación suficiente de los electrones de valencia en los semiconductores es capaz de promoverlos hacia la BC.

La promoción electrónica se basa en la ruptura de un enlace (par electrónico) para lo que se requiere utilizar cierta energía cuya magnitud está delimitada por el ancho de banda de energías prohibidas (E_g). Cuando un fotón de energía mínima igual al E_g incide en un semiconductor, su energía es absorbida por el material produciendo la ruptura del enlace y provocando que un electrón de la BV emigre a la BC. Debido a lo cual aparece un electrón libre en la BC y un hueco en la BV y como consecuencia la resistividad del semiconductor se ve disminuida, tendiendo este material al comportamiento eléctrico de los metales. [6]

En el caso de los materiales aislantes, el E_g es tan amplio (4-8 eV) que ninguna excitación energética normal sería suficiente para promover la migración de los electrones. Razón por la cual se dice que no es posible flujo de electricidad a través de este tipo de materiales.

El valor de la transición electrónica E_g , el cual se mide normalmente en electrón volts (eV), determina la naturaleza eléctrica del sólido y suministra el valor límite de frecuencia a la cual el sólido no es transparente. En algunos sólidos E_g cae en la región visible (1.7-3.0 eV) y es responsable del color de los mismos. Si E_g es menor de 1.7 eV el sólido es negro, pues absorbe toda la radiación visible. [9]

1.2 Películas Delgadas

La sensibilidad de los materiales semiconductores a la luz (fotones), ha despertado cada vez más el interés por preparar películas delgadas semiconductoras para ser aprovechables en el diseño de dispositivos optoelectrónicos como los fotovoltaicos (celdas solares), fotoconductivos, fotodetectores (detectores de infrarrojo, intensificadores de imagen),

dispositivos electroluminiscentes (láseres); todos ellos estrechamente relacionados con el avance de la tecnología.

Entre los métodos más sencillos y económicos utilizados para el crecimiento de películas delgadas tenemos los llamados métodos químicos, como sol-gel, depósito en baño químico (DBQ), electrodeposición, rocío pirolítico, etc.

Sin embargo, destaca por su sencillez el DBQ, que consiste en el depósito controlado del material semiconductor en un sustrato adecuado. La reacción química se da en una solución acuosa constituida de varias sustancias fuentes de los iones necesarios para el depósito del material. El resultado son películas delgadas homogéneas y bien adheridas al sustrato. Las propiedades físicas de las películas dependen de las condiciones particulares de crecimiento. En la 3ª Sección de este capítulo se realizará una descripción tanto del mecanismo como de las diferentes etapas, y de los parámetros que mayor influencia tienen en la reacción de crecimiento.

1.3 Semiconductores Ternarios

Las películas delgadas de semiconductores ternarios han resultado ser materiales prometedores para una variedad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, sobre todo en celdas fotovoltaicas. La razón de esto es la posibilidad de utilizar materiales de propiedades intermedias entre los correspondientes a las sustancias binarias puras. [10]

Comúnmente este tipo de materiales se fabrican por métodos físicos, los cuales requieren condiciones como el vacío y por lo tanto resultan poco económicos y con cierto grado de dificultad en su operación. Es por ello el interés de preparar estos materiales por métodos económicamente más ventajosos y que no sacrifiquen en gran medida su calidad, como es el método DBQ. [10, 11, 12]

2. Sulfuro de Cadmio (CdS)

2.1 Propiedades del CdS y Aplicaciones como Película Delgada

El CdS es un material semiconductor perteneciente al grupo II-VI de la clasificación. Es un material de gran interés ya que por sus propiedades optoelectrónicas, películas delgadas de este semiconductor pueden utilizarse en algunos dispositivos como detectores de radiación, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares, láseres, etc. [3, 2, 13, 14]. En gran parte de las aplicaciones es necesario la impurificación, con el fin de disminuir su resistividad eléctrica.

En la tabla 1.1 se muestran las principales propiedades físicas y químicas del CdS.

La celda solar del tipo CdS/CdTe es una de las más promisorias en la actualidad, ya que está formada por materiales policristalinos los cuales se pueden preparar por técnicas muy sencillas y económicas como el método de DBQ. Por esta razón ha sido tema de gran investigación en los últimos años [3, 14]. En la siguiente figura se esquematiza una celda solar de CdS/CdTe.

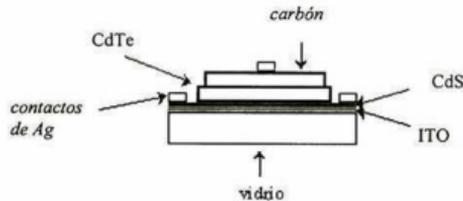


Fig. 1.2 Esquema de una celda solar de CdS/CdTe.

Fuente: [3]

Tabla 1.1 Propiedades Químicas y Físicas del CdS

Peso Molecular	144.777 g/mol
Punto de Fusión	1750 °C
Densidad	4.83 g/cm ³
Solubilidad	en ácido, insoluble en agua ($K_{ps} = 7.1 \times 10^{-27}$)
Color	amarillo-naranja
Estructura cristalina	cúbica (zincblenda) y hexagonal compacta (wurzita)
Constantes de Red [wurzita (fase estable)]	$a = 4.136 \text{ \AA}$ $c = 6.713 \text{ \AA}$
Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)	a 0 K: 2.58 eV a 300 K: 2.53 eV
Resistividad Eléctrica (ρ)	del orden de 10 ⁸
Índice de Refracción	$n = 2.5$
Constante dieléctrica estática	$\epsilon = 8.9$
Movilidad Eléctrica	$\mu = 210. \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$
Relación masa efectiva del e⁻, masa del e⁻ libre	$m_e/m_0 = 0.2$

Fuentes: [15, 16, 6, 17]

3. Técnica de Depósito en Baño Químico (DBQ)

DBQ es una técnica química de crecimiento de películas delgadas en solución. Los componentes básicos de DBQ son tres: un compuesto fuente del ión metálico del semiconductor, un compuesto que suministre a los iones OH^- (pH alcalino) y por último la fuente del ión no metálico.

Tratando de describir con cierto detalle el proceso de formación de un recubrimiento semiconductor por el método DBQ, pueden mencionarse cuatro fases o etapas importantes del crecimiento del material, cada una de estas etapas es caracterizada por diferentes reacciones químicas y afectada por diversos parámetros de reacción [8]. Cambios críticos en las condiciones de la reacción, pueden producir variaciones cualitativas y cuantitativas en las reacciones individuales del mecanismo. Dichos cambios llegan a influenciar en diferentes grados a las propiedades físicas del material resultante.

En este apartado del capítulo de antecedentes, se presentará el mecanismo de reacción que se ha propuesto para la síntesis de las películas delgadas de CdS preparadas en este estudio. Este mecanismo está basado en el propuesto para un sistema amonio-tiourea, por una de nuestras referencias consultadas [18].

También se hará una descripción de los principales parámetros que afectan al depósito en general de películas delgadas por DBQ:

3.1 Etapas y Mecanismo de la reacción de depósito de CdS sobre sustratos de vidrio

La reacción global de la síntesis del CdS es la siguiente:



en donde se observa que los actores principales de la reacción son el ion cadmio (Cd^{++}), la thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) y los iones hidróxido (OH^-); que al ponerse en contacto bajo condiciones adecuadas de reacción, generan al CdS y dos productos secundarios más (H_2CN_2 y H_2O). A continuación se describe el desarrollo de la reacción por pasos, además se observará que en realidad están presentes otras especies que no intervienen directamente en la formación del CdS, pero que en un momento dado también pueden

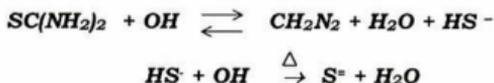
influir en las propiedades de este sólido (como el tipo de sal de cadmio utilizada como fuente del ion metálico [18]).

A ese primer momento en que las especies químicas disueltas se ponen en contacto se le conoce como **fase de incubación**. Esta primera etapa se caracteriza por que es aquí cuando empiezan a establecerse todos los diferentes equilibrios químicos que regirán la termodinámica del sistema de reacción.

Por su parte, en cada una de las soluciones que se emplean ocurre la disociación de los compuestos. Las primeras reacciones del mecanismo que se muestran a continuación, representan la disociación de la sal de cadmio y de la fuente de OH^- y lo mismo ocurre para cada una de las soluciones acuosas que se utilizan.



La tiourea es un compuesto orgánico que frecuentemente es utilizado como fuente de los iones S^{2-} en este tipo de reacciones. La hidrólisis de la tiourea se lleva a cabo en dos partes en las que es necesaria la presencia de OH^- y de temperatura, como se muestra en las siguientes reacciones [19].



Después de este proceso, los iones S^{2-} pueden quedar libres en la solución para combinarse con los iones Cd^{++} presentes. Las condiciones que favorecen a la hidrólisis (pH alcalino y temperatura), son satisfechas usualmente durante el desarrollo de la reacción de DBQ.

Sin la presencia de un agente complejante de los iones Cd^{++} , la formación brusca de CdS es inevitable, así este material precipita sin control hacia el fondo del vaso de la reacción, y la adhesión al sustrato resulta prácticamente imposible. De hecho, el principio básico de éste método químico de preparación de películas delgadas semiconductoras, es precisamente el control adecuado de la precipitación del sólido [20].

El ion Cd^{++} , puede ser acomplejado o ligado entre otros iones, por el ion OH^- y por el ion citrato $(C_6H_4O_7)^{4-}$, como se ilustra en las siguientes reacciones químicas.



Con el transcurso de la reacción y la energía que proporciona un aumento de temperatura del baño, los iones complejos formados, gradualmente van liberando al Cd^{++} de manera que una porción muy pequeña de ellos se encuentra libre en la solución.

En la **etapa de nucleación**, los iones Cd^{++} libres se combinan con OH^- formando núcleos de precipitado de hidróxido de cadmio $(Cd(OH)_2)$, estos son los activantes del sustrato y se internan de tal manera en su estructura que llegan a formar parte constitutiva del mismo. La parte hidroxilica del $Cd(OH)_2$ presenta cierta afinidad por la estructura del vidrio, por ello se dice que de esta etapa depende la fuerza de adhesión de la película al sustrato. En la figura 1.3 se esquematiza la etapa de la nucleación del sustrato.

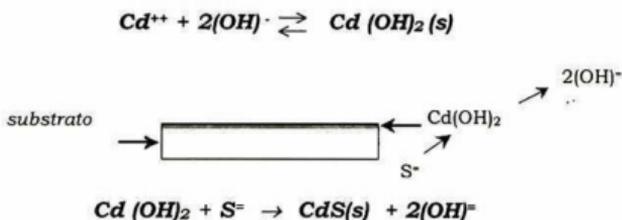


Fig. 1.3 Etapa de nucleación del sustrato e inicio de la etapa de crecimiento de la película.

Como vemos en la figura anterior, una vez que el sustrato es "activado", los iones S^- desplazan a los OH^- formándose así la primera capa de CdS en el sustrato, la que servirá como una especie de superficie catalítica sobre la cual la película continuará creciendo. A este proceso de síntesis del CdS se le conoce como condensación *ión por ión*, sin embargo

no es posible evitar la formación de los centros de nucleación en la solución de crecimiento.

Lo anterior nos sugiere que pueda presentarse otro mecanismo más de síntesis de la película delgada, en el que cúmulos de CdS podrían adherirse a la película, este es el proceso conocido como condensación *cluster por cluster*.

A la etapa en la que el espesor de la película aumenta progresivamente con el tiempo se le conoce como la **etapa de crecimiento** (fig. 1.4), misma que culmina dependiendo de las condiciones particulares del medio.



Fig. 1.4 Etapa de crecimiento de la película.

Cuando la condensación del CdS en la solución de crecimiento es tal que la presencia de cúmulos de precipitado llega a entorpecer el incremento del espesor de la película, se dice que ha terminado la etapa de crecimiento, e iniciado la última de las fases de la reacción de depósito.

En realidad, el agotamiento de los iones precursores del semiconductor, representaría correctamente a la **etapa final** de la reacción de DBQ, no obstante la etapa de crecimiento es normalmente limitada por la sobresaturación del baño. Por ello, esta última etapa es fácilmente apreciable por el aspecto amarillo y polvoso del baño.

En la figura 1.5 se esquematiza lo que sucede en el sustrato cuando se presenta la etapa final del DBQ.



Fig. 1.5 Etapa final de la reacción de DBQ sobre sustratos de vidrio.

Los cúmulos de precipitado que se observan en la figura anterior sobre la superficie de la película, son perfectamente removibles ya que las fuerzas que los unen son muy débiles.

La inmersión prolongada del sustrato con la película adherida iniciada esta última etapa, puede incluso afectar al espesor terminal de la película dependiendo del grado de la sobresaturación [21].

3.2 Parámetros Relevantes en la Técnica de DBQ

Los parámetros más importantes en una reacción de depósito en baño químico son:

3.2.1 Agente complejante del ion metálico

En la técnica DBQ el control de la precipitación es fundamental para la obtención de películas de buena calidad (entiéndase de buena calidad, aquellas que resulten homogéneas y bien adheridas al sustrato). Sin la presencia de un agente complejante la velocidad de la síntesis del CdS estaría regulada solo por la interacción entre los iones cadmio y sulfuro, que se encontrarían casi totalmente disponibles en la solución. Cuando el producto de las concentraciones de los dos iones excede al valor de la constante del producto de solubilidad K_{ps} (ver tabla 1.1), el CdS precipita [20, 22] de manera acelerada en el fondo del vaso de reacción.

Naturalmente, la precipitación acelerada es indeseable al intentar preparar recubrimientos, ya que no hay suficiente tiempo para que se lleve a cabo efectivamente la etapa de nucleación del sustrato de manera que la adhesión del semiconductor resulta muy deficiente o nula.

En la técnica DBQ de recubrimientos de CdS la disposición del ion cadmio se encuentra regulada por el complejante o ligando, quien es un anión o molécula que interactúa con él a través de pares electrónicos libres, dicha interacción electrostática origina lo que se conoce como ion complejo. Se conocen algunas especies químicas que son capaces de complejarse al Cd^{++} como los iones hidróxido (OH^-), el amoníaco (NH_3), el ion cianuro (CN^-), el ion citrato ($C_6H_5O_7$)⁻², entre otros. [16]

3.2.2 Temperatura del baño químico

Películas de CdS de buena calidad pueden ser obtenidas a una temperatura ambiental, sin embargo un incremento de ésta tiene gran influencia en el proceso de crecimiento ya que provoca los siguientes efectos: eleva el grado de disociación de los compuestos y iones complejos en el baño químico, aumenta la energía cinética de todos los iones y por tanto sus interacciones.

Esto trae como consecuencia que el periodo de incubación disminuya en gran medida, y que la etapa de crecimiento inicie rápidamente incrementándose linealmente el espesor en función del tiempo [18].

En un trabajo anterior en el que estudiamos el efecto de la temperatura de depósito en películas de CdS, encontramos que se pueden obtener películas de buena calidad en todo el intervalo de temperaturas estudiadas (30 a 80 °C). Pero el mayor efecto de la temperatura fue precisamente el incrementar la razón de crecimiento de las películas, otras propiedades como el *Eg* no son afectadas por este parámetro. [5]

3.2.3 pH del baño químico

El pH del baño es otro factor muy importante en la reacción, ya que la hidrólisis de la tiourea depende directamente de la presencia del número de iones OH^- presentes, por ello la alcalinidad del medio es indispensable para que haya mayor disponibilidad de los iones S^{2-} . Un pH alcalino aumenta el índice de crecimiento de la película [18]. Otros estudios han indicado que existe un pH óptimo para el crecimiento de películas de CdS por esta técnica, que es igual a 10 [2, 21].

3.2.4 Tiempo de reacción de depósito

Podría ser lógico que entre más tiempo el sustrato permanezca inmerso en el baño, mayor será el espesor de la película obtenida. Sin embargo, sabemos que esto se ve limitado por la etapa final de la reacción.

En otro estudio se ha sugerido que la exposición prolongada de la película en el vaso de reacción, influye por que el recubrimiento puede desprenderse del sustrato [21]. Otra de las limitantes del tiempo de inmersión en el espesor es la evaporación de la solución, fenómeno que resulta más importante entre mayor sea la temperatura del baño.

3.2.5 Composición cuantitativa del baño químico

La influencia de las concentraciones de cada uno de los componentes, se explica basándonos en el mecanismo de reacción que se proponga para el sistema en estudio. Un ejemplo de esta influencia es el siguiente, si se trata de la concentración de la solución fuente de los iones Cd^{2+} en la síntesis de películas delgadas de CdS, una baja concentración de ésta fuente metálica tiene una consecuencia directa disminuyendo la razón de crecimiento de las películas [18].

Capítulo 2

Materiales y Métodos

1. Síntesis

Sin duda la parte fundamental del desarrollo experimental de este estudio, así como de otros orientados en la misma dirección, es la preparación de las muestras a analizar, las cuales debieron cumplir en primera instancia con ciertas características como la homogeneidad de toda la película y su buena adherencia al sustrato, que en nuestro caso se trata de *vidrio portaobjetos coming*.

Por tanto todas aquellas películas que no cumplieron con lo anterior fueron definitivamente rechazadas, dejando la necesidad de modificar uno o más parámetros de la reacción química de depósito de manera que futuros intentos resultaran en películas de una calidad satisfactoria.

Se realizó un control sistematizado de todos los parámetros que pudieran modificar las condiciones termodinámicas de la reacción. Esto con el fin de entender de qué manera algunas condiciones influyen en las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de los recubrimientos.

1.1 Condiciones generales de reacción

Todo el material empleado fue cuidadosamente lavado con agua y extrán MA 01 alcalino de Merck; además, fue enjuagado con agua deionizada para arrastrar iones como el Cl^- que el agua corriente contiene. Los sustratos se trataron de manera similar solo que en este caso el procedimiento es aún más riguroso en vista de que las huellas o restos de suciedad pueden afectar la calidad de la película.

Para la síntesis, se empleó un *baño de agua* con control de la temperatura *marca Felisa modelo FE-375*, como el que se observa en la figura 2.1. Inmediatamente después de preparada la fórmula química en el

vaso de precipitados de 100 mililitros, los substratos se ubicaron de manera que no se obstaculizaran entre sí. Por último el vaso se instaló en el *termobaño* programado a una temperatura de 70 °C, ó en un gabinete en el caso de los crecimientos a temperatura ambiente.

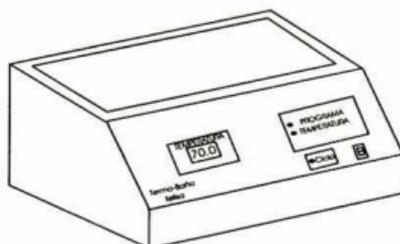


Fig. 2.1 *Termobaño utilizado para la síntesis de las películas de CdS.*

Transcurrido el tiempo de depósito fijado a una temperatura constante, el vidrio portaobjetos se extrajo del baño químico con ayuda de unas pinzas. Finalmente se elimina el material excedente frotando la muestra con algodón con agua, esto además es útil como una prueba de la adherencia de la película. El agua de los lavados fue recuperada para su posterior confinamiento, y una vez que el recubrimiento se secaba, se encontraba listo para su caracterización física.

1.2 Condiciones particulares de reacción. Fórmulas

1.2.1 Películas de CdS

A continuación presentamos la composición de las diferentes fórmulas de crecimiento que utilizamos para la síntesis de las películas de CdS. Las condiciones de síntesis que se describen son el resultado tanto del interés por estudiar la influencia de algunos parámetros en particular como de cierta experiencia adquirida respecto a las condiciones óptimas de crecimiento de películas de CdS [4, 5]. En el capítulo de análisis de los resultados, exponemos la influencia que las condiciones de reacción estudiadas en este trabajo ejercen sobre las propiedades ópticas y estructurales de la películas.

1.2.1.1 Fórmula A

Se prepararon películas de CdS a una temperatura de 70 °C utilizando a la que llamamos fórmula A, y que a continuación describimos.

- 25 ml de cloruro de cadmio (CdCl_2) 0.1M. *Fuente de los iones metálicos Cd^{++}*
- 20 ml de citrato de sodio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1M. *Agente acomplexante del ion Cd^{++}*
- 15 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) 4M. *Agente acomplexante y fuente de los iones OH^-*
- 10 ml de tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1M. *Fuente de los iones S^-*
- agua deionizada c.b.p. 100 ml

Una vez sumergidos y ordenados 5 substratos, el vaso de reacción fue herméticamente tapado empleando papel parafina. Como observamos, uno de los constituyentes de la fórmula A es el NH_4OH , que es una disolución acuosa del gas amoníaco (NH_3). La reacción en el equilibrio se escribe:



Como se ve, el equilibrio puede desplazarse a la izquierda produciéndose el gas. Al tapar el vaso evitamos que el NH_3 escape del sistema de depósito y por tanto que se agoten los iones OH^- , uno de los componentes básicos de la reacción.

De este sistema surge la primera serie de muestras a la que llamamos serie A. Las condiciones de los recubrimientos de la serie A variaron solo en el tiempo en que permanecieron sumergidos en el baño químico.

Otro de los aspectos tomados en cuenta en este estudio, es la influencia que podría ejercer una solución reguladora del pH (ó buffer en inglés) en vista de la influencia que el factor pH provoca sobre las propiedades de las películas, situación ya tratada en el capítulo de los antecedentes del trabajo.

Para lo anterior, se diseñó una nueva fórmula que contemplaba como parte de sus constituyentes a la solución reguladora del pH.

1.2.1.2 Fórmula general con solución reguladora

- 25 ml de cloruro de cadmio (CdCl_2) 0.1M. *Fuente de los iones Cd^{++}*
- 20 ml de citrato de sodio dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1M. *Agente acomplejante*
- 5 ml de hidróxido de Potasio (KOH) 1M. *Fuente de los iones OH^-*
- X ml de solución buffer de ácido bórico, cloruro de potasio e hidróxido de sodio pH 10 ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KCl}/\text{NaOH}$)
- 10 ml de thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1M. *Fuente de los iones S^-*
- agua deionizada c.b.p. 100 ml

En general, puede decirse que una solución reguladora o buffer, es la que tiene tendencia a mantener constante su pH, aún cuando se le adicione un ácido o una base [23]. De esta manera la soln. reguladora controla las posibles variaciones del pH del sistema, sin producir cambios en la estequiometría de la película. En esta ocasión utilizamos como parte de la fórmula de síntesis a una solución de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KCl}/\text{NaOH}$. Así, se prepararon una serie de 4 baños siguiendo la fórmula antes descrita como base, y variando la proporción de volúmenes soln reguladora-agua.

De esta manera se obtuvieron 4 series de 5 muestras preparadas a 70°C de temperatura de reacción; las series **B**, **C**, **D** y **E** fueron sintetizadas respectivamente con 3.5, 7.5, 15 y 20 mililitros de solución reguladora (X).

Cabe destacar que para evitar pérdidas de iones OH^- por escape de NH_3 , se utilizó una base fuerte (KOH) como fuente de los mismos iones en lugar del NH_4OH . Esta modificación a la fórmula A contribuye además a evitar la contaminación del ambiente por amoníaco.

Generalmente el estudio de la influencia de los diversos parámetros de síntesis de las películas delgadas de CdS que han sido estudiadas, se limita a películas sintetizadas entre los 60 y 80 grados centígrados de temperatura [18, 22, 24, 25]. Como sabemos un aumento de temperatura incrementa el índice de depósito y por lo tanto disminuye los tiempos del crecimiento. Existen estudios en los que se han reportado películas de muy buena calidad preparadas en baño químico a temperatura ambiente [26].

Nosotros decidimos aprovechar la sencillez de la técnica DBQ e implementar una reacción con la cual fuera posible estudiar la influencia de la solución reguladora, pero ahora prescindiendo del termobañó y dejando que la depositación ocurra por sí misma. El hecho de no requerir un termobañó o cualquier otro sistema de calentamiento del baño químico,

representa otra ventaja más del método ya que lo hace aún más sencillo y sobre todo económico.

Para lo anterior, probamos algunas de las fórmulas ya utilizadas en la preparación de muestras con solución reguladora a 70°C. De esta manera se prepararon recubrimientos de CdS aplicando una vez más las fórmulas **B**, **C** y **D** pero almacenando el vaso, luego de la preparación de la solución de reacción, en un gabinete que se encontraba a la temperatura ambiental. En aquel momento la reacción de crecimiento transcurrió a una temperatura de alrededor de los 21 ° C y durante 24 horas.

1.2.2 Películas Mezcla

Como hemos visto hasta ahora, la simplicidad del método nos da la posibilidad de experimentados variando los diversos parámetros de reacción, lo que motiva de manera natural el intento de nuevos materiales que presenten diferentes características físicas. En nuestro capítulo de antecedentes, sección 3.2, presentamos los principales aspectos experimentales que se pueden estudiar en una reacción de crecimiento en solución, el agente acomplejante del ion metálico, la temperatura de reacción, el pH del medio, el tiempo de depósito y la composición molar del baño químico. En la sección anterior introducimos otro nuevo aspecto, la utilización de una solución reguladora y la influencia del volumen empleado en la fórmula de crecimiento.

Resulta atractiva la posibilidad de producir por DBQ películas delgadas a base de 3 elementos diferentes y que tengan aplicaciones optoelectrónicas potenciales. A la fecha ya se han producido películas de ternarios ($X_nCd_{n-1}S$) ó mezclas, sin embargo las técnicas utilizadas para ese fin son muy sofisticadas comparadas con DBQ. Algunos de los intentos orientados en esa dirección contribuyó en este campo sintetizando bicapas, es decir, dos materiales diferentes producidos en un mismo baño químico [12].

Nosotros experimentamos tomando como base nuestras fórmulas para preparar CdS y otras reportadas para producir PbS y CuS [1, 27], pero utilizando adicionalmente un compuesto fuente de otro ion metálico y un agente que fuera capaz de acomplejar a los dos iones metálicos en la solución. En particular, se incorporaron iones de plomo (Pb^{++}), de cobre (Cu^{++}) o de zinc (Zn^{++}), a las soluciones de crecimiento de sistemas de tiourea y iones de cadmio (Cd^{++}).

Casi todos los intentos resultaron en una serie de recubrimientos homogéneos y bien adheridos, solo que algunos fueron descartados por su escaso espesor. En este trabajo reportamos la caracterización de solo dos

de estas series, una preparada con cobre (Serie M-Cu) y otra preparada con plomo (Serie M-Pb). A continuación se presentan las fórmulas y especificaciones particulares de cada uno de los baños químicos preparados para sintetizar las series M-Cu y M-Pb.

1.2.2.1 Fórmula M-Cu

- X ml de cloruro de cadmio (CdCl_2) 0.1M. *Fuente de los iones Cd^{++}*
- Y ml de cloruro de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.1M. *Fuente de los iones Cu^{++}*
- 5 ml de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$) 50%. *Agente acomplejante de los dos iones metálicos Cd^{++} y Cu^{++}*
- 10 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) 4M. *Agente acomplejante y fuente de los iones OH^- .*
- 10 ml de hidróxido de potasio (KOH) 1M. *Fuente de los iones OH^- .*
- 10 ml de thiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) 1M. *Fuente de los iones S^- .*
- agua deionizada c.b.p. 100 ml, (X+Y= 50 ml)

Para la preparación de la serie M-Cu se partió de una fórmula reportada para producir películas de CuS [1]. Esta es una fórmula que en esencia es muy similar a las nuestras para sintetizar películas de CdS , ya que contiene todos los componentes básicos de la reacción de depósito en baño químico ya descritos en el capítulo anterior. Pero la diferencia básica con las fórmulas empleadas para CdS en este trabajo, es que en aquel caso la fuente del ion metálico es un compuesto de cobre.

En esta parte del trabajo nuestro interés fue preparar y estudiar películas obtenidas a partir de baños químicos compuestos de azufre y de diferentes proporciones de los iones Cd^{++} y Cu^{++} , con el objeto de intentar el crecimiento de un material constituido de estos tres elementós.

Para lo anterior fue necesario preparar diferentes baños en los que se varió sólo la proporción volumétrica de los compuestos fuente de los iones metálicos (Cd^{++} y Cu^{++}). De cada uno de los baños se obtuvieron 5 películas, 3 de ellas de 4 horas de depósito y las 2 restantes de 6 horas, todas a temperatura ambiente.

Para la caracterización física, se eligieron solo las muestras de 4 horas de depósito. En la siguiente tabla se presentan los volúmenes en ml de las soluciones de cadmio (X) 0.1 M y de cobre (Y) 0.1 M, que se utilizaron como parte de las diferentes fórmulas M-Cu, con las que se produjo cada recubrimiento de la serie M-Cu.

Tabla 2 *Proporción volumétrica de las fuentes de Cu⁺⁺ y Cd⁺⁺ para cada una de las películas de la serie M-Cu*

Película	X	Y
M-Cu0	50	0
M-Cu1	49.8	0.2
M-Cu2	49	1
M-Cu3	45	5
M-Cu4	40	10
M-Cu5	25	25
M-Cu6	10	40
M-Cu7	0	50

1.2.2.2 *Fórmula M-Pb*

- 12.5 ml de cloruro de cadmio (CdCl₂) 0.1M. *Fuente de los iones Cd⁺⁺*
- 1 ml de acetato de plomo [Pb(CH₃COO)₂] 0.5 M. *Fuente de los iones Pb⁺⁺*
- 20 ml de citrato de sodio dihidratado (C₆H₅Na₃O₇•2H₂O) 1M. *Agente acomplejante de los dos iones metálicos Cd⁺⁺ y Cu⁺⁺*
- 5 ml de hidróxido de potasio (KOH) 1M. *Fuente de los iones OH⁻*
- 20 ml de solución buffer de ácido bórico, cloruro de potasio e hidróxido de sodio pH 10 (H₃BO₃/KCl/NaOH).
- 10 ml de thiourea (SC(NH₂)₂) 1M. *Fuente de los iones S⁻*
- agua deionizada c.b.p. 100 ml

La serie M-Pb consta de 4 películas crecidas a la temperatura ambiental durante 3, 4, 6 y 7 días de depósito. Es una serie producida tomando como base la fórmula E para preparar recubrimientos de CdS, pero diseñada tomando en cuenta un propósito similar al de la serie M-Cu.

En fórmula de la Serie M-Pb, a diferencia de la E se adicionó otro componente más, el acetato de plomo 0.5 M como fuente de iones Pb⁺⁺, ajustándose al volumen y a la concentración de la fuente de Cd⁺⁺ de manera que la proporción de ambos iones en la solución fuera comparable. Con esta fórmula intentamos la preparación de un material a partir de cadmio, plomo y azufre, sin embargo en general estábamos interesados en conocer cualquier clase de influencia que la presencia de los iones Pb⁺⁺ pudieran ejercer sobre las propiedades físicas de las películas de CdS.

2. Caracterización

En la primera sección de este capítulo de materiales y métodos, básicamente nos referimos a la preparación de los materiales a estudiar, describiendo todos los aspectos de importancia en relación con la síntesis. A continuación nos abocaremos al aspecto de la caracterización de los materiales que se obtuvieron.

Se describieron las características que se refieren a la apariencia física de los recubrimientos. Dichas características son: el color, la transparencia o la opacidad, la reflexión especular y la calidad de la homogeneidad y de la adhesión al sustrato.

Una determinación amplia de las propiedades físicas de las muestras es posible mediante el empleo de ciertas técnicas de caracterización. En general, dichas técnicas se fundamentan en el comportamiento que presentan los materiales ante agentes de excitación externos como la incidencia de fotones de luz, electrones o partículas pesadas como iones o átomos [9]. El análisis de los fenómenos resultantes de estas condiciones de excitación nos lleva a deducir las propiedades físicas que a simple vista no se pueden apreciar en los recubrimientos.

2.1 Difracción de Rayos X (DRX) [28, 29]

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz, pero de mucho menor longitud de onda. Comúnmente se utiliza el angstrom (Å) (igual a 10^{-8} cm), como unidad de medida de la longitud de onda de esta la región espectral los rayos X.

El origen de la difracción de los rayos X es la *periodicidad de los átomos* en una estructura cristalina y la similitud de la longitud de estas ondas con las distancias interatómicas de la red. Se dice entonces que un mismo fenómeno depende de la *física de los rayos X* y de la *estructura cristalina de la materia*.

En la figura 2.2 se representa este fenómeno físico de una manera esquemática simple.

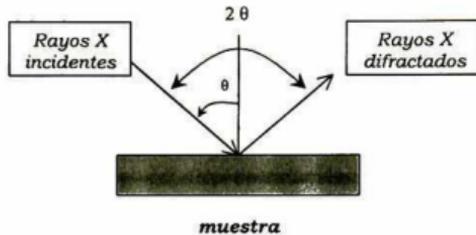


Fig. 2.2 Esquema simple de la Difracción de Rayos X.
Fuente:[28]

La radiación entrante excita a los átomos de la red cristalina y estos emiten ondas esféricas que se suman para producir las ondas de salida.

Aunque los átomos pueden servir como centros de dispersión de esta radiación, la condición necesaria para la difracción es la interferencia constructiva de las ondas dispersadas por el material. Es decir todas aquellas *ondas de salida* que están en fase se suman, y las que están fuera de fase se interfieren destructivamente eliminándose entre sí.

Entonces, un rayo difractado puede ser definido como un haz de luz neto compuesto de un gran número de rayos dispersados y mutuamente reforzados uno a otro. La difracción es entonces, esencialmente un fenómeno de la dispersión.

El fenómeno de difracción de rayos X está definido por la relación matemática conocida como la ley de Bragg. Esta relación establece las condiciones necesarias que se deben de cumplir para que la difracción ocurra.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Ecuación 1}$$

en donde n : es un número entero,
 λ : es la longitud de las ondas incidentes en el material,
 d : es la distancia entre los planos cristalinos del material y
 θ : es el ángulo de incidencia, también conocido como el *ángulo de Bragg*.

Experimentalmente, la ley de Bragg puede ser aplicada de dos maneras, la más común es en el *análisis de estructuras*. Utilizando rayos X de longitud de onda conocida λ y midiendo θ , es posible determinar el espaciamiento d de varios planos en un cristal.

La *espectroscopía de rayos X* es otra de las aplicaciones y tiene como objetivo, por el contrario de la anterior, determinar λ de la radiación usada a partir de un cristal de d conocida.

La DRX es una técnica de caracterización de materiales que nos permite el *Análisis de la estructura cristalina* del material a través de la identificación de las fases presentes y la determinación de: las orientaciones preferenciales de los cristales, el tamaño de grano, la presencia de tensiones (distorsiones de la red) y la composición (vía constantes de red).

Graficando los datos experimentales se obtiene el espectro de DRX descrito por los ejes 2θ (abscisas) e intensidad (ordenadas), y constituido por señales de difracción. Dichas señales son picos de intensidades medidas en unidades arbitrarias y ubicadas en 2θ grados. Graficando en escala logarítmica, es posible revelar picos débiles mismos que no es posible observar en la escala normal.

Los picos de difracción típicamente tienen la forma de una Gaussiana, así que ajustando los valores experimentales a este modelo matemático (ecc. 2), es posible obtener información estructural valiosa del material en estudio.

$$I = I_{max} \exp\{ [(\theta - \theta_{max}) / B]^2 \} \quad \text{Ecuación 2}$$

I_{max} : intensidad del pico de difracción

θ_{max} : ubicación del pico en ángulo 2θ

B : ancho del pico en su altura media

En sección 1.1.2.1 del capítulo de análisis de resultados, se describe la forma de obtener datos como el valor de las *constantes de red* y del *tamaño de grano*, a partir de los ajustes y de información de los espectros de difracción de rayos X.

La dimensión de la longitud de onda de los rayos X empleados comúnmente en DRX pertenece al intervalo de 0.5-2.5 Å. En este estudio el difractómetro empleado para el análisis de las muestras sintetizadas, utilizó radiación de 1.5406 Å de longitud de onda. El equipo empleado fue un *Difractómetro Rigaku D/max-2100*.

2.2 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT) [9, 30]

Los fenómenos que se presentan cuando sucede la interacción radiación-materia, son herramientas que se aprovechan para conocer las propiedades de un sólido. En la figura 2.3 se muestran ejemplos de dicha interacción.

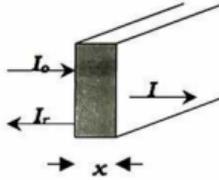


Fig. 2.3 Interacción radiación electromagnética-materia.

Fuente [9]

De la cantidad total de radiación que incide en la superficie de un sólido parte es absorbida (A), parte transmitida (T) y otra más, reflejada por el material (R). En ciertos casos, parte de la radiación incidente puede ser desviada en todas direcciones debido a fenómenos de dispersión.

A, T y R, son respectivamente la absorbancia, transmitancia y reflectancia y representan fracciones de energía que dependen de la longitud de onda de la radiación y de las características particulares del material.

Las propiedades ópticas de un sólido no magnético vienen determinadas por los valores de su *índice de refracción* (m), que varía con la frecuencia y está dado por un número complejo:

$$m=n+ik \quad \text{Ecuación 3}$$

en donde n es la parte real y k la parte imaginaria, a k se le conoce como el *coeficiente de extinción* y solo tiene significado frente a n cuando la absorción de radiación es importante.

Según la *ley de Lambert-Beer*,

$$I= I_0e^{-\alpha x} \quad \text{Ecuación 4}$$

la **absorbancia ó densidad óptica** (A ó DO) viene dada por la relación:

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \alpha x \quad \text{Ecuación 5}$$

En donde I_0 : intensidad de la radiación incidente
 I : intensidad de la radiación transmitida
 α : el coeficiente de absorción
 x : el espesor de la muestra

Alfa está relacionada con el coeficiente de extinción (k) a través de la relación:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Ecuación 6}$$

El coeficiente de absorción (α), como lo observamos en la ecuación 6, depende inversamente de la longitud de onda de la radiación.

Uno de los orígenes del color, son las absorciones específicas en la región visible del espectro electromagnético

Cuando la luz incidente I_0 pasa a través del material sin ser absorbida, se dice que este es transparente a tal radiación, una medida de esta transparencia es la **transmitancia** (T) la cual está definida por la siguiente relación.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ecuación 7}$$

Por su parte la **reflectancia** (R) es la razón de intensidad de la luz reflejada (I_r) comparada con la de entrada (I_0). Cuando solo se considera una interfase, esta razón es llamada *coeficiente de reflexión de Fresnel* y debe ser diferente para ondas p y para ondas s. Suponiendo que la interfase separa al medio 1 (el aire) del medio 2 (el material), con sus respectivos índices de refracción n_1 y n_2 y ángulos de incidencia y refracción ϕ_1 y ϕ_2 , los coeficientes de reflexión de Fresnel (r) están dados por:

$$r_{12}^p = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{n_1 \cos \phi_1 - n_2 \cos \phi_2}{n_1 \cos \phi_1 + n_2 \cos \phi_2} \quad \text{Ecuación 8}$$

En el experimento de ERT para películas delgadas, más de una interfase está presente. La que está entre el aire (1) y la película (2), y la intermedia entre la película y su sustrato (3). Por ello la luz que se transmite a través de la interfase (película-sustrato) no puede ser ignorada.

La reflexión resultante es el conjunto de haces de luz que regresan al medio 1 (aire) y consistirá en aquella que es inicialmente reflejada de la primera interfase así como de la luz transmitida por la misma, y, que resulta de la luz reflejada por la segunda interfase. Cada transmisión sucesiva que regresa al medio 1 es más pequeña que la última, así la serie infinita de ondas parciales constituyen a la onda reflejada resultante.

La razón de amplitudes entre las ondas reflejadas resultantes y la amplitud de la onda incidente es definida como el coeficiente total de reflexión (R), las expresiones de R resultan análogas a las de los coeficientes de reflexión de Fresnel para una sola interfase. Para una película monocapa (dos interfaces), el coeficiente total de reflexión está dada por:

$$R^p = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)} \quad R^s = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2\beta)} \quad \text{Ecuación 9}$$

en donde:

$$\beta = 2\pi (d/\lambda) n_2 \cos \phi_2 \quad \text{Ecuación 10}$$

Las mediciones de R y T se realizaron en un equipo *FILM TEK 3000* (SCI, Inc.), el cual comprende básicamente la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético.

2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) [28, 31]

La MFA es una útil técnica de análisis de superficies de resolución atómica, en la figura 2.4 se esquematiza el mecanismo del análisis por microscopía de fuerza atómica.

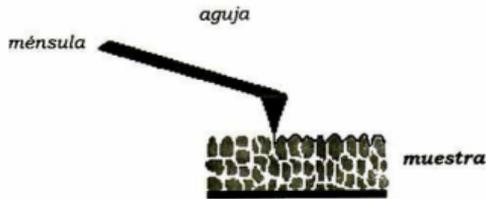


Fig. 2.4 Esquema del análisis por MFA.
Fuente: [28]

El principio básico de cómo el microscopio de fuerza atómica trabaja es muy simple. Una aguja atómicamente aguda explora la superficie de la muestra utilizando un mecanismo de retroalimentación que capacita al *scanner piezoeléctrico* para mantener la aguja a una fuerza constante, esto con el objeto de obtener información de la altura de la superficie de la muestra.

La fina aguja recorre la muestra, moviéndose de arriba a abajo con el contorno de la superficie. Dichos movimientos se fundamentan en las fuerzas de atracción o repulsión que la superficie analizada ejerce en la aguja. El encorvamiento de la ménsula, que sostiene a la aguja en la trayectoria de barrido de la muestra, genera un voltaje producto de las diferencias de intensidad de la luz medidas por el fotodetector del equipo.

Al finalizar el experimento el resultado es una micrografía de la muestra analizada. También es posible obtener mapas topográficos tridimensionales, los cuales pueden ser construidos por el procesador al graficar la altura local de la muestra contra la posición horizontal de la aguja.

Además de conocer cualitativamente la morfología superficial de las muestras, el propósito principal de este instrumento son las mediciones cuantitativas de la rugosidad de las superficies. La resolución que ofrece MFA en estas medidas es la siguiente: lateral de 5 nm y vertical de 0.01nm. El equipo que se empleó en este estudio es de la marca *Park Scientific Instrument*, de Unidad de Control SPC-400 y Unidad de Escaneo SFM-BD2-210.

2.4 Espectroscopia de Impedancias (EI) [32]

La mayoría de las propiedades de transporte eléctrico a través de materiales policristalinos puede ser explicada en términos de las características de sus constituyentes individuales. Los semiconductores policristalinos son materiales microestructuralmente heterogéneos, ya que es posible distinguir por dos tipos de fases conocidas como interiores de grano (ig) y fronteras de grano (fg).

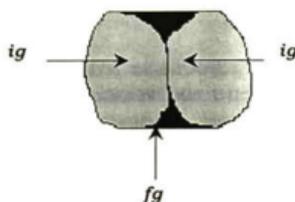


Fig. 2.5 Representación esquemática de los granos de un sólido, separados por una fase discontinua de fronteras de grano.

Fuente:[32]

Si las dimensiones del grano son suficientemente grandes como pequeñas las de las fg , las propiedades de transporte resultan similares a las del material volumétrico. Las fg de un material policristalino tiene una alta densidad de defectos debido a su ambiente cristalográfico, enlaces débiles y/o a la presencia de átomos de impurezas los cuales reducen la movilidad de la mayoría de los portadores de carga en la película. Así que las propiedades de transporte eléctricos de las películas policristalinas están altamente influenciadas por las características de sus fg .

La Espectroscopia de Impedancias es una técnica apropiada para obtener información acerca de los materiales policristalinos. Esta técnica aprovecha las diferencias en las frecuencias de la respuesta eléctrica que los ig y las fg presentan en esos materiales. Así que por identificación del comportamiento eléctrico como una función de la frecuencia de cada fase, es posible obtener información eléctrica y microestructural relacionada con cada constituyente del material.

Para tales propósitos existe el modelo de **brick layer** el cual ha dado buenos resultados, este modelo describe a los materiales policristalinos como una cadena tridimensional de cristales de forma cúbica de tamaño D . Estos cubos representan a los granos de resistividad ρ_g separados por fronteras de grano de ancho d y resistividad ρ_g .(fig. 2.6).

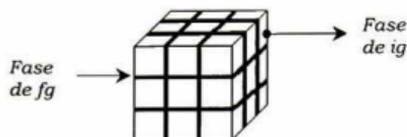


Fig. 2.6 Esquema representativo de los materiales policristalinos, según el modelo de brick layer.

Fuente [32]

Según el modelo matemático, cada componente o fase del material policristalino pueden ser representados por un circuito RC, en donde R es la resistencia eléctrica y C la capacitancia. Se asume que los dos circuitos están conectados en serie.

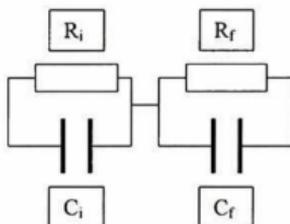


Fig. 2.7 Circuitos RC que representan los dos tipos de fases del material policristalino según, el modelo de brick layer.

Cada circuito RC se asocia al interior de los granos (*ig*) y a las fronteras de grano (*fg*) respectivamente.

Hemos ajustado el modelo matemático a las medidas experimentales de impedancia obtenidas de una película de CdS químicamente depositada. El resultado del ajuste nos proporciona finalmente la resistencia y la capacitancia de cada fase de la estructura policristalina (*ig* y *fg*).

Esto produjo, importante información estructural y eléctrica de la película semiconductor de CdS, a través de las siguientes relaciones que el modelo establece.

$$x_{fg} = 3 \frac{C_{ig} \varepsilon_{fg}}{C_{fg} \varepsilon_{ig}} \quad \text{Ecuación 11}$$

$$\frac{d_{fg}}{D} = \frac{C_{ig} \varepsilon_{fg}}{C_{fg} \varepsilon_{ig}} \quad \text{Ecuación 12}$$

$$\rho_{ig} = \frac{R_{ig} S_s}{d} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\rho_{fg} = 3 \frac{R_{fg} S_s}{x_{fg} d} \quad \text{Ecuación 14}$$

En donde x_{fg} y d_{fg} son respectivamente la fracción volumétrica y el espesor de las fg , D es el tamaño del grano.

Las correspondientes capacitancias y resistencias de ig y fg se simbolizan como C_{ig} , C_{fg} , R_{ig} y R_{fg} , respectivamente.

Las fórmulas 13 y 14 incluyen el espesor d de la película, el cual fue previamente determinado. Para la determinación de los parámetros microestructurales a partir de las mediciones de impedancia por medio de estas fórmulas, se asume que las constantes dieléctricas estáticas de ambas fases son idénticas ($\varepsilon_{fg} = \varepsilon_{ig}$).

Las mediciones de impedancia fueron realizadas usando el equipo Schlumberger Technologies 1260 impedance grain-phase analyzer, utilizando para la medición una estructura de sandwich electrodo-película-electrodo. Como electrodos se emplearon: vidrio ITO (también como sustrato) y pintura de plata en el otro extremo del arreglo.

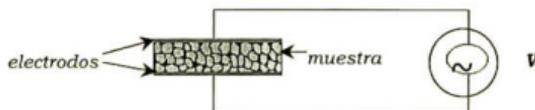


Fig. 2.8 Diagrama experimental de las mediciones de impedancia.

Fuente: Construcción Propia

Con el objeto de obtener una medición de impedancia representativa de toda la película, se tomó la lectura de impedancia en diez puntos distintos de la superficie de la película.

Las mediciones fueron realizadas en el rango de 0.1 Hz a 50 KHz, adelantando un poco los resultados, las 10 resultaron del mismo orden numérico, lo cual da una idea clara de la homogeneidad de la película. La amplitud de las señales fue de 0.5 V.

2.5 Espectroscopia Raman (ER) [9, 33]

Cuando un haz de luz monocromático incide sobre una muestra (ver fig. 2.9) parte de la luz que no es absorbida es dispersada en todas direcciones. La mayor parte de esta luz tiene la misma frecuencia que la que incide pero una porción muy pequeña tiene frecuencias distintas. Este cambio de frecuencia en la luz dispersada se denomina **efecto Raman** y se debe a que algunos fotones de la luz incidente interaccionan con el material, creando o destruyendo vibraciones moleculares.

La ER se basa precisamente en el efecto Raman para obtener las frecuencias de vibración moleculares (ν_M) y otras propiedades relacionadas.

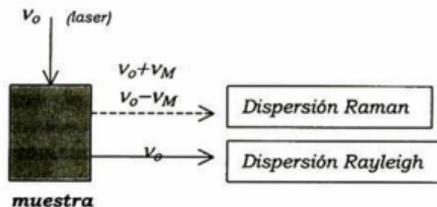


Fig. 2.9 Representación esquemática del equipo de ER.

Fuente: [33]

En el experimento de la ER de la figura 2.9, muestra es irradiada por un intenso rayo láser de la región **Uv-Vis** (ν_0), observando una *dispersión perpendicular* al haz incidente. La diferencia entre ER y la Espectroscopia Infrarrojo, es el tipo de la fuente de excitación.

Como se ve en la figura anterior, hay dos tipos de dispersión durante la medición. La llamada *dispersión Rayleigh* la cual tiene la misma frecuencia que la luz incidente (ν_0) y es de gran intensidad; una mínima parte de la luz dispersada se le conoce como *dispersión Raman* (de frecuencias: $\nu_0 \pm \nu_M$). Esta última es la que proporciona información de la

muestra; cuando los fotones incidentes tienen la misma frecuencia que una de las vibraciones moleculares del material analizado, estos fotones son absorbidos y su energía se gasta al excitar una vibración.

El espectro de la luz dispersada tiene un pico central muy fuerte en ν_0 (*pico Rayleigh*), pero además aparecen varios picos Raman mucho más débiles ubicados en las frecuencias $\nu_0 \pm \nu_M$ tantos como vibraciones activas en Raman tenga el material. Las líneas de frecuencia $\nu_0 - \nu_M$ y $\nu_0 + \nu_M$ son llamadas respectivamente Stokes y anti-Stokes. Partiendo de tales frecuencias se obtiene la frecuencia de vibración molecular (ν_M) según la ubicación de las señales en el eje x.

ER da información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas, el número de picos en el espectro está inversamente relacionado con el número de átomos en la molécula y su simetría.

En este trabajo reportamos el análisis Raman de las películas de la serie M, serie preparada como se describió antes en la sección 1.2.2 de este capítulo. Las mediciones se realizaron con un *Sistema Micro Raman* que utiliza un microscopio *OLYMPUS BX40* de objetivo 100X y una línea de excitación laser de 632.8 nm.

Este equipo nos proporciona espectros de intensidad contra frecuencia, de manera que, las señales de frecuencia que aparecen pertenecen a las vibraciones moleculares de las muestras analizadas.

Se sabe que además de las vibraciones moleculares existen otros fenómenos que interactúan con la luz y producen un desplazamiento Raman, como rotaciones moleculares o algunas transiciones electrónicas.

2.6 Espectroscopía de Reflectancia Difusa (ERD) [34, 35, 36]

El fenómeno de la Reflectancia Difusa se presenta cuando se hace incidir luz a una superficie rugosa. Como en cualquier otro tipo de superficie, parte de la radiación incidente es transmitida por el material, otra más es absorbida y la última es reflejada especularmente. Sin embargo por la naturaleza topográfica de una muestra rugosa la radiación es reflejada aleatoriamente en la superficie.

Después de una combinación de todas estas interacciones se produce una dispersión en retroceso de la radiación desde la muestra, es decir un haz neto de luz es devuelto (ver figura 2.10).

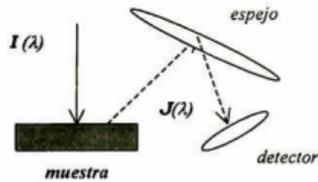


Fig. 2.10 Representación esquemática del equipo de RD.

Fuente: [34]

La técnica de RD es una técnica de caracterización que nos puede proporcionar información óptica valiosa de muestras rugosas, el equipo de medición se esquematiza en la figura anterior.

Partiendo del fenómeno de Reflectancia Difusa y empleando el modelo matemático de KubelKa-Munk es posible obtener espectros de absorción óptica de tales materiales.

La reflectancia difusa (R_d) se relaciona directamente con la intensidad de la luz dispersada e inversamente con la intensidad de la luz incidente, como se ve en la ecuación 15.

$$R_d(\lambda) = \frac{J}{I} \quad \text{Ecuación 15}$$

El modelo de KubelKa-Munk no es el único pero sí uno de los más utilizados para la obtención de espectros de absorción óptica, a partir de espectros de reflectancia difusa.

Este modelo matemático hace las siguientes consideraciones: La muestra es un material opaco, homogéneo y de tiene un volumen regular de espesor d . Además es absorbedor de luz con un coeficiente de absorción k y dispersor de luz caracterizado por el parámetro S .

Las ecuaciones de balance de flujo de la energía óptica se plantean haciendo las consideraciones anteriores. Dichas ecuaciones tienen las siguientes formas:

$$-\frac{dI}{dx} = -(k+S)I + S \quad \text{Ecuación 16}$$

$$-\frac{dJ}{dx} = -(k+S)J + S \quad \text{Ecuación 17}$$

Combinando adecuadamente las ecuaciones 16 y 17, considerando muestras infinitamente gruesas y despejando k/S , se obtiene la conocida función de Kubelka-Munk.

$$F(R_{d\infty}) = k/S = \frac{[1-R_{d\infty}]^2}{2R_{d\infty}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Así, calculando $F(R_{d\infty})$ (medida de la absorción) a partir de los resultados de $R_{d\infty}$ (reflectancia), se puede construir el espectro de absorción óptica de las muestras con $F(R_{d\infty})$ contra longitud de onda como ejes de la gráfica del espectro de absorción.

En este trabajo presentamos el análisis de los espectros de absorción de las películas que resultaron opacas y rugosas. Dichas películas son la mayoría de las sintetizadas por la fórmula M, descrita en la sección 1.2.2.1 de este capítulo.

Las mediciones de reflectancia para este estudio, se obtuvieron con un *Espectofotómetro de fibra óptica modelo SD-2000* de la marca OCEAN OPTICS, con fuente de poder *Analytical Instrument Systems*, y con lámpara DT-1000 de deuterio y tungsteno halógeno. El intervalo espectral de la medición corresponde básicamente a la región del visible del espectro electromagnético (350-800 nm).

2.7 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (EUV) [9]

En la región espectral del Ultravioleta (200-380 nm) y Visible (380-780 nm) tienen lugar absorciones debidas a transiciones electrónicas internas de los electrones entre distintos niveles energéticos. Cuando en la zona del visible aparecen bandas de absorción, se dice que corresponden a

las transiciones electrónicas, mismas que son responsables del color en la mayoría de los sólidos.

La determinación de parámetros como el ancho de banda de energías prohibidas (E_g), es uno de los usos principales de la técnica de EUV. Este parámetro se relaciona, de acuerdo con el modelo de las bandas de energía descrito en la sección 1.1, con el valor límite de energía de la luz que el sólido empieza a absorber. Así que un fotón que tenga esa mínima energía es capaz de excitar a un electrón de la banda de valencia promoviéndolo hacia la banda de conducción y absorbiendo su energía.

En este estudio se aprovechó el fenómeno de absorción óptica con el objeto de determinar el E_g de las películas de la serie E-Pb. En la sección 2.2.2.1 del capítulo 3 se describe la manera de obtener el valor de E_g a partir de los espectros de absorción óptica de luz Uv-Vis.

El equipo utilizado para tal fin es un *Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible Lambda 2* de la marca PERKIN ELMER. El rango espectral seleccionado para la medición de la absorción fue de los 650 a los 300 nm de longitudes de onda.

Este equipo de medición produce dos haces de luz monocromática, uno de ellos incide en la muestra y el otro en un portaobjetos limpio que sirve como referencia para comparar la intensidad de las radiaciones que pasan por los dos objetos (ver fig. 2.11).

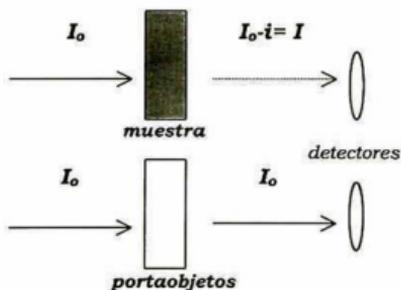


Fig. 2.11 Representación esquemática del equipo de EUV.
Fuente: Construcción Propia

En el esquema de la figura anterior:
 I_0 es la intensidad del haz de luz incidente
 i es la fracción de I_0 absorbida por el material

Es la intensidad de la radiación detectada después de pasar a través de la muestra (ó luz transmitida).

El experimento de absorción de luz Uv-Vis presenta la desventaja de que no toma en cuenta en la medición, la radiación que se refleja por el material. Si bien dicha intensidad no se transmite (y por lo tanto no es detectada), tampoco es absorbida por la muestra analizada.

Por su parte el experimento de ERT, ya descrito antes, resulta en cierta medida más exacto que la EUV ya que éste sí considera el fenómeno de la reflectancia.

Sin embargo, dicho inconveniente no es tan significativo en nuestros resultados, ya que la serie analizada por esta técnica (serie E-Pb) es menos reflejante que cualquiera de las series de CdS preparadas. Por tanto, EUV resulta una útil herramienta para analizar el comportamiento óptico de las películas mezcla de la serie E-Pb.

2.8 Retrodispersión Rutherford de iones (RBS) [9, 28]

La retrodispersión Rutherford de iones, mejor conocida por sus siglas en inglés como Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), es una técnica de análisis de superficies no destructiva y muy adecuada para el estudio de películas delgadas. La técnica se basa en la dispersión de iones de muy alta energía por la muestra estudiada (>1 MeV). En la figura siguiente se muestra un esquema del dispositivo experimental de la RBS.

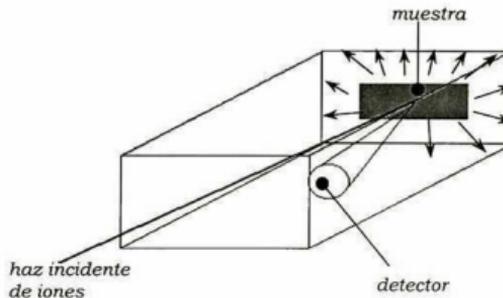


Fig. 2.12 Esquema de la cámara de dispersión de los iones incidentes, durante el experimento de RBS.

Fuente: [9]

El dispositivo experimental básico se compone de una fuente de iones cuya masa, energía y dirección están determinadas, además de la muestra y un analizador de energía con su correspondiente sistema de detección. La fuente de iones es un acelerador que suministra un haz de partículas monoenergéticas de H^+ o He^+ de entre 0.5 y 3 MeV.

En la Técnica de RBS iones ligeros como el He^{+2} son retrodispersados de tal manera que las pérdidas de energía debidas a las colisiones ya sean con electrones o con núcleos, pueden ser calculadas. El problema de la transferencia de energía durante el proceso de colisión, entre iones incidentes y el sólido se analiza en términos de conservación de la energía y del momento, como se hace en el caso clásico del choque entre dos cuerpos libres. Así, las pérdidas de energía por retrodispersión Rutherford están dadas por el cociente de energías E_b/E_i de la siguiente relación matemática.

$$k = \frac{E_b}{E_i} = \left[\frac{\sqrt{1 - \left[\frac{M_i}{M_T} \sin \theta \right]^2} + \left[\frac{M_i}{M_T} \cos \theta \right]}{1 + \frac{M_i}{M_T}} \right]^2 \quad \text{Ecuación 19}$$

a este cociente de energías se le denomina factor cinemático k y sus términos significan:

- M_i : masa del ion
- M_T : masa del blanco
- E_b : energía retrodispersada
- E_i : energía del impacto
- θ : es el ángulo de la dispersión

Si el detector de la cámara de análisis de RBS se ubica a 90° respecto al haz incidente, $\theta = 90^\circ$ y entonces la relación matemática número 19 se simplifica convenientemente a la ecuación 20 como sigue:

$$k = \frac{M_T M_i}{M_T + M_i} \quad \text{Ecuación 20}$$

De esta manera, el espectro de energía de los iones retrodispersados puede transformarse fácilmente en un espectro de masas de los componentes de la muestra obteniéndose una buena resolución en masa en los espectros RBS.

Los espectros RBS representan, al igual que los espectros de *Dispersión de iones de baja energía (ISS)*, el número de iones retrodispersados con un determinado ángulo en función de la energía. Sin embargo, a diferencia de los de ISS los de RBS no contienen picos, sino escalones, cuyos bordes de alta energía corresponden a iones dispersados por átomos en la superficie. Por otro lado las señales de energías menores corresponden a iones dispersados por las mismas especies atómicas pero a profundidades mayores. En realidad estas últimas señales corresponden a iones que han perdido parte de su energía por colisiones inelásticas durante su recorrido por el interior del sólido, puesto que tales pérdidas de energías son proporcionales al camino recorrido.

La técnica permite además, obtener información sobre la composición en función de la profundidad. La determinación de la composición de una película delgada se realiza a través de la altura de las señales en función de la energía.

En este trabajo se empleó RBS para el análisis de las películas de la serie E-Pb, ya que por los resultados obtenidos por las técnicas de EUV y DRX, teníamos un interés particular en conocer la composición de dichas películas.

Capítulo 3

Análisis de Resultados

1. Películas de CdS

1.1 Influencia de la solución reguladora del pH

El aspecto de todas las películas de CdS preparadas por las diferentes fórmulas (B, C, D y E), resultó similar. Son películas de color amarillo verdosa, de superficies no rugosas y homogéneas. Presentaron además cierta transparencia, reflexión especular y fuerte adhesión al sustrato.

1.1.1 Caracterización Física

Se realizó la caracterización física completa sólo de 3 de estas series en vista de que consideramos que para el fin perseguido, que es conocer la influencia de la solución reguladora del pH, es suficiente con el análisis de las series:

- A (serie preparada sin solución reguladora)*
- B (serie preparada con 3.5 ml de solución reguladora)*
- E (serie preparada con 20 ml de solución reguladora)*

La caracterización física se realizó a través de las primeras 3 técnicas descritas en la sección de 2 del capítulo de Materiales y Métodos. Estas son:

- Difracción de Rayos X (DRX)*
- Espectroscopía de Reflexión y Transmisión (ERT)*
- Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)*

El análisis de las mediciones eléctricas efectuadas se realizará de manera aislada la sección 1.3 de este mismo capítulo.

1.1.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Observando a grosso modo los difractogramas obtenidos de todas las películas de las series A, B y E (figs. 3.1, 3.3 y 3.4), notamos que se trata de películas con arreglo policristalino. La ubicación de las señales de difracción de cada uno de los espectros, permite la identificación del CdS como componente principal de los recubrimientos, así como el arreglo estructural hexagonal compacto en el que ha cristalizado este semiconductor en cada uno de ellos.

Las señales de difracción de las figuras 3.1 y 3.4 aparecen definidas solo a partir de las películas de 30 minutos de depósito. Este es un fenómeno que se observa comúnmente cuando las películas son muy delgadas ya que el material analizado no es suficiente como para producir la difracción de los rayos X, entonces, las señales del patrón de difracción pertenecen básicamente al sustrato por su naturaleza amorfa (ver espectros de A_1 y E_1) [20, 22, 25].

Por la técnica de ERT se ha determinado el espesor de todas las películas de CdS preparadas, dichos espesores se han reportando en la sección 1.1.1.2 de este capítulo de Análisis de Resultados.

Como se observa en la figura 3.1, los patrones de difracción de la serie A, muestran señales ubicadas aproximadamente a $2\theta = 25, 26.5, 28,$ y 43.8 grados. Según la figura 3.2, tales señales pertenecen a la difracción que presentan los planos (100), (002), (101) y (110) (respectivamente) de la fase hexagonal del sulfuro de cadmio (CdS-H).

También en la figura 3.1, observamos la presencia de una banda ancha debajo de las señales de difracción. Lo anterior, y la similitud de los espesores entre las películas de las tres series de CdS, nos lleva a no descartar la presencia de *zonas amorfas* en las películas policristalinas de la serie A.

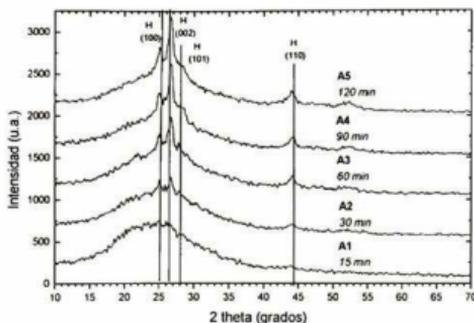


Fig. 3.1 Espectros de DRX de la serie A. Películas sintetizadas a 70 ° C y sin solución reguladora en su fórmula.

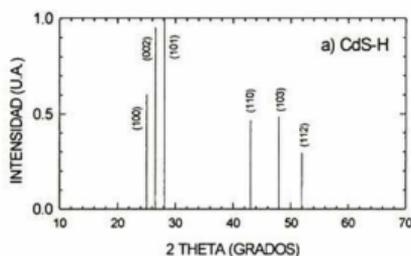


Fig. 3.2 Representación de la ubicación e intensidad relativa de las señales de difracción producidas por polvo de CdS fase hexagonal compacta.

Fuente: [4]

Estudios pasados en donde se han empleado fórmulas similares a la A, pero sin citrato como agente acomplejante han reportado películas que no presentan señales de difracción, en depósitos simples aun después de 2 horas de crecimiento. [22]

Por otra parte, en los espectros de difracción de las figuras 3.3 y 3.4 observamos una clara orientación preferencial de los cristales que constituyen a las películas de las series preparadas con solución reguladora del pH en su fórmula. Dicha orientación, corresponde al plano (002) de la estructura hexagonal compacta del CdS.

reguladora del pH en su fórmula. Dicha orientación, corresponde al plano (002) de la estructura hexagonal compacta del CdS.

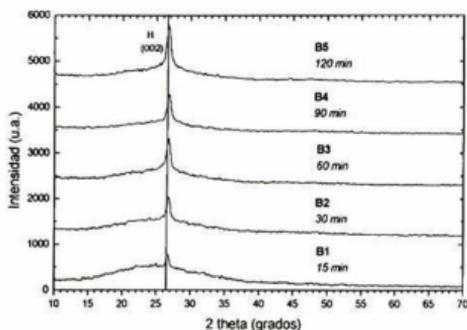


Fig. 3.3 Espectros de DRX de la serie B.
Películas sintetizadas a 70 ° C y con 3.5 ml de solución reguladora en su fórmula.

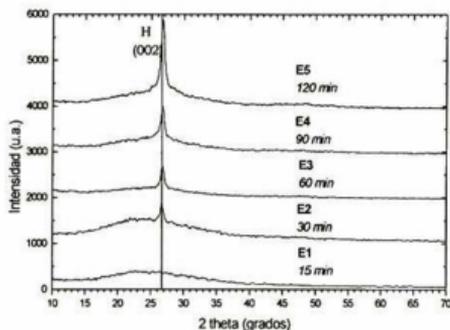


Fig. 3.4 Espectros de DRX de la serie E.
Películas sintetizadas a 70 ° C y con 20 ml de solución reguladora en su fórmula.

Cabe hacer notar que en la estructura de todos los recubrimientos analizados hasta el momento existe la orientación preferencial en la dirección (002), inclusive para la serie A. Esto se manifiesta observando las diferencias entre las intensidades relativas de los picos de difracción de las muestras A, B y E, y las de los picos de difracción del CdS-H en polvo (ver fig. 3.2). Aunque debemos considerar que este comportamiento se ha asociado a sistemas de síntesis en los que se ha empleado citrato como

agente acomplejante [20], es indudable que dicho fenómeno es aún más evidente en el caso de las series preparadas con la solución reguladora (B y E), ya que la presencia de una sola señal en dichos espectros demuestra una orientación preferencial del 100 %. Así que sobre la base de nuestros resultados, hemos atribuímos este fenómeno al compuesto regulador del pH en la solución de crecimiento sugiriendo que dicho componente es el responsable de la orientación completa de los cristales de CdS en la dirección (002).

En los difractogramas de las 3 series de películas de CdS, observamos que la cristalinidad parece mejorarse progresivamente con el tiempo de depósito. Sin embargo, el hecho de que aumente la intensidad de las señales no implica necesariamente una mayor orientación preferencial de los cristales, de hecho esto es un comportamiento lógico que se atribuye al incremento del espesor terminal de la película conforme transcurre el tiempo de depósito.

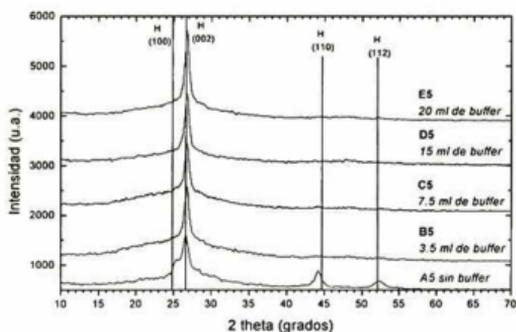


Fig. 3.5 Espectros de DRX de las películas de CdS sintetizadas a 70°C y durante 120 min.

En otro enfoque de nuestro análisis, cuando observamos los espectros de difracción de las películas de mayor espesor de cada una de las series de CdS preparadas (fig. 3.5), notamos claramente la influencia de la solución reguladora.

Una pequeña cantidad de esta solución (3.5 ml), efectivamente parece reorientar a los cristales de CdS en una sola dirección, y convertir a la orientación preferencial parcial que produce el citrato a una total.

También observamos un incremento de la intensidad de la señal de difracción, conforme el volumen de la solución reguladora del baño es mayor lo que sugiere aún mayor orientación preferencial.

Proponemos una explicación tentativa a la influencia de la solución reguladora; este componente sirve como un controlador de las fluctuaciones en la concentración de los iones OH^- , dichas variaciones son producto de las reacciones que se están efectuando no sólo en la superficie de la película sino también en la solución misma de crecimiento.

Como ya se describió en la sección 3.1 del capítulo 1, la nucleación del sustrato depende de la concentración de los iones OH^- y sabemos que esta no solo ocurre en el sustrato sino también en la solución de crecimiento.

Al adicionar una solución reguladora del pH al baño químico, contribuimos a evitar la aparición de regiones en las que varíe drásticamente la concentración de los iones OH^- y esto produce una distribución irregular de centros de nucleación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, favoreciendo a los crecimientos desuniformes de la película.

Así que, una nucleación adecuada también implica que se formen el menor número de centros de nucleación en la solución de crecimiento y que el mecanismo de formación de la película sobre la superficie del sustrato, conocido como condensación ion por ion, resulte ser el más probable [18].

En contraste con el mecanismo de condensación de coloides de CdS, conocido como condensación cluster por cluster, el mecanismo ion por ion es un proceso que pudiera favorecer al mejor ordenamiento cristalino de la película, ya que propone que los iones se van adhiriendo gradualmente siguiendo cierto orden que resulta en una mejor calidad cristalina del material.

Por otra parte, como se describió en la sección 2.1 de la información que los espectros de DRX nos proporcionan, es posible calcular parámetros como el tamaño de grano (tg) y los valores de las constantes de red del material estudiado. A continuación se describe brevemente la manera en que eso se hace.

a. Cálculo del tamaño de grano (tg)

Se conoce como tg al tamaño de los cristales individuales que constituyen a la película. Se calcula empleando la ecuación de Debye-

Sherrer, que relaciona parámetros del equipo de difracción e información que el espectro mismo nos ofrece. A continuación se presenta dicha ecuación.

$$tg = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Ecuación 19 [29]}$$

en donde:

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, que es la longitud de onda de los Rayos X medida en amstrongs.

$B =$ Ancho del pico en su altura media (en radianes)

$\theta =$ Angulo de Bragg.

Theta se obtiene del espectro luego de notar la ubicación del pico respecto al el eje de las ordenadas (2θ). Para calcular B también se utiliza el patrón de difracción, a continuación se explica de qué manera.

Como se ejemplifica en la figura 3.6, una curva experimental o señal de difracción se puede descomponer en 3 señales o elementos diferentes. Dichos elementos son dos curvas gaussianas, una que corresponde a la señal que el material produce y otra más ancha que corresponde a la señal del substrato amorfo. El tercer elemento es la señal de fondo, la cual se refiere a la posición de la línea base en cuanto a su desplazamiento e inclinación desde el eje de las abscisas.

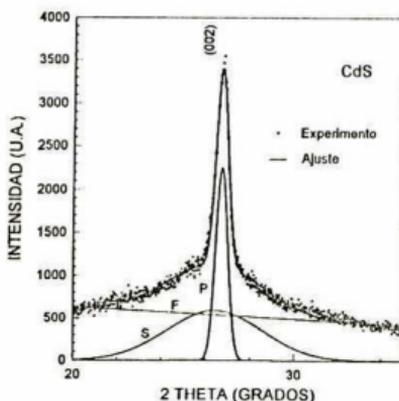


Fig. 3.6 Ajustes de datos experimentales de una señal de difracción.

Fuente: [4]

Al realizar los ajustes, empleando un software adecuado, de los datos experimentales a estos elementos fue posible conocer θ y B. En la siguiente tabla se reportan los valores del tg de los recubrimientos preparados a 70 °C.

Tabla 3.1 *Valores de tg calculados para las películas de CdS crecidas a 70 ° C*

Tiempo de Depósito (min.)	Serie A tg (Å)	Serie B tg (Å)	Serie E tg (Å)
15			
30	258.2	283.3	322.0
60	196.4	251.1	285.0
90	257.6	249.4	258.3
120	211.7	237.0	250.9
Promedio	231.0	255.2	279.1

Como esperábamos no observamos ninguna tendencia bien definida del valor de tg con el tiempo de depósito, pero si notamos que los valores obtenidos se encuentran ligeramente elevados comparados con otros reportados para películas de CdS (de alrededor de 140 Å)[5].

El tg de las primeras películas de las tres series, resultó indeterminado por este método en vista de la débil o nula señal que para estas películas aparece en los espectros de difracción.

Después de observar los promedios de tg calculados, parece existir una tendencia al incremento del tamaño de grano con el volumen de la solución reguladora. Sin embargo, por los valores de la tabla 3:2 podemos concluir que en realidad el volumen de esta solución no presenta una influencia marcada en el tg de las películas, pero si hay que notar que el tg de la película preparada sin solución reguladora resulta varios Å menor a las demás.

Tabla 3.2 *Valores de tg de películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito*

Película	tg (Å)
A	211.7
B	236.7
C	252.6
D	243.2
E	250.9

b. Cálculo de las constantes de red (c y a)

Para el cálculo de c y a es necesario el conocimiento del espaciamiento interplanar (d_{hkl}) el cual se obtiene mediante la ecuación de Bragg (ecc. 1).

La distancia entre los planos es una función de sus respectivos índices de Miller (hkl) y de las constantes de red (a, b, c, α, β y γ); la relación exacta depende del sistema cristalino involucrado. Para el sistema hexagonal, que es el de nuestro interés, la relación toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación 20 [29]}$$

En el caso de la serie B y C solo es posible calcular c ya que como los índices h y k del único plano que produce difracción son iguales a 0, el término entre paréntesis de la relación en donde se ubica a , se elimina quedando solo c como incógnita.

Tabla 3.3 Valores de las constantes de red de las películas de CdS crecidas a 70 ° C

Tiempo de Depósito (min)	Serie A		Serie B	Serie E
	c(Å)	a(Å)	c(Å)	c(Å)
15			6.67	
30	6.67	4.20	6.66	6.69
60	6.69	4.17	6.66	6.66
90	6.69	4.20	6.65	6.66
120	6.69	4.19	6.66	6.66

Tabla 3.4 Valores de c de películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito

Película	c (Å)
A	6.69
B	6.66
C	6.65
D	6.65
E	6.66

De los valores de constantes de red calculados, concluimos que la red de CdS en las películas no se encuentra bajo tensiones, ya que los valores de sus constantes de red son muy similares a las constantes reportadas para el CdS hexagonal volumétrico*.

1.1.2.2 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT)

La ERT es una útil herramienta en la caracterización de las películas delgadas, nos permite conocer una serie de propiedades físicas importantes por medio del análisis de la luz reflejada y transmitida por y a través de un material. El ajuste de los datos experimentales obtenidos, a un modelo matemático adecuado nos lleva a conocer diversos parámetros de interés. Por ERT se determinaron espesores, rugosidades y Anchos de Banda de Energías Prohibidas (E_g) de cada una de las muestras sintetizadas. En la fig. 3.7, 3.8 y 3.9 se muestran los espectros de R de las películas de CdS estudiadas.

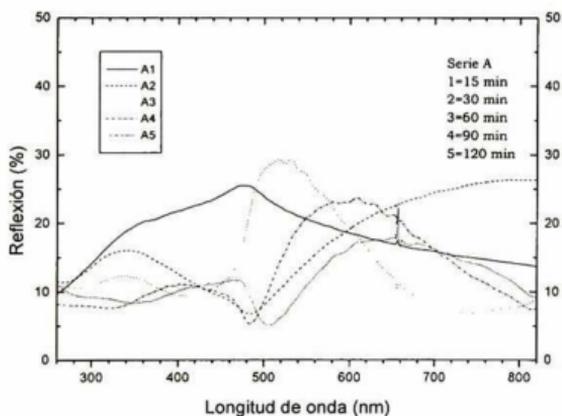


Fig. 3.7 Espectros de R de la serie A. Películas de CdS preparadas sin solución reguladora y crecidas a 70 °C.

* Constantes de red del CdS-H volumétrico: $a=4.14$, $c=6.71$ [6].

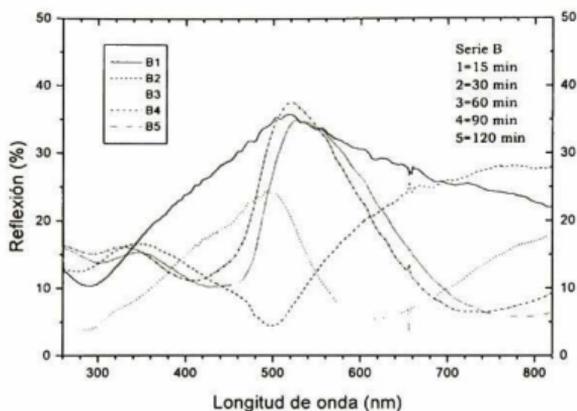


Fig. 3.8 Espectros de R de la serie B.
Películas de CdS preparadas con 3.5 ml de solución reguladora y crecidas 70 °C.

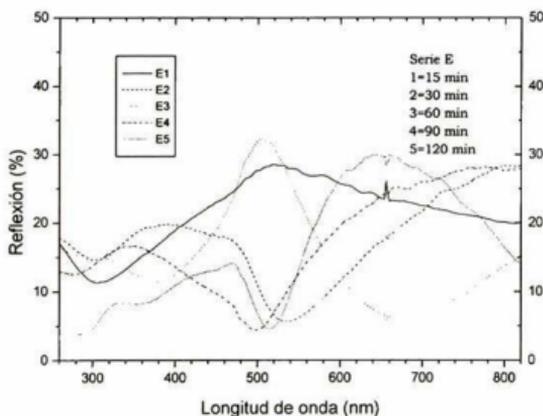


Fig. 3.9 Espectros de R de la serie E.
Películas de CdS preparadas con 20 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.

De los espectros de Reflexión (R), que se muestran en las figuras anteriores, podemos decir que en general las películas de CdS preparadas con solución reguladora reflejan de un 10 a un 30 % de la luz de visible.

Este comportamiento óptico ya se ha observado antes en otros estudios [22].

Observamos en los espectros las bandas que corresponden a la transición electrónica que define al E_g para cada muestra ubicadas alrededor de los 500 nm y en algunos casos se encuentran ligeramente desplazadas hacia longitudes de onda menores de 500 nm (B4 y B5, fig. 3.8).

Por debajo de los 400 nm reflejan hasta un 15 % de la luz; mientras que para luz de menores energías (arriba de 500 nm en la mayoría) las películas son algo más reflectoras (alrededor del 25 %).

El comportamiento de las muestras en cuanto a la luz que se transmite a través de ellas, se presenta en los siguientes espectros de Transmisión (T).

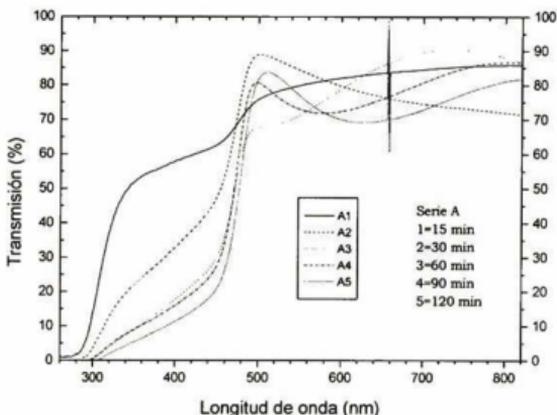


Fig. 3.10 Espectros de T de la serie A.
Películas de CdS preparadas sin solución reguladora y crecidas a 70 °C.

En los espectros observamos curvas de % de transmisión respecto a longitud de onda para cada una de las películas de las series A, B y E. En general, las curvas llevan una tendencia ascendente distinguiéndose en cada una de ellas un borde o aumento abrupto de la transmisión. La ubicación del borde representa transiciones electrónicas que ocurren y que a su vez definen a una propiedad intrínseca del material (el E_g). Como ya explicamos en la sección 1.1 de los antecedentes, el valor de este parámetro se interpreta como la energía mínima necesaria para que la

promoción electrónica del material de una zona energética a otra (BV a la BC) se presente.

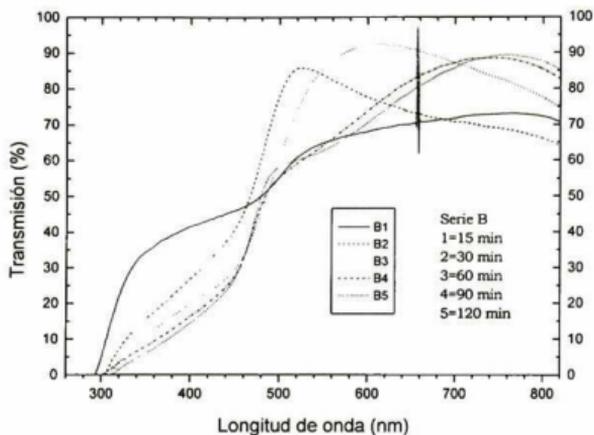


Fig. 3.11 Espectros de T de la serie B.
Películas de CdS preparadas con 3.5 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.

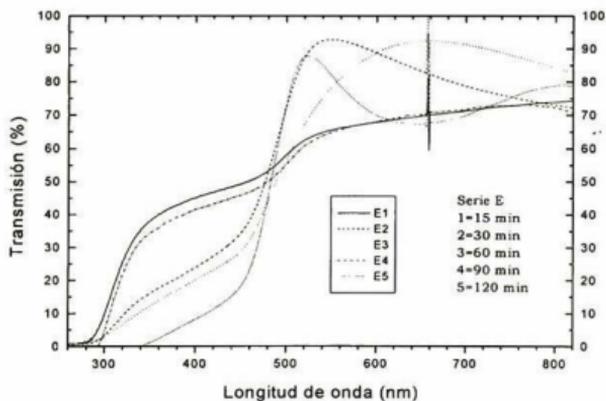


Fig. 3.12 Espectros de T de la serie E.
Películas de CdS preparadas con 20 ml de solución reguladora y crecidas a 70 °C.

En los espectros de %T la ubicación del borde, que representa dicha transición electrónica, se encuentra bien definido y por lo tanto su ubicación resulta mucho más clara que en los espectros de %R de las mismas muestras.

En las figuras de los espectros de %T hemos notado que el borde de las películas se localiza por debajo de los 500 nm y que por arriba de estas longitudes de onda, un alto porcentaje de la luz se transmite a través de las películas de CdS (de 80 a 90 %). Es decir, los recubrimientos preparados, son muy transparentes para luz de la región visible. En otros trabajos similares se han reportado transmisiones menores, sólo de 65 al 75 % en esta región del espectro [22]

Por otra parte, las películas sintetizadas presentan muy baja transmisión a la luz de longitudes de onda por debajo de los 400 nm, es decir, son prácticamente opacas en la región ultravioleta. El hecho de que las películas presenten tales características ópticas de transmisión y reflexión de luz nos sugiere una aplicación inmediata, la de filtros de radiación UV.

La alta transparencia que las películas presentan en esta región del espectro electromagnético es una característica muy deseable, y que podría ser bien aprovechada en el diseño de celdas solares. Si lográramos disminuir la resistividad de las películas mediante procesos de impurificación, sin duda éstas podrían ser empleadas como material ventana que permitirá que mayor cantidad de la energía solar pueda ser utilizada en la conversión fotovoltaica. Acerca de celdas solares diseñadas empleando películas delgadas de CdS, ya hay algunos trabajos reportados [3, 14].

Parámetros como el espesor y la rugosidad de las películas fueron determinados mediante el ajuste de los datos experimentales a las curvas teóricas que el equipo de reflexión y transmisión produce, empleando el modelo teórico de los coeficientes de Fresnel para sistemas de doble interfase (eccs. 9).

En la figura siguiente se muestran como ejemplo, el ajuste de los datos experimentales de los espectros de R y T de una de las películas de CdS preparadas. La curva punteada representa a los datos experimentales y la curva continua representa al ajuste al modelo teórico realizado por el software del equipo de ERT.

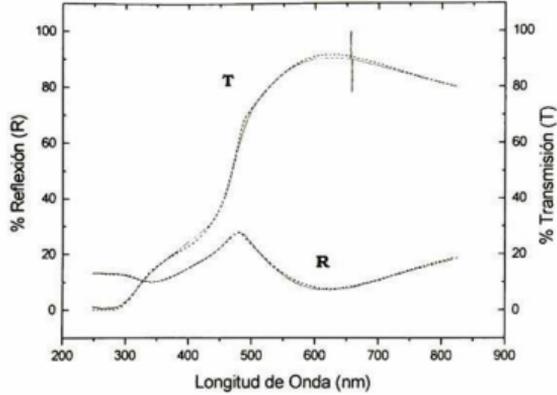


Fig. 3.13 Ajuste de los espectros *R* y *T* de una película de CdS.

El ancho de banda de energías prohibidas se determina mediante la construcción de los espectros de la función dieléctrica compleja. La construcción de tales espectros se hace partiendo de los espectros de las constantes eléctricas n y k que también el software del equipo de ERT puede determinar basándose en el ajuste de los datos experimentales.

Los espectros n y k de las películas fueron transformados a espectros ε_1 y ε_2 , por medio de las relaciones:

$$\varepsilon_1 = 2nk \quad \varepsilon_2 = n^2 - k^2 \quad \text{Ecuaciones 21}$$

y la conversión de las unidades de energía originales (nm) a electrón volts (eV). En la figura 3.14 mostramos los espectros de la función dieléctrica compleja ε_1 y ε_2 , de la muestra que se analizó en la figura 3.13.

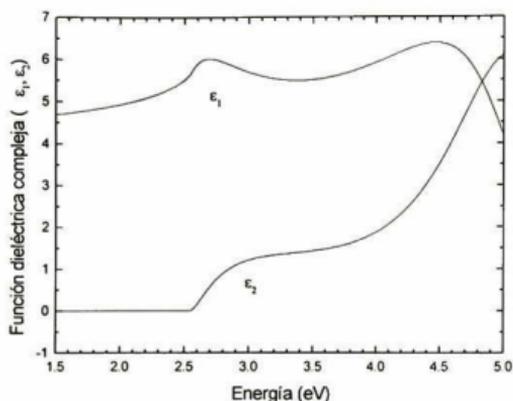


Fig. 3.14 Espectros de la función dieléctrica compleja como función de la energía, (en eV).

El valor del E_g resulta ser la ubicación de la primera banda de los espectros; en la figura anterior se ve que la transición que origina dicha banda corresponde a un valor de energía de alrededor de los 2.5 eV.

En la siguiente parte se mostrarán los resultados de los valores de los parámetros de espesor, rugosidad y E_g obtenidos.

a. Espesor (d)

La razón de depósito o crecimiento de las 3 series de películas CdS, obtenidos por ERT, se ilustra en la siguiente figura.

El comportamiento de la gráfica es ascendente para los 3 casos. En la medida en que el tiempo de depósito transcurre el espesor del recubrimiento es cada vez mayor. Sin embargo sabemos que esta afirmación es válida solo hasta cierto límite de tiempo el cual depende de las condiciones del sistema de depósito [21].

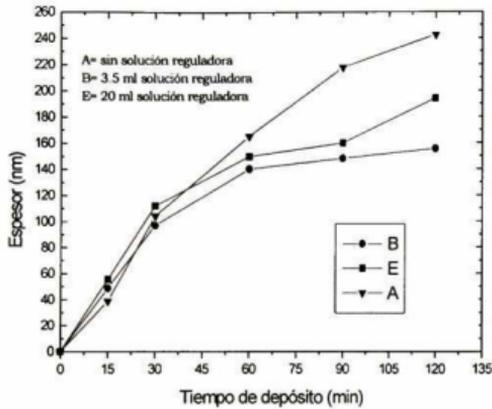


Fig. 3.15 Razón de depósito de las películas de CdS crecidas a 70 °C, con y sin solución reguladora.

En general estos espesores son mayores a otros observados en reportes anteriores de películas preparadas a temperaturas iguales o cercanas a los 70 °C. [20, 22]

En la figura 3.16 se ilustra la manera en que la cantidad de solución reguladora influencia en el espesor de las películas. Para este análisis solo se utilizaron los resultados de los recubrimientos más gruesos de cada una de las 5 series de CdS preparadas.

Notamos que el espesor disminuye drásticamente al adicionar una cantidad pequeña de solución reguladora [B (3.5 ml)]. A pesar de ello, los valores se van incrementando gradualmente a medida que aumentamos la proporción de dicha solución en el baño químico (de B a E).

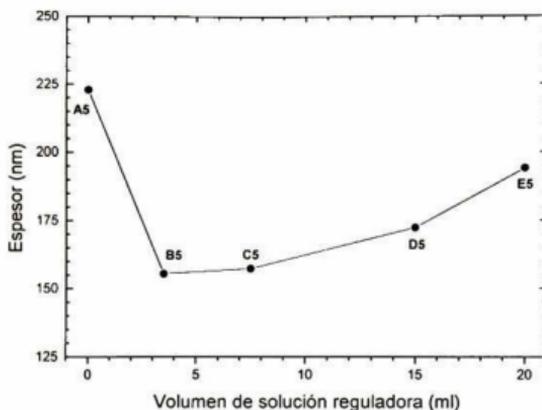


Fig. 3.16 Influencia de la cantidad de solución reguladora adicionado en la solución de depósito, sobre la razón de crecimiento. Películas de CdS crecidas a 70 ° C por 120 min de depósito, con y sin solución reguladora

b. Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)

Cuando abordamos las propiedades del CdS, en la sección 2 del mismo capítulo 1, se reportó su valor de E_g igual a 2.53 eV [17] que corresponde al del material volumétrico. No obstante cuando se trata de películas se sabe que ésta, así como otras propiedades físicas, varían considerablemente por causas atribuidas al tipo de interacción que el material tiene con su sustrato [7, 30].

Por lo tanto las modificaciones de las propiedades del material, son principalmente de naturaleza estructural, ya que esfuerzos que se presenten entre las primeras capas del recubrimiento y su sustrato, pueden provocar expansiones o compresiones de la red cristalina.

En la tabla 3.5 se exponen los valores del E_g , en eV, obtenidos mediante la técnica de ERT para cada una de las muestras de las series A, B y E.

Como observamos en esta tabla algunos de los datos difieren a los que se reportan para el CdS volumétrico*, pero en general los valores

* Ancho de Banda de Energías prohibidas del CdS volumétrico a 0 K: $E_g = 2.53$ eV [6]

resultaron similares a los que algunos autores han reportado en otros estudios (alrededor de 2.4 eV) [2, 22]. Ciertos valores de la serie sin solución reguladora (A) se asemejan en mayor medida al valor del CdS volumétrico.

Tabla 3.5 Valores del E_g para las películas de CdS crecidas a 70 ° C
(determinados por ERT)

Tiempo de Depósito (min)	Serie A E_g (eV)	Serie B E_g (eV)	Serie E E_g (eV)
15	2.53	2.37	2.36
30	2.47	2.25	2.32
60	2.52	2.46	2.42
90	2.45	2.45	2.52
120	2.35	2.42	2.40

La siguiente tabla se presenta con el objeto de observar más de cerca la influencia la cantidad de la solución reguladora sobre el E_g de las películas. Como en el análisis de los espesores, aquí también se seleccionó solo un solo grupo de muestras, estas son las de mayor espesor de cada una de las series preparadas con y sin solución reguladora.

Tabla 3.6 Valores del E_g de las películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito
(determinados por ERT)

Película	E_g (eV)
A	2.35
B	2.42
C	2.44
D	2.39
E	2.27

Con los resultados que en la tabla 3.6 se exponen no podríamos atribuir cambios en E_g , al volumen de la solución reguladora en la fórmula de preparación de las películas. No observamos ninguna tendencia bien definida.

c. Rugosidad (R)

Otra propiedad que puede determinarse por ERT, es la rugosidad, esta por lo general se estudia de una manera más precisa en microscopía

analizando la morfología superficial de un recubrimiento. La técnica de ERT resulta una alternativa muy útil cuando queremos observar tendencias del incremento o disminución de la rugosidad, ya que su desarrollo experimental es mucho más rápido que el de la técnica de MFA por ejemplo.

En la siguiente tabla se exponen los valores de rugosidad calculados mediante reflexión y transmisión de luz de las películas de las series de CdS estudiadas.

Tabla 3.7 Valores de rugosidad (R) de las películas de CdS crecidas a 70 ° C
(determinados por ERT)

Tiempo de Depósito (min)	Serie A R (nm)	Serie B R (nm)	Serie E R (nm)
15	8.3	15.6	14.3
30	16.0	19.3	13.6
60	19.6	16.9	15.6
90	23.4	18.5	22.4
120	22.1	20.3	26.1

Según la tabla 3.7, hay incremento en la rugosidad a medida que el espesor aumenta. Lo anterior se explica, basándonos en una de nuestras referencias [22] de la siguiente manera: mientras más gruesa es la película, podría presentarse mayor cantidad de “clusters” o agregados superficiales y el crecimiento progresivo de los mismos. En la microfotografías observaremos que esto es una realidad, también para nuestras muestras (ver figs. 3.17 y 3.18).

Es importante hacer notar que los agregados definitivamente no son polvo de CdS débilmente adheridos a la superficie de la película. La limpieza a la que se sometieron todos los recubrimientos fue tan rigurosa, que las trazas de polvo de CdS, grasa o cualquier otro agregado débilmente unido fue sin duda eliminado totalmente.

Como observamos en la tabla 3.8, la presencia de la solución reguladora en la fórmula de preparación del baño químico, no produce efectos muy claros en la rugosidad de las películas delgadas de CdS crecidas a 70 °C de temperatura.

Tabla 3.8 Valores de rugosidad (R) de las películas de CdS crecidas a 70 ° C durante 120 min de depósito (determinados por ERT)

Película	R (nm)
A	22.1
B	20.3
C	18.3
D	20.9
E	26.1

1.1.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

En la figura 3.17 y 3.18 se presentan respectivamente, las imágenes de AFM de películas de las series preparadas con y sin solución reguladora, en donde se observa que ambas presentan un fondo liso con cúmulos de precipitado, agregados a la superficie de la película.

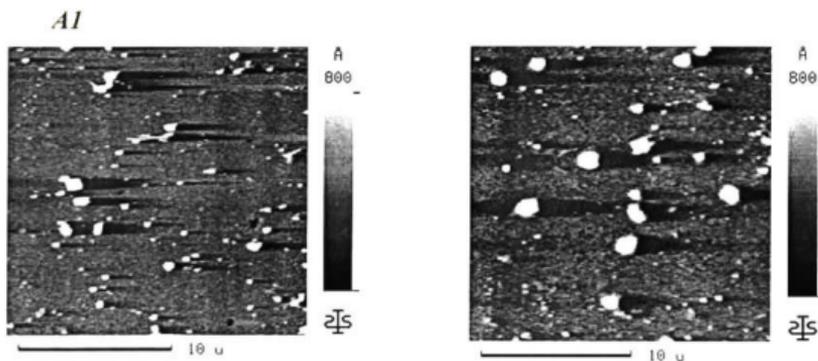
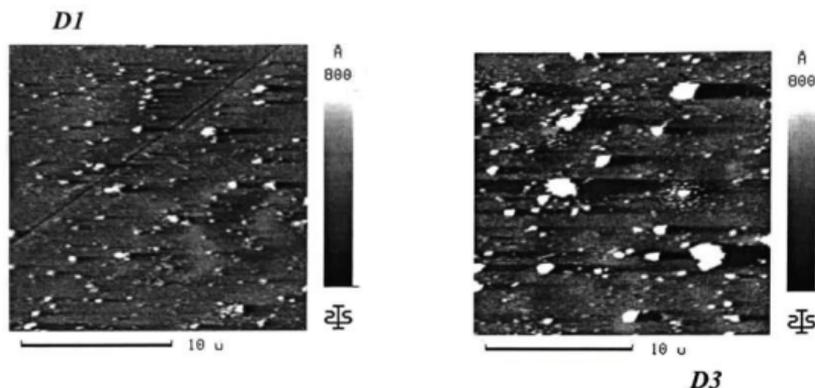


Fig. 3.17 Micrografías tomadas por MFA . Películas de 15 y 60 min de la serie A.

En las dos figuras observamos agregados de CdS de mayor tamaño para las películas de 30 minutos de crecimiento (A3 y D3), cualitativamente esto es congruente con el comportamiento de la rugosidad determinada por ERT para las películas de las series A, B y E.



**Fig. 3.18 Micrografías tomadas por MFA .
Películas de 15 y 60 min de la serie D.**

**Tabla 3.9 Medidas de la Rugosidad de las películas de CdS crecidas a 70 ° C
(determinados por MFA)**

Tiempo de Depósito (min)	Serie A Medidas de Rugosidad (Å)			Serie D Medidas de Rugosidad (Å)		
	D _{CV}	RMS	P _R	D _{CV}	RMS	P _R
15 (1)	825.6	92.7	50.8	787.0	120.5	81.0
60 (3)	921.9	113.2.	66.10	849.1	131.8	87.6

En la tabla anterior se muestran las medidas de rugosidad que la técnica de MFA nos permite conocer. En donde:

D_{CV}: Distancia cresta a valle

RMS: Raíz cuadrada media de la Rugosidad

P_R: Rugosidad media

Los valores determinados son congruentes con lo que cualitativamente observamos en las microfotografías (ver figuras 3.17 y 3.18).

1.1.3 Conclusiones Preliminares

Se lograron preparar películas delgadas de CdS comparables con las obtenidas por otras técnicas mucho más sofisticadas.

Empleando algunas de nuestras fórmulas en donde incluimos una solución reguladora del pH, es posible preparar películas delgadas de CdS de espesores considerablemente mayores a los reportados [20, 22] y de un crecimiento preferencial total.

En lo que se refiere a sus propiedades ópticas, en general son películas transparentes al visible (80-90 %) y prácticamente opacas al ultravioleta. Estas propiedades de reflexión y transmisión de la radiación de la región ultravioleta-visible pueden ser bien aprovechadas utilizando a las películas como filtros de radiación UV y/o como un material ventana en celdas solares, esto último bajo condiciones adecuadas de impurificación.

En lo que se refiere al *E_g*, con los resultados obtenidos sólo podemos decir que si es que existe alguna influencia de la solución reguladora en el valor de este parámetro físico, ésta es mínima en vista de que básicamente los valores determinados corresponden a los que se observan comúnmente en películas delgadas de CdS [2, 20].

1.2 Películas sintetizadas a temperatura ambiente

Como se mencionó en el capítulo anterior, el contenido de este estudio incluyó además, la síntesis y caracterización de películas preparadas en ausencia de un sistema de calentamiento.

Para ello se utilizaron 3 de las fórmulas que incluyeron a la solución reguladora como constituyente, la B (3.5 ml), la C (7.5 ml) y la D (15 ml). Y así, se sintetizaron 3 películas delgadas de CdS de 24 hrs de depósito en temperatura ambiente.

Las películas producidas bajo tales condiciones resultaron de aspecto muy similar a las preparadas a 70° C. Entre sus características se encuentran el color amarillo, no rugosas, homogéneas, transparentes, presentan reflexión especular y se encuentran fuertemente adheridas al sustrato. En apariencia los espesores de las 3 películas son comparables a los de las películas de 1 a 2 horas de depósito a 70° C.

1.2.1 Caracterización Física

1.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.19 se ilustran los patrones de DRX de las 3 películas sintetizadas a temperatura ambiente.

Los espectros presentan una sola señal ubicada a los 26.5° aproximadamente. Sin embargo, esta podría descomponerse en dos señales diferentes, la que produce la película y una banda ancha sobre la que parece ir montado la señal de difracción.

La banda ancha es más evidente en B y C, y a igual que en las películas de la serie A crecidas a 70 °C, podría ser evidencia de la presencia de zonas amorfas en las películas preparadas a temperatura ambiente.

En general, de la figura 3.19 podemos concluir que estos recubrimientos son policristalinos y que por la ubicación de la señal se trata de CdS de estructura hexagonal. Las intensidades de las señales de cada uno de los recubrimientos, señalan que los preparados con menor cantidad de solución reguladora (B y C) presentan mayor orientación preferencial que D, sin embargo en esta última la banda ancha ya no

aparece. Como en el caso de las películas de CdS crecidas a 70 °C, la orientación preferencial de los cristales CdS en las tres películas es en la dirección (002).

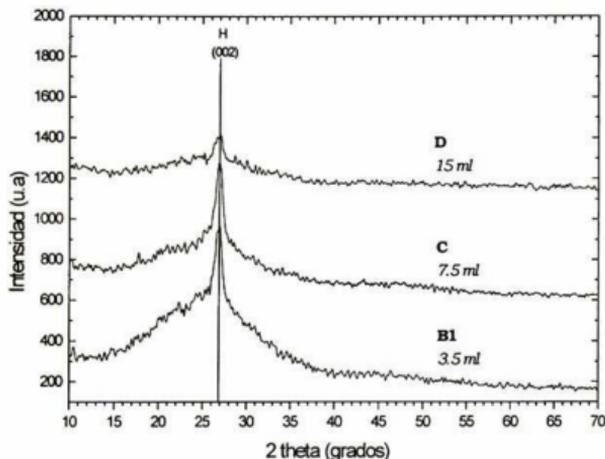


Fig. 3.19 Espectros de DRX de la serie preparada a temperatura ambiente.

A diferencia de las series ya analizadas antes, la tendencia en esta es que la orientación preferencial es mayor en las películas preparada con menor volumen de solución reguladora (B).

a. Cálculo de tg y c

En esta sección reportamos los valores de tg y la constante de red c de las películas preparadas a temperatura ambiente.

Por los resultados presentados en la tabla 3.10, podemos decir que el tamaño de grano se encuentra disminuido, comparativamente a las series anteriormente analizadas. Sin embargo vemos que el volumen de solución reguladora no produce ninguna tendencia en este parámetro estructural.

De la constante red, solo concluimos que, como en el caso de las películas de CdS de 70 °C, no es importante la presencia de esfuerzos en la red de las películas preparadas a temperatura ambiente.

Tabla 3.10 *Valores de t_g y c de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs.*

Película	T_g (Å)	c (Å)
B	193.0	6.63
C	187.5	6.62
D	187.6	6.63

1.2.1.2 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT)

Los espectros de reflexión y transmisión de las películas sintetizadas a temperatura ambiente, presentan un comportamiento similar al de las sintetizadas a 70 °C.

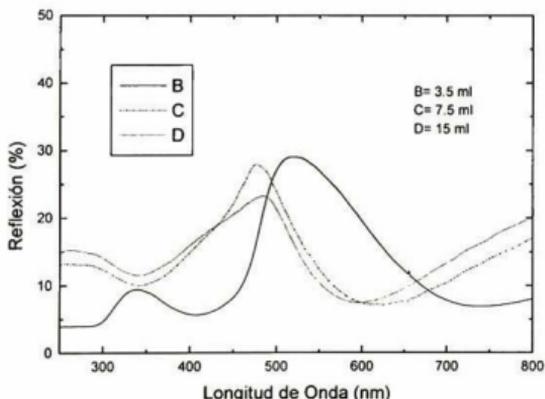


Fig. 3.20 *Espectros de R de la serie sintetizada a t. a. Películas de CdS de 24 hr depósito a 21 °C, preparadas con 3.5, 7.5 y 15 ml de solución reguladora (B, C y D respectivamente).*

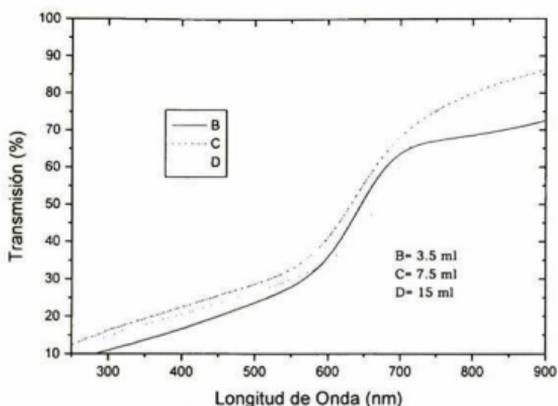


Fig. 3.21 Espectros de T de la serie sintetizada a t. a. Películas de CdS de 24 hr depósito a 20 °C, preparadas con 3.5, 7.5 y 15 ml de solución reguladora (B, C y D respectivamente).

En la figura anterior observamos que las películas presentan un aumento relativamente gradual de la transmisión, a diferencia del que presentan las películas preparadas a 70 °C. Por lo anterior, resulta algo difícil describir la ubicación exacta del borde de transmisión que define al *Eg*, sin embargo notamos que este se encuentra aproximadamente a los 500 nm de longitud de onda.

Las películas de CdS preparadas a temperatura ambiente presentan algunas propiedades de reflexión y transmisión de luz similares a las crecidas a 70 °C. Son películas altamente transparentes pero desde los 500 nm en adelante, y opacas por debajo de los 400 nm.

a. Espesor (d)

En la figura 3.22 se presenta la razón de crecimiento de los recubrimientos respecto al volumen de solución reguladora del pH.

Para depósitos de 24 hrs a temperatura ambiente (alrededor de 21 °C), el espesor de las películas decrece conforme aumentamos el volumen de la solución reguladora en la fórmula (ver fig. 3.22). Este efecto es contrario al que se observa en la figura 3.16, en donde se muestra la razón

de crecimiento de las películas de CdS crecidas a 70 °C en depósitos de 2 hrs.

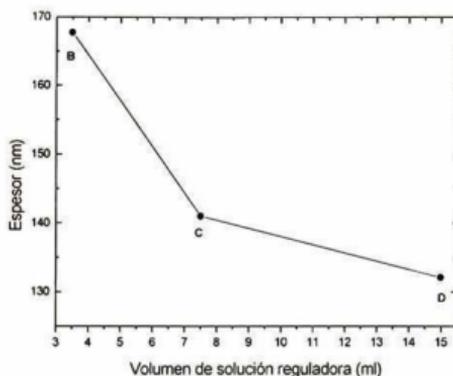


Fig. 3.22 Razón de depósito de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs, respecto a la cantidad de solución reguladora en su fórmula

A pesar de tratarse de depósitos de baja temperatura, el espesor de las películas es comparable al que se obtiene en reacciones de 60 a 90 min a 70 °C.

b. Ancho de Banda de Energías Prohibidas (E_g)

Tabla 3.11 Valores de E_g de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs (determinados por ERT)

Película	E_g (eV)
B	2.55
C	2.57
D	2.54

Por los valores de E_g que se reportan en la tabla 3.11 concluimos que existe un efecto ligero de la temperatura de crecimiento, a incrementar el valor de este parámetro.

En lo concerniente a la influencia del volumen de este componente, no existe ninguna tendencia clara.

c. Rugosidad (R)

Tabla 3.12 Valores de R de las películas de CdS crecidas a t. a. durante 24 hrs.
(determinados por ERT)

Película	R (nm)
B	21.4
C	16.7
D	16.1

Por los datos presentados en la tabla anterior, podríamos decir que adicionalmente al E_g , también existe un efecto de disminución en la rugosidad ocasionado por la presencia de la solución reguladora en la fórmula de síntesis y por el incremento del mismo.

Si comparamos las propiedades determinadas de la película B preparada a temperatura ambiente, con las del recubrimiento de mayor espesor de la serie B sintetizada a 70 °C, podemos concluir que son películas de propiedades comparables, no obstante hemos observado un ligero incremento del E_g y un decremento del t_g en las películas preparadas a 21 °C.

Tabla 3.13 Comparación entre los parámetros físicos de 2 películas de CdS sintetizadas respectivamente a 70° C y a t. a
(determinados por ERT).

Película	d (nm)	R (nm)	E_g (eV)	t_g (Å)	C
B (t. a./24hrs)	167.7	21.4	2.55	193	6.63
B (70 °C/2 hrs)	155.4	20.3	2.53	236.7	6.66

1.2.1.3 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

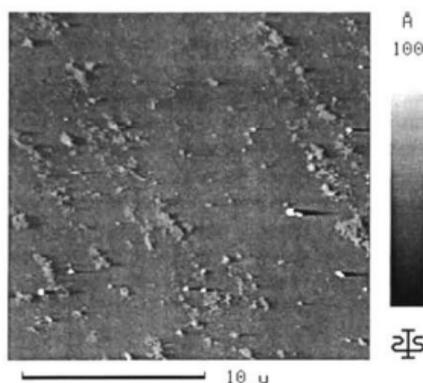


Fig. 3.23 Micrografía tomada por MFA .
Película B preparada a t. a. por 24 hrs.

La morfología topográfica de una de las películas preparadas a temperatura ambiente se muestra en la figura 3.14. En esta se observa la superficie altamente compacta de este recubrimiento y la presencia de agregados muy pequeños adheridos a la película.

Las medidas de rugosidad determinadas por MFA son las siguientes:
 $D_{CV} = 424.7 \text{ \AA}$, $RMS = 6.65 \text{ \AA}$, $PR = 3.23 \text{ \AA}$

Estos resultados y la microfotografía de la figura 3.23, nos indican que la rugosidad de la película resulta considerablemente disminuida al prepararla a temperatura ambiente.

1.2.2 Conclusiones Preliminares

Se obtuvieron películas delgadas de CdS, homogéneas, transparentes, fuertemente adheridas al sustrato y de un espesor y propiedades físicas comparables a aquellas de las películas crecidas a 70°C .

Sin duda lo más destacado de esta serie, es haber logrado preparar el material bajo condiciones de temperatura ambiente, lo que implica la disminución en los costos de producción. La importancia de esto radica en que se logró implementar una tecnología aún más económica y que no sacrifica la calidad de los materiales resultantes, ya que su aplicación potencial a escala industrial es algo que debemos de considerar.

No obstante lo anterior si se presentan efectos de la temperatura en el tg , que resulta menor, además de que el Eg se encuentra ligeramente incrementado respecto a las series anteriormente analizadas.

En lo referente a su morfología superficial encontramos que estas películas son más lisas compactas y con agregados de mucho menor tamaño que las crecidas a 70 °C. Por lo tanto son menos rugosas, esto también es corroborado por las mediciones de rugosidad parámetro obtenidas por la técnica de ERT.

1.3 Mediciones de Impedancia

1.3.1 Detalles experimentales de síntesis y caracterización sensorial

Para obtener información eléctrica y microestructural de las películas de CdS por la técnica de EI, se preparó un recubrimiento utilizando la fórmula E, ya reportada en la sección. 1.2.1.2 del capítulo de Materiales y Métodos.

Las películas fueron depositadas a 70 °C sobre sustratos de vidrio recubrimientos con ITO (material conductor), en dos baños secuenciales de 5 horas cada uno.

Como se explicó en la sección 2.1.4 de la caracterización (ver capítulo 2) el vidrio ITO además de ser el sustrato, sirvió como electrodo durante la medición. Para tal propósito fue necesario cubrir uno de los lados del vidrio durante la síntesis, esto con el objeto de impedir el depósito del CdS en él. Así que en la medición, la parte conductora quedó expuesta haciendo las veces de uno de los electrodos.

La película sintetizada resultó de color amarillo oscuro, bien adherida al sustrato y de superficie homogénea, ligeramente rugosa y opaca.

La estructura cristalina de la película, de acuerdo a las mediciones de rayos X reportadas en la sección 1.1.2.1 (del capítulo 3), es la hexagonal compacta y presenta un espesor de alrededor de las 5μ . La medida del espesor se obtuvo a través de un medidor analógico de la marca *Mitutoyo* el cual mide espesores del intervalo de 1 a 1000μ .

1.3.2 Resultados

En la figura 3.24 se muestra el espectro de impedancia de esta película de CdS. El espectro experimental, graficado por una línea continua, consiste en dos semicírculos bien resueltos.

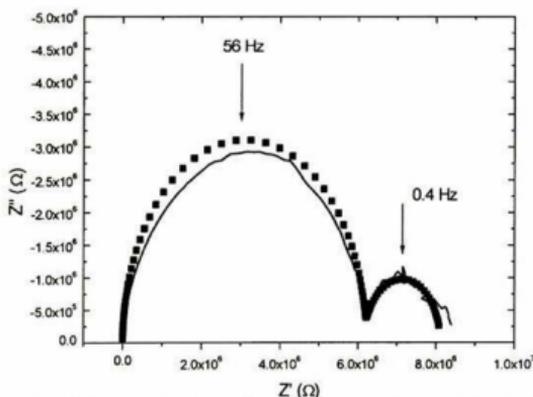


Fig. 3.24 Medición y ajuste de los datos experimentales de impedancia. Película de CdS crecida a 70°C en dos baños secuenciales de 5 hrs.

Los señalamientos en el espectro de impedancia, indican a los centros de frecuencia en cada semicírculo. La presencia de cada uno de estos comprueba que, como se sugiere en la parte de la descripción de esta técnica (ver sección 2.4), existen dos mecanismos diferentes de transporte eléctrico en la película policristalina de CdS. La frecuencia alta se asocia a los interiores de grano (*ig*) y la baja a las fronteras de grano (*fg*).

Los datos del espectro, pueden ser descritos apropiadamente por un circuito equivalente simple que consiste en dos circuitos RC conectados en serie y estos a su vez en paralelo (ver fig. 2.7). Según el modelo de *brick*

layer este circuito puede describir las propiedades dieléctricas de una estructura policristalina como lo es la película de CdS [32].

Como se mencionó antes (cap. 2, secc. 2.4), cada uno de los circuitos RC se asocia a las diferentes fases del material *ig* y *fg*. Así que para obtener la información acerca de la estructura policristalina, es necesario ajustar los datos experimentales a la respuesta de frecuencia del circuito equivalente.

El ajuste fue hecho con la ayuda del programa ZView y los resultados se presentan como una línea punteada en la figura anterior, se observa que los datos experimentales se ajustan bien al modelo.

El resultado del ajuste nos proporciona finalmente la resistencia y la capacitancia de cada fase de la estructura policristalina. Con lo anterior, y tomando en cuenta las relaciones que establece el modelo (eccs. 11 a 14), se obtienen los valores de los parámetros eléctricos y estructurales que se muestran a continuación.

Tabla 3.14 Parámetros eléctricos y estructurales determinados por EI para una película de CdS

X_{fg}	3.6 %
ρ_{fg}	3.47×10^8 (Ω cm)
ρ'_{fg}	1.08×10^{10} (Ω cm)
d_{fg}/D	0.0012

Como lo observamos en la tabla 3.14, la resistividad eléctrica de *ig* es de 3.47×10^8 Ω cm, valor cuyo orden numérico resulta ser el típico para películas de CdS intrínseco y en particular para aquellas químicamente depositadas y medidas utilizando una estructura coplanar [37, 38].

También hemos realizado mediciones de resistividad de nuestra película de CdS utilizando la estructura de electrodos coplanares y se ha obtenido el mismo orden de magnitud. Lo anterior indica que las películas tienen una microestructura similar a lo largo de su superficie y a través de su espesor.

La resistividad eléctrica de las fronteras de grano de CdS resulta ser aproximadamente 100 veces mayor que la de los interiores de grano. Esto es evidencia del alto grado de defectos que existen entre los granos y que retarda aún más el flujo de la corriente eléctrica.

Los valores de los parámetros microestructurales: fracción volumétrica de las fronteras de grano $x_{fg} = 3.6 \%$, y la razón espesor de las fronteras de grano/tamaño de grano $d_{fg}/D = 0.0012$, demuestran que esta película es compacta. Esta es una conclusión que concuerda muy bien con los resultados de MFA mostrados en las secciones 1.1.1.3 y 1.2.1.3, en donde se muestran microfotografías de películas de CdS de superficies muy lisas y compactas.

1.3.3 Conclusiones Preliminares

Hemos aplicado la técnica de Espectroscopia de Impedancias para obtener información eléctrica y estructural de películas de CdS químicamente depositadas.

El espectro de impedancia fue ajustado al modelo de *brick layer* para conocer parámetros como la resistividad eléctrica de los interiores de grano y las fronteras de grano, así como la fracción volumétrica de las fronteras de grano y la razón del espesor de las fronteras de grano para el tamaño de grano de la película de CdS. Con lo anterior concluimos que la película estudiada es compacta y de una microestructura granular, en su espesor, similar a la que presenta en su superficie.

La información microestructural que El nos proporciona, es corroborada por los resultados que las mediciones de MFA nos ofrecen.

2. Películas Mezcla

En esta sección del capítulo, se analizarán los resultados de los recubrimientos que fueron preparados a partir de baños que contenían como parte de su fórmula un ion metálico adicional al convencional. Es decir, se buscaba la reacción de dos metales con el azufre para producir nuevos materiales a partir de éstos elementos.

2.1 Serie M-Cu

Como ya se menciona en el capítulo anterior, preparamos la Serie M-Cu basándonos en una fórmula reportada por una de nuestras referencias [1], esta es una fórmula utilizada para sintetizar películas de sulfuro de cobre. Los componentes de aquella preparación cualitativamente son los mismos a los de la nuestra, solo que en la fórmula que reportamos en este trabajo utilizamos adicionalmente una fuente de Cd^{++} . La Serie M-Cu fue preparada a temperatura ambiente, cuando ésta se encontraba alrededor de los 26 °C.

Todos los recubrimientos preparados bajo estas condiciones resultaron homogéneos en su color y bien adheridos al sustrato.

Para la descripción del aspecto físico de la serie M-Cu, tomamos como antecedente los de las películas de sulfuro de cadmio y sulfuro de cobre puros, sintetizadas por el método de DBQ. Las primeras, como ya lo describimos antes presentan un color *amarillo verdoso*. Por su parte las películas de sulfuro de cobre puro son de un color *café-rojizo*.

A largo de la serie M-Cu los colores variaron desde el amarillo, en aquellas películas producto de baños ricos en Cd^{++} ; pasando por el naranja y terminando con el marrón, color de las películas preparadas a partir de soluciones de reacción ricas en Cu^{++} .

Relacionamos la variación de las tonalidades de las películas, sólo con las proporciones de los iones Cd^{++}/Cu^{++} en los baños, en vista de que los otros componentes de los baños permanecieron idénticos cualitativa y cuantitativamente hablando.

La muestra M-Cu5 es la única película de la Serie M-Cu que presenta brillo metálico y que aparentemente se salió un poco del contexto

en cuanto a las tonalidades. Recién extraída del baño, M5 resultó ser una película polvosa de color verde oscuro, y luego de su limpieza tomó un acabado liso, de color dorado y transparente.

Desde la película M-Cu0 hasta la M-Cu4, resultaron todas totalmente *opacas*; mientras que de la M-Cu5 en adelante fueron *transparentes* y en apariencia más delgadas.

Todo lo anterior nos dio razones para pensar que estas películas se encontraban compuestas por uno o más materiales diferentes al sulfuro de cobre y al sulfuro de cadmio puros, como mezclas o materiales ternarios.

Se midieron los espesores de algunas de las películas de la serie empleando el micrómetro. En la tabla 3.15 se presentan estas medidas, así como un resumen de las principales características de la apariencia de la serie.. También se muestra, a manera de recordatorio, la proporción de volúmenes de las soluciones fuentes de los iones metálicos Cd^{++} (X) y Cu^{++} (Y).

Tabla 3.15 Algunas características de la Serie M-Cu

(X= volumen de la solución 0.1 M de $CdCl_2$. Y= volumen de la solución 0.1 M de $CuCl_2$)

Películas	X (ml)	Y (ml)	acabados	colores	Espesores (μ)
M-Cu0	50	0	opaca y rugosa	amarillo	41.0
M-Cu1	49.8	0.2	opaca y rugosa	amarillo	44.0
M-Cu2	49	1	opaca y rugosa	naranja	2.0
M-Cu3	45	5	opaca y rugosa	naranja	6.0
M-Cu4	40	10	opaca y rugosa	naranja-café	2.0
M-Cu5	25	25	Lisa y transparente	verdosa	<1
M-Cu6	10	40	Lisa y transparente	café-rojiza	<1
M-Cu7	0	50	Lisa y transparente	Café-rojiza	<1

Notamos en la tabla anterior cierta relación del color de las películas con el orden numérico de la medida del espesor. Solo fue posible realizar estas mediciones con el micrómetro utilizado, a las películas rugosas ya que estas son las únicas que alcanzan espesores del orden de las micras.

2.1.1 Caracterización Física

Para el estudio de la Serie M-Cu se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización de materiales: *Espectroscopia Raman (ER)*, *Difracción de*

Rayos X (DRX), Espectroscopia de Reflectancia Difusa (ERD), Espectroscopia Ultravioleta Visible (EUV), y Microscopia de Fuerza Atómica (MFA).

El análisis de los resultados de las mediciones físicas efectuadas se presenta a continuación técnica por técnica.

2.1.1.1 Espectroscopia Raman (ER)

En la figura 3.25 se muestran algunos espectros Raman de la Serie M-Cu.

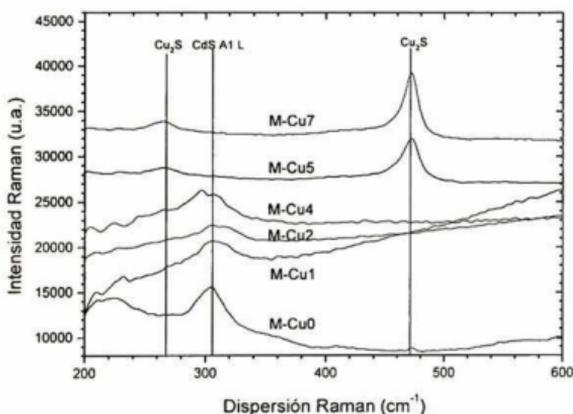


Fig. 3.25 Espectros Raman de la Serie M-Cu

Se distinguen señales Raman en los espectros de todas las películas analizadas, las de las películas M-Cu0 a M-Cu4 se encuentran ubicadas aproximadamente a los 300 cm⁻¹ y pertenecen a la vibración longitudinal A1 del CdS [39]. Como notamos, estas bandas aparecen sólo en los espectros de las muestras producidas a partir de baños ricos en Cd⁺⁺.

La señal que se encuentra ubicada sobre los 473.5 cm⁻¹, en los espectros de las películas preparadas en presencia de una mayor cantidad de iones Cu⁺⁺ en su solución de crecimiento, revelan que éstas se componen básicamente de sulfuro de cobre. En los espectros se observan, además bandas muy débiles a los 270 cm⁻¹ aproximadamente los cuales se relacionan con otra señal Raman de este sulfuro metálico. [40]

Según los resultados analizados hasta este punto, ésta es una serie de películas cuya composición va a depender de la proporción de volúmenes X-Y en la solución de crecimiento, siendo sulfuro de cadmio o sulfuro de cobre mezclado con otros materiales diferentes.

Tenemos evidencias de que el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno de muestras similares a las nuestras, produce la cristalización de la fase Cu_2S de este sulfuro. [41]. En otros reportes esto se ha explicado, en términos de la conversión parcial de los iones Cu^{2+} a iones Cu^+ en la solución de crecimiento [42]. Basándonos en lo anterior y en la ubicación de la señal raman del Cu_2S en 474 cm^{-1} aproximadamente [40], nos inclinamos a pensar que esta es la fase que compone principalmente a las películas de la M-Cu5 en adelante.

2.1.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 3.26 observamos los patrones de difracción de la Serie M-Cu. Solo en los primeros cuatro notamos claramente la presencia de mezclas de varios materiales, todos ellos con cadmio en su composición química.

Según la técnica de DRX las películas están constituidas de sulfuro de cadmio fase hexagonal. Lo anterior se concluye por la presencia de señales ubicadas a 26.5, 44 y 51.8 grados ya que estas pertenecen a los planos (002), (110) y (112) respectivamente de dicha red cristalina. Pero además del CdS es clara la presencia de otras fases cristalinas, que se han identificado como $\text{Cd}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ y CdSO_4 .

Por otro lado, la única información que DRX nos da acerca de las películas M-Cu5 en adelante es que estas son amorfas, sin embargo sabemos que están constituidas por sulfuro de cobre.

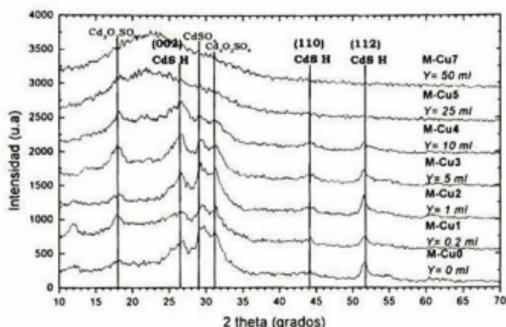


Fig. 3.26 Espectros de DRX de las películas de la Serie M-Cu

Se realizaron tratamientos térmicos a las muestras con el propósito de intentar eliminar los compuestos de cadmio presentes en las películas de CdS. Dichos tratamientos no se excedieron de los 200 °C ya que, se sabe que por arriba de los 250 °C el CdS se oxida a CdO. [43]

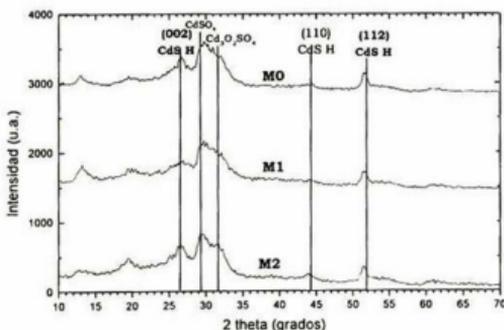


Fig. 3.27 Espectros de DRX de las películas de la Serie M-Cu térmicamente tratadas

De la figura anterior podemos concluir que no se logró eliminar a dichos compuestos, ya que al menos para las temperaturas aplicadas $\text{Cd}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ y CdSO_4 no son volátiles.

2.1.1.3 Espectroscopía de Reflectancia Dífusa (ERD)

Se empleó ERD para analizar el comportamiento óptico de las muestras opacas obtenidas, estas son: de la M-Cu0 a la M-Cu4. Para lo anterior se realizó un barrido de longitudes de onda desde los 350 hasta los 800 nm, obteniéndose grados de reflectancia diferentes que ajustados al modelo matemático de Kubelka-Munk (ecc. 18) nos proporcionan una medida de la absorbancia de las películas.

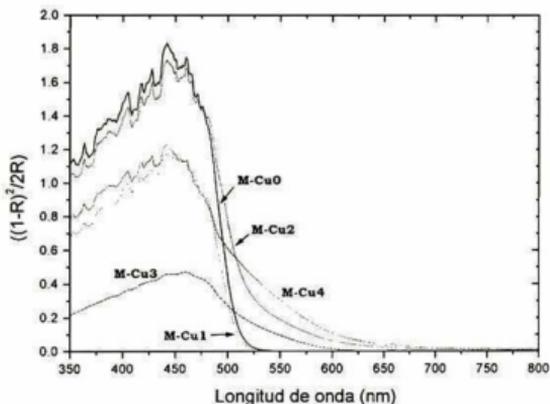


Fig. 3.28 Espectros de Absorción de las películas opacas de la Serie M-Cu, (ERD).

Analizando la figura 3.28 notamos una absorción abrupta alrededor de los 500 nm en los espectros de las películas M-Cu0 y M-Cu1 (amarillas). Este borde de absorción es característico del CdS y corresponde a transiciones electrónicas desde la banda de valencia hacia la banda de conducción.

Se observa que para el resto de las películas analizadas el borde de absorción se va desplazando hacia energías menores (longitudes de onda mayores). Hemos atribuido a estas diferencias en la ubicación del borde de absorción, a alteraciones que una proporción menor de iones cobre pudieran provocar en la estructura electrónica del CdS. De ahí que las películas de CdS hayan sido modificadas de tal manera que son capaces de absorber luz de menor energía, hecho que sugiere una disminución del E_g .

2.1.1.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (EUV)

Para estudiar la óptica de las películas transparentes de la Serie M-Cu (M-Cu5 a M-Cu7) se utilizó esta técnica de transmisión de luz, que al igual que la ERD nos proporciona información de la absorbancia o densidad óptica de las muestras.

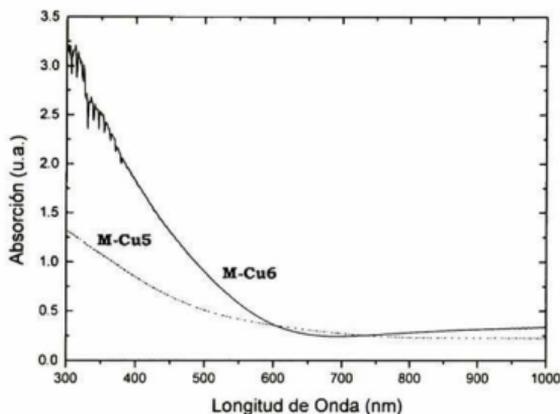


Fig. 3.29 Espectros de Absorción de las películas transparentes de la Serie M-Cu, (EUV).

Como notamos en su espectro de absorción, el borde de la película M-Cu6 se encuentra ubicado entre los 600 y 650 nm. El borde de la película M-Cu5 aunque no muy definido también podría ubicarse alrededor de estas longitudes de onda.

Los resultados de EUV apoyan junto con las características aparentes y ER, que las películas M-Cu5 a M-Cu7 están constituidas por uno o más materiales distintos al CdS; por ER sabemos que el componente principal es el sulfuro de cobre y por rayos X sabemos que es amorfo.

2.1.1.5 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

A continuación mostramos las micrografías de dos películas representativas de la Serie M-Cu, la M-Cu0 y la M-Cu5 (figs. 3.30 y 3.31).

En las figuras observamos claramente las grandes diferencias que muestran las películas en lo que se refiere a su morfología superficial; la topografía de las dos muestras es la esperada de acuerdo al aspecto físico de las muestras.

Los resultados de MFA apoyan a los del resto de las técnicas empleadas en la caracterización de esta serie.

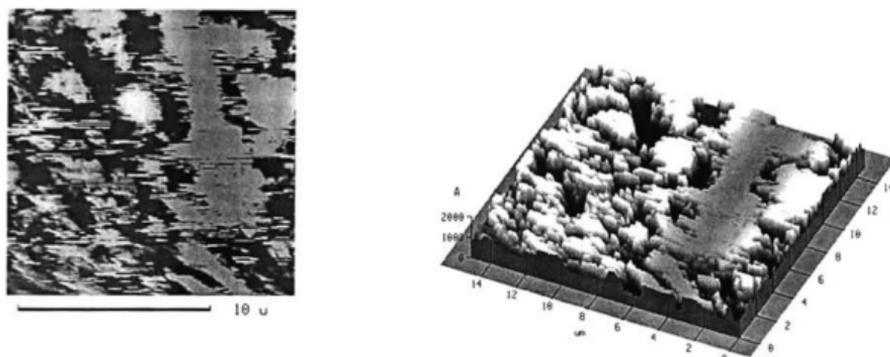


Fig. 3.30 Micrografías en dos y tres dimensiones de la película M-CuO.

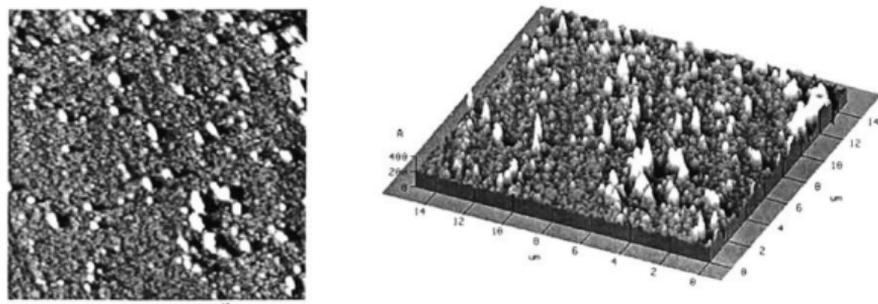


Fig. 3.31 Micrografías en dos y tres dimensiones de la película M-Cu5.

La similitud de la morfología superficial que muestran los resultados de la MFA de la película transparente (M-Cu5), con los de las películas

transparentes de CdS puro (series A y D, figs. 3.17 y 3.18), es evidente. Se trata de una película cuya superficie presenta un fondo liso o compacto y con agregados superficiales fuertemente unidos.

2.1.2 Conclusiones preliminares

Se produjeron películas a temperatura ambiente partiendo de un sistema acuoso amonio-tiourea que contenía iones Cd^{++} y Cu^{++} . A pesar de la considerable sensibilidad del DBQ a cambios en la composición, se lograron sintetizar películas homogéneas y bien adheridas al sustrato en todo el rango de composiciones estudiadas.

Los baños ricos en iones Cd^{++} produjeron películas policristalinas de CdS mezclado con otros compuestos cristalinos de cadmio ($\text{Cd}_3\text{O}_2\text{SO}_4$ y CdSO_4). Dichas películas presentaron un acabado opaco y rugoso. Por su parte, los baños ricos en iones Cu^{++} produjeron películas lisas y transparentes de sulfuro de cobre amorfo.

El punto medio de la Serie M-Cu corresponde aproximadamente a la película M-Cu5; la cual según los resultados de las mediciones físicas es solo sulfuro de cobre amorfo. Sin embargo basándonos en el aspecto físico, no se descarta que esta película esté compuesta además por materiales que contienen cadmio pero en muy baja proporción, ya que no hay evidencias de lo contrario. Se sugiere un estudio más profundo a este respecto, variando condiciones de crecimiento de la película M-Cu5 e incorporando otras mediciones con las eléctricas.

2.2 Serie M-Pb

Como ya se describió en el capítulo anterior, la Serie M-Pb se produjo bajo condiciones casi idénticas a las de la serie E (CdS puro). Pero en este caso se empleó además, una fuente de iones Pb^{++} . El volumen de la fuente de los iones Cd^{++} en la solución de reacción se redujo a la mitad, con el objeto de que la concentración de iones de Cd^{++} y Pb^{++} en la solución de reacción fuera similar.

Las muestras de la Serie M-Pb, son particularmente delgadas y homogéneas. Los espesores en apariencia son comparables a los de las películas de CdS de unos 30 a 40 nm. Son películas transparentes y de un color amarillo, sin embargo presentan cierta tonalidad que a simple vista las hace diferentes a las muestras de la serie E.

2.2.1 Caracterización Física

Para el estudio de esta serie se emplearon: las técnicas de EUV, DRX y RBS. En adelante describimos los principales resultados de la caracterización física de las muestras.

2.2.1.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (EUV)

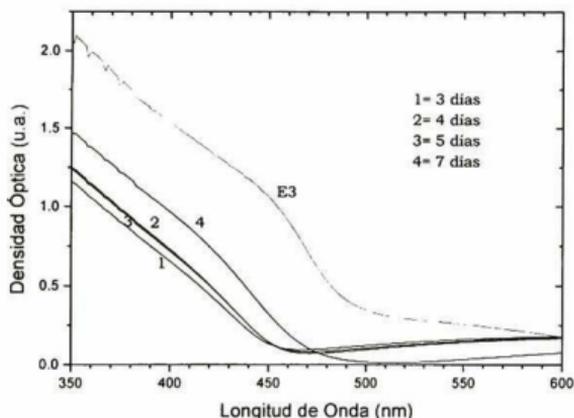


Fig. 3.32 Espectros de Absorción de la Serie M-Pb, (EUV).

Sin duda alguna lo más destacado de la caracterización física de este conjunto de películas, es el fenómeno que claramente observamos en los espectros EUV.

En la figura 3.32 el espectro etiquetado como E3 es el de la película de CdS puro crecida durante 60 min, y representa el comportamiento típico de la absorción óptica de las películas de este material. Recordando, la característica principal de los espectros de absorción de películas de CdS es la absorción abrupta o borde de absorción ubicado alrededor de los 500 nm.

El fenómeno que se presenta en la Serie M-Pb es el corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda menores (alrededor de los 450 nm) respecto al borde típico del CdS. Observamos además un

desplazamiento de la curva hacia densidades ópticas menores, lo que está relacionado básicamente con el espesor de la muestra y no con alguna propiedad intrínseca del material.

Basándonos en las condiciones de reacción, podemos pensar que la presencia de los iones Pb^{2+} en la solución reactiva modifican de alguna manera las propiedades estructurales del CdS.

Siguiendo con esta aseveración, las alteraciones estructurales del material produjeron a su vez modificaciones en la estructura de sus bandas electrónicas. De esta manera; el nuevo material requiere de luz de mayor energía para que se den las transiciones electrónicas desde la BV hacia la BC. Lo anterior implica que el E_g de estas películas sea mayor a las de la serie E, propiedad deseable con fines de aplicación en el diseño de celdas solares.

a. Cálculo del E_g

Existe una ecuación matemática que relaciona el ancho de la banda de energías prohibidas de los semiconductores de E_g directo, con otra propiedad intrínseca de material (α) y parámetros que se pueden deducir de su espectro de absorción. Dicha relación se escribe de la siguiente manera:

$$\alpha(E) = \frac{A(E - E_g)^{\frac{1}{2}}}{E} \quad \text{Ecuación 23 [44]}$$

Donde E es la energía de la luz que incide en la película durante la medición, $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción del material en función de E y A es una constante de proporcionalidad.

Como ya hemos visto en el capítulo 2, la densidad óptica (DO) o absorbancia (A) en función de la energía se expresa a través de la ecuación 5 como sigue:

$$DO(E) = x\alpha(E) \quad \text{Ecuación 5}$$

Los términos de esta ecuación se pueden recomodar adecuadamente a la forma de la ecuación de la recta, de manera que es

posible crear una gráfica de $(DO^*E)^2$ contra E , la cual presenta en cierta región un comportamiento lineal (ver fig. 3.33).

Esto se hace con el objeto de calcular E_g , ya que al realizar el ajuste del espectro en la región lineal y prolongando la recta hasta su intersección con el eje de las abscisas, se puede obtener un valor de la energía en electrón volts, el cual es precisamente el ancho de banda de energías prohibidas.

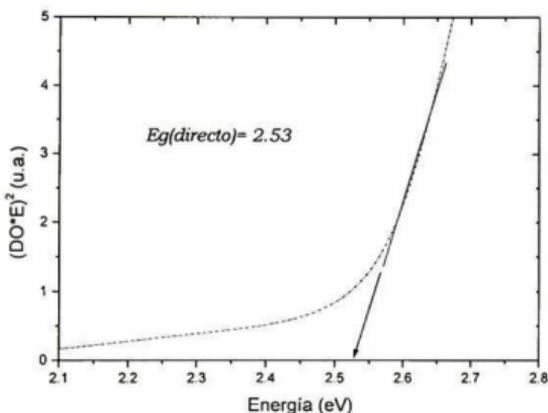


Fig. 3.33 Ajuste del espectro de absorción correspondiente a la película de CdS E3, para el cálculo del E_g .

La gráfica de la figura anterior se utilizó como un ejemplo para observar como se calcula el E_g , su trayectoria representa el comportamiento óptico típico de un semiconductor [8].

Los valores de la E_g de las películas de la Serie M-Pb, se presentan en la tabla 3.16:

Como ya antes adelantamos con solo observar los espectros de absorción de la Serie M-Pb, los valores de E_g resultaron mayores a los que típicamente presentan las películas de CdS puro (E3).

Tabla 3.16 Valores de E_g de las películas de la Serie M-Pb

Película	E_g (eV)
M-Pb 1	2.80
M-Pb 2	2.81
M-Pb 3	2.81
M-Pb 4	2.74
E 3	2.53

2.2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

El patrón de DRX de la película E-Pb 4, es presentado en la siguiente figura.

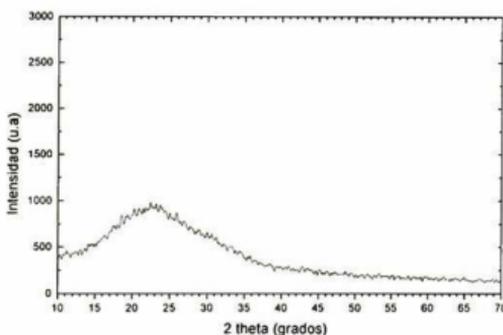


Fig. 3.34 Espectros de DRX de una película representativa de la Serie M-Pb

El patrón de difracción anterior muestra un material amorfo, sin embargo esta amorficidad de las películas podría ser aparente y producto de su escaso espesor, de manera que el espectro obtenido pertenezca solo al sustrato y no a la muestra. Para descartar lo anterior se analizaron las muestras programando la medición a un ángulo más rasante que el antes utilizado, con el fin de aumentar el volumen de muestra analizada.

El patrón de difracción obtenido bajo tales condiciones resultó también amorfo. Estos resultados apoyan la aseveración hecha al describir

los espectros EUV; la presencia de los iones Pb^{++} en la solución reactiva modifica de tal manera la reacción que mientras el CdS cristaliza se presentan una serie de esfuerzos que producen cambios estructurales drásticos en la red, que se traducen en su *amorfización* y en la variación de sus propiedades eléctricas.

2.2.1.3 Resultados de las películas térmicamente tratadas

Se realizaron diversos tratamientos térmicos en atmósfera inerte a diferentes porciones de la película más gruesa de la Serie M-Pb. Dichos tratamientos fueron de 250, 300 y 350 °C por 1 hr.

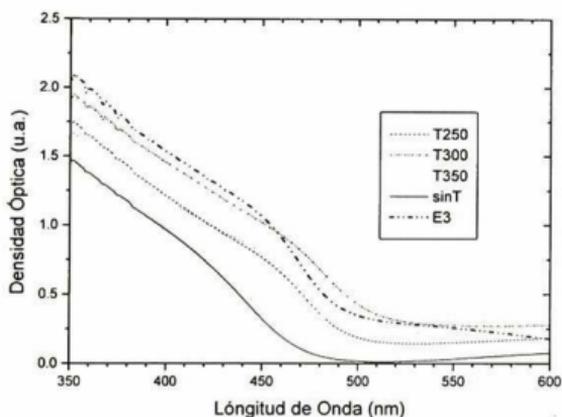


Fig. 3.35 Espectros de Absorción de la película M-Pb4 térmicamente tratada por 1 hr, a 250, 300 y 350 °C.

En la figura comparamos los espectros de absorción de tres tipos de muestras, las M-Pb4 tratadas térmicamente (T250-T350), la muestra original (sin T) y la muestra de CdS (E3).

Como observamos, con los distintos tratamientos térmicos el borde de absorción de las películas se corrió hacia los 500 nm, presentando ahora tales espectros el comportamiento típico de una película de CdS intrínseco. Siguiendo con el análisis, se calcularon los valores del E_g de esta película los cuales se muestran en la tabla 3.17, en donde además observamos una tendencia de los datos a disminuir conforme la

temperatura del tratamiento térmico de la película M-Pb4 se va incrementando.

Tabla 3.17 Valores de E_g de los fragmentos de la película M-Pb-4 tratados térmicamente

Temperatura del Tratamiento Térmico	E_g (eV)
250 °C	2.56
300 °C	2.47
350 °C	2.46
sin tratamiento	2.74

En los patrones de DRX de la figura 3.36 observamos la cristalización de las muestras después del tratamiento térmico. Los resultados nos presentan películas de CdS fase hexagonal.

Con esto se verifica una vez más la influencia de los iones Pb^{++} en las propiedades físicas de las películas, aunque con los resultados presentados hasta ahora no queda claro de qué manera las afectan.

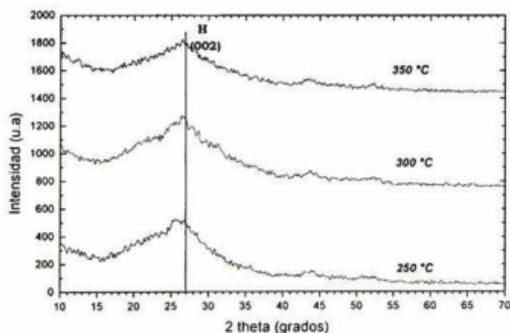


Fig. 3.36 Espectros de DRX de la película E-Pb4 térmicamente tratada por 1 hr, a diferente temperaturas.

2.2.1.4 Retrodispersión Rutherford de Iones (RBS)

El bombardeo de un sólido con iones de energía mayor que 100 eV, produce una gran variedad de efectos y emisiones que pueden utilizarse con fines analíticos para determinar su composición. En el caso de la RBS como en el de Dispersión de iones de baja energía (ISS), tal información se deduce a partir de medidas de distribución de energía de los iones dispersados en una dirección determinada respecto al haz incidente [9].

Los espectros RBS de la figura 3.37 se presentan como el número de iones retrodispersados con un determinado ángulo en función de la energía, representados a través de escalones. Los bordes de alta energía de tales señales corresponden a iones dispersados por átomos en la superficie. De esta manera observamos que además de cadmio y azufre el plomo es un componente importante de la película analizada.

Comparando el espectro RBS de la película M-Pb2 con el de una película de CdS puro, se destacan aún más las diferencias de composición de estas dos películas representativas.

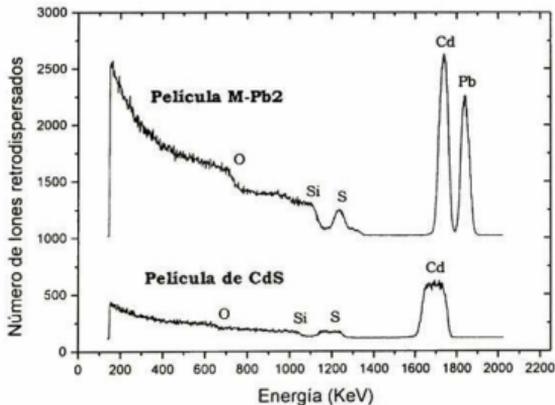


Fig. 3.37 Espectros RBS de la película M-Pb2 y una película de CdS puro.

En la figura se distinguen además escalones cuya ubicación corresponde a las señales que el sustrato de vidrio produce. Hay que recordar que la composición del vidrio es justamente silicio y oxígeno.

A partir del espectro RBS se ha determinado la fórmula de composición química del recubrimiento, la cual resulta ser ***Pb_{0.27}Cd_{1.14}S***. Este equipo además nos proporciona una aproximación de la medida del espesor de la muestra siendo de 64.3 nm.

2.2.1.5 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

En la figura 3.38 se muestra la micrografía de la película M-Pb2 obtenida por MFA. Esta es una película de superficie lisa y algunos agregados de CdS, en general las características son similares a las de las películas de CdS puro.

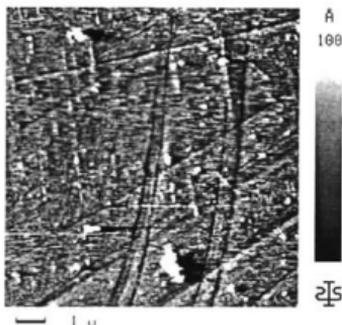


Fig. 3.38 Micrografía de la película M-Pb2.

2.2.2 Conclusiones Preliminares

A temperatura ambiente se logró sintetizar películas de CdS modificado a partir de baños químicos compuestos adicionalmente por una fuente de iones plomo.

Las películas resultaron con un alto valor de *E_g* comparado con el de las películas de CdS puro. Este fenómeno se atribuye básicamente a la presencia de los iones plomo en su estructura.

Con este aspecto del trabajo, hemos demostrado que es real la posibilidad de preparar un material de *E_g* sintonizable entre 2.5 y 2.8 eV a

través de tratamientos térmicos aplicados a las muestras de CdS modificado.

El resultado del análisis por la técnica RBS comprueba que efectivamente las muestras están compuestas de cadmio, azufre y plomo en su estructura, con una fórmula de composición química igual a $Pb_{0.27}Cd_{1.14}S$. Sin embargo, aún no conocemos la influencia real de los iones Pb^{2+} para que produzcan cambios tan evidentes en las propiedades de las películas de CdS.

Capítulo 4

Conclusiones y Perspectivas

En el presente capítulo, finalizamos este trabajo de tesis enlistando las conclusiones de los dos principales aspectos de este estudio, las películas de CdS y las llamadas películas mezcla.

También sugerimos algunas líneas de investigación que quedan como perspectivas de estudio de nuestra investigación.

1. Películas de CdS

Se logró preparar películas delgadas de CdS de un aspecto homogéneo y adhesión al sustrato comparables a las obtenidas por otras técnicas mucho más sofisticadas.

Una solución reguladora del pH, es capaz de producir una orientación preferencial total de los cristales en las películas de CdS preparadas a 70 °C.

Las películas de CdS obtenidas son transparentes por arriba de los 500 nm (80-90 %) y opacas por debajo de los 400 nm.

Se logró implementar una tecnología de preparación de películas de CdS aún más económica, ya que se produjeron películas a temperatura ambiente de propiedades físicas comparables a las películas crecidas a 70 °C.

Las películas presentan un valor de la fracción volumétrica de las fronteras de grano, igual a 3.6 % y una razón espesor de las fronteras de grano/tamaño de grano igual a 0.0012. Por lo anterior se concluye que las películas de CdS son muy compactas. Presentan además una microestructura granular, en su espesor, similar a la que presenta en su superficie.

2. Películas Mezcla

Se produjeron películas a temperatura ambiente, homogéneas y bien adheridas, partiendo de sistemas que contenían diferentes proporciones de iones Cd^{2+} y Cu^{2+} .

Los baños produjeron películas sulfuro de cadmio ó sulfuro de cobre, dependiendo de la composición de iones Cd^{2+} y Cu^{2+} de la solución de crecimiento y mezclados con otros compuestos

Las películas de sulfuro de cadmio resultaron policristalinas, mientras que las de sulfuro de cobre amorfas.

Se logró sintetizar películas de CdS modificado de fórmula $\text{Pb}_{0.27}\text{Cd}_{1.14}\text{S}$ a partir de baños químicos a temperatura ambiente y compuestos adicionalmente por una fuente de iones Pb^{2+} .

Las películas resultaron con un alto valor de E_g (2.8 eV) comparadas con el de las películas de CdS intrínseco (2.5 eV). Este fenómeno se atribuye a la influencia del plomo como elemento constituyente de la estructura amorfa de las películas de CdS modificado.

Es real la posibilidad de preparar un material de E_g sintonizable entre 2.5 y 2.8 eV a través de tratamientos térmicos aplicados a las muestras de CdS modificado ($\text{Pb}_{0.27}\text{Cd}_{1.14}\text{S}$).

3. Perspectivas

La impurificación de las películas de CdS con algunos elementos, sobre todo si se trata de preparar materiales tipo n con fines de aplicación en el diseño de celdas solares, es un tema que queda como una de las principales perspectivas de este trabajo de tesis.

Resultaría interesante realizar un estudio más completo utilizando las fórmulas diseñadas para preparar las películas M-Cu0 y M-Cu5. Variando las condiciones de síntesis como: la temperatura o la composición del resto de los constituyentes de la reacción con el fin de conocer si es posible lograr la optimización de la reacción. En particular la M-Cu0 ya que se trata de una muestra de CdS de más de 40 μ de espesor, sin embargo esta se encuentra mezclada con otros materiales diferentes que la hacen impura. En lo concerniente a la reacción de la M-Cu5, buscaríamos la cristalización de las fases que la componen, ya que

tenemos evidencia de que se trata de un sulfuro de cobre amorfo, mezclado posiblemente con sulfuro de cadmio y/u otros compuestos de cadmio.

Por otro lado, también sería interesante saber si razones de concentración variables de los iones $\text{Cd}^{++}/\text{Pb}^{++}$ son capaces de producción fluctuaciones en el valor del E_g .

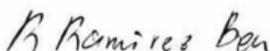
Referencias Bibliográficas

1. Hailin Hu, Nair P. K. **Electrical properties of poly(methyl methacrylate) sheets coated with chemically deposited CuS thin films.** *Surface and Coatings Technology*. 1996:81:183.
2. Mondal A., Chaudhuri T. K. and Pramanik P. **Deposition of cadmium chalcogenide thin films by a solution growth technique using triethanolamine as a complexing agent.** *Solar Energy Materials*. 1983:7:431.
3. Kumazawa S., Shibutani S., Shibutani S., Nishio T., Aramoto T., Higuchi H., Arita T., Hanafusa A., Omura K., Murozono M., and Takakura H. **15.1% Highly efficient thin film CdS/CdTe solar cell,** *Solar Energy Materials and Solar Cell, Mater*. 1997:49:205.
4. Ortuño-López M. B. **Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS), preparadas bajo condiciones variables de reacción, por el Método de Deposición en Baño Químico (DBQ).** *Tesis de Licenciatura*. (1998).
5. Castillo S. J., Sotelo-Lerma M., Neyra I. A., Ortuño-Lopez M. B., Ramirez-Bon R, and Espinoza-Beltran F. J. **Effects of Reaction Temperature on the Physical Properties of Chemically Deposited CdS Films.** *Materials Science Forum*. 287-288:1998:343
6. Tyagi M. S. **Introduction to semiconductor materials and devices** John Wiley and Sons. New York, USA. (1991).
7. Shalimova K. V. **Física de los Semiconductores.** Ed. Mir. Moscú, la URSS. (1975).
8. Orozco-Terán R. A. **Síntesis y Caracterización Optoelectrónica y Estructural de Películas Bicapas de Sulfuro de Cadmio por el Metodo de Baño Químico.** *Tesis de Maestría*. Instituto Tecnológico de Saltillo. (1998).
9. Coord. Albella J. M., Cintas A. M., Miranda T., Serratos J. M., **Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Técnicas de Caracterización.** Consejo Superior de Investigación Científica. Madrid, España. (1993).
10. Doña J. M., Herrero J., **Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization,** *Thin Solid Film, Mater*. 1995:268:5.
11. Padam G. K., Malhotra G. L. and Rao U. M. **Studies on solution-grown thin films of Zn_xCd_{1-x}S.** *J. Appl. Phys*. 1988:3:63
12. Castillo S. J., Sotelo-Lerma M., Zingaro R. A., Ramirez-Bon R., Espinoza Beltrán F. J., Nair M. T. S., Nair P. K., Guillemette R. and Dominguez M. A. **ZnO/CdS Bilayers Prepared by Corurrent Deposition from a Chemical Bath.** *J. Appl. Chem Solids*. 2000:373:10.

13. Tsai T. C., Chuu D. S., Chen G. L. And Yang S. L. **Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films.** *J. Appl. Phys.* 1996:12:9105.
14. Touseková J., Kindl D., Tousek J. **Preparation and characterization of CdS/CdTe thin film solar cells.** *Thin Solid Films, Mater.* 1997:293:272.
15. **HandBook of Chemistry and Physics.** 80th edition. (1999-2000)
16. Aires G. **Análisis Químico Cuantitativo.** 2^a ed. Ed. Harla. México D. F. (1970).
17. Jacques I. Pankove. **Procesos Ópticos en Semiconductores.** Publicaciones Dover. New York, USA. (1971).
18. Ortega-Borges R. and Lincot D. **Mechanism of Chemical Bath Deposition of Cadmium Sulfide Thin Film in the Amonia.Thiourea System.** *J. Electrochem Soc.* 1993:140:3464
19. Morrison y Boyd. **Química Orgánica.** 5^a. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. (1990).
20. Nair P. K. and Nair M. T. S. **Chemical Bath Deposition of Semiconductor Thin Films.** Notas de Curso impartido en el II Coloquio en Ciencias de Materiales del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, División de Ingeniería. Universidad de Sonora, Hermosillo, del 11 al 13 de Junio de 1997.
21. Ayala M. T. **Desarrollo de películas delgadas fotosensitivas de CdS y de CdSe por la técnica de Depósito Químico.** Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. (1997).
22. Doña J. M. and Herrero J. **Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: Electrochemical In Situ Kinetic Studies.** *J. Electrochem. Soc.* 139:1992:2810.
23. Orozco F. **Análisis Químico Cuantitativo.** Ed. 18^a Editorial Porrúa. México, D. F. (1989).
24. Kaur I., Pandya D. K. and Chopra L. **Growth Kinetics and Polymorphism of Chemically Deposited CdS Films.** 199 :127:943
25. Kuranouchi S., Nakazawa T., Ashida A. and Yamamoto N. **Cadmium sulfide thin films prepared by chemical bath deposition method.** *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 1994:35:185.
26. Yocupicio A. **Síntesis y Caracterización de películas delgadas semiconductoras de CdS, a temperatura ambiente.** Tesis de Licenciatura. UNISON. (1998).
27. Valenzuela J. J. **Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas Semiconductoras de PbS Mediante la Técnica de Depósito Químico Variando Parámetros de Tiempo y Temperatura.** Tesis Licenciatura. (1998).
28. Angus Rockett. **Caracterización of Thin Films.** Notas del Curso Corto del XX Congreso SMCSV, Oaxaca. (2000).

29. B. D. Cullity. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2^a ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. USA. (1978).
30. O. S. Heavens. **Optical Properties of thin films**. Dover Publications, INC. New York. USA. (1965).
31. Tomado de <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/operate.htm>
32. Macdonald I., Ross J. **Impedance Spectroscopy**. Wiley and Sons. New York, USA. (1987)
33. Ferraro J. R., Nakamoto K. **Introductory Raman Spectroscopy**. Academic Press. USA. (1994).
34. M. Flores Acosta. **Elaboración y Caracterización de Películas Delgadas de CdS, CdS:In, CdTe y CdS encapsulado en zeolitas, por la técnica de Serigrafía**. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. (1999).
35. M. Klanjsek Gude et-al. **Application of the Kubelka-Munk Theory to thickness dependent Difuse Reflectance of Blak Paints in the Mid-IR**. Appl. Spectroscopy Vol 49 No. 5. (1995).
36. Perkin Elmer **Diffuse Reflectance, Accessory Instructions** (1987).
37. George P. J., Sánchez A., Nair P. K. and Nair M. T. S. Appl. Phys. 66:1995:3624.
38. De Melo O., Hernández L., Zelaya-Angel O., Morales-Lozada R., Becerril M. and Vasco E. Appl. Phys. 65:1994:1278
39. **Manual de estándares de referencia** (99 % de pureza).
40. Minceva-Sukarova, Najdoski M., Grozdanov I. and Chunnillal C. J. **Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides**. Journal of Molecular Structure. 410:1997:267.
41. Castillo S. J., et- al, **Optical and structural characterization of cooper sulfide annealed films**. Cartel presentado en el XX Congreso SMCSV, Oaxaca, Oax. (2000)
42. Nair P. K., et-al. **Optimization of chemically deposited Cu₂S solar control coatings**.
43. Castillo S. J., Sotelo Lerma M., Mendoza Galván A. and Ramírez-Bon R. **Structural, optical an electrical caracterización of In/CdS/glass thermally annealed system**. A publicarse en la revista Thin Solid Films. (2000).
44. Wooten Frederick. **Optical properties of solids**. Academic Press. New York, USA. (1972).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERETARO DEL CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, APROBO LA TESIS DE LA SRITA. MONICA BALVANERA ORTUÑO LOPEZ TITULADA: "*Estudio de recubrimientos preparados por el método de baño químico en un sistema de tiourea con iones de Cd²⁺, Cd²⁺/Cu²⁺ y Cd²⁺/Pb²⁺*", FIRMAN AL CALCE DE COMUN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS TRES DIAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE DOS MIL.



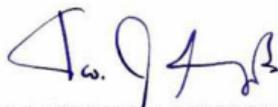
DR. RAFAEL RAMIREZ BON



DR. JESUS GONZALEZ HERNANDEZ



DR. SERGIO JIMENEZ SANDOVAL



DR. FRANCISCO J. ESPINOZA BELTRAN



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003793