

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“Obtención y estudio de películas delgadas de ITO y CdS
sobre substratos de Polietilen-naftalato”**

CINVESTAV IPN
USB INFORMACION Y DOCUMENTACION
SERVICIO DOCUMENTAL

Tesis que presenta

Myrna Guadalupe Sandoval Paz

Para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

En la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Dr. Rafael Ramírez Bon

Dra. Mérida Sotelo Lerma

(Director de la Tesis/Codirectora de la Tesis)

Santiago de Querétaro, Qro.

Abril de 2008

CLASIF: TA404.2 .5 26 2008
ADG: EC-111
FEC: 18-X1-2008
PROCE: Don 2008
\$

1: 144259-1001

Este trabajo de investigación fue posible gracias al apoyo recibido del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México, a través del Programa de Becas para estudios de Posgrado, con número de registro: 170203, y a través del proyecto con referencia SEP-2003-Co2-44875/A-1.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis papás

Julia Aurora Paz Ontiveros (†)

Juan Diego Sandoval Velázquez (†)

Quienes no llegaron a la conclusión de este trabajo pero siempre estarán presentes en mí.

Agradecimientos

Al Dr. Rafael Ramírez Bon y a la Dra. Mérida Sotelo Lerma por su confianza al aceptar dirigir esta tesis.

A los sinodales: Dr. Arturo Mendoza Galván por su valiosa asesoría, Dr. Yuri V Voroviev, Dr. Fco. Javier Espinoza Beltrán y Dr. Humberto Arizpe Chávez, por sus atinadas observaciones que permitieron enriquecer este trabajo de tesis.

A mi esposo, Cuauhtémoc Trejo Cruz, por su presencia y apoyo incondicional.

A los auxiliares del Cinvestav Querétaro: Ing. Pedro García Jiménez, Q.A. Martín A. Hernández Landaverde, M. en C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, M.T. Rivelino Flores Farías, M.C. Joaquín Márquez Marín, M.C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, Ing. Alfredo Muñoz Salas, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez y Q.A. Cynthia Ivett Zúñiga Romero, por su disponibilidad y apoyo técnico prestado durante el desarrollo de este trabajo.

A las secretarias Elvia Araujo Gudiño, Irene Amescua Murguía y Margarita Escobosa Molina por su trato amable.

Al Ing. Guillermo Cadena García y al Ing. Omar Castillo Vargas por su asistencia técnica

Y a todos aquellos miembros del Cinvestav Querétaro que contribuyeron con la elaboración de este trabajo de tesis.

Contenido

	Página
Lista de tablas	iv
Lista de figuras	v
Resumen	ix
Abstract	xi
I. Introducción.	1
I.1. Objetivos.	6
<i>I.1.1. Objetivo General.</i>	6
<i>I.1.2. Objetivos Específicos.</i>	6
I.2. Descripción de capítulos.	7
II. Antecedentes.	8
II.1.Óxido de indio estaño (ITO).	8
<i>II.1.1. Estructura cristalina del ITO.</i>	8
<i>II.1.2. Propiedades ópticas.</i>	9
<i>II.1.3. Estructura de bandas de energía.</i>	10
<i>II.1.4. Propiedades eléctricas.</i>	10
II.2.Fundamentos de la deposición por erosión catódica.	12
<i>II.2.1. Plasmas.</i>	13
<i>II.2.2. Procesos de erosión catódica.</i>	15
<i>II.2.2.1. Erosión catódica DC.</i>	15
<i>II.2.2.2. Erosión catódica RF</i>	16
<i>II.2.2.3. Erosión catódica de magnetrones.</i>	17
II.3.Sulfuro de cadmio.	19
<i>II.3.1. Estructura cristalina del CdS.</i>	19
<i>II.3.2. Propiedades ópticas.</i>	21
<i>II.3.3. Estructura de bandas de energía.</i>	21
<i>II.3.4. Propiedades eléctricas y fotoconductividad.</i>	23
II.4.Fundamentos de la deposición por baño químico.	23
<i>II.4.1. Mecanismos de deposición química.</i>	25
<i>II.4.1.1. Crecimiento ión por ión.</i>	25

II.4.1.2. <i>Mecanismo de agregados de hidróxidos.</i>	26
II.4.2. <i>Cinética de deposición.</i>	28
III. Procedimientos experimentales.	30
III.1. Limpieza de sustratos.	30
III.2. Erosión catódica RF.	31
III.3. Deposición por baño químico.	32
III.4. Películas de CdS Y y Z.	33
III.5. Películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4.	34
III.6. Películas de ITO\CdS.	34
III.7. Caracterización de las películas.	35
III.7.1. Mediciones de reflexión y transmisión.	35
III.7.2. Mediciones de elipsometría espectroscópica.	35
III.7.3. Mediciones eléctricas.	36
III.7.4. Mediciones de difracción de rayos X.	38
III.7.5. Mediciones de microscopía.	39
IV. Resultados y Discusión.	40
IV.1. Películas de ITO.	40
IV.1.1. Propiedades ópticas.	40
IV.1.1.1. <i>Variación de la potencia de rf.</i>	40
IV.1.1.2. <i>Variación del tiempo de depósito.</i>	42
IV.1.1.3. <i>Mediciones de elipsometría espectroscópica.</i>	45
IV.1.2. Propiedades eléctricas.	50
IV.1.2.1. <i>Variación de la potencia de rf.</i>	50
IV.1.2.2. <i>Variación del tiempo de depósito.</i>	52
IV.1.3. Propiedades estructurales.	53
IV.1.3.1. <i>Variación de la potencia de rf.</i>	53
IV.1.3.2. <i>Variación del tiempo de depósito.</i>	60
IV.1.4. Figura de Mérito.	65
IV.1.5. Conclusiones preliminares.	67
IV.2. Películas de CdS.	68
IV.2.1. Películas de CdS Y y Z.	68
IV.2.1.1. <i>Propiedades ópticas.</i>	68

IV.2.1.2. <i>Propiedades estructurales.</i>	72
IV.2.1.3. <i>Aspectos químicos.</i>	75
IV.2.2. Películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4.	77
IV.2.2.1. <i>Propiedades ópticas.</i>	78
IV.2.2.2. <i>Propiedades estructurales.</i>	84
IV.2.2.3. <i>Morfología.</i>	89
IV.2.2.4. <i>Análisis elipsométrico de películas de CdS Y1 y Y2.</i>	81
IV.2.3. Conclusiones preliminares.	96
IV.3. Películas de ITO\CdS.	97
IV.3.1. Propiedades ópticas.	97
IV.3.2. Propiedades estructurales.	98
IV.3.3. Propiedades eléctricas.	99
V. Conclusiones generales y Perspectivas.	100
V.1. Conclusiones.	100
V.2. Perspectivas.	101
Anexo 1. Artículo publicado.	103
Referencias.	111

Lista de tablas

	Página
Tabla 1.1	Propiedades típicas de películas de PEN. 3
Tabla 3.1	Soluciones de reacción de las películas de CdS Y y Z. 33
Tabla 3.2	Volumen (ml) utilizado en la mezcla de reacción de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4. 34
Tabla 4.1	Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo. 47
Tabla 4.2	Variación del E_g de películas de ITO en función de los parámetros de depósito. 50
Tabla 4.3	Figuras de mérito para películas de ITO con 5 min de tiempo de depósito en función de la potencia de rf. 66
Tabla 4.4	Figuras de mérito para películas de ITO depositadas a 100 W en función del tiempo de depósito. 66
Tabla 4.5	Concentraciones totales de los reactivos al inicio de la reacción utilizados en la deposición de las películas de CdS Y y Z. El pH de la solución de reacción y la razón $[Cd^{2+}]/[Cit^{3-}]$ también son mostrados. 75
Tabla 4.6	Concentraciones totales de los reactivos al inicio de la reacción utilizados en la deposición de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4. El pH de la solución de reacción y la razón $[Cd^{2+}]/[Cit^{3-}]$ también son mostrados. 81
Tabla 4.7	Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio. 92
Tabla 4.8	Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de CdS Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio. 94

Lista de figuras

		Página
Figura 1.1	Monómero de Polietilen naftalato.	3
Figura 2.1	Sitios catiónicos no equivalentes en In_2O_3 .	9
Figura 2.2	Estructura de bandas supuesta de (a) In_2O_3 sin dopar y (b) ITO. Las áreas sombreadas denotan estados ocupados. El cambio de las bandas es aparente. La banda prohibida, el número de onda de Fermi (k_F) y las relaciones de dispersión también se indican.	10
Figura 2.3	Variación de la resistividad, movilidad Hall y concentración de portadores como función de la concentración de estaño para películas de ITO.	11
Figura 2.4	Esquema simplificado de sistemas de erosión catódica (a) DC y (b) RF.	12
Figura 2.5	Distribución de voltaje a través de la descarga resplandeciente DC.	14
Figura 2.6	Influencia de la presión de trabajo y corriente en la velocidad de deposición para erosión catódica sin magnetrón.	16
Figura 2.7	Campos aplicados y movimiento de electrones en el magnetrón planar.	18
Figura 2.8	Celda unitaria de sulfuro de cadmio cúbico; las esferas negras representan los átomos de Cd, mientras que las blancas los de S.	19
Figura 2.9	Estructura hexagonal de empaquetamiento compacto donde se muestra (a) la posición de los átomos de azufre, (b) una proyección a lo largo del eje c de la estructura hexagonal, y (c) la posición de los átomos de cadmio.	20
Figura 2.10	Celda unitaria del sulfuro de cadmio hexagonal. Las esferas negras representan los átomos de Cd, mientras que las blancas los de S.	20
Figura 2.11	Primera zona de Brillouin la estructura hexagonal wurtzita.	21
Figura 2.12	Estructura de bandas de energía electrónica de CdS wurtzita.	22
Figura 2.13	Diagrama esquemático que muestra las etapas probables involucradas en el mecanismo ión por ión. A: Difusión de iones Cd^{2+} y S^{2-} al sustrato. B: Nucleación de los iones Cd^{2+} y S^{2-} facilitada por el sustrato para formar núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de iones Cd^{2+} y S^{2-} de la solución y nucleación de nuevos cristales de CdS. D: Crecimiento continuado de cristales de CdS los cuales se adhieren a otros a través de fuerzas de van der Waals.	26
Figura 2.14	Diagrama esquemático que muestra los pasos probables involucrados en el mecanismo de hidróxido.	28
Figura 2.15	Forma típica de la curva que representa la dependencia del tiempo del espesor de la película durante el crecimiento.	29
Figura 3.1	Arreglo experimental del sistema de deposición por baño químico.	32
Figura 3.2	Diagrama esquemático de la configuración de Van der Pauw en la determinación de la resistencia característica R_A .	36
Figura 3.3	Función f usada para determinar la resistividad específica de la muestra, graficada como una función de la razón de resistencias.	37

Figura 3.4	Configuración de contactos para la medición de la resistividad en películas de CdS e ITO\CdS.	38
Figura 4.1	Espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre sustratos de vidrio y cuarzo con diferentes potencias de rf durante 5 min de tiempo de depósito.	40
Figura 4.2	Espectros de transmitancia de películas de ITO crecidas sobre sustratos de PEN con diferentes potencias de rf durante 10 min de tiempo de depósito.	42
Figura 4.3	Espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre sustratos de vidrio y cuarzo a 100 W de potencia de rf durante 10, 20 y 30 min de tiempo de depósito.	43
Figura 4.4	Espectros de transmitancia de películas de ITO crecidas sobre sustratos de PEN a 100 W de potencia de rf durante 5, 15 y 30 min de tiempo de depósito.	44
Figura 4.5	Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo, (a) durante 5 min de tiempo de depósito y diferentes potencias de rf; (b) utilizando una potencia de 100 W y diferentes tiempos de depósito. Los ángulos de incidencia fueron 60 y 70°	45
Figura 4.6	Modelo físico que describe la estructura de capas de las películas de ITO depositadas en este trabajo.	46
Figura 4.7	Dependencia del índice de refracción n y coeficiente de extinción k con la longitud de onda, para películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de depósito.	48
Figura 4.8	Gráfica de $(\alpha E)^2$ como función de la energía en la región de absorción de películas de ITO depositadas (a) a diferentes potencias de rf y (b) diferentes tiempos de depósito.	49
Figura 4.9	Dependencia de la resistividad eléctrica (ρ), movilidad Hall (μ_H) y concentración de portadores (N) como función de la potencia de rf utilizada en películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio y cuarzo durante 5 min.	50
Figura 4.10	Dependencia de la resistividad eléctrica (ρ), movilidad Hall (μ_H) y concentración de portadores (N) como función del tiempo de depósito en películas de ITO depositadas a 100 W de potencia sobre sustratos de vidrio, cuarzo y PEN.	52
Figura 4.11	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes potencias de rf durante 5 min de tiempo de depósito.	54
Figura 4.12	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo a diferentes potencias de rf durante 5 min de tiempo de depósito.	56
Figura 4.13	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes potencias de rf durante 10 min de tiempo de depósito.	56
Figura 4.14	Distorsión de la red cristalina en películas de ITO depositadas sobre diferentes sustratos como función de la potencia de rf.	57
Figura 4.15	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre sustratos de vidrio a 100 W de potencia de rf y diferentes tiempos de depósito.	60
Figura 4.16	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre sustratos de PEN a 100 W de potencia de rf y diferentes tiempos de depósito.	61

Figura 4.17	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre sustratos de cuarzo a 100 W de potencia de rf y diferentes tiempos de depósito.	63
Figura 4.18	Distorsión de la red cristalina en películas de ITO depositadas sobre diferentes sustratos como función de la potencia de rf.	64
Figura 4.19	Espectros de R y T de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.	68
Figura 4.20	Cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio.	69
Figura 4.21	Espectros de transmitancia de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.	70
Figura 4.22	Dependencia de $(DO \cdot E)^2$ con la energía para películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN durante 60 min de tiempo de depósito.	71
Figura 4.23	Dependencia de E_g con el tiempo de depósito para películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.	71
Figura 4.24	Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.	72
Figura 4.25	Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y y (b) depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.	73
Figura 4.26	Parámetros de red y tamaño promedio de los cristalitas en películas de CdS Y y Z sobre sustratos de vidrio y PEN como función del tiempo de depósito. El prefijo v o p indica que el sustrato es vidrio o PEN, respectivamente.	74
Figura 4.27	Espectros de R y T de películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.	78
Figura 4.28	Espectros de R y T de películas de CdS Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.	79
Figura 4.29	Espectros de R y T de películas de CdS Y3 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.	79
Figura 4.30	Espectros de R y T de películas de CdS Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.	80
Figura 4.31	Cinética de crecimiento de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio.	81
Figura 4.32	Espectros de R y T de películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN a diferentes tiempos de depósito.	82
Figura 4.33	Dependencia de $(DO \cdot E)^2$ con la energía para películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN durante 60 min de tiempo de depósito.	83

Figura 4.34	Dependencia de E_g con el tiempo de depósito para películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.	83
Figura 4.35	Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.	84
Figura 4.36	Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2 depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.	85
Figura 4.37	Parámetros de red de películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN como función del tiempo de depósito.	85
Figura 4.38	Variación de la intensidad del pico de DRX con el tiempo de depósito en las películas de CdS Y1 a Y4, depositadas sobre sustratos vidrio y PEN.	87
Figura 4.39	Dependencia del parámetro de red c y la energía del gap con la concentración de cadmio en la solución, para películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.	87
Figura 4.40	Tamaños de cristalito promedio como función del tiempo de depósito de películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.	88
Figura 4.41	Micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica de películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN a un tiempo de depósito de 60 min.	89
Figura 4.42	Modelo físico que describe la estructura de capas de las películas de CdS depositadas por baño químico.	90
Figura 4.43	Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio a tiempos de depósito de 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 y 27 min. Los ángulos de incidencia fueron 60 y 65°	92
Figura 4.44	Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de CdS Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a tiempos de depósito de 15 a 60 min. Los ángulos de incidencia fueron 60 y 65°	93
Figura 4.45	Dependencia del índice de refracción n y coeficiente de extinción k con la longitud de onda, para películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2, depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.	95
Figura 4.46	Espectros de transmitancia de las películas individuales de ITO (100 W, 20 min) y CdS Y2 (30 min), y del sistema ITO\CdS.	97
Figura 4.47	Espectros de transmitancia de películas de ITO\CdS-Y2 depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito de CdS.	98
Figura 4.48	Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO\CdS sobre sustratos de PEN.	99

Resumen

El depósito de películas delgadas semiconductoras sobre sustratos flexibles es un área de investigación de gran interés debido a las ventajas de flexibilidad mecánica, peso ligero y bajo costo que ofrecen este tipo de sustratos. Para este fin, los primeros candidatos son los metales y los polímeros. En particular, el polietilen-naftalato (PEN) ha resultado buen candidato para aplicarse como sustrato en el depósito de películas delgadas semiconductoras a temperaturas relativamente bajas. Los materiales semiconductores ITO y CdS se han utilizado en numerosas aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos y fotovoltaicos. El primero es el material más comúnmente usado como electrodo conductor transparente en muchos tipos de dispositivos optoelectrónicos debido a su alta transmitancia en la región visible y su alta conductividad. Por otra parte, el CdS es preferido entre varios semiconductores tipo-n para usarse como material ventana en celdas solares de películas delgadas.

En este trabajo de tesis se estudian películas delgadas de ITO y CdS depositadas sobre sustratos plásticos flexibles de PEN y sus propiedades se compararon con aquellas en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio. Las películas de ITO se depositaron a temperatura ambiente con la técnica de erosión catódica RF de magnetrones, utilizando un blanco de In_2O_3 - SnO_2 en proporción 90:10 en peso. Se estudiaron sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales como función de la potencia de RF y del tiempo de depósito. Se encontró que la potencia de RF produce un efecto similar en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas que el producido por el tiempo de depósito. Las condiciones de depósito óptimas para obtener películas de ITO sobre sustratos de PEN con propiedades adecuadas para aplicación como óxido conductor transparente fueron potencia de RF de 100 W y tiempo de depósito de 20 min. Bajo estas condiciones, la transmitancia óptica de las películas fue alrededor del 80%, con resistividad eléctrica y resistencia de hoja de $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y $14 \Omega/\square$, respectivamente.

Por otra parte, las películas de CdS se depositaron por baño químico a partir de baños de reacción que contenían iones Cd^{2+} , citrato de sodio, hidróxido de potasio y tiourea, y una solución reguladora de pH libre de amoníaco. Se estudiaron películas de CdS basadas en diferentes formulaciones de baño químico. Se encontró que la dilución de los reactivos promueve un

cambio en el mecanismo de crecimiento de las películas. Las películas con propiedades ópticas adecuadas para aplicarse como ventana óptica en celdas solares son producidas a partir de baños de reacción con concentraciones de Cd^{2+} y tiourea de $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $3.75 \times 10^{-2} \text{ M}$, respectivamente. Además, el sistema PEN\ITO\CdS resultó adecuado para aplicarse en un dispositivo como una celda solar.

Abstract

The deposition of semiconducting thin film on flexible substrates is a research area of increasing interest because the advantages of flexibility, light weight and low cost offered by this type of substrates. For this, the first candidates are the metals and the polymers. In particular, polyethylenen naphthalate (PEN) is a good candidate to be used as substrate for deposition of semiconducting thin films at relatively low temperatures. The semiconducting materials ITO and CdS have been used in numerous applications including electronics and photovoltaic. The first one is the more commonly used material as conductive transparent electrode in many types of optoelectronic devices due to its high transmittance in the visible region and its high conductivity. On the other hand, the CdS is preferred between several semiconductors type-n to be used like material window in thin films solar cells.

In this thesis the deposition of ITO and CdS thin films on PEN flexible plastic substrates was studied and their properties were compared with those in the films deposited on glass substrates. The ITO films were deposited at room temperature with the technique of RF magnetron sputtering, using a target of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ in weight ratio 90:10. The optical, electrical and structural properties were studied as a function of the RF power and deposition time. It was found that the RF power produces a similar effect in the optical, electrical and structural properties of the films that the produced one by the deposition time. The optimal deposition conditions to obtain ITO films on PEN substrates with adequate properties for application as conductive transparent oxide were RF power of 100 W and deposition time of 20 min. Under these conditions, the optical transmittance of the films was around 80 %, with electrical resistivity and sheet resistance of $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and $14 \Omega/\square$, respectively.

On the other hand, the CdS thin films were deposited by chemical bath deposition from reaction baths containing Cd^{2+} ions, sodium citrate, potassium hydroxide and thiourea, and an ammonia-free buffer pH solution. CdS films based on different formulations were studied. It was found that the dilution of the reactants promotes a change in the mechanism of growth of the films. The films with adequate optical properties to be applied as optical window in solar cells are produced from reactions baths with concentrations of Cd^{2+} and thiourea of $7.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ and $3.75 \times 10^{-3} \text{ M}$, respectively. In addition, the PEN\ITO\CdS system results suitable to be applied in a device like a solar cell.

I. Introducción.

Los dispositivos electrónicos flexibles se usan comúnmente en aplicaciones optoelectrónicas tales como diodos emisores de luz (LEDs) o diodos fotovoltaicos, o en transistores de películas delgadas para circuitos integrados o dispositivos de presentación (*displays*) de matriz activa, pero hay una variedad de otras aplicaciones. Muchas demostraciones de dispositivos electrónicos flexibles involucran la fabricación del dispositivo tradicional substituyendo solamente el material del sustrato. Además de las ventajas intrínsecas del dispositivo, el concepto de dispositivo flexible ofrece las ventajas de flexibilidad mecánica, peso ligero y bajo costo; esto depende grandemente del material del sustrato.

Las demandas de un sustrato apropiado para un dispositivo flexible son¹:

- *Compatibilidad en el vacío.* El sustrato no debe desgasificarse durante las etapas de depósito en vacío de las diferentes capas del dispositivo.
- *Estabilidad térmica.* El sustrato debe soportar temperaturas que excedan las temperaturas de crecimiento del dispositivo.
- *Expansión térmica adecuada.* El coeficiente de expansión térmica del sustrato (α_s) debe encontrarse en el intervalo del coeficiente de expansión térmica del semiconductor (α_f), de lo contrario puede haber problemas de adhesión del semiconductor.
- *Inercia química.* El sustrato no debe corroerse durante los procesos de depósito, ni durante el uso del dispositivo. Además, no debe reaccionar o descomponerse durante procesos de depósito en solución acuosa.
- *Suficiente barrera de humedad.* El sustrato debe proteger las capas activas del dispositivo durante largo tiempo de operación contra el ataque ambiental, especialmente contra la penetración de vapor de agua.
- *Suavidad superficial.* Se requiere una superficie del sustrato lisa porque los cambios abruptos de la topografía superficial como puntos o cavidades pueden conducir a las desviaciones entre los contactos.
- *Costo, consumo de energía, disponibilidad y peso.* Obviamente el sustrato ideal es barato, requiere de poca energía para su fabricación, consiste de materiales disponibles y abundantes y es de peso ligero.

Los primeros candidatos son los metales o los polímeros. Hay tres razones principales por la atracción de estos materiales. El espesor de estos materiales puede ser substancialmente reducido mientras se mantiene su integridad, conduciendo a productos delgados y ligeros. Al mismo tiempo, estos substratos delgados agregan nueva funcionalidad a la electrónica de películas delgadas, a saber, la flexibilidad y forma no planar. Finalmente, las hojas de los substratos se prestan a la fabricación *roll-to-roll*²

Los principales criterios de selección de un cierto substrato flexible son: buena coincidencia de coeficientes de expansión térmica, suficiente resistencia térmica y química, y el costo. Hay una variedad de metales adecuados, en especial si solamente se toman en cuenta los requerimientos físicos y químicos. Entre los metales probados están aceros, titanio, molibdeno, aluminio y algunas aleaciones. La ventaja de las láminas metálicas es su alta estabilidad mecánica y estabilidad térmica que excede los 600 °C. Pero, por otra parte, necesitan una barrera de difusión para suprimir la difusión de impurezas en las capas activas y, para el caso de módulos integrados monolíticamente, también se requiere un recubrimiento aislante eléctricamente, aunque este puede ser la misma capa que la barrera de difusión¹

En el caso de los polímeros, los principales candidatos que han tenido seria consideración como substratos en dispositivos flexibles son Polietilen-tereftalato (PET), Polietilen-naftalato (PEN), Policarbonatos (PC), Polietersulfonas (PES) y poliimididas (PI)³ Todos estos se han utilizado como substratos en una amplia variedad de aplicaciones de películas delgadas. Las PI se han utilizado como substratos en celdas solares basadas en Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS)^{1,4} y CdTe^{5,6} y en transistores de películas delgadas⁷. Por otra parte, el PET se ha utilizado como substrato en celdas solares poliméricas⁸, LEDs orgánicos⁹, entre otras aplicaciones.

Una de las ventajas de las PI es su alta estabilidad térmica que excede los 400°C. Sin embargo, estos polímeros no presentan la transparencia deseada en aplicaciones de superestrato. Los poliésteres PEN o PET tienen buena transparencia, aunque su estabilidad térmica es inferior comparada con las PI. En particular, el PEN es un termoplástico, semicristalino, con una $T_g \sim 125^\circ\text{C}$, pero una temperatura de trabajo de hasta 155 °C. Tiene alta transmitancia óptica (alrededor de 84%) lo cual lo hace un candidato viable para estructuras de substrato y de superestrato, y es químicamente resistente a la mayoría de los ácidos diluidos y solventes

orgánicos. Se compone de grupos etileno y naftalato, de allí su nombre. En la figura 1.1 se muestra la fórmula semidesarrollada del monómero del PEN.

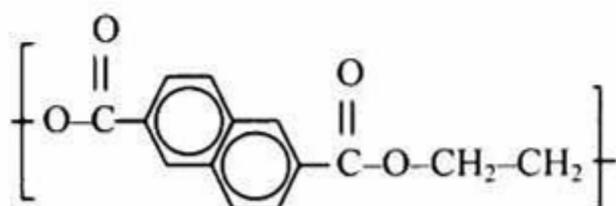


Figura 1.1. Monómero de Polietilén naftalato.

Las láminas utilizadas como substratos son películas biaxialmente orientadas, semicristalinas y transparentes. Comienzan a contraerse perceptiblemente a los 190°C, son muy resistentes a la radiación UV, tienen buenas propiedades de barrera y son muy resistentes a la hidrólisis en condiciones acuosas alcalinas o muy calientes. En la siguiente tabla se muestran algunas propiedades de los substratos de PEN.

Tabla 1.1. Propiedades típicas de películas de PEN¹⁰

Propiedad	Valor
Densidad	1.36 g cm ⁻³
Transmisión óptica	84 % en la región visible
Resistencia química	Ácidos concentrados = pobre a buena; ácidos diluidos = buena; alcoholes = buena; álcalis = buena; hidrocarburos aromáticos = buena; grasas y aceites = buena, cetonas= buena.
Constante dieléctrica	3.2 a 10 kHz
Resistencia dieléctrica	160 kV mm ⁻¹
Resistencia de hoja	10 ¹⁴ Ω/□/
Resistividad	10 ¹⁵ Ωcm
Coefficiente de expansión térmica	20-21 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Temperatura de trabajo	155 °C
Elongación en la fractura	60 %
Módulo de tensión	5-5.5 GPa
Esfuerzo de tensión	200 MPa
Permeabilidad al CO ₂	0.01 × 10 ⁻¹³ cm ³ .cm cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹ a 25°C
Permeabilidad al O ₂	0.006 × 10 ⁻¹³ cm ³ .cm cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹ a 25°C
Permeabilidad al agua	40 × 10 ⁻¹³ cm ³ .cm cm ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹ a 38°C
Contracción	0.8% - 5min a 190°C

Estas características hacen que el PEN resulte buen candidato para aplicarse como sustrato en el depósito de materiales semiconductores a temperaturas relativamente bajas. Por esta razón, en esta tesis se optó por el PEN para utilizarlo como sustrato en el depósito de dos materiales semiconductores, a saber, el sulfuro de cadmio (CdS) y el óxido de indio estaño (ITO por su acrónimo en inglés), los cuales tienen aplicaciones en dispositivos electrónicos.

El CdS se ha utilizado en numerosas aplicaciones incluyendo dispositivos electrónicos y fotovoltaicos. Entre varios materiales semiconductores tipo-n, se ha observado que el CdS es el compañero más promisorio del CdTe y el CIGS en celdas solares de películas delgadas de dichos materiales. En ambos casos el CdS se usa como el material ventana, tipo-n, de amplio *gap*, y esa es tal vez su aplicación más importante. En estos dispositivos, con frecuencia se utiliza un óxido conductor transparente como electrodo frontal. El ITO es preferido de entre varios conductores transparentes debido a que presenta más alta conductividad y además puede obtenerse utilizando bajas temperaturas de depósito¹¹

El depósito de películas de ITO a temperatura ambiente sobre sustratos plásticos tales como acrílico (AC), PC, PET y PEN se ha reportado en algunos artículos. Por ejemplo, Shin *et al.* depositaron películas de ITO sobre sustratos de PC, AC y PET mediante erosión catódica DC, y el valor de resistividad más bajo de $9.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ se obtuvo en películas depositadas sobre PC¹². Por otra parte, se han reportado valores de resistividades entre 3×10^{-4} y $6.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ en películas depositadas sobre sustratos de PET obtenidas mediante las técnicas de evaporación de haz de iones asistida con oxígeno¹³, depósito por láser pulsado¹⁴ y erosión catódica RF de magnetron^{15,16}. El depósito de películas de ITO sobre PEN fue reportada por P.F. Carcía *et al.*¹⁶ y H. Han *et al.*¹⁷ donde se obtuvieron películas con transmisión óptica mayor de 80% y resistividades entre 3×10^{-4} y $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$.

En el Cinvestav Unidad Querétaro, el estudio de películas de ITO sobre sustratos de vidrio ha sido tema de algunos trabajos de tesis. Por ejemplo, se estudiaron las propiedades ópticas y eléctricas como función de la temperatura del tratamiento térmico en películas de ITO comerciales depositadas sobre sustratos de vidrio¹⁸ Por otra parte, se depositaron películas de ITO sobre sustratos de vidrio a partir de la erosión catódica DC de capas metálicas de In-Sn y su posterior oxidación térmica en aire a temperaturas de 450-500°C¹⁹ En dicho trabajo también se

obtuvieron películas de ITO mediante la técnica de erosión catódica DC reactiva, utilizando una temperatura de sustrato de 300°C.

El depósito de películas de ITO mediante un proceso que sea compatible con sustratos de PEN, es decir, que utilice bajas temperaturas de depósito para obtener películas con valores bajos de resistividad sin la necesidad de aplicar tratamientos térmicos posteriores, es uno de los objetivos de esta tesis y una de las aportaciones más importantes de este trabajo.

Por otra parte, hay muy pocos reportes acerca del depósito de películas de CdS sobre sustratos plásticos flexibles^{20 - 22} J.H. Lee reportó el depósito de CdS por baño químico sobre sustratos de PET y PC y la calidad de las películas fue inferior que en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio o silicio²²

El estudio de películas de CdS también ha sido tema de algunas tesis en la Unidad^{23,24} En éstas se depositaron películas de CdS sobre sustratos de vidrio mediante depósito por baño químico. Se eliminó el amoníaco del baño de reacción por ser un componente tóxico de la formulación convencional, sustituyéndolo por citrato de sodio como agente complejante. Adicionalmente, las formulaciones se diluyeron en la concentración de Cd^{2+} y tiourea respecto de la formulación convencional, obteniéndose películas de CdS de buena calidad a partir de estudios ópticos, eléctricos y estructurales realizados. Explotando esta experiencia, se consideraron las formulaciones libres de amoníaco y diluidas en cadmio para el depósito por baño químico de películas de CdS sobre PEN en esta tesis, utilizando algunas variantes como la dilución de otro de los reactivos.

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de ITO y de CdS, mediante las técnicas de erosión catódica RF de magnetrones y depósito por baño químico, respectivamente, sobre sustratos plásticos flexibles de PEN. Se estudiaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas obtenidas y se compararon con aquellas en las muestras depositadas sobre sustratos de vidrio.

I.1. Objetivos.

I.1.1. Objetivo General.

Obtener películas delgadas de ITO y CdS sobre sustratos de PEN con propiedades adecuadas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos flexibles.

I.1.2. Objetivos Específicos.

- Implementar la técnica de erosión catódica RF para el depósito de películas de ITO a temperatura ambiente con buenas propiedades ópticas y eléctricas, variando solamente los parámetros de depósito como presión, flujo de gas, tiempo y potencia, sin necesidad de aplicar tratamiento térmico posterior a las películas.
- Determinar las condiciones de crecimiento óptimas para obtener películas de ITO sobre sustratos de PEN con buenas propiedades sin la integridad física del sustrato.
- Estudiar las propiedades ópticas y eléctricas de películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio, cuarzo y PEN a partir de su caracterización.
- Obtener películas de CdS mediante depósito por baño químico sobre sustratos de vidrio y PEN utilizando diferentes soluciones de reacción libres de amoníaco y diluidas en cadmio y tiourea, variando las concentraciones de los reactivos.
- Estudiar las propiedades ópticas y estructurales de las películas de CdS depositadas sobre vidrio y PEN a partir de su caracterización.

I.2. Descripción de capítulos.

La tesis se encuentra estructurada de la siguiente manera: En el Capítulo II se describen algunas propiedades de películas de ITO y CdS y se dan algunos fundamentos de las técnicas de depósito utilizadas. En el Capítulo III se detallan los experimentos llevados a cabo para la obtención de muestras y su caracterización. En el capítulo IV se presentan y analizan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras por las distintas técnicas y la discusión de los mismos. Finalmente, en el Capítulo V se mencionan las principales conclusiones del trabajo de investigación y se comentan algunas perspectivas.

II. Antecedentes.

II.1. Óxido de indio estaño (ITO).

El óxido de indio estaño es un material semiconductor tipo-n, degenerado que exhibe alta transmitancia a la luz visible ($> 80\%$) y baja resistividad ($< 5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$). Algunas aplicaciones comunes para las primeras películas de ITO fueron: calentadores eléctricos transparentes para ventanas de aviones y recubrimientos antiestáticos sobre paneles de instrumentación, pero estos recubrimientos son una parte integral de muchos dispositivos optoelectrónicos sofisticados. El ITO ha encontrado una amplia base de aplicaciones incluyendo recubrimientos antirreflectantes, espejos reflectores de calor, dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos tales como celdas solares de heterounión, electrodos transparentes para fotodetectores; además de dispositivos de presentación tales como dispositivos de cristal líquido, electroluminiscentes y electrocrómicos²⁵. A continuación se describen algunas propiedades de películas de ITO encontradas en la literatura.

II.1.1. Estructura cristalina del ITO.

Las películas de ITO preparadas por varias técnicas son siempre policristalinas y retienen una estructura cristalina del In_2O_3 en bulto sin dopar, aunque los valores de la constante de red son usualmente mayores. La cantidad de incremento en la constante de red depende de los parámetros de depósito.

El In_2O_3 monocristalino tiene la estructura cúbica bixbyta, con parámetro de red de 10.118 \AA ²⁶. El In_2O_3 tiene dos sitios de In cristalográficamente no equivalentes. La figura 2.1 muestra los dos sitios catiónicos los cuales son referidos como equipuntos "b" y "d"²⁷. Los sitios catiónicos b tienen 6 átomos de O vecinos equidistantes (separación In-O de 2.18 \AA), los cuales se encuentran casi en las esquinas de un cubo con dos vacancias aniónicas estructurales opuestas por una diagonal a través del cuerpo del cubo. Los sitios catiónicos d están coordinados a 6 aniones de oxígeno en tres diferentes distancias (2.13 , 2.19 y 2.23 \AA) los cuales se encuentran casi en las esquinas de un cubo distorsionado con dos esquinas desocupadas opuestas por una diagonal a través de una cara del cubo.

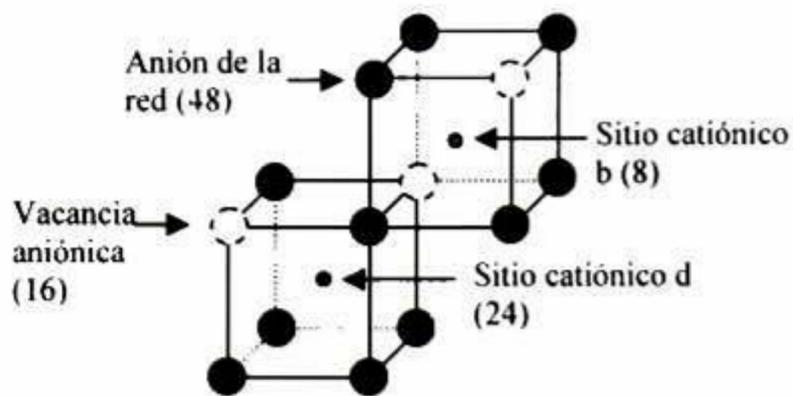


Figura 2.1. Sitios cationicos no equivalentes en In_2O_3 .

La celda unitaria contiene 80 átomos y como tal la estructura es altamente complicada. El incremento en la constante de red del ITO, respecto de la del In_2O_3 , se debe a la incorporación sustitucional de iones Sn^{4+} en sitios de iones In^{3+} o la incorporación de iones de estaño en posiciones intersticiales²⁶ Las películas de ITO, en general, exhiben una fuerte orientación preferencial en el plano (222) o (400) dependiendo de las condiciones de depósito.

II.1.2. Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las películas de In_2O_3 son grandemente influenciadas por el dopaje. El In_2O_3 en bulto sin dopar presenta un gap de energía de transición directa permitida de 3.75 eV, y también se ha observado un gap de transición indirecta prohibida de 2.6 eV²⁸ El efecto del dopaje con estaño en el In_2O_3 es incrementar el ancho de la banda de energía prohibida, tanto la directa como la indirecta. El ensanchamiento de la banda de energía prohibida es proporcional a $N^{2/3}$, donde N es la densidad de portadores libres, y puede entenderse en base al efecto de Burstein-Moss²⁶ Este efecto se observa en materiales donde la densidad de electrones excede por mucho la densidad crítica de Mott. Bajo esta condición, la banda de conducción está parcialmente llena, es decir, sus estados más bajos están bloqueados lo cual produce un ensanchamiento de la banda prohibida. Cabe mencionar que este ensanchamiento es parcialmente compensado por un cambio hacia abajo de la banda de conducción y un cambio hacia arriba de la banda de valencia, los cuales ocurren como consecuencia de interacciones Coulómbicas y de fuerzas de intercambio mutuo entre los electrones. La alta transmitancia óptica de las películas es una consecuencia directa de que su banda de energía prohibida es muy ancha. Por otra parte, el incremento en el contenido de estaño da como resultado el incremento en la concentración de portadores lo que reduce el índice de refracción.

II.1.3. Estructura de bandas de energía.

La estructura cristalina del In_2O_3 es altamente complicada y, por lo tanto, los cálculos de estructura de bandas no se han hecho. Hamberg y Granqvist²⁹ propusieron una estructura de bandas simple para explicar los mecanismos de conducción en el ITO. La figura 2.2 muestra la estructura de bandas supuesta para el In_2O_3 e ITO.

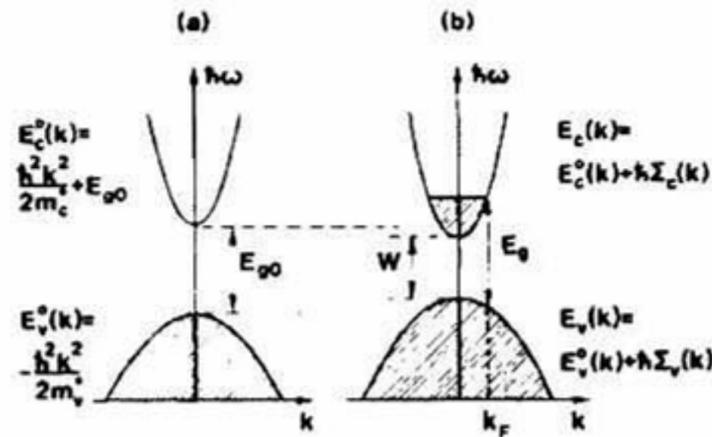


Figura 2.2. Estructura de bandas supuesta de (a) In_2O_3 sin dopar y (b) ITO. Las áreas sombreadas denotan estados ocupados. El cambio de las bandas es aparente. La banda prohibida, el número de onda de Fermi (k_F) y las relaciones de dispersión también se indican (referencia 29).

En el caso del ITO ocurre un llenado parcial de la banda de conducción, así como cambios en la energía de las bandas relativo a sus posiciones locales en el In_2O_3 , como se indica en la figura 2.2. Como resultado del dopaje hay un bloqueo de los estados más bajos en la banda de conducción y por lo tanto un ensanchamiento de la banda prohibida (E_g), pero al mismo tiempo las dispersiones electrón-electrón y electrón-impurezas tienden a disminuir E_g . Esto último es ilustrado por $E_{g0} > W$ en la figura 2.2, donde W es la diferencia en energía entre el tope de la banda de valencia y la base de la banda de conducción en ITO.

II.1.4. Propiedades eléctricas.

El dopaje con estaño de las películas de óxido de indio disminuye la resistividad eléctrica significativamente. Todas las películas de ITO tienen conductividad tipo-n con degenerancia completa. Los valores de los parámetros eléctricos dependen fuertemente de la concentración del dopante. La figura 2.3 muestra la variación típica de la resistividad ρ , movilidad Hall μ_H y concentración de portadores libres N con el nivel de dopante para películas de ITO preparadas por rocío químico.

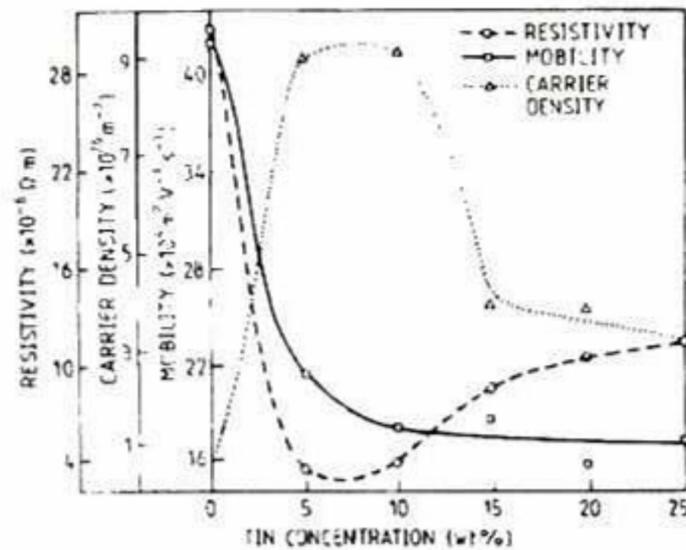


Figura 2.3. Variación de la resistividad, movilidad Hall y concentración de portadores como función de la concentración de estaño para películas de ITO (referencia 26).

Puede verse de esta figura que la resistividad inicialmente disminuye con el incremento de la concentración de estaño hasta 5% en peso, posteriormente incrementa a niveles de dopaje más altos. El mínimo de resistividad es $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ correspondiente al nivel de dopaje óptimo. La concentración óptima de estaño para obtener resistividades más bajas varía en las películas preparadas por diferentes técnicas. Puede observarse también de la figura 2.3 que la concentración de portadores incrementa para niveles por encima de 5% en peso de estaño. Este incremento inicial en la concentración de portadores o disminución en la resistividad puede deberse a la acción donadora de la impureza estaño. El incremento observado en la concentración de portadores es mucho mayor que el esperado por la concentración del dopante solo, por lo tanto, hay una contribución de vacancias de oxígeno. Para niveles más altos de dopante, los iones estaño ocupan los sitios vecinos más cercanos con mayor frecuencia y por lo tanto compensan su acción donadora. Además, en la figura 2.3 se ve que la movilidad Hall disminuye con el incremento del contenido de estaño, esto se debe al incremento de mecanismos de dispersión tales como dispersión de impurezas ionizadas²⁶

Las películas de ITO se han obtenido por una variedad de técnicas incluyendo rocío químico, depósito en vapor químico, evaporación de capas metálicas, aleaciones y óxidos, y erosión catódica. La técnica de erosión catódica sola puede separarse en erosión catódica DC reactiva de blancos metálicos y óxidos, erosión catódica RF de blancos óxidos y RF reactiva de blancos metálicos y óxidos. Puesto que en esta Tesis las películas de ITO se obtuvieron mediante la

técnica de erosión catódica RF de magnetrones, en el siguiente apartado se revisan los fundamentos de esta técnica de depósito.

II.2. Fundamentos del depósito por erosión catódica.

La erosión catódica se refiere a la expulsión de átomos desde la superficie de un material (el blanco) por bombardeo con partículas (iones positivos) energéticas. Los átomos erosionados, o expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico, por lo que tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de erosión; esto da como resultado el depósito del material erosionado en todas las superficies de la cámara. Este fenómeno se usa de forma extensiva en la industria de los semiconductores para depositar películas delgadas de diversos materiales sobre diferentes substratos y es, seguramente, una de sus aplicaciones más importantes hoy en día.

El número de átomos expulsados de la superficie por ión incidente es el rendimiento de erosión (*sputter yield*) y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Se puede tener una perspectiva acerca de la técnica de erosión catódica considerando el sistema simplificado mostrado en la figura 2.4 (a).

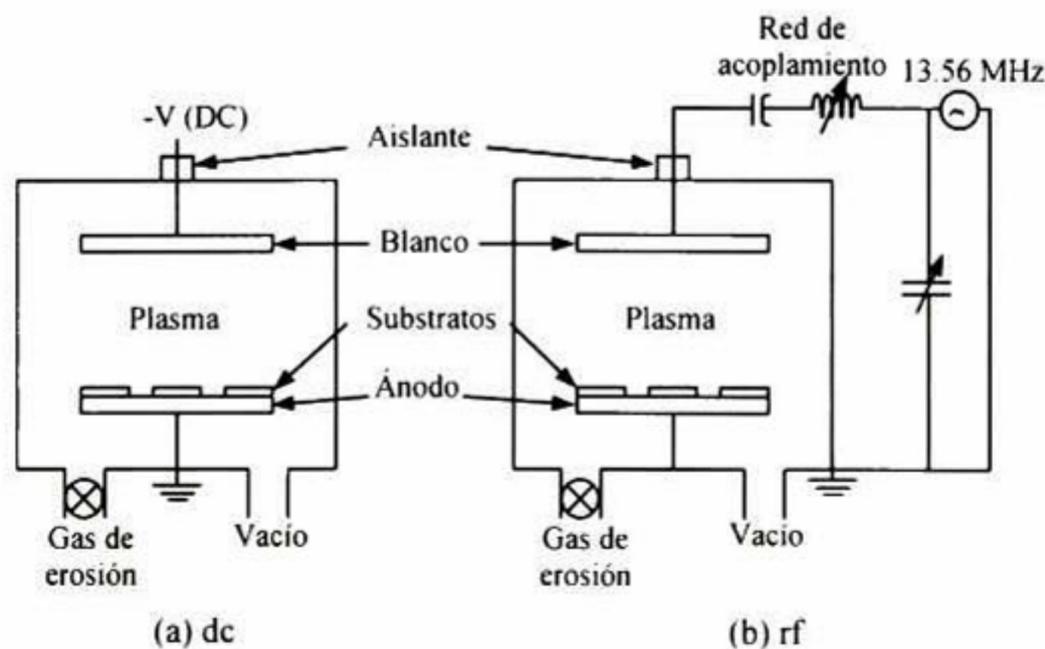


Figura 2.4. Esquema simplificado de sistemas de erosión catódica (a) DC y (b) RF.

El blanco es una placa de materiales que serán depositados o del material a partir del cual la película será sintetizada. Debido a que está conectado a la terminal negativa de un suministro de potencia DC o RF, el blanco también se conoce como cátodo. Típicamente se le aplican varios kV. El substrato, que se encuentra frente al cátodo, puede estar conectado a tierra, flotando eléctricamente, polarizado negativa o positivamente, calentado, enfriado, o alguna combinación de estos. Después de evacuar la cámara, un gas, típicamente argón, se introduce y sirve como medio en el cual se inicia y es sostenida la descarga. Las presiones del gas usualmente están en el intervalo de los 100 mTorr. Después, una descarga resplandeciente visible (plasma) se mantiene entre los electrodos, se observa que una corriente fluye y que una película condensa sobre el substrato (ánodo). En el vacío, de hecho, no hay flujo de corriente y no hay depósito de la película.

Microscópicamente, los iones positivos en la descarga chocan contra el cátodo y expulsan átomos neutros del blanco debido a transferencia de momento. Estos átomos entran y pasan a través de la región de la descarga para eventualmente depositarse sobre la película en crecimiento. En adición, otras partículas (electrones secundarios, gases desorbidos y iones negativos) así como radiación (rayos X y fotones) se emiten desde el blanco. En el campo eléctrico, los iones cargados negativamente son acelerados hacia el substrato para bombardear la película en crecimiento.

II.2.1. Plasma.

Una descarga es esencialmente un plasma, es decir, un gas parcialmente ionizado compuesto de iones, electrones y especies neutras, que es eléctricamente neutro cuando se promedian todas las partículas contenidas en él. Además, la densidad de las partículas cargadas debe ser suficientemente grande de manera que ocurra una interacción Coulómbica importante. Esta interacción permite que las especies cargadas se comporten como fluidos y determina muchas de las propiedades del plasma. Los plasmas usados en erosión catódica se llaman *descargas resplandecientes*, en ellos las partículas neutras no están en equilibrio con los electrones, típicamente el grado de ionización o la razón entre los números de iones y partículas neutras es alrededor de 10^{-4}

Dado que las superficies (blancos, substratos) están inmersas en el plasma, ellos son bombardeados por las especies presentes. El choque de partículas cargadas resulta en una densidad de corriente efectiva J_i dada por

$$J_i = n_i q_i v_i / 4 \tag{2.1}$$

Donde n_i y v_i son la concentración de especies y la velocidad promedio, respectivamente, y q_i es la carga transportada³⁰ Los iones, presentes en las mismas cantidades que los electrones, son mucho más pesados y tienen más baja velocidad, por lo que la corriente de iones debe ser reducida en relación a la corriente de electrones por la razón de sus velocidades. Esto implica que una superficie aislada dentro del plasma se carga negativamente al inicio. Posteriormente, los electrones adicionales son repelidos y los iones positivos son atraídos. Por lo tanto, la superficie continúa cargándose negativamente a una velocidad disminuida hasta que el flujo de electrones iguala el flujo de iones y no hay corriente neta en el estado de equilibrio.

Se espera que tanto el ánodo como el cátodo en la descarga tengan un potencial negativo con respecto al plasma. De hecho, la aplicación de un gran potencial negativo externo altera la situación, pero la distribución de voltaje en una descarga resplandeciente DC bajo estas condiciones se muestra esquemáticamente en la figura 2.5.

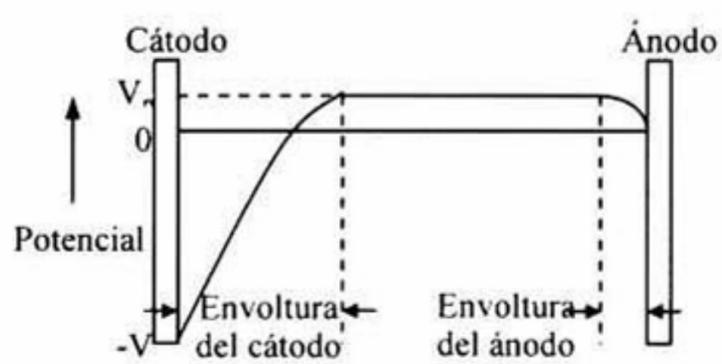


Figura 2.5. Distribución de voltaje a través de la descarga resplandeciente DC (referencia 30).

Se desarrolla una envoltura alrededor de cada electrodo con una carga espacial positiva neta. La densidad de electrones más baja en la envoltura significa menor ionización y excitación de partículas neutras. Por lo tanto, hay menos luminosidad allí que en el plasma mismo. Los campos eléctricos (derivados del potencial) están restringidos a las regiones de las envolturas. El plasma

mismo no tiene un potencial intermedio entre el de los electrodos, sino que es típicamente unos 10 V positivo con respecto al ánodo a cero potencial. El ancho de la envoltura dependerá de la densidad de electrones y la temperatura, pero es alrededor de 100 pm. Es en la interfaz envoltura-plasma que los iones comienzan a acelerarse a su camino hacia el blanco durante la erosión; los electrones, sin embargo, son repelidos desde ambas regiones de envolturas. Todos estos efectos de carga inusuales se derivan del hecho que las partículas fundamentales del plasma (electrones y iones) tienen diferentes masas y, por lo tanto, velocidades y energías.

II.2.2. Procesos de erosión catódica.

Los procesos de erosión catódica se dividen en 4 categorías: (1) DC, (2) RF, (3) magnetrón y (4) reactivo. Sin embargo, hay variantes importantes dentro de cada categoría (por ejemplo, polarización DC) y aún híbridos entre las categorías (por ejemplo RF magnetrón). A continuación se describen los procesos DC, RF y de magnetrón.

II.2.2.1. Erosión catódica de corriente directa (DC).

La configuración del sistema se ilustra en la figura 2.4 (a). En este proceso, la velocidad de depósito de la película depende de la presión y la corriente. A bajas presiones la envoltura del cátodo es amplia y los iones se producen lejos del blanco; sus posibilidades de perderse hacia las paredes son grandes. El camino libre medio de los electrones entre las colisiones es grande y los electrones colectados por el ánodo se reponen por el impacto de los iones inducido por la emisión secundaria del cátodo. Por lo tanto, las eficiencias de ionización son bajas, y no pueden mantenerse descargas autosostenidas por debajo de los 10 mTorr. A medida que la presión se incrementa a un voltaje fijo, disminuye el camino libre medio del electrón, se generan más iones y hay mayor flujo de corriente. Pero si la presión es muy alta, los átomos erosionados sufren dispersión incrementada por colisiones y no se depositan eficientemente. La relación entre estas tendencias opuestas se muestra en la figura 2.6, donde las condiciones óptimas de operación se muestran en el recuadro sombreado.

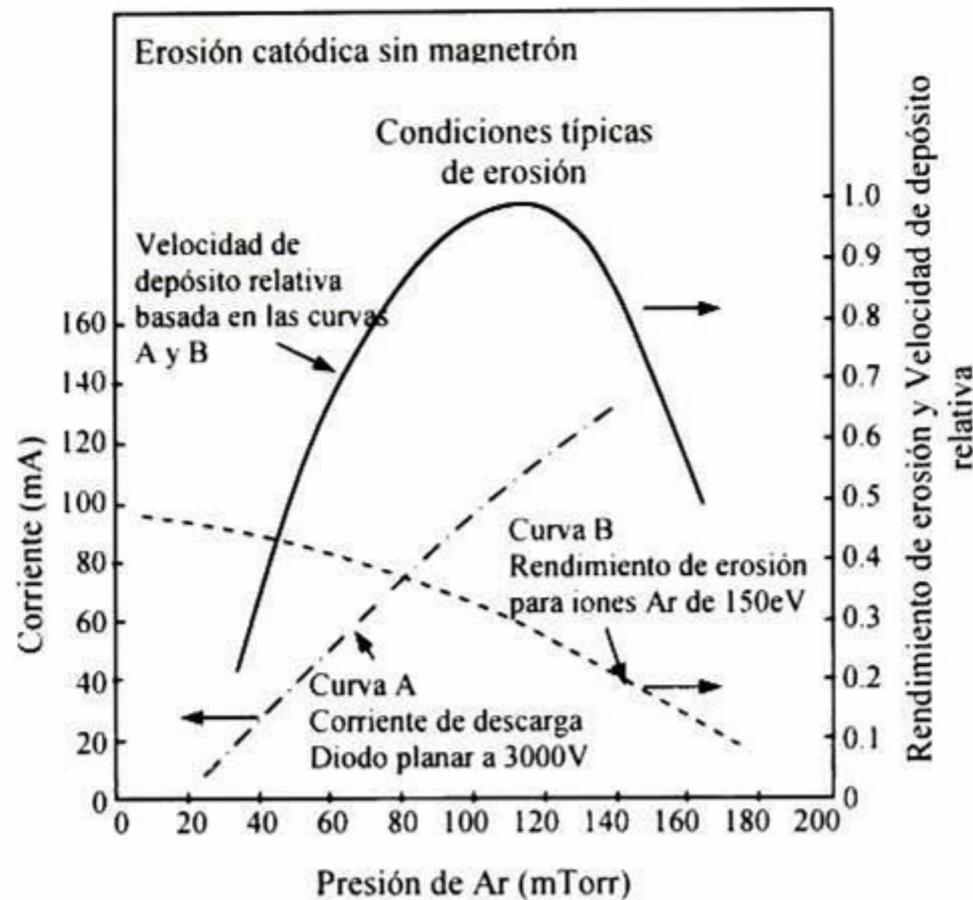


Figura 2.6. Influencia de la presión de trabajo y corriente en la velocidad de depósito para erosión catódica sin magnetrón (referencia 30).

En general, la velocidad de depósito es proporcional a la potencia consumida, o al cuadrado de la densidad de corriente, e inversamente dependiente del espacio entre los electrodos.

II.2.2.2. Erosión catódica de radio-frecuencia (RF).

La erosión catódica RF se inventó como un medio para depositar películas delgadas aislantes. Por ejemplo, si se deseara producir películas delgadas de un material cuyo blanco tiene una resistividad de $10^{16} \Omega\text{cm}$ en un sistema de erosión catódica convencional, para manejar una densidad de corriente de 1 mA/cm^2 el cátodo necesitaría un voltaje de 10^{12} V , un valor imposiblemente alto que indica porqué el sistema DC no trabajará. Si se selecciona un nivel conveniente de 100 V , significa que no se puede utilizar un blanco con una resistividad que exceda los $10^6 \Omega\text{cm}$. Ahora bien, cuando se aplica una señal AC a los electrodos, por debajo de los 50 kHz los iones son suficiente móviles para establecer una descarga completa en cada electrodo en cada medio ciclo. Las condiciones de erosión catódica DC prevalecen esencialmente en ambos electrodos los cuales se comportan alternativamente como cátodo y ánodo. Arriba de los 50 kHz ocurren dos efectos importantes. Los electrones que oscilan en la región del plasma adquieren suficiente energía para causar colisiones ionizantes, reduciendo la necesidad de

electrones secundarios para sostener la descarga. En segundo lugar, los voltajes RF pueden acoplarse a través de cualquier tipo de impedancia de manera que los electrones no necesitan ser conductores. Esto hace posible la erosión de cualquier material independientemente de su resistividad. Las frecuencias típicas de RF van de 5 a 30 MHz; sin embargo, 13.56 MHz se ha reservado para procesamiento de plasmas por la Comisión Federal de Comunicaciones y es ampliamente utilizada.

La erosión catódica RF trabaja esencialmente porque el blanco se autopolariza a un potencial negativo. Una vez que esto pasa, se comporta como un blanco DC donde el bombardeo con iones positivos erosionan los átomos para el posterior depósito. La polarización negativa del blanco es una consecuencia del hecho que los electrones son considerablemente más móviles que los iones y tienen poca dificultad de seguir el cambio periódico en el campo eléctrico. En la figura 2.4 (b) se muestra esquemáticamente un sistema de erosión catódica RF, donde el blanco está acoplado capacitivamente al generador de RF.

II.2.2.3. *Erosión catódica de magnetrones.*

Cuando un campo magnético de resistencia \vec{B} se superpone en el campo eléctrico \vec{E} entre el blanco y el substrato se habla de erosión catódica de magnetrones. Los campos magnéticos prolongan el tiempo de residencia de los electrones en el plasma y de esta manera incrementan la probabilidad de colisiones de los iones. Esto permite mayores corrientes de descarga y un incremento en la velocidad de depósito. Descargas comparables en una configuración de diodo simple operan a más altas presiones y corrientes. Por lo tanto, los campos magnéticos aplicados tienen el efecto deseable de reducir el bombardeo con electrones de los substratos y amplían el intervalo de vacío de operación.

Los electrones dentro del ambiente del campo dual experimentan la Fuerza de Lorentz en adición a la fuerza del campo eléctrico, es decir,

$$\vec{F} = \frac{m d\vec{v}}{dt} = -q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.2)$$

donde q , m y v son la carga del electrón, su masa y velocidad, respectivamente.

En los magnetrones, los electrones idealmente ni siquiera alcanzan el ánodo sino que están atrapados cerca del blanco, incrementando la eficiencia de ionización allí. Esto se logra por el empleo de un campo magnético orientado paralelo al blanco y perpendicular al campo eléctrico, como se muestra esquemáticamente en la figura 2.7. Prácticamente, esto se consigue colocando imanes de barra o de herradura detrás del blanco. Por lo tanto, las líneas de campo magnético primero emanan normales al blanco, entonces doblan con un componente paralelo a la superficie del blanco (este es el componente magnetrón) y finalmente regresan, completando el circuito magnético.

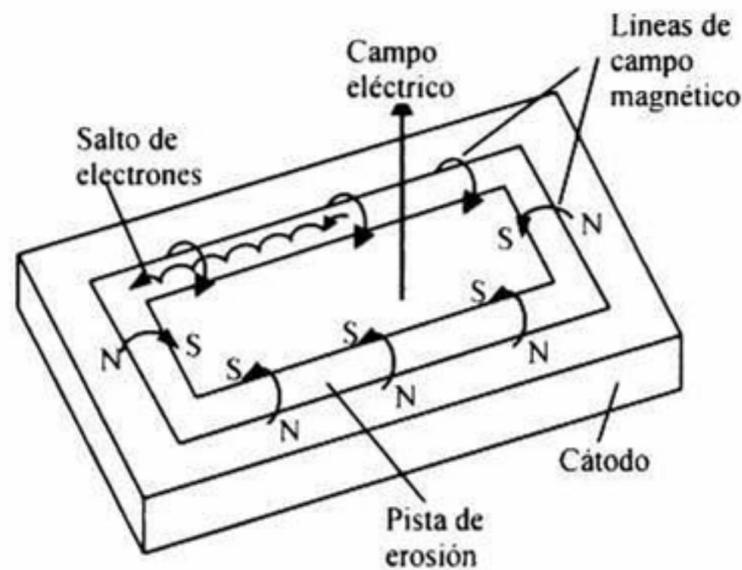


Figura 2.7. Campos aplicados y movimiento de electrones en el magnetrón planar.

Los electrones emitidos del cátodo son inicialmente acelerados hacia el ánodo, ejecutando movimientos helicoidales en el proceso, pero cuando encuentran la región del campo magnético paralelo se doblan en una órbita de regreso al blanco. Mediante la orientación adecuada de los imanes del blanco, puede definirse una “pista de carreras” donde los electrones brincan alrededor a alta velocidad. La erosión del blanco ocurre dentro de esta pista debido a que la ionización del gas de trabajo es más intensa allí.

La erosión catódica de magnetrones es el método comercial más ampliamente practicado. La razón principal de su éxito son las altas velocidades de depósito alcanzadas. Estas son típicamente un orden de magnitud más altas que las velocidades alcanzadas por las técnicas de erosión catódica convencional. Las configuraciones de erosión catódica populares utilizan blancos planares, toroidales (de sección transversal rectangular) y cónica-toroidales (sección transversal trapezoidal).

II.3.Sulfuro de cadmio (CdS).

El CdS es uno de los semiconductores más extensivamente estudiado debido a que se puede aplicar en una variedad de dispositivos electrónicos y celdas solares. En estas últimas, el CdS actúa como material ventana para celdas basadas en CdTe y calcopiritas. La mayor eficiencia (16.5%) de una celda solar basada en CdTe se ha alcanzado con una ventana de CdS depositada por baño químico³¹. Algunas propiedades del CdS se describen a continuación.

II.3.1. Estructura cristalina del CdS.

El CdS puede existir en tres diferentes estructuras cristalinas: hexagonal (wurtzita), cúbica (zinc-blenda) – ambas coordinadas tetraédricamente, y cúbica (cloruro de sodio) la cual tiene coordinación 6. La modificación de cloruro de sodio se ha observado a muy altas presiones. La fase wurtzita es un poco más estable termodinámicamente, e invariablemente se forma si la fase zinc-blenda se calienta por encima de 300-400°C³²

La estructura del CdS cúbico se obtiene como resultado de situar átomos de Cd en una red cúbica centrada en las caras (fcc) y átomos de S sobre otra red fcc, la celda convencional es un cubo (figura 2.8). Las coordenadas de los átomos de Cd son $000; 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; y las coordenadas de los átomos de S son $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$. La red es fcc. Existen 4 moléculas de CdS por celda convencional. Alrededor de cada átomo existen cuatro átomos igualmente distantes del tipo opuesto, distribuidos en los vértices de un tetraedro regular. El parámetro de red de la celda unitaria es $a = 5.82 \text{ \AA}$ ³³

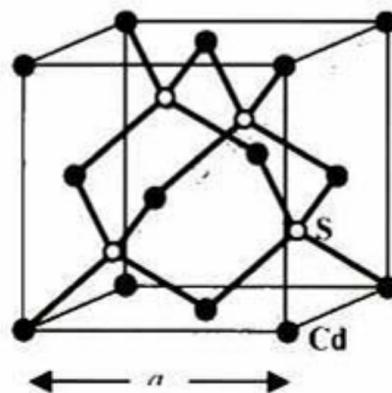


Figura 2.8. Celda unitaria de sulfuro de cadmio cúbico; las esferas negras representan los átomos de Cd, mientras que las blancas los de S.

En la estructura de wurtzita, los átomos de S adoptan una estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp), como se muestra en la figura 2.9(a), la celda unitaria contiene dos aniones, uno en el origen y el segundo en el interior, sus coordenadas son: $000, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$. En la figura 2.9(b) se muestra una proyección a lo largo de c de la misma estructura. Las capas compactas (en la secuencia AB AB AB...) se encuentran en el plano base ($z = 0$), en $z = \frac{1}{2}$ (círculos llenos) y en $z = 1$.

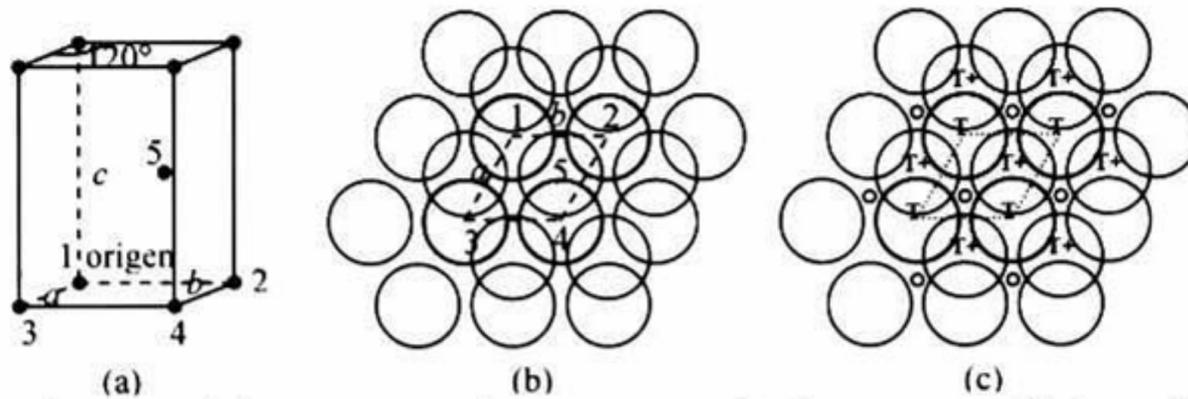


Figura 2.9. Estructura hexagonal de empaquetamiento compacto donde se muestra (a) la posición de los átomos de azufre, (b) una proyección a lo largo del eje c de la estructura hexagonal, y (c) la posición de los átomos de cadmio.

Los átomos de Cd ocupan los sitios intersticiales T_+ o T . (figura 2.9(c)) y forman tetraedros CdS_4 conectados para formar una red tridimensional, como se muestra en la figura 2.10. Una estructura similar se obtiene considerando las formas de los tetraedros a partir de cuatro átomos de Cd alrededor de un átomo de S. Las constantes de red son $a = 4.136 \text{ \AA}$ y $c = 6.713 \text{ \AA}$ ³⁴

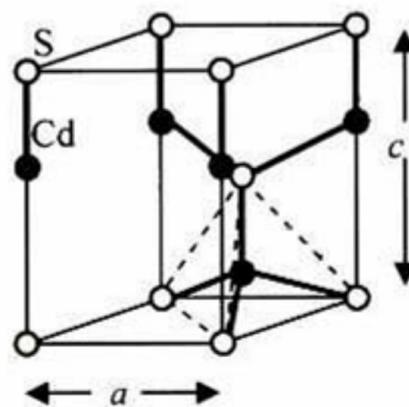


Figura 2.10. Celda unitaria del sulfuro de cadmio hexagonal. Las esferas negras representan los átomos de Cd, mientras que las blancas los de S.

Con frecuencia se reporta una orientación preferencial de la película en la dirección $[111]$ (para zinc-blenda) o $[002]$ (para wurtzita). Sin embargo, es más probable que se obtengan películas no orientadas preferencialmente. El grado de orientación depende de varios factores, uno importante es la naturaleza del sustrato.

II.3.2. Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de películas delgadas de CdS más comúnmente reportadas son transmisión óptica con algunos estudios de fotoluminiscencia. La importancia de la transmisión óptica para el CdS en particular se encuentra en su uso en celdas fotovoltaicas, donde actúa como una ventana óptica. El CdS debe ser tan transparente como sea posible a la radiación incidente. La transmitancia óptica de las películas de CdS depende de su espesor, banda de energía prohibida y estructura de la película, y muestra una fuerte dependencia con el procedimiento de preparación de la película. La banda de energía prohibida de las películas delgadas es uno de los parámetros más importantes de las películas transparentes para aplicaciones como ventana óptica. Las películas policristalinas de CdS poseen una banda de energía prohibida de 2.42 a 2.45 eV a temperatura ambiente³². La fotoluminiscencia de las películas varía grandemente, en intensidad y forma espectral, de un reporte a otro. Esto se debe a que esta propiedad es muy dependiente del estado de la superficie de los cristales individuales.

II.3.3. Estructura de bandas de energía.

En contraste a muchos semiconductores tetraédricos, la modificación estable del CdS tiene la estructura hexagonal wurtzita y la estructura cúbica de blenda de zinc es metaestable bajo condiciones normales. En ambas estructuras el arreglo de primeros y segundos vecinos es muy similar. En la figura 2.11 se muestra el etiquetado convencional de los elementos de la primera zona de Brillouin de la estructura hexagonal wurtzita.

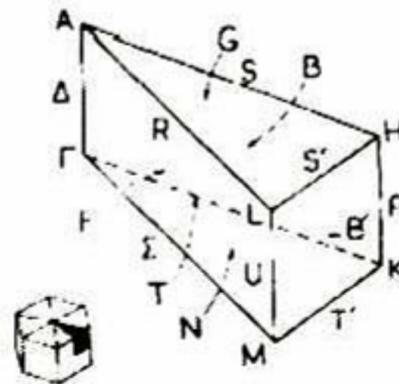


Figura 2.11. Primera zona de Brillouin la estructura hexagonal wurtzita (referencia 35).

Varios cálculos de estructuras de bandas pueden encontrarse en la literatura, tanto para la modificación cúbica como para la hexagonal. En la figura 2.12 se reproduce la estructura de bandas de energía del CdS con estructura de wurtzita, calculada por T.K. Bergstresser y M.L. Cohen³⁵.

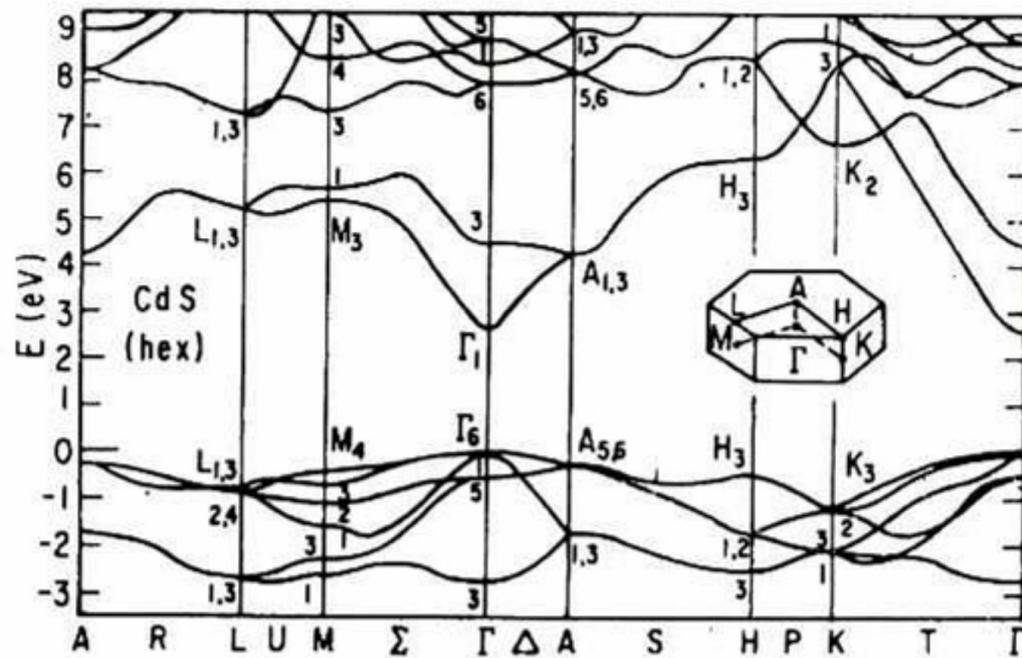


Figura 2.12. Estructura de bandas de energía electrónica de CdS wurtzita (referencia 35).

El borde de absorción fundamental del CdS (~2.5 eV) corresponde a transiciones directas desde la banda de valencia más alta a la banda de conducción más baja en el punto Γ . La diferencia esencial entre el potencial que experimenta un electrón en una red de wurtzita ideal y en una red de blenda de zinc es relativamente pequeña en el campo cristalino debido a los sitios más allá de los siguientes vecinos más cercanos. El efecto combinado de las perturbaciones de espín-órbita y campo cristalino en la red de wurtzita desdobra la banda de valencia Γ_{15} en las bandas de valencia Γ_9 , Γ_7 y Γ_7 . El borde de absorción del CdS wurtzita exhibe de esta manera tres estructuras excitónicas las cuales son particularmente agudas a baja temperatura³⁶. Las estructuras de simetría Γ_7 (E_{0B} , E_{0C}) pueden observarse mediante luz polarizada perpendicular ($\mathbf{E} \perp c$) y paralela ($\mathbf{E} \parallel c$) al eje c , mientras que la simetría Γ_9 (E_{0A}) puede observarse solamente por $\mathbf{E} \perp c$. Las estructuras E_{1A} y E_{1B} (~4.8 - 5.5 eV) corresponden a las transiciones E_1 y $E_{1+\Delta_1}$ de los materiales tipo blenda de zinc excepto por la existencia de un fuerte efecto de polarización relacionado a la anisotropía óptica de la wurtzita. Para $\mathbf{E} \parallel c$ solamente el pico E_{1B} es visto, mientras que los picos E_{1A} y E_{1B} son vistos para $\mathbf{E} \perp c$. El pico E_{1A} puede estar relacionado a transiciones a lo largo de la dirección $\Gamma \rightarrow A$ de la zona de Brillouin (ZB). La estructura E_{1B} puede originarse a partir de

transiciones a lo largo de la dirección U en la ZB. La estructura E_0' (~ 6.3 eV) puede originarse a partir de transiciones en o cerca del punto Γ en la ZB. Las mediciones de reflectividad también revelan picos débiles adicionales F_1 , E_2 , E_1' , F_3 y d a energías más altas de 7 eV.

II.3.4. Propiedades eléctricas y fotoconductividad.

Los valores de resistividad eléctrica (en oscuro) varían en muchos órdenes de magnitud de una película a otra, generalmente por razones que no son entendidas. Valores tan altos como $10^9 \Omega\text{cm}$ y tan bajos como $15 \Omega\text{cm}$ se han reportado para películas no dopadas. Debido a que las películas con frecuencia son altamente resistivas, no es sorprendente que exhiban fuerte fotoconducción. La fotoconducción ocurre debido a la formación de portadores libres por iluminación, y si la concentración de portadores libres es baja al inicio (baja conductividad), entonces los portadores fotogenerados dominarán la conductividad. Esto está en contraste con un semiconductor relativamente conductor (nivel altamente dopado), cuando los portadores (mayoritarios) extra fotogenerados son solamente una pequeña perturbación de los presentes en la oscuridad. Se han reportado razones de fotoconductividad en la luz/oscuridad tan altas como 10^9

Las películas de CdS estudiadas en este trabajo se obtuvieron mediante la técnica de depósito por baño químico, por lo que a continuación se describen algunos aspectos importantes acerca de esta técnica.

II.4. Fundamentos del depósito por baño químico.

El Depósito por Baño Químico (DBQ) se refiere al depósito de películas sobre un substrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una solución casi siempre acuosa. En el caso del CdS, una sal de cadmio en solución puede convertirse a CdS añadiendo iones sulfuro (S^{2-}), por ejemplo, como H_2S o Na_2S ; el CdS precipita inmediatamente, a menos que la solución esté muy diluida, debido al producto de solubilidad del CdS ($K_{ps}=10^{-28}$)³²

En el DBQ, la reacción debe ocurrir lo suficientemente lenta para permitir que el CdS se forme gradualmente sobre el substrato o se difunda y se adhiera al substrato mismo (en las primeras etapas de depósito) o a la película en crecimiento, más que agregarse en partículas grandes en la

solución y precipite. El control de la velocidad de la reacción puede estar acompañado de una generación lenta de iones metálicos (Cd^{2+}) y S^{2-} en la solución. La concentración de iones metálicos libres en la solución se controla mediante el uso de un agente complejante (también llamado ligando), el cual tiene la función de “atrapar” a los iones metálicos en la solución y liberarlos lentamente mediante una reacción de equilibrio del tipo:



Donde M representa al ión metálico de valencia n y A al agente complejante, $\text{M}(\text{A})^{n+}$ se denomina ión complejo. La concentración de iones metálicos libres en la solución a cierta temperatura está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación (2.3); esta constante de equilibrio se denomina constante de estabilidad del ión complejo. Debido a que la mayoría de las reacciones de DBQ ocurren en solución alcalina, el agente complejante también sirve para prevenir la precipitación de hidróxidos metálicos. Por otra parte, la velocidad de la generación de S^{2-} , y por lo tanto, la velocidad de reacción, pueden controlarse a través de la concentración del precursor del S^{2-} , la temperatura y el pH de la solución.

El DBQ puede ocurrir por nucleación homogénea inicial en la solución o por nucleación heterogénea sobre el substrato, dependiendo del mecanismo de depósito. La nucleación homogénea ocurre por fluctuaciones locales en la solución, ya sea en concentración, temperatura u otras variables. La primera etapa en el crecimiento es la colisión entre iones individuales o moléculas para formar *embriones* (núcleos inestables contra la redisolución). Los embriones crecen colectando especies individuales (iones, átomos o moléculas en general) que chocan con ellos o por colisión con otros embriones hasta formar partículas estables (núcleos).

En la nucleación heterogénea, los embriones o aún los iones individuales pueden adsorberse sobre el substrato. La energía requerida para formar una interfaz entre el embrión y el substrato sólido será menor que la requerida para la nucleación homogénea donde no existe tal interfaz. Por lo que la nucleación heterogénea es preferida energéticamente sobre la nucleación homogénea y puede ocurrir cerca de las condiciones de equilibrio de saturación, comparado con el alto grado de supersaturación (cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad y aún no ocurre

precipitación) requerido para la nucleación homogénea. Los embriones pueden crecer por difusión superficial o por adición de material desde la solución.

Una vez que los núcleos estables se han formado, hay varias maneras en las que pueden incrementar su tamaño. Una es la continuación del proceso de crecimiento de embriones. El crecimiento cristalino de este tipo se considera un proceso de auto-ensamblado. Para el caso del CdS, se adsorberán iones Cd^{2+} o S^{2-} y posteriormente el ión de carga opuesta para dar una molécula de CdS. Este proceso puede continuar hasta que todos los iones de cualquier tipo sean usados o el crecimiento sea bloqueado, por ejemplo, por agregación de especies foráneas adsorbidas. Otra se conoce como *maduración de Ostwald*, donde los cristales más grandes crecen a expensas de los más pequeños.

II.4.1. Mecanismos del DBQ.

Los mecanismos del DBQ pueden dividirse en dos procesos: la formación de moléculas simples aisladas que se agregan y eventualmente forman un cristal o partícula, y la intervención de una fase sólida, usualmente el hidróxido metálico. A continuación se describen cada uno de ellos.

II.4.1.1. Crecimiento ión por ión.

El mecanismo más simple es comúnmente llamado mecanismo ión por ión, debido a que ocurre por reacciones iónicas consecutivas. La base de este mecanismo, ilustrado para CdS, está dado por



Si el producto iónico $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ excede el producto de solubilidad, K_{ps} , entonces el CdS formará una fase sólida. Si la reacción se lleva a cabo en solución alcalina es necesario un ión complejo para mantener al ión metálico en solución y prevenir que el hidróxido $\text{Cd}(\text{OH})_2$ precipite. La descomposición del precursor calcogenuro puede controlarse por temperatura, pH y concentración, y la velocidad de formación de CdS puede ser igualmente controlada. Entonces, el CdS formará una película sobre el sustrato y no precipitará en la solución.

Las deposiciones que proceden por vía del mecanismo ión por ión ocurren principalmente sobre el substrato u otras superficies, debido a que la superficie introduce un grado de heterogeneidad que facilita la nucleación. La fuerza más importante involucrada en la adhesión del depósito a un substrato en general es la fuerza de atracción de van der Waals, aunque en las etapas iniciales de crecimiento pueden ser interacciones químicas específicas entre el depósito y el substrato.

Una vez que la nucleación ha comenzado sobre un substrato, el crecimiento de la película llega a ser más fácil debido a que el depósito ocurre más fácilmente sobre la superficie nucleada que sobre la superficie limpia. Los cristales continuarán creciendo hasta ser bloqueados por algún proceso como impedimento estérico por cristales cercanos o adsorción de sustancias de la solución a la superficie activa; el primero es probablemente la razón dominante para la terminación en la mayoría de los casos. Las características básicas del mecanismo ión por ión se muestra esquemáticamente en la figura 2.13.

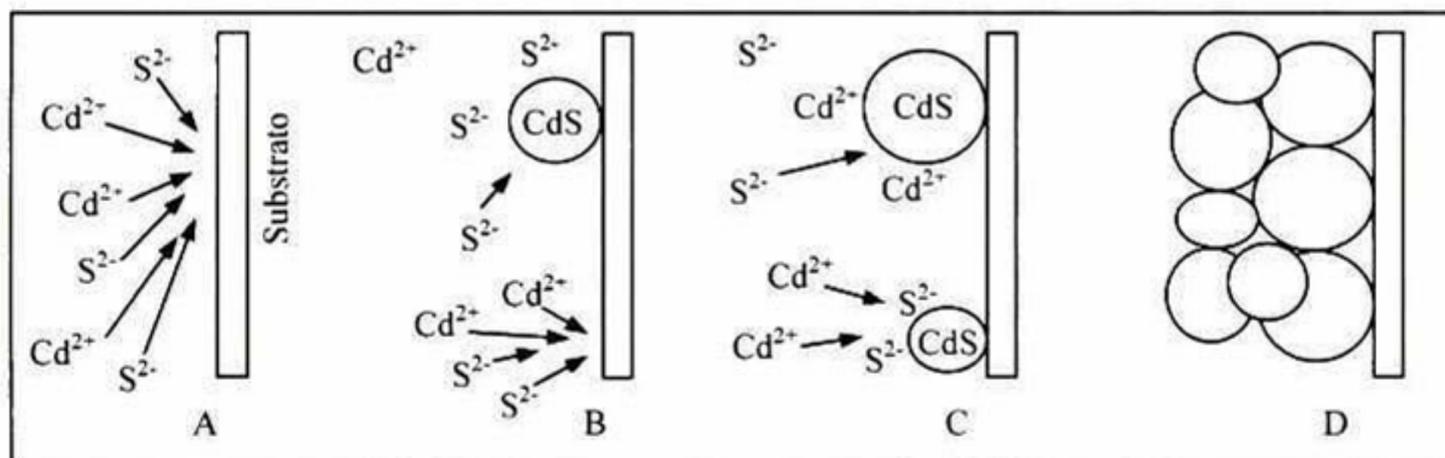


Figura 2.13. Diagrama esquemático que muestra las etapas probables involucradas en el mecanismo ión por ión. A: Difusión de iones Cd^{2+} y S^{2-} al substrato. B: Nucleación de los iones Cd^{2+} y S^{2-} facilitada por el substrato para formar núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de iones Cd^{2+} y S^{2-} de la solución y nucleación de nuevos cristales de CdS. D: Crecimiento continuado de cristales de CdS los cuales se adhieren a otros a través de fuerzas de van der Waals (referencia 32).

II.4.1.2. Mecanismo de agregados de hidróxidos.

Con frecuencia, los hidróxidos metálicos son importantes intermediarios en el proceso de DBQ. Anteriormente mencionamos que la complejación del ión metálico es necesaria para prevenir la precipitación del hidróxido metálico. Si la concentración del complejo no es suficientemente alta para prevenir completamente la formación del hidróxido metálico, entonces se puede formar una

cantidad relativamente pequeña del mismo, no como un precipitado visible sino como un coloide. Para el caso específico del CdS, éste se forma por la reacción de iones S^{2-} generados lentamente con el $Cd(OH)_2$:



La reacción (2.6) ocurre porque la K_{ps} para el CdS (10^{-28}) es mucho más pequeña que para el $Cd(OH)_2$ (2×10^{-14}). Otra manera de verlo, es que la energía libre de formación del CdS es más negativa que la del $Cd(OH)_2$.

La nucleación del calcogenuro es mucho más simple en este proceso, debido a que una fase sólida (el hidróxido metálico) ya está presente y el proceso procede por una reacción de sustitución sobre esa fase sólida. En este caso, el paso inicial en el depósito es la adhesión del hidróxido al substrato. Este hidróxido entonces se convierte en, por ejemplo, CdS, formando un depósito primario de agregados de CdS. Más $Cd(OH)_2$ y, conforme la reacción procede, CdS e hidróxido parcialmente convertido se difunde/convecta al substrato donde se pega, ya sea al substrato no cubierto (en las primeras etapas de depósito) o al material ya depositado, como consecuencia de la atracción de van der Waals.

Debido a que la nucleación inicial del hidróxido ocurre de manera homogénea en la solución, el CdS también se forma homogéneamente y, por lo tanto, usualmente precipita en gran parte en la solución. Esta precipitación ocurre si los cristales aislados se agregan en un grado suficiente para formar agregados grandes. La formación de la película ocurre cuando las partículas de alta energía superficial alcanzan al substrato antes de que precipiten en la forma de agregados grandes. Las características básicas del mecanismo de agregados de hidróxidos se muestran esquemáticamente en la figura 2.14.

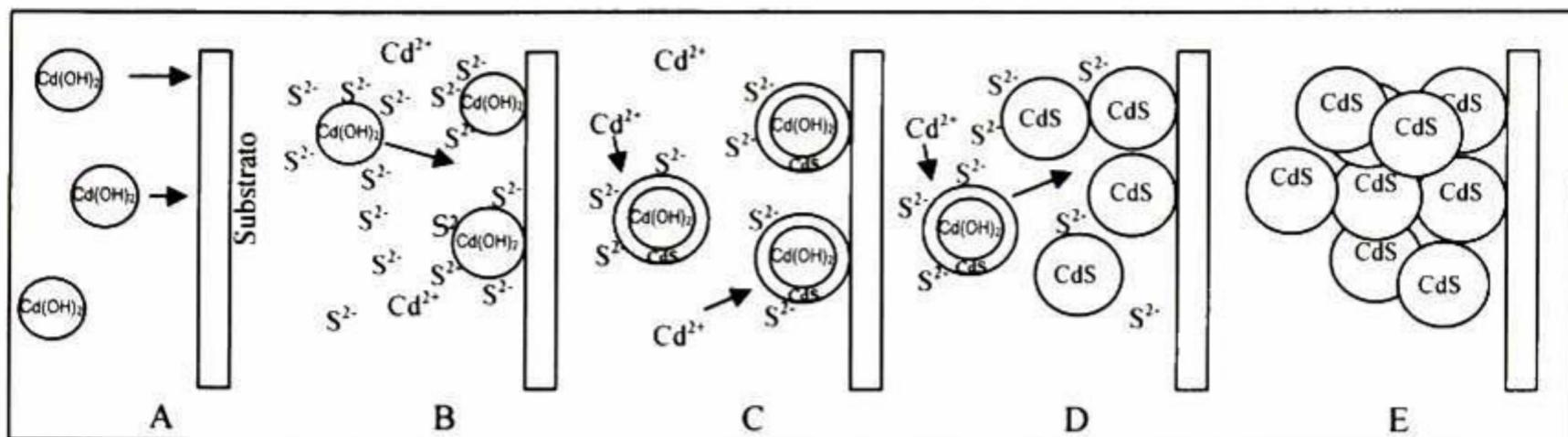


Figura 2.14. Diagrama esquemático que muestra los pasos probables involucrados en el mecanismo de hidróxido.

En esta figura: (A) Ocurre la difusión de partículas coloidales de hidróxido al sustrato, donde se adhieren (B) y reaccionan con iones S^{2-} (ya sea generados homogéneamente en la solución o catalizados por la superficie de hidróxido). Esta reacción resulta en el intercambio del hidróxido por el sulfuro, probablemente comenzando en la superficie del coloide y procediendo hacia adentro (C). La reacción ocurrirá en los coloides adsorbidos a la superficie y en aquellos dispersados en la solución, y continuará (hasta que el suministro de S continúe) hasta que la mayor parte del hidróxido se haya convertido en sulfuro (D); eventualmente las partículas de CdS se adherirán unas a otras para formar una película de agregados (E); usualmente las partículas no adsorbidas también se agregarán y precipitarán en la solución.

II.4.2. Cinética de depósito.

Debido a los diferentes caminos que pueden ocurrir en el proceso de DBQ, la cinética puede variar ampliamente de un depósito a otro, algunos depósitos pueden completarse en unos minutos, mientras que otros pueden proceder por días y hasta estar lejos de la terminación. Los estudios cinéticos sobre el crecimiento de películas depositadas químicamente muestran, en la mayoría de los casos, un período de inducción en el comienzo del proceso donde no ocurre crecimiento claramente observable, una región de crecimiento aproximadamente lineal, y una etapa de terminación donde no ocurre más crecimiento (Figura 2.15). Este tipo de cinética de crecimiento ocurre con frecuencia a pesar del mecanismo de depósito.

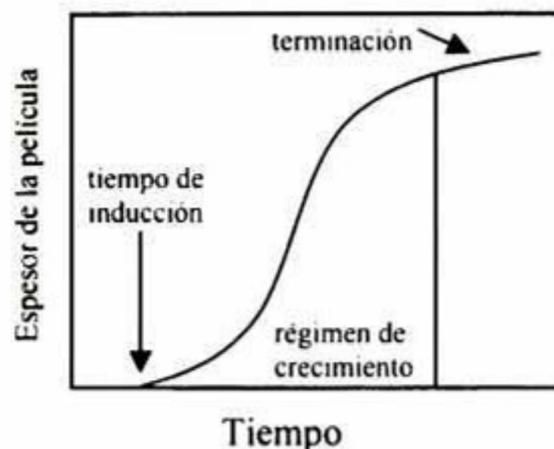


Figura 2.15. Forma típica de la curva que representa la dependencia del tiempo del espesor de la película durante el crecimiento.

Para el mecanismo ión por ión, el depósito comienza solamente cuando la concentración de calcogenuro es suficientemente alta para que la nucleación ocurra – el tiempo de inducción corresponde a este aumento de concentración de calcogenuro. El crecimiento entonces ocurre sobre estos núcleos iniciales, junto con nueva nucleación – la región aproximadamente lineal del crecimiento. Conforme el reactivo limitante se usa, el crecimiento comenzará a desacelerar y eventualmente parará debido al agotamiento de los reactivos.

Para el mecanismo de agregados, mientras el crecimiento y terminación pueden ser similarmente explicados, el período de inducción es menos obvio. El agregado de hidróxido puede comenzar a adsorberse sobre el substrato inmediatamente después de la inmersión del substrato en la solución de depósito; sin embargo, experimentos han mostrado que el crecimiento de la película no ocurre por algún tiempo, la razón para esto no es clara pero puede conectarse al hecho de que las partículas de hidróxidos con frecuencia no forman películas, más allá de una cierta adsorción primaria a una superficie, solamente cuando ocurre la reacción para formar el calcogenuro metálico se desarrolla la formación de la película. En este caso podemos invocar otra vez la necesidad de una concentración mínima de calcogenuro.

Para una reacción de DBQ normal, si la precipitación ocurre de forma homogénea en la solución, entonces el precipitado se pierde para el depósito de la película, resultando una reducción en el espesor terminal. Por lo tanto, el proceso ión por ión, con su menor tendencia a la precipitación homogénea, generalmente resultará en un espesor terminal más grande que el proceso de agregados, para concentraciones de reactivo iniciales comparables.

III. Procedimientos experimentales.

Para la obtención de las muestras estudiadas se utilizaron dos técnicas de depósito: erosión catódica RF de magnetrón y depósito por baño químico. La primera de ellas se utilizó para obtener películas de ITO y la técnica de depósito por baño químico se utilizó para obtener películas de CdS.

Los substratos utilizados fueron láminas de vidrio Corning® 2947 de 25 mm × 75 mm × 1 mm, láminas de PEN de 150 micras de espesor y recortadas con las dimensiones de los substratos de vidrio y substratos de cuarzo de 1 plg × 1 plg × 1 mm de *Quartz Plus, Inc.*

III.1. Limpieza de substratos.

El procedimiento de limpieza de los substratos de vidrio y cuarzo usados en el depósito por erosión catódica fue el siguiente:

- 1) Los substratos se lavaron con agua corriente y jabón, con ayuda de una esponja, y se enjuagaron con agua desionizada.
- 2) Se introdujeron en agua desionizada durante 10 minutos en ultrasonido.
- 3) Posteriormente se enjuagaron con etanol y se introdujeron en una mezcla de etanol-acetona-xileno en relación 1:1:1 durante 10 minutos en ultrasonido.
- 4) Se enjuagaron con acetona y se introdujeron en acetona durante 5 min en ultrasonido.
- 5) Finalmente, se enjuagaron con etanol y se introdujeron en etanol durante 5 min en ultrasonido y se secaron con gas nitrógeno (N₂).

En el caso de los substratos de PEN, éstos son muy sensibles al rayado y al jabón, por lo que sólo se enjuagaron con agua desionizada y posteriormente se introdujeron en etanol durante 10 min en ultrasonido y se secaron con N₂. En los depósitos por baño químico los substratos de vidrio se limpiaron siguiendo únicamente el paso 1 descrito anteriormente, y los substratos de PEN sólo se enjuagaron con agua desionizada; ambos tipos de substratos de dejaron secar al aire.

III.2. Erosión catódica RF.

Para la obtención de las películas de ITO se utilizó un blanco de óxido de indio (In_2O_3) – óxido de estaño (SnO_2), mezclados en proporción 90:10 en peso. La preparación del blanco se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Se pesaron 27 g de In_2O_3 al 99.99% marca Aldrich, y 3 g de SnO_2 al 99.9% marca Sigma-Aldrich.
2. Los reactivos se mezclaron con ayuda de la cucharilla para pesar y luego se molieron con un mortero.
3. Con la finalidad de homogeneizar la mezcla, ésta se molió en un molino de bolas de zirconia durante 10 min con ayuda de un agitador Spex. La proporción de las esferas de zirconia al peso de la mezcla fue 2:1 (30 g de esferas de 1 cm de diámetro y 30 g de esferas de 0.5 cm de diámetro).
4. La mezcla se colocó en un dado de acero de 2 pulgadas de diámetro y se llevó a la prensa, se aplicó una fuerza aproximada de 6000 lb/pulg².
5. La pastilla resultante se introdujo en un horno y desde la temperatura ambiente se calentó a 1100°C durante 2 horas. Se apagó el horno y se dejó enfriar a la temperatura ambiente.

Las condiciones de depósito en la cámara de erosión catódica fueron las siguientes:

- Distancia blanco-substrato: 5 cm.
- Temperatura de substrato: ambiente (sin calentamiento intencional del substrato).
- Presión base: $\leq 1 \times 10^{-5}$ Torr.
- Flujo de gas argón: 50.0 cm³/min, para el cual la presión osciló entre 8.6×10^{-2} y 1.2×10^{-1} Torr durante cada depósito.
- Potencia de RF: 100 a 250W
- Tiempo de depósito: 5 a 30 min.

Se analizaron dos conjuntos de películas sobre cada tipo de substrato. En el primer conjunto la variable considerada fue la potencia de RF y los demás parámetros se mantuvieron constantes. Las películas se depositaron durante 5 min en los substratos de vidrio y cuarzo y la potencia varió entre 100 y 250 W en estos substratos, mientras que en los substratos de PEN se utilizaron

potencias de 100 a 130 W y el tiempo de depósito fue de 10 min. En los substratos de PEN se utilizaron valores relativamente bajos de potencia de RF debido a que a potencias mayores el substrato sufrió deformación.

En el segundo conjunto de películas la variable considerada fue el tiempo de depósito manteniendo los demás parámetros sin modificar. La potencia de RF utilizada fue de 100 W en los 3 tipos de substratos, se escogió este valor de potencia porque nuestro interés fue obtener películas de ITO de buena calidad sobre substratos flexibles y vimos que el PEN se deformó con potencias superiores a 100 W. El tiempo varió entre 5 y 30 min.

Las películas obtenidas con estas condiciones fueron transparentes y resistencias del orden de decenas a centenas de ohms, dependiendo de las condiciones.

III.3. Depósito por baño químico.

La técnica de DBQ se utilizó para obtener películas de CdS. El arreglo experimental consistió básicamente de un reactor (vaso de precipitados de vidrio con capacidad de 100 ml) que contenía la solución de reacción y los substratos sumergidos en ella de manera vertical apoyados en la pared del reactor, como se muestra esquemáticamente en la figura 3.1. Para mantener la temperatura constante, el reactor se introdujo en un baño de agua de temperatura controlada.

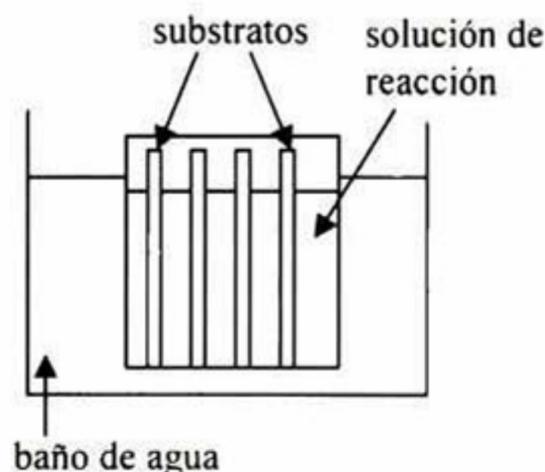


Figura 3.1. Arreglo experimental del sistema de depósito por baño químico.

Los reactivos utilizados fueron soluciones acuosas preparadas con agua desionizada. El procedimiento general para el depósito por baño químico fue el siguiente:

1. En un vaso de precipitados de 100 ml se agregaron consecutivamente los reactivos.
2. Los substratos limpios y secos se sumergieron verticalmente en la mezcla de reacción.
3. El vaso conteniendo la mezcla de reacción y substratos se sumergió en un baño de agua a la temperatura de reacción. En todos los casos fue 70°C.
4. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se retiraron los substratos y se lavaron con agua corriente haciéndoles pasar un algodón húmedo con el objeto de retirar las partículas no adheridas a la superficie de la película. Posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se dejaron secar al aire.

De cada vaso de reacción se obtuvieron 5 muestras, cada una con tiempos de depósito de 15, 30, 60, 90 y 120 minutos. Se estudiaron diferentes tipos de películas basadas en soluciones de reacción diferentes. A continuación se describen cada una de ellas.

III.4. Películas de CdS Y y Z.

La formulación Y consiste en una mezcla de iones Cd^{2+} , citrato, hidróxido de potasio y tiourea, donde el citrato funciona como agente complejante de los iones cadmio y el hidróxido de potasio es la fuente de iones OH^- para obtener un pH alcalino en la solución de reacción. Adicionalmente, a esta mezcla se le agregó una solución buffer de pH cuya función es mantener el pH de la solución aproximadamente constante durante todo el proceso. En la formulación Z se elimina el buffer de la solución de reacción. En la tabla 3.1 se resumen las mezclas de reacción de cada una de ellas.

Tabla 3.1. Soluciones de reacción de las películas de CdS Y y Z.

Reactivo	Fórmula química	Y		Z	
		Vol.	Conc.	Vol.	Conc.
Cloruro de cadmio	CdCl_2	10 ml	0.05 M	15 ml	0.05 M
Citrato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	20 ml	0.5 M	20 ml	1 M
Hidróxido de potasio	KOH	5 ml	0.3 M	5 ml	0.5 M
Buffer pH 10	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{KOH}$	5 ml	<1%/<1%		
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	10 ml	0.5 M	10 ml	0.5 M
Agua desionizada	H_2O	50 ml		50 ml	

Las películas así obtenidas fueron color amarillo, con reflexión especular y con buena adherencia a los sustratos de vidrio y PEN.

III.5. Películas de CdS Y1, Y2, Y3, Y4.

En base a que la formulación Y produce películas con mejores propiedades, respecto de las Z, se estudiaron 4 tipos de películas basadas en la formulación Y a las que etiquetamos como Y1, Y2, Y3 y Y4. Partimos de la formulación Y1, estudiada anteriormente en la Unidad³⁷, la cual contiene una relación $[Cd^{2+}]/[Cittrato\ de\ sodio] = 0.1\ M/M$ y $[Cd^{2+}]/[Tiourea] = 0.2\ M/M$. Las formulaciones Y2, Y3 y Y4 son más diluidas respecto de la Y1 y mantienen la misma relación de iones cadmio/complejante y de iones cadmio/tiourea. En la tabla 3.2 se resumen las mezclas de reacción de cada una de ellas.

Tabla 3.2. Volumen (ml) utilizado en la mezcla de reacción de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4.

Reactivo	Y1	Y2	Y3	Y4
CdCl ₂ 0.05 M	20	15	13.5	10
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ 0.5 M	20	15	13.5	10
KOH 0.5 M	5	5	5	5
Buffer pH 10	5	5	5	5
Tiourea 0.5 M	10	7.5	6.75	5
Agua desionizada	40	52.5	53	65

Las películas obtenidas de esta manera fueron color amarillo, con reflexión especular y con buena adherencia a los sustratos de vidrio y PEN para el caso de las formulaciones Y1, Y2 y Y3. Las películas obtenidas con la formulación Y4 tuvieron buena adherencia al sustrato de vidrio pero no al de PEN.

III.6. Películas de ITO\CdS.

Una vez analizadas las películas de ITO se determinó que las condiciones de depósito para preparar películas con propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para utilizarse como contacto óhmico en una celda solar fueron: potencia de 100 W y tiempo de depósito de 20 min, en sustratos de PEN. Se obtuvieron películas de ITO con estas condiciones y se utilizaron como sustratos durante el depósito de películas de CdS para obtener la bicapa ITO\CdS. Las películas

de CdS con propiedades adecuadas para utilizarse como ventana óptica en aplicaciones optoelectrónicas fueron las Y2, por lo que se estudió el sistema PEN\ITO\CdS-Y2.

III.7. Caracterización de las películas.

III.7.1. Mediciones de Reflexión y Transmisión.

La caracterización óptica se llevó a cabo midiendo los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas, bajo incidencia normal y en la región del espectro UV-Vis. Para ello, en las muestras depositadas por ambos lados del sustrato (CdS depositado por baño químico) se quitó la película de un lado del sustrato con ayuda de un hisopo con HCl. Se utilizó un espectrofotómetro de transmisión y reflexión *Film Tek 3000* con las siguientes condiciones de medición:

- Modo de operación: Incidencia normal.
- Cantidades medidas: Reflectancia y Transmitancia.
- Intervalo espectral : 240 a 840 nm
- Tamaño del punto de medida: 5 mm
- Resolución espectral: 0.36 nm
- Tiempo de adquisición de datos: 5 seg.

III.7.2. Mediciones de elipsometría espectroscópica.

Se realizaron mediciones de elipsometría espectroscópica en películas de ITO depositadas sobre cuarzo y en películas de CdS sobre vidrio a diferentes ángulos de incidencia utilizando un elipsómetro *Jobin-Yvon DH-10*. Para estas mediciones, en cada muestra se lijó la cara posterior del sustrato para eliminar las reflexiones procedentes de esta parte y que no contribuyan a la intensidad de la luz detectada. Las condiciones de medición fueron:

- Ángulos de incidencia: 60 y 70° para muestras de ITO; y 60 y 65° para muestras de CdS.
- Intervalo de medición: 1.5 a 5.0 eV.
- Tamaño de paso: 0.05 eV.

III.7.3. Mediciones eléctricas.

Las propiedades eléctricas de las películas de ITO se midieron con un sistema de medición Hall, utilizando la geometría de Van der Pauw. Las muestras se recortaron a un tamaño aproximado de $7\text{mm} \times 7\text{mm}$ y se les colocaron contactos de plata en cada una de las esquinas del rectángulo. La disposición de los contactos se muestra esquemáticamente en la figura 3.2.

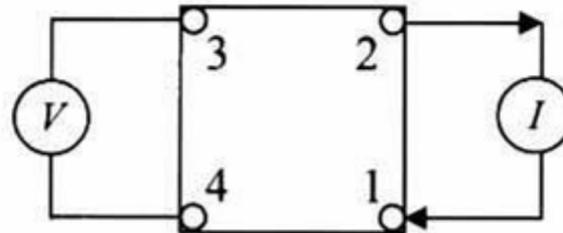


Figura 3.2. Diagrama esquemático de la configuración de Van der Pauw en la determinación de la resistencia característica R_A .

La resistividad ρ de la muestra con el método de van der Pauw se midió de la siguiente manera:

1. Se hizo pasar una corriente I por los contactos adyacentes 1 y 2, denotada como I_{12} , mientras que se midió el voltaje V_{34} a través de los contactos 3 y 4. Este procedimiento se realizó 3 veces con 3 diferentes valores de corriente para obtener una tabla de V_{34} en función de I_{12} . Se grafica V_{34} como función de I_{12} y el ajuste lineal de los puntos nos da la pendiente R_A .
2. De la misma manera se obtiene R_B , ahora pasando la corriente por los contactos 2 y 3 (I_{23}) y midiendo el voltaje V_{41} .
3. También se obtuvo R_C haciendo pasar la corriente por los contactos 3 y 4 (I_{34}) y midiendo el voltaje V_{12} .
4. R_D se obtuvo haciendo pasar la corriente por los contactos 4 y 1 (I_{41}) y midiendo el voltaje V_{23} .

Se calcularon las resistividades ρ_1 y ρ_2 como:

$$\rho_1 = \frac{\pi d (R_A + R_B) f_1}{2 \ln(2)} \quad (3.1)$$

$$\rho_2 = \frac{\pi d (R_C + R_D) f_2}{2 \ln(2)} \quad (3.2)$$

Donde d es el espesor de la película y f_1 y f_2 son factores que dependen de la razón de resistencias, de tal manera que $f_1 = f(R_A/R_B)$ y $f_2 = f(R_C/R_D)$. En la figura 3.3 se muestra una gráfica de f como función de la razón de resistencias³⁸.

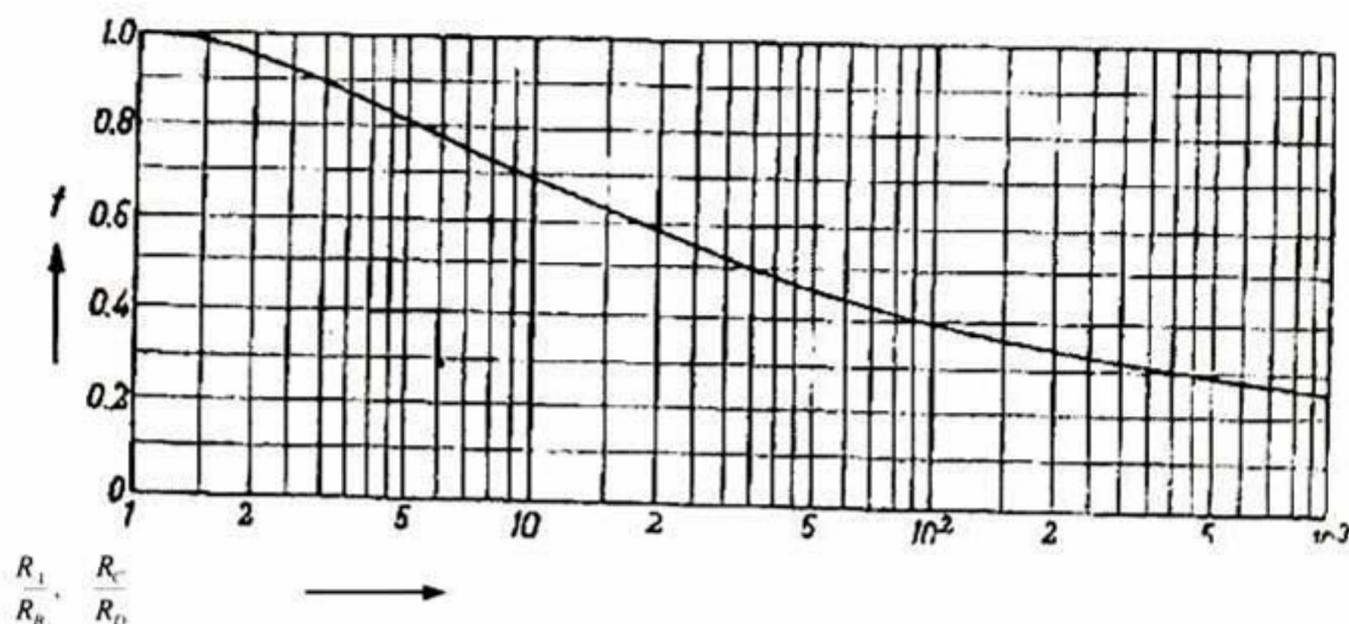


Figura 3.3. Función f usada para determinar la resistividad específica de la muestra, graficada como una función de la razón de resistencias (referencia 38).

La resistividad de la muestra se calculó como el promedio de ρ_1 y ρ_2 .

Por otra parte el efecto Hall se midió utilizando un campo magnético de 0.5 T perpendicular a la superficie de la muestra. Se hizo pasar una corriente por los contactos 1 y 3 (I_{13}) y se midió el voltaje V_{42} . La medición del voltaje se hizo en ausencia y en presencia del campo magnético, se tomaron 3 lecturas a diferentes valores de corriente y se graficó V_{42} en función de I_{13} para obtener $R_{B=0}$ y $R_{B>0}$ mediante el ajuste lineal de los datos experimentales en ausencia y presencia de campo magnético, respectivamente.

La movilidad Hall (μ_H) se calcula como:

$$\mu_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta R}{\rho}, \text{ con } \Delta R = R_{B>0} - R_{B=0} \quad (3.3)$$

Asimismo, la concentración de portadores está dada por:

$$n = \frac{1}{q \rho \mu_H}, \text{ con } q = 1.609 \times 10^{-19} \text{C} \quad (3.4)$$

Por otra parte, se estimó la resistividad eléctrica de las películas de CdS depositadas sobre PEN\ITO midiendo la corriente contra voltaje entre dos puntos de la muestra como se indica en la figura 3.4. Para ello, se colocaron contactos de oro circulares de 2 mm de diámetro sobre las películas de CdS depositadas sobre PEN\ITO. Se utilizó el equipo Semiconductor Parameter Analyzer *Agilent 4155C* en el intervalo de medición de 0 a 10.0 V con 1001 pasos en cada medición.

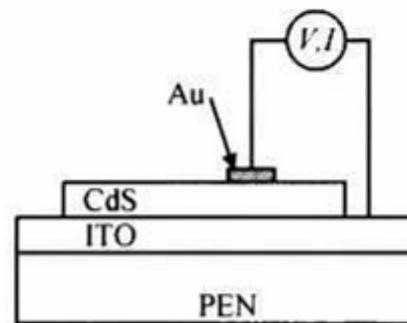


Figura 3.4. Configuración de contactos para la medición de la resistividad en películas de ITO\CdS.

La resistencia está dada por la resistividad del material multiplicada por el cociente de la separación entre contactos entre el área de la sección transversal. En este caso, la separación entre contactos está dada por el espesor de la película y el área de la sección transversal es $A = \pi w^2/4$, donde w es el diámetro del contacto. Entonces, la resistencia está dada por

$$R = \rho d/A = 4 \rho d/\pi w^2 \quad (3.5)$$

III.7.4. Mediciones de difracción de rayos X.

Para medir las propiedades estructurales se utilizó un difractómetro de rayos X *Rigaku D/Max-2100* equipado con un aditamento para películas delgadas para medir en el modo de ángulo razante, equivalente a la geometría de Bragg-Brentano asimétrica, y las condiciones de la medición fueron las siguientes:

- Potencia aplicada entre el ánodo y cátodo para la generación de rayos X: 30kV.
- Corriente que circula por el filamento: 16mA.
- Longitud de onda de los rayos X: 1.5406 Å (ánodo de Cu) ó 1.78899 Å (ánodo de Co).
- Ángulo de incidencia del haz con la superficie de la muestra: Para algunas muestras fue de 1.5° y para otras de 3°.

- Barrido que hace el goniómetro durante la detección: Varía dependiendo de las muestras y la fuente de rayos X.
- El paso del detector es 0.02 ó 0.04 grados, con una velocidad que varía dependiendo de las muestras.

III.7.5. Mediciones de microscopía.

Se realizaron mediciones de la superficie de las películas por microscopía electrónica de barrido usando un microscopio *Philips XL30 ESEM*, equipado con un detector de energía dispersada de rayos X (*EDX*) para análisis químico. Adicionalmente, se realizaron mediciones de microscopía de fuerza atómica utilizando el *Sistema Instruments Veeco Dimension 3100*.

Finalmente, el espesor de algunas películas se midió usando un perfilómetro *Dektak II*.

IV. Resultados y Discusión.

IV.1. Películas de ITO.

IV.1.1. Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de las películas de ITO se determinaron analizando espectros de reflectancia (R) y transmitancia (T) a incidencia normal, y espectros elipsométricos en ángulos de incidencia de 60 y 70° , en el intervalo UV-Visible. A continuación se describen las características de los espectros obtenidos.

IV.1.1.1. Variación de la potencia de RF.

La figura 4.1 muestra espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre substratos de vidrio y cuarzo durante 5 min de tiempo de depósito y diferentes potencias de RF. En esta figura también se incluyen los espectros de R y T del substrato de vidrio solo y de cuarzo solo.

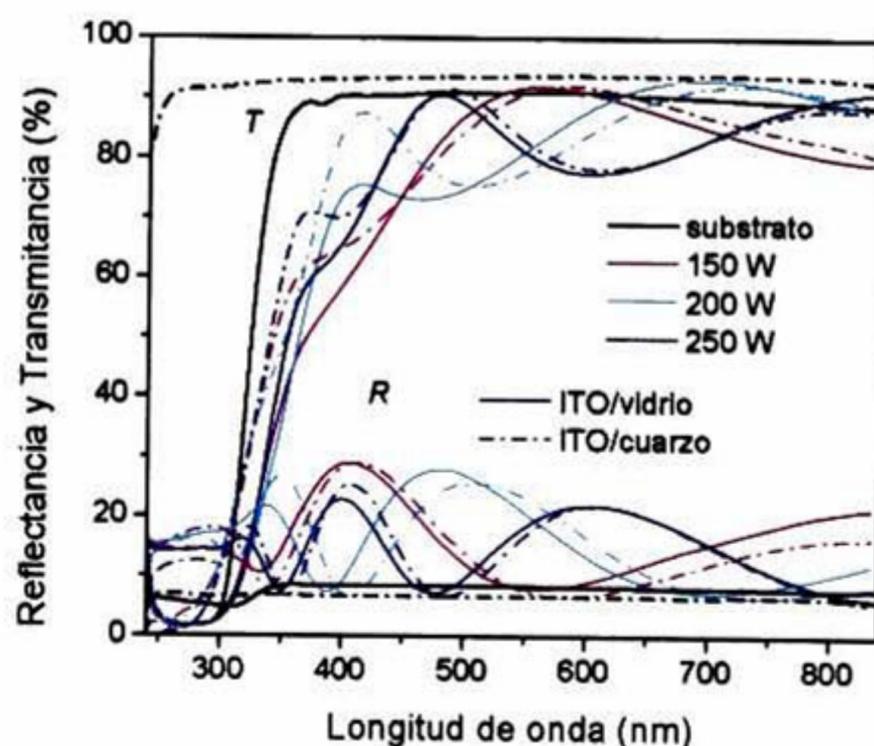


Figura 4.1. Espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre substratos de vidrio y cuarzo con diferentes potencias de RF durante 5 min de tiempo de depósito.

Pueden observarse varias características en la figura 4.1. Los espectros de R y T de las películas crecidas sobre vidrio y cuarzo bajo las mismas condiciones son muy similares, indicando una

buena reproducibilidad de las películas. Una caída abrupta en la transmitancia indica absorción del sistema bajo estudio. La absorción debida al ITO puede observarse en los espectros de T de las películas depositadas sobre substratos de cuarzo, alrededor de los 320 nm. La estimación del borde de absorción del ITO en películas depositadas sobre substratos de vidrio no es tan precisa debido a que este substrato absorbe en la misma región de longitudes de onda, mientras que el cuarzo absorbe alrededor de los 240 nm como puede verse en la figura 4.1.

En esta figura también se observan máximos y mínimos en los espectros de R y T que se producen por la interferencia entre los haces reflejados por la superficie superior de la película y por la interfaz película-substrato. Cuando la diferencia de fase es cero ó $2\pi n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) hay interferencia constructiva y se produce un máximo, mientras que los mínimos corresponden a la interferencia destructiva que tiene lugar cuando los haces reflejados están desfasados en 180° ó πn . Las oscilaciones de interferencia de la figura 4.1 incrementan en los espectros de las muestras depositadas a mayor potencia de RF, lo que indica un incremento en el espesor de la película con el incremento de la potencia. Se observa también una correspondencia de los máximos (mínimos) de R con los mínimos (máximos) de T , indicando una buena calidad de las muestras (películas homogéneas).

Por otra parte, la R de las películas se encuentra por encima de la R del substrato correspondiente, lo que indica que el índice de refracción de las películas es mayor al índice de refracción del substrato. En este caso, entre mayor es la amplitud del máximo de R mayor es el índice de refracción de la película. Entonces, puede verse que las muestras presentan una dispersión alta del índice de refracción y que éste disminuye conforme incrementa la potencia de RF en las películas.

En la región de longitudes de onda mayores al borde de absorción, la transmitancia tiene valores entre 75 y 95 %. Se calculó el promedio de la transmitancia en la región visible (400-800 nm), T_{vis} , el cual no varió considerablemente con la potencia. En las películas depositadas sobre substratos de vidrio T_{vis} fue 82.5, 83 y 82% para las potencias de 150, 200 y 250 W, respectivamente, mientras que en las películas depositadas sobre cuarzo T_{vis} fue 83.2, 84.2 y 82.6 % para los mismos valores de potencia.

En la figura 4.2 se muestra la T de las películas de ITO depositadas sobre substratos de PEN a diferentes potencias de RF con 10 min de tiempo de depósito. En esta figura también se incluye el espectro de transmitancia del substrato de PEN como referencia.

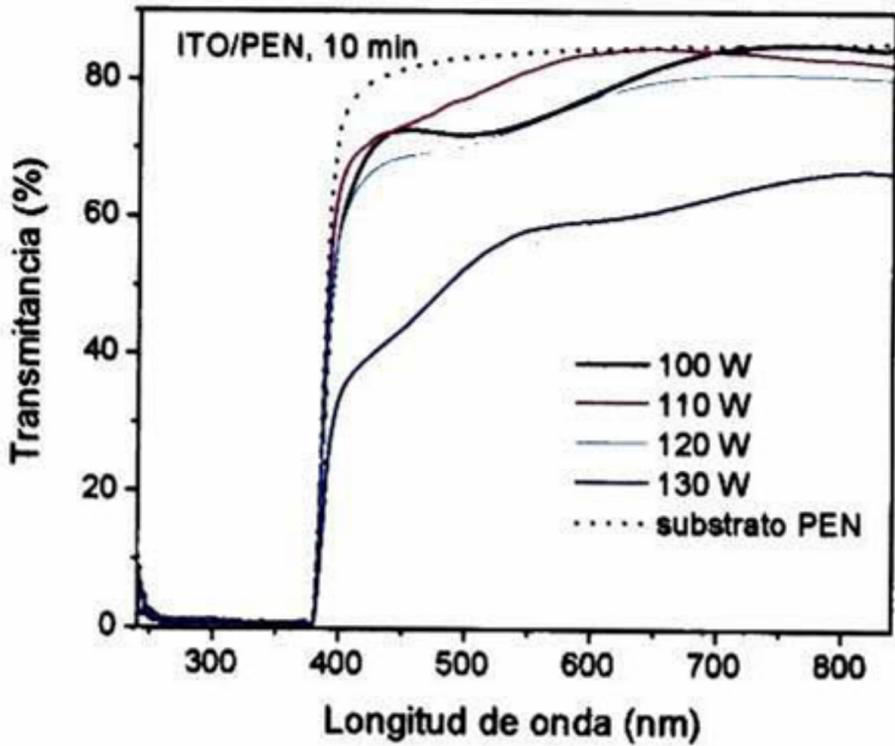


Figura 4.2. Espectros de transmitancia de películas de ITO crecidas sobre substratos de PEN con diferentes potencias de RF durante 10 min de tiempo de depósito.

Se observa en la figura 4.2 una caída abrupta de la transmitancia de las películas y del substrato, alrededor de los 380 nm, debido a la absorción del substrato de PEN. La transmitancia del PEN es alrededor del 83% en longitudes de onda mayores al borde de absorción, y por lo tanto, la T de las películas de ITO sobre PEN es más baja que la correspondiente en las películas de ITO sobre vidrio o cuarzo. Los valores de T_{vis} son de 78 y 75 % para películas depositadas a 100 y 120 W, respectivamente. La película obtenida utilizando 130 W de potencia tuvo apariencia blanquecina debido a que los substratos comienzan a carbonizar en este valor de potencia, por esta razón la T_{vis} disminuyó a 57%.

IV.1.1.2. Variación del tiempo de depósito.

La figura 4.3 muestra los espectros de R y T de películas de ITO depositadas sobre substratos de vidrio y cuarzo a 100 W de potencia de RF durante 10, 20 y 30 min de tiempo de depósito.

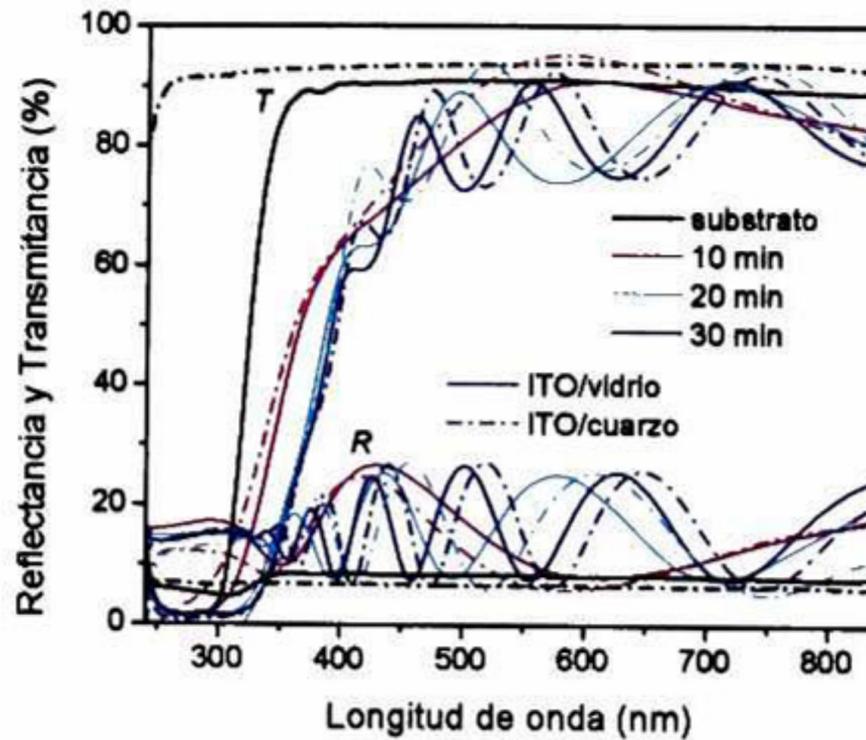


Figura 4.3. Espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre sustratos de vidrio y cuarzo a 100 W de potencia de RF durante 10, 20 y 30 min de tiempo de depósito.

Los espectros de R y T de las películas depositadas sobre vidrio y cuarzo con las mismas condiciones presentan características muy similares. Los máximos y mínimos en los espectros de R y T de las películas depositadas sobre cuarzo se encuentran corridos hacia longitudes de onda mayores respecto de aquellos en las películas depositadas sobre vidrio, indicando que el espesor es ligeramente mayor en las películas depositadas sobre cuarzo respecto al de las películas depositadas sobre vidrio de las mismas condiciones. El espesor de la película incrementa con el tiempo de depósito, indicado por el incremento en el número de oscilaciones de interferencia.

El borde de absorción del ITO alrededor de los 340 nm se observa en el espectro de T de la película de 10 min crecida sobre cuarzo. La disminución de la transmitancia alrededor de los 380 nm en las películas con mayor tiempo de depósito es un efecto del espesor de la película y no del borde de absorción, como podemos observar en las oscilaciones de interferencia presentes en los espectros de R en esa región de longitudes de onda.

Hay una correspondencia de los máximos (mínimos) de R con los mínimos (máximos) de T . En la región de longitudes de onda mayores al borde de absorción, la T tiene valores entre 60 y 90 % en las películas depositadas sobre vidrio, y de 60-95 % en las películas depositadas sobre cuarzo. Los valores de T_{vis} en estas películas son 82.3, 79.4 y 79 % para las películas de 10, 20 y 30 min, respectivamente, crecidas sobre sustratos de vidrio; y en las películas crecidas sobre cuarzo son

85.7, 82.3 y 79.9 % para los mismos tiempos de depósito. En este caso, la transmitancia en el visible disminuye conforme incrementa el espesor de la película, en concordancia con H. Kim *et al.*³⁹. La disminución en la transmitancia también se ha relacionado con la variación en la estructura cristalina, las películas que presentan orientación cristalina preferencial (222) tienen mayor transmitancia que las que presentan orientación preferencial (400)⁴⁰.

Los espectros de transmitancia de las películas de ITO crecidas sobre substratos de PEN a 100 W de potencia y diferentes tiempos de depósito se muestran en la figura 4.4.

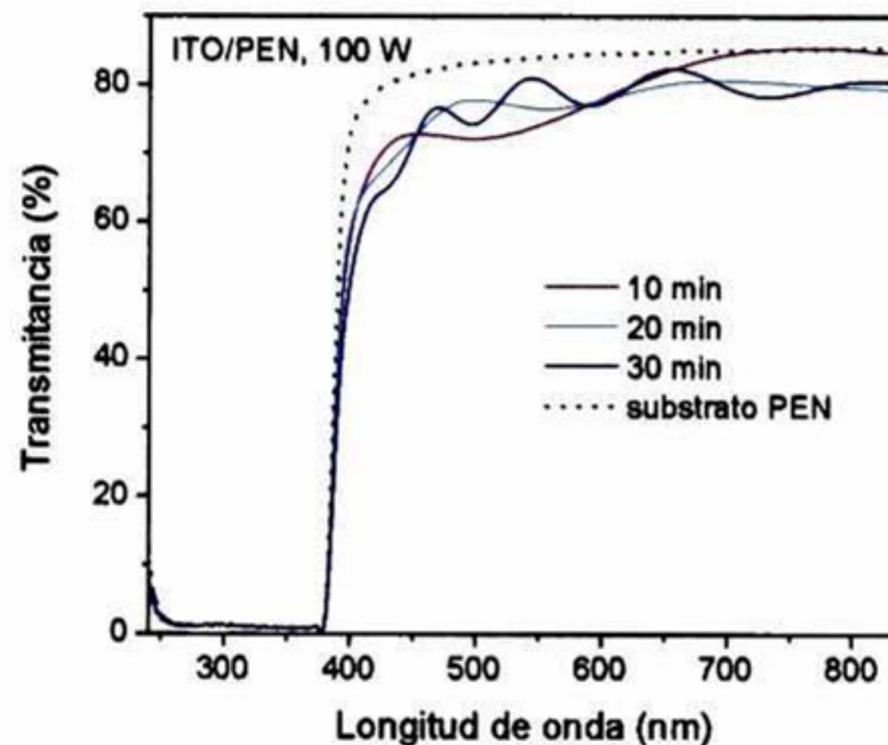


Figura 4.4. Espectros de R y T de películas de ITO crecidas sobre substratos de PEN a 100 W de potencia de RF durante 5, 15 y 30 min de tiempo de depósito.

Los valores de transmitancia en el visible son de 79 y 75 % para las películas de 10 y 30 min, respectivamente. H. Han *et al.*¹⁷ reportaron la transmitancia en la región espectral UV-visible de películas de ITO depositadas sobre substratos de PEN. La T (en una longitud de onda de 550 nm) disminuyó de 85 a 64 % con el incremento del espesor de la película de 50 a 400 nm. En nuestras muestras, la disminución de la transmitancia en este valor de longitud de onda no fue tan drástica para ese intervalo de espesores, $T(550 \text{ nm})$ fue alrededor del 80 % para películas crecidas entre 10 y 30 min.

IV.1.1.3. Mediciones de elipsometría espectroscópica.

Las mediciones de elipsometría espectroscópica se realizaron para obtener más información acerca de las propiedades ópticas de las películas de ITO. Se midieron las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo con el objeto de obtener información más precisa acerca del gap de energía. En la figuras 4.5 se muestran en líneas punteadas los espectros elipsométricos delta y psi medidos en función de la longitud de onda para películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo (a) a diferentes potencias y (b) diferentes tiempos de depósito.

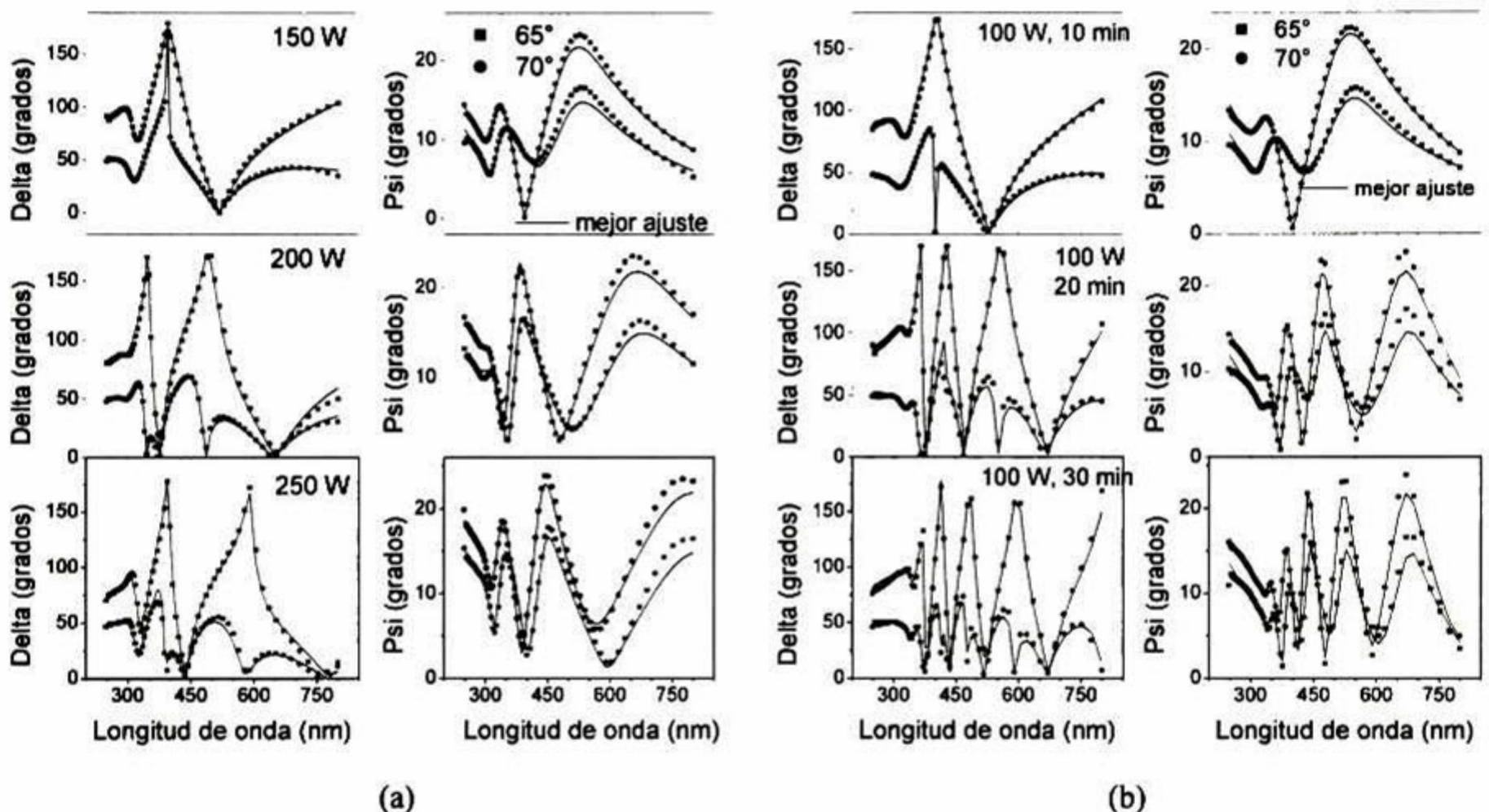


Figura 4.5. Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo, (a) durante 5 min de tiempo de depósito y diferentes potencias de RF; (b) utilizando una potencia de 100 W y diferentes tiempos de depósito. Los ángulos de incidencia fueron 60 y 70°

Los espectros elipsométricos son demasiado complejos para extraer información directa a partir de su simple inspección. Esto se debe a que psi y delta dependen de los coeficientes de Fresnel del sistema bajo estudio, los cuales a su vez dependen del ángulo de incidencia, de los espesores de las capas involucradas, de las constantes ópticas de los materiales involucrados y de la longitud de onda. Lo que puede apreciarse en la figura 4.5 son los efectos de interferencia que se manifiestan tanto en los espectros de psi como en los de delta en forma de máximos y mínimos a longitudes de onda mayores a la correspondiente de la absorción. El número de máximos y

mínimos incrementa a medida que incrementa la potencia de RF utilizada y el tiempo de depósito en las películas, como se observó en los espectros de reflectancia a incidencia normal (figuras 4.1 y 4.3), indicando un incremento en el espesor de las películas con la potencia y el tiempo de depósito.

Los espectros elipsométricos experimentales se analizaron considerando el sistema físico mostrado en la figura 4.6, el cual consiste de dos capas depositadas sobre un substrato: una capa compacta de ITO y encima de ella una capa rugosa B, definida como una mezcla de ITO y espacio vacío (aire).

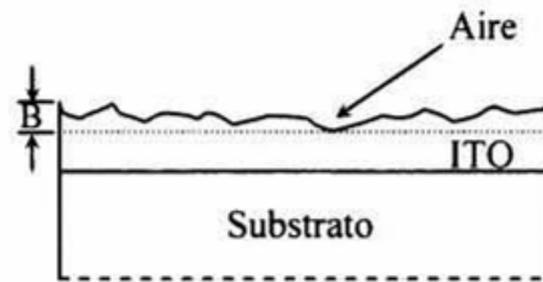


Figura 4.6. Modelo físico que describe la estructura de capas de las películas de ITO depositadas en este trabajo.

Para calcular las propiedades ópticas de la capa compacta de ITO se utilizó el modelo de dispersión SCI⁴¹, el cual es consistente con la mecánica cuántica y obedece correctamente la relación de Kramers Kronig⁴². Las constantes ópticas de la capa rugosa se modelaron por una Aproximación de Medio Efectivo de Bruggeman⁴³, de acuerdo a este modelo la función dieléctrica de la capa rugosa obedece la siguiente relación,

$$f_{ITO} \frac{\epsilon_{ITO} - \epsilon}{\epsilon_{ITO} + 2\epsilon} + f_{aire} \frac{\epsilon_{aire} - \epsilon}{\epsilon_{aire} + 2\epsilon} = 0 \quad (4.1)$$

Donde ϵ_{ITO} y ϵ_{aire} son las funciones dieléctricas de ITO y aire, respectivamente, y f_{ITO} y f_{aire} son las fracciones de volumen de ITO y aire en la mezcla, establecidas como 50% y 50%. En la figura 4.5 se muestran también como líneas sólidas los mejores ajustes al modelo descrito arriba, siendo éste bastante adecuado para la descripción de los datos experimentales. Del análisis de los datos elipsométricos obtuvimos los espesores y las constantes ópticas n y k de las películas. En la tabla 4.1 se muestran los espesores de las películas y rugosidades obtenidas a partir del proceso de ajuste.

Tabla 4.1. Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo.

Tiempo (min)	Potencia (W)	RMSE	Espesor de la película (nm)	Rugosidad (nm)
5	150	0.753851	145.5	6.18
5	200	0.737230	190.3	11.08
5	250	0.985335	243.3	15.54
10	100	0.514027	145.1	5.66
20	100	0.984814	381.2	5.83
30	100	0.980824	579.1	9.99

En esta tabla el error *RMSE* (por sus siglas en inglés *Root Mean Squared Error*) es una función que se usa para juzgar la calidad de coincidencia entre los datos medidos y calculados. El software utiliza la siguiente ecuación para calcular el RMSE,

$$RMSE = \frac{\sum_{j=1}^n \left[(Y_{target_j} - Y_{calculado_j})^2 \times peso_j \right]}{\sum_{j=1}^n peso_j} \quad (4.2)$$

donde n es el número de datos experimentales seleccionados, Y_{target} es el valor del dato experimental, $Y_{calculado}$ es el valor calculado y $peso_j$ es el peso de cada punto experimental. Entre más pequeño (cercano a 0) sea el valor de RMSE mejor será el ajuste de los datos. Se considera un buen ajuste cuando RMSE está entre 0 y 1.

Como puede verse de la tabla 4.1, el espesor de las películas incrementó con la potencia de RF y con el tiempo de depósito, como se esperaba. Pueden sugerirse espesores similares en las películas depositadas sobre los otros sustratos bajo las mismas condiciones.

En la figura 4.7 se muestra el índice de refracción, n , y el coeficiente de extinción, k , dependientes de la longitud de onda, obtenidos del análisis de elipsometría espectroscópica en las películas de ITO sobre sustratos de cuarzo.

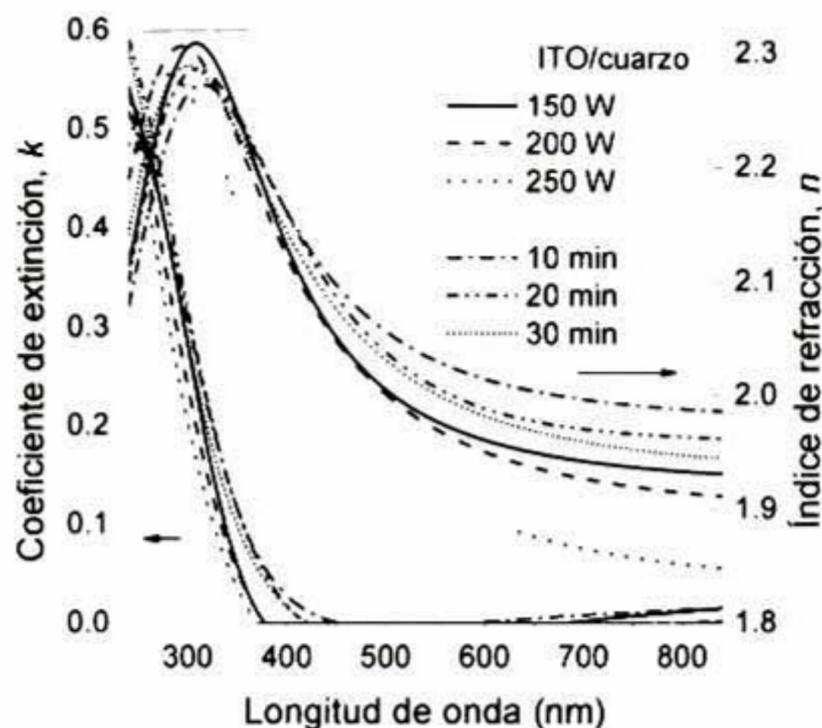


Figura 4.7. Dependencia del índice de refracción n y coeficiente de extinción k con la longitud de onda, para películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo a diferentes condiciones de depósito.

En la gráfica se distinguen dos regiones: la región de absorción, en longitudes de onda alrededor de los 300 nm, caracterizada por valores altos de n y k , y la región de transmisión, de los 400 nm en adelante donde los valores de n y k son pequeños. Los índices de refracción presentan *dispersión normal*, esto es que n disminuye al incrementarse la longitud de onda. Adicionalmente, en los espectros de k se distingue la *zona de transparencia*, donde $k = 0$. La zona de transparencia está limitada hacia longitudes de onda largas por el borde de plasma debido a las transiciones de portadores libres, y hacia longitudes de onda más cortas por el borde de absorción fundamental. Puede verse que la zona de transparencia incrementa al incrementar la potencia de RF utilizada y el tiempo de depósito en las muestras.

El efecto de la potencia de RF es similar al efecto del tiempo de depósito en las propiedades ópticas de las películas de ITO, el incremento de estos parámetros incrementa la energía del gap, incrementa la zona de transparencia y disminuye el índice de refracción de las muestras. El incremento en la energía del gap es evidente con la posición de k en la región de absorción y la posición del máximo de n , el cual proviene de transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Se sabe de la literatura que el índice de refracción disminuye al incrementar la concentración de portadores libres, por lo tanto, en nuestras muestras la concentración de portadores libres

incrementa al incrementar la potencia de RF y el tiempo de depósito. Este incremento en la concentración de portadores también explica el incremento del gap de energía como un corrimiento de *Burstein-Moss*²⁶: al incrementar la densidad de portadores libres se ocupan los estados más bajos en la banda de conducción lo cual permite un aumento en la energía del gap.

En base a los datos de k obtenidos por el modelo, se determinó el coeficiente de absorción óptico, α , el cual está definido como⁴²

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{4.3}$$

En esta ecuación, λ es la longitud de onda expresada en cm. Los datos de α se usaron para calcular el valor de la energía del gap, E_g , mediante el ajuste al modelo de transiciones directas permitidas entre bandas de energía parabólicas, dado por la siguiente ecuación⁴⁴

$$\alpha(E) = \frac{A(E - E_g)^{1/2}}{E} \tag{4.4}$$

Donde E es la energía de la radiación incidente. En la figura 4.8 se muestra la dependencia de $(\alpha E)^2$ de la energía para las películas de ITO a diferentes condiciones de depósito. La extrapolación de la región recta a $(\alpha E)^2 = 0$ nos da E_g . Los valores de E_g obtenidos se dan en la tabla 4.2. Nótese que el gap incrementa con la potencia de RF y con el tiempo de depósito, como se vio anteriormente en los espectros de n y k .

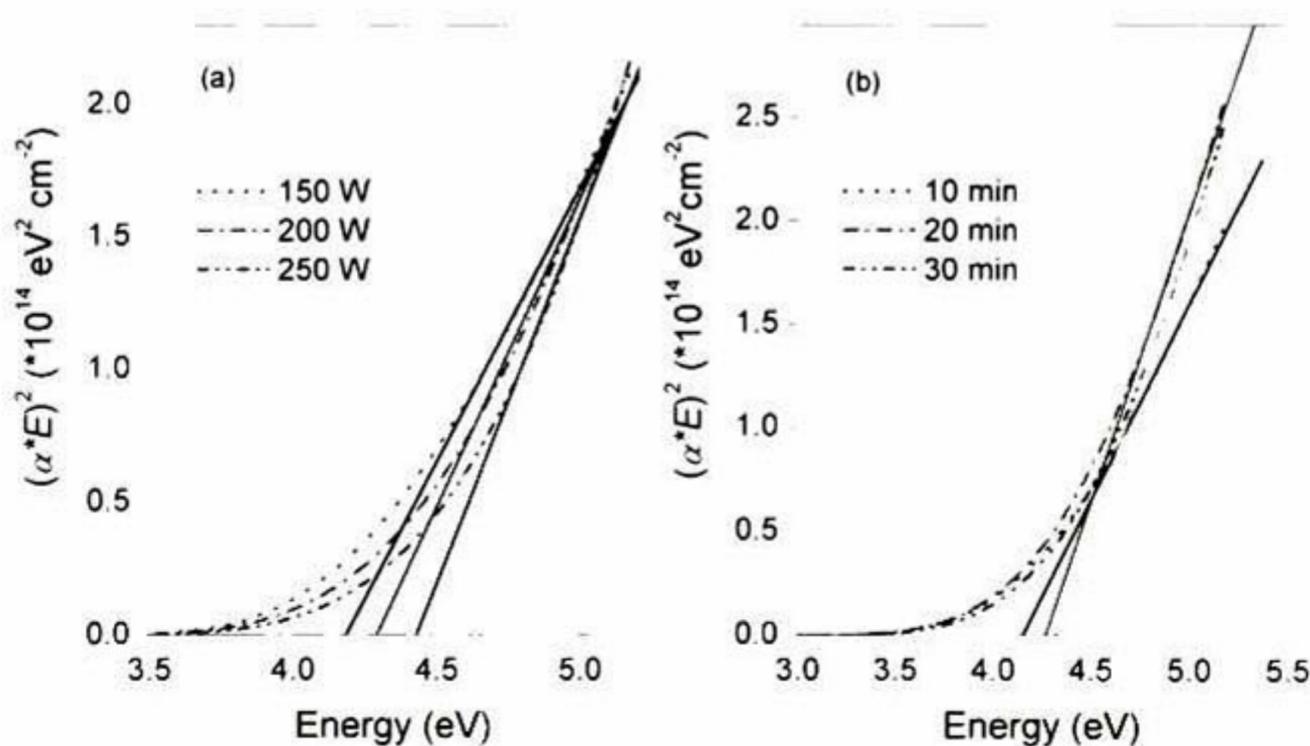


Figura 4.8. Gráfica de $(\alpha E)^2$ como función de la energía en la región de absorción de películas de ITO depositadas (a) a diferentes potencias de RF y (b) diferentes tiempos de depósito.

Tabla 4.2. Variación del E_g de películas de ITO en función de los parámetros de depósito.

Tiempo (min)	Potencia (W)	E_g (eV)
5	150	4.18
5	200	4.29
5	250	4.43
10	100	4.15
20	100	4.27
30	100	4.32

IV.1.2. Propiedades eléctricas.

IV.1.2.1. Variación de la potencia de RF.

En la figura 4.9 se muestra la dependencia de la resistividad eléctrica (ρ), movilidad Hall (μ_H) y concentración de portadores (N) como función de la potencia de RF, en películas depositadas sobre substratos de vidrio y cuarzo.

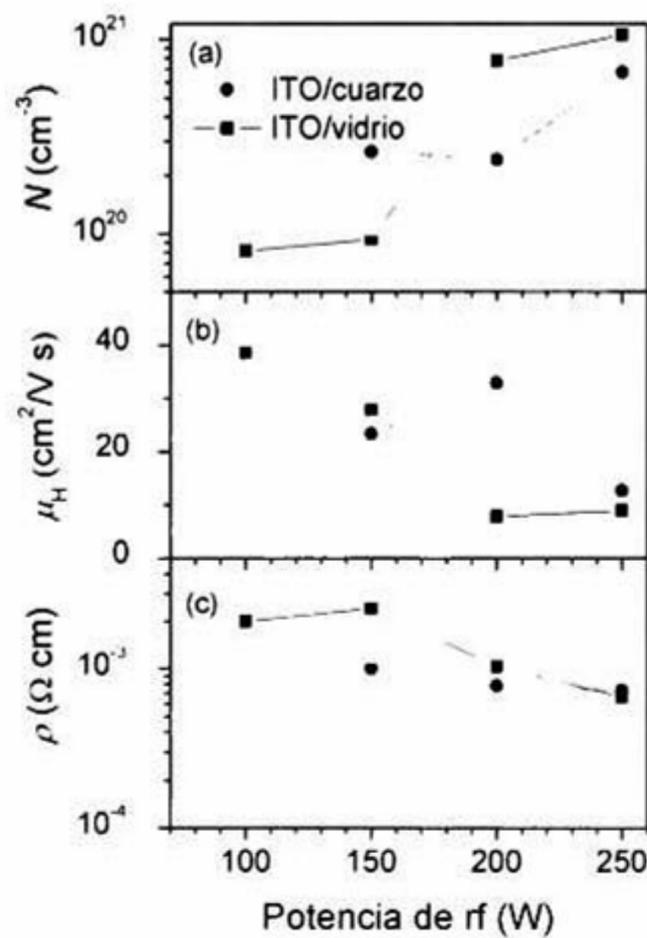


Figura 4.9. Dependencia de (a) la concentración de portadores (N), (b) movilidad Hall (μ_H) y (c) la resistividad eléctrica (ρ) como función de la potencia de RF utilizada en películas de ITO depositadas sobre substratos de vidrio y cuarzo durante 5 min.

Puede observarse un comportamiento opuesto entre la resistividad y la concentración de portadores con la potencia de RF, como es esperado. Es claramente visto un incremento en la concentración de portadores con el incremento de la potencia de RF, como fue predicho anteriormente por las propiedades ópticas de las películas. La concentración de portadores en películas de ITO está controlada por electrones de vacancias ionizadas de oxígeno y por electrones de iones Sn^{4+} donadores que reemplazan a los iones In^{3+} en la red cristalina del In_2O_3 ^{17,45}. En este caso, el incremento en la concentración de portadores está relacionado con una mayor cristalinidad en películas de ITO. Conforme la red cristalina es más ordenada, los iones Sn^{4+} y las vacancias de oxígeno tienen una probabilidad más alta de estar localizados en sitios termodinámicamente propicios para donar electrones y contribuir a incrementar la concentración de portadores libres.

Por otra parte, la movilidad de portadores en las películas de ITO depositadas sobre vidrio muestra una caída de la película depositada a 100 W a la película depositada a 200 W. A más altas potencias de RF la movilidad de portadores no experimenta variaciones fuertes. En las películas depositadas sobre substratos de cuarzo, la movilidad de portadores presenta un valor máximo en la muestra crecida a 200 W y cae nuevamente en la muestra depositada a 250 W. Es bien conocido que la movilidad de portadores en películas de ITO es fuertemente influenciada por su grado de cristalinidad. La dispersión de portadores libres por fronteras de grano es a veces un factor importante que reduce la movilidad de portadores de las películas^{13,39,46}. Otro mecanismo importante de dispersión de portadores libres que controla su movilidad en películas de ITO es la dispersión por centros de impurezas ionizadas. Se ha reportado que el incremento en la concentración de portadores en películas de ITO reduce su movilidad, lo cual sugiere que la dispersión por centros de impurezas ionizadas basadas en vacancias de oxígeno es el principal mecanismo de dispersión en esas películas⁴⁷⁻⁵⁰. En nuestro caso, la movilidad es más baja en películas crecidas a más altas potencias con más alta concentración de portadores, indicando que la movilidad es dominada por la dispersión por centros de impurezas ionizadas.

Los valores de resistividad más bajos se obtuvieron en películas depositadas a 250 W y fueron 6.62×10^{-4} y 7.26×10^{-4} Ωcm en películas depositadas sobre substratos de vidrio y cuarzo, respectivamente.

IV.1.2.2. Variación del tiempo de depósito.

En la figura 4.10 se muestra la dependencia de la resistividad eléctrica (ρ), movilidad Hall (μ_H) y concentración de portadores (N) como función del tiempo de depósito, en películas depositadas a 100 W de potencia sobre substratos de vidrio, cuarzo y PEN.

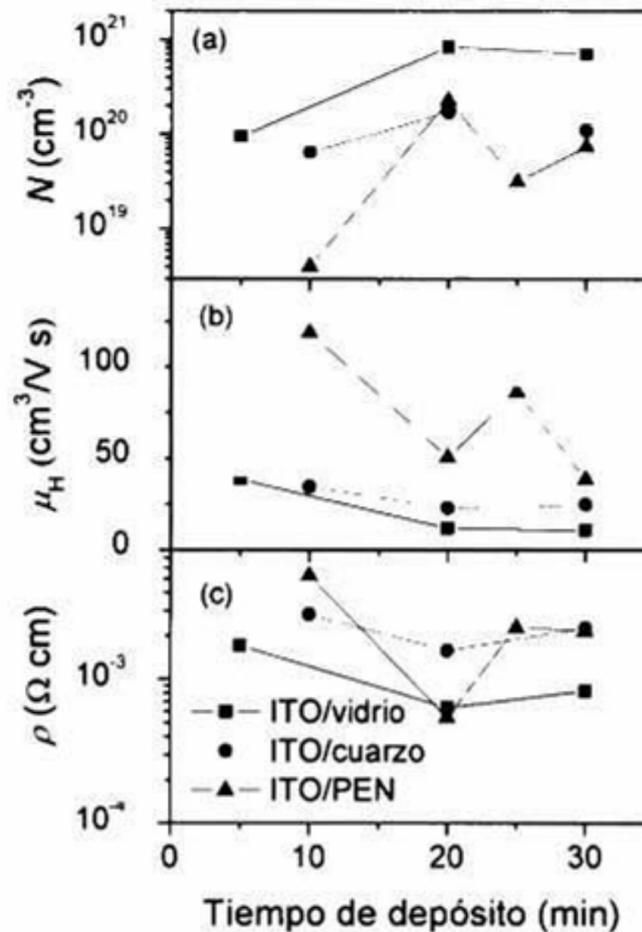


Figura 4.10. Dependencia de (a) la concentración de portadores (N), (b) movilidad Hall (μ_H) y (c) la resistividad eléctrica (ρ) como función del tiempo de depósito en películas de ITO depositadas a 100 W de potencia sobre substratos de vidrio, cuarzo y PEN.

Se aprecia en esta figura que el tiempo de depósito produce un efecto similar en las propiedades eléctricas que la potencia de RF, como se observó antes en las propiedades ópticas. En general, las películas depositadas sobre substratos de vidrio presentan mejores propiedades eléctricas que las depositadas sobre los otros substratos. Los valores de resistividad más bajos se obtuvieron en películas con 20 min de tiempo de depósito en los 3 tipos de substratos, siendo de 6.48×10^{-4} , 1.58×10^{-3} y $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ en las películas depositadas sobre vidrio, cuarzo y PEN, respectivamente.

Los valores de resistividad eléctrica ($\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$) para las películas depositadas sobre substratos de PEN obtenidas en este trabajo son similares a los reportados en la referencia 17 para el mismo

tipo de sustrato. En general, los valores de resistividad eléctrica para películas de ITO sobre sustratos plásticos son más grandes que los valores observados en películas sobre sustratos de vidrio^{17,51}. Una de las razones que podría explicar este resultado es que la rugosidad en los sustratos de plástico es mayor que en los de vidrio, y ésta es transferida a las películas causando dispersión de electrones. Por ejemplo, un valor de resistividad más alto en películas de ITO depositadas sobre sustratos de PEN de 125 μm de espesor, comparado al medido en películas sobre PEN de 200 μm de espesor, se atribuyó a la más alta rugosidad superficial en el sustrato más delgado determinada a partir de mediciones de AFM¹⁷

IV.1.3. Propiedades estructurales.

IV.1.3.1. Variación de la potencia de RF.

En la figura 4.11 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes potencias de RF durante 5 min de tiempo de depósito. Las películas fueron policristalinas como puede verse por la presencia de picos de difracción en los difractogramas obtenidos. La ausencia de picos de difracción en el difractograma de la muestra crecida a 100 W puede deberse a que la película es muy delgada o amorfa. Los picos de difracción localizados alrededor de 21.2, 30.2, 35.1 y 50.6 grados en los patrones de difracción de la figura 4.11 coinciden con aquellos producidos por los planos cristalinos (211), (222), (400) y (440), respectivamente, de la estructura cúbica (bixbyta) del óxido de indio (JCPDS#06-0416). En los difractogramas de las muestras crecidas a 200 y 250 W se observan también señales débiles alrededor de 37.5 y 45.5 grados, las cuales coinciden con las producidas por los planos (411) y (431) de la misma estructura.

Los picos de difracción de los difractogramas en la figura 4.11 se encuentran ligeramente recorridos hacia valores menores de 2θ respecto de los correspondientes en la estructura del In_2O_3 , esto es porque en nuestras películas tenemos In_2O_3 dopado con Sn y su celda unitaria es más grande respecto del In_2O_3 sin dopar. Si la celda unitaria es más grande (las distancias interplanares son más grandes) los picos se recorren hacia 2θ menores por la condición de Bragg.

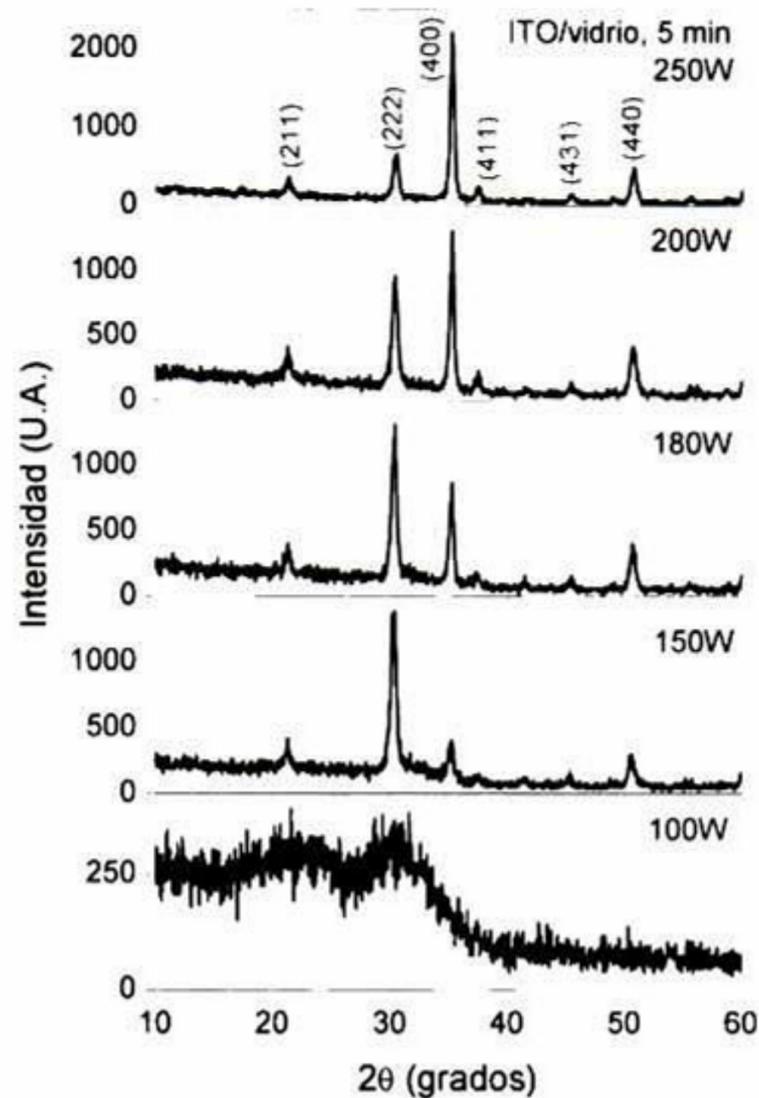


Figura 4.11. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes potencias de RF durante 5 min de tiempo de depósito.

Puede observarse de esta figura que en el difractograma de la muestra crecida a 150 W la intensidad del pico producido por el plano (222) es mucho mayor que las intensidades de los otros picos, indicando que los granos en la película están orientados preferencialmente en la dirección [222]. Puede observarse además que a medida que aumenta la potencia de RF en las muestras, la intensidad del pico (222) disminuye y la intensidad del pico (400) aumenta, indicando un cambio en la orientación preferencial del plano (222) al plano (400) con el incremento de la potencia de RF. Este cambio en la orientación preferencial de películas de ITO se ha observado en películas depositadas con erosión catódica con fuente de RF^{47,52,53} y se ha explicado en función de la energía con la cual llegan los átomos erosionados al sustrato. La orientación cristalina (222) se ha relacionado con un crecimiento cristalino por incidencia sobre el sustrato de átomos erosionados termalizados⁴⁷; mientras que la orientación cristalina (400) está relacionada con un crecimiento cristalino por incidencia sobre el sustrato de átomos erosionados con más alta energía.

Los átomos erosionados o moléculas sufren colisiones durante su paso a través del plasma hacia el sustrato, de tal modo que continuamente pierden su energía inicial y dirección. Conforme el átomo erosionado pierde una fracción de su energía durante cada colisión, después de “n” colisiones su energía se reduce a la energía térmica (kT), y el átomo erosionado se dice que está termalizado. Los átomos erosionados termalizados llegan al sustrato por difusión. La distancia de termalización depende de la masa y la energía inicial del átomo erosionado. La energía inicial de los átomos erosionados depende de los parámetros de crecimiento tales como la potencia de RF, de tal manera que ajustando los parámetros de crecimiento es posible modificar la distancia de termalización a valores más grandes que la distancia blanco-sustrato, de modo que el sustrato queda dentro de la región de termalización y entonces los átomos llegan a la superficie del sustrato antes de ser termalizados.

En nuestro caso, la distancia blanco-sustrato fue 5 cm y, basándonos en la discusión anterior, la orientación cristalina (222) de las películas depositadas a 150 W indica que las partículas erosionadas que llegan a la película en crecimiento están termalizadas y por lo tanto la distancia de termalización para estas condiciones de crecimiento es menor de 5 cm. La modificación gradual en la orientación cristalina (222) a la (400) se debe al incremento gradual de la distancia de termalización con el incremento de la potencia de RF. La orientación cristalina (400) de las películas de ITO depositadas a 250 W indica que para estas condiciones de crecimiento la distancia de termalización es mayor de 5 cm.

El mismo efecto de la potencia de RF se observa también en la estructura de las películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo y PEN. En las figuras 4.12 y 4.13 se muestran los patrones de difracción de películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo y PEN, respectivamente, a diferentes potencias de RF. Debido a que las potencias utilizadas fueron relativamente bajas en las películas depositadas sobre sustratos de PEN, el tiempo de depósito fue de 10 min para obtener películas más gruesas que generaran picos de difracción. La banda ancha centrada alrededor de 20 grados en la figura 4.12, y las mostradas en la figura 4.13 alrededor de los 15 y 26 grados, son producidas por los sustratos de cuarzo y PEN, respectivamente.

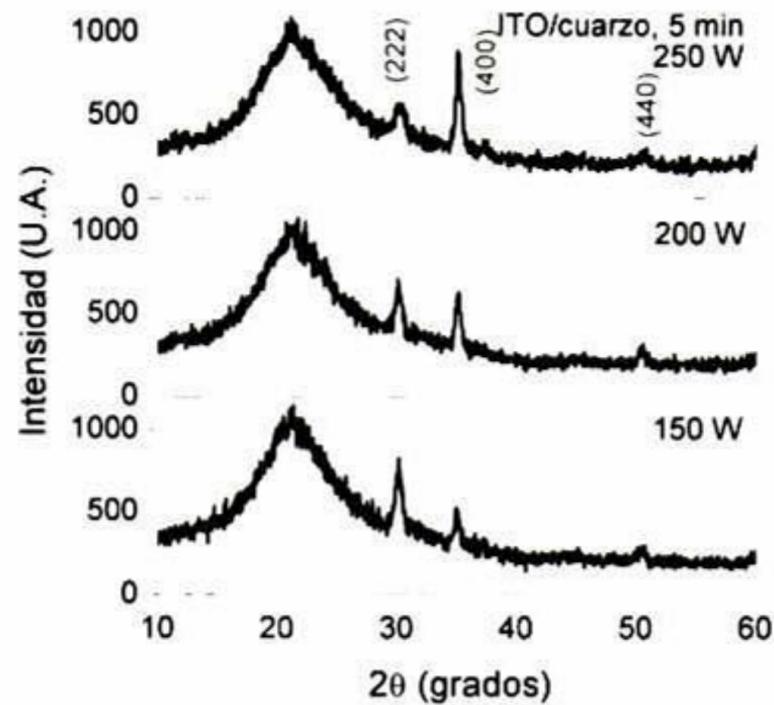


Figura 4.12. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de cuarzo a diferentes potencias de RF durante 5 min de tiempo de depósito.

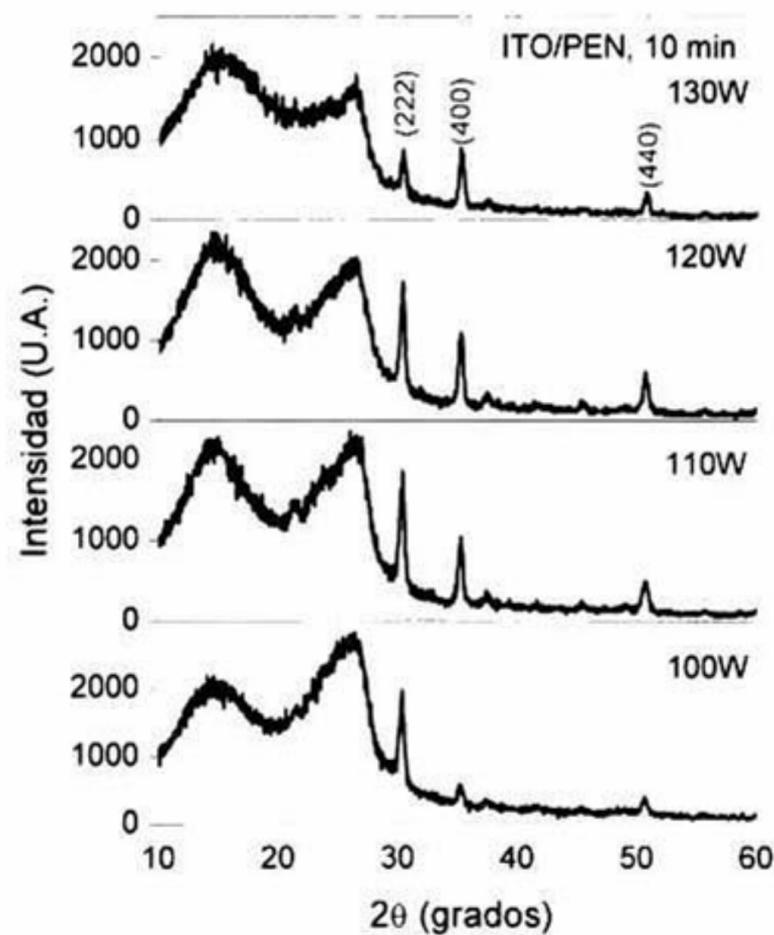


Figura 4.13. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes potencias de RF durante 10 min de tiempo de depósito.

El cambio de orientación preferencial del plano (222) al plano (400) con el incremento de la potencia es evidente en estas figuras. En base a estos resultados podríamos decir que el sustrato no tiene influencia en el modo de crecimiento de las películas de ITO cuando la variable de crecimiento considerada es la potencia de RF

Se obtuvo información adicional de los difractogramas de las figuras 4.11, 4.12 y 4.13, la cual se muestra en la figura 4.14. Se obtuvieron los valores de las distancias interplanares entre los planos (222) y (400), d_{222} y d_{400} , utilizando la fórmula de Bragg. Los picos de difracción correspondientes a estos planos se ajustaron a funciones gaussianas para obtener los valores de centro y altura del pico, así como ancho del pico en la mitad del máximo de su intensidad.

El porcentaje de variación de las distancias interplanares se calculó como

$$\Delta d/d_0 = 100 \times (d - d_0)/d_0, \quad (4.5)$$

donde d_0 es la distancia interplanar para el In_2O_3 sin dopar (2.921 Å y 2.529 Å para los planos (222) y (400), respectivamente). El valor de la constante de red se calculó utilizando la ecuación de las distancias interplanares para un sistema cúbico⁵⁴

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2), \quad (4.6)$$

Entonces se promedió entre los valores obtenidos a partir de las distancias d_{222} y d_{400} y los índices de Miller correspondientes. Posteriormente, el porcentaje de variación de la constante de red se calculó como

$$\Delta a/a_0 = 100 \times (a - a_0)/a_0, \quad (4.7)$$

con $a_0 = 10.118$ Å el parámetro de red del In_2O_3 sin dopar.

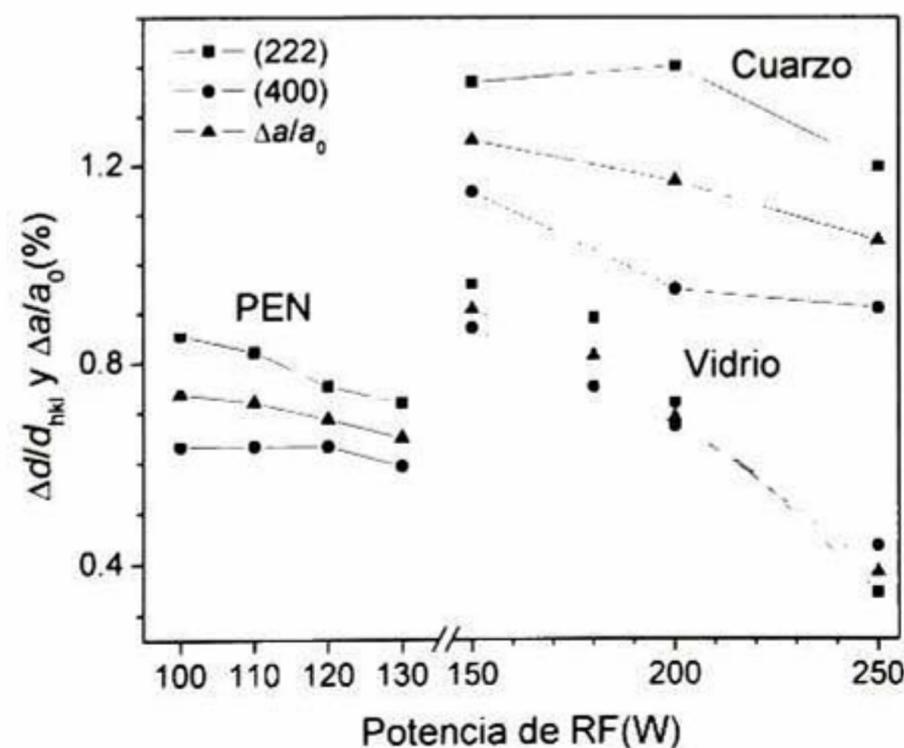


Figura 4.14. Distorsión de la red cristalina en películas de ITO depositadas sobre diferentes sustratos como función de la potencia de RF.

Puede verse de la esta figura que la red cristalina de las películas de ITO se encuentra expandida en ambas direcciones cristalinas [222] y [400]. La expansión de la red disminuye con el incremento de la potencia de RF y es más fuerte en las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo. Además, la distorsión de los granos orientados (400) es más pequeña. La expansión de la red cristalina del ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), en comparación con la red del material sin dopar, puede explicarse en términos de la estequiometría de las películas. La deficiencia de oxígeno, la sustitución de iones Sn^{4+} en sitios de iones In^{3+} y/o la inclusión de iones Sn^{4+} en sitios intersticiales producen expansión de la red cristalina en películas de ITO^{39,52,53}. Efectos de esfuerzo residual debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la película y el sustrato también pueden producir una expansión de la red cristalina de películas de ITO⁵⁵

Se encontró que la constante de red de las películas de ITO se expande hasta 10.125 Å cuando el contenido de Sn en la matriz del In_2O_3 es 6% atómico⁵⁶, correspondiente a un porcentaje de variación respecto a la constante de red de la matriz no dopada de 0.069%. En nuestras muestras el contenido de Sn es alrededor del 2.3 % atómico, considerando este valor la expansión de la constante de red debería ser del orden de 0.049% según Nadaud, *et al*⁵⁶. Los resultados experimentales en la figura 4.14 muestran que hay un esfuerzo adicional produciendo mayor expansión en la red de las películas de ITO.

En general, el esfuerzo residual se refiere a la distribución de esfuerzos internos presentes en un sistema cuando todas las fronteras externas del sistema están libres de tensión aplicada. Cualquier película unida a un sustrato soporta algún estado de esfuerzo residual en una escala de tamaño del orden de su espesor⁵⁷. Los esfuerzos en películas se dividen en dos grandes categorías. Una categoría son los esfuerzos de crecimiento, también llamados esfuerzos intrínsecos, los cuales son fuertemente dependientes de los materiales involucrados, así como de la temperatura de sustrato durante la depósito, el flujo de crecimiento y las condiciones de la cámara de crecimiento. Una segunda categoría son los esfuerzos térmicos los cuales ocurren de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato. El esfuerzo térmico es significativo cuando el esfuerzo intrínseco es despreciable. Las películas de materiales de bajo punto de fusión, así como las que poseen alto estado de orden estructural muestran poco esfuerzo intrínseco, y por lo tanto el esfuerzo térmico es la principal contribución al esfuerzo en estos casos⁵⁸

El esfuerzo térmico está dado por

$$S_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T E_f \quad (4.8)$$

Donde α_f y α_s son los coeficientes promedio de expansión térmica para la película y el sustrato, ΔT es la temperatura del sustrato durante el depósito de la película menos su temperatura en la medición, y E_f es el módulo de Young de la película. Los valores de α_s para vidrio, cuarzo y PEN son 9.2, 0.54 y 20-21, respectivamente, todos en unidades de $(\times 10^{-6})/^{\circ}\text{C}^{59}$, en tanto que el valor de α_f para el ITO es $10.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{60}$. Para un ΔT positivo, por lo tanto, se encuentra un esfuerzo de tensión (positivo) para películas de ITO sobre sustratos de vidrio y cuarzo, y un esfuerzo compresivo (negativo) para ITO sobre PEN.

Es evidente que se produce mayor esfuerzo térmico en las películas depositadas sobre cuarzo que en las depositadas sobre vidrio, para las mismas condiciones de depósito, debido al valor de α_s que hace mayor la diferencia $(\alpha_f - \alpha_s)$. Este esfuerzo térmico mayor produce mayor expansión de la red en las películas depositadas sobre cuarzo (figura 4.14). Para las películas depositadas sobre PEN el esfuerzo térmico producido es menor por efecto de la temperatura de sustrato durante el depósito de la película, que es inherentemente más baja por las condiciones de potencia utilizadas, en comparación con las películas depositadas sobre vidrio y cuarzo. El esfuerzo residual disminuye con el aumento de la potencia de RF y la expansión de la red cristalina disminuye. Un efecto similar producido por el incremento de la temperatura del sustrato se ha observado en películas de ITO erosionadas depositadas sobre sustratos de vidrio^{55,61}. Con el aumento de la temperatura del sustrato (producido por el aumento de la potencia de RF en nuestro caso), la diferencia $(\alpha_f - \alpha_s)$ y E_f disminuyen y el efecto global en la ecuación 4.8 probablemente sea la disminución del esfuerzo.

Adicionalmente, se calculó el tamaño promedio de los cristalitas utilizando la amplitud de los picos de difracción mediante la fórmula de Scherrer⁵⁴

$$L = 0.9\lambda/\beta\cos\theta_\beta \quad (4.9)$$

Donde β es la amplitud angular del pico de difracción en la mitad del máximo de su intensidad, λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å) y θ_β es el ángulo de Bragg. Se obtuvieron

valores de tamaños de cristalito entre 18-20 nm para todas las películas, no hubo una variación considerable del tamaño de cristalito con la potencia de RF en las películas sobre los tres tipos de substratos.

En conclusión, las diferencias observadas en la constante de red de las películas de ITO depositadas sobre cada tipo de substrato son producidas por la naturaleza del substrato (diferencias en el coeficiente de expansión térmica entre los substratos).

IV.1.3.2. Variación del tiempo de depósito.

En la figura 4.15 se muestran los patrones de DRX de películas de ITO crecidas sobre substratos de vidrio, a 100 W de potencia de RF y diferentes tiempos de depósito.

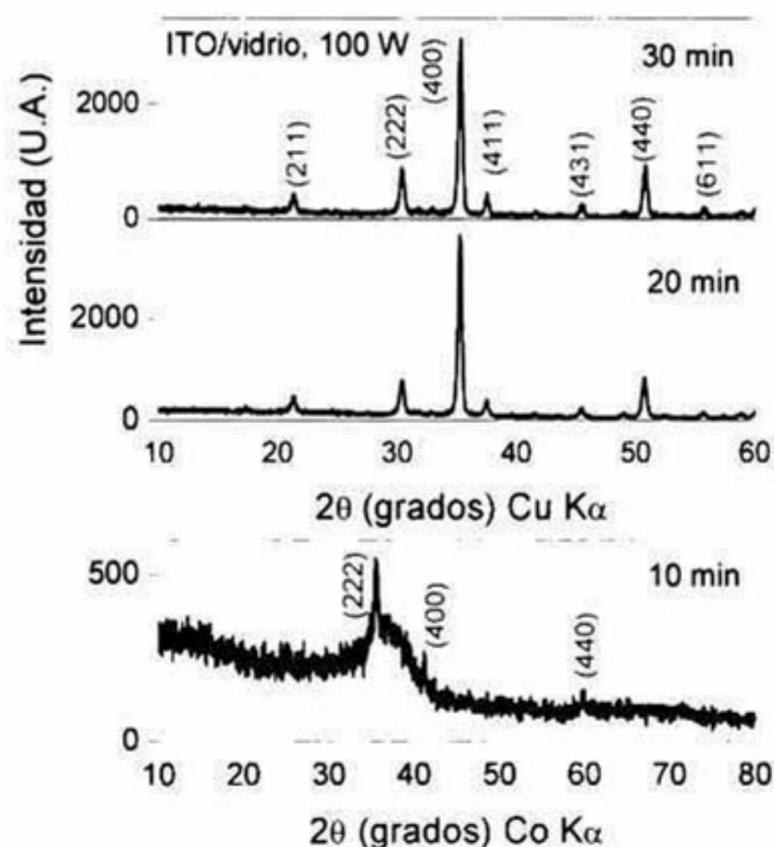


Figura 4.15. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre substratos de vidrio a 100 W de potencia de RF y diferentes tiempos de depósito.

El patrón de difracción de la película crecida durante 10 min se muestra en el intervalo de 10 a 80 grados en la escala de 2 θ porque la muestra se midió utilizando una fuente de rayos de X de cobalto ($\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$), lo que hace que los picos de difracción aparezcan desplazados por la condición de Bragg. Todos los demás difractogramas de las muestras de ITO en esta tesis se midieron utilizando una fuente de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Puede apreciarse en la figura 4.15 un cambio en la orientación preferencial del plano (222) al (400) con el incremento del tiempo de depósito, similar al producido por el incremento de la potencia de RF. Este cambio en la orientación preferencial también se observa en los patrones de DRX de las películas de ITO depositadas sobre sustratos de PEN (figura 4.16).

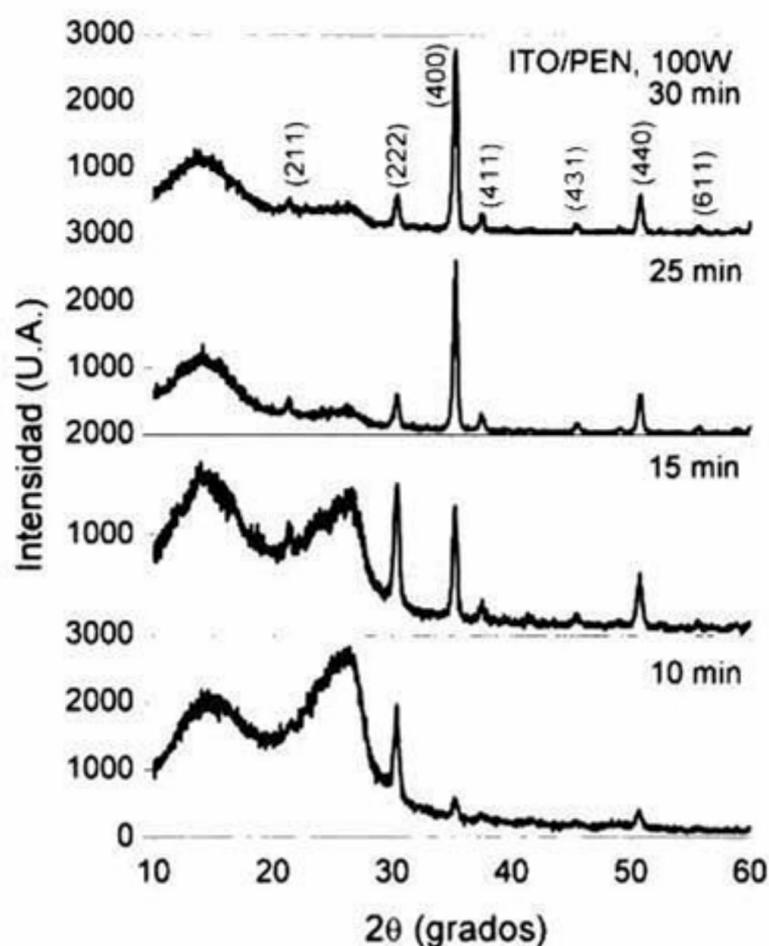


Figura 4.16. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre sustratos de PEN a 100 W de potencia de RF y diferentes tiempos de depósito.

Anteriormente explicamos que el tipo de orientación preferida por los granos cristalinos depende de la energía de los átomos erosionados que llegan a la superficie del sustrato; así, la orientación cristalina (222) está relacionada al crecimiento por incidencia de átomos erosionados termalizados sobre el sustrato, mientras que la orientación (400) está relacionada con un crecimiento por incidencia sobre el sustrato de átomos erosionados con más alta energía, y concluimos que la distancia de termalización para condiciones de depósito de 100 W de potencia fue menor a 5 cm (la distancia blanco-sustrato) y las partículas erosionadas a 100 W que llegan a la superficie en crecimiento están termalizadas.

El cambio en la orientación cristalina del plano (222) al plano (400) observado en las figuras 4.14 y 4.15 con el incremento del espesor de la película, manteniendo los otros parámetros de crecimiento sin modificar, no puede explicarse por la energía de los átomos erosionados que

llegan a la superficie del substrato. Este efecto se ha reportado para películas de ITO en algunos artículos^{39,62} Se ha argumentado que hay siempre una competencia entre el crecimiento de la película a lo largo de las orientaciones (222) y (400); en el comienzo del crecimiento de la película, ésta sería metaestable con orientación (222) predominante, y a espesores más grandes, con el tiempo, la película podría ser más estable con orientación preferencial (400)⁶². Sin embargo, no se ha dicho nada acerca de la razón del cambio en la orientación preferencial durante el crecimiento de la película.

La orientación de los granos cristalinos en direcciones cristalográficas específicas está relacionada con la minimización de la densidad de energía libre superficial de la película (γ_f) y la densidad de energía de la interfaz entre la película y el substrato (γ_{fs})⁵⁷. Los granos crecen con orientación (222) porque ésta minimiza γ_f y γ_{fs} . La reorientación particular (222) a la (400) debido a cambios de temperatura durante el crecimiento de la película es resultado de cambios en la energía elástica (por la dependencia del módulo elástico de la orientación), o la energía superficial (por la dependencia de las densidades de energía superficie/interfaz con la orientación cristalina).

La tensión elástica en la película en el caso de un cambio de temperatura ΔT se produce por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la película y el substrato. Si la expansión térmica de la película es isotrópica, y si el módulo elástico biaxial de la película cambia de E_0 en la orientación inicial a E en la orientación final, entonces el cambio en la energía elástica por unidad de volumen de la película durante la orientación es

$$\epsilon_e = (E - E_0)(\alpha_f - \alpha_s)^2 \Delta T^2 \quad (4.10)$$

Por otra parte, el cambio en la energía superficial por unidad de volumen debido a la superficie libre de la película y a la interfaz película-substrato es

$$\epsilon_s = (\gamma - \gamma_0)/h_f \quad (4.11)$$

Donde $\gamma = \gamma_f + \gamma_{fs}$ es la energía superficial, de la superficie libre y la interfaz, por unidad de volumen en la orientación final, γ_0 es el valor correspondiente en la orientación inicial y h_f es el espesor de la película.

Cuando $\epsilon_e > \epsilon_s$ se desarrolla la orientación (400) porque ésta minimiza la densidad de energía de estiramiento. La transición de una orientación a otra ocurre cuando los cambios de energía elástica y superficial son aproximadamente iguales⁵⁷

Esta discusión nos sirve de base para explicar el crecimiento de las películas de ITO depositadas a 100 W sobre substratos de vidrio y PEN a diferentes tiempos de depósito. Al inicio del depósito los granos en la película se orientan preferencialmente en la dirección [222] porque esta orientación minimiza la energía superficial. En este caso el cambio de energía elástica es menor que el cambio de energía superficial. El calentamiento del substrato por mayor exposición al plasma incrementa ϵ_e (por el aumento de ΔT en la ecuación 4.10), y al mismo tiempo el incremento del espesor con el tiempo de depósito disminuye ϵ_s , haciendo $\epsilon_e > \epsilon_s$ lo cual promueve la orientación preferencial (400).

La discusión anterior supone que la deformación de las películas policristalinas implica solamente tensiones elásticas y tensiones de expansión térmica, y puede ser acertada en el caso de películas crecidas sobre substratos de vidrio y PEN. Cuando las películas se crecieron sobre substratos de cuarzo, no se observó el mismo comportamiento estructural que en el caso de las películas sobre vidrio y PEN. La figura 4.17 muestra los patrones de difracción de las películas de ITO crecidas sobre substratos de cuarzo a 100 W de potencia de RF y diferentes tiempos de depósito.

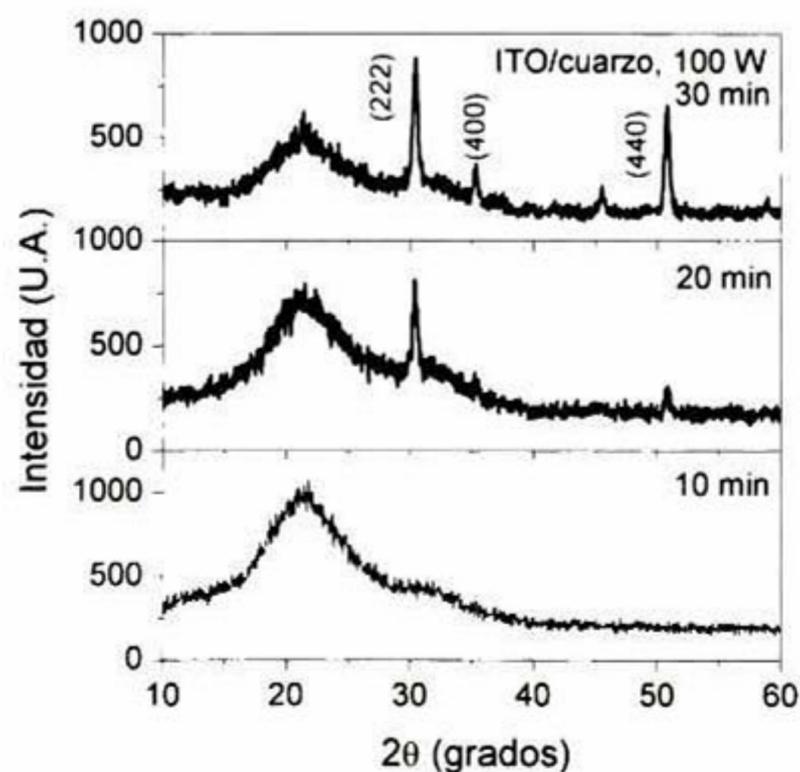


Figura 4.17. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO crecidas sobre substratos de cuarzo a 100 W de potencia de RF y diferentes tiempos de depósito.

Puede verse también que no hay un cambio en la orientación preferencial del plano (222) al plano (400), sin embargo, se aprecia un incremento en la intensidad del pico (440) en la muestra de 30 min. En este caso probablemente la energía elástica no tiene el valor mínimo de energía, por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica, y el crecimiento en la orientación (440) se favorece porque los granos con esta orientación presentan más bajo esfuerzo de cedencia que los granos orientados (400) ⁵⁷

La información estructural adicional obtenida de las mediciones de difracción de rayos X se muestra en la figura 4.18, para películas de ITO crecidas sobre diferentes tipos de sustratos a diferentes tiempos de depósito. Los parámetros estructurales se obtuvieron utilizando las ecuaciones 4.5 a 4.7.

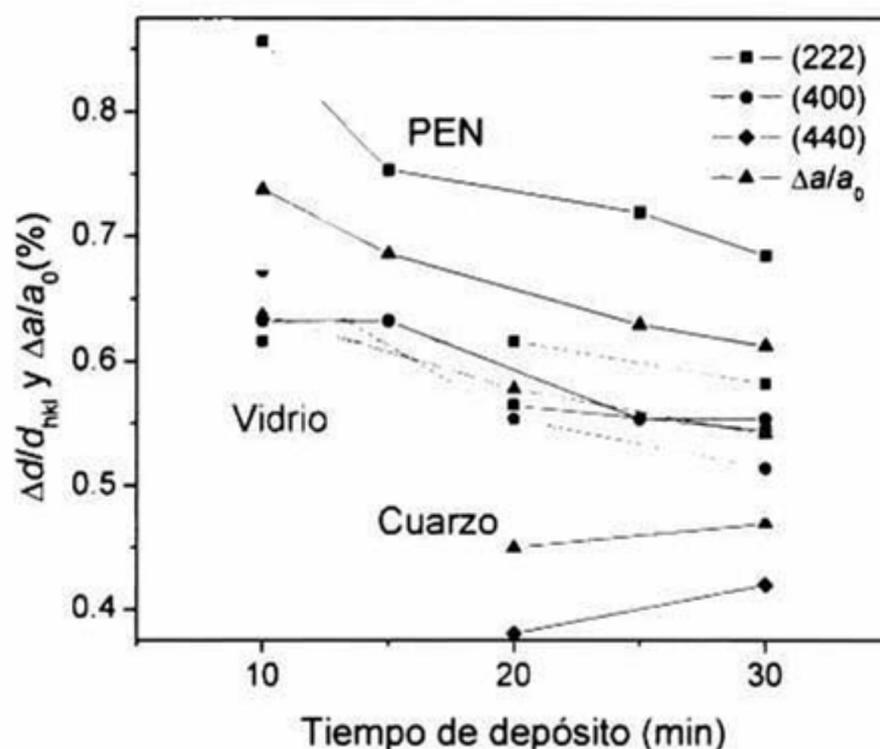


Figura 4.18. Distorsión de la red cristalina en películas de ITO depositadas sobre diferentes sustratos como función de la potencia de RF.

La expansión de la red cristalina varía en las películas crecidas sobre los tres tipos de sustratos, siendo mayor en las películas depositadas sobre PEN. En las películas depositadas sobre vidrio y PEN la expansión de la red es mayor en la dirección cristalina [222] que en la [400], y ambas distancias interplanares se relajan conforme el tiempo de depósito (espesor de la película) incrementa. El porcentaje de variación de la constante de red disminuye con el tiempo de depósito de 0.70 a 0.58 % para las películas depositadas por 10 y 30 min, respectivamente, sobre sustratos de PEN; y de 0.63 a 0.52% para las películas depositadas por 10 y 30 min,

respectivamente, sobre substratos de vidrio. La deformación de la red cristalina también se debe al efecto de esfuerzo residual y la incorporación de Sn en la matriz del In_2O_3 . En las películas depositadas sobre cuarzo, el porcentaje de variación de la distancia entre los planos (440) es de 0.38 y 0.42 % para las películas depositadas durante 20 y 30 min, respectivamente. La expansión de la red es mayor en la dirección cristalina [222] que en la [440] y no hay una variación apreciable de la expansión de la red con el espesor de las películas.

Se calculó el tamaño de cristalito promedio en estas películas utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 4.9) y se obtuvieron valores entre 20-23 nm para todas las películas. Los tamaños de cristalito de estas películas son similares a los reportados en la literatura para películas de ITO depositadas por erosión catódica⁶³.

IV.1.4. Figura de Mérito.

Puesto que la transmisión óptica y la conductividad eléctrica son propiedades importantes de las películas de ITO, una cantidad apropiada para medir la calidad de las películas es una *figura de mérito*, la cual relaciona la conductividad eléctrica con la transmitancia en el intervalo visible. El uso de figuras de mérito permite comparar varios resultados de una manera razonable y directa. En particular, se utilizó la relación de Haacke⁶⁴ para calcular la figura de mérito de las películas de ITO, la cual está definida como

$$F_H = \frac{T^x}{R_s} \quad (4.12)$$

con $x = 10$, y T y R_s son la transmitancia promedio en el intervalo visible (400-800 nm) y la resistencia de hoja de la película, respectivamente. Los valores más altos de la figura de mérito indican propiedades superiores de la película. En las tablas 4.3 y 4.4 se muestran las figuras de mérito obtenidas para diferentes películas de ITO en este trabajo. Los espectros de transmisión óptica de las películas fueron corregidos empleando el espectro de transmitancia del substrato correspondiente para determinar los valores de transmitancia de las películas de ITO.

Tabla 4.3. Figuras de mérito para películas de ITO con 5 min de tiempo de depósito en función de la potencia de RF.

Substrato	Potencia (W)	$\rho(\Omega\text{cm})$	$R_s (\Omega/\square)$	$T_{vis}(\%)$	$F_H (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$
Vidrio	100	1.99×10^{-3}	284.89	82.79	0.531
Vidrio	150	2.40×10^{-3}	157.47	93.26	3.161
Vidrio	200	1.02×10^{-3}	50.90	91.33	7.933
Vidrio	250	6.62×10^{-4}	22.31	88.57	13.317
Cuarzo	150	1.00×10^{-3}	69.06	90.45	5.307
Cuarzo	200	7.82×10^{-4}	41.17	89.95	8.422
Cuarzo	250	7.26×10^{-4}	29.88	87.88	9.194

Tabla 4.4. Figuras de mérito para películas de ITO depositadas a 100 W en función del tiempo de depósito.

Substrato	Tiempo (min)	$\rho(\Omega\text{cm})$	$R_s (\Omega/\square)$	$T_{vis}(\%)$	$F_H (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$
Vidrio	5	2.0×10^{-3}	284.89	82.79	0.531
Vidrio	20	6.5×10^{-4}	16.98	83.86	10.128
Vidrio	30	7.2×10^{-4}	12.49	87.06	20.02
Cuarzo	10	2.8×10^{-3}	194.10	90.30	1.857
Cuarzo	20	1.6×10^{-3}	41.56	87.63	6.425
Cuarzo	30	2.3×10^{-3}	39.27	85.48	5.304
PEN	10	2.8×10^{-3}	222.37	93.06	2.191
PEN	20	4.9×10^{-4}	14.19	91.98	30.548
PEN	25	2.3×10^{-3}	53.24	91.63	7.837
PEN	30	1.9×10^{-3}	37.52	93.46	13.551

Los valores más altos de figuras de mérito se obtuvieron en películas depositadas a 250 W cuando la variable de crecimiento considerada fue la potencia de RF y se mantuvo el tiempo de depósito constante en 5 min. Por otra parte, cuando la variable considerada fue el tiempo de depósito en películas depositadas a 100 W, los valores más altos de figuras de mérito se obtuvieron en películas sobre sustratos de PEN con 20 min de tiempo de depósito. Estos valores de figuras de mérito son del mismo orden de magnitud que las reportadas en la literatura^{40,46,65} para películas de ITO sobre sustratos de vidrio. Debido a que la figura de mérito es una cantidad que toma en cuenta la transparencia óptica y la resistividad eléctrica para evaluar la calidad de las películas de ITO, puede concluirse que las películas depositadas sobre sustratos de PEN durante 20 min a 100 W tienen las mejores propiedades para aplicarse como óxidos conductores transparentes.

IV.1.5. Conclusiones preliminares

El proceso de erosión catódica RF a temperatura ambiente, utilizando como blanco una mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ en proporción 90:10 en peso, fue apropiado para la obtención de películas de ITO sobre diferentes sustratos. La variación en los parámetros de depósito produce películas con diferentes propiedades ópticas, eléctricas y estructurales.

La variación del tiempo de depósito durante el crecimiento de las películas produce efectos similares que la variación de la potencia en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas de ITO.

Los cambios estructurales en las películas de ITO con la potencia de RF aplicada en el proceso de depósito están relacionados con la energía de los átomos erosionados que llegan a la superficie de la película en crecimiento. Las películas crecidas a bajas potencias presentan orientación preferencial al plano (222), mientras que las películas crecidas a altas potencias presentan orientación preferencial al plano (400).

Los cambios estructurales en las películas de ITO con el tiempo de depósito están relacionados con cambios en la energía elástica y la energía superficial de las películas. Al inicio del depósito los granos en la película se orientan preferencialmente en la dirección [222] porque esta orientación minimiza la energía superficial. Conforme aumenta el tiempo de depósito los granos se orientan en la dirección [400] porque ésta minimiza la energía elástica de las películas.

El proceso de erosión catódica RF utilizando una potencia de 100 W fue apropiado para la obtención de películas de ITO sobre sustratos de PEN, debido a que los sustratos no sufrieron daño o ablandamiento con la exposición al plasma durante el proceso de depósito.

Las películas depositadas sobre sustratos de PEN con propiedades adecuadas para utilizarse como contacto óhmico se obtuvieron bajo condiciones de 100 W de potencia y tiempo de depósito de 20 min.

IV.2. Películas de CdS.

IV.2.1. Películas de CdS Y y Z.

IV.2.1.1. Propiedades ópticas.

En la figura 4.19 se muestran los espectros de R y T de las películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. De éstos puede verse que el borde de absorción del CdS se presenta alrededor de los 500 nm en las películas Y y alrededor de los 480 nm en las películas Z, por lo que podemos esperar una diferencia en el valor del gap entre las diferentes formulaciones. La transmitancia varía entre 65 y 92% para los dos tipos de películas en longitudes de onda mayores a la correspondiente de la absorción del CdS, mientras que la reflectancia varía entre 7 y 39 % en las películas Y, y entre 7 y 32% en las películas Z, en todo el intervalo de longitudes de onda.

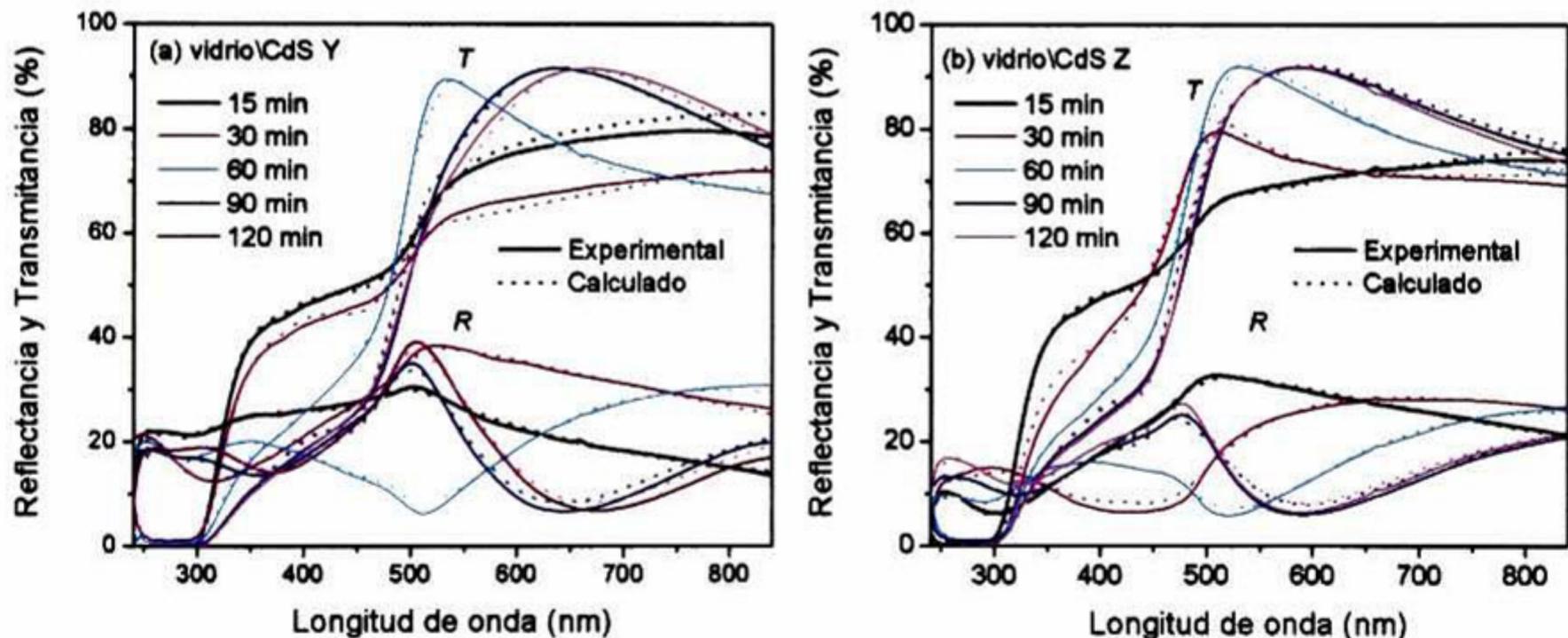


Figura 4.19. Espectros de R y T de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.

Los más altos porcentajes de reflectancia en las películas Y respecto de las Z son un indicativo de valores más altos de índice de refracción en las películas Y. El índice de refracción (n) está definido como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio cuyo índice de refracción se calcula, y es dependiente de la microestructura de la muestra.

Más altos valores de n indican que la muestra tiene una microestructura más compacta. Por lo tanto, las películas Y poseen una microestructura más compacta que las películas Z.

Los datos de reflectancia y transmitancia de las películas Y y Z se ajustaron a un modelo para determinar el espesor de las películas. El sistema físico considerado es muy similar al de la figura 4.6, sólo que en lugar de ITO es CdS. La capa de CdS se modeló con la ecuación de dispersión SCI, mientras que la capa de rugosidad se modeló con la ecuación de medio efectivo de Bruggeman, en la que las fracciones en volumen de aire y CdS se consideran 50 y 50%, respectivamente. En la figura 4.19 se muestran también como líneas punteadas los espectros de R y T calculados con el modelo. En la figura 4.20 se muestran los espesores y rugosidades obtenidos del proceso de ajuste para las películas Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio.

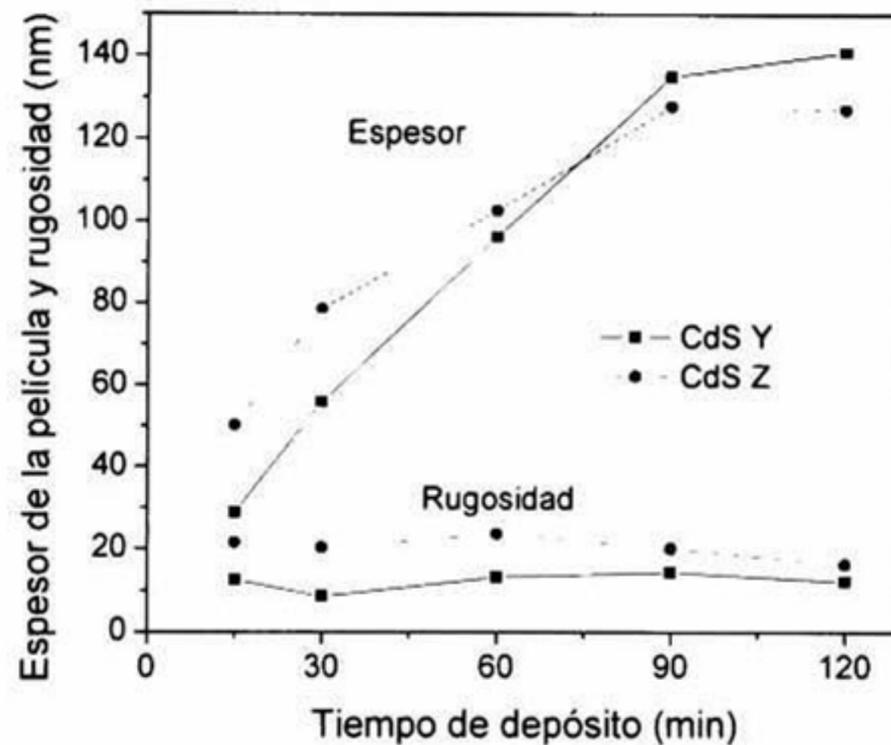


Figura 4.20. Cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio.

Puede verse de esta figura que las películas Y presentan un crecimiento lento al inicio de la reacción, el cual se comporta casi lineal hasta los 90 min y después de ese tiempo no hay una gran variación en el espesor de la película. Las películas Z crecen más rápidamente respecto de las Y al inicio de la reacción y el crecimiento se hace más lento conforme transcurre el tiempo de reacción, llegando a su espesor final a los 90 min. Las películas Y tienen un espesor final y tiempo de terminación efectivo mayor respecto de las películas Z. Adicionalmente, las películas Y son menos rugosas que las películas Z para los mismos tiempos de depósito.

En la figura 4.21 se muestran los espectros de transmitancia de las películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito. Puede observarse que estos espectros son muy similares a aquellos de la figura 4.19, por lo que podrían esperarse propiedades ópticas y espesores muy similares en las películas de la misma formulación sobre diferentes sustratos. La transmitancia en las películas depositadas sobre sustratos de PEN es menor que en las correspondientes sobre sustratos de vidrio, esto debido a la transmitancia del sustrato.

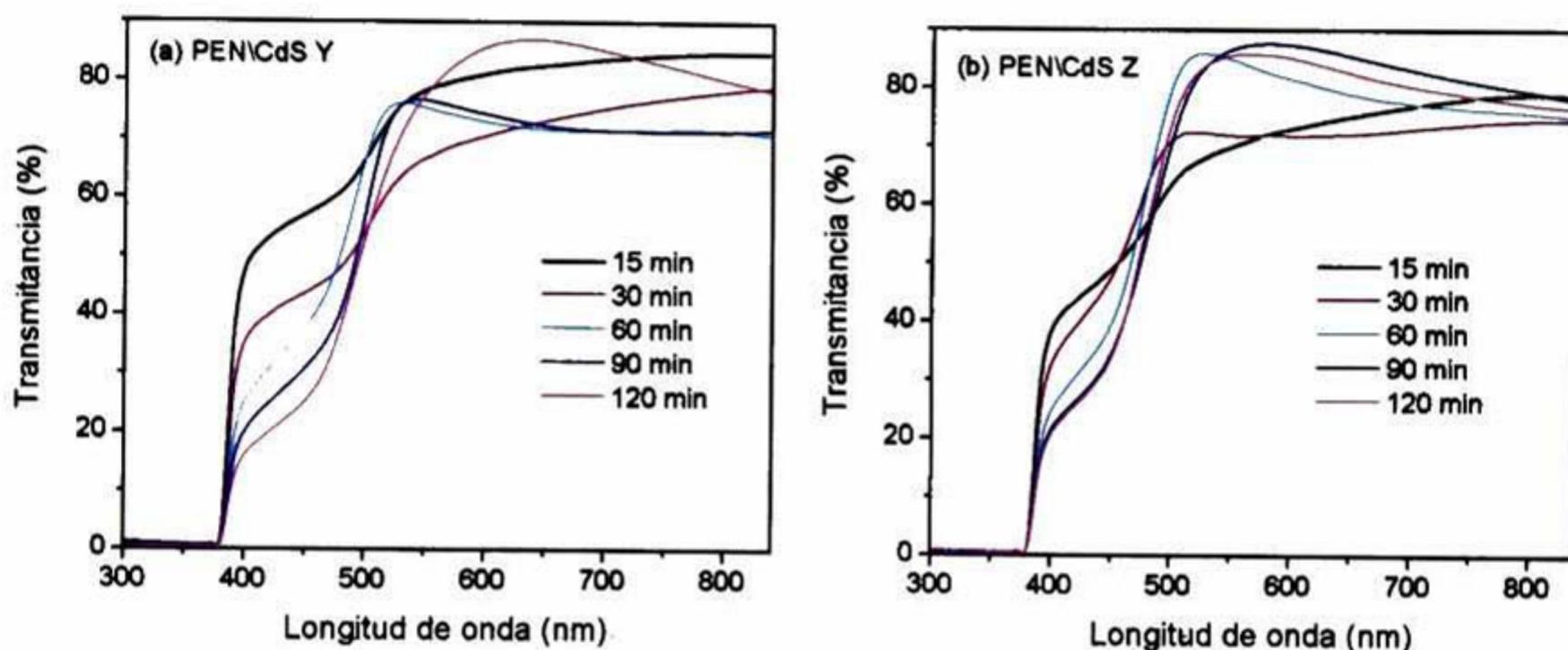


Figura 4.21. Espectros de transmitancia de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.

A partir de los datos de transmitancia en las figuras 4.19 y 4.21 se calculó la densidad óptica (DO) de las películas en función de la longitud de onda utilizando la ecuación:

$$DO = \log(1/T) \quad (4.13)$$

La DO está relacionada con el coeficiente de absorción α por la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2.3 DO/d \quad (4.14)$$

Donde d es el espesor de la película. Así, la DO se utilizó para calcular el valor de la energía del gap, E_g , mediante el ajuste al modelo de transiciones directas permitidas dado por la ecuación 4.4. En la figura 4.22 se muestran los ajustes a este modelo en la región del borde de absorción del CdS para películas Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN durante 60 min de tiempo

de depósito. Los mismos ajustes se hicieron para todas las películas aunque no se muestran aquí. Los valores de E_g obtenidos se muestran en la figura 4.23 como función del tiempo de depósito.

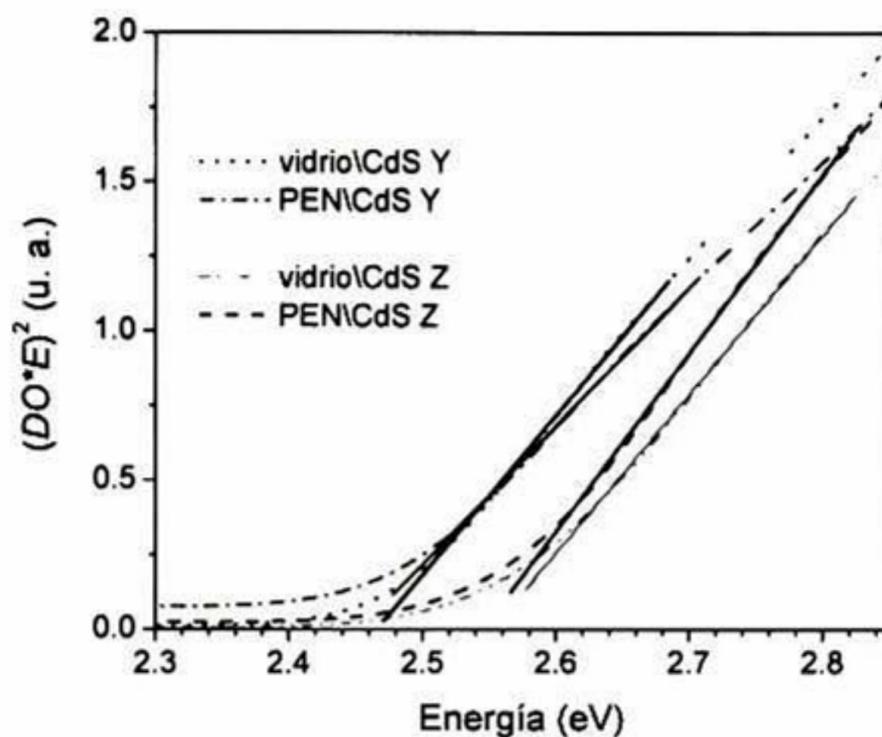


Figura 4.22. Dependencia de $(DO \cdot E)^2$ con la energía para películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN durante 60 min de tiempo de depósito.

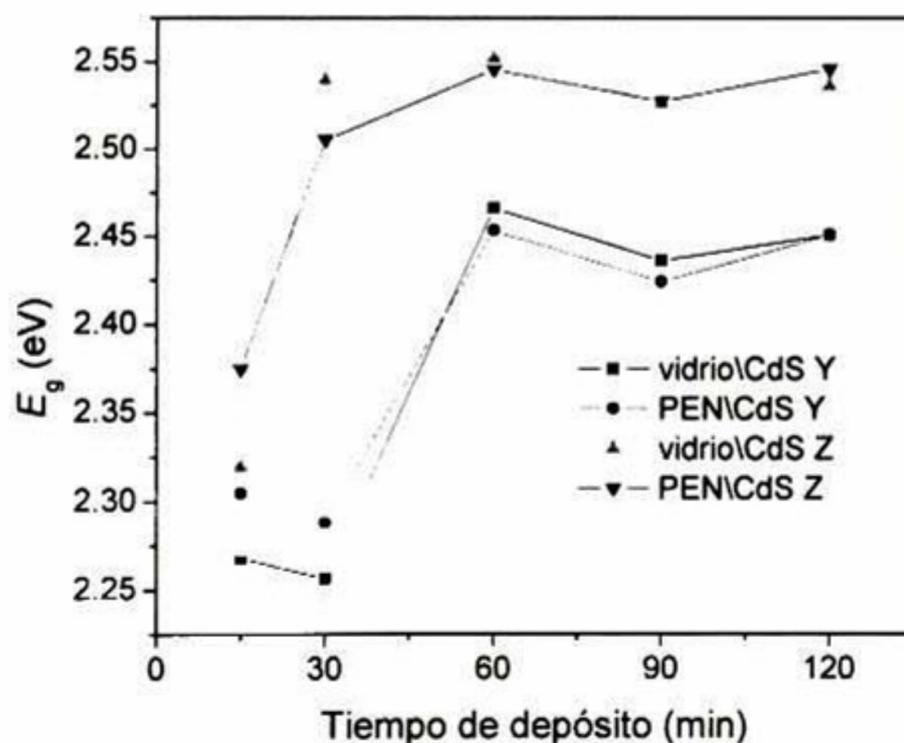


Figura 4.23. Dependencia de E_g con el tiempo de depósito para películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.

Puede observarse en la figura 4.23 que las películas Y presentan un valor de gap menor que las correspondientes Z. Se calculó el promedio del gap en las muestras en las que éste no varió considerablemente (de 30 a 120 min en las películas Z, y de 60 a 120 min en las películas Y). El

gap promedio para las películas Y y Z fue 2.45 y 2.54 eV, respectivamente en las películas depositadas sobre vidrio, y 2.44 y 2.53 en las películas depositadas sobre PEN. Puede verse también que no hay mucha variación en los valores del gap entre las películas de la misma formulación crecidas sobre diferentes sustratos. El valor del gap de 2.45 eV, adecuado para aplicación en celdas solares, lo presentan las películas Y de 60 min depositadas sobre vidrio y PEN; estas películas tienen un espesor alrededor de los 100 nm y una transmitancia promedio en el visible de 77 y 72 % en los sustratos de vidrio y PEN, respectivamente.

IV.2.1.2. *Propiedades estructurales.*

Las mediciones de difracción de rayos X de todas las películas de CdS en esta tesis se realizaron utilizando una fuente de rayos X de cobalto ($\lambda = 1.78899 \text{ \AA}$). En la figura 4.24 se muestran los patrones de DRX de películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. En todos estos difractogramas se observa sólo un pico de difracción alrededor de 31.2 grados, el cual se asume que es producido por el plano (002) de la estructura hexagonal del CdS (JCPDS#772306).

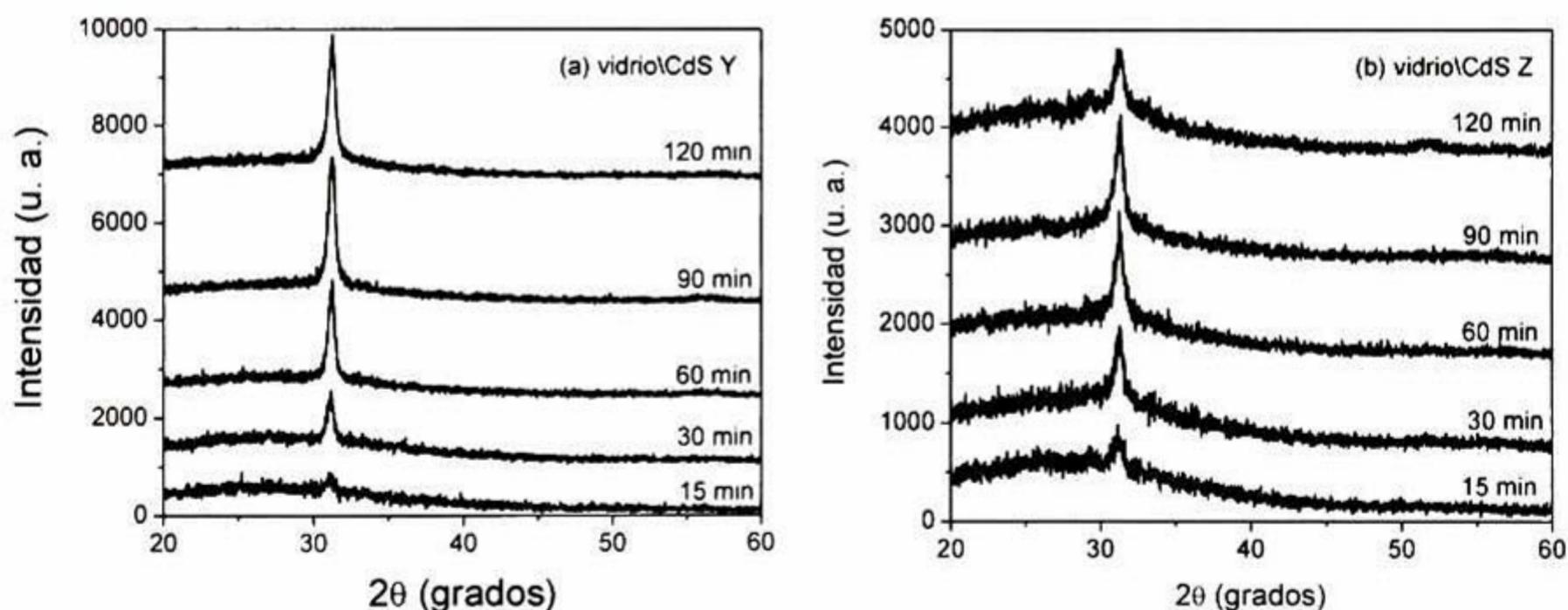


Figura 4.24. Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y y (b) Z depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.

La intensidad del pico de difracción incrementa conforme aumenta el tiempo de depósito en las dos series, por el incremento del espesor de la película. Como se vio en la figura 4.20, los

espesores de las películas son similares entre las dos series para los mismos tiempos de depósito, por lo que mayor intensidad de los picos de difracción indica una mayor cristalinidad en las películas Y respecto de las Z.

En la figura 4.25 se muestran los patrones de DRX de las películas de CdS Y y Z depositadas sobre substratos de PEN. La señal de difracción correspondiente al CdS se encuentra traslapada por la señal del PEN. Puede apreciarse que, igual que en el caso de las películas sobre substratos de vidrio, las películas Y producen señales de difracción más intensas que las películas Z, además que la intensidad del pico de difracción incrementa con el tiempo de depósito en los dos tipos de películas.

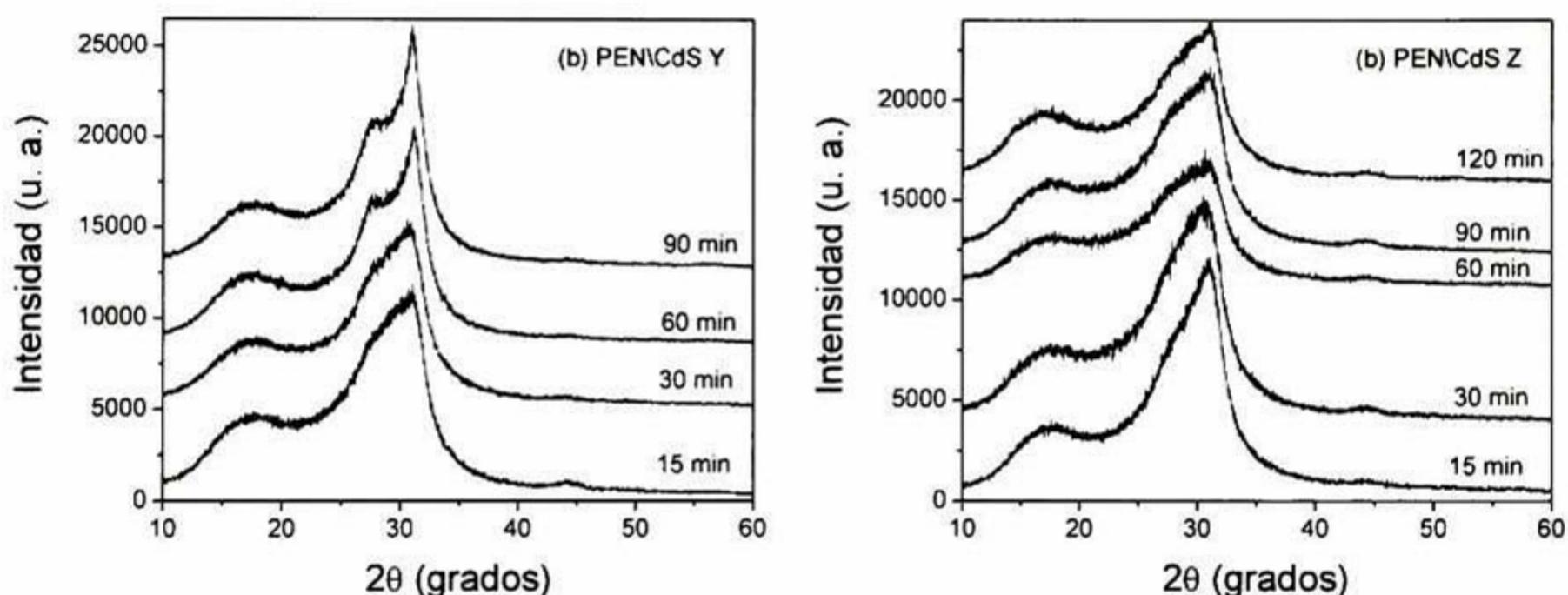


Figura 4.25. Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y y (b) depositadas sobre substratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.

A partir de los difractogramas de las figuras 4.24 y 4.25 se obtuvieron la constante de red y el tamaño promedio de cristalito en las películas. La constante de red se calculó utilizando la ecuación de las distancias interplanares para un sistema hexagonal⁵⁴

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.15)$$

Como los granos en las películas están orientados preferencialmente en la dirección [002], la ecuación 4.15 se reduce a $c = 2d_{002}$, y mediante el uso de la ecuación de Bragg nos queda

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_{\beta}} \quad (4.16)$$

El tamaño promedio de los cristalitas se calculó utilizando la ecuación 4.9. En la figura 4.26 se muestran los valores de la constante de red y el tamaño promedio de los cristalitas para las películas de CdS Y y Z depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN como función del tiempo de depósito.

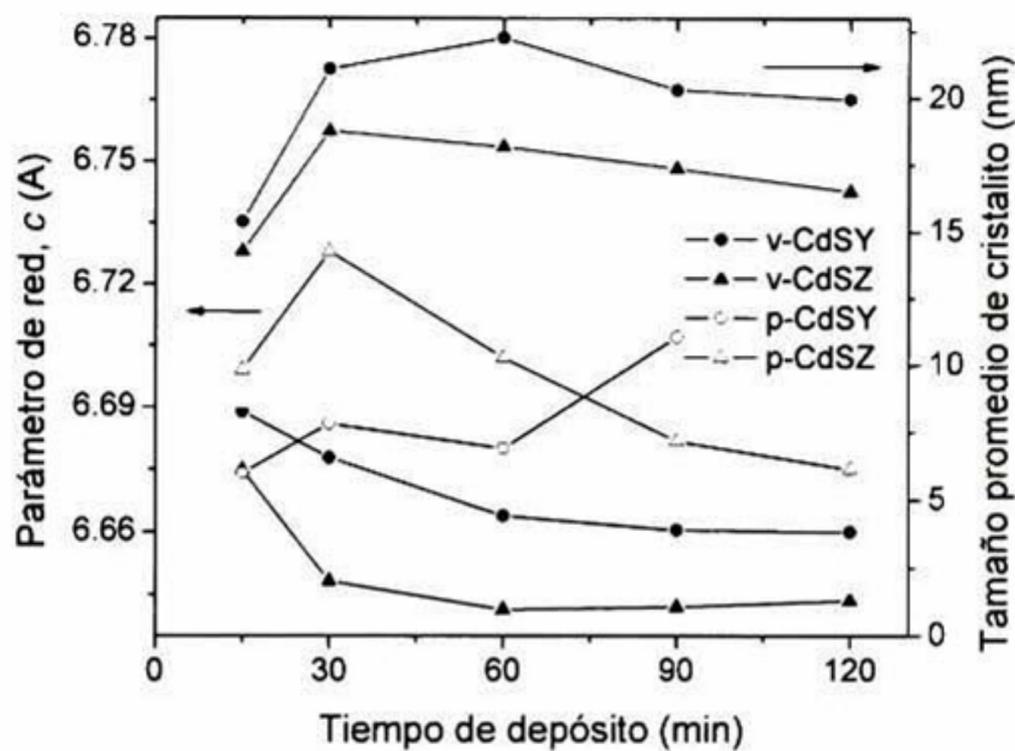


Figura 4.26. Parámetros de red y tamaño promedio de los cristalitas en películas de CdS Y y Z sobre sustratos de vidrio y PEN como función del tiempo de depósito. El prefijo v o p indica que el sustrato es vidrio o PEN, respectivamente.

El valor de la constante de red es mayor en las películas depositadas sobre sustratos de PEN, respecto al de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio. Asimismo, en el caso de las películas depositadas sobre vidrio, la constante de red es mayor en las películas Y que en las correspondientes Z. Por otro lado, en las películas depositadas sobre PEN, la constante de red es mayor en las películas Z que en las correspondientes Y. La constante de red promedio en las películas Y y Z depositadas sobre vidrio fue 6.670 y 6.649 Å, respectivamente; mientras que en las películas Y y Z depositadas sobre PEN la constante de red promedio fue 6.686 y 6.697 Å, respectivamente.

Los valores de la constante de red de las películas son menores al del material en bulto (6.713 Å), esto se debe a que las películas de CdS depositadas por baño químico siempre crecen con vacancias de azufre y esto hace que el tamaño de la celda unitaria se reduzca. También hay un efecto de esfuerzo residual debido a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre la película y el substrato que hace que la celda unitaria sea más pequeña. Este efecto de esfuerzo puede verse en los diferentes valores que toma la constante de red en las películas de la misma formulación depositadas sobre los diferentes substratos. Puede verse también en la figura 4.26 que el tamaño de cristalito promedio en las películas Y es mayor que en las correspondientes Z y es alrededor de 21 nm para las primeras y alrededor de 18 nm para las últimas.

IV.2.1.3. Aspectos químicos.

Es bien sabido que las propiedades de las películas obtenidas por baño químico son dependientes de las condiciones de reacción utilizadas. En este apartado discutiremos las diferencias encontradas en los dos tipos de películas y su relación con las condiciones de depósito, en particular, con los reactivos utilizados en las mezclas de reacción y sus concentraciones. En la tabla 4.5 se muestran las concentraciones totales de los reactivos al inicio de la reacción utilizados en las soluciones Y y Z, así como la razón de citrato a iones cadmio y el pH de la solución al inicio de la reacción.

Tabla 4.5. Concentraciones totales de los reactivos al inicio de la reacción utilizados en la depósito de las películas de CdS Y y Z. El pH de la solución de reacción y la razón $[Cd^{2+}]/[Cit^{3-}]$ también son mostrados.

Reactivo	Concentración total inicial (M)	
	Y	Z
Cd^{2+}	0.005	0.0075
Citrato	0.2	0.1
KOH	0.015	0.025
Buffer pH 10	5/100 ml/ml	
Tiourea	0.05	0.05
$[Cit^{3-}]/[Cd^{2+}]$	40	13.8
pH inicial	~ 10 cte.	~ 12

A partir de la tabla 4.5 podemos ver algunas diferencias importantes entre las soluciones Y y Z. Las concentraciones totales de los reactivos son diferentes en cada una de las soluciones, siendo la solución Y la más diluida en iones Cd^{2+} respecto de la Z. La formulación Y contiene una

solución reguladora de pH, mientras que la Z no. Por otra parte se observan diferentes valores de la razón complejante/ión metálico en las soluciones, siendo la solución Y la que posee un valor más alto de esta razón. Además, se observan valores altos de pH inicial en la formulación Z, el cual suponemos que disminuye conforme transcurre la reacción con el consumo de iones OH^- que intervienen en la descomposición de tiourea. El pH de la solución Y se mantiene en un valor de 10 aproximadamente constante por acción del buffer.

Ahora bien, el efecto de la concentración de los reactivos se divide en dos influencias las cuales determinan la velocidad de la reacción: las concentraciones totales de los reactivos y la razón de concentraciones complejante/ión metálico. Concentraciones totales más bajas y razones de complejante/ión metálico grandes, dan como resultado una velocidad de reacción más lenta, lo cual no necesariamente significa una película más delgada. Es claro que si la reacción es muy rápida terminará con la mayor parte del producto precipitando homogéneamente en la solución más que depositándose sobre el substrato (lo cual requiere tiempo para que ocurra), resultando una película muy delgada. En el otro extremo, si la reacción es extremadamente lenta, se puede obtener una película muy gruesa pero puede tomar mucho tiempo³²

Por otra parte, el pH de la solución influencia un número de factores: la descomposición de la tiourea (en solución alcalina) es más rápida a pH más alto, y la probabilidad de la presencia de una fase sólida de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y su concentración en la solución se incrementan a pH más alto (más alta concentración de OH^-). Una descomposición más rápida de tiourea se traduce en mayor concentración de especies S^{2-} en la solución que reaccionarán con los iones Cd^{2+} o el $\text{Cd}(\text{OH})_2$. En adición, un incremento de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ sugiere un mecanismo de crecimiento por agregados (sección II.4.1.2).

Basándonos en la discusión anterior formulamos los enunciados siguientes:

- La reacción en la solución Z se lleva a cabo más rápidamente, respecto de la Y, al inicio de la reacción (como vimos en la cinética de crecimiento mostrada en la figura 4.20), debido a que la cantidad de especies reaccionantes libres es mayor en esta solución. Esto es determinado por el pH más alto y la razón complejante/ión metálico más baja en la solución Z. La reacción en la solución Y se lleva a cabo más lentamente por la liberación lenta de especies Cd^{2+} y S^{2-}

(más alta razón $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Cd}^{2+}]$ y menor pH), por lo que podría sugerirse un mecanismo de crecimiento ión por ión en las películas Y.

- El espesor final más alto en las películas Y respecto de las Z es determinado por un mejor control de pH en la solución.
- El alto orden estructural producido desde las primeras etapas de crecimiento en las películas Y es debido a la liberación lenta de especies. El orden estructural de una película está determinado grandemente por la movilidad superficial de las especies adsorbidas sobre el substrato, una estructura tipo amorfa altamente desordenada podría ser producida si la movilidad es despreciable, y por el contrario, si la movilidad es alta se tiene una orientación preferencial en la película⁵⁸. La hipótesis en nuestro caso es que la movilidad de las especies adsorbidas (entendida como la difusión superficial) es mayor en las películas Y que en las Z. En la solución Z se comienza con un pH alto (cerca de 12), esto se traduce en una alta concentración de iones OH^- en la solución y en consecuencia una generación rápida de iones S^{2-} . Más alta concentración de iones en la solución podría ocasionar que la difusión en la solución sea más rápida que la difusión superficial. En la solución Y, donde se comienza con un pH más bajo, la difusión en la solución será más lenta produciendo mayor movilidad de las especies adsorbidas y por lo tanto mayor orientación preferencial.
- El alto orden estructural, aunado a una microestructura más compacta y tamaños de grano más grandes en las películas Y, podría sugerir que estas muestras crecen mediante el mecanismo ión por ión el cual se lleva a cabo más lentamente.
- En conclusión, podemos decir que las películas Y poseen mejores propiedades, respecto de las Z, para su aplicación como ventana óptica en celdas solares.

IV.2.2. Películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4.

En base a que la formulación Y produce películas con mejores propiedades, respecto de la Z, se estudiaron 4 tipos de películas basadas en la formulación Y a las que etiquetamos como Y1, Y2, Y3 y Y4. Estas formulaciones se diferencian en las concentraciones de Cd^{2+} y tiourea en la

solución de reacción, siendo la Y1 la más concentrada (sección III.5). Las concentraciones de Cd^{2+} al inicio de la reacción fueron 1.12, 0.84, 0.76 y 0.56 mg/ml para las formulaciones Y1 a la Y4, respectivamente. Las razones de $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{tiourea}]$ y $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Citrato}]$ fueron 0.2 y 0.1 M/M, respectivamente, y se mantuvieron constantes entre cada una de las soluciones.

Las películas Y1 a la Y3 tuvieron buena adherencia a los sustratos de vidrio y PEN, mientras que las películas Y4 sólo se pegaron en los sustratos de vidrio y a simple vista se aprecian películas muy delgadas en una tonalidad amarillo pálido.

IV.2.2.1. Propiedades ópticas.

En la figura 4.27 se muestran los espectros de R y T de las películas Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.

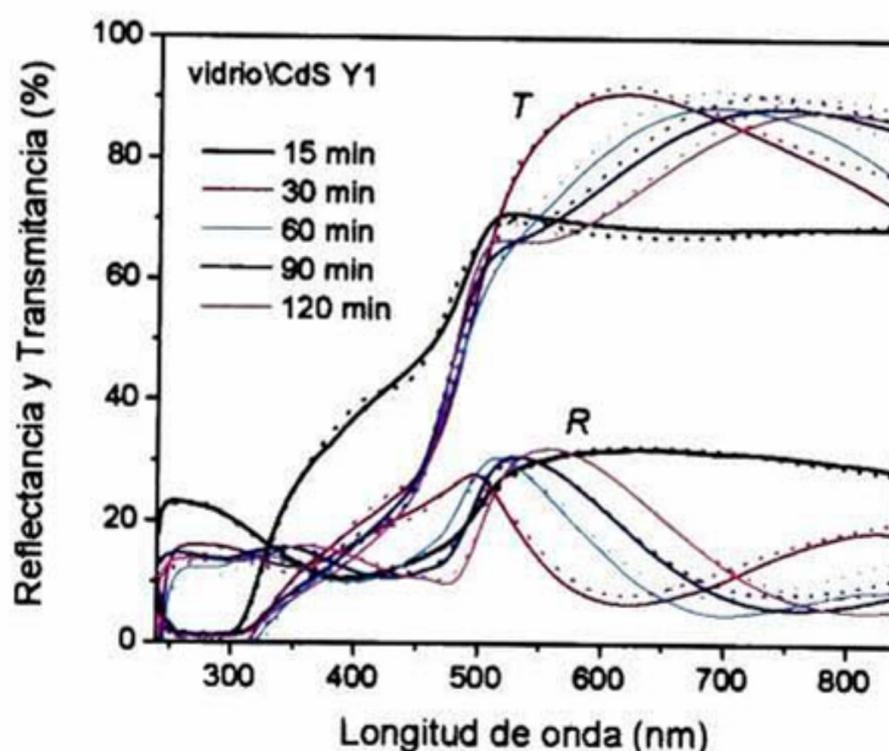


Figura 4.27. Espectros de R y T de películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.

Las características de estos espectros son similares a las de los mostrados en la figura 4.19. El borde de absorción del CdS se encuentra alrededor de los 480 nm, con valores de transmitancia entre 70 y 91% en longitudes de onda mayores del borde de absorción. La reflectancia es de 6 a 32 % en todo el intervalo de longitudes de onda.

En las figuras 4.28 a la 4.30 se muestran los espectros de R y T de las películas Y2, Y3 y Y4, respectivamente, depositadas sobre sustratos de vidrio. Se observa que la posición del borde de absorción del CdS cambia ligeramente hacia longitudes de onda mayores, respecto del borde de absorción en las películas Y1, conforme disminuye la concentración de reactivos en la solución de reacción (de Y1 a Y4), por lo que podemos esperar una disminución del gap de las películas Y1 a las Y4.

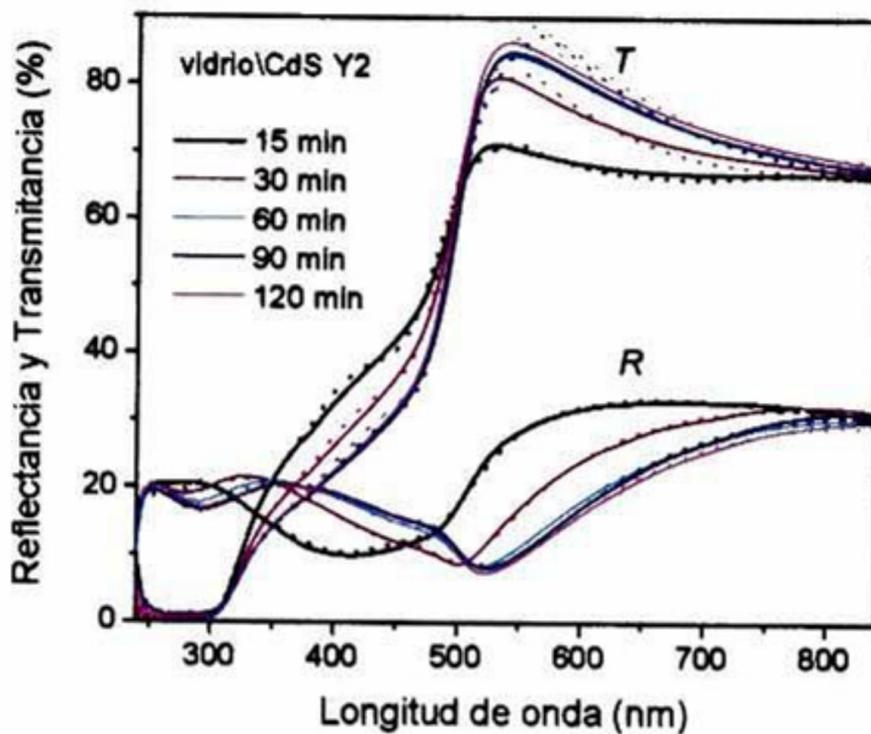


Figura 4.28. Espectros de R y T de películas de CdS Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.

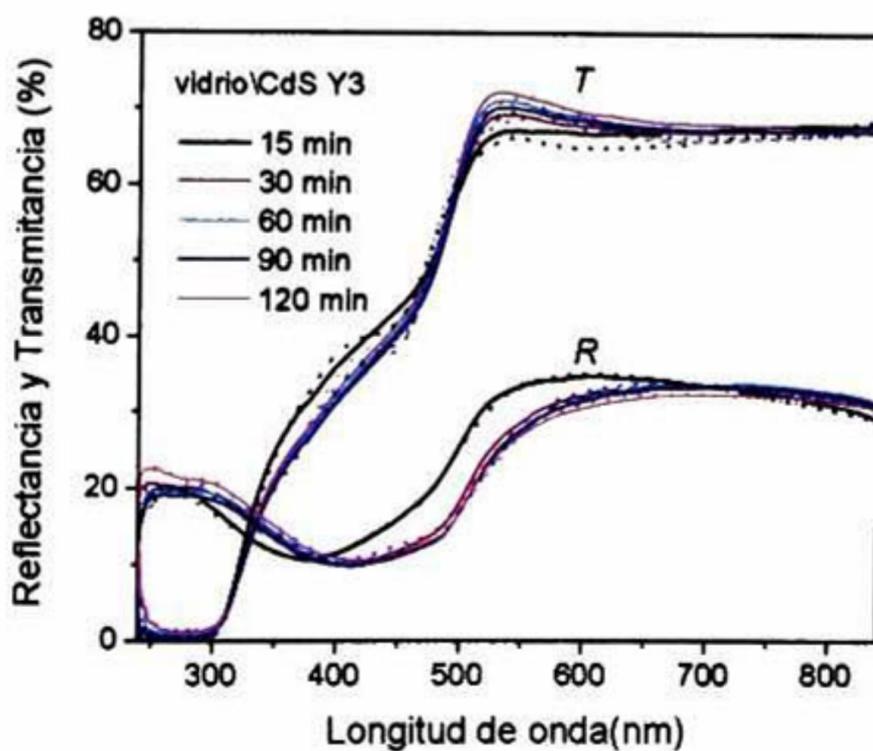


Figura 4.29. Espectros de R y T de películas de CdS Y3 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.

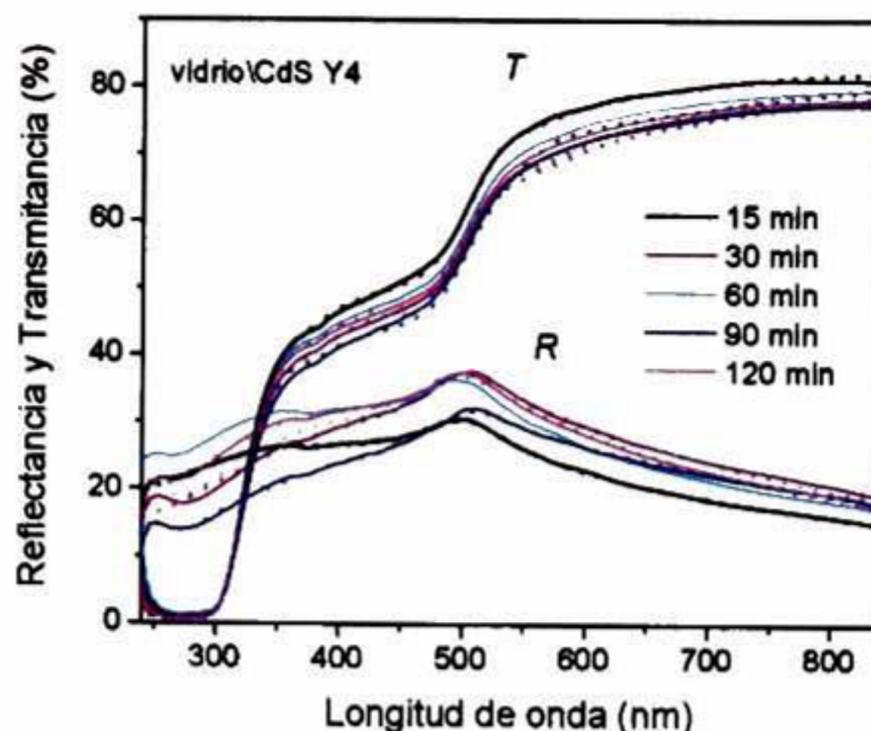


Figura 4.30. Espectros de R y T de películas de CdS Y4 depositadas sobre substratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Las líneas sólidas y punteadas representan los datos experimentales y calculados, respectivamente.

La transmitancia en las películas Y2, Y3 y Y4 tiene valores de 67-86 %, 67-72 % y alrededor de 80%, respectivamente. En cuanto a la reflectancia de las películas, se ve que aumenta ligeramente de las películas Y2 a la Y4, lo que indica que el índice de refracción de estas películas también tiene la misma tendencia. Esto a su vez indica que las películas crecen más compactas (hay menor cantidad de espacios vacíos) a medida que la concentración de reactivos disminuye en la solución. Lo anterior suena razonable si consideramos que más bajas concentraciones en el baño de reacción promueven un mecanismo de crecimiento ión por ión.

A partir de las figuras 4.27 a la 4.30, es evidente que el espesor de las películas Y2 a la Y4 es mucho menor que el correspondiente en las películas Y1, manifestado por el número de oscilaciones de interferencia en los espectros de R y T . Además, puede verse que el espesor de las películas no varía considerablemente con el tiempo de depósito en las películas Y2 a la Y4, pues los espectros de R y T son muy similares en las muestras con diferentes tiempos de depósito, lo que indica que el espesor final de estas películas se alcanza a un tiempo muy corto.

El espesor de las películas Y1 a la Y4 se estimó a partir de los espectros de R y T siguiendo el mismo procedimiento que para las películas Y y Z (sección IV.2.1.1). La cinética de crecimiento de las películas Y1 a Y4 depositadas sobre substratos de vidrio se muestra en la figura 4.31

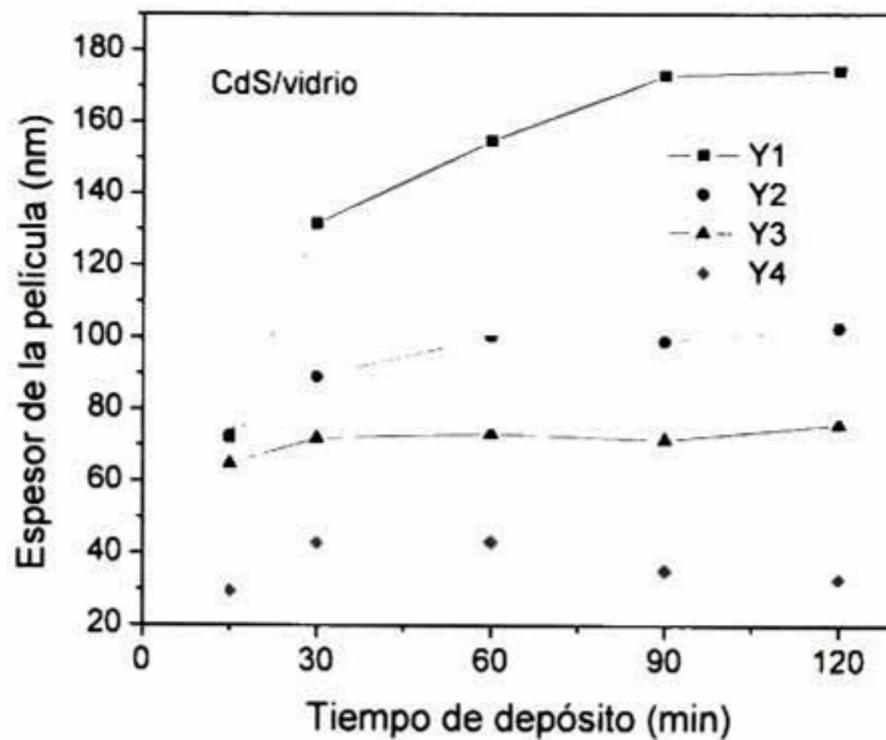


Figura 4.31. Cinética de crecimiento de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio.

El espesor de la película disminuye conforme disminuye la concentración de reactivos en la solución de reacción (de la Y1 a la Y4), como habíamos visto anteriormente en los espectros de R y T . En adición, las películas Y2, Y3 y Y4 tienen un tiempo de terminación efectivo muy corto, 60 min para las Y2 y alrededor de 30 min para las Y3 y Y4. Los espesores finales para las películas Y1 a la Y4 fueron 175, 100, 73 y 43 nm, respectivamente. La diferencia en la cinética de crecimiento de las 4 soluciones puede explicarse en términos de las concentraciones de los reactivos. Ya hemos mencionado que las concentraciones de Cd^{2+} y tiourea disminuyen de la formulación Y1 a la Y4. En la tabla 4.6 se muestra claramente las diferencias entre cada una de estas formulaciones.

Tabla 4.6. Concentraciones totales de los reactivos al inicio de la reacción utilizados en el depósito de las películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4. El pH de la solución de reacción y la razón $[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Cd}^{2+}]$ también son mostrados.

Reactivo	Concentración total inicial (M)			
	CdS-Y1	CdS-Y2	CdS-Y3	CdS-Y4
Cd^{2+}	0.01	0.0075	0.0067	.005
Citrato	0.1	0.075	0.067	0.05
KOH	0.025	0.025	0.025	0.025
Buffer pH 10	5ml/100ml	5ml/100ml	5ml/100ml	5ml/100ml
Tiourea	0.05	0.0375	0.0337	0.025
$[\text{Cit}^{3-}]/[\text{Cd}^{2+}]$	10	10	10	10
pH inicial	~ 10 cte.	~ 10 cte.	~ 10 cte.	~ 10 cte.

Es sabido que el proceso de crecimiento de una película continúa hasta que todos los iones de cualquier tipo (ya sean Cd^{2+} o S^{2-} en este caso) sean usados, o bien hasta que el crecimiento sea bloqueado por agregación a la superficie cristalina de especies foráneas³². En otro caso, el crecimiento puede continuar pero en una orientación geométrica diferente. Si asumimos que en nuestro caso la terminación del crecimiento se debe al agotamiento de especies en la solución (considerando que las muestras presentan orientación preferencial), entonces se explica que la solución Y1 produzca un espesor final y tiempo de terminación efectivo mayores, porque la cantidad de iones Cd^{2+} y tiourea es mayor es esta solución, siendo las especies limitantes en las soluciones Y2 a Y4.

Los espectros de R y T de las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre substratos de PEN son muy similares a aquellos de las películas depositadas sobre vidrio, como puede verse en la figura 4.32 para las películas Y1. Por lo tanto, puede esperarse que tanto el espesor como las propiedades ópticas de las películas de la misma formulación crecidas sobre los diferentes substratos sean muy similares.

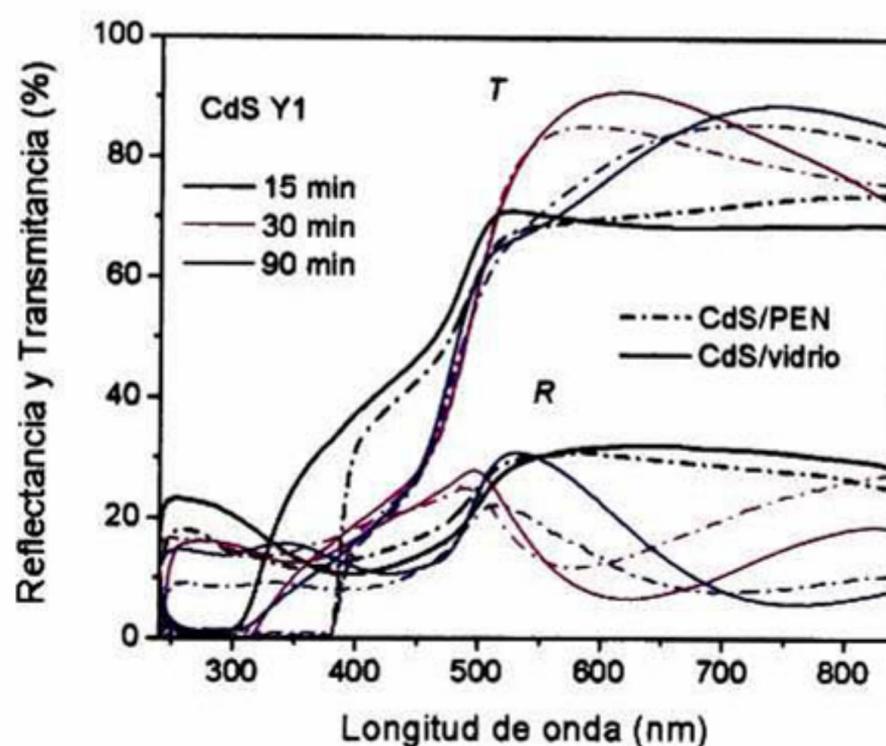


Figura 4.32. Espectros de R y T de películas de CdS Y1 depositadas sobre substratos de vidrio y PEN a diferentes tiempos de depósito.

En las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre PEN la transmitancia tiene valores entre 66-84 %, 68-78 % y 67-76 %, respectivamente, en longitudes de onda mayores a la correspondiente de la absorción del CdS.

Con los datos de transmitancia de las películas Y1 a Y4 depositadas sobre vidrio y PEN se calculó densidad óptica (DO) con la ecuación 4.13 para estimar el valor del gap mediante el ajuste al modelo de transiciones directas permitidas entre bandas de energía parabólicas. En la figura 4.33 se muestran los ajustes a este modelo para las películas Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN con 60 min de tiempo de depósito. Los valores de E_g de todas las películas se grafican en función del tiempo de depósito y se muestran en la figura 4.34.

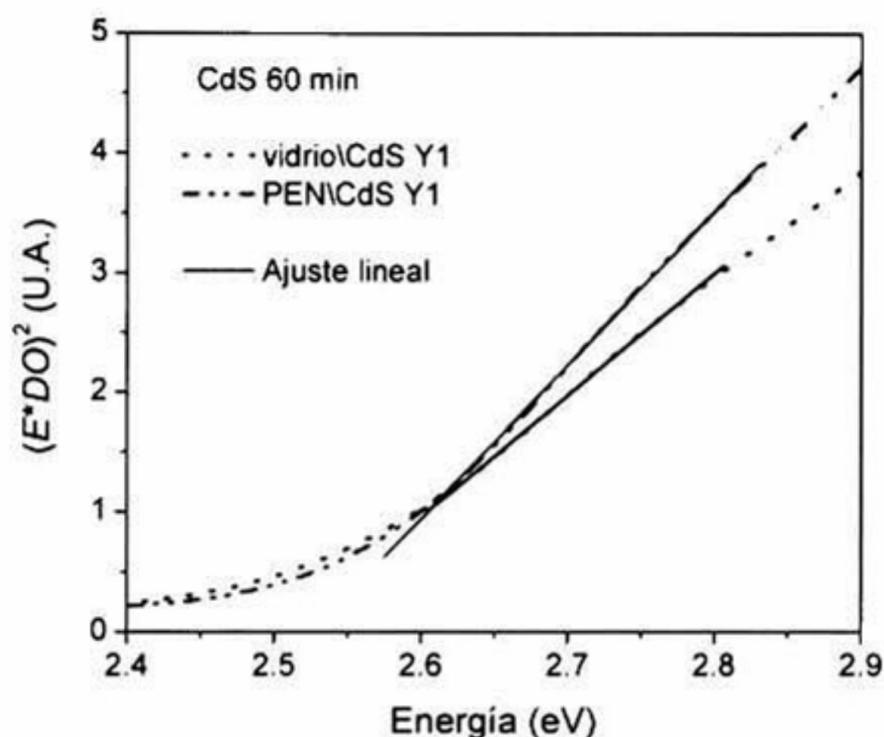


Figura 4.33. Dependencia de $(DO \cdot E)^2$ con la energía para películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN durante 60 min de tiempo de depósito.

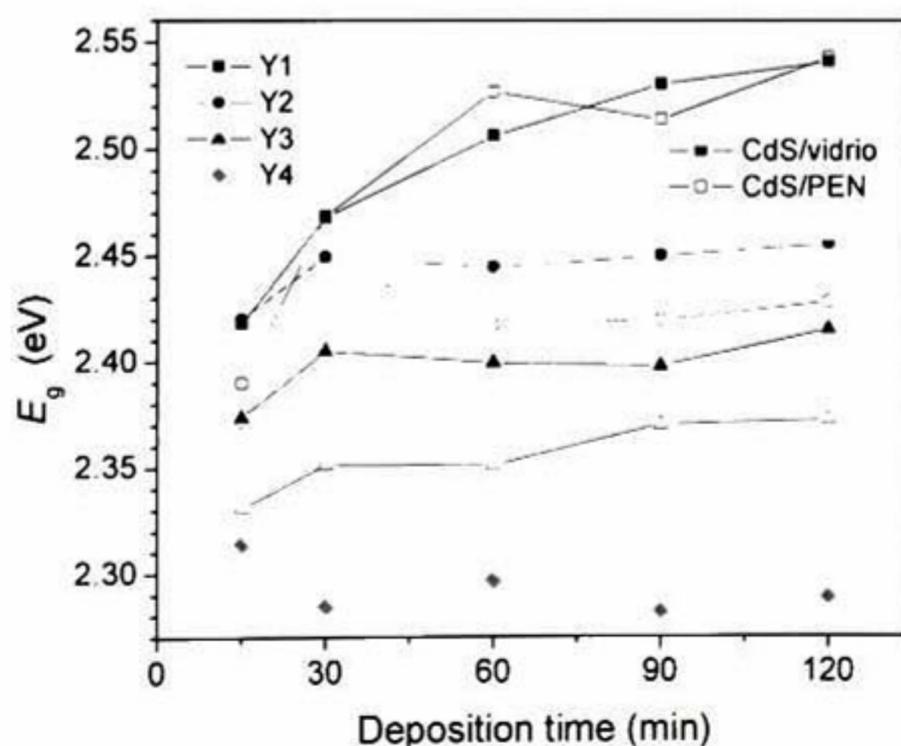


Figura 4.34. Dependencia de E_g con el tiempo de depósito para películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.

Puede verse en la figura 4.34 que el valor del gap disminuye de las películas Y1 a las Y4 conforme disminuye la concentración de los reactivos en la solución de reacción. Además, para las películas Y1 no hay mucha variación en los valores del gap en las películas crecidas sobre los dos tipos de sustratos, mientras que en las películas Y2 y Y3 depositadas sobre PEN el gap es ligeramente menor que en las depositadas sobre vidrio. El gap promedio (calculado en el intervalo en que no hubo una variación considerable, de 30 a 120 min) para las películas Y1 a la Y4 depositadas sobre vidrio fue 2.51, 2.45, 2.40 y 2.29 eV, respectivamente; y para las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre PEN fue 2.51, 2.43 y 2.36 eV, respectivamente. Las películas Y2 poseen un valor del gap alrededor de 2.45 eV adecuado para aplicación como ventana óptica en celdas solares.

IV.2.2.2. *Propiedades estructurales.*

La figura 4.35 muestra los patrones de DRX de las películas de CdS Y1 y Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito. Como puede verse, la posición del pico de difracción cambia hacia valores de 2θ más grandes conforme incrementa el tiempo de depósito hasta 60 min, después de este tiempo la posición del pico cambia hacia valores de 2θ más pequeños en los dos tipos de películas.

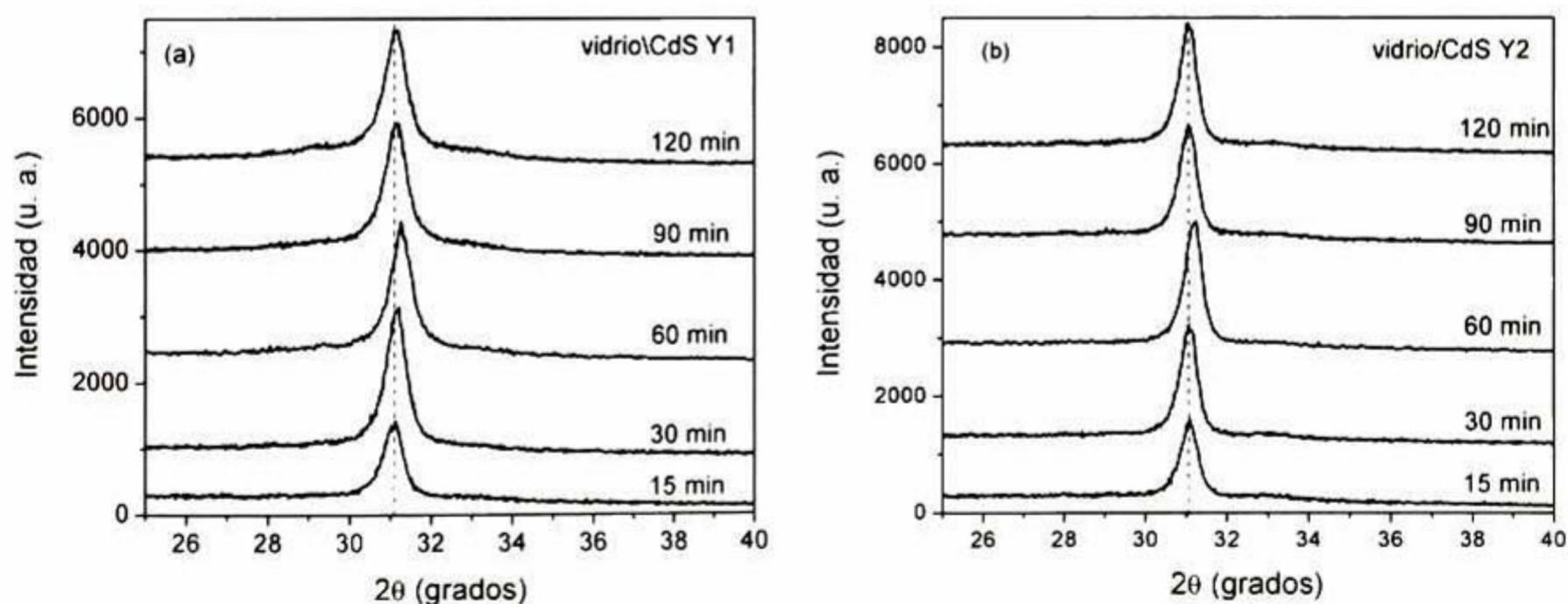


Figura 4.35. Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.

Este mismo comportamiento de la posición del pico de difracción con el tiempo de depósito también se manifiesta en las películas Y3 y Y4 depositadas sobre vidrio y en las Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre PEN. En la figura 4.36 se muestran los patrones de DRX de las películas Y1 y Y2 depositadas sobre PEN.

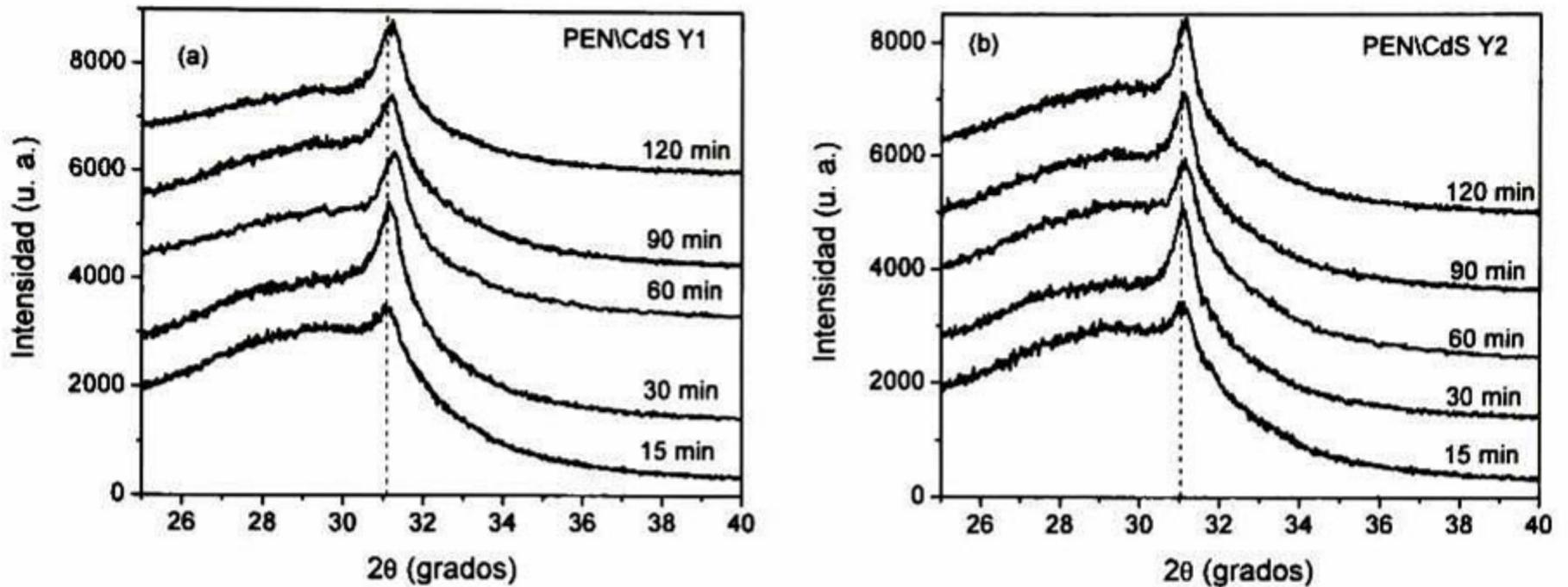


Figura 4.36. Patrones de difracción de rayos X de películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2 depositadas sobre sustratos de PEN a diferentes tiempos de depósito.

El cambio en la posición del pico de difracción está relacionado con una variación en el parámetro de red con el tiempo de depósito. En la figura 4.37 se muestran los parámetros de red de las películas Y1 a Y4 (estimados a partir de la posición del pico de difracción mediante la ecuación 4.16) como función del tiempo de depósito.

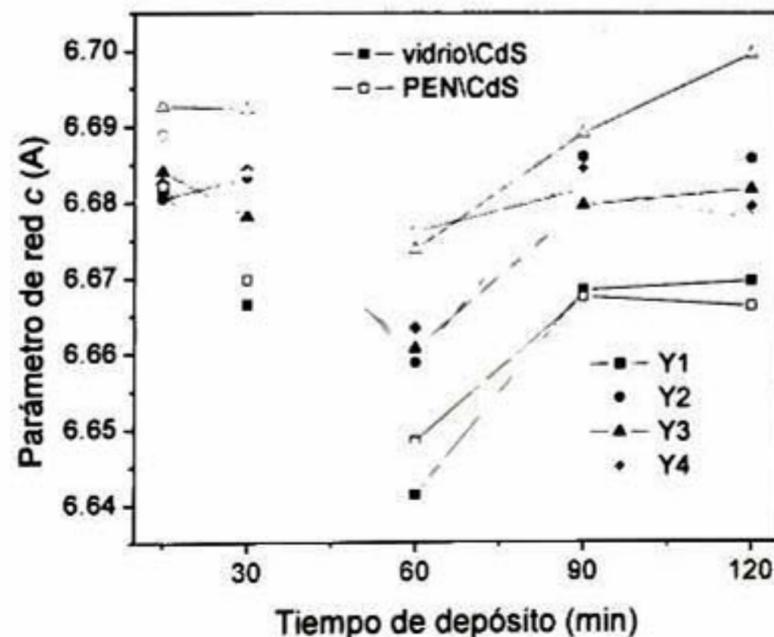


Figura 4.37. Parámetros de red de películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN como función del tiempo de depósito.

Los valores de la constante de red son menores al del material en bulto (6.713 Å) y puede verse en la figura 4.37 que la constante de red de las películas Y1 es más pequeña que en las películas Y2, Y3 y Y4. Además, no hay una variación considerable entre los parámetros de red de las películas Y1 crecidas sobre los diferentes sustratos; y para las películas Y2 y Y3 los parámetros de red son ligeramente mayores en las películas depositadas sobre PEN. Puede verse también que el parámetro de red disminuye conforme incrementa el tiempo de depósito hasta los 60 min, después de este tiempo el valor de la constante de red aumenta con el tiempo de depósito, como se vio anteriormente en los patrones de difracción correspondientes. Los valores promedio de la constante de red para las películas Y1 a la Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio fueron 6.665, 6.679, 6.677 y 6.679 Å, respectivamente; mientras que para las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre sustratos de PEN fueron 6.667, 6.682 y 6.689 Å, respectivamente.

Mencionamos anteriormente que las variaciones en el parámetro de red pueden ser consecuencia de la estequiometría de las películas y efectos de esfuerzo residual producido por diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de la película y el sustrato. Específicamente, en este tipo de películas^{66,67} la reducción del parámetro de red se ha relacionado directamente con la cantidad de esfuerzos de tensión en la interfaz película-sustrato, la cual depende a su vez de la cantidad de iones Cd^{2+} en la solución de reacción. Es interesante el hecho que la variación de la constante de red con el tiempo de depósito en estas películas presenta el mismo comportamiento en las películas crecidas con diferentes formulaciones y sobre los diferentes sustratos. Al parecer, las películas alcanzan un esfuerzo de tensión máximo a los 60 min (cuando todas las películas han alcanzado su espesor terminal) y después de este tiempo el esfuerzo se relaja.

Se aprecia también en las figuras 4.35 y 4.36 que los difractogramas de las películas Y2 presentan picos de difracción más intensos respecto de las películas Y1, en los dos tipos de sustratos. La variación de la intensidad del pico de difracción con el tiempo de depósito para las películas Y1 a Y4 depositadas sobre vidrio y PEN se muestra en la figura 4.38. En esta figura puede verse claramente que los picos de difracción más intensos los presentan las películas Y2, luego la intensidad del pico disminuye en Y1, Y3 y Y4. La disminución de la intensidad del pico de difracción en las películas Y3 y Y4 se debe a un efecto del espesor de las películas. Sin embargo, puesto que las películas Y1 son más gruesas respecto de las Y2, la intensidad de los picos de difracción indica una mayor cristalinidad en las películas Y2 respecto de las Y1..

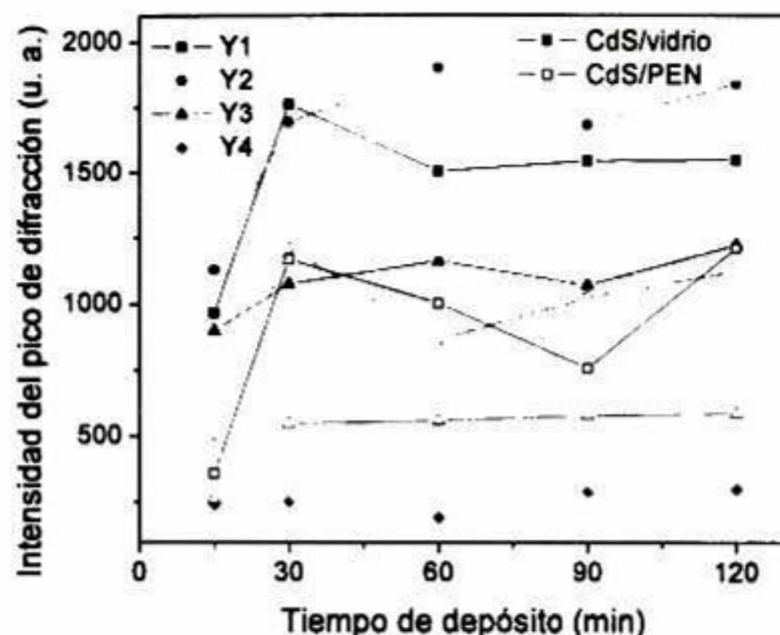


Figura 4.38. Variación de la intensidad del pico de DRX con el tiempo de depósito en las películas de CdS Y1 a Y4, depositadas sobre sustratos vidrio y PEN.

Por otra parte, en películas de CdS depositadas por baño químico, la variación en la energía del gap se ha relacionado con la variación en el parámetro de red^{67,68}. Vimos en la figura 4.34 que el valor del gap es independiente del tiempo de depósito, pero es dependiente de la concentración de los reactivos en la solución de reacción. En la figura 4.39 se grafican los valores promedio de energía del gap y parámetro de red para las películas Y1 a la Y4 como función de la concentración de cadmio en la solución.

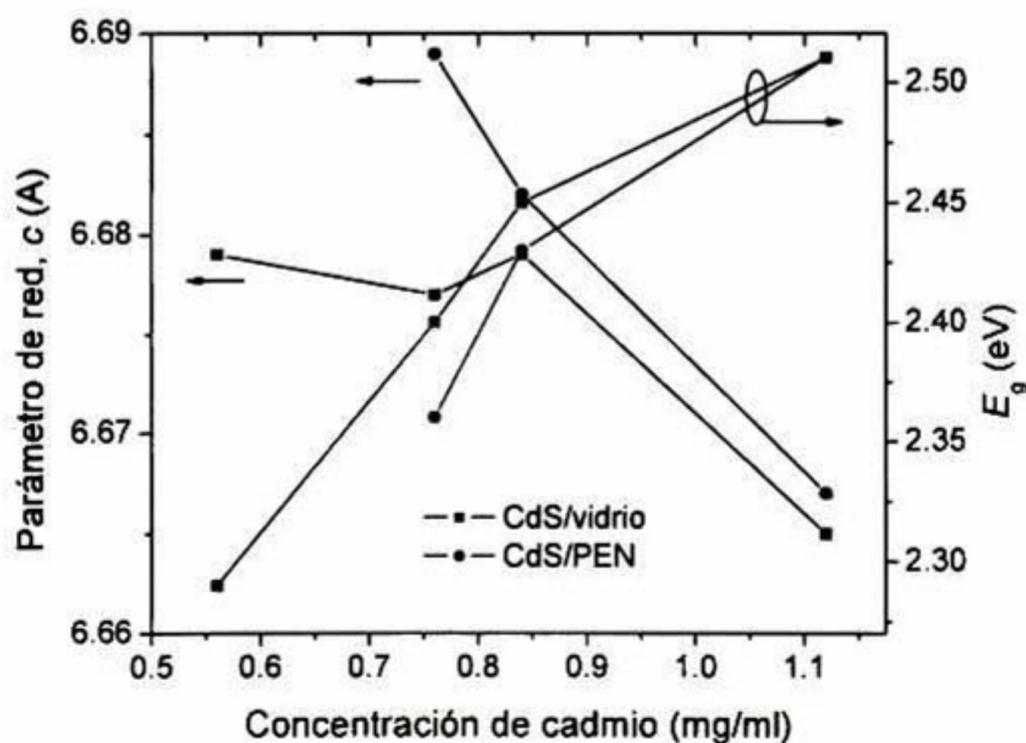


Figura 4.39. Dependencia del parámetro de red c y la energía del gap con la concentración de cadmio en la solución, para películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.

Puede verse una tendencia clara en los valores de la constante de red a disminuir con el incremento de la concentración de los reactivos en la solución de reacción, en este caso específico con la concentración de cadmio. Asimismo, la energía del gap muestra una tendencia opuesta. Por lo tanto, el efecto de la dilución de los reactivos en el baño de reacción sobre la energía del gap probablemente se deba a una relajación del esfuerzo de tensión en la interfaz película-substrato.

Por otra parte, se estimó el tamaño de los cristalitas mediante la ecuación 4.9. En la figura 4.40 se muestran la dependencia del tamaño de cristalito con el tiempo de depósito en las películas de CdS Y1 a la Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.

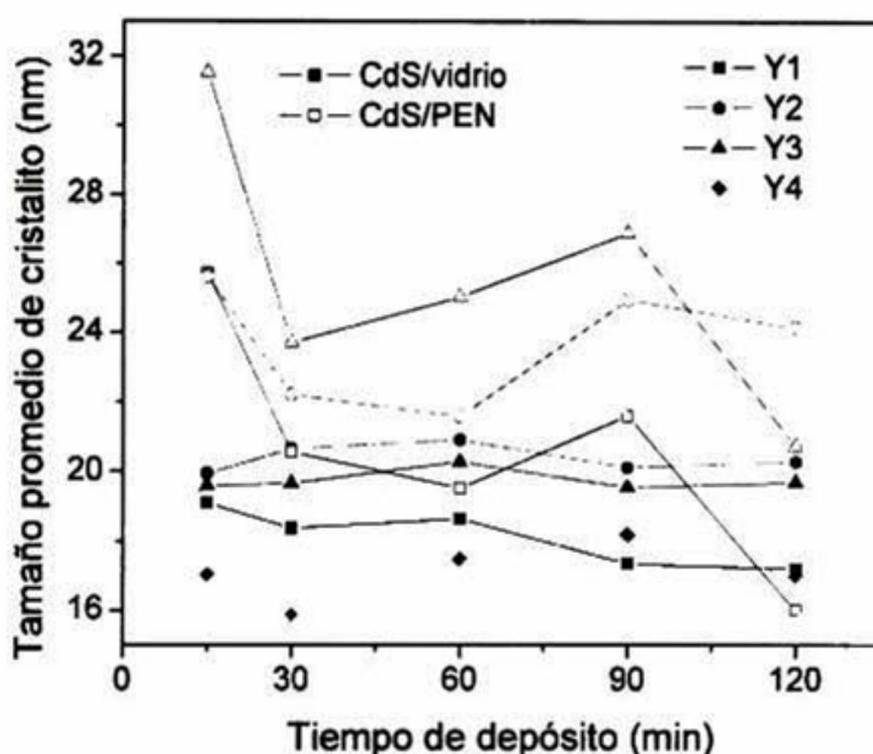


Figura 4.40. Tamaños de cristalito promedio como función del tiempo de depósito de películas de CdS Y1, Y2, Y3 y Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN.

Puede verse que el tamaño promedio de cristalito no varió considerablemente con el tiempo de depósito en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, mientras que en las películas depositadas sobre sustratos de PEN puede verse una variación, aunque no muestra ninguna tendencia. Los valores promedio de tamaño de cristalito de las películas Y1 a la Y4 depositadas sobre sustratos de vidrio fueron 18.1, 20.4, 19.7 y 17.1 nm, respectivamente; y en las películas Y1, Y2 y Y3 depositadas sobre sustratos de PEN fueron 20.7, 23.7 y 25.6, respectivamente. Se ha reportado que tamaños de cristal más grandes están relacionados con un mecanismo de crecimiento ión por ión el cual sucede más lento que el mecanismo de agregados³². Los tamaños

de cristal más grandes en las películas Y2 y Y3 respecto de las Y1, aunado a que las formulaciones Y2 y Y3 se encuentran más diluidas respecto de la Y1 (bajas concentraciones de cadmio y tiourea) y al alto orden estructural observado en las películas Y2, sugieren que las películas Y2 y Y3 pueden crecer mediante un proceso ión por ión.

IV.2.2.3. *Morfología.*

En la figura 4.41 se muestran las micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica de la superficie de películas de CdS depositadas sobre vidrio y PEN a un tiempo de depósito de 60 min. No hay gran variación en la morfología de la superficie de las películas crecidas sobre los dos tipos de sustratos. La superficie de las películas presenta estructura granular con fronteras de grano mejor definidas en las películas depositadas sobre sustratos de PEN. La superficie de las películas Y1 parece más bien tener forma de coliflor, mientras que las Y2 y Y3 tienen granos mejor definidos. Estas características de la superficie están relacionadas al tipo de mecanismo de crecimiento, las películas crecidas mediante el mecanismo ión por ión presentan granos mejor definidos que aquellas crecidas con el mecanismo de agregados. Por lo tanto, estos resultados sugieren un mecanismo de crecimiento por agregados en las películas Y1 y uno ión por ión en las Y2 y Y3.

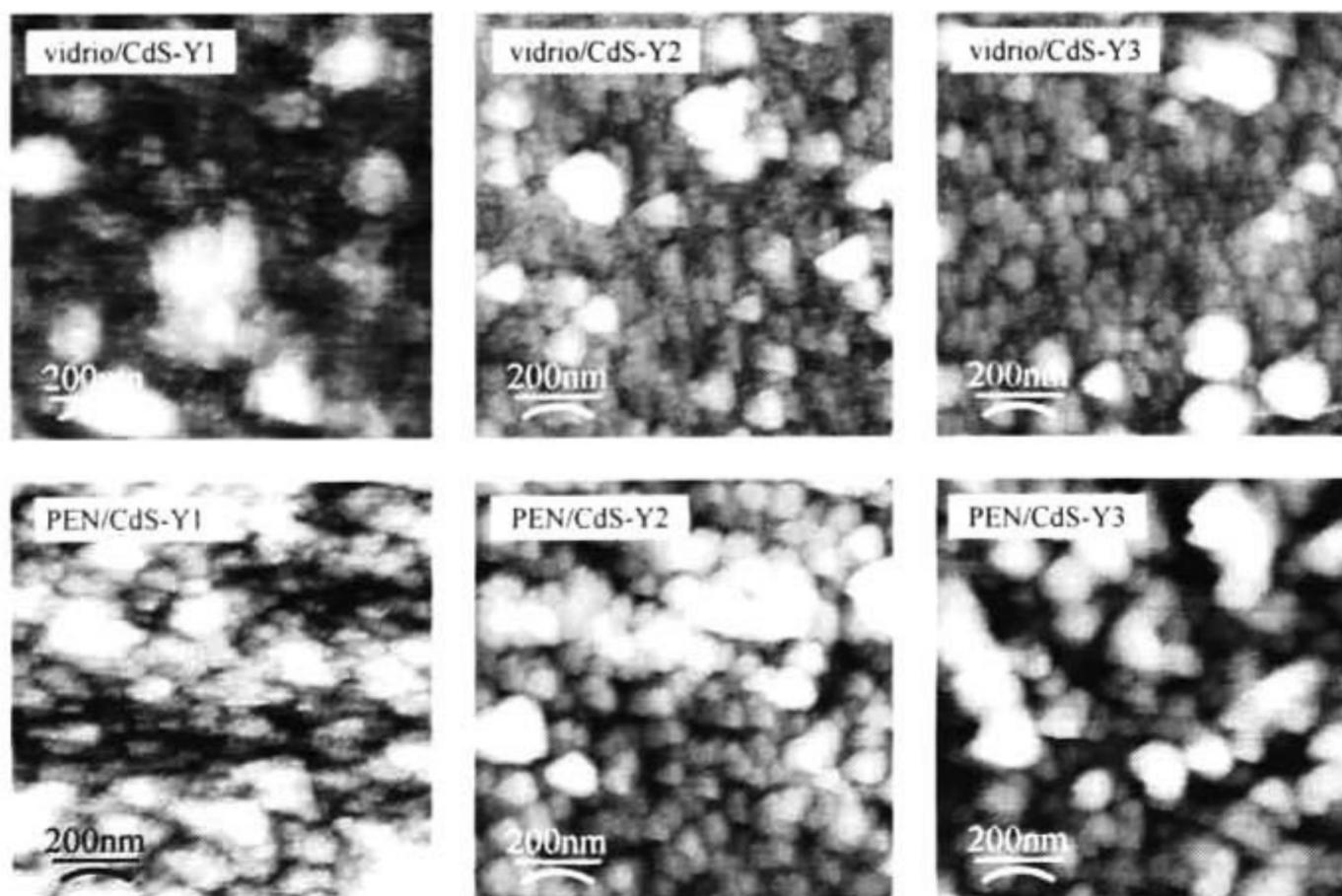


Figura 4.41. Micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica de películas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio y PEN a un tiempo de depósito de 60 min.

A partir de los resultados obtenidos de las mediciones de DRX, transmisión y reflexión y microscopía de fuerza atómica se ha sugerido que las películas Y1 crecen mediante el mecanismo de agregados, mientras que las películas Y2 y Y3 crecen mediante el proceso ión por ión. Sin embargo, en la literatura se menciona muy poco acerca de este tema. D. Lincot y L. Ortega-Borges⁶⁹ reportaron un análisis in-situ acerca del proceso de depósito por baño químico de películas de CdS empleando las técnicas de microbalanza de cristal de cuarzo e impedancia electroquímica. Encontraron que el crecimiento de las películas de CdS ocurre en dos etapas consecutivas, la formación de una capa compacta seguida por la formación de una capa porosa. La capa compacta interna de CdS se forma en las primeras etapas de crecimiento mediante el proceso ión por ión; mientras que la capa porosa externa de CdS se forma a tiempos más largos por el proceso de agregado por agregado.

En base a estas observaciones, se ha propuesto que la microestructura de las películas Y1 está compuesta por un sistema de 3 capas, representado en la figura 4.42: una capa interna compacta de CdS formada en las primeras etapas de crecimiento, una capa intermedia porosa compuesta por una mezcla de CdS y vacíos y una capa externa que representa la rugosidad de la muestra.

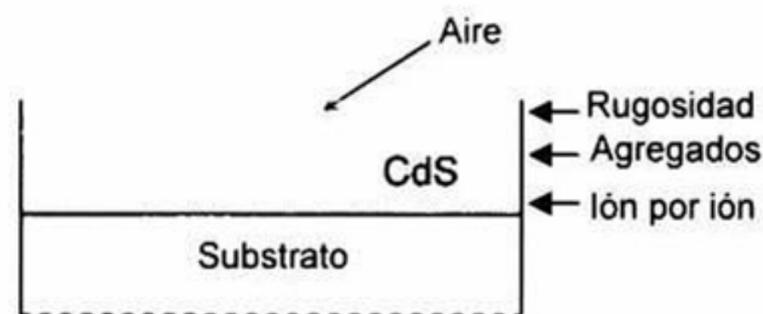


Figura 4.42. Modelo físico que describe la estructura de capas de las películas de CdS depositadas por baño químico.

En las soluciones Y2 y Y3 diluidas respecto de la Y1 es probable que la capa de agregados no se alcance a formar debido al agotamiento de especies, por lo que la microestructura de estas películas está compuesta solamente por la capa crecida mediante el proceso ión por ión y una capa de rugosidad.

La elipsometría es una técnica que mide los cambios en el estado de polarización de la luz después de haber sido reflejada desde una superficie. Es útil para analizar múltiples capas y determinar la relación de dispersión de las constantes ópticas. El hecho de que sean medidos los cambios del estado de polarización, en lugar de la intensidad absoluta de la luz (como es el caso de la transmisión), hace de la elipsometría una técnica altamente sensible a la microestructura de

la muestra. Las películas Y1 y Y2 se analizaron con esta técnica con el objeto de determinar sus constantes ópticas y obtener información adicional acerca de la microestructura y cinética del proceso de crecimiento de estas películas.

Para ello las películas Y1 se depositaron a tiempos de 6 a 27 min, con intervalos de 3 min entre cada muestra. Se escogieron estos tiempos de depósito porque en un estudio previo⁷⁰ se determinó que a los 30 min se encuentra formada la capa crecida por el mecanismo de agregados. Por otra parte, las películas Y2 se depositaron a tiempos de 15 a 60 min con intervalos de 5 min entre cada muestra, escogiéndose estos tiempos por la hipótesis manejada en esta tesis que las películas Y2 crecen por el mecanismo ión por ión solamente. A continuación se describen los resultados obtenidos.

IV.2.2.4. Análisis elipsométrico de películas de CdS Y1 y Y2.

En la figura 4.43 se muestran como líneas punteadas los espectros elipsométricos medidos a ángulos de incidencia de 60 y 65° para las películas Y1 de 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 y 27 min depositadas sobre substratos de vidrio. Los espectros experimentales se analizaron considerando el sistema físico mostrado en la figura 4.42. La relación de dispersión SCI se utilizó para calcular las constantes ópticas de la capa interna de CdS. Las constantes ópticas de las capas intermedia y externa compuestas por una mezcla de CdS y espacios vacíos, se modelaron por una aproximación de medio efectivo de Bruggeman. En el caso de la capa de rugosidad, esta se definió como una mezcla de CdS y espacios vacíos (aire) en una proporción de 50-50% en volumen. La estimación de la rugosidad está dada por el espesor de esta capa. En el caso de la capa intermedia porosa el porcentaje en volumen de espacios vacíos se consideró variable en cada proceso de ajuste. En la figura 4.43 se muestran también como líneas sólidas los mejores ajustes al modelo descrito arriba. Podemos ver una correspondencia entre los datos experimentales y calculados con el modelo lo cual indica que éste es bastante adecuado para describir la microestructura de las películas Y1.

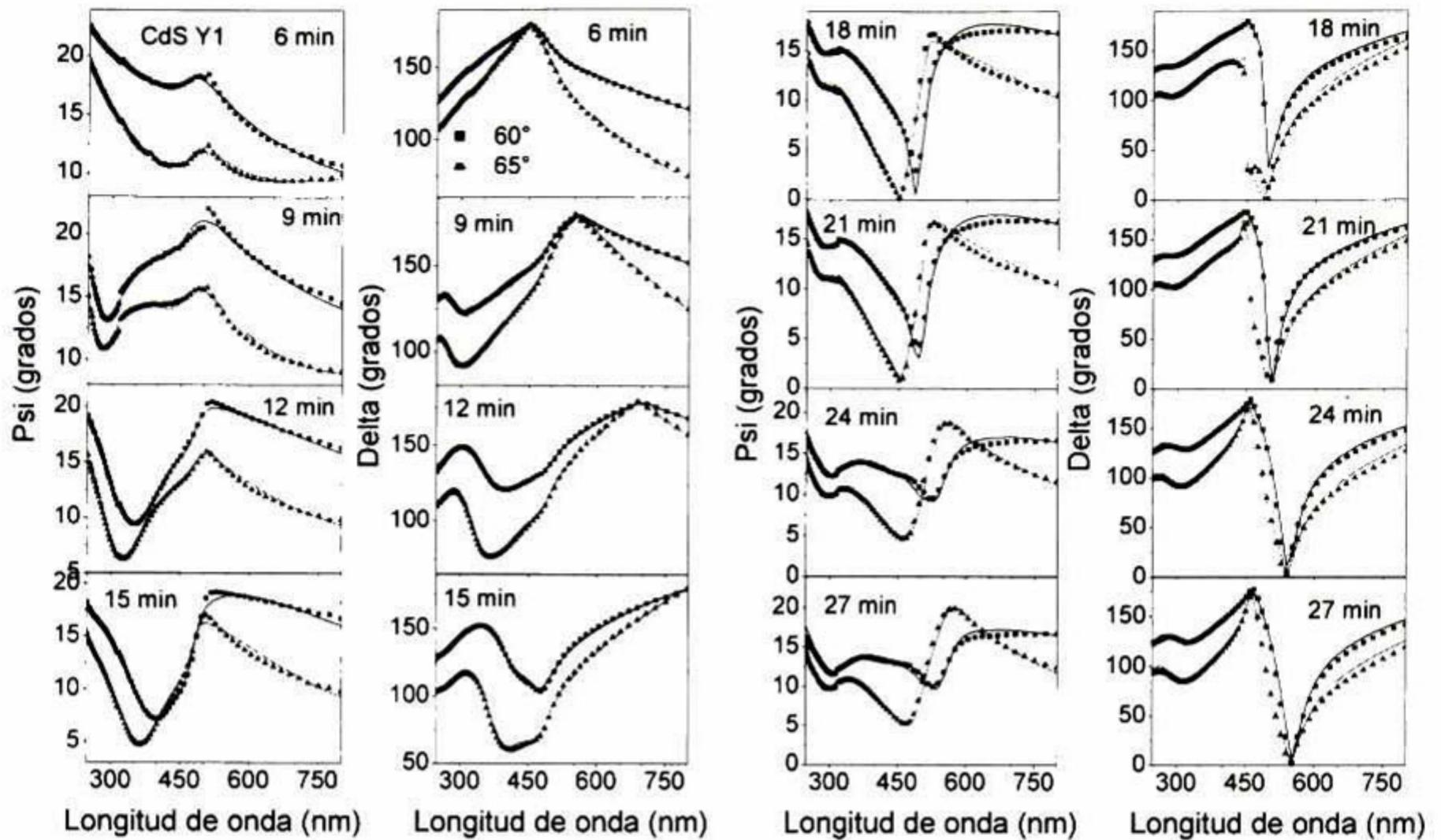


Figura 4.43. Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio a tiempos de depósito de 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 y 27 min. Los ángulos de incidencia fueron 60 y 65°

La tabla 4.7 muestra los espesores de la capa compacta y porosa, la fracción volumen de vacíos en la capa porosa, la rugosidad y el espesor final de la película como función del tiempo de depósito, obtenidos del proceso de ajuste. Estos parámetros proporcionan una idea clara acerca de la cinética de crecimiento y microestructura de las películas Y1, lo cual está de acuerdo con los resultados de D. Lincot y L. Ortega-Borges⁶⁹.

Tabla 4.7. Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de CdS Y1 depositadas sobre sustratos de vidrio.

Tiempo de depósito (min)	Espesor de la capa compacta (nm)	Espesor de la capa porosa (nm)	f_{aire} (%)	Rugosidad (nm)	RMSE	Espesor de la película (nm)
6	19.6	-		13.0	0.281127	19.6
9	54.9			6.9	0.34193	54.9
12	74.8			6.7	0.238867	74.8
15	86.2			9.9	0.335675	86.2
18	84.8	19.2	8.26	5.3	0.839431	104.0
21	78.8	28.4	7.09	6.3	0.537361	107.2
24	82.6	37.3	10.10	7.7	0.517999	119.9
27	85.2	38.7	11.88	9.3	0.557813	123.9

El espesor de la capa compacta es alrededor de los 82 ± 4 nm y se forma durante los 15 primeros minutos de reacción. Después de este tiempo comienza a formarse la capa de agregados cuyo espesor incrementa con el tiempo de depósito. El porcentaje en volumen de espacios vacíos en la capa de agregados varía entre 7 y 12 %, y la rugosidad de las películas varía entre 5 y 13 nm.

Por otra parte, en la figura 4.44 se muestran como líneas punteadas los espectros elipsométricos medidos a ángulos de incidencia de 60° y 65° para las películas Y2 de 15 a 60 min depositadas sobre substratos de vidrio. Los espectros experimentales se analizaron considerando el sistema físico mostrado en la figura 4.49, excepto que en este caso no se considera la capa porosa, las películas crecen únicamente mediante el mecanismo ión por ión. En la figura 4.44 se muestran también como líneas sólidas los mejores ajustes al modelo y podemos ver una correspondencia entre los datos experimentales y calculados lo cual indica que el modelo es bastante adecuado para describir la microestructura de las películas Y2.

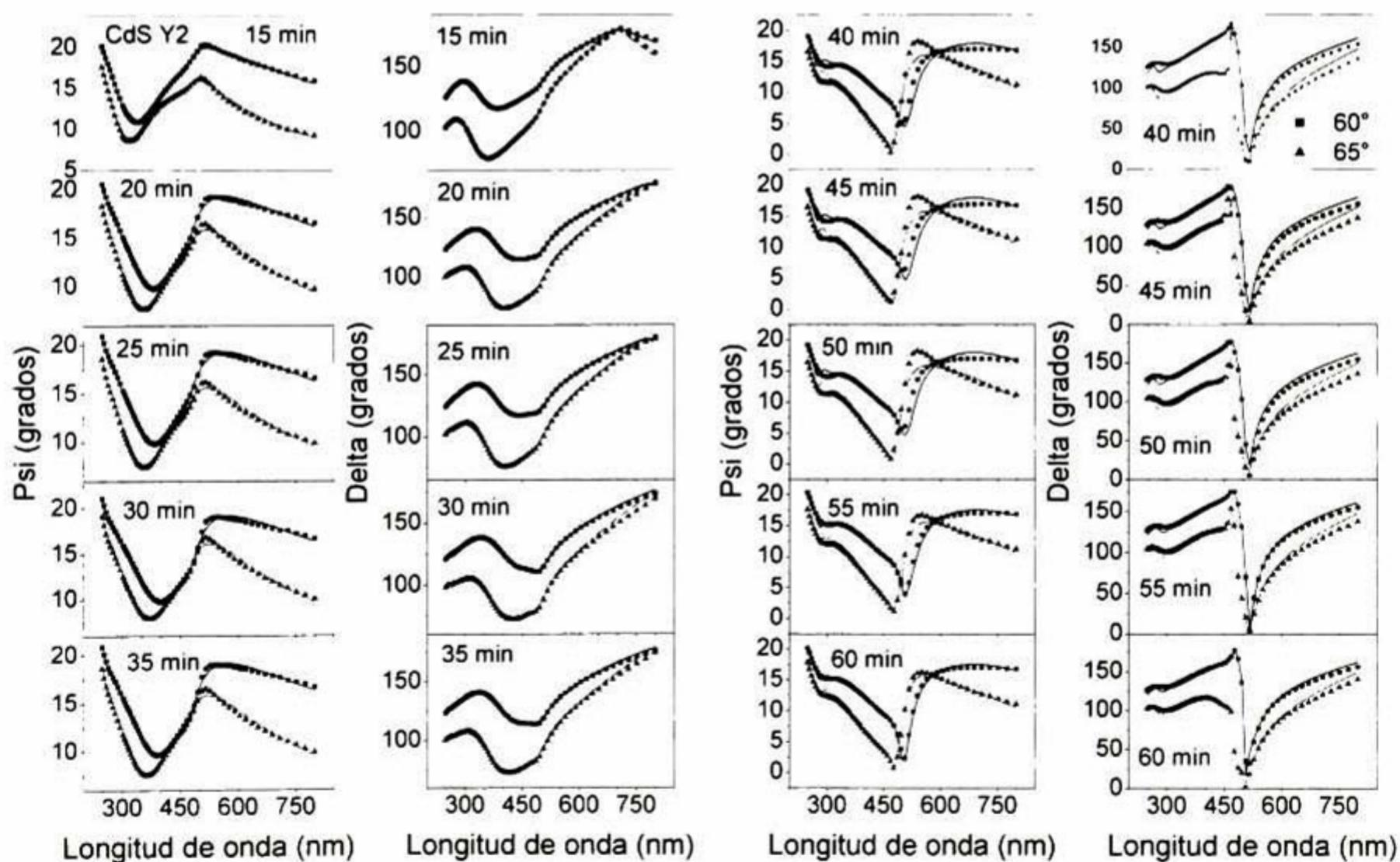


Figura 4.44. Espectros elipsométricos experimentales (líneas punteadas) y calculados con el modelo (líneas sólidas) de las películas de CdS Y2 depositadas sobre substratos de vidrio a tiempos de depósito de 15 a 60 min. Los ángulos de incidencia fueron 60° y 65°

En la tabla 4.8 se muestran los espesores de las películas como función del tiempo de depósito obtenidos a partir del proceso de ajuste.

Tabla 4.8. Parámetros de ajuste del modelo usado para modelar las propiedades ópticas de películas de CdS Y2 depositadas sobre sustratos de vidrio.

Tiempo de depósito (min)	<i>RMSE</i>	Rugosidad (nm)	Espesor de la película (nm)
15	0.208772	9.6	71.7
20	0.274887	11.5	81.8
25	0.269208	10.6	81.8
30	0.362038	13.1	85.6
35	0.314604	12.0	84.3
40	1.059827	12.4	107.5
45	1.137516	11.3	106.8
50	1.091958	11.6	107.1
55	0.631934	11.1	108.5
60	0.600093	11.5	107.4

El espesor terminal de las películas Y2 es alrededor de los 107 ± 2 nm y se alcanza a un tiempo de 40 min. Puede verse de las tablas 4.7 y 4.8 una correspondencia entre los datos de espesores obtenidos mediante el ajuste de los espectros de *R* y *T* (figura 4.31) y los obtenidos mediante el ajuste de datos elipsométricos. Es visto de este análisis que el crecimiento de las películas de CdS estudiadas en esta tesis es similar al señalado por D. Lincot y L. Ortega-Borges⁶⁹, observándose que las películas Y1 están compuestas de dos capas: una compacta crecida en las primeras etapas de la reacción y una capa porosa crecida a tiempos mayores por el mecanismo de agregados. Las películas Y2 están compuestas únicamente por la capa compacta debido a las especies limitantes en su solución de reacción.

En la figura 4.45 se muestran las constantes ópticas *n* y *k* como función de la longitud de onda, obtenidas del análisis elipsométrico para películas Y1 y Y2 a diferentes tiempos de depósito.

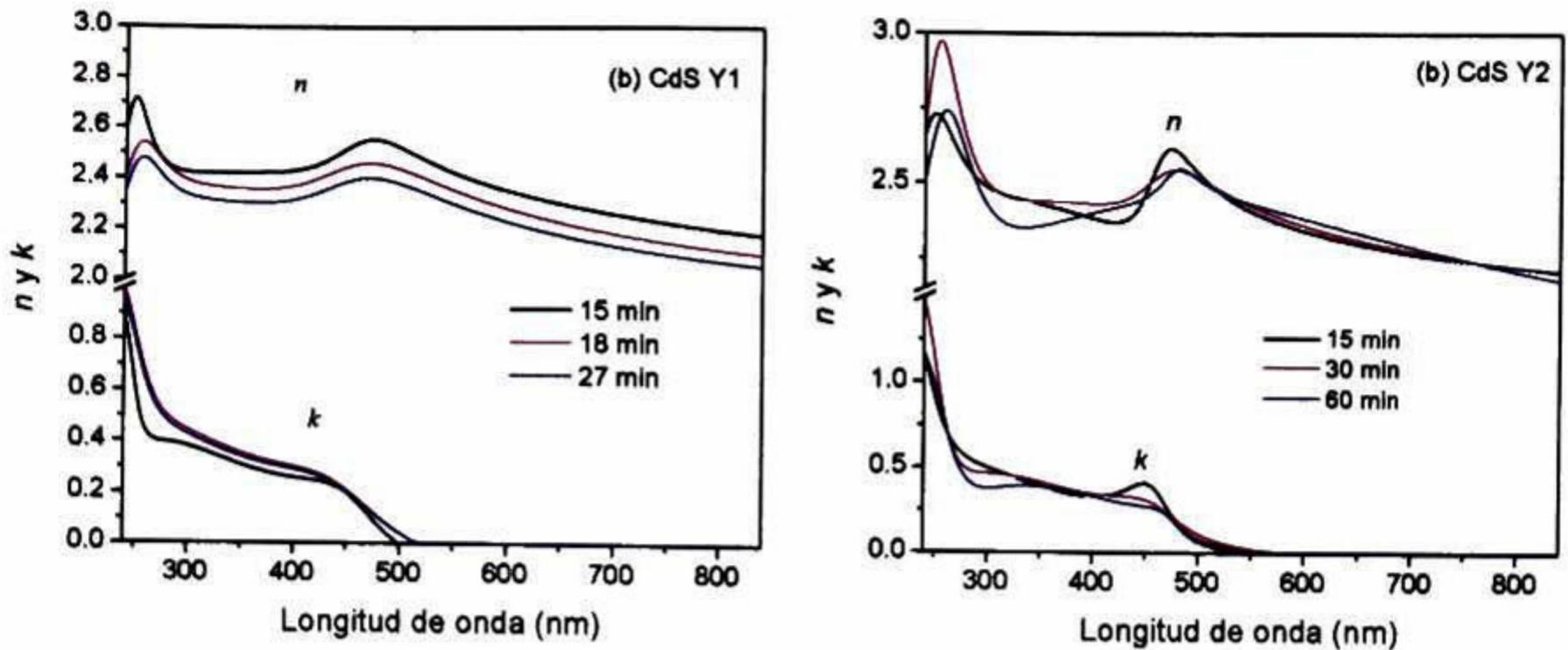


Figura 4.45. Dependencia del índice de refracción n y coeficiente de extinción k con la longitud de onda, para películas de CdS (a) Y1 y (b) Y2, depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes tiempos de depósito.

Puede verse en esta figura que los valores de índice de refracción son ligeramente más altos en las películas Y2 que en las Y1 para tiempos de depósito similares. En las películas Y1, las muestras de 6 a 15 min presentan más altos índices de refracción que las muestras de 18 a 27 min. Estos resultados son consecuencia de la microestructura de las películas. En adición, puede verse que todos los espectros de n muestran una forma muy similar con dos picos centrados alrededor de 480 y 260 nm, los cuales pueden estar relacionados a las transiciones en el borde de absorción fundamental y el gap directo a lo largo del eje $\Delta(\Delta_5 - \Delta_3)$ de la zona de Brillouin de la red cristalina wurtzita de CdS. Las energías asociadas a estas transiciones son E_0 y E_{1A} , respectivamente. En los espectros de k también se puede ver la transición debida al borde de absorción fundamental.

IV.2.3. Conclusiones preliminares.

Se logró obtener exitosamente películas delgadas de CdS sobre sustratos de PEN utilizando diferentes formulaciones de baño químico.

Las propiedades ópticas de las películas depositadas sobre sustratos de PEN no variaron considerablemente de aquellas en las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, indicando la buena compatibilidad de los sustratos de plástico con el proceso de depósito.

Las diferencias en las variables de depósito (concentraciones totales y pH de la solución) entre cada una de las series depositadas producen propiedades ópticas y estructurales diferentes, las cuales pueden atribuirse al proceso de crecimiento.

Las películas Y y Y2 de 60 min depositadas sobre vidrio o PEN tienen propiedades ópticas óptimas para ser utilizadas en celdas solares, el valor de la energía del gap es alrededor de 2.45 eV en ambos tipos de películas y su espesor es alrededor de 100 nm.

El crecimiento en las películas Y1 comienza con la formación de una capa compacta por medio de un proceso ión por ión. El espesor de esta capa es alrededor de 82 ± 4 nm y ocurre en los primeros 15 min de reacción. La siguiente etapa de crecimiento consiste en la formación de una capa porosa sobre la capa interna compacta por medio de un proceso de agregado por agregado. En esta etapa el crecimiento de la película es por la formación de coloides sobre su superficie o por la adhesión de coloides y partículas más grandes de la solución. El espesor de la capa porosa varía con el tiempo de depósito y fue alrededor de 38 nm a los 27 min, con una porosidad ligeramente mayor al 10 %.

El crecimiento de las películas Y2 se lleva a cabo mediante el mecanismo ión por ión hasta los 60 min, llegando a un espesor terminal de 107 ± 2 nm.

IV.3. Películas de ITO\CdS.

En vista de que se determinaron las condiciones óptimas para obtener películas individuales de ITO y CdS con propiedades adecuadas para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, se obtuvieron películas de ITO\CdS sobre sustratos de PEN y se estudiaron sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Las películas de CdS-Y2 se depositaron a diferentes tiempos sobre sustratos de PEN\ITO, utilizando las películas de ITO crecidas con 20 min de tiempo de depósito a una potencia de 100 W.

IV.3.1. Propiedades ópticas.

En la figura 4.46 se muestran los espectros de transmitancia tanto de las películas individuales de ITO y CdS como de la respectiva bicapa ITO\CdS, todas ellas depositadas sobre sustratos de PEN.

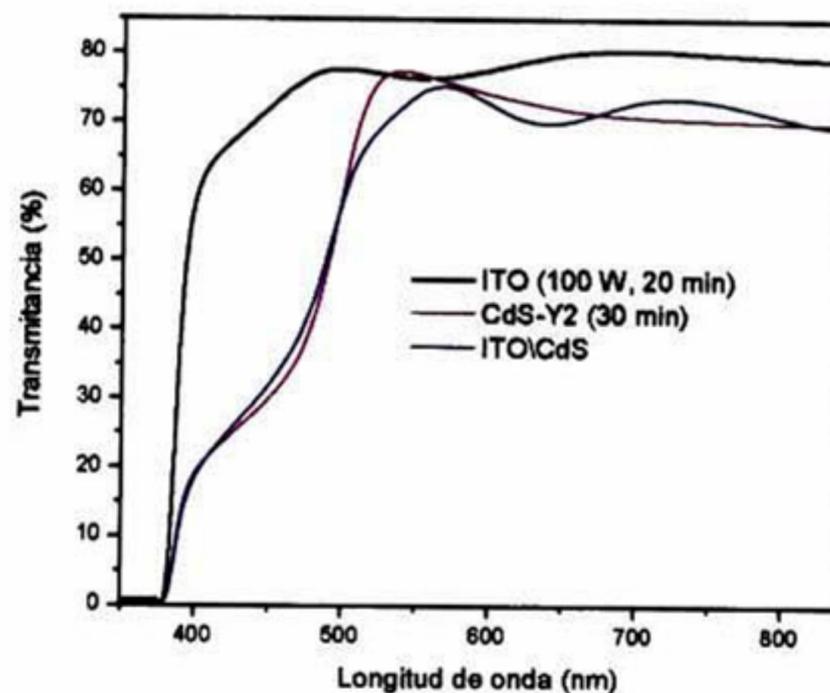


Figura 4.46. Espectros de transmitancia de las películas individuales de ITO (100 W, 20 min) y CdS Y2 (30 min), y del sistema ITO\CdS.

La transmitancia final del sistema ITO\CdS está limitada por la transmitancia del sustrato y de la capa de CdS, sin embargo, la transmitancia es alrededor del 70%. La transmitancia promedio en la región visible (400-800 nm) es de 62.64, 77.10 y 62.69 % para las películas de CdS, ITO e ITO\CdS, respectivamente, estos valores son comparables a los reportados en la literatura para películas de ITO\CdS depositados sobre sustratos de vidrio^{71.72}.

En la figura 4.47 se muestran los espectros de transmitancia de las bicapas ITO\CdS con las películas de CdS depositadas a tiempos de depósito de 15, 30, 60 y 90 min.

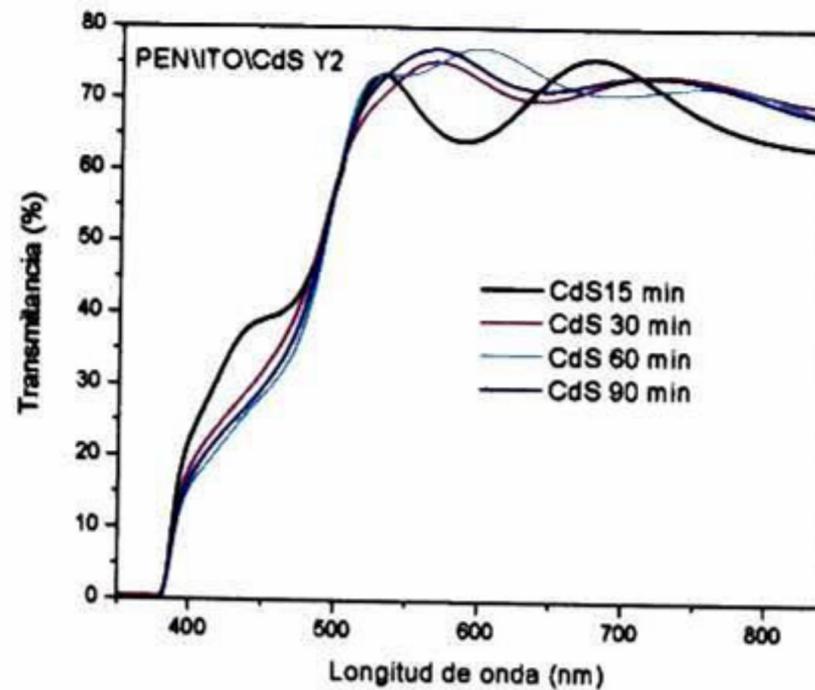


Figura 4.47. Espectros de transmitancia de películas de ITO\CdS-Y2 depositadas sobre substratos de PEN a diferentes tiempos de depósito de CdS.

Puede verse en esta figura el borde de absorción del CdS alrededor de los 500 nm. La transmitancia de las películas oscila entre 65 y 78 % en longitudes de onda mayores al borde de absorción, y la transmitancia promedio en la región visible fue 62.01, 62.69, 62.42 y 62.75 % para las películas de ITO\CdS con tiempos de depósito de CdS de 15, 30, 60 y 90 min, respectivamente. No hubo variación considerable de la transmitancia del sistema con el tiempo de depósito de películas de CdS.

El valor de la energía del gap, obtenido a partir de los espectros de T mediante la ecuación 4.13 y el modelo de transiciones directas entre bandas de energía parabólicas, fue 2.44 eV para todas las películas. No hubo variación considerable en el valor del gap en las películas de CdS crecidas sobre substratos de PEN y de PEN\ITO.

IV.3.2. Propiedades estructurales.

En la figura 4.48 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de ITO\CdS con CdS a diferentes tiempos de depósito. Se observan las señales de difracción correspondientes a ITO y la señal producida por el plano (002) del CdS hexagonal. La razón de intensidades

a ITO y la señal producida por el plano (002) del CdS hexagonal. La razón de intensidades $I_{\text{CdS}(002)}/I_{\text{ITO}(400)}$ incrementa con el incremento del tiempo de depósito en las películas de CdS, indicando el aumento en el espesor de la película de CdS.

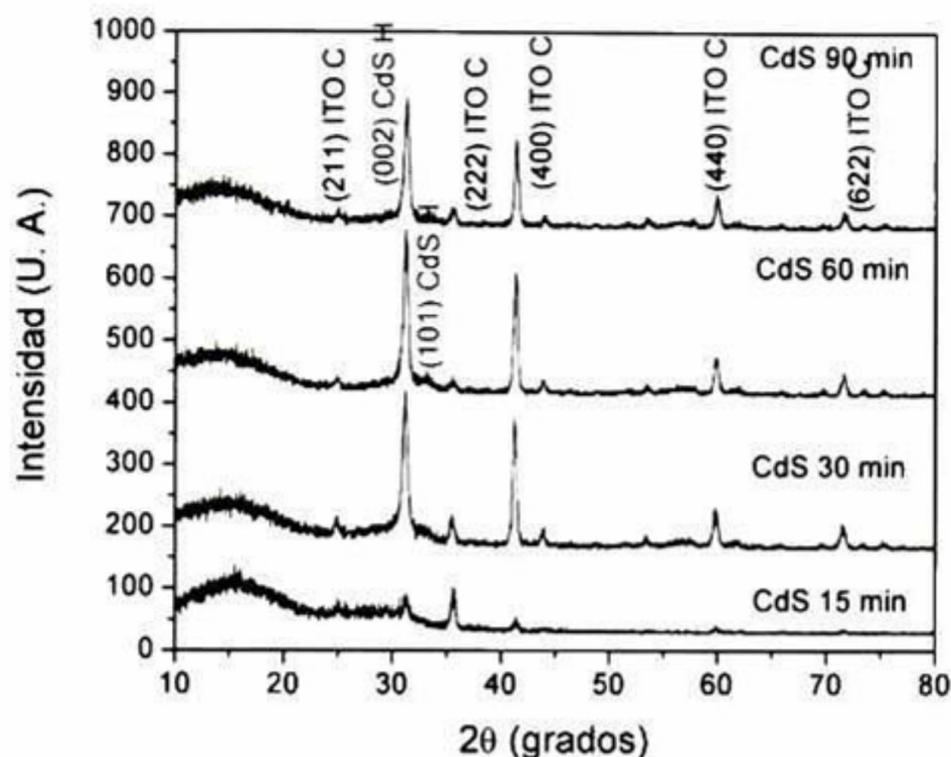


Figura 4.48. Patrones de difracción de rayos X de películas de ITO\CdS sobre substratos de PEN.

A partir de los difractogramas de la figura 4.56 se calculó el parámetro de red de las películas de CdS en la bicapa ITO\CdS utilizando la posición de los picos mediante la ecuación 4.16. El parámetro de red fue 6.64, 6.659, 6.658 y 6.651 Å para las películas de CdS de 15, 30, 60 y 90 min, respectivamente. Los valores de parámetro de red en las películas de CdS depositadas sobre ITO/PEN son menores que los correspondientes en las películas de CdS depositadas sobre PEN, lo cual indica que la cantidad de esfuerzos de tensión en la interfaz película-substrato es mayor en la bicapa que en la película sobre el substrato solo. Por otra parte, el tamaño de cristalito promedio de las películas de CdS en la bicapa de ITO\CdS calculado con la ecuación de Scherrer fue alrededor de 21-22 nm para todas las películas.

IV.3.3. Propiedades eléctricas.

Se midió la resistencia de las películas de CdS en la bicapa ITO\CdS como se indica en la sección III.7.3 y se calculó la resistividad de las películas con la ecuación 3.5. La resistividad de todas las películas fue del orden de $10^4 \Omega\text{cm}$, la cual está de acuerdo con los valores reportados en la literatura para películas de CdS..

V. Conclusiones generales y Perspectivas.

V.1. Conclusiones.

- El proceso de depósito por erosión catódica RF permite obtener películas de ITO sobre sustratos de PEN a temperatura ambiente con resistividades del orden de $10^{-4} \Omega\text{cm}$ y transmitancia alrededor de 80%, manteniendo la integridad sustrato.
- Las películas de ITO depositadas sobre PEN depositadas bajo condiciones de 100 W de potencia y 20 min de tiempo de depósito tuvieron orientación preferencial (400), resistividad eléctrica de $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ y transmitancia alrededor de 80%, con figura de mérito de $30.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, estas propiedades son adecuadas para aplicaciones como conductor transparente.
- El proceso de depósito por baño químico libre de amoníaco y con formulaciones diluidas en cadmio y tiourea permite obtener películas de CdS sobre sustratos de PEN con propiedades ópticas similares a las de las películas depositadas sobre sustratos de vidrio.
- Las películas de CdS Y2 presentan un valor de E_g alrededor de 2.45 eV y se obtienen con espesores del orden de 100 nm a los 30 min, lo cual es favorable en aplicaciones como ventana óptica en celdas solares.
- Las variantes en los baños de reacción que se utilizaron para el depósito de películas de CdS con respecto a los trabajos realizados anteriormente en la Unidad, mejoraron la calidad de las películas obtenidas. Se obtuvieron películas bien adheridas al sustrato en las formulaciones más diluidas durante todos los tiempos de reacción.
- El estudio de las propiedades ópticas de las películas de CdS mediante la técnica de elipsometría permitió conocer el mecanismo de crecimiento de las películas y determinar el tiempo en el cual se lleva a cabo el cambio de mecanismo de crecimiento.

V.2. Perspectivas.

- El concepto de flexibilidad en los dispositivos flexibles está relacionado con la capacidad del dispositivo de ser enrollado. Sin embargo, las capas inorgánicas depositadas sobre substratos plásticos son frágiles por naturaleza, propensas a agrietarse bajo el doblado mecánico. Si la muestra es sujeta a un esfuerzo mayor que el esfuerzo de cedencia de la película pero menor que el del substrato, el substrato se recupera de la deformación elástica pero la película se agrieta, lo cual produce la falla del dispositivo. El doblado cíclico de la muestra también puede producir la falla del dispositivo. Para saber si las películas depositadas sobre PEN estudiadas en esta tesis son adecuadas para aplicarse en un tipo de dispositivo flexible es necesario realizar mediciones de flexibilidad mecánica que nos den las propiedades de interés (por ejemplo la resistividad eléctrica) en función del radio de doblado y en función de un gran número de ciclos.
- Se mencionó que las películas de ITO y CdS pueden ser aplicables como conductor transparente y ventana óptica, respectivamente, en un dispositivo. Un tema de investigación subsiguiente es la aplicación de estas capas en un dispositivo. Se puede estudiar el sistema CdS/ITO/PEN como diodo rectificador, por ejemplo, para el cual se requiere realizar mediciones eléctricas adicionales a la caracterización realizada en esta tesis.
- Debido a que la absorción de luz por el PEN se extiende hasta los 380 nm, este polímero absorbe la luz ultravioleta presente en la radiación solar terrestre, lo cual produce fotodegradación del polímero causando fragilidad y amarilleado. Un tema de investigación interesante es el depósito de recubrimientos transparentes en el visible como ZnO que mejoren el tiempo de vida del PEN.
- Las películas de ITO estudiadas en esta tesis tienen buena resistividad eléctrica y buena transmitancia en el visible. Otro trabajo de investigación referente a estas películas es el estudio de sus propiedades ópticas en la región de infrarrojo para conocer datos como la reflectancia, que es útil si las películas se quisieran aplicar, por ejemplo, como reflectores de calor. La frecuencia de plasma de las películas de ITO se encuentra por lo general en el

infrarrojo cercano y nos sirve para conocer la concentración de portadores de las películas a partir de estudios ópticos.

- Puesto que el objeto principal de esta tesis es que las películas estudiadas se puedan aplicar en cualquier tipo de dispositivo, es interesante conocer las propiedades ópticas (como índice de refracción y coeficiente de extinción) de las películas depositadas sobre PEN y del mismo PEN. Debido a que el PEN es un material anisotrópico, el estudio de sus propiedades ópticas con la técnica de elipsometría involucra un grado de complejidad más alto que el abarcado para el estudio de las películas depositadas sobre vidrio, ya que el software utilizado no cuenta con las herramientas para analizar este tipo de materiales.

Anexo 1.

Artículo publicado.

Optical properties and layer microstructure of CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process

M.G. Sandoval-Paz^a, M. Sotelo-Lerma^b, A. Mendoza-Galvan^d, R. Ramírez-Bon^{a,*}

^a Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro., México

^b Centro de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, 83190 Hermosillo, Son., México

Received 27 May 2006; received in revised form 15 July 2006; accepted 14 September 2006

Available online 23 October 2006

Abstract

In this work we report the optical and structural properties of chemically deposited CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process. The deposition process is based in the substitution of ammonia by sodium citrate as the complexing agent in the reaction solution. We applied spectroscopic ellipsometry and optical transmission and reflection spectroscopy to determine the thickness, optical constants and energy band gap of a set of CdS samples obtained by this process at different deposition times. Additionally, the spectroscopic ellipsometry analysis provided information about the microstructure and kinetic growth process of the CdS films. We found that experimental data fit quite well with a model of two different layers, corresponding to different growing stages, to simulate the CdS films. The first layer, formed at the earlier growing stages by means of the ion by ion deposition process, was assigned to a pure compact CdS layer and their optical properties were simulated by a Kramers–Kronig consistent model. The second external layer composed by a mixture of CdS and voids was modeled by the Bruggeman effective medium approximation. The results were compared to those obtained for a set of CdS samples obtained from a deposition process which employs ammonia in the reaction solution.

© 2006 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Ammonia; Cadmium sulfide; Deposition process; Optical properties

1. Introduction

Nowadays CdS is a very important technological semiconductor material which has been studied for decades. CdS thin films have been applied in a variety of devices such as photodetectors, piezoelectric transducers, bolometers, solar cells [1–8], etc. Since the first reports in the early 90's on the fabrication of high efficiency solar cells based on CdS/CdTe and CdS-CuInSe₂ thin film heterostructures [1,9], the interest on this material has increased. CdS polycrystalline thin films with an energy band gap around 2.4 eV are up to now the best window layers for the p-type absorbing materials CdTe and CuInSe₂ in these heterojunction solar cells. The chemical bath deposition (CBD) is the deposition technique most widely employed to obtain CdS films for this specific application. The CBD process is a simple and inexpensive technique to obtain homogeneous, hard, adherent, transparent and stoichiometric CdS thin films. Typically, chemically deposited CdS films are formed from the

reaction between a cadmium salt and thiourea in an ammoniacal alkaline solution. The main role of ammonia in the CBD process is as complexing agent for the cadmium ions in the reaction solution. It is clear that the fabrication of CdS by CBD for large scale solar cell production represents a serious environmental problem because the employment of large amounts of ammonia, which is toxic, is highly volatile and harmful for the environment [10,11]. Some efforts have been dedicated to the investigation of CBD processes for the deposition of good quality CdS films, which reduce this environmental problem. One of the main approaches is the substitution of ammonia as the complexing agent of cadmium ions in the CBD process [10,12].

In recent papers we reported the properties of CdS films deposited by an ammonia-free CBD process employing sodium citrate as the complexing agent substituting ammonia [13–15]. We have found that good quality highly oriented CdS films can be obtained from a cadmium chloride, thiourea and sodium citrate alkaline solution. The CdS films obtained from this ammonia-free process showed properties comparable and even better than those of CdS films obtained from an ammonia based CBD process. In this work we have applied optical spectroscopies to determine

* Corresponding author. Tel.: +52 442 4414906; fax: +52 442 4414937.
E-mail address: rrbonia,qro.cinvestav.mx (R. Ramírez-Bon).

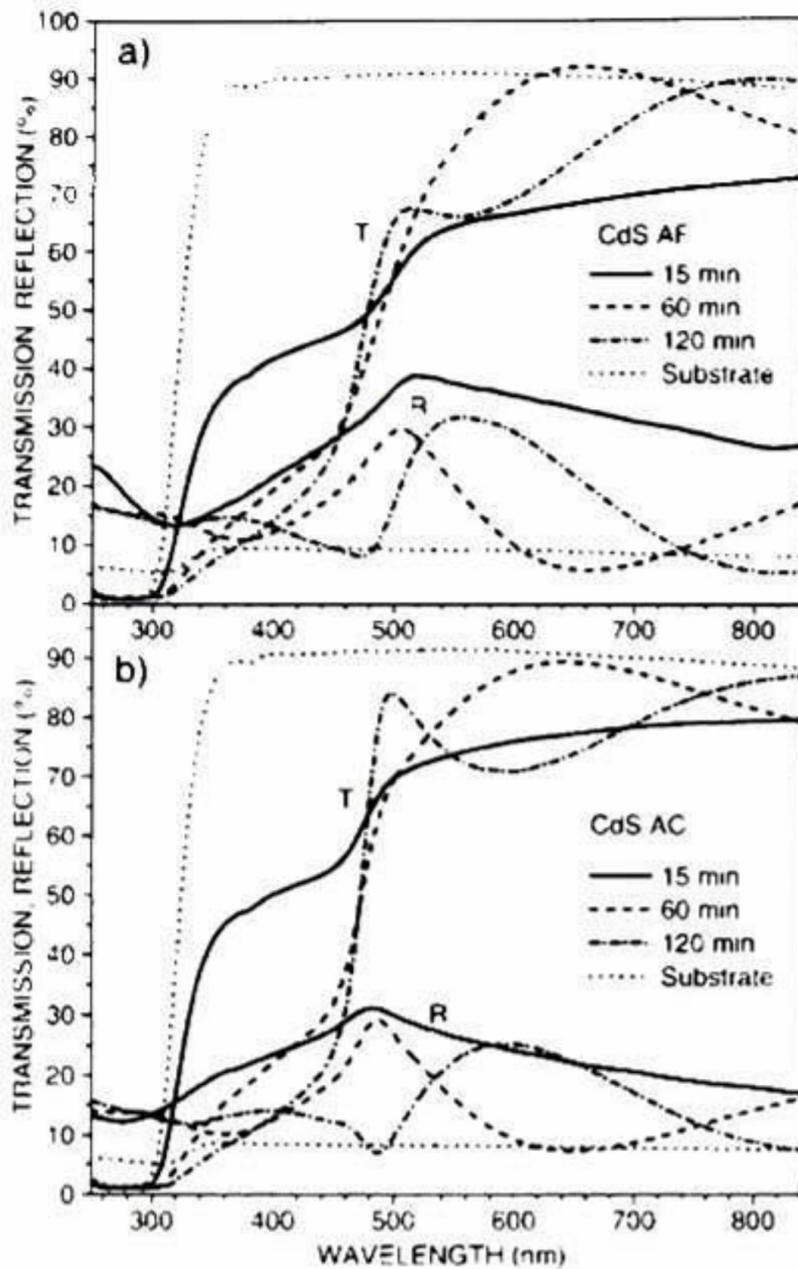


Fig. 1. Optical transmission and reflection spectra of a) CdS AF and b) AC films deposited for 15, 60 and 120 min.

optical and structural properties of CdS films obtained from the previously reported ammonia-free CBD process. The thickness, refractive index and energy band gap of the films were obtained from optical transmission and reflection spectroscopy. Spectroscopic ellipsometry (SE) was applied to obtain the thickness and the optical constants n and k . Furthermore, taking advantage on the sensitivity of SE to the microstructure of multi layer film systems it was obtained additional information about the microstructural properties of the CdS films. These results provided some information about the growth kinetic in the CBD process.

2. Experimental details

Two sets of CdS films were deposited on glass slide substrates by means of the CBD technique. One of the sets of CdS films was deposited in an ammonia-free reactive solution and the other one in a reactive solution containing ammonia. The sets of CdS films were labeled AF and AC respectively. The CdS AF films were deposited in a solution containing 20 ml of 0.05 M CdCl₂, 20 ml of 0.5 M C₆H₅O₇Na₃ (sodium citrate), 5 ml of 0.5 M KOH, 5 ml of a pH 10 borate buffer and 10 ml of 0.5 M CS(NH₂)₂. The solution was added with deionized water to complete the volume of 100 ml of the beaker. The sodium citrate is the complexing agent in this reaction solution containing 1.83 mg/ml of CdCl₂

and 3.8 mg/ml of thiourea. On the other hand, the CdS AC films were deposited in a solution containing 25 ml of 0.1 M CdCl₂, 20 ml of 1 M C₆H₅O₇Na₃, 5 ml of 1 M KOH, 5 ml of a pH 10 NH₄Cl/NH₄OH buffer and 10 ml of 1 M CS(NH₂)₂. The solution was added with deionized water to complete the volume of 100 ml of the beaker. Both ammonia and sodium citrate are complexing agents in this reaction solution, which contains 4.58 mg/ml of CdCl₂ and 7.6 mg/ml of thiourea. In both cases, the temperature of the reaction solution was set up at 70 °C. A set of five samples was deposited in each case by placing five substrates in the reaction beaker and removing them subsequently from the solution after 15, 30, 60, 90 and 120 min, respectively. The CdS films obtained were yellowish, homogeneous, hard, specularly reflecting with very good adherence to the substrate. The transmission and reflection (T & R) optical spectra of the films were measured with a Scientific Computing International (SCI) FilmTek™3000 spectrometer. SE measurements were carried out with a Jobin-Yvon DH-10 ellipsometer at two different incident angles, 60° and 70°. The crystalline structure of the films was studied by X-ray diffraction (XRD) measurements obtained with a Rigaku Dmax-2100 X-ray diffractometer.

3. Results and discussion

In Fig. 1 the optical transmission (T) and optical reflection (R) spectra of a) CdS AF films and b) CdS AC films deposited for 15, 60 and 120 min are shown. For reference it was included in both graphs the T and R spectra of the glass substrate. It is observed that the absorption edge is between 500–520 nm for AF films and between 490–500 nm for AC films. In the region of wavelengths higher than the absorption edge, it can be seen that the T spectra of both types of films are below the T spectrum of the substrate and that the R spectra are above the R spectrum of the substrate. This is because all the CdS films have refractive index higher than that of the substrate. The T and R spectra of the films deposited for 60 and

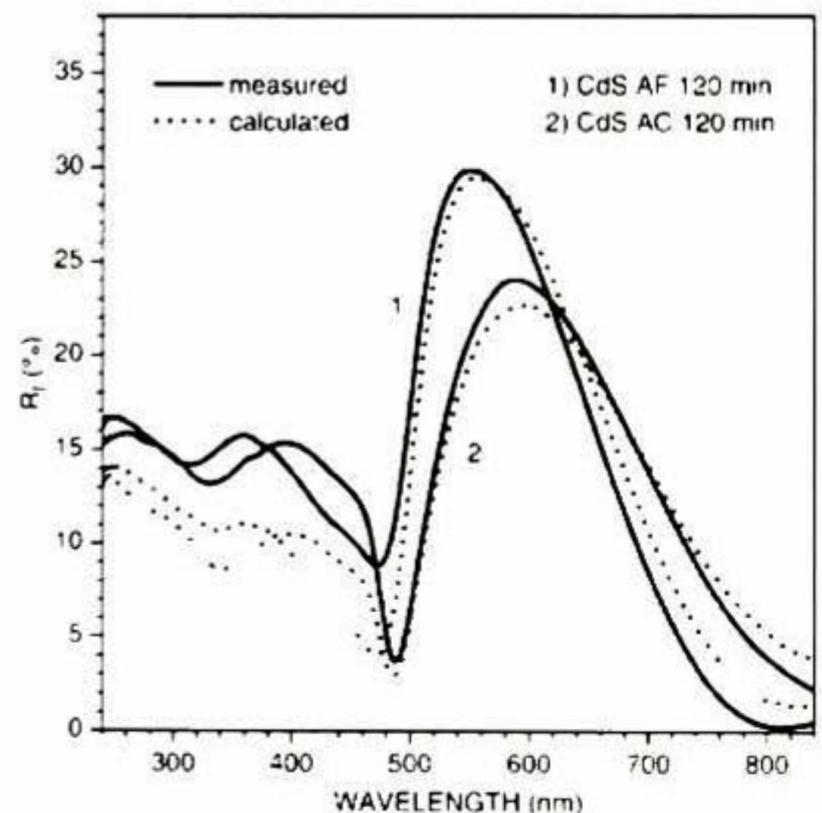


Fig. 2. Measured and calculated optical reflection spectra of CdS AF and AC films deposited for 120 min.

Table 1
Optical parameters obtained from the analysis of the *T* & *R* spectra of the CdS AF and AC films deposited for 90 and 120 min

Sample	R_f		λ (nm)	n_s	n	E_g (eV)	d (nm)
	R_{fmax}	R_{fmin}					
AF 90 min	31.2		525	1.52	2.32	2.53	190
AF 120 min	29.8	0	748	1.51			
		0.25	812	1.50	2.28	2.56	185
AC 90 min	24.3		564	1.50	2.11	2.60	210
AC 120 min	24.1	2.11	828	1.48			
		2.21	840	1.49	2.11	2.59	234

120 min clearly display interference oscillations. The maxima of the *T* spectra coincide approximately with a point in the *T* spectrum of the substrate; meanwhile the minima of the *R* spectra lie approximately in points of the *R* spectrum of the substrate. The thickness, *d*, and refraction index, *n*, of the CdS films were calculated from the *R* spectra shown in this figure. For this, the optical reflection of the CdS films, R_f , was obtained from the reflection, *R*, of the substrate-film system, plotted in Fig. 1, by means of the Eq. (1) [16]

$$R_f = \frac{2R - R_s - RR_s}{2 - 3R_s + RR_s} \quad (1)$$

where R_s is the optical reflection of the substrate, which is also plotted in Fig. 1. R_f was also measured by eliminating the optical reflection of the substrate in samples where the substrate back surface was smeared to disperse the incident light. The results for the measured and calculated R_f of the CdS AC and AF films deposited for 120 min are plotted as solid and dotted lines, respectively, in Fig. 2. It is observed a good agreement between the calculated and measured spectra in the non-absorbing region. The values of the maxima, R_{fmax} , in the R_f spectra can be used to

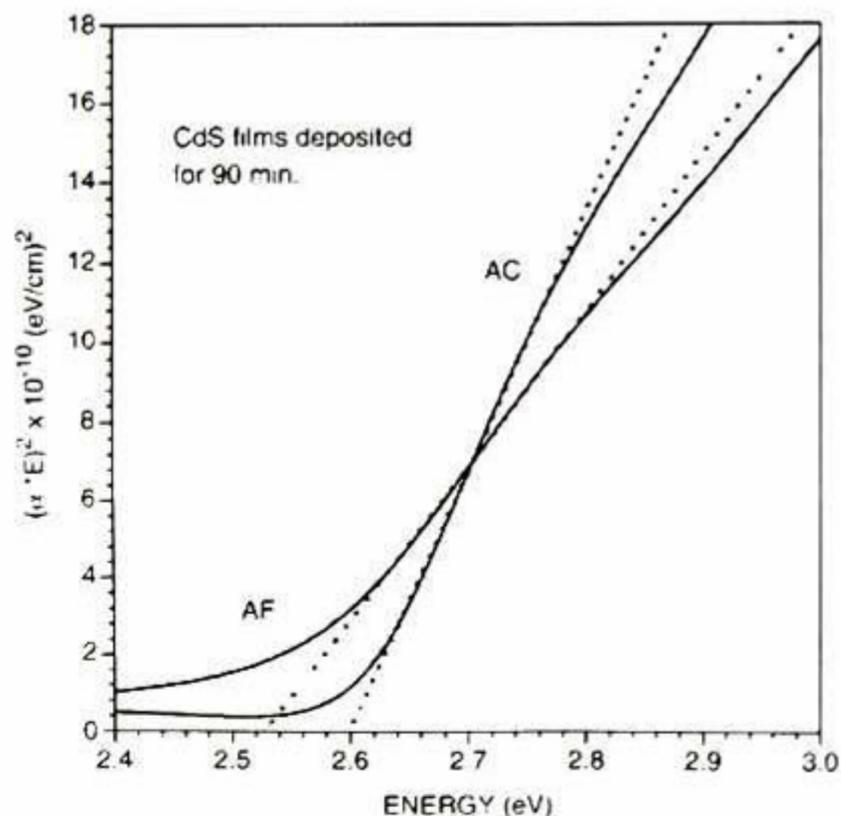


Fig. 3. $(\alpha \cdot E)^2$ vs *E* dependencies in the region of the absorption edge for CdS AF and AC films deposited for 90 min

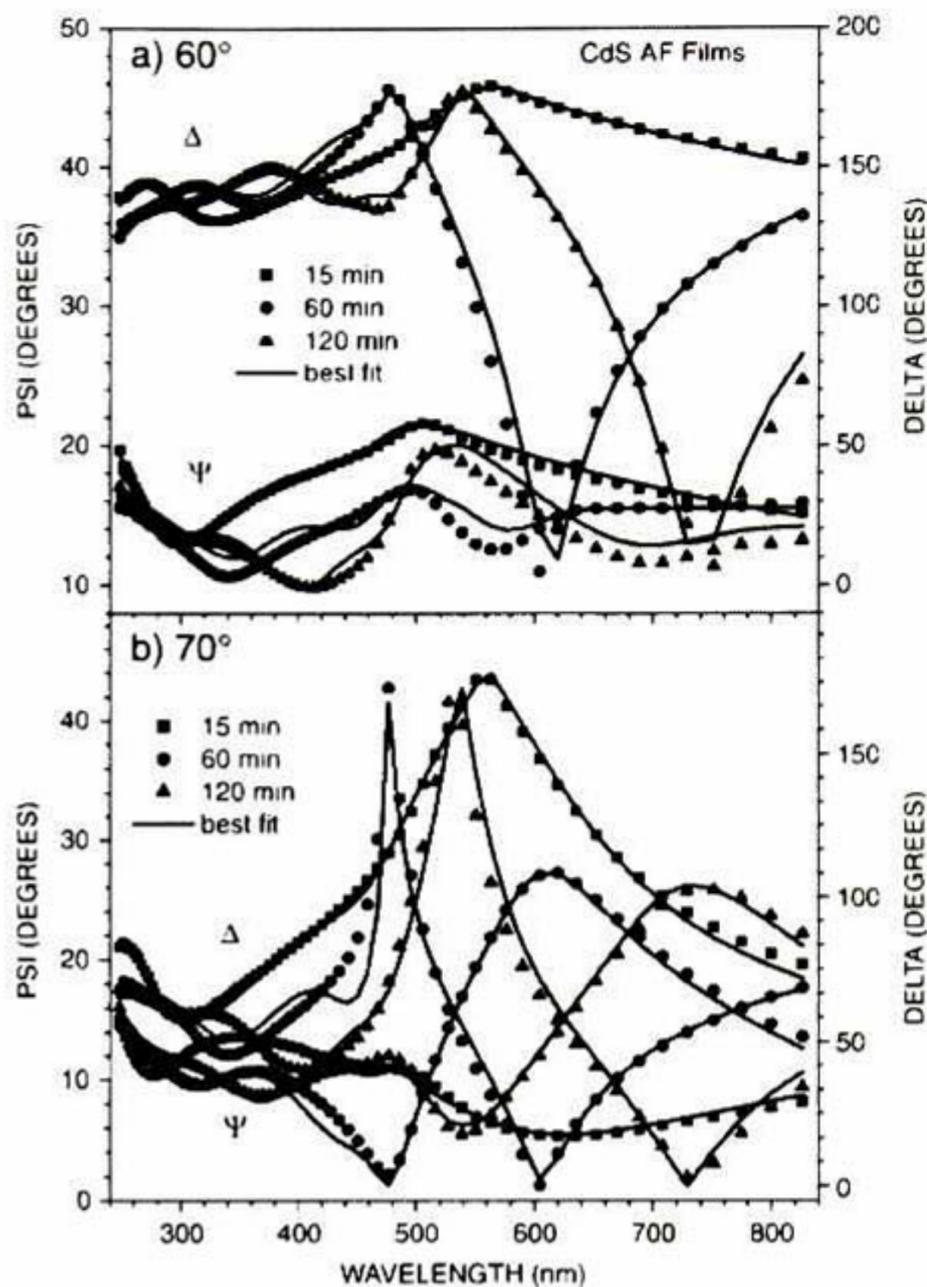


Fig. 4. Delta and Psi spectra of CdS AF films deposited for 15, 60 and 120 min, measured at a) 60° and b) 70°. The solid lines represent the best fitting to the theoretical model.

calculate the refraction index of the films, *n*, by substituting in Eq. (2) [16]

$$R_{fmax} = \left(\frac{n^2 - n_a n_s}{n^2 + n_a n_s} \right)^2 \quad (2)$$

where, $n_a = 1$ and n_s are the refraction index of air and glass substrate, respectively. Then, the thickness of the films is obtained from Eq. (3) [16]

$$\frac{1}{d} = 4n \left(\frac{1}{\lambda_{min}} - \frac{1}{\lambda_{max}} \right) \quad (3)$$

where, λ_{max} and λ_{min} are the wavelengths at two consecutive maximum and minimum in the R_f spectrum. Eqs. (2) and (3) are

Table 2
Microstructural parameters of the CdS AF films as a function of deposition time obtained from the SE analysis

Deposition time (min)	Compact layer thickness (nm)	Porous layer thickness (nm)	f_{arr} (%)	Roughness (nm)	Film thickness (nm)
15	57			4.4	52
30	58	45	10.7	4.9	103
60	68	76	12.4	5.5	144
90	73	94	14.1	3.9	167
120	80	99	11.1	6.3	179

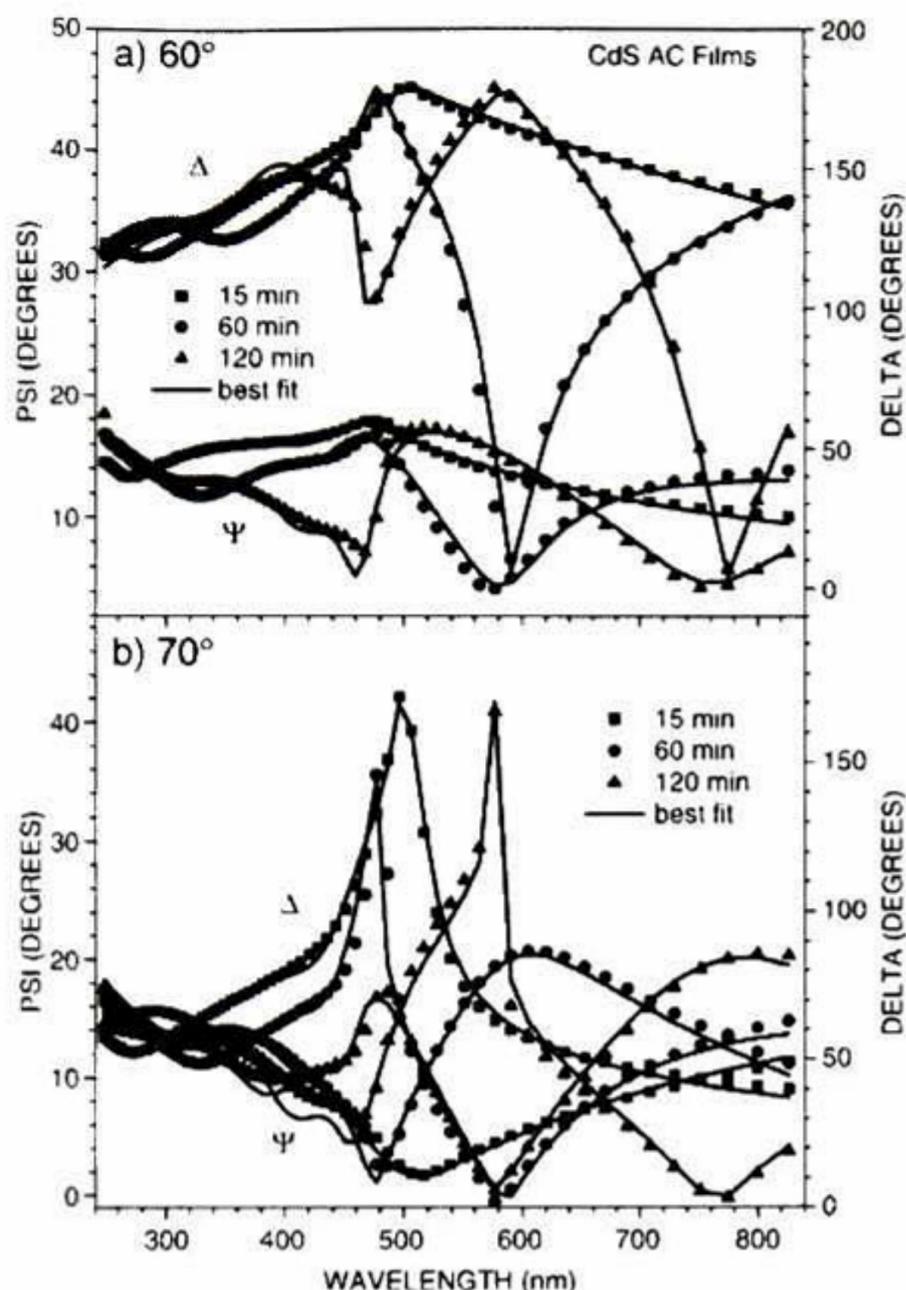


Fig. 5. Delta and Psi spectra of CdS AC films deposited for 15, 60 and 120 min, measured at a) 60° and b) 70°. The solid lines represent the best fitting to the theoretical model.

valid when $R > R_s$, which is this case. The refractive index and thickness obtained for both types of CdS films deposited for 90 and 120 min are shown in Table 1. It can be seen that CdS AF films are thinner with higher refractive index than CdS AC films. The average values of the refractive index are 2.30 and 2.11 for the AF and AC films, respectively.

The T spectra of the films were converted to optical absorption spectra and then to $(\alpha E)^2$ vs E dependencies to determine the energy band gap E_g of the films by fitting to the model of direct allowed transitions between parabolic energy bands, given by Eq. (4) [17],

$$\alpha(E) = \frac{A(E - E_g)^{1/2}}{E} \quad (4)$$

In this equation, E is the energy of the incident radiation, α is the optical absorption coefficient, related to the optical density, OD, by $\alpha = OD/d$, where d is the thickness of the film. In Fig. 3 the fits to this model in the absorption edge region of the $(\alpha \times E)^2$ vs E dependencies for the AC and AF films deposited for 90 min are shown. The solid lines correspond to the experimental data and the dotted ones to the best fit to the theoretical model. The intersection of the dotted lines with the E axis provides the value of E_g in each case and the obtained values are given in Table 1. As can be seen the values of E_g for AC films are higher than

Table 3
Microstructural parameters of the CdS AC films as a function of deposition time obtained from the SE analysis

Deposition time (min)	Porous layer thickness (nm)	f_{air} (%)	Roughness (nm)	Film thickness (nm)
15	54	10.4	6.3	54
30	96	8.6	6.4	96
60	148	6.6	11.6	148
90	197	8.8	10.2	197
120	207	7.2	10.2	207

those for AF films. The average values of E_g for CdS AC and AF films were 2.58 and 2.51 eV respectively. The results obtained from the analysis of the R and T spectra of the CdS films are in agreement with those reported in Ref. [13], where the thickness of similar CdS films was obtained from a fit of the T and R spectra to a model of two layers representing the substrate and CdS film.

The analysis of the SE experimental data was done by a physical model representing the layer structure of the films, which considered information about the CBD process. D. Lincot and R. Ortega-Borges reported an *in-situ* analysis about the CdS deposition process by CBD employing the quartz crystal microbalance and electrochemical impedance techniques [18]. They found that the growth of the CdS films takes

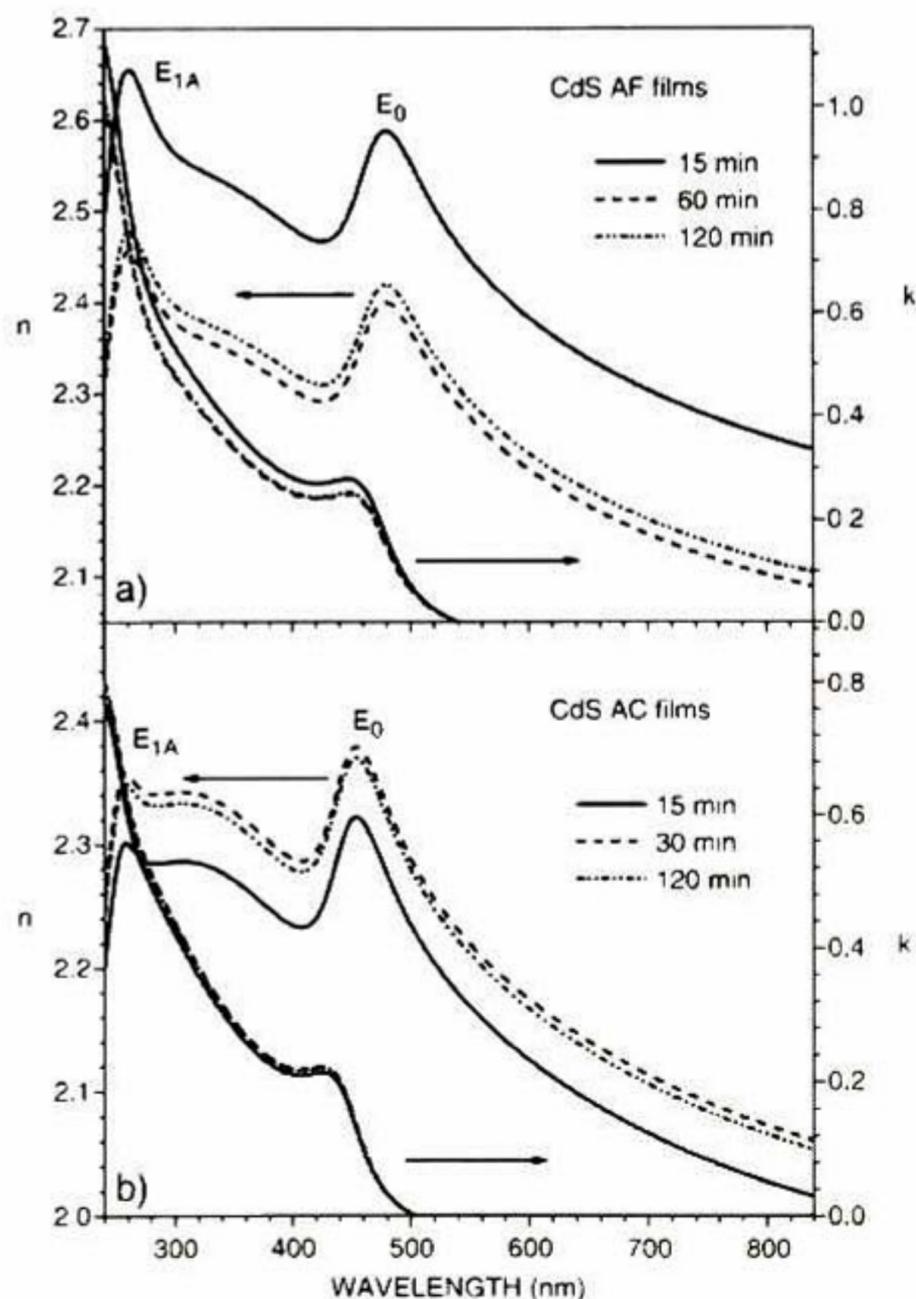


Fig. 6. Spectral dependence of the optical constants n and k of a) CdS AF and b) AC films deposited for 15, 60 and 120 min

place in two consecutive steps, the formation of a dense compact inner layer followed by the formation of a porous external layer. The compact inner CdS layer is formed at the earlier growth stages by the ion by ion process; meanwhile, the external porous CdS layer is formed at larger deposition times by the cluster by cluster process. Based on these observations, it was proposed a system of three layers to represent the microstructure of the CdS films as follows: an inner pure compact CdS layer, an intermediate porous layer composed by a mixture of CdS and voids and an external layer similar to the intermediate one to represent the roughness of the films. The dispersion relation used to parameterize the optical constants of the inner CdS layer was that given by the SCI model, which is consistent with Quantum Mechanics and obeys the Kramers–Kronig relation [19]. The optical constants of the intermediate and external layers, composed by a mixture of CdS and voids, were modeled by an *effective media* approximation. In particular, it was used the Bruggeman model, which is very appropriate for heterogeneous thin films. According to this model, the effective dielectric function, ϵ , of these layers, obeys Eq. (5) [20–22]

$$f_{\text{CdS}} \frac{\epsilon_{\text{CdS}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{CdS}} + 2\epsilon} + f_{\text{air}} \frac{\epsilon_{\text{air}} - \epsilon}{\epsilon_{\text{air}} + 2\epsilon} = 0 \quad (5)$$

where, ϵ_{CdS} and ϵ_{air} are the dielectric functions of CdS and air, respectively, and f_{CdS} and f_{air} are the volume fraction of CdS and voids (air) in the mixture layer. For the case of the external roughness layer it was defined as a mixture of CdS and voids in a proportion 50–50% vol. The estimation of the roughness was given by the thickness of this layer. In Fig. 4 the SE measurements performed at incident angles of a) 60° and b) 70° for CdS AF films deposited for 15, 60 and 120 min are shown in scatter plots. The solid lines represent the best fits to the three layers model described above and it is observed very good agreement between the experimental data and the theoretical fit in both graphs. Table 2 shows the thickness of the compact and porous layers, the volume fraction of voids in the porous layer, the roughness and thickness of the CdS AF films as a function of the deposition time, obtained from the fitting process. These parameters provide a clear idea about the growth kinetic and microstructure of the films, which agrees with the results of Lincot and Ortega-Borges. The thickness of the compact and porous CdS layers is between 57–80 nm and 45–99 nm respectively and both increase with deposition time. The volume percentage of voids in the porous layer has values between 10.7 and 14.1% and the roughness of the films is very small with values around 5 nm. It is worthy to be noticed that the film deposited for 15 min develops only the inner compact layer, which suggests that the duration of the ion by ion growth stage is at least of this period. The thickness of the films deposited for 90 and 120 min is in good agreement with the values obtained by optical reflectance given in Table 1.

Fig. 5a) and b) show the SE experimental data for CdS AC films deposited for 15, 60 and 120 min measured at incident angles of 60° and 70°, respectively. In this case the three layers model applied to CdS AF films was not the most suitable to fit the experimental data. This conclusion was deduced from the

remarkable disagreement of the fitting parameters to the three layers model and the parameters obtained from the reflectance analysis. It was found that SE data for CdS AC films fitted much better to a model like the one applied to CdS AF films except for the inner compact layer. The inner porous layer and the external roughness one of this two layer model were represented exactly in the same way than in the model for CdS AF films. The solid lines in Fig. 5a) and b) represent the best fits of the two layer model to the SE data. The fitting parameters for CdS AC films as a function of deposition time are shown in Table 3. The thickness for the films deposited for 90 and 120 min agrees acceptably with those in Table 1. On the other hand, the results of the SE analysis show that CdS AC films have higher roughness and volume fraction of voids in the porous layer lower than the corresponding values for AF films.

The optical constant n and k as a function of the wavelength obtained from the SE analysis are shown in Fig. 6 for a) CdS AF films and b) CdS AC films deposited for 15, 60 and 120 min. In both cases the n spectra display very similar shape with two peaks at about 480 nm (2.58 eV) and 261 nm (4.75 eV) for AF films and at about 454 nm (2.73 eV) and 258 nm (4.80 eV) for AC films. These peaks can be related to optical transitions at the fundamental energy band gap and the direct gap along the $\Delta(\Delta_5 - \Delta_3)$ axis direction of the Brillouin zone of the CdS wurzite crystalline lattice. The energies associated to these transitions are E_0 and E_{1A} respectively. The positions of the peaks in the n spectra indicate that the E_0 and E_{1A} energies are shifted to higher values for CdS AC films. This result agrees with the shift to higher energies of the energy band gap observed for CdS AC films in the T & R spectra measurements. The values of the refraction index at the fundamental absorption edge are higher than 2.4 for CdS AF films and lower than this value for CdS AC ones. This result is consequence of the higher compactness of AF films as shown by the parameters of the physical model to represent both types of CdS films. Another interesting feature in Fig. 6 is the n spectrum of the CdS AF film deposited for 15 min with higher values in all the wavelength range. At the absorption edge the refraction index of this film is about 2.6, much higher than the corresponding AC film (about 2.34). The higher refraction index of this film is also explained by its compact microstructure constituted by a single CdS compact layer as deduced above. The values of n in the transparent region for both types of films match quite well with those obtained by the optical reflectance analysis. On the other hand, the k spectra in Fig. 5 show also the fundamental energy band gap transition at lower wavelength (higher energy) for AC CdS films. The onset for values of $k > 0$ for AF and AC films lies at a wavelength of 542 nm (2.28 eV) and 504 nm (2.46 eV), respectively.

The results described above show the differences in the optical and microstructural properties between CdS AF and AC films obtained from two different reaction solutions. The microstructural information obtained from SE measurements about the layer composition of both types of CdS films provides a clear picture of the kinetic growth in each case. It is convenient to point out that the difference between the reaction solutions is not only the elimination of ammonia but also the reduction in the amount of Cd and S ions in the AF reaction solution. According to our results, the kinetic growth of AF CdS films is

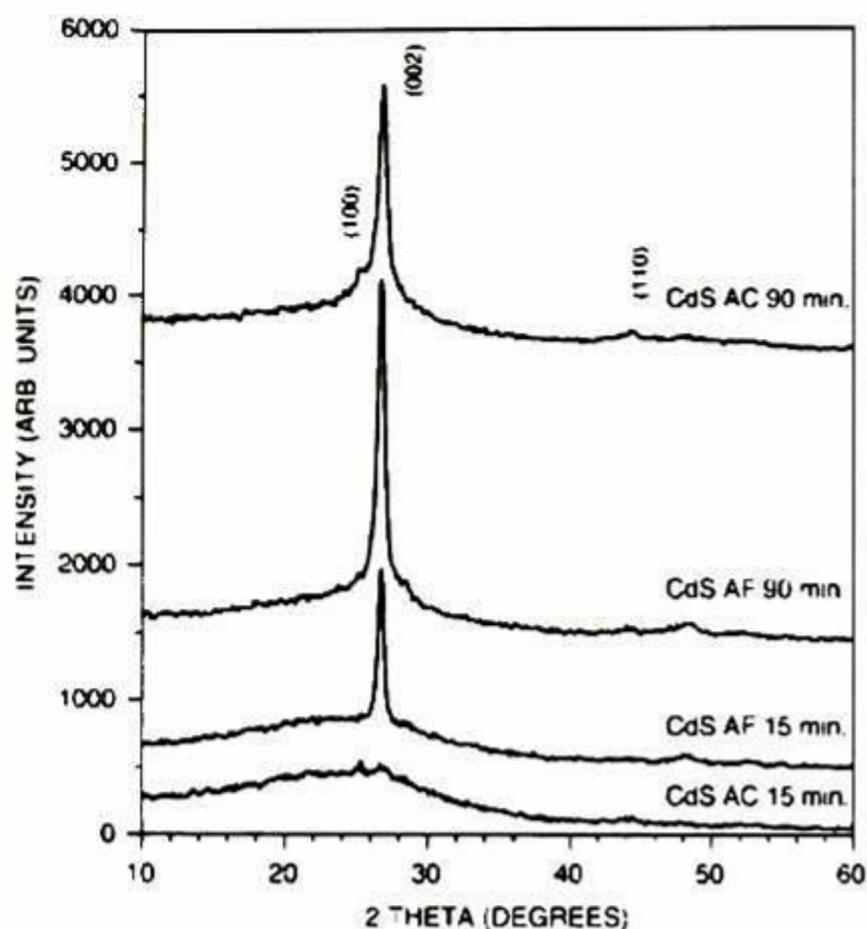


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of CdS AF and AC films deposited for 15 and 90 min.

similar to that proposed by Ortega-Borges and Lincot. After an induction period the growth of the AF CdS films begins with the formation of a compact adherent specular layer by means of an ion by ion process. The thickness of this layer is between 57–80 nm after 15–120 min of deposition. The compactness of this layer is corroborated by the high refractive index measured in the AF CdS film deposited by 15 min, which is only composed by this layer. XRD measurements provided additional information which supports the conclusions about the characteristics of this compact layer. Fig. 7 shows the XRD patterns of both types of CdS films deposited for 15 and 90 min. The pattern of the AF film deposited for 15 min shows an intense peak about 26.7° corresponding to the diffraction signal of (002) crystalline planes of the hexagonal phase of CdS. This result indicates that the ion by ion deposition mechanism promotes a (002) preferred orientation growth yielding to a high crystallinity layer. The next growth stage consists in the formation of a porous layer on the inner compact one by means of a cluster by cluster process. At this stage the growing of the film is by the formation of colloids on its surface or by the adhesion of colloids and larger particles from the solution. The thickness of the porous layer is between 45–99 nm after 30–120 min of deposition, with porosity slightly larger than 10%. The high crystalline orientation along the (002) crystalline direction is a characteristic of AF CdS films, which preserves at all deposition times, as shown in Fig. 7 by the XRD pattern deposited for 90 min.

On the other hand, the incorporation of ammonia and increasing of Cd and S ions in the AC reaction solution modify the kinetic growth. From the layer structure of AC CdS films it can be said that in this case the porous layer forms since the very beginning of the CBD process. This is consequence of the faster formation of colloids promoted by the modified chemical conditions in the reaction solution. Since the earlier stages, the

film growth takes place by means of the cluster by cluster process. The highest voids volume and consequently lowest refractive index of the film deposited for 15 min are consequences of the cluster by cluster deposition process. Furthermore, at this stage the film growth has not defined a preferred crystalline orientation as shown by the XRD pattern of this film in Fig. 7. Although this film has a similar thickness than the corresponding AF CdS film, its XRD pattern displays only two weak signals at about 25.3° and 26.7° , related to the (100) and (002) crystalline planes of the hexagonal phase of CdS. The comparison of both XRD patterns indicates that the ion by ion growth process is much more ordered than the cluster by cluster one as it would be expected. However, at longer deposition times the AC CdS films also develop the (002) preferred crystalline orientation as shown by the XRD pattern of the film deposited for 90 min shown in Fig. 7. Although, the shoulder at about 25° in this pattern evidences that (002) crystalline orientation is not as high as in the corresponding AF CdS film. The XRD data were used to determine the average size of the CdS nanocrystals by using the Debye-Scherrer formula. The values obtained for this parameter were 14.3 and 19.7 nm for AC and AF CdS films, respectively. Furthermore, it was also determined the strain of the CdS crystalline lattice in each case. It was found that the c crystalline lattice constant for both types of films is smaller than the c value for bulk CdS. The percentage of reduction of c was 1% and 0.7% for AC and AF CdS films, respectively. These results can be related to difference observed in the energy band gap between AC and AF films. The high energy gap in CdS films obtained in similar CBD conditions to those of AC CdS films has been explained in terms of quantum confinement due to the reduced size of the CdS crystallites [23]. However, in our case we think that the higher E_g value for AC CdS films could be produced by the combination of two effects, the reduction in the size of crystallites and the shrinking of the crystalline lattice as shown by the XRD analysis.

4. Conclusions

In this work we have compared the optical and structural properties of CdS films obtained from two different CBD processes, one of which does not employ ammonia as the complexing agent. We related the optical and structural properties of the CdS films with the kinetic growth in each CBD process. We found that the conditions of the ammonia-free reaction solution promote the ion by ion deposition process at the earlier growth stages yielding to compact, high refractive index and highly oriented CdS films. On the other hand, the ammonia and larger amounts of Cd and S in the other reaction solution produce a faster formation of colloids which leads to the cluster by cluster deposition process since the very beginning. As consequence these films are composed by a porous layer, have lower refractive index and the crystalline orientation is not as high as in the ammonia-free case.

Acknowledgements

We acknowledge the technical assistance of J. E. Urbina-Alvarez, R. Flores-Farias and M. A. Hernández-Landaverde.

This work was partially supported by CONACyT (Project No. SEP-2003-CO2-44875/A-1).

References

- [1] J. Brit, C. Ferekides, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2851.
- [2] T. Ishiguro, S. Morita, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 533.
- [3] B.A. Auld, D.A. Wilson, D.K. Winslow, E. Young Jr., *Appl. Phys. Lett.* 18 (1971) 339.
- [4] Yalc Y. Ma, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 423.
- [5] R.K. Sharma, K. Jain, A.C. Rastogi, *Curr. Appl. Phys.* 3 (2003) 199.
- [6] X. Mathew, J. Pantoja Enriquez, A. Romeo, A.N. Tiwari, *Sol. Energy* 77 (2004) 831.
- [7] C.S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D.L. Morel, *Sol. Energy* 77 (2004) 823.
- [8] K. Durose, M.A. Cousins, D.S. Boyle, J. Beber, D. Bonnet, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 396.
- [9] J.R. Tuttle, J.S. Ward, A. Dude, T.A. Berens, M.A. Contreras, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, A.D. Cole, K. Emery, R. Noufi, *MRS Proc.* 426 (1996) 143.
- [10] D.S. Boyle, A. Bayer, M.R. Heinrich, O. Robbe, P.O. O'Brien, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 150.
- [11] D. Hariskos, M. Powalla, N. Chevaldonnet, D. Lincot, A. Schindler, B. Dimmler, *Thin Solid Films* 387 (2000) 179.
- [12] H. Zhang, X. Ma, D. Yang, *Mater. Lett.* 58 (2003) 5.
- [13] M.B. Ortuño-López, J.J. Valenzuela-Jáuerqui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films* 429 (2003) 34.
- [14] M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, *Thin Solid Films* 457 (2004) 278.
- [15] M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, *Vacuum* 76 (2004) 181.
- [16] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, A User's Guide*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.
- [17] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1971.
- [18] D. Lincot, R. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1880.
- [19] E. Zawaideh, US Patent No. 5889592, March 30, 1999.
- [20] G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, O. Hunderi, *Appl. Opt.* 20 (1981) 26.
- [21] A. Mendoza-Galván, G. Martínez, R. Lozada-Morales, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 3333.
- [22] S.J. Castillo, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Sotelo-Lerma, J. González-Hernández, G. Martínez, *Thin Solid Films* 373 (2000) 10.
- [23] P.J. George, A. Sánchez, P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3624.

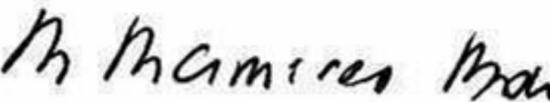
Referencias.

- 1 F. Kessler, D. Rudmann, *Solar Energy* **77** (2004) 685.
- 2 H. Gleskova, I.C. Cheng, S. Wagner, J.C. Sturm, Z. Suo, *Solar Energy* **80** (2006) 687.
- 3 W.A. MacDonald, *Journal of Materials Chemistry* **14** (2004) 4.
- 4 K. Otte, L. Makhova, A. Braun, I. Konovalov, *Thin Solid Films* **511-512** (2006) 613.
- 5 A.N. Tiwari, A. Romeo, D. Baetzner, H. Zogg, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **9** (2001) 211.
- 6 X. Mathew, J. Pantoja Enriquez, A. Romeo, A.N. Tiwari, *Solar Energy* **77** (2004) 831.
- 7 H. Gleskova, S. Wagner, Z. Suo, *Applied Physics Letters* **75** (1999) 3011.
- 8 F.C. Krebs, J. Alstrup, H. Spanggaard, K. Larsen, E. Kold, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **83** (2004) 293.
- 9 J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, D. Temple, *Applied Physics Letters* **85** (2004) 3450.
- 10 http://www.goodfellow.com/csp/active/STATIC/E/Polyethylene_naphthalate.HTML.
- 11 R.G. Gordon, *MRS Bulletin* (August 2000) 52.
- 12 J.H. Shin, S.H. Shin, J.I. Park, H.H. Kim, *Journal of Applied Physics* **89** (2001) 5199.
- 13 J.W. Bae, H.J. Kim, J.S. Kim, Y.H. Lee, N.E. Lee, G.Y. Yeom, Y.W. Ko, *Surface and Coatings Technology* **131** (2000) 196.
- 14 H. Kim, J.S. Horwitz, G.P. Kushto, Z.H. Kafafi, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 284.
- 15 F.L. Wong, M.K. Fung, S.W. Tong, C.S. Lee, S.T. Lee, *Thin Solid Films* **466** (2004) 225.
- 16 P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, Z.G. Li, L.J. Pillione, and R.F. Messier, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** (2003) 745.
- 17 H. Han, D. Adams, J.W. Mayer and T.L. Alford, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 083705.
- 18 C. Trejo Cruz, "Efecto de los tratamientos térmicos sobre las propiedades ópticas y eléctricas de películas de ITO", Tesis de Maestría (2005), Cinvestav Unidad Querétaro.
- 19 J.J. Valenzuela Jáuregui, "Efecto del tratamiento térmico en películas de CdS y obtención de óxidos conductores transparentes para aplicaciones fotovoltaicas", Tesis de Doctorado (2005), Cinvestav Unidad Querétaro.
- 20 M.S. Shur, S.Rumyantsev, R. Gaska, B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, J. Sinius, *Solid State Electronics* **46** (2002) 1417.
- 21 K.P. Acharya, J.R. Skuza, R.A. Lukaszew, C. Liyanage, B. Ullrich, *J. Phys., Condens. Matter* **19** (2007) 1.
- 22 J.H. Lee, *Thin Solid Films* **515** (2007) 6089.
- 23 M.B. Ortuño López, "Optimización de un proceso de depósito en baño químico de películas delgadas de CdS", Tesis de Doctorado (2004), Cinvestav Unidad Querétaro.
- 24 J. Hernández Borja, "Proceso de DBQ para el Deposito de Películas Delgadas de CdS que permita sintonizar el ancho de Banda de Energía Prohibida", Tesis de Maestría (2005), Cinvestav Unidad Querétaro.
- 25 S.A. Knickerbocker and A.K. Kulkarni, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 1048.
- 26 H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- 27 <http://www.matsci.northwestern.edu/faculty/links/tom/gabyresearch.htm>
- 28 R.L. Weiher and R.P. Ley, *Journal of Applied Physics* **37** (1966) 299.
- 29 I. Hamberg and C.G. Granqvist, *J. Applied Physics* **60** (1986) R 123.
- 30 M. Ohring, The "Materials Science of Thin Films", Academic Press, 1992, U.S.A.

- 31 X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, in: *Proceedings of the 17th European PVSEC* (2001) 995.
- 32 G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, 1ª impresión. Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
- 33 Charles Kittel, *Introducción a la física del estado sólido*, 3ª edición. Editorial Reverté, S.A., Barcelona, 1995, pp. 24-25.
- 34 <http://www.chimdocet.it/solido/file11.htm>
- 35 T.K. Bergstresser and M.L. Cohen, *Physical Review* **164** (1967) 1069.
- 36 S. Ninomiya and S. Adachi, *Journal of Applied Physics* **78** (1995) 1183.
- 37 M.B. Ortuño López, "Optimización de un proceso de depósito en baño químico de películas delgadas de CdS", Tesis de Doctorado, Cinvestav
- 38 L.J. van der Pauw, *Philips Research Reports* **13** (1958) 1.
- 39 H. Kim, J.S. Horwitz, G. Kushto, A. Pique, Z.H. Kafafi, C.M. Gilmore, and D.B. Chrisey, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 6021.
- 40 L. Zhao, Z. Zhou, H. Peng, R. Cui, *Applied Surface Science* **252** (2005) 385-392.
- 41 Emad Zawaideh (Scientific Computing Internacional), United States Patent, patent 5,999,267.
- 42 H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, A user's guide*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
- 43 Optical Thin Film Software: a user's guide, Scientific Computing Internacional.
- 44 J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc., New York, 1971.
- 45 I. Hamberg and C.G. Granqvist, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 3240
- 46 M.G. Zebaze Kana, E. Centurioni, D. Iencinella and C. Summonte, *Thin Solid Films* **500** (2006) 203.
- 47 C.V.R. Vasant Kumar and A. Mansingh, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 1270.
- 48 P.K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, *Japanese Journal of Applied Physics* **38** (1999) 5524-5226.
- 49 P. Canhola, N. Martins, L. Raniero, S. Pereira, E. Fortunato, I. Ferreira and R. Martins, *Thin Solid Films* **487** (2005) 271-276.
- 50 R.B. Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 2631.
- 51 A.K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan and K.H. Schulz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16** (1998) 1636.
- 52 Z. Qiao and D. Mergel, *Thin Solid Films* **484** (2005) 146.
- 53 E. Terzini, P. Thilakan, and C. Minarini, *Materials Science and Engineering B* **77** (2000) 110-114.
- 54 B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd edition, Addison Wesley Publishing Co., Inc., Massachussets, 1978.
- 55 L.J. Meng and M.P. dos Santos, *Thin Solid Films* **322** (1998) 56.
- 56 N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jové and T. Roisnel, *J. Solid State. Chem.* **135** (1998) 140.
- 57 L.B. Freund and S. Surech , *Thin Film Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- 58 K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Co.,U.S.A, 1969.
- 59 <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfHome.csp>
- 60 D.G. Neerinc and T.J. Vink, *Thin Solid Films* **278** (1996) 12.
- 61 D. Mergel and Z. Qiao, *J. Appl. Phys.* **95** (10) (2004) 5608.
- 62 H.C. Lee and O. Ok Park, *Vacuum* **80** (2006) 880.

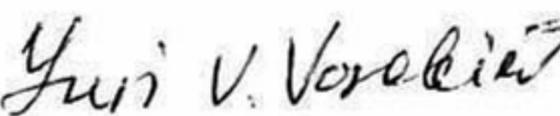
-
- 63 R. Dash, K. Adhikary and S. Ray, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 6068.
- 64 S.A. Knickerbocker, A.K. Kulkarni, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **13** (1995) 1048.
- 65 H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Kafafi, and D.B. Chrisey, *Journal of Applied Physics* **86** (1999) 6451.
- 66 M.B. Ortuño López, M. Sotelo Lerma, A. Mendoza Galván, R. Ramírez Bom, *Thin Solid Films* **457** (2004) 278.
- 67 M.B. Ortuño López, J.J. Valenzuela Jáuregui, M. Sotelo Lerma, A. Mendoza Galván, *Vacuum* **76**(2004) 181.
- 68 A.E. Rakhshani, A.S. Al-Azab, *J. Phys.: Condens. Mater.* **12** (2000) 8745.
- 69 D. Lincot and L. Ortega-Borges, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1880.
- 70 M.G. Sandoval Paz, M. Sotelo Lerma, A. Mendoza Galván, R. Ramírez Bon, *Thin Solid Films* **515** (2007) 3356.
- 71 M.A. Martínez, C. Guillén, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **43** (1996) 297.
- 72 L.M. Caicedo, L.C. Moreno, G. Cediél, G. Gordillo, *Revista Colombiana de Física* **34** (2002) 100.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. MYRNA GUADALUPE SANDOVAL PAZ TITULADA: "OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ITO Y CdS SOBRE SUBSTRATOS DE POLIETILEN-NAFTALATO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECIOCHO DÍAS DEL MES DE ABRIL DE 2008.


DR. RAFAEL RAMÍREZ BON


DRA. MÉRIDA SOTELO LERMA


DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN


DR. YURI V. VOROBIEV


DR. FCO. JAVIER ESPINOZA BELTRÁN


DR. HUMBERTO ARIZPE CHÁVEZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000006341