



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Efecto del tratamiento térmico con Cloruro de Cadmio  
sobre películas de CdS libres de amonio**

Examen Profesional

**Presenta:  
José Antonio Heredia Cancino**

Director:  
Ramón Ochoa Landín

Hermosillo, Sonora. 18 de Enero de 2013

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



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

# Agradecimientos

Primeramente a **DIOS** por haber puesto los medios necesarios para ayudarme a seguir adelante al lado de mi familia en aquellos momentos difíciles.

## ***A mis Padres***

Por haber dado su mayor esfuerzo en mostrarme el correcto camino, a ser un hombre de bien y capaz de alcanzar todo lo que me preponga. A mí madre especialmente por haber dado todo para mis estudios. Los amo y este es su éxito!!!.

## ***A mi Hermano***

Un gran ejemplo a seguir, gracias por enseñarme la perseverancia, constancia y a trabajar, porque el trabajo tiene salir!, eres parte mi logro ya que sin ti hubiera sido más difícil alcanzarlo, muchas gracias por siempre estar ahí. Cuñada claro que a ti también gracias!.

## ***A mi Esposa***

Quién desde que entró a mi vida ha estado dándome ánimos y ha confiado en mí, dando ese apoyo incondicional durante el lapso que duró mis estudios junto al trabajo, fueron momentos estresantes y siempre tuve todo tu amor y cariño. Te amo y gracias por este apoyo que me seguirás brindando hasta el doctorado verdad?...

## ***A mi Director de tesis***

Para el Dr. Ramón Ochoa todos mis respetos y sincero agradecimiento por haberme brindado la oportunidad de trabajar con usted y ser un pilar importante en mi desarrollo profesional, gracias por su tiempo y flexibilidad fueron de mucha ayuda para seguir adelante con mi estudio y sobre todo mi trabajo quien fue el que sostuvo mi economía durante mi formación. Será un placer seguir trabajando con usted.

## ***A mis amigos***

Especialmente al que considero mi hermano y una gran amiga su novia que serán en su momento mis futuros compadres: **Toro y Selene**, les estaré eternamente agradecidos por haber recibido en su casa para estudiar y trabajar por las noches, ya que era el poco tiempo que tenía para dedicarme al estudio y ustedes siempre ahí estuvieron, fueron y son muy agradables momentos los que pasamos juntos, MUCHAS GRACIAS. A mis amigos físicos que siempre están ayudándome Neto, Alan, Gregorio, Naín, Kassim y mis amigos de siempre (ustedes saben quienes son).

Por último alguien que se ganó un lugar en mi corazón y que siempre está a mí lado, a ti también LOBA.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes .....	1
1.1.1. Sulfuro de Cadmio (CdS) .....	2
1.2. Objetivo General .....	4
1.3. Objetivos Particulares .....	4
1.4. Estructura de tesis .....	5
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>6</b>
2.1. Método de Depósito por Baño Químico (DBQ) .....	6
2.1.1. Introducción .....	6
2.1.2. Generalidades del método .....	6
2.1.3. Constante del producto de solubilidad .....	6
2.1.4. Compuestos utilizados como fuentes de iones Cadmio y Azufre ....	7
2.1.5. Formación y constante de estabilidad ( $K_f$ ) de complejos .....	9
2.1.6. Crecimiento de películas delgadas por DBQ .....	10
2.1.7. Aspectos generales de la nucleación y la adhesión .....	11
2.1.8. Crecimiento Ion por Ion .....	12
2.1.9. Crecimiento por formación de Hidróxidos .....	14
2.1.10. Influencia del sustrato en los procesos de Nucleación y Crecimiento	16
2.1.11. Cinética del DBQ .....	17
2.2. Semiconductores .....	19
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>21</b>
3.1. Difracción de rayos-X .....	21
3.1.1. Aplicaciones de la difracción de los rayos-X .....	23
3.2. Microscopio electrónico de barridos (MEB) .....	23
3.2.1. Origen de los rayos-X .....	25
3.2.2. Origen de los electrones secundarios (ES) .....	26
3.3. Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ER y ET) .....	28
3.3.1. Ecuaciones de Maxwell y Constantes Ópticas .....	28
3.3.2. Absorción Óptica .....	31
3.3.3. Reflexión y Transmisión de la luz .....	32
3.3.4. Reflexión y Transmisión por una capa delgada .....	35
3.3.5. Modelo de Lorentz .....	37

3.4. Absorción Óptica en los semiconductores .....	39
3.4.1. Absorción intrínseca de la luz en transiciones directas .....	40
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>44</b>
4.1. Introducción .....	44
4.2. Material y equipo utilizado para el depósito de películas de CdS .....	44
4.3. Preparación de las diferentes películas de CdS .....	46
4.3.1. Obtención de las películas de CdS X .....	46
4.3.2. Obtención de las películas de CdS Y y CdS Z .....	46
4.3.3. Tratamiento térmico con y sin Cloruro de Cadmio a las películas de CdS elaboradas con la formulación X, Y y Z .....	47
<b>5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIONES</b>	<b>49</b>
5.1. Cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y CdS Z .....	49
5.2. Tratamiento térmico con y sin CdCl <sub>2</sub> a las películas de CdS elaboradas Con la formulación X, Y y Z .....	58
5.3. Calculo de la resistividad cooplanar de las películas de CdS X, CdS Y Y CdS Z antes y después del tratamiento térmico con CdCl <sub>2</sub> con y sin Iluminación .....	65
<b>6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>67</b>
6.1. Conclusiones .....	67
6.2. Perspectivas .....	68
<b>7. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>69</b>

## RESUMEN

El depósito por baño químico (DBQ) es la técnica más ampliamente usada para obtener películas de CdS. Un proceso típico de DBQ para el depósito de películas CdS contiene sal de Cadmio, Tiourea y Amoniaco como agente complejante en una solución alcalina. Los problemas ambientales que envuelven el depósito de películas de CdS sobre grandes áreas para aplicaciones en celdas solares (CS) han impulsado investigar el proceso DBQ con el fin de reducir la cantidad de desechos tóxicos y evitar el empleo de sustancias nocivas como el amoniaco. En este trabajo se depositaron películas por DBQ de CdS, elaboradas con dos diferentes formulaciones (CdS Y, CdS Z) sobre substratos de Vidrio Corning. Las diferentes películas de CdS fueron caracterizadas y se obtuvieron sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Las formulaciones CdS Y y Z utilizan como agente complejante citrato de sodio, además se agrega Hidróxido de Potasio como fuente de ion  $\text{OH}^-$  y se reduce considerablemente la cantidad de Cd en la solución de reacción. La única diferencia entre estas dos formulaciones es que en la formulación CdS Z no utiliza buffer de borato. Los DRX mostraron que todas las películas de CdS presentan un pico de difracción predominante (002) el cual corresponde a la estructura cristalina hexagonal.

En este trabajo se estudio la cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y CdS Z sobre substratos de vidrio Corning variando la temperatura y el tiempo de reacción. Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las CS del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  con el fin de mejorar la eficiencia de la CS, se realizo un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas de CdS Y, CdS Z, se pudo apreciar que después del tratamiento todas las películas presentaron un aumento en el tamaño de grano, la energía de banda prohibida tuvo una reducción de alrededor del 1% y la resistividad eléctrica se redujo entre 2 o 3 órdenes de magnitud.

# CAPÍTULO UNO

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Antecedentes

Nuestro desarrollo tecnológico y bienestar social implican mayor consumo energético. Hasta hace tres lustros se consideraba que el petróleo, y en general los combustibles fósiles, representaban la base segura para el suministro de energía a nivel mundial. Sin embargo, después de descubrir que las reservas naturales de petróleo se agotarían dentro de algunas décadas se produjo un alza en el costo de los combustibles, lo cual obligó que se empezara a considerar de una manera más seria la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la eólica, geotérmica, biomasa, etc., y entre las propuestas de las nuevas fuentes de energías, el Sol ocupa un lugar de extraordinaria importancia, en lo que se refiere a la cantidad de energía que recibimos de él, así como a las posibilidades concretas de aplicación directa e indirectas de la tecnología solar: calentamiento de agua, destilación, secado de productos agrícolas, refrigeración, iluminación, conversión en energía eléctrica y biomasa. Todas estas tecnologías tienen una incidencia directa en cualquier país que reciba una adecuada radiación solar promedio anual, y muy en especial en los países en vías de desarrollo como México.

Históricamente el gran interés en los convertidores fotoeléctricos se remonta a las aplicaciones espaciales iniciadas en la década de 1950. En 1958 los primeros dos satélites de la humanidad fueron lanzados al espacio. Uno fue el Sputnik III, un satélite soviético y el otro fue el Avangard I, un satélite norteamericano. Ambos satélites emplearon como fuente de energía la primera batería solar producida empleando silicio monocristalino, esto represento la primera aplicación de las celdas solares. Esta fue la culminación de un gran esfuerzo de investigación tanto teórica como experimental que empezó con el descubrimiento del efecto fotovoltaico (EFV) por el físico francés Edmund Becquerel en el año 1839<sup>1</sup>.

Fue hasta 1969 cuando E. Andirovich y colaboradores<sup>2</sup> publicaron por primera vez la fabricación de una heterounión del tipo **CdS/CdTe** con una eficiencia de conversión del 1% depositada sobre vidrio conductor con una capa de SnO<sub>2</sub>. Hasta 1992 Bonnet y Rabenhorst<sup>3</sup> reportaron la misma estructura con una eficiencia del 5% depositada por transporte de vapor a temperaturas altas sobre sustratos de Molibdeno. El gran avance para celdas solares de películas delgadas (CSPD) de CdS/CdTe es reportado en mayo de 1993 por el grupo de C. Ferekides y colaboradores de la Universidad del Sur de Florida, quienes

fabricaron una CSPD de CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 15.8%<sup>4</sup>, que es hasta este momento la eficiencia record a nivel mundial para este tipo de heterounión, en este trabajo el CdS fue crecido por deposición por baño químico (DBQ) y el CdTe por CSVT, en sustratos de vidrio cubiertos con SnO<sub>2</sub> depositadas por deposición de vapor químico (CVD). En 1996 un grupo del NREL informa en el 26th IEEE Photovoltaic Especial Conference, la eficiencia de conversión más alta reportada hasta la fecha en CS de películas delgadas 17.7%, obtenida en celdas tipo CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> depositadas por PVD. En el 2001 X. Wu y colaboradores de la Nacional Renewable Energy Laboratory (NREL) USA, reportan en la 17th Conferencia de Energía Solar Fotovoltaica, la obtención de CS del tipo CTO/ZTO/CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 16.5%.

### 1.1.1 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio es un semiconductor del grupo II-VI. Algunas propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medios químicos.

Este semiconductor puede existir en fase cúbica (Zincblenda) así o en fase hexagonal (wurzita) o como una mezcla de ambas. La fase wurzita tiene constantes de red  $a=4.14 \text{ \AA}$  y  $c=6.71 \text{ \AA}$ . Y la fase Zincblenda, constante de red  $a=5.82 \text{ \AA}$ . La fase hexagonal es más estable que la fase cúbica y en ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. El CdS tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a 0K, y 2.54 eV a 300K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300K es de 210 cm<sup>2</sup>/V-seg. Posee una masa molecular de 144.46 g/mol, tiene una densidad promedio de 4.826 g/cm<sup>3</sup>. En el caso de la fase Zincblenda presenta un punto de fusión de 1477°C mientras que para la fase wurzita de 1750°C [21, 27-30].

Una investigación extensa ha sido llevada a cabo por muchos investigadores sobre el depósito y caracterización de películas delgadas del semiconductor **CdS** debido a su aplicación potencial en el área de dispositivos electrónicos y opto-electrónicos<sup>5, 6</sup>. Las películas delgadas policristalinas de **CdS** son generalmente usadas como un material ventana en celdas solares (**CS**) que pueden tener diferentes capa absorbedor como CuIn(Se/S)<sub>2</sub> (CIS)<sup>7, 8</sup>, CdTe<sup>9, 10</sup> o Cu(Ga,In)(Se/S)<sub>2</sub> (CIGS)<sup>11, 12</sup> y también como un material **tipo n** para la **unión p-n** de la celda solar<sup>13</sup>. Este material ha sido preparado por varios métodos incluyendo evaporación<sup>14</sup>, sputtering<sup>15</sup>, electro-deposición<sup>16</sup>, spray<sup>17</sup> y deposición por baño químico (DBQ)<sup>18</sup>. Comparados con otros métodos el DBQ es conveniente, barato y ha sido aplicado en la fabricación de CS de áreas grandes con alta eficiencia de conversión solar<sup>19</sup>. Muchas fórmulas reportadas en la literatura para crecer películas de CdS por el proceso DBQ son basados sobre un sistema que contiene sal de cadmio, amonio y

tiourea. Las concentraciones típicas de cadmio (**Cd**) en esas formulaciones están entre 2 y 4 mg de Cd por mililitro de solución de reacción<sup>20-21</sup>. En la actualidad reportes de investigación se han enfocados básicamente en el crecimiento de películas delgadas de CdS por DBQ en dos aspectos: la eliminación del amoniaco de las fórmulas, para disminuir la toxicidad del proceso; y la reutilización de los residuos de la síntesis, para aumentar el rendimiento de las reacciones. Se ha encontrado que otros ligandos pueden ser más convenientes que el amonio para la deposición. Por ejemplo, en el 2000, D.S. Doyle y colaboradores<sup>22</sup> encontraron que para bajas concentraciones de deposición de películas delgadas de CdS la etilendiamina es mejor ligando que el amonio. Por su parte Hariskos y colaboradores (2001)<sup>23</sup> producen películas delgadas de CdS reutilizando el amoniaco y la tiourea que no reaccionaron, reduciendo drásticamente los residuos. M. Kostoglou y colaboradores (2003)<sup>24</sup>, implementaron un sistema libre de amoniaco y de baja concentración de Cd en sus residuos, pero este sistema es muy complicado, lo cual lo ha limitado para aplicarse a gran escala.

En este trabajo, se depositaron por DBQ películas delgadas de CdS, elaboradas con dos formulaciones diferentes sobre sustratos de Vidrio Corning. Las diferentes películas delgadas de CdS depositadas sobre vidrio Corning fueron caracterizadas y se obtuvieron sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Estas formulaciones, las cuales etiquetaremos como CdS Y y CdS Z no utilizan amoniaco como agente complejante de los agrega hidróxido de potasio como fuente de ion OH<sup>-</sup> y se reduce considerablemente la cantidad de Cadmio en la solución de reacción. La única diferencia entre estas dos formulaciones es que en la formulación Z no utiliza buffer de borato. Esto representa una gran ventaja ya que el Hidróxido de Amonio es un compuesto muy volátil y además nocivo al medio ambiente, por lo tanto estas películas presentan ventajas ecológicas.

En este trabajo se depositaron películas de CdS Y y CdS Z sobre sustratos de vidrio Corning variando la temperatura y el tiempo de reacción para estudiar la cinética de crecimiento de dichas películas.

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS Y, CdS Z, de 100 nm de espesor aproximadamente y crecidas a una temperatura de reacción de 70°C. Se estudió las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y resistividad eléctrica antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a dichas películas de CdS.

## 1.2 Objetivo General

El objetivo principal de este trabajo es la síntesis, caracterización de películas de CdS libre de amonio depositadas sobre sustratos de vidrio Corning por la técnica de baño químico y el efecto del tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  en las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de dichas películas.

## 1.3 Objetivos Particulares

- Elaboración de películas delgadas semiconductoras de CdS libre de amonio con y sin buffer sobre vidrio Corning por baño químico variando el tiempo y la temperatura de depósito.
- Tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas de CdS con un espesor de 100 nm aproximadamente y con una temperatura de depósito de  $70^\circ\text{C}$ .
- Obtención de los DRX de todas las películas de CdS.
- Caracterización óptica (espectros de transmisión) de todas las películas de CdS.
- Obtención de las imágenes de SEM de las películas de CdS con un espesor de 100 nm aproximadamente y con una temperatura de depósito de  $70^\circ\text{C}$  antes y después del tratamiento térmico.
- Calculo de la banda de energía prohibida de las películas de CdS con un espesor de 100 nm aproximadamente y con una temperatura de depósito de  $70^\circ\text{C}$  antes y después del tratamiento térmico.
- Calculo de resistividad con y sin luz de las películas de CdS con un espesor de 100 nm aproximadamente y con una temperatura de depósito de  $70^\circ\text{C}$  antes y después del tratamiento térmico.

## **1.4 Estructura de la Tesis**

En este capítulo se presentaron algunos antecedentes generales sobre las películas delgadas de CdS, se mencionaron sus propiedades y características más conocidas así como algunas de sus aplicaciones, además se plantearon los objetivos a alcanzar en este trabajo. En el segundo capítulo se presentan la técnica de baño químico así como la teoría de los semiconductores. En el capítulo tres se estudian las bases de las técnicas de caracterización a las cuales serán sometidas las muestras procesadas por baño químico, características ópticas, eléctricas, estructurales y morfológicas. En el cuarto capítulo se listan las diferentes formulaciones y materiales utilizados para las diversas disoluciones que se utilizan para la elaboración de las películas delgadas semiconductoras de CdS. En el quinto capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos y las discusiones de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones generadas y las perspectivas.

# CAPÍTULO DOS

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ)

#### 2.1.1 Introducción

Cuando se habla de un depósito químico se entiende como el depósito de películas más o menos delgadas sobre un sustrato sólido mediante un sistema de reacciones que tiene lugar en una disolución, casi siempre acuosa, en condiciones específicas. La complejidad del método radica justamente en la selección adecuada de los reactivos, así como de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. En esta sección se describirán los principios químicos en lo que se basa el funcionamiento del DBQ<sup>18, 25</sup>.

#### 2.1.2 Generalidades del Método

Para obtener una película por DBQ, se hace necesario establecer un sistema de reacciones y un conjunto de condiciones experimentales, que permitan obtener el depósito de forma lenta y gradual sobre un sustrato, evitando la precipitación del material deseado en forma de gruesos cúmulos.

Este último aspecto es crucial en la obtención de buenas películas. Para ello es imprescindible que se cumpla la condición básica de que el *producto de las concentraciones iónicas en disolución que no corresponde a condiciones de equilibrio (Q)* debe ser igual o muy ligeramente superior a la constante del producto de solubilidad (*Kps*) del material a obtener:  $Q \geq Kps$ .

#### 2.1.3 Constante del Producto de Solubilidad

Se conoce que todos los materiales son más o menos solubles en algún disolvente; siendo el agua el disolvente universal. La solubilidad de las sustancias de moderada a gran solubilidad en este disolvente suele expresar a través del *Coficiente de Solubilidad, que se define como la masa en gramos de soluto anhidro que se disuelve, a una temperatura dada en 100 gramos de agua*. Sin embargo, en el caso de las sustancias menos solubles esta definición carece de sentido ya que las masas disueltas en esta cantidad de disolvente son

de órdenes menores que los microgramos. Entonces se hace necesario introducir el concepto de **Constante del Producto de Solubilidad** el cual se define de la siguiente manera: *Es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio*, esto con el fin de evaluar cuantitativamente la solubilidad de tales sustancias muy poco solubles.

El proceso de disolución de estas sustancias poco solubles puede ser representado mediante una ecuación química de la siguiente manera (tomando como ejemplo el CdS mismo):



Esta ecuación representa al equilibrio que existe entre la parte del CdS que se disuelve y la parte que queda sin disolver. Como en todo equilibrio químico, a una temperatura dada, se puede determinar la constante del producto de solubilidad, que en este caso se define como:

$$K_{ps}\text{CdS} = [\text{Cd}^{2+}_{(ac)}] [\text{S}^{2-}_{(ac)}] \quad (2.II)$$

Para el CdS a temperatura ambiente la  $K_{ps}=10^{-29}$ . Este valor es extremadamente bajo, de lo que se deduce que el CdS es un material muy poco soluble, y por tanto, por muy pequeñas las concentraciones de las sales que contengan a los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  que se mezclen, su producto alcanza el valor indicado, con lo que de inmediato el equilibrio (2.I) se desplaza hacia la izquierda, precipitando incontroladamente el CdS. Es obvio que no se pueden preparar disoluciones de sales simples de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$  cuyas concentraciones sean tales que su  $Q$  no sea superior al valor de  $K_{ps}$  del CdS, por lo que se hace necesario encontrar vías de disminuir estas concentraciones en disolución.

En el caso de los iones metálicos, esto se logra generalmente por formación de compuestos complejos con sustancias que se agregan en el sistema a tal fin. Como formadores de complejos para el CdS se han empleado el **Amoniaco**, **Citrato de Sodio**, Tartrato de Sodio y Tiosulfato entre los más comunes.

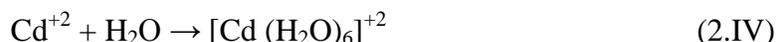
#### 2.1.4 Compuestos Utilizados como Fuentes de Iones Cadmio y Azufre

**Fuente de ion Cadmio:** Para la obtención del ion cadmio se han utilizado diversas sales, tales como Nitrato de Cadmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ), Sulfato de Cadmio ( $\text{CdSO}_4$ ), Acetato de Cadmio ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) entre otras sales. En nuestro trabajo se utilizó Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) como fuente para obtener los iones  $\text{Cd}^{+2}$ .

La ecuación 2.III representa el estado del CdCl<sub>2</sub> en solución acuosa.



La ecuación 2.III implica que todo el Cd está disponible en forma ionizada, sin embargo sabemos que esta especie no se encuentra libre como Cd<sup>+2</sup>, sino en su forma hidratada, como se muestra en la ecuación 2.IV.



Los iones Cadmio en su estado hidratado, se comportan de acuerdo a las siguientes ecuaciones químicas.



La solución fuente de Cd se compone fundamentalmente de especies hidratadas de Cd ionizado e Hidróxido de cadmio. Para facilitar la notación continuaremos utilizando Cd<sup>+2</sup> para representar la forma ionizada del Cadmio interactuando con la solución de reacción.

**Fuente de ion Azufre:** Para obtener el ion sulfuro se suelen emplear compuestos que contienen al átomo de azufre enlazado covalentemente a otros átomos. Ejemplo de estos compuestos son la tiourea (SC(NH)<sub>2</sub>) y varios de sus derivados, la tioacetamida (H<sub>3</sub>C-CS-NH<sub>2</sub>) y el ion tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), aunque éste último ya no se emplea con tanta frecuencia como en los inicios del desarrollo del método de DBQ.

Como en estos compuestos el azufre está enlazado covalentemente, al disolverlos en agua no se obtiene de inmediato una alta concentración de ion sulfuro como ocurriría de emplear una sal simple, ya que deben romperse los enlaces que mantienen al azufre unido a otros átomos. Los procesos que llevan a la formación de ion sulfuro libre a partir de estos compuestos, por lo general son procesos de hidrólisis que tiene lugar en disolución acuosa. Podemos ejemplificar la hidrólisis de la tiourea, proceso que se favorece en un medio básico, como el que proporciona el propio amoniaco que se adiciona para formar el complejo con el cadmio.

En la solución de crecimiento, los iones S<sup>-2</sup> se obtienen luego de la hidrólisis completa de la Tiourea, la cual se lleva a cabo bajo condiciones de pH alcalino y calentamiento.





### 2.1.5 Formación y Constantes de Estabilidad ( $K_f$ ) de Complejos

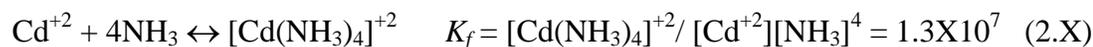
La formación de complejos tiene lugar cuando un átomo, generalmente metálico, tiene orbitales de alta energía desocupado e interactúa con una especie química que tiene electrones libres, o sea, no comprometidos en ningún enlace con otros átomos, que puede donar o compartir con el átomo metálico. El cadmio tiene la estructura electrónica siguiente  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$ . Cuando se forma el ion  $\text{Cd}^{2+}$  se remueven los dos electrones  $5s$ , quedando entonces este orbital  $s$  disponible para aceptar electrones de otra especie que actúe como donante electrónico, como es el caso del amoníaco ( $:\text{NH}_3$ ), cuya estructura electrónica presenta un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. Entonces se forma un nuevo enlace entre el ion cadmio y el amoníaco que da lugar a la formación de una especie compleja o complejo, simplemente. Este proceso en equilibrio se lleva a cabo de la siguiente manera:

**El Hidróxido de Amonio** ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) es una disolución acuosa cuyo equilibrio de ionización es descrito de la siguiente forma:



Esta solución alcalina está constituida por Amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), iones Amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), iones Hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) e Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). La función del  $\text{NH}_4\text{OH}$  además de proveer el  $\text{NH}_3$  que sirve como agente complejante al  $\text{Cd}$ , nos proporciona los iones Hidroxilos indispensables para la hidrólisis de la tiourea.

La reacción del complejo iónico de Cadmio y Amoníaco es representado por la siguiente ecuación y  $K_f$  es la constante de formación de este complejo.



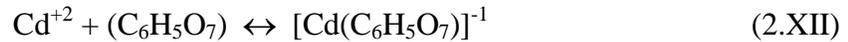
Conforme transcurre la reacción, y de acuerdo con la  $K_f$ , el  $\text{NH}_3$  atrapa y libera los iones  $\text{Cd}^{+2}$  regulando con esto su concentración en la solución de crecimiento.

**El Citrato de Sodio** ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) en una disolución acuosa en equilibrio es representado por la siguiente ecuación.



de la ecuación XI podemos apreciar que de esta reacción se obtiene los iones Citratos.

La reacción de formación de complejo con el ion Citrato es mostrado por la siguiente ecuación.



En la reacción los iones  $\text{Cd}^{+2}$  libres interaccionan con iones Citratos ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) formando iones complejos que regulan su concentración en el baño químico.

Como todo proceso de equilibrio químico, el proceso (2.XII) de formación del complejo Citrato es reversible, por lo que si un agente externo hace disminuir la concentración de ion  $\text{Cd}^{2+}$  en la disolución, según el principio de Le Chatelier, el complejo se destruye gradual y controladamente para mantener una concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en el equilibrio que satisfaga el valor de su constante. De esta manera, el complejo Citrato se convierte en un reservorio de liberación controlada de iones cadmio libres para participar en la formación del sulfuro de cadmio.

Debemos dejar bien claro que el agente complejante debe formar con el ion en cuestión complejos estables, pero no demasiados estables, ya que de ser así, la liberación posterior del ion metálico sería muy difícil, lo cual impediría la formación de la película.

### **2.1.6 Crecimiento de Películas Delgadas por DBQ**

Uno de los aspectos menos conocidos del DBQ es probablemente, el que determina la nucleación sobre el sustrato. ¿Por qué en unas condiciones crecen películas adherentes sobre un sustrato y en otras no, aún cuando la precipitación es lenta? ¿De qué depende que se depositen sobre el sustrato iones individuales que dan lugar al crecimiento de cristales individuales o que se depositen películas coloidales?

Consideraremos algunos aspectos básicos de la nucleación, así como otros específicos.

## 2.1.7 Aspectos Generales de la Nucleación y la Adhesión

La mayor aspiración al preparar películas por DBQ es predecir las condiciones en que se pueden obtener películas bien adheridas al sustrato. Sin embargo, esto casi nunca puede lograrse, por lo que nuestro propósito debe ser escoger las condiciones en que la probabilidad de adhesión sea la mejor posible.

En el proceso de DBQ la nucleación puede realizarse de dos formas esenciales: uno por formación de los compuestos requeridos mediante reacciones entre iones libres y el otro mediante la formación (descomposición de hidróxidos) complejos metálicos, que llevan a la aparición de especies neutras (coloides) en el seno de la disolución. En ambos casos se establece un equilibrio dinámico de adsorción-desorción entre las partículas (cargadas o no) y la superficie sólida.

A continuación introduciremos algunos elementos esenciales de la adsorción de partículas sobre una superficie, y posteriormente profundizaremos en estos procesos según los mecanismos básicos del DBQ.

Generalmente la adsorción inicial de *partículas cargadas* sobre una superficie se realiza mediante el establecimiento de *atracciones coulombicas*. En la mayoría de los procesos que se realizan en el DBQ se emplean valores de pH altos, esto es medios fuertemente básicos donde es alta la concentración de  $\text{OH}^-$ . En estas condiciones, la mayoría de las superficies constituidas por óxidos, incluido el vidrio, tienden a cargarse negativamente debido al equilibrio ácido – base del óxido. Por esta razón se favorece la adsorción de iones positivos sobre la superficie ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ), aunque la atracción coulombica puede estar impedida por la esfera de solvatación (moléculas del disolvente que se encuentra electrostáticamente atraídas por los iones disueltos) del propio ion que se adsorbe.

Otro tipo de atracciones químicas pueden estar presente durante el proceso de adsorción de especies cargadas sobre un sustrato, por lo que debe tenerse en cuenta al menos cualitativamente. Por ejemplo, los iones calcogenuro ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ , etc.) pueden quimio-adsorberse sobre muchos metales, como oro, plata y cobre, formando en algunos casos un compuesto superficial del metal. Sin embargo, como la liberación del ion sulfuro en el DBQ es lenta, parece ser que el proceso dominante es la adsorción primaria del ion metálico.

En lo que se refiere a la *adsorción de partículas neutras* (no de iones individuales), se ha demostrado que las mismas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, que eventualmente pueden dominar en un proceso de DBQ, a menos que entre ellas exista una capa protectora y “aislante” que impida su unión. Sin embargo, no es suficiente para lograr una película bien adherida, que la agregación entre las partículas sea buena, sino también que estos agregados se adhieran al sustrato. Esto dependerá de las partículas que

primariamente se adhieren al sustrato, por lo que claramente es de suma importancia el proceso de adhesión inicial, no solamente para el depósito inicial, sino para toda la calidad de la película.

Son dos las causas de que las partículas primarias se adhieran bien al sustrato y las que se agregan a estas partículas no lo hagan: una es que las partículas primarias pueden ser diferentes a las partículas finales agregadas; la otra radica en la energía superficial de las partículas. Una partícula aislada tiene una *relación superficie/volumen* mayor que un agregado de las mismas partículas, lo que se traduce en una mayor energía superficial y por tanto, en un mayor potencial de adhesión a una superficie con la que se pone en contacto.

Por último, el efecto del campo eléctrico en la interface sustrato-solución (capa de Helmholtz), puede ser importante en muchos casos durante el proceso de nucleación. Se ha comprobado que este efecto de campo se incrementa con un aumento de la carga del catión, por lo que puede estar más favorecida a la adhesión de iones  $\text{Cd}^{2+}$  que las de iones  $\text{Cd}(\text{OH})^+$  a la superficie de un sustrato.

Veamos a continuación en más detalles cómo se efectúa la adsorción de las partículas en cada uno de los procesos fundamentales que pueden ocurrir durante un DBQ.

### **2.1.8 Crecimiento Ion por Ion**

Para que se realice la nucleación en un proceso que transcurra sin formación de partículas en la disolución, se requiere que haya sobre saturación de las concentraciones iónicas respecto al valor del *K<sub>ps</sub>*, pero que ésta no sea excesiva, pues de lo contrario la precipitación se realizará en todo el volumen en vez de sobre las superficies deseadas.

Las superficies de los sustratos, así como de los recipientes de reacción, introducen heterogeneidades de muy diversas clase que favorecen energéticamente la atracción de los iones sobre esta superficie, por lo que de hecho pueden considerarse un catalizador de estos procesos. De este modo, cuando se produce la nucleación ion por ion, se obtiene el depósito sobre las superficies con preferencia en el seno de la disolución, como ocurre en el otro mecanismo que discutiremos posteriormente.

Una vez que se han formado los primeros núcleos del depósito deseado, tiene lugar el crecimiento de la película, en el cual es un factor de primordial importancia la manera en que ésta se adhiere a la superficie deseada. Se ha demostrado que las fuerzas de Van der Waals son las más importantes fuerzas que intervienen en la adhesión de un depósito con independencia de que puedan existir otras interacciones químicas específicas entre el depósito y el sustrato en las etapas del crecimiento, o que existan interacciones químicas y electrostáticas entre las superficies de los cristales individuales que se forman en la

nucleación. Generalmente son suficientes las Fuerzas de Van der Waals para la adhesión de las películas. Una prueba de ello es que se pueden obtener películas razonablemente bien adheridas sobre sustratos aparentemente inertes tales como ciertos polímeros, y hasta sobre teflón, bien conocido por ser un material inerte e hidrófobo.

Una vez que la nucleación se ha iniciado sobre el sustrato, se facilita el crecimiento de la película a partir de estos puntos. Los cristales entonces comienzan a crecer hasta que su crecimiento es bloqueado por algún proceso, tal como el impedimento estérico de cristales vecinos o la absorción de sustancias de la disolución que inactiven la superficie del cristal.

En la Figura 2.1.8.A se muestra el esquema de nucleación y crecimiento mediante el proceso de ion a ion.

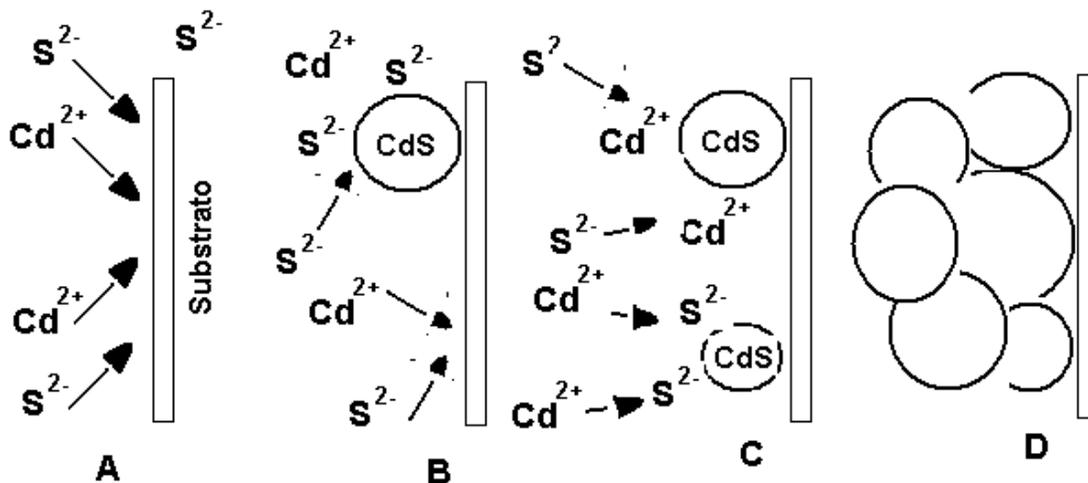


Figura 2.1.8.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. A: Difusión de los iones  $Cd^{2+}$  y  $S^{2-}$  hacia el sustrato. B: Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de CdS. C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de los iones  $Cd^{2+}$  y  $S^{2-}$  presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. D: Crecimiento continuo de los cristales, los que se adhieren unos a otros por fuerzas de Van der Waals.

### 2.1.9 Crecimiento por Formación de Hidróxidos

En dependencia del sistema de reacción y de las condiciones seleccionadas, en algunos procesos de depósito puede tener lugar la formación inicial de hidróxidos metálicos en forma coloidal. Esto implica la presencia inicial de una fase sólida en el sistema, lo cual hace mucho más simple el proceso de nucleación, puesto que el crecimiento transcurrirá por sustitución de una fase sólida por otra.

En este caso, la etapa inicial del proceso es la adhesión de las partículas sólidas del hidróxido a la superficie, lo cual se logra mediante las interacciones de Van der Waals ya mencionadas. El hidróxido se transforma por reacción química en el calcogenuro, digamos CdS, formándose un depósito primario de clusters de CdS. En la medida que procede la reacción de transformación del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en CdS, se van adhiriendo a la superficie libre o a las ya depositadas, nuevas partículas del material.

Puesto que la nucleación inicial del hidróxido ocurre homogéneamente en la disolución, el CdS también se forma homogéneamente y precipita en el seno de la disolución en gran extensión, sobre todo cuando se forman clusters de gran tamaño.

Es relevante entonces tener en cuenta que *la formación de la película tiene lugar solamente cuando las partículas de mayor energía superficial, o sea, las de menor tamaño (nanocristales aislados o pequeños agregados), alcanzan la superficie del sustrato antes de formar grandes agregados.*

Puede comprenderse que la agregación y formación del precipitado puede controlarse mediante una selección inteligente de los parámetros de crecimiento.

En la figura 2.1.9.A puede verse un esquema del proceso de nucleación y crecimiento por el mecanismo de hidróxidos.

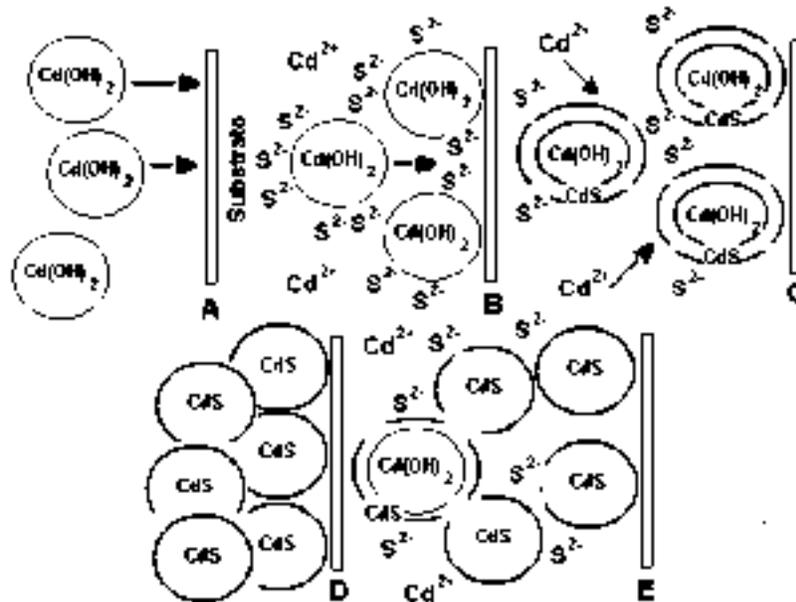


Figura 2.1.9.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. A: difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. B: reaccionan con los iones sulfuro produciendo el cambio del  $\text{CdOH}$  en  $\text{CdS}$ . C: esta reacción ocurre tanto en las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. D: la reacción continúa hasta que la mayoría del hidróxido se convierte en  $\text{CdS}$ . E: las partículas  $\text{CdS}$  así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de  $\text{CdS}$ , pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.

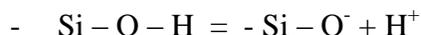
Existe una diferencia esperable entre el tamaño de cristales que se obtiene mediante cada tipo de proceso. En el crecimiento por vía de hidróxidos, como el depósito inicial está determinado por clusters de tamaño dado, la transformación hacia el calcogenuro no cambia apreciablemente el tamaño del cristal durante el tiempo del depósito. En cambio, en la nucleación ion a ion, se van agregando nuevos iones al núcleo inicial, con lo que el tamaño de partícula aumenta durante el depósito.

Para terminar este tema, es conveniente analizar brevemente la influencia que puede tener el sustrato en el proceso de nucleación y crecimiento de las películas en el método de DBQ.

### 2.1.10 Influencia del Sustrato en los Procesos de Nucleación y Crecimiento

El método de DBQ en principio puede emplearse para depositar películas sobre cualquier superficie, a menos que ésta sea reactiva en la disolución del baño, y por tanto inestable, o que el sustrato se encuentre sucio. Una importante ventaja del método es que la forma del sustrato no es relevante. Sin embargo, la naturaleza del sustrato es importante para el propósito de obtener películas adherentes. Al igual que en otros métodos de depósito, los sustratos ásperos son mejores, probablemente debido a la gran área real de contacto por unidad de área geométrica de superficie.

Los óxidos, entre los que se incluyen los vidrios ordinarios, los TCO y también la silica, a pesar de su inercia química, son muy activos en sus propiedades de adsorción. Esto se debe fundamentalmente a la presencia de grupos hidroxilo terminal en la superficie, que permiten la formación de fuertes puentes de hidrógeno. Si el pH de la disolución es básico (lo cual con frecuencia se encuentra en el DBQ), se favorece la desprotonación de estos grupos, lo cual favorece la nucleación, como se puede ver en el esquema de reacción siguiente:



Pero si en cambio, es muy ácido, puede ocurrir la protonación dando especies del tipo:



Por lo que se hace evidente que esta disociación afecta la interacción entre los vidrios y las especies presentes en disolución.

Debemos llamar la atención en este punto acerca de la preparación del sustrato para el crecimiento, en particular en lo que se refiere al lavado de los mismos. Puede entenderse que no es recomendable efectuar lavados ácidos de los sustratos vítreos, ya que estos neutralizan los grupos terminales  $-\text{OH}$  y al hacerlo se está eliminando una de las principales posibilidades de que se establezcan atracciones entre el sustrato y los iones metálicos.

Otro factor que facilita la nucleación sobre los vidrios y que no debe ser obviado, es la posibilidad de intercambio iónico entre los iones metálicos del vidrio y los que se encuentran en la disolución.

Los metales son buenos sustratos, en general, sobre todo para la preparación de calcogenuros, ya que estos iones forman compuestos poco solubles con la mayoría de los metales pesados, eliminando así las películas de óxido que habitualmente recubren a algunos de estos metales.

En cuanto a pre-tratamientos químicos de los sustratos, muchas veces en el caso de sustratos de vidrio suele emplearse un proceso de sensibilización con una solución de  $\text{SnCl}_2$ , ya que éste se hidroliza formando núcleos de óxido o hidróxido de estaño en la superficie del vidrio. En el DBQ este procedimiento no es imprescindible, pero se han reportado capas de mejor calidad cuando se realiza, e inclusive, existen evidencias de formación de películas, aún cuando no se observe precipitación en el seno de la disolución.

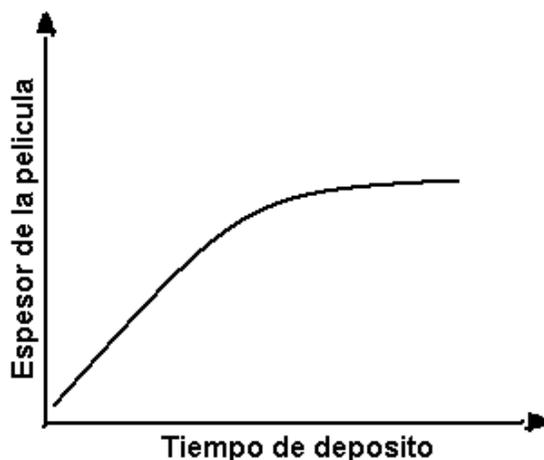
En algunos polímeros inertes, se suele realizar tratamientos con disolución de permanganato de potasio, seguido de lavados con ácido clorhídrico concentrado (que elimina el dióxido de manganeso formado). El permanganato es un buen agente oxidante y se puede transformar la superficie hidrofóbica (carente de grupos polares) del polímero por formación de grupos carboxilo ( $\text{CO} - \text{OH}$ ), que favorecen la nucleación.

### **2.1.11 Cinética del DBQ**

Para lograr una comprensión más acabada del DBQ es necesario conocer la velocidad con que transcurren los procesos químicos que tienen lugar, no sólo como función de la temperatura y las concentraciones, sino también en cuanto a los mecanismos de reacción se refiere, ya que es un hecho bien conocido que el paso más lento de estos mecanismos es el que determina la ley de velocidad para cada sistema. Considerando el tiempo que puede tomar un depósito, algunos pueden completarse en unos pocos minutos, en tanto otros pueden demorar horas y a veces, hasta no llegar a completarse. Esto es muy lógico si se tiene en mente las diferentes formas en que puede evolucionar el sistema de reacción. Sin embargo, existen ciertas características generales de la cinética del proceso de DBQ que son independientes del mecanismo de reacción que tiene lugar. Es una práctica muy común referirse a la forma en que varía el espesor de una película con el tiempo y con frecuencia esta determinación se identifica como el “estudio cinético” de un crecimiento. En la Figura 2.1.11.A se puede observarse una curva típica de variación de espesor con el tiempo de depósito.

En la mayoría de los casos, se observa un período de inducción al inicio del proceso durante el cual no se produce crecimiento, luego una región aproximadamente lineal que

corresponde con el pleno proceso de crecimiento y posteriormente una región de saturación o terminación, en la cual no hay más crecimiento.



**Figura 2.1.11.A** Curva característica de la variación del espesor con el tiempo de depósito.

Curiosamente, este tipo de comportamiento se encuentra con independencia del tipo de mecanismo que esté teniendo lugar.

En el crecimiento ion a ion este comportamiento es muy fácil de explicar. El depósito comienza sólo cuando la concentración del calcogenuro es lo suficientemente alta para permitir que ocurra la nucleación (período de inducción); luego tiene lugar el crecimiento sobre estos núcleos inicialmente formados conjuntamente con nuevas nucleaciones. Posteriormente, cuando la sustancia limitante se va terminando, el crecimiento comienza a hacerse más lento, hasta que finalmente se detiene.

En el mecanismo de hidróxidos, mientras que los períodos de crecimiento y terminación pueden ser similarmente explicados, es menos obvio el periodo de inducción, ya que las partículas primarias de hidróxido pueden comenzar a adsorberse inmediatamente después de la inmersión del sustrato en la disolución de depósito. Sin embargo, hay pruebas de que el crecimiento puede tardar varios minutos. Aunque la razón no está clara, ello puede estar relacionado con las partículas de hidróxido a menudo no forman películas hasta que no hay una absorción primaria sobre la superficie. Entonces, sólo cuando comienza la reacción de formación del calcogenuro, comienza a desarrollarse la formación de la película. Existen estudios sobre la velocidad de depósito que han sugerido que el paso controlante de la velocidad de reacción es químico y no la difusión de las partículas hacia el sustrato.

Las películas obtenidas por DBQ pueden llegar a alcanzar espesores de varios cientos de nanómetros, aunque en algunos casos pueden llegar a alcanzar las micras. En el caso del CdS una película de unos 20 nm no es visible al ojo humano. Pueden obtenerse películas

más gruesas por inmersiones sucesivas del sustrato en nuevos baños, pero hay que señalar que cuando las películas son muy gruesas, comienzan a desprenderse del sustrato.

## 2.2.- Semiconductores

Una clase de materiales llamados semiconductores es intermedia entre los conductores y los aisladores en cuanto a su capacidad de conducción de electricidad. Una propiedad de los semiconductores es que su capacidad de conducción puede cambiar extraordinariamente debido a factores externos, tales como los cambios de temperatura, el voltaje aplicado, o la luz incidente. Gracias a estas propiedades, los semiconductores han hallado aplicaciones amplias en dispositivos tales como circuitos de control, circuitos integrados, memoria de computadoras, foto-detectores, celdas fotovoltaicas, etc..

Podemos obtener una comprensión cualitativa de las diferencias entre los conductores, los aisladores y los semiconductores remitiéndonos a la Figura 1, la cual muestra los estados de energía que pueden representar típicamente a los electrones en los semiconductores, los aisladores y los conductores. Los electrones tienen energías permitidas que son discretas o cuantizadas, pero que se agrupan en bandas. Dentro de las bandas, los estados de energía permitida, que están tan juntos entre sí que son virtualmente continuos, pueden estar ocupados o desocupados. Entre las bandas existe una banda de energía, la cual no contiene estados que un electrón individual pueda ocupar. Un electrón puede saltar de un estado ocupado a otro desocupado. A temperaturas ordinarias, la distribución de la energía interna proporciona la fuente de energía necesaria para que los electrones salten a estados más elevados.

La Figura 1a muestra las bandas que pueden caracterizar a un semiconductor, como el silicio. A una temperatura muy baja, la banda de valencia está completamente ocupada, y la banda de conducción está completamente vacía. A temperaturas ordinarias, existen una pequeña probabilidad de que un electrón de uno de los estados ocupados en la banda inferior tenga la energía suficiente para saltar la banda prohibida a uno de los estados vacíos en la banda superior. La probabilidad de tal salto depende de las distribuciones de energías, la cual, de acuerdo a la ecuación  $f(E) = 1/(1 + e^{(-\Delta E/KT)})$ , incluye al factor  $e^{(-\Delta E/KT)}$ , en donde  $\Delta E$  es la banda prohibida. Si  $\Delta E = 0.7$  eV (típica del silicio) y  $KT = 0.025$  eV a temperatura ambiente, el factor exponencial es de  $7 \times 10^{-13}$ . Si bien este es un número pequeño, existen tantos electrones disponibles en un trozo de silicio (alrededor de  $10^{23}$  por gramo) que un número razonable (aproximadamente  $10^{11}$  por gramo) están en la banda superior. En esta banda pueden moverse fácilmente desde el estado ocupado al estado vacío y contribuir a la capacidad de un semiconductor de transportar una carga eléctrica.

La figura 1b muestra bandas de energía típicas de un aislador, tal como el cloruro de sodio. La estructura de banda es muy parecida a la de un semiconductor, con la banda de valencia ocupada y la banda de conducción vacía. La diferencia principal radica en el ancho de la banda prohibida de energías, el cual es del orden de 3 eV o más. Esta diferencia relativamente pequeña hace una diferencia enorme en el factor exponencial que da la

probabilidad de que un electrón adquiriera la energía suficiente para saltar a través de la banda prohibida. En un aislador a temperatura ambiente, el factor  $e^{(-AE/KT)}$  es típicamente de  $2 \times 10^{-35}$ , de modo que en un gramo de material ( $10^{23}$  átomos) existe una probabilidad insignificante a temperaturas ordinarias de que incluso un solo electrón esté en la banda de conducción en donde se movería libremente. La diferencia principal entre los conductores y los aisladores radica en la relación entre la banda prohibida de energías y  $KT$ . A temperatura muy baja, un semiconductor se convierte en aislador, mientras que a temperaturas lo suficientemente elevadas, un aislador podría convertirse en un semiconductor.

La Figura 1c ilustra las bandas de energía que representan a un conductor. La banda de valencia, que es la banda más elevada ocupada por electrones, está ocupada sólo parcialmente, de modo que los electrones tienen muchos estados vacíos a los cuales pueden saltar fácilmente. Un campo eléctrico aplicado puede inducir a los electrones a realizar estos pequeños saltos y contribuir a una corriente en el material. Esta facilidad de movimiento de los electrones es lo que hace del material un conductor. Una diferencia entre los conductores y los semiconductores está en sus coeficientes de temperatura de la resistividad. La vibración de las corazas de iones alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red es un factor esencial en la resistividad de los metales. Puesto que este efecto aumenta con la temperatura, la resistividad de los metales aumenta con la temperatura. El mismo efecto naturalmente ocurre con los semiconductores, pero queda aminorado por un efecto mucho mayor que disminuye la resistividad al aumentar la temperatura. Conforme aumenta la temperatura, más electrones adquieren la energía suficiente para ser excitados a través de la banda prohibida de energías hacia la banda de conducción, aumentando la conductividad y disminuyendo la resistividad.

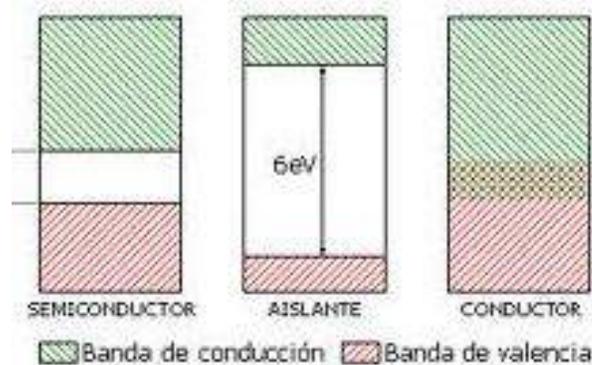


Figura 1a

Figura 1b

Figura 1c

Estados de energía de los electrones en Fig 1a semiconductores, Fig 1b aisladores y Fig 1c conductores.

# CAPÍTULO TRES

## TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas que tiene longitudes de onda comparables a las distancias interatómicas (0.15nm) dentro de un cristal. El uso de la difracción de los rayos X (XRD por sus siglas en ingles) como técnica para analizar la estructura de los cristales, data del descubrimiento de los efectos de difracción de los rayos X en muestras de un monocristal, efectuado por Von Laue en 1912. Laue predijo que los átomos de un espécimen monocristalino produciría la difracción de un haz de rayos-X monocromático y paralelo originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y la composición química del cristal. En la Figura 3.1.A se muestra un diagrama esquemático del arreglo experimental. La ubicación de los máximos de difracción fue explicada por W. J. Bragg, ente desde los planos sucesivos de los diversos sistemas  $(h, k, l)$  del cristal, y en el que los máximos de difracción solo se encuentran para direcciones de incidencia y reflexión tales que las reflexiones de los planos adyacentes de un sistema interfieran en forma constructiva, con diferencias de fase de  $2\pi n$  radianes, en donde  $n$  es un entero. basado en un modelo muy simple en el que se supone que la radiación X se refleja especularmente

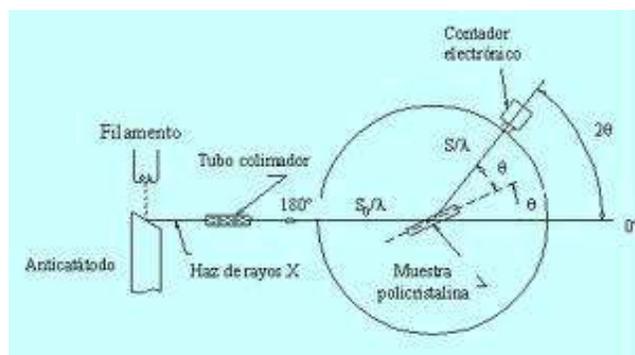


Figura 3.1.A Diagrama esquemático del difractómetro de rayos-X

Según este experimento, la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de ondas de los rayos X. Sin embargo esta diferencia de trayectoria, de acuerdo con la Figura 3.1.B, es  $2d\text{Sen}\theta$ , en donde  $d$  es el espaciado entre

planos atómicos adyacentes y  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. Por lo tanto, los haces fuertemente difractados deben propagarse fuera del cristal en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg.

$$N\lambda = 2d \operatorname{Sen} \theta$$

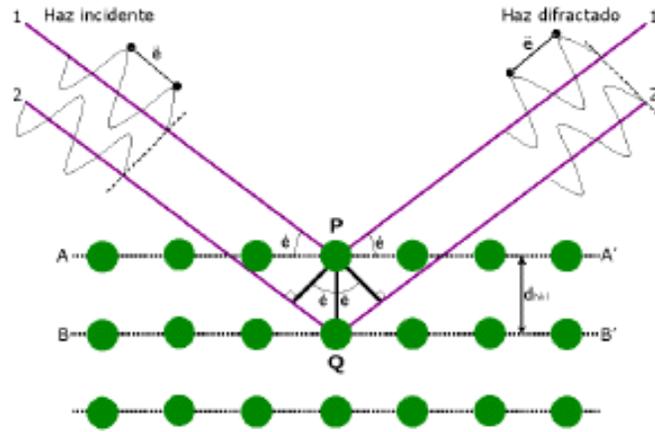


Figura 3.1.B Difracción de rayos-X en un cristal

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg, nos permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos,  $d$ , que conforman la red cuando se conocen los ángulos donde ocurren difracciones y la longitud de onda de los rayos X. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva. Por lo tanto al someter a un material en forma de polvo fino a un experimento de difracción de rayos X, estos serán dispersados en diferentes direcciones por los diferentes planos cristalinos a los cuales Miller denominó índices de Miller y estableció un procedimiento para determinarlos geoméricamente denotándolos por  $(h, k, l)$ , quedando estos orientados en un ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Se producirá un haz difractado a un ángulo  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En el difractómetro un detector de rayos X detectará los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz dando un patrón característico de difracción. Conociendo la longitud de onda de los rayos X ( $1.5406 \text{ \AA}$ , línea  $K\alpha$  del cobre) podemos determinar las distancias interplanares y la identidad de los planos que causan dicha difracción.

### 3.1.1 Aplicaciones de la difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica poderosa utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de esfuerzo, tamaño de grano, composición de la fase y orientación preferencial) de estas fases. La XRD ofrece una gran exactitud en la medición de espacios atómicos y es la técnica elegida para determinar el estado de esfuerzo en películas delgadas. Esta técnica no es destructiva ya que no es de contacto, lo que la hace ideal para estudios *in situ*. Los materiales compuestos de cualquier elemento se pueden estudiar satisfactoriamente con esta técnica aunque es más sensible para elementos con elevado número atómico, ya que la intensidad difractada de estos elementos es mucho mayor que las de los elementos con número atómico pequeño, como consecuencia la sensibilidad de esta técnica depende del material de interés.

### 3.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Esta técnica nos da una medida de conocer el estado de agregación de los monocristales formados. La morfología de las películas de sulfuro de cadmio fue tomada con un microscopio electrónico de barrido marca XL 30 ESEM Phillips.

La invención de todos los tipos de microscopios tienen un origen común en la necesidad de ver detalles más pequeños de lo que el ojo humano es capaz de resolver. Los primeros instrumentos desarrollados para este propósito, fueron los microscopios ópticos, que van desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400nm; por lo tanto los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separados no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos amplificar más de 1000 veces. Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos-X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15nm; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por lentes de vidrio y de no poder ser desviados por lentes magnéticas, además de los cuidados que tendría que tener el operador. Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 voltios que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 3.7pm, lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que necesitamos para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación (como volumen de producción de electrones

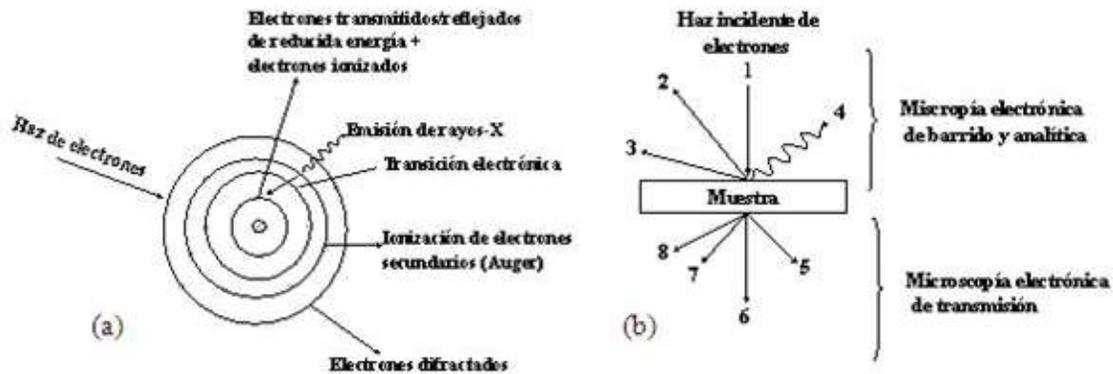
secundarios para el SEM). En el caso del SEM, la resolución puntual es del orden de 1nm y en el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), del orden de 0.15nm. En términos de amplificación, podemos decir que el SEM amplifica hasta 200,000 veces, y el TEM 2, 000,000 de veces.

En el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 3,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadoras y objetiva (Figura 3.2.A), cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.



**Figura 3.2.A Diagrama esquemático del microscopio de barrido**

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se produce una gran variedad de señales en respuesta a dicho estímulo (Figura 3.2.B), entre ellos luz (llamada catodoluminiscencia), electrones (secundarios y retrodispersados), rayos-X (característicos y de Bremsstrahlung), calentamiento, etc. Sin embargo, si quisiéramos “ver” todas esas señales, tendríamos que tener un detector sensible a cada una de ellas.



### 3.2.B Diagrama esquemático de la interacción de un haz de electrones con una muestra

La combinación a la que nos referimos ahora, es tener un detector de electrones secundarios para producir una imagen, junto con un espectrómetro de dispersión de energía, para analizar los rayos-X producidos y hacer análisis químico cualitativo y/o cuantitativo.

#### 3.2.1 Origen de los rayos-X

Para entender el origen de los rayos-X, podemos considerar un modelo atómico simple (Figura 3.2.B), en donde el núcleo atómico de carga positiva, está rodeado de electrones en orbitas discretas con niveles de energía bien definidos. Si el electrón incidente golpea y saca un electrón de una órbita cercana al núcleo, se produce, por lo tanto, un hueco en una órbita interna, el cual tratará de ser ocupado por un electrón de una capa superior. Suponiendo que el electrón es de la segunda capa, este electrón tiene que perder energía para pasar a un nivel más bajo; esta energía en “exceso” se emite como un rayo-X. Como los niveles de energía están bien definidos y dependen de cada átomo, el valor de energía de este rayo-X es único y se le llama entonces “característico”. Si al salir el rayo característico, golpea y saca un electrón de una capa superior, entonces este electrón se lleva el exceso de energía, y como el rayo-X tenía una energía bien definida, el electrón saliente (llamado Auger en honor de su descubridor), tendrá también una energía característica y a su vez puede ser usado para hacer análisis químico; esto siempre y cuando tengamos un detector sensible a estos electrones.

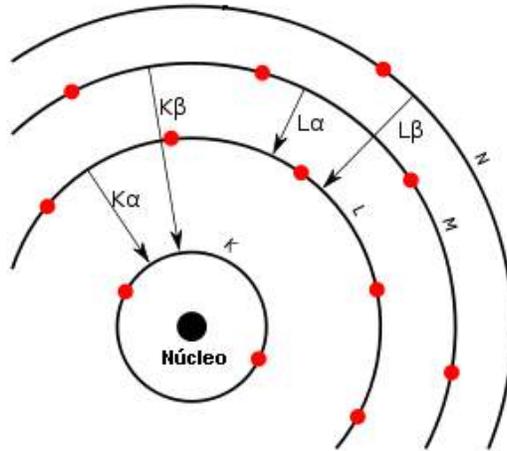


Figura 3.2.1.A Nomenclatura de las líneas en el espectro de rayos-X

En la Figura 3.2.1.A se ilustra la nomenclatura común en esta técnica, suponiendo que tenemos un átomo de cuatro capas bien definidas, **K**, **L**, **M** y **N** (la nomenclatura de capas es heredado de la física atómica). Si el hueco inicial se produce en la capa **K**, y el electrón que la ocupa desciende de la capa **L**, la radiación que se produzca se llamará “línea **K<sub>α</sub>**”; si el electrón baja de la capa **M**, la radiación se llamará “línea **K<sub>β</sub>**”. Si el hueco inicial se produce en la capa **L**, y se llena por un electrón de la capa **M**, entonces tendremos la “línea **L<sub>α</sub>**”; y si el electrón baja de la capa **N**, entonces será la “línea **L<sub>β</sub>**” y así sucesivamente. En realidad el proceso es más complicado que esto, ya que las capas no son únicas y tiene subniveles. Por lo tanto, es común hablar de la línea **K<sub>1</sub>**, **K<sub>2</sub>**, etc.

La propiedad más importante de estos rayos-X, es la relación entre su energía y el número atómico, esto es la ley de Moseley:

$$E = c_1 (Z - c_2)^2$$

Donde **E** es la energía del rayo-X característico, **Z** es el número atómico, y **c<sub>1</sub>** y **c<sub>2</sub>** son constante para un tipo de línea, digamos **K<sub>1</sub>**.

### 3.2.2 Origen de los Electrones Secundarios (ES)

Si la distribución de energía de todos los electrones emitidos desde una muestra es medida entre el rango de **0** a **E<sub>0</sub>**, se obtiene una curva como se muestra en la Figura 3.2.2.A.

La región I (joroba amplia) corresponde a los electrones que han perdido menos del 40% de su energía incidente debido a la dispersión inelástica. Para blancos con número atómico intermedio y grande, la mayoría de los electrones retrodispersados se encuentran en esta joroba. Una pequeña fracción del haz de electrones pierde más del 40%, después de escapar

de la muestra, estos electrones en el extremo de la distribución II. Si la región II fuera extrapolada a energía cero, esta fracción de electrones tendría un decrecimiento suave a energía cero. Sin embargo, para energías muy bajas, aproximadamente 50eV, el número de electrones emitidos desde la muestra se incrementan agudamente a un nivel mucho más grande que la contribución de los retrodispersados extrapolados a estas energías. El incremento de los electrones emitidos los cuales forman la región III de la grafica 3.2.2.A, es debido al proceso de emisión de ES. Los ES son definidos como esos electrones emitidos desde la muestra con una energía menor que 50eV. Los ES son producidos como resultados de interacciones entre el haz de electrones y los electrones de conducción y débilmente ligados. La interacción entre el haz de electrones y los electrones de la banda de conducción resulta en la transferencia de unos pocos electrón-voltio de energía a los electrones de la banda de conducción.

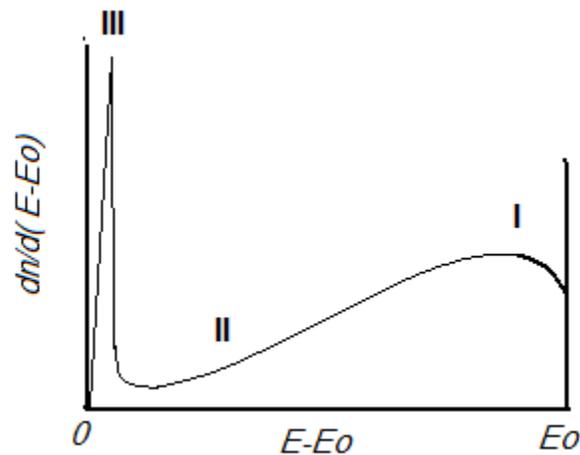


Figura 3.2.2.A Distribución de energía de los electrones emitidos de la muestra

Una característica importante de los ES es su muestreo de profundidad superficial, una consecuencia directa de la baja energía cinética con la cual son generados. Los ES son fuertemente atenuados durante el movimiento en un sólido por pérdida de energía debido a la dispersión inelástica. Además, para escapar del sólido, los ES tienen que vencer la barrera de potencial superficial (función de trabajo), la cual requiere una energía de varios electrón-voltio. Como el haz de electrones se mueve dentro de la muestra y producen ES, la probabilidad de escape de esos ES decrece exponencialmente:

$$P \propto \text{Exp}(-Z/\lambda)$$

Donde  $P$  es la probabilidad de escape,  $Z$  es la profundidad debajo de la superficie donde la generación de ES se lleva a cabo, y  $\lambda$  es la trayectoria libre media de los ES. Seites (1967)

determino que la máxima profundidad de emisión es cerca de  $5\lambda$ , donde  $\lambda$  es cerca de 1nm para metales y arriba de 10nm para aislantes.

El sensor más común es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes del SEM. Para la formación de imagen, barremos el haz sobre la muestra, al mismo tiempo nos fijamos en cuantos ES recibe el detector, y esto lo anotamos como intensidad. La calidad de imagen que obtengamos va a depender de varios factores, entre ellos la rapidez con que hagamos el barrido; esto es, si nos vamos muy rápido, no damos tiempo a que haya una buena producción de ES y por lo tanto la razón de señal a ruido es baja (esto es, poca señal en comparación al ruido); si por el contrario hacemos el barrido muy lentamente, damos tiempo a que haya una buena cantidad de señal, y por lo tanto tenemos una imagen de mejor calidad. La amplificación de la imagen en estos casos va estar dada simplemente por la razón entre el tamaño de la imagen y el tamaño del área barrida en la muestra.

### 3.3 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ER y ET)

#### 3.3.1 Ecuaciones de Maxwell y Constantes Ópticas<sup>31</sup>

La propiedad óptica más comúnmente disponible directamente del experimento es la reflectancia o transmitancia dependiente de la frecuencia, y la propiedad más directamente relacionada a la estructura electrónica de un sólido es la función dieléctrica.

Para interpretar medidas experimentales en términos de las propiedades ópticas fundamentales de un sólido se requiere un entendimiento tanto de las ecuaciones de Maxwell como de la función dieléctrica desde un punto de vista microscópico fundamental. Las medidas ópticas no determinan la constante dieléctrica del material directamente, pero determinan cantidades relacionadas, las llamadas *constantes ópticas*: el índice de refracción  $n$  y el índice de atenuación  $k$ . Limitando nuestra discusión a medios ópticamente isotrópicos, las ecuaciones que definen el comportamiento de las ondas electromagnéticas (OEM) que se propagan en un sólido no magnético ( $\mu=1$ ) y lineal, son las ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (3.I)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} + \frac{1}{c} \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (3.II)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (3.III)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.IV)$$

donde  $\mathbf{E}$  es el vector de campo eléctrico,  $\mathbf{H}$  representa el vector de campo magnético,  $\sigma$  denota la conductividad del material,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material y  $c$  corresponde a la velocidad de la luz.

Aplicando el rotacional a la ecuación 3.I obtenemos:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E} \quad (3.V)$$

Haciendo uso de la ecuación 3.IV obtenemos:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.VI)$$

esta es la ecuación de onda cuyas soluciones representan la forma en que las OEM se propagan en el semiconductor cuando estas son transmitidas. La solución a esta ecuación unidimensional es la de una onda plana dada por:

$$\mathbf{E} = E_o \exp[i(\omega t - kx)] \quad (3.VII)$$

La manera de que esta onda se propague depende de las características del material las cuales pueden ser introducidas mediante el índice de refracción del material, mediante la siguiente relación:

$$n = c/v = ck/\omega \quad (3.VIII)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $v$  es la velocidad de la luz en el medio semiconductor. Por lo tanto la ecuación 3.VII resulta

$$\mathbf{E} = E_o \exp[i\omega(t - nx/c)] \quad (3.IX)$$

donde  $n$  es el índice de refracción del material y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Al sustituir la ecuación 3.IX en la ecuación 3.VI obtenemos:

$$n^2 = \epsilon - i(4\pi\sigma/\omega) \quad (3.X)$$

vemos en general que el índice de refracción resulta complejo, el cual lo denotaremos por  $N$ . Sea

$$N = n - iK \quad (3.XI)$$

donde  $n$  es el índice de refracción común y  $K$  es llamado coeficiente de extinción, el cual está relacionado con la absorción de energía de la OEM conforme avanza en el material, de tal manera que la onda propagándose en el semiconductor utilizando el índice de refracción complejo, tiene la siguiente forma:

$$E = E_o \exp\{i\omega[t - (n - iK)x/c]\} \quad (3.XII)$$

usando la siguiente relación conocida como identidad de Maxwell

$$N^2 = \varepsilon^* \quad (3.XIII)$$

donde  $\varepsilon^*$  es la constante dieléctrica compleja definida como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (3.XIV)$$

Así mediante la ecuación 3.XI y las definiciones dadas por las ecuaciones 3.XIII y 3.XIV tenemos:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.XV)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.XVI)$$

Estas ecuaciones proporcionan las relaciones entre constantes ópticas ( $n, k$ ) y la función dieléctrica.

Un efecto que se presenta cuando una OEM se propaga en un medio material es la atenuación de su amplitud y se dice que la onda está siendo absorbida por el material, lo que en realidad sucede es que la existencia del último término del lado izquierdo de la ecuación 3.VI significa que existe un campo eléctrico variable en el tiempo el cual genera un voltaje, las corrientes circulan y ya que el material es resistivo, la luz se convierte en calor y por consiguiente hay absorción. La razón con la cual la amplitud de la intensidad de la onda incidente es atenuada viene dada por el coeficiente de absorción  $\alpha$  el cual puede ser calculado a partir de las constantes ópticas en la siguiente manera.

Según la ley de Lambert-Beer<sup>32</sup> la intensidad de la onda se ve disminuida en la forma:

$$I = I_o \exp(-\alpha x) \quad (3.XVII)$$

donde  $I_o$  es la intensidad inicial de la luz incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $x$  la profundidad de penetración. Dado que la intensidad de la onda es el cuadrado de la amplitud y utilizando la ecuación 3.XII podemos obtener:

$$I = E^2(x, t) = E_o^2 \exp(-2k\alpha x/c)$$

Entonces comparando esta expresión con la ecuación 3.VII, se tiene que el coeficiente de absorción es:

$$\alpha = 2k\omega/c = 4\pi k/\lambda \quad (3.XVIII)$$

De esta expresión podemos ver que si el coeficiente de extinción es grande para una longitud de onda fija la absorción aumenta y viceversa, este resultado es de gran utilidad para interpretar los espectros de transmisión y reflexión.

Existe otra expresión para el coeficiente de absorción en función de la función dieléctrica que puede ser derivada de la ecuación 3.XIX y de la ecuación 3.XVI resultando:

$$\alpha = \omega\varepsilon_2/nc \quad (3.XIX)$$

Esta expresión es de utilidad para interpretar datos experimentales desde el punto de vista de la mecánica cuántica, con el uso del formalismo de las transiciones interbandas<sup>34</sup>.

### 3.3.2 Absorción Óptica

Las propiedades ópticas pueden ser descritas en términos de la función dieléctrica compleja  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  o el índice de refracción complejo, donde  $n_1 = n$  es el índice de refracción ordinario y  $n_2 = k$  se conoce como el coeficiente de extinción. Para materiales no magnéticos, las constantes ópticas  $\varepsilon$  y  $n$  se relacionan por  $\varepsilon = n^2$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  depende de las anteriores a través de  $\alpha = n_2\omega/c$  o  $\alpha = \omega\varepsilon_2/n_1c$ .

La densidad de energía promedio,  $u$ , en un campo de radiación descrito por el potencial vectorial  $\mathbf{A}$  está dado por:

$$u = n_1 A_o \omega / 2\pi c$$

Es además conocido, que la radiación en el medio se propaga con velocidad  $c/n_1$ .

El coeficiente de absorción es por definición la energía absorbida en la unidad de tiempo en la unidad de volumen dividida por el flujo de energía.

$$\alpha(\omega) = \eta\omega W(\omega) / (uc / n_1) \quad (3.XX)$$

Donde  $W(\omega)$ <sup>34</sup> es el número de transiciones por unidad de tiempo por unidad de volumen inducidas por luz de frecuencia  $\omega$ . Por lo tanto  $\eta\omega W(\omega)$  es la energía absorbida por unidad de volumen y tiempo, y el producto  $uc / n_1$ , de la densidad de energía por la velocidad de propagación en el medio es el flujo de energía.

### 3.3.3 Reflexión y Transmisión de la Luz<sup>35</sup>

Al incidir (*i*) una OEM sobre la interface entre dos medio Figura 3.3.3.A, la experiencia nos dice que existe una onda reflejada (*r*) y una onda transmitida (*t*). Las tres ondas deben considerarse para satisfacer las condiciones de frontera.

Sean  $q_i$ ,  $q_r$  y  $q_t$ , los vectores de las ondas planas incidentes, reflejada y transmitida, respectivamente. Sea  $n$  la normal unitaria a la interface entre los medios no conductores, con índices de refracción  $n_1$  y  $n_2$ . Al exigir el cumplimiento de las condiciones de frontera en toda la interface y en todo tiempo se encuentra que:

- Los vectores  $q_i$ ,  $q_r$ ,  $q_t$ , y  $n$  son coplanares definiendo así el plano de incidencia,
- La ley de reflexión:

$$\theta_i = \theta_r$$

- La ley de refracción o la ley de Snell:

$$n_1 \text{Sen } \theta_i = n_2 \text{Sen } \theta_t$$

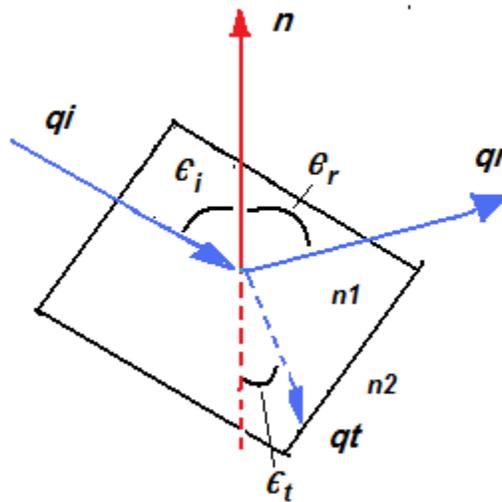


Figura 3.3.3.A Vectores de las ondas planas incidentes, reflejada y transmitida.

Al aplicar las condiciones de frontera es posible establecer relaciones entre las amplitudes de los campos incidente, reflejado y transmitido. Dichas relaciones se llaman **coeficientes de Fresnel** para reflexión (*r*) y transmisión (*t*).

Caso 1. Campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia (*polarización s*) Figura 3.3.3.B:

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t}$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t}$$

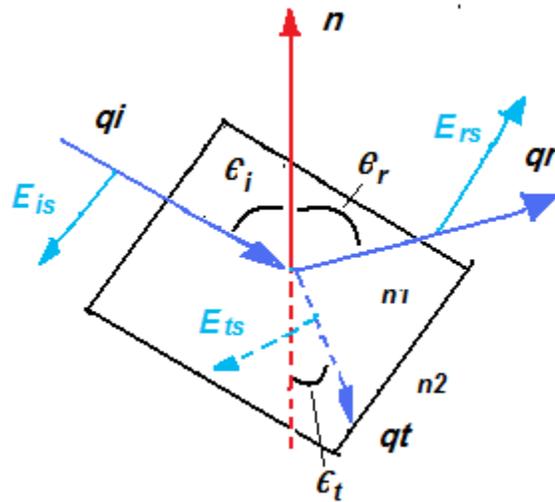


Figura 3.3.3.B Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida perpendiculares al plano de incidencia.

Caso 2. Campo eléctrico paralelo al plano de incidencia (*polarización p*) Figura 3.3.3.C:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

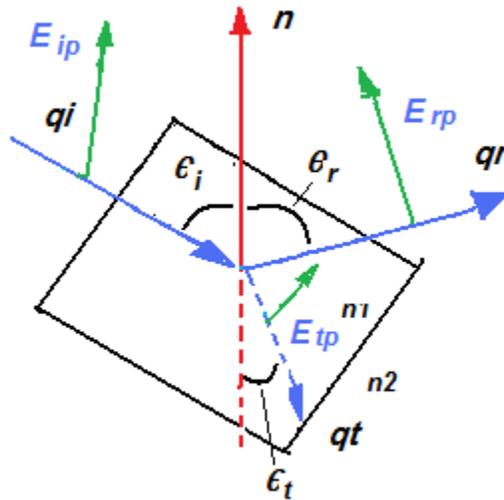


Figura 3.3.3.C Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida paralelos al plano de incidencia

Las **reflectancia  $R$**  y **transmitancia  $T$**  se definen como las componentes de los promedios temporales de los vectores de *Poynting* que son perpendiculares a la frontera, con respecto a la componente normal del vector de *Poynting* incidente. Las cantidades  $R$  y  $T$  se obtiene por separado para cada polarización en términos de los coeficientes de *Fresnel*:

$$R_p = r_p^2 ; T_p = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_p^2$$

$$R_s = r_s^2 ; T_s = \frac{n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i} t_s^2$$

Se tiene las identidades:

$$R_p + T_p = 1 ; R_s + T_s = 1$$

Para incidencia normal  $\theta_i = \theta_r = 0$  esto hace que las ecuaciones de los coeficientes de Fresnel tomen la siguiente forma:

$$r_p = -r_s = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} ; t_p = t_s = \frac{2n_1}{n_2 + n_1}$$

Introduciendo la expresión de  $r_p$  en la definición de reflectancia obtenemos:

$$R = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

### 3.3.4 Reflexión y transmisión por una capa delgada<sup>35</sup>

Consideremos el caso de una placa de espesor  $d$  situada entre dos medios infinitos como en la Figura 3.3.4.A. Sean  $n_1, N_2, N_3$  los índices de refracción de los medios, suponiendo que el medio 2 es el único que puede ser absorbente. El problema consiste en determinar las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en términos de la onda incidente. Puesto que los *coeficientes de Fresnel* son formalmente los mismos para materiales aislantes como absorbente, las expresiones que se obtengan son aplicables en ambos casos.

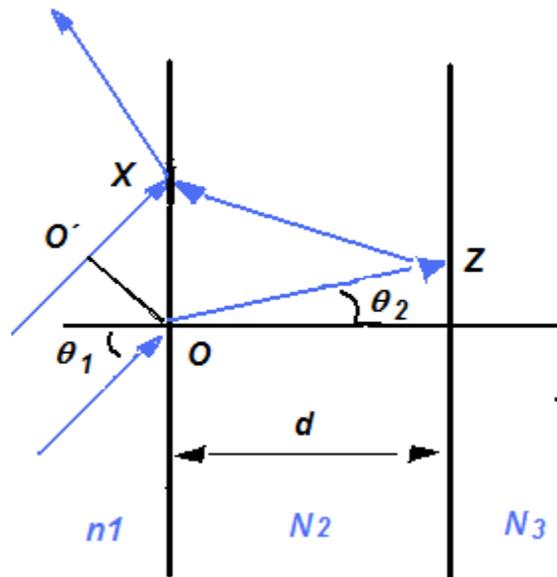


Figura 3.3.4.A Placa delgada de espesor  $d$  situada entre dos medios infinitos

Dos rayos incidentes perpendiculares al frente de ondas planas en el medio 1 chocan en la interface 1-2, uno de ellos es parcialmente reflejado en **X**; y el otro es parcialmente refractado en **O**, parcialmente reflejado en la interface 2-3 en **Z** y parcialmente refractado en **X** al volver a emerger en el medio 1 combinándose así con el primer rayo. Debido a que

la fase es la misma en los dos puntos del frente de onda **O** y **O'**, calculando la diferencia de fase ( $\beta$ ) entre las dos trayectorias **O'X** y **OZX** obtenemos:

$$\beta = 2\vec{q}_2 \cdot \vec{r}_2 - \vec{q}_1 \cdot \vec{r}_1 = \frac{4\pi d}{\lambda} N_2 \cos \theta_2$$

Donde la segunda igualada se obtiene de la geometría de la Figura 3.3.4.A y de la ley de Snell, y  $\lambda$  es la longitud de onda en el medio 1.

Para sumar todas las contribuciones a la amplitud total del coeficiente de reflexión  $r$ , se utilizan los *coeficientes de Fresnel* en cada una de las fronteras, tanto para reflexión  $r_{ij}$  como transmisión  $t_{ij}$ , así como el cambio de fase  $\beta$ . Lo anterior es aplicable a cada una de las polarizaciones  $s$  y  $p$ , por separado. La onda incidente (Figura 3.3.4.B) se refleja parcialmente en la interface 1-2, y parcialmente se transmite al medio 2 donde ejerce múltiples reflexiones en las interfaces 2-3 y 2-1, para regresar como onda reflejada al medio 1 y transmitirse al medio 2.

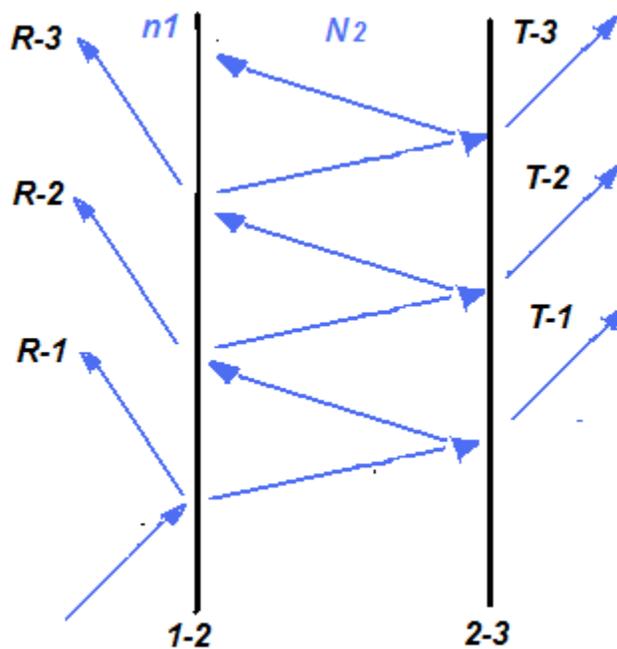


Figura 3.3.4.B Múltiples reflexiones y transmisiones en las interfaces 1-2 y 2-3.

De la Figura 3.3.4.B vemos que:

$$r = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{i\beta} + \dots = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}}$$

Donde se han utilizado las identidades  $r_{12} = -r_{21}$  ;  $r_{12} + t_{12}t_{21} = 1$ .

Un cálculo semejante da la razón de amplitudes entre la onda transmitida al medio 3 y la onda incidente en el medio 1:

$$t = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta/2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i\beta}}$$

En las expresiones para los coeficientes de reflexión y transmisión, hay que resaltar que los numeradores dan el efecto de las superficies 1-2 y 2-3, cada una actuando sola, y el denominador tiene en cuenta todas las reflexiones múltiples que se llevan a cabo.

Tanto  $\mathbf{R}$  como  $\mathbf{T}$  son diferentes para polarizaciones s y p. Para una placa no absorbente  $\mathbf{R} + \mathbf{T} = \mathbf{I}$ , pero para una absorbente  $\mathbf{R} + \mathbf{T} + \mathbf{A} = \mathbf{I}$ , ya que la energía puede ser absorbida.

Cuando todos los medios son transparentes, la reflexión para la reflectancia queda:

$$R = \frac{r_{12}^2 + r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}{1 + r_{12}^2 r_{23}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \beta}$$

### 3.3.5 Modelo de Lorentz<sup>36</sup>

Una de las funciones respuesta de mayor interés en la espectroscopia del estado sólido es la función dieléctrica, ya que tiene una relación directa con las propiedades ópticas macroscópicas y microscópicas de la materia, es por ello que existen varios modelos para la función dieléctrica los cuales tratan de explicar los efectos de la interacción radiación-materia desde un punto de vista microscópico, la mayoría de ellos están basados en la suposición de que las propiedades ópticas de la materia están determinadas por el acoplamiento de varios tipos de osciladores con el campo electromagnético, entre los modelos destaca el modelo Lorentz, este modelo aun cuando no incorpora la estructura de bandas, ha resultado de gran utilidad para describir la respuesta óptica a energías mayores que el borde de absorción.

Este modelo supone que los electrones en el material se encuentran enlazados al núcleo mediante un resorte así, cuando la radiación incide sobre el material esta hace que los electrones oscilen, y esa oscilación produce una onda que se retrasa ligeramente respecto a

la onda original, así explicamos la ligera disminución de la velocidad de la luz en medios transparentes. Este mismo modelo predice que, cuando la frecuencia de la luz resuena con la frecuencia de un electrón amarrado a un núcleo, se puede modificar sustancialmente la velocidad de propagación de la luz. El problema es que cuando hay esa resonancia, el medio material es perfectamente opaco.

Bajo estas suposiciones la ecuación que gobierna el movimiento del electrón en presencia de la radiación es:

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} + m\omega_0^2 \vec{r} = -e\vec{E} \quad (3.XXI)$$

$E$  es el campo eléctrico que actúa sobre el electrón,  $m$  es la masa electrónica y  $e$  es la magnitud de la carga electrónica. El término  $m\Gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$  representa el amortiguamiento del movimiento del electrón y proporciona un mecanismo de pérdida de energía,  $m\omega_0^2 \vec{r}$  es una fuerza de Hooke restauradora. La solución de la ecuación **3XXI** es:

$$\vec{r} = \frac{-e}{m} \frac{\vec{E}}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.XXII)$$

Este desplazamiento de la carga induce un momento dipolar definido como:

$$\vec{p} = -e\vec{r} \quad (3.XXIII)$$

Considerando que el desplazamiento es pequeño de tal forma que se cumple una relación lineal entre el momento dipolar y el campo eléctrico de la siguiente forma:

$$\vec{p} = \chi\vec{E} \quad (3.XXIV)$$

Si consideramos  $N$  osciladores por unidad de volumen, la polarización macroscópica está dada por:

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\chi\vec{E} \quad (3.XXV)$$

De las ecuaciones **(3.XXII)** y **(3.XXIII)** la polarizabilidad atómica  $\chi$  es definida como:

$$\chi = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.XXVI)$$

El campo microscópico en la vecindad del átomo o molécula es llamado el campo de desplazamiento  $\vec{D}$  y es dado por:

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (3.27)$$

Utilizando la ecuación (3.26) obtenemos:

$$\vec{D} = (1 + 4\pi N\chi)\vec{E} \quad (3.28)$$

Se define la función dentro del paréntesis como la función dieléctrica  $\epsilon$ , así se obtiene:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.29)$$

Separando la parte real de la parte imaginaria obtenemos;  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ :

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.30)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.31)$$

### 3.4 Absorción óptica en los semiconductores<sup>37</sup>

Al interactuar los electrones del semiconductor con la radiación electromagnética deben cumplirse dos leyes: **La ley de conservación de energía** y la **ley de conservación del momento (impulso)**. Si el electrón hasta interactuar con un cuanto de luz (**fotón**), de energía  $\hbar\omega$  e impulso  $\hbar\eta$ , tenía la energía  $E$  y el impulso  $p$ , y después de interactuar tiene  $E'$  y  $p'$ , estas leyes se escriben en la forma:

$$E' = E + \hbar\omega \quad (3.32)$$

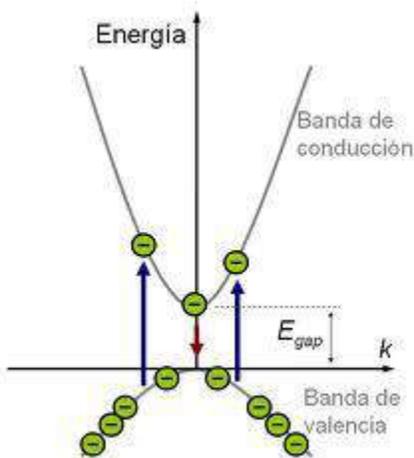
$$P' = p + \hbar\eta \quad (3.33)$$

La absorción de la radiación en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazados con los átomos, así como con la variación de la energía vibratoria (**oscilante**) de los átomos de la red.

Debido a esto, en los semiconductores se distinguen cinco tipos de fundamentales de absorción óptica: *intrínseca*, *excitónica*, *por portadores de carga libres*, *extrínseca* y *absorción de la luz por la red cristalina*.

### 3.4.1 Absorción intrínseca de la luz en transiciones directa<sup>37</sup>

Si un *semiconductor* absorbe un *fotón* los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transitan a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental. Los semiconductores conocidos actualmente de acuerdo con la configuración de las bandas de energía se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos la energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda  $k_{min}$ , y la energía máxima de la banda de valencia, determinada por el vector de onda  $k_{max}$ , están dispuestas en un mismo punto de la zona de Brillouin (generalmente en el punto  $k=0$ ). En otras palabras, en estos semiconductores  $k_{min}=k_{max}$  (**Figura 3.4.1.A**). Como ejemplo de semiconductor con tal construcción de las bandas se puede citar el CdS.



**Figura 3.4.1.A** Absorción intrínseca para transiciones de entre bandas directas.

Las transiciones de los electrones por la banda prohibida ocurrirán antes que nada entre estados energéticos, correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción como se muestra en la **Figura 3.4.1.A**.

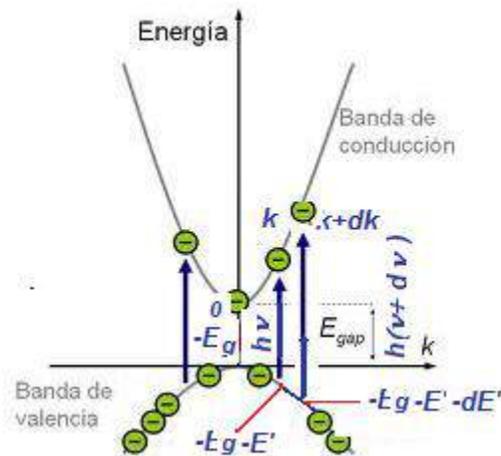
El vector de onda de un fotón  $\eta=2\pi/\lambda_f$  es muy pequeño en comparación con el número de onda de un electrón, puesto que la longitud de onda de un electrón en el cristal cuando la energía del electrón, correspondiente a 300K, es aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$  cm, al tiempo que  $\lambda_f$  es del orden de  $10^{-1}$ -  $10^{-5}$  cm.

Debido a esto se puede despreciar el vector de onda del *fotón* de la ecuación 3.XXXIII. Por eso

$$k' = k \quad (3.XXXIV)$$

o bien 
$$\Delta k = k' - k = 0 \quad (3.XXXV)$$

La correlación 3.XXXIV o la 3.XXXV, llamada regla de selección para las transiciones electrónicas, indica que, durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación sólo son posibles tales transiciones, para las cuales el vector de onda del electrón se conserva. Estas transiciones se han llamado *transiciones verticales o directas*. Examinaremos la absorción intrínseca para transiciones directas entre bandas (**banda – banda**) de un semiconductor, cuya banda de conducción y la banda de valencia poseen simetría esférica. Supongamos que se producen transiciones de electrones desde un estado de valencia con vector de onda correspondiente al intervalo  $k$  hasta  $k+dk$  (Figura 3.4.1.B)



3.4.1.B Transiciones directas.

En este caso, la energía del fotón absorbido  $h\nu$  puede ser determinada a base de la ley de conservación de la energía de la correlación:

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k) = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} - E_v(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \quad (3.XXXVI)$$

donde  $E_g = E_c(0) - E_v(0)$  es la anchura de la banda prohibida;  $m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}$  es la masa

efectiva reducida del electrón y del hueco.

El factor de absorción  $\alpha$ , es inversamente proporcional a la longitud de recorrido libre  $l_f$ , cuya magnitud a su vez se determina por la velocidad de movimiento  $v_f$  y el tiempo de recorrido libre del fotón  $\tau_f$ , es decir:

$$\alpha = \frac{1}{l_f} = \frac{1}{\tau_f v_f} = g(\nu) \frac{n}{c} \quad (3.XXXVII)$$

Donde  $g(\nu) = I/\tau_f$  es la probabilidad de absorción del fotón en la unidad de tiempo;  $v_f = c/n$  es la velocidad de movimiento del fotón en la sustancia;  $n$  es el índice de refracción de la sustancia;  $c$  es la velocidad de la luz.

La probabilidad de absorción del cuanto de luz con la energía, comprendida en el intervalo desde  $h\nu$  hasta  $h(\nu+d\nu)$  (Figura 3.4.1.B), es proporcional a la probabilidad de transición del electrón  $P(\nu)$  y el número de estados cuánticos en la banda  $N(E')$  en el intervalo de energía desde  $-E_g - E'$  hasta  $-E_g - E' - dE'$ , es decir:

$$g(\nu)d\nu = 2P(\nu)N(E')dE' \quad (3.XXXVIII)$$

Aquí el coeficiente 2 tiene en cuenta dos direcciones posibles de polarización de la luz. La densidad de estados cuánticos en la banda de valencia está determinada por la relación:

$$N(E') = \frac{4\pi(2m_p^*)^{3/2}}{h^3} E'^{1/2} \quad (3.XXXIX)$$

Por lo tanto:

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{h^3} (2m_p^*)^{3/2} P(\nu) E'^{1/2} dE' = \frac{2}{\pi^2} P(\nu) k^2 dk \quad (3.XXXX)$$

De donde, tomando en consideración la expresión (3.XXXVI), obtenemos:

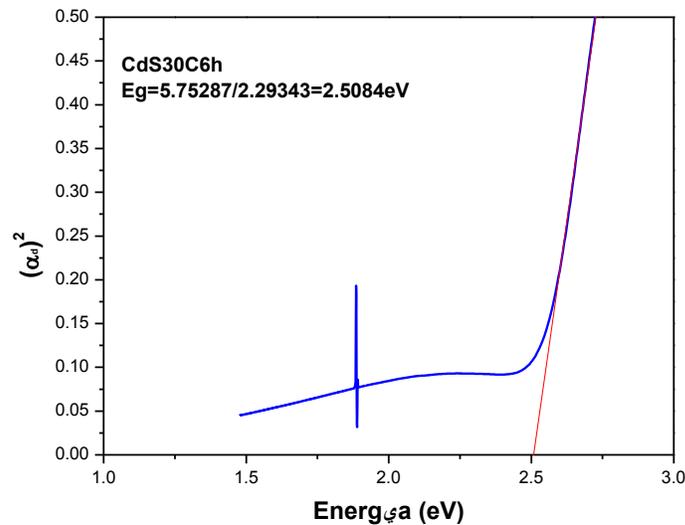
$$g(\nu) = \frac{2}{\pi^2} P(\nu) k^2 \frac{dk}{d\nu} = \frac{2(2m_r^*)^{3/2}}{\pi \hbar^2} P(\nu) (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.XXXXI)$$

Para las transiciones directas permitidas cuando  $k=0$  la probabilidad de transiciones  $P(\nu)$  prácticamente es constante, por eso la dependencia del factor de absorción  $\alpha_d$  respecto de la energía en los extremos de absorción intrínseca del semiconductor basándonos en las expresiones 3.XXXVII y 3.XXXXI se puede representar en la forma:

$$\alpha_d = g(\nu) \frac{n}{c} = \frac{2n(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi \hbar^2} P(\nu) (h\nu - E_g)^{1/2} = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.XXXXII)$$

Donde  $B = \frac{2n(2m_r^*)^{3/2}}{c\pi \hbar^2} P(\nu)$  es un número constante.

La ecuación 3.XXXXII se cumple en un intervalo limitado de variación  $(h\nu - E_g)$ . Como se aprecia en la **Figura 3.4.1.C**,  $\alpha_d^2$  depende linealmente de  $h\nu$  en un cierto intervalo. La prolongación de esta recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida  $E_g$  para transiciones directas permitidas.



**Figura 3.4.1.C** La prolongación de la recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida  $E_g$  para transiciones directas permitidas.

# CAPÍTULO CUATRO

## Materiales y Métodos

### 4.1 Introducción

En este trabajo se depositaron por DBQ películas delgadas de CdS, elaboradas con dos diferentes formulaciones (CdS Y, CdS Z) libre de amonio sobre sustratos de Vidrio Corning, además se fabricaron películas de CdS utilizando una formulación convencional<sup>26</sup> (CdS X) para ser utilizada como referencia.

Una fórmula convencional para preparar películas delgadas de CdS por DBQ se basa principalmente en la utilización de una sal de Cadmio, Amoníaco y Tiourea. Estas películas fueron crecidas a 70 °C y el tiempo de reacción fue de 20 minutos sobre sustratos de vidrio Corning.

Las otras dos formulaciones las cuales etiquetaremos como Y y Z ya no utilizan amoníaco, el cual es un compuesto altamente volátil, tóxico y nocivo al medio ambiente, en su lugar se usa solamente Citrato de Sodio como agente complejante, además se agrega Hidróxido de Potasio la cual funciona como fuente de ion OH<sup>-</sup>, la única diferencia entre las formulaciones Y y Z es que en la formulación Z no se utilizó buffer de borato.

En este trabajo se depositaron películas de CdS Y y CdS Z sobre sustratos de vidrio Corning variando la temperatura y el tiempo de reacción para estudiar la cinética de crecimiento de dichas películas.

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS Y, CdS Z y CdS X, las cuales presentan un espesor de 100nm aproximadamente y se realizaron a una temperatura de reacción de 70°C. Se estudió las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y resistividad eléctrica antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> de todas las películas de CdS.

### 4.2 Material y Equipo Utilizado para el Depósito de Películas de CdS

El Sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor compuesto de banda directa de los grupos II-VI, con un valor de banda de energía prohibida<sup>27</sup> en bulto y a temperatura ambiente de 2.42 eV. Gracias a que tiene una banda de energía prohibida ancha y buen

coeficiente de transmisión óptica por lo que la luz lo atraviesa sin que se tenga apreciable pérdida de fotones es utilizado como capa ventana en CSPD. El CdS se presenta con la estructura hexagonal altamente estable  $\alpha$ -CdS de la Wurtzita<sup>28</sup>, pero también se puede obtener en la fase cúbica metaestable<sup>38</sup>  $\beta$ -CdS.

Para la deposición de películas de CdS por DBQ se utilizaron diferentes sustratos, como: vidrio Corning, vidrio/ITO y vidrio/SnO<sub>2</sub>, y como contenedores de la reacción, vasos de precipitado de vidrio de 100 ml. Los sustratos y los contenedores fueron previamente lavados con agua y jabón, inmediatamente después se enjuagaron con agua desionizada

Para regular la temperatura de reacción en la deposición de las películas de CdS se utilizó un baño de agua de temperatura controlada Lauda Brinkman, ecoline REZZO.

Los reactivos utilizados para la fabricación de las películas de CdS por DBQ son los siguientes:

Reactivos	CdS X	CdS Y	CdS Z
<b>Cloruro de cadmio Hidratado</b> , CdCl <sub>2</sub> .2.5H <sub>2</sub> O, cristales. Reactivo  Baker 79.7%,PM = 228.34	⊗	⊗	⊗
<b>Citrato de Sodio Hidratado</b> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O, cristales.  Reactivo Baker 99.1%,PM = 294.10	⊗	⊗	⊗
<b>Hidróxido de Amonio</b> , NH <sub>4</sub> OH, liquido. Reactivo Baker	⊗		
<b>Hidróxido de Potasio</b> , KOH, perlas. Reactivo Baker, 89.13%,  PM = 56.11		⊗	⊗

<b>Buffer de Boratos, pH 10</b>		⊗	
<b>Tiourea, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS, cristales.</b> Reactivo Baker 99.2%, PM = 76.12	⊗	⊗	⊗

### 4.3 Preparación de las Diferentes Películas de CdS

#### 4.3.1 Obtención de las Películas CdS X

La disolución para el crecimiento de películas CdS X, se forma a partir de la adición sucesiva en un vaso reactor de 100 ml de los siguientes reactivos: 25 ml de Cloruro de Cadmio Hidratado 0.1M, 35 ml de Hidróxido de Amonio 4M, 20 ml de Tiourea 1M y 30 ml de agua desionizada. Inmediatamente después se sumergen 5 substratos, cubriéndolos herméticamente con papel parafina, esto con el fin de evitar que salgan los gases tóxicos debido al amoniaco. La temperatura de reacción fue de 70 °C y el tiempo de depósito fue de 20 minutos. Después de retirar los substratos del vaso de precipitado, estos son lavados con agua desionizada y secados con Nitrógeno.

Todas las películas presentaron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato, son de color amarillo y tienen un espesor alrededor de los 100 nm.

#### 4.3.2 Obtención de las Películas de CdS Y y CdS Z

Debido, a que las concentraciones típicas de Cd en las formulas que se reportan en la literatura, se encuentran entre 2 y 4 mg/ml en la solución de reacción, y sabiendo que solamente alrededor del 2 % del Cd forma parte de la película de CdS depositada por DBQ, se depositaron películas de CdS aplicando el método DBQ reduciendo la concentración de Cd en la solución de reacción hasta 0.05M.

Las películas de CdS Y y CdS Z fueron hechas por medio de un proceso DBQ libre de amonio. En este proceso se reemplazo el amoniaco por Citrato de Sodio como agente complejante y además se incluyo el Hidróxido de Potasio (KOH), el cual funciona como fuente de iones OH<sup>-</sup>. La diferencia entre estas dos formulaciones, es la aplicación de un

Buffer de Borato en la disolución para el crecimiento de las películas CdS Y, con el fin de controlar las fluctuaciones de pH en el proceso de reacción.

Las películas CdS Y fueron crecidas sobre substratos de vidrio Corning en una solución preparada en un vaso de precipitado de 100 ml con la adición secuencial de los siguientes reactivos: 10 ml de Cloruro de Cadmio Hidratado 0.05M, 20 ml de Citrato de Sodio Hidratado 1M, 5 ml de Hidróxido de Potasio 0.3M, 5 ml Buffer de Boratos pH=10, 10 ml de Tiourea 0.5M y se adiciono de agua desionizada hasta alcanzar un volumen de 100 ml.

Para determinar la influencia del pH sobre las propiedades de las películas CdS, las propiedades de las películas de CdS Y fueron comparadas con las propiedades de las películas de CdS Z depositadas en una solución la cual no contenía buffer, manteniendo la misma receta descrita arriba.

Para obtener la cinética de crecimiento de las películas de CdS Y y CdS Z, dichas películas fueron sintetizadas a diferente temperatura y tiempo de reacción. La temperatura de reacción para la elaboración de las películas delgadas Y y Z fue de 25, 30, 40, 50, 60 y 70 °C y el tiempo de depósito para las temperaturas de 60 y 70 °C fue de 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 horas, mientras que para las temperaturas 25, 30, 40 y 50 °C los substratos fueron removidos del reactor en los siguientes tiempos: 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

Todas las películas mostraron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato y las películas más gruesas presentaron un color amarillo más intenso.

La estructura cristalina de todas las películas fue estudiada por difracción de rayos-X (XRD) estas medidas se obtuvieron con un difractometro de rayos-X marca Rigaku D/max-2100.

Los espectros ópticos de transmisión y reflexión de las películas fueron obtenidas con el espectrómetro Film Tek™ 3000. La morfología de las muestras fue analizada por imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca XL 30 ESEM Phillips.

### **4.3.3 Tratamiento Térmico con y sin Cloruro de Cadmio a las Películas de CdS Elaboradas con la Formulación X, Y y Z**

El tratamiento con especies que contienen cloro sobre semiconductores del grupo II-VI como el CdTe y el CdS ha sido estudiado por largo tiempo. Al final de los ochenta este tratamiento con CdCl<sub>2</sub> como fuente de cloro<sup>39</sup>, fue aplicado a celdas solares basadas en CdTe y se convirtió en una receta mágica para la fabricación de este tipo de celdas. La forma original del tratamiento con CdCl<sub>2</sub> consistió en introducir en una disolución de CdCl<sub>2</sub>

el sustrato formado por el sistema vidrio/TCO/CdS/CdTe un tiempo entre 10 y 15 minutos e inmediatamente después introducirlo a un horno a una temperatura de 450 °C durante 15 minutos. Actualmente se depositan películas delgadas de CdCl<sub>2</sub> sobre el sistema vidrio/TCO/CdS/CdTe utilizando técnicas como la evaporación y sublimación en espacio cercano<sup>40</sup>. Otras variantes han sido estudiadas, como la utilización de CdCl<sub>2</sub> gaseoso y otros gases que contiene cloro (Cl<sub>2</sub>, HCl)<sup>41</sup>, también se han utilizado sales que contiene cadmio (CdBr<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>) o Cloro ( MnCl<sub>2</sub>, NaCl )<sup>42</sup>. El tratamiento térmico con diferentes atmósferas también han sido investigadas<sup>43</sup> (vacío, gas inerte, variando el contenido de oxígeno). El mecanismo preciso del tratamiento con CdCl<sub>2</sub> no es muy claro aún. Los efectos de este tratamiento (**independiente del método usado**) sobre la heterounión formada por el CdTe/CdS son los siguientes:

- El tamaño del grano crece si el tamaño inicial del grano es menor a 1 μm.
- La estructura cristalográfica del grano mejora en todos los casos.
- La mezcla entre el CdS y CdTe en la interface puede ser promovida.
- El dopaje tipo p es establecido o mejorado.

Para realizar el estudio del efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS con diferente formulación, se formaron siete series, cada serie está compuesta por las siguientes películas: CdS X, CdS Y, CdS Z. Las películas delgadas de CdS que se tomaron son las que se elaboraron a 70 °C y un tiempo de reacción de 20 minutos para las películas CdS X, 60 minutos para las películas de CdS Y y 90 minutos para CdS Z, todas las películas de CdS tuvieron un espesor de alrededor de 100 nm.

El tratamiento térmico con cloruro de cadmio consistió en lo siguiente: se tomaron tres series y se introdujeron en un vaso de precipitado el cual contenía una disolución de CdCl<sub>2</sub> al 0.3M durante 10 minutos, pasado este tiempo las películas fueron retiradas del reactor y secadas con nitrógeno, inmediatamente después cada serie fue introducidas en su respectivo horno en una atmósfera de aire durante 30 minutos a una temperatura de 400 o 420 o 450 °C respectivamente.

Se tomaron otras tres series, pero, a estas no se les introdujo en la disolución de CdCl<sub>2</sub>, sin embargo, cada serie fue introducida en su respectivo horno durante 30 minutos a una temperatura de 400 o 420 o 450 °C respectivamente. Finalmente a la séptima serie no se le hizo tratamiento térmico con cloruro de cadmio con el fin de tomarse como referencia.

Para observar los cambios estructurales, morfológicos, ópticos y eléctricos de las películas delgadas de CdS debido al tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> se obtuvieron difractogramas del rayos-X, imágenes con el MEB, espectros de transmisión y medidas de resistencia eléctrica.

# CAPÍTULO CINCO

## Resultados Experimentales y Discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los estudios hechos a las películas delgadas de CdS elaboradas con diferente formulación por la técnica DBQ y tratadas térmicamente con CdCl<sub>2</sub>.

### 5.1 Cinética de Crecimiento de las películas CdS Y, CdS Z.

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de películas de CdS, sintetizadas con las formulaciones Y y Z por el método DBQ, a diferente temperatura y tiempo de reacción. La temperatura de reacción para la elaboración de las películas delgadas Y y Z fue de 25, 30, 40, 50, 60 y 70 °C y el tiempo de depósito para las temperaturas de 60 y 70 °C fue de 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 horas, mientras que para las temperaturas 25, 30, 40 y 50 °C los substratos fueron removidos del reactor en los siguientes tiempos: 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

Las Figuras 5.1.A, 5.1.B y 5.1.C, 5.1.D muestran los patrones de difracción en el rango de 25-29° de 2 theta de las películas de CdS Y y CdS Z respectivamente depositadas a temperatura de 25 y 60 °C y retiradas a diferentes tiempos de la solución de reacción. De los espectros de DRX se puede apreciar que todas las películas de CdS tienen la estructura cristalina hexagonal (wurtzita). Estos patrones muestran un pico de difracción aproximadamente en 26.7° debido a que se uso un blanco de Cobre para generar los rayos-X. Este pico coincide con la línea de difracción (002) de la fase cristalina hexagonal del CdS. Estos patrones indican que las películas de CdS tienen una alta orientación cristalina a lo largo de la orientación cristalina 002.

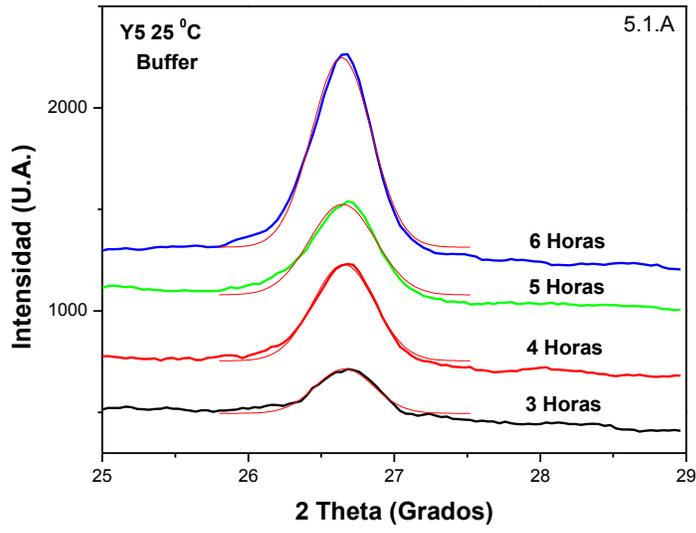


Figura 5.1.A. DRX en el rango 25-29° de las películas CdS Y5 depositadas a 25°C

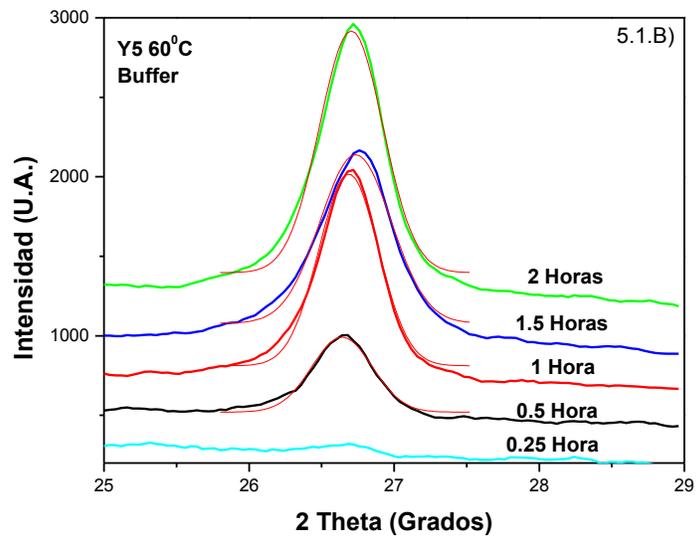


Figura 5.1.B. DRX en el rango 25-29° de las películas CdS Y5 depositadas a 60°C

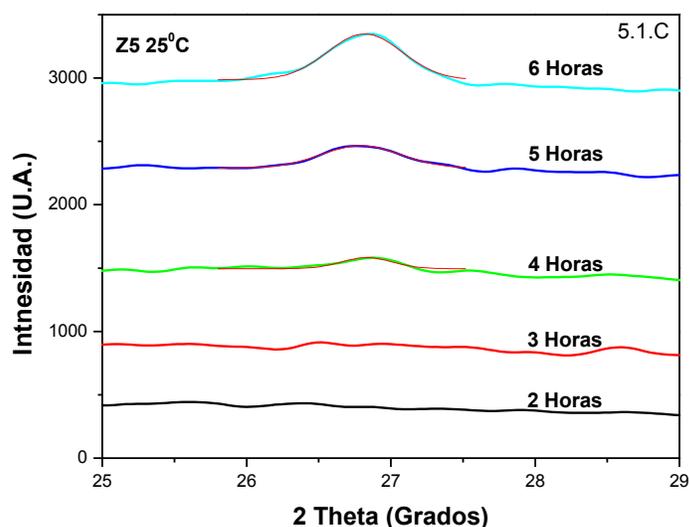


Figura 5.1.C. DRX en el rango 25-29° de las películas CdS Z5 depositadas a 25°C

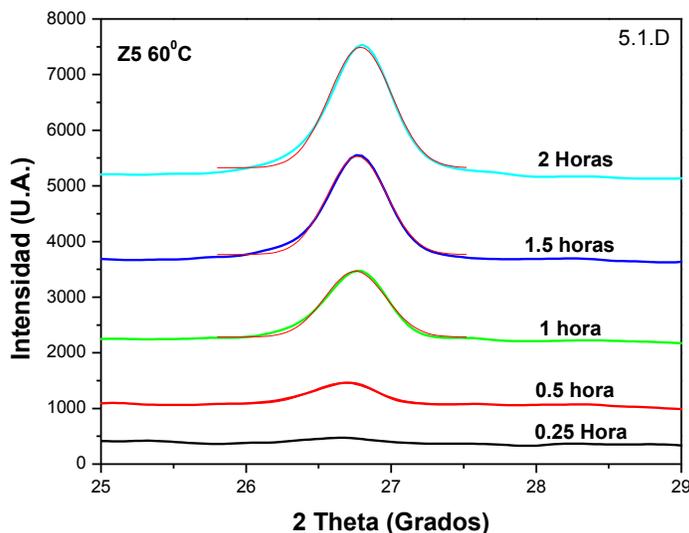


Figura 5.1.D. DRX en el rango 25-29° de las películas CdS Z5 depositadas a 60°C

La intensidad de los picos está relacionado con el espesor de las películas, entre menos intenso es el pico de difracción entonces las películas son menos gruesas. Los patrones de difracción de rayos-X de los otros conjuntos CdS Y y CdS Z son similares a estos. Comparando los espectros de DRX de los conjuntos de películas de CdS Y y CdS Z crecidas a la misma temperatura, podemos observar que las películas elaboradas con la

formula Y presentan el pico de difracción característico del CdS a tiempos más cortos. Los patrones de DRX de las películas elaboradas a temperatura de 25 °C nos muestran que el pico de difracción (002) en las películas CdS Y aparece alrededor de las 3 horas de depósito, mientras que en las películas CdS Z el pico aparece aproximadamente en 4 horas de depósito. Por otro lado, los espectros de las películas fabricadas a temperatura de 60 °C, muestran una reducción considerable en el tiempo en que aparece el pico de difracción (002) en ambos conjuntos, el cual es aproximadamente de 30 minutos. Los espectros de las figuras 5.1.A y 5.1.B nos muestran que las películas hechas con la formula Y presentan un pico más intenso que sus respectivas (figuras 5.1.C y 5.1.D) películas elaboradas con la formula Z, por lo tanto el control del pH en la solución de reacción es la causa de que las películas CdS Y sean más gruesas que sus respectivas películas CdS Z.

Para realizar un estudio estructural de las películas de CdS, los picos de difracción (002) en los patrones de DRX fueron ajustadas a una función Gaussiana como se muestra en las Figuras 5.1.A, 5.1.B y 5.1.C, 5.1.D para determinar la intensidad, ángulo de Bragg y el ancho medio de la mitad del máximo (AMMM) de los picos. El valor de  $d_{002}$  para cada película fue determinada de los valores de 2 theta de su respectivo pico (002) por medio de la ley de Bragg y los valores correspondientes a la constante de red fue determinada por  $c=2d_{002}$ . Estos son mostrados en las Figuras 5.1.E y 5.1.F como una función del tiempo de depósito.

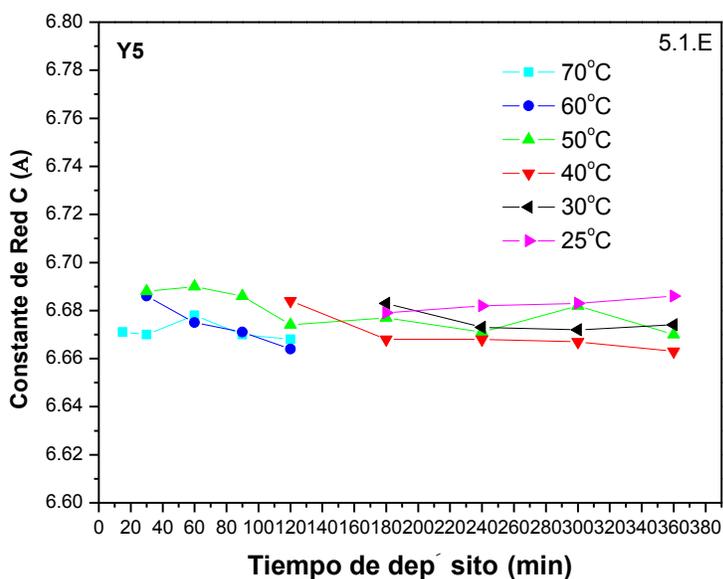


Figura 5.1.E Constante de red de CdS Y5 en función del tiempo de depósito.

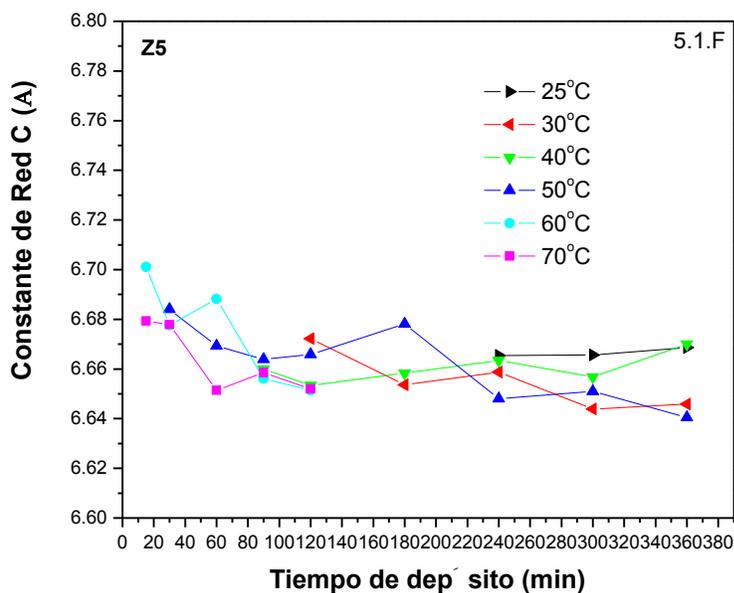


Figura 5.1.F Constante de res de CdS Z5 en función del tiempo de depósito.

Las Figuras 5.1.E y 5.1.F muestran que el valor de la constante de red de las películas de CdS elaboradas con la formula Y sufre menos variación que las películas de CdS Z. Los valores calculados de la constante de red de todas las películas de CdS son más pequeña que la constante de red correspondiente al CdS en bulto ( $c=6.713\text{Å}$ ). Los valores promedios calculados de la constante de red en función de la temperatura para las películas CdS Y son 6.672, 6.67, 6.68, 6.668, 6.673 y 6.678 Å para las temperaturas 70, 60, 50, 40, 30 y 25 °C respectivamente, los valores promedios correspondientes a la constante de red en función de la temperatura para las películas CdS Z son 6.664, 6.676, 6.663, 6.66, 6.654, 6.67 Å para las temperaturas 70, 60, 50, 40, 30 y 25 °C respectivamente. Debido a que los valores promedios de la constante de red de las películas de CdS Y son ligeramente más grandes que sus respectivas películas CdS Z, esto nos indica que las películas CdS Y están ligeramente más relajadas que las películas CdS Z, es decir el esfuerzo existente entre el sustrato y la película CdS Y es menor que el esfuerzo sufrido por la película CdS Z debido al sustrato.

Los espectros de transmisión óptica (ETO) de las películas CdS Y5 correspondientes a las temperaturas 30 y 60 °C son mostrados en las Figuras 5.1.G y 5.1.H respectivamente. Estos espectros fueron obtenidos utilizando el modelo Tauc-Lorentz y considerando un sistema de dos capas (vidrio-CdS). El borde de absorción de las películas es mostrado en estos espectros cerca de los 500 nm y la transmisión disminuye a medida que el espesor de la

película aumenta y esto sucede al aumentar el tiempo de depósito. Claramente se observa que el borde de absorción se desplaza sin tendencia en ambos conjuntos. Los espectros de transmisión óptica de los demás conjuntos tanto de CdS Y como de CdS Z presentan el mismo comportamiento. Este corrimiento del borde de absorción está asociado con la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de las películas de CdS.

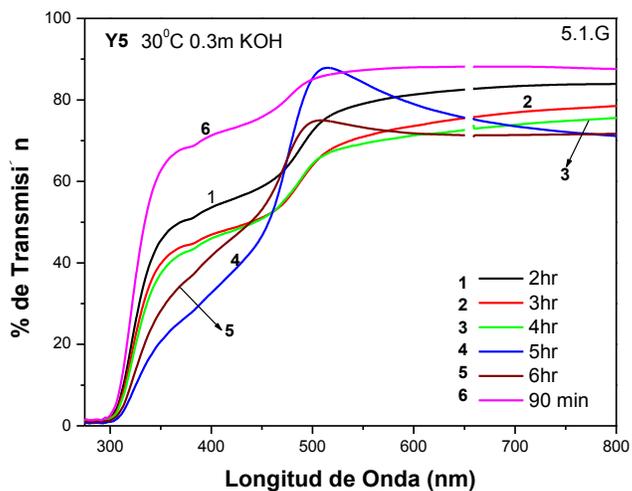


Figura 5.1.G. Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5 depositadas a 30°C

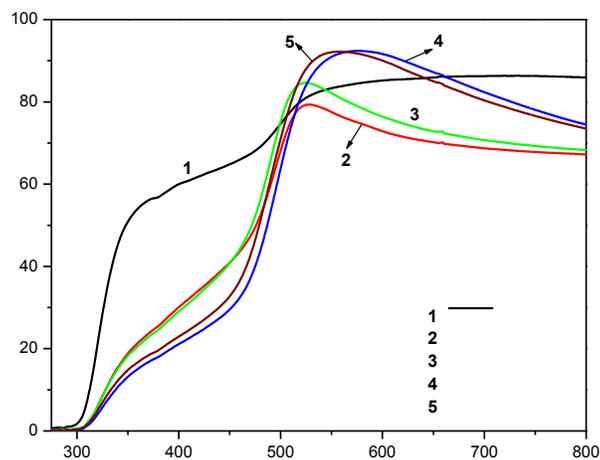


Figura 5.1.H. Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5 depositadas a 60°C





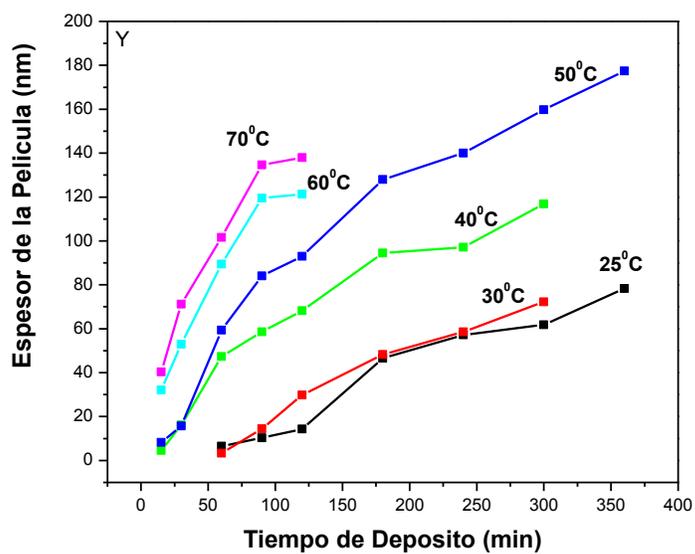


Figura 5.1.K Cinética de crecimiento de las películas CdS Y5.

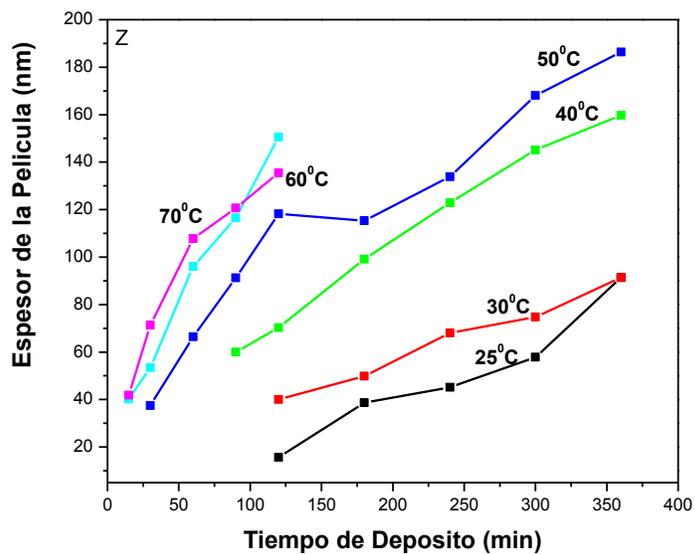
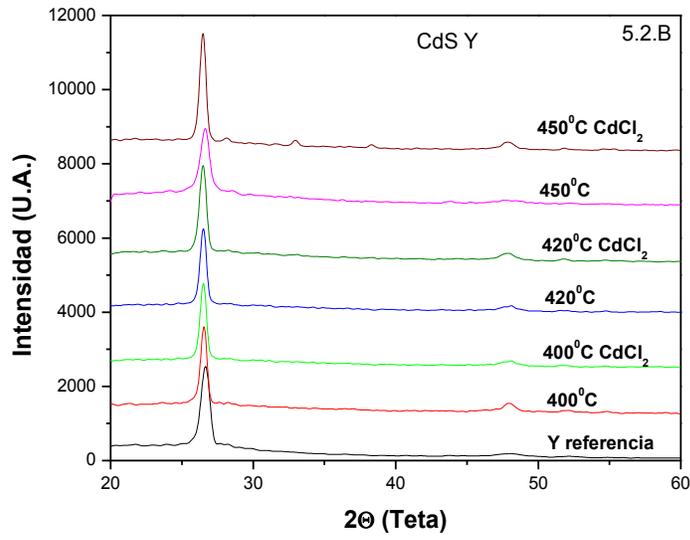
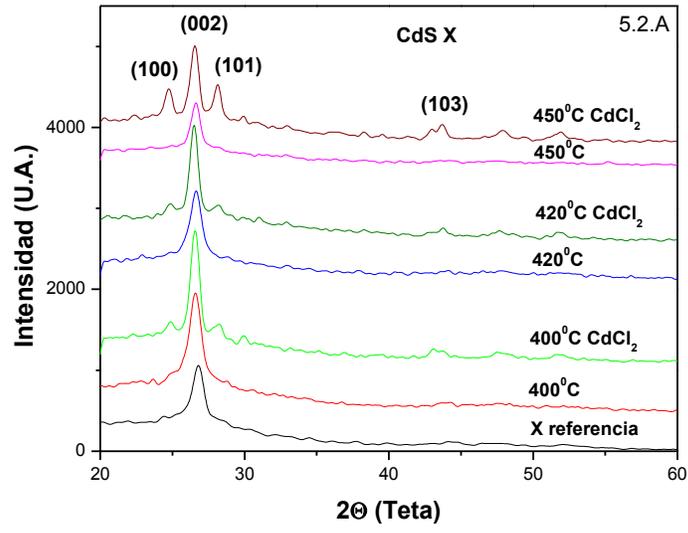


Figura 5.1.L Cinética de crecimiento de las películas CdS Z5.

## 5.2 Tratamiento Térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> a las Películas de CdS Elaboradas con la Formulación X, Y y Z

Debido a que la película de CdS utilizada como capa ventana en las celdas solares del tipo CdS/CdTe tiene un espesor de alrededor de 100 nm y además es expuesta a un tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con el fin de mejorar la eficiencia de la celda solar, se realizó un estudio para observar el efecto del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> a las películas delgadas de CdS elaboradas con diferente fórmula. De todas las películas de CdS analizadas en la sección IV.1 se seleccionaron las que se elaboraron a 70 °C y con un tiempo de depósito de 60 minutos para las películas CdS Y y 90 minutos para las películas CdS Z, también se elaboraron películas CdS utilizando la fórmula convencional la cual utiliza hidróxido de amonio como agente complejante a 70 °C y con un tiempo de depósito de 20 minutos, a esta formulación la etiquetaremos como CdS X. Todas las películas tuvieron un espesor aproximadamente de 100 nm antes del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>. Con las películas seleccionadas se formaron siete conjuntos, cada conjunto está formado por tres películas de CdS las cuales están hechas con diferente fórmula. Uno de los conjuntos se usó como referencia, a tres conjuntos se les hizo tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> y posteriormente se les hizo un tratamiento térmico a 400 o 420 o 450 °C. Finalmente a los tres conjuntos restantes solamente se les hizo tratamiento térmico a 400 o 420 o 450 °C. Los tratamientos térmicos con CdCl<sub>2</sub> aplicados a las películas de CdS consistió en lo siguiente: Se introdujeron tres conjuntos de películas de CdS en una disolución de CdCl<sub>2</sub> al 0.3M durante 10 minutos, pasado este tiempo las películas fueron retiradas de la solución de reacción y secadas con nitrógeno e inmediatamente después cada conjunto fue introducido en su respectivo horno los cuales tenían la siguiente temperatura 400, 420 y 450 °C. Las Figuras 5.2.A, 5.2.B y 5.2.C muestran los difractogramas de rayos-X de las películas CdS X, CdS Y y CdS Z elaboradas a una temperatura de reacción de 70 °C con tratamiento térmico a 400, 420, 450 °C con y sin CdCl<sub>2</sub> respectivamente. Estos patrones de DRX muestran que todas las películas de CdS antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> tiene la estructura cristalina hexagonal. En estas gráficas se aprecia que todas las películas de CdS antes del tratamiento presentan un pico de difracción aproximadamente en 26.7° el cual corresponde a la línea de difracción (002). Después del tratamiento con CdCl<sub>2</sub> las películas de CdS X presentan dos hombros en 25 y 28.3 alrededor del pico de difracción (002) y un pico en los 48°, estos picos corresponden a las líneas de difracción (100), (101) y (103) del CdS hexagonal respectivamente. Las Figuras 54b y 54c nos muestran que tanto las películas de CdS Y como las CdS Z no presentaron cambios en sus DRX después de ser tratadas térmicamente con CdCl<sub>2</sub>. Es decir que las películas de CdS que se depositaron usando un sistema libre de Amonio presentan mayor orientación cristalográfica con respecto a las películas CdS X después de ser tratadas térmicamente con CdCl<sub>2</sub>. Finalmente podemos ver que la serie en las cuales solamente se les hicieron tratamiento térmico sus DRX no presentaron cambio alguno.



DRX de las películas 5.2.A) CdS X y 5.2.B) CdS Y5.

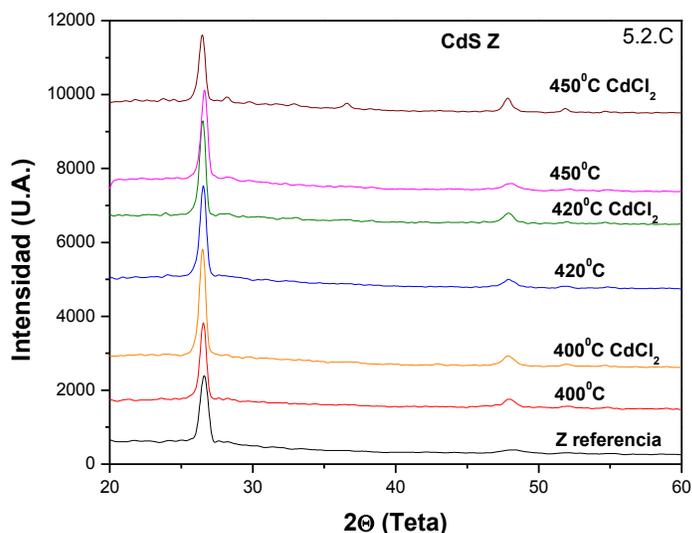


Figura 5.2.C DRX de las películas CdS Z5.

Las Figuras 5.2.D, 5.2.E y 5.2.F muestran los espectros de transmisión correspondiente a las series de películas CdS X, CdS Y, CdS Z con tratamiento térmico con y sin CdCl<sub>2</sub> respectivamente. Los espectros de transmisión de las películas de CdS fueron ajustados considerando un sistema de dos capas representadas por el sustrato de vidrio y la película de CdS.

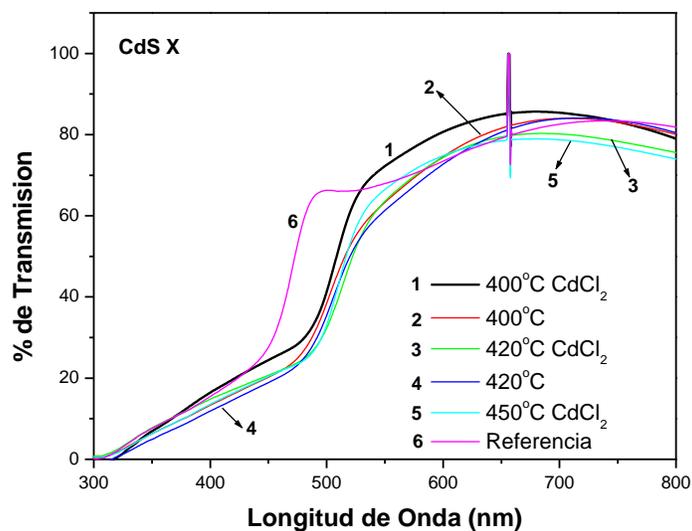


Figura 5.2.D Espectros de transmisión óptica de las películas CdS X.

En estos espectros se observa que el borde de absorción de todas las películas de CdS tratadas térmicamente con y sin CdCl<sub>2</sub> se recorren ligeramente hacia longitudes de onda mayores. El borde de absorción de todas las películas se encuentran alrededor de 500 nm aproximadamente. La transmisión de las películas CdS Y y CdS Z varían entre 70 y 90% mientras que la transmisión de las películas CdS X se encuentra entre 70 y 85%.

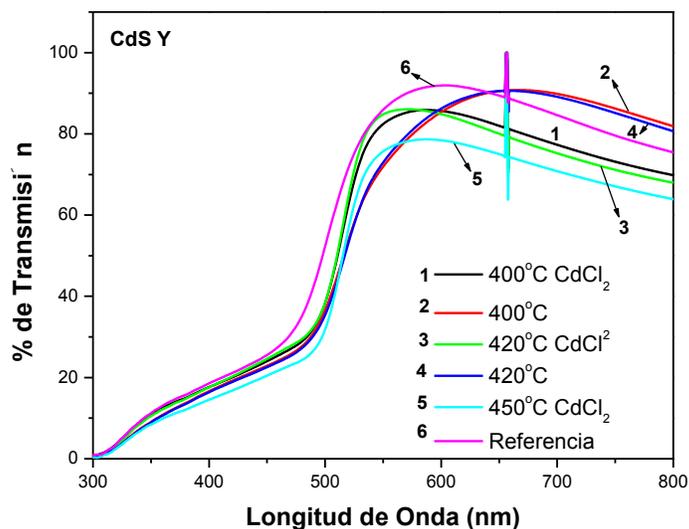


Figura 5.2.E Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Y5.

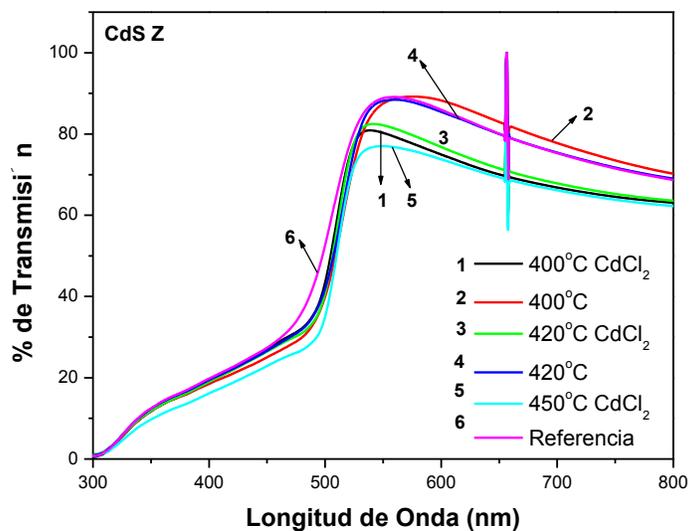


Figura 5.2.F Espectros de transmisión óptica de las películas CdS Z5.

Los espectros de transmisión fueron usados para determinar la banda de energía prohibida,  $E_g$ , de todas las películas. Para esto utilizamos el modelo de **absorción intrínseca de la luz para transiciones directas**. Los valores de  $E_g$  son mostrados en la tabla 2. Se puede apreciar que la banda de energía prohibida de todas las películas de CdS se reduce cuando son tratadas térmicamente con y sin CdCl<sub>2</sub>.

Condiciones	CdS X $E_g$ (eV)	CdS Y $E_g$ (eV)	CdS Z $E_g$ (eV)
T. Ambiente	2.55	2.44	2.42
400 °C	2.39	2.36	2.38
400 °C CdCl <sub>2</sub>	2.40	2.38	2.40
420 °C	2.37	2.35	2.39
420 °C CdCl <sub>2</sub>	2.35	2.38	2.40
450 °C	2.34	2.36	2.38
450 °C CdCl <sub>2</sub>	2.37	2.36	2.40

La Tabla 2 Muestra los valores de  $E_g$  de las tres series de películas de CdS.

La morfología de las superficies de las películas de CdS fue obtenida por MEB. Las Figuras 61a, 61b y 61c muestran las superficies de las películas CdS X, CdS Y, CdS Z sin tratamiento respectivamente, mientras que las Figuras 62a, 62b y 62c corresponden a las superficies de las películas CdS X, CdS Y, CdS Z con tratamiento térmico a 400 °C con CdCl<sub>2</sub>. De la imagen 5.2.G podemos apreciar que la película CdS X muestra una estructura granular con frontera de grano muy bien definido, también se observa la presencia de grandes agregados dispersados sobre la superficie, lo cual se hace más evidente cuando la película es tratada térmicamente con CdCl<sub>2</sub>, ya que el tamaño de grano crece como lo muestra la Figura 5.2.J. Ha sido mostrado por medidas de MET que estos granos de CdS están compuestos por cristalitas más pequeños. Las imágenes 5.2.H y 5.2.I de las películas elaboradas en un sistema libre de amonio sin y con tratamiento térmico a 400 °C con CdCl<sub>2</sub> muestran superficies mucho más suaves y con granos mucho más pequeños. En estas imágenes también se observa agregados sobre la superficie de las películas, sin embargo ellos están presentes en menor cantidad. La frontera de grano es más notoria en las películas CdS Y y CdS Z tratadas térmicamente con CdCl<sub>2</sub>, ya que el tamaño de grano crece ligeramente, como lo muestran las imágenes 5.2.K y 5.2.L.

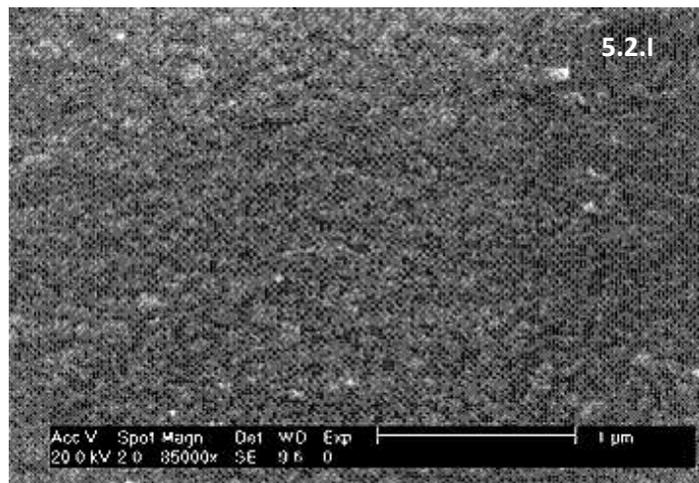
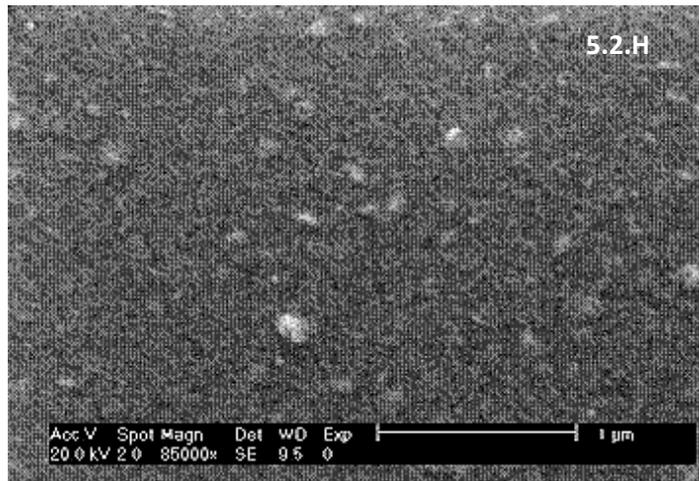
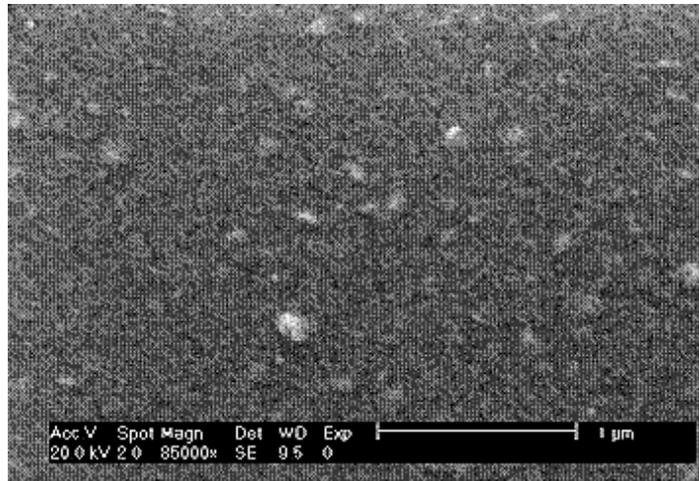


Imagen de MEB de las películas 5.2.G) CdS X, 5.2.H) CdS Y5 y 5.2.I) CdS Z5, sin

tratamiento.

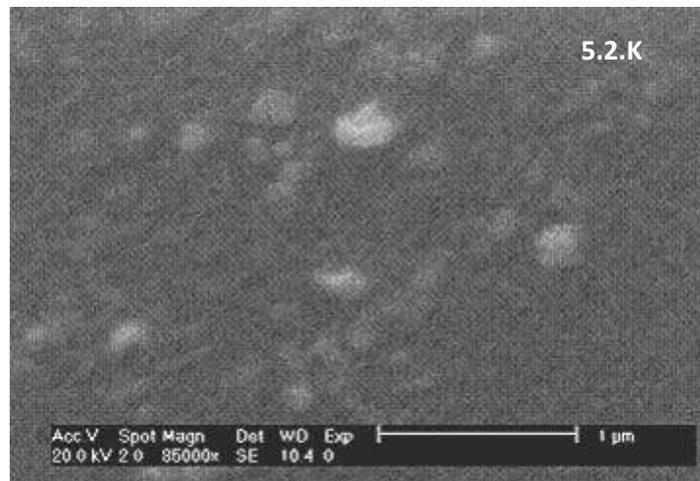
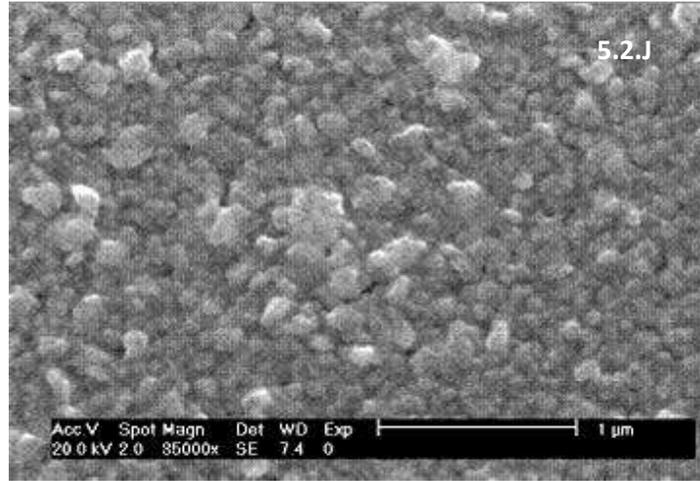




Imagen de MEB de las películas 5.2.J) CdS X, 5.2.K) CdS Y5 y 5.2.L) CdS Z5, con tratamiento.

### 5.3 Calculo de la resistividad coplanar de las películas de CdS X, CdS Y y CdS Z antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con y sin iluminación

Se calculo la resistividad coplanar de todas las películas utilizando la formula  $\rho = RS/d$ , aquí R es la resistencia calculada para el semiconductor CdS, S es el área de la sección transversal de la película de CdS y d es la distancia entre los dos electrodos. La Figura 63 muestra un diagrama esquemático usado para calcular la resistividad coplanar. El voltaje entre los electrodos fue de 3 Volts y la resistencia R1 la cual está conectada en serie con el semiconductor de CdS tiene un valor de 149 KΩ.

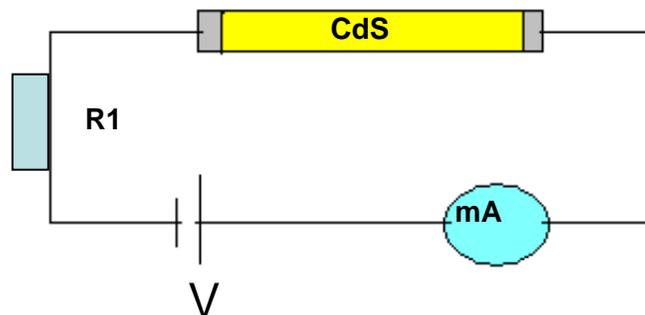


Figura 63 Diagrama esquemático utilizado para obtener la resistividad de las películas de CdS antes y después del tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>.

Los valores obtenidos de la resistividad de las películas de CdS X, CdS Y, CdS Z con y sin tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> con y sin iluminación son mostrados en la tabla 3. En esta tabla se puede apreciar que la película de CdS XCT (Tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>) es la que presenta menor resistividad eléctrica ya sea con o sin iluminación. La resistividad eléctrica de la película CdS XCT sin iluminación presenta una reducción entre 1 y 3 órdenes de magnitud con respecto a las demás películas de CdS. Cuando las películas son iluminadas, en todas ellas se ve reducida su respectiva resistividad, sin embargo la que presenta menor resistividad hasta de dos órdenes de magnitud con respecto a las películas de CdS elaboradas con un sistema libre de Amonio es nuevamente la película de CdS XCT.

<b>Muestra</b>	<b>Área cm<sup>2</sup></b>	<b>Distancia Cm</b>	<b>ρSL Ωcm</b>	<b>ρCL Ωcm</b>
<b>XST</b>	<b>6.82E-6</b>	<b>2.0E-1</b>	<b>3.41E5</b>	<b>1.02E3</b>
<b>XCT</b>	<b>6.94E-6</b>	<b>1.5E-1</b>	<b>9.91E3</b>	<b>3.0E0</b>
<b>Y5CT</b>	<b>5.85E-6</b>	<b>1.0E-1</b>	<b>9.24E4</b>	<b>5.08E2</b>
<b>Y5ST</b>	<b>9.70E-6</b>	<b>1.0E-1</b>	<b>1.04E5</b>	<b>6.04E2</b>
<b>Z5ST</b>	<b>9.69E-6</b>	<b>1.0E-1</b>	<b>2.91E6</b>	<b>3.20E2</b>
<b>Z5CT</b>	<b>8.10E-6</b>	<b>1.0E-1</b>	<b>4.86E4</b>	<b>4.87E1</b>

Tabla 3 Muestra la ρ coplanar de las películas de CdS.

## CAPITULO SEIS

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### 6.1 Conclusiones

- ❖ Los DRX hechas a todas las películas delgadas de CdS elaboradas con las diferentes formulaciones mostraron películas delgadas altamente orientadas a lo largo de la dirección cristalina [002].
- ❖ Del estudio hecho a las películas delgadas libre de Amonio, los resultados experimentales mostraron que el control del pH en la solución de reacción ayuda a un mecanismo de depósito ion por ion más estable, lo cual conduce a la obtención de películas de CdS más compactas, con mayor orientación cristalina y una banda de energía prohibida más alta y sintonizable.
- ❖ Del los resultados experimentales obtenidos para las películas delgadas CdS libre de Amonio, concluimos que al controlar el pH en la solución de reacción las películas de CdS exhiben una rapidez de mayor crecimiento.
- ❖ Los DRX hecha a las películas delgadas CdS X después del tratamiento térmico con cloruro de cadmio, muestran que el uso de Hidróxido de Amonio como agente complejante origina que la película CdS X presenten otros planos preferenciales.
- ❖ Las Imagen de MEB muestran que las películas de CdS libre de Amonio son morfológicamente más suaves que la película de CdS elaborada con Hidróxido de Amonio.
- ❖ El tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> en las películas delgadas de CdS y después tratada térmicamente, mejora claramente las propiedades eléctricas.

## **6.2 Perspectivas**

- ❖ Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando como capa ventana las películas de CdS Y2 o CdS Z2 y depositar la capa de Te por baño químico sobre la película de CdTe.**
  
- ❖ Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando solamente el método de baño químico.**
  
- ❖ Elaborar CSPD del tipo CdS-CdTe utilizando solamente el método de serigrafía.**

## BIBLIOGRAFÍA

1. A. E. Bequerel, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 9, 561 (1839).
2. E. I. Andirovich, Y. M. Yuabov and G. R. Yagudaev, Sov. Phys. Semicond. 3, 61 (1969).
3. Bonnet and J. Rabenhorst, Int. J. Solar Energy 12, 1-14 (1992).
4. C. Ferekides and J. Britt, Appl. Phys. Lett. 62, 2851 (1993).
5. K. Senthil, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, Appl. Surf. Sci. 169-170 (2001) 476.
6. G. Sasikala, P. Thilakan, C. Subramanian. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 62 (2000) 275.
7. Gal D, Hodes G, Hariskos D, Braunger D y Shock HW. Applied Physics Letters, 73 (1998) 21.
8. Ortega-Lopez M, Morales-Acevedo A. Thin Solid Films, 330 (1998) 96.
9. Touskova J, Kindl D, Tousek J. Thin Solid Films. 293 (1997) 272.
10. Takamoto T, Agui T, Kurita H, Ohmori M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 49 (1997) 219.
11. Lux-Steiner MCh, Ennaoui A, Ficher ChH, Jager-Waldau A, Klaer J, Klenk R, Konenkamp R, Matthes TH, Scheer R. Thin Solid Films, 361 (2000) 533.
12. Contreras MA, Romero MJ, To B, Hasoon F, Noufi R, Ward S, Ramanathan K. Thin Solid Films, 403 (2002) 204.
13. A. Romeo, D.L. Batzer, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 67 (2001) 311.
14. R. Inov, D. Desheva, Thin Solid Films 213 (1992) 230.
15. J. Pouzet, J.C. Bernede, A. Khellil, H. Essaidi. S. Benhida, Thin Solid Films 208 (1992) 252.
16. R.P. raffaella, H. Forsell, T. Potdevin, R. Fridefeld, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 57 (1999) 167.
17. K. Subba Ramaiah, V. Sundara Raja, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 32 (1994) 1.

18. G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of semiconductor films*, Ed. Marcel Dekker Inc, 2003, New York Cap. 2,3,6,7,8.
19. M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Singaro, E.A. Meyers, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 1557.
20. M. Ristova, M. Ristov, P. Tosev, M. Mitreski, *Thin Solid Films* 315 (1998) 301.
21. U.S. Jadhav, S.S. kale, C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001).
22. Doyle DS, Bayer A, Heinrich MR, Robbe O and Obrien P.O. *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 150-154.
23. Hariskos D, Powalla M., Chevaldonnet N., Lincot D., Schindler A, Dimmler B. *Thin Solid Films*, 387 (2001) 179.
24. Kostoglu M, Andritsos N. y KarabelasAj. *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 177.
25. Raymond Chang, *Química*, (McGraw-Hill, México, 1981).
26. Mónica B. Ortuño-López, “Optimización de un Proceso de Depósito en Baño Químico de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS)”, (Tesis de Doctorado, CINVESTAV Unidad Querétaro, Santiago de Querétaro, Querétaro, México, Junio de 2004).
27. Londolt-Bornstein, “Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology”, New Series, edited by O. Medelang, Springer-Verlag (1987).
28. C. Menezes, *J. Electrochem. Soc.* 127, 155 (1980).
29. M. Cardona, M. Weinstein and G. A. Wolf, *Phys. Rev.*, 140 A633 (1965).
30. B. McCandless, I. Moulton and R. Birkmire, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 5, 249-260 (1997).
31. J. B. Marion y M. A. Heald, *Classical Electromagnetic Radiation* (Academic Press, New York 1980).
32. K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductores* (MIR Moscú, 1975).
33. J. Singh, *QuantumMechanics: Fundamentals and Applications to Technology* (Jhon Wiley, New York 1997).
34. F. Basani, *Banb Structure and Interband Transitions*, *Rendiconti della Scuola Internazionale “E. Fermi” Corso XXXIV*, Academic Press, 1966.
35. O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New York 1965).

- 36. S. Adachi, Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles (Kluwer Academic Press, Boston 1999).**
- 37. K. V. Shalimova, Física de los Semiconductores (Editorial MIR MOSCU 1975)**