

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DEPÓSITO QUÍMICO EN DISOLUCIÓN Y  
CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS DE  
CdS, ZnS, ZnSe Y Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S  
PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por:

José Miguel Doña Rodríguez.

Instituto de Energías Renovables - CIEMAT

Madrid, 1995.

A Sara.

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Lámina Delgada del Instituto de Energías Renovables del CIEMAT y ha sido financiado parcialmente por la UE a través del programa Joule dentro del proyecto EUROOCIS. Por su amplitud y porque su contenido se sitúa en la frontera entre varias disciplinas científicas y técnicas, no se habría podido llevar a cabo sin la colaboración de algunas personas a las que quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Al Dr. José Herrero Rueda, por su acertada dirección, su colaboración en la discusión de los resultados y su amistad y apoyo en todo momento.

A la Dra. M<sup>a</sup> Teresa Gutiérrez García, por el interés mostrado en este trabajo y por sus acertadas indicaciones.

Al Dr. Jaime González Velasco, por aceptar ser ponente de este trabajo, así como por el interés demostrado durante su desarrollo.

Al Dr. Julio Cárabe López y a D. Javier Gandía Alabau, por su inestimable ayuda en la caracterización eléctrica y óptica de las muestras.

A D. Enrique Galiano Esteban, por su constante, generosa y eficaz ayuda en la resolución de multitud de problemas.

A las Dras. Cecilia Guillén Arqueros y M<sup>a</sup> Ángeles Martínez Calvo, por su colaboración en la fabricación y caracterización de dispositivos, así como por su amistad y apoyo.

A los profesores J. Vedel y D. Lincot, por su amable acogida en el Laboratorio de Electroquímica Analítica y Aplicada de la Escuela Nacional Superior de Química de París, así como por su orientación en las medidas de impedancia electroquímica.

Al Dr. H. Schock y a B. Dimmler del Institut für Physikalische Elektronik (IPE) de Stuttgart, que me proporcionaron los depósitos de CuInSe<sub>2</sub> evaporado para la fabricación de los dispositivos.

A la División de Química Analítica del CIEMAT y en especial a D. Ángel Bayón Fuentes, por su amable participación en la interpretación de las medidas de difracción y fluorescencia de rayos X.

A la unidad de Materiales Estructurales del CIEMAT, y en especial a D. Antonio del Río Urbano, por su ayuda en la realización de los estudios de microscopía electrónica de barrido, y a D. César Maffiote Martínez, por su ayuda en la interpretación de los espectros de fotoelectrones de rayos X.

Al Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense y en especial a D. Juan Luis Baldonado Rodríguez, por su ayuda en la realización de los estudios de microscopía electrónica de transmisión.

Finalmente a Sara, que además de su ayuda en la corrección de esta memoria me ha dado todo el cariño y apoyo necesarios para seguir adelante en los momentos más difíciles.

<b><u>1 INTRODUCCIÓN :</u></b> . . . . .	7
<b><u>1.1 Células solares .</u></b> . . . . .	7
<b><u>1.2 Células solares en lámina delgada de materiales policristalinos.</u></b> . . . . .	9
<b>1.2.1 Materiales policristalinos utilizados como absorbentes en           células solares de lámina delgada. Criterios de selección.</b> . . . . .	9
<b>1.2.2 Materiales policristalinos utilizados como ventana en células           solares de lámina delgada. Criterios de selección.</b> . . . . .	12
<b><u>1.3 Compuestos semiconductores II-VI, características generales.</u></b> . . . . .	18
<b><u>1.4 Propiedades de CdS, ZnS y ZnSe.</u></b> . . . . .	21
<b>1.4.1 Estructura cristalina.</b> . . . . .	21
<b>1.4.2 Estructura electrónica de bandas.</b> . . . . .	21
<b>1.4.3 Propiedades eléctricas.</b> . . . . .	22
<b><u>1.4.3.1 Conductividad en función de la temperatura.</u></b> . . . . .	28
<b><u>1.4.3.2 Fotoconductividad.</u></b> . . . . .	30
<b><u>1.4.3.3 Características C - V .</u></b> . . . . .	32
<b>1.4.4 Propiedades ópticas.</b> . . . . .	40
<b><u>1.5 Aleaciones de CdS - ZnS. Propiedades.</u></b> . . . . .	43
<b><u>1.6 Preparación de CdS, ZnS, ZnSe y <math>Zn_xCd_{1-x}S</math> en lámina delgada.</u></b> . . . . .	44
<b>1.6.1 Consideraciones generales.</b> . . . . .	44
<b>1.6.2 Depósito químico en disolución.</b> . . . . .	48
<b>1.6.3 Porqué el depósito químico en disolución.</b> . . . . .	50
<b><u>2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.</u></b> . . . . .	53
<b><u>2.1 Preparación de muestras.</u></b> . . . . .	53
<b>2.1.1 Sistema de depósito.</b> . . . . .	53
<b>2.1.2 Substratos.</b> . . . . .	53
<b>2.1.3 Reactivos y disoluciones.</b> . . . . .	54
<b><u>2.2 Caracterización estructural y morfológica, determinación del espesor       y la composición.</u></b> . . . . .	55
<b>2.2.1 Difracción de rayos X.</b> . . . . .	55
<b>2.2.2 Difracción de electrones.</b> . . . . .	56
<b>2.2.3 Microscopía electrónica de barrido.</b> . . . . .	57
<b>2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.</b> . . . . .	57
<b>2.2.5 Determinación de la composición por análisis de           emisiones de rayos X mediante analizadores de energías           dispersivas . . . . .</b>	58
<b>2.2.6 Determinación de la composición por análisis de la</b>	

fluorescencia de rayos X mediante analizadores de energías dispersivas. . . . .	58
2.2.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X . . . . .	58
2.2.8 Medida directa del espesor. . . . .	59
2.3 <u>Caracterización óptica.</u> . . . . .	59
2.3.1 Medidas de transmitancia y reflectancia. . . . .	59
2.3.2 Cálculo del coeficiente de absorción óptica. . . . .	61
2.3.3 Apéndice. Determinación del índice de refracción (n). . . . .	62
2.4 <u>Caracterización eléctrica.</u> . . . . .	66
2.4.1 Medidas de conductividad y fotoconductividad. . . . .	66
2.4.2 Conductividad en función de la temperatura. . . . .	69
2.4.3 Medidas C-V. . . . .	70
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b> . . . . .	76
3.1 <u>Depósito químico de CdS.</u> . . . . .	76
3.1.1 Crecimiento de las películas. . . . .	82
3.1.2 Influencia de la agitación. . . . .	83
3.1.3 Influencia de la temperatura. . . . .	83
3.1.4 Influencia de la concentración de cadmio. . . . .	85
3.1.5 Influencia de la concentración de tiourea. . . . .	85
3.1.6 Influencia de la concentración de amoníaco. . . . .	86
3.1.7 Influencia del pH. . . . .	88
3.1.8 Mecanismo teórico. . . . .	93
3.2 <u>Caracterización de las películas delgadas de CdS.</u> . . . . .	96
3.2.1 <u>Caracterización óptica.</u> . . . . .	96
3.2.1.1 <u>Influencia de la relación [TU]/[CdSO<sub>4</sub>] en el baño, sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	98
3.2.1.2 <u>Influencia de la concentración de NH<sub>3</sub> en el baño, sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	98
3.2.1.3 <u>Influencia del pH del baño, sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	100
3.2.1.4 <u>Influencia de la temperatura de depósito, sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	102
3.2.1.5 <u>Determinación del índice de refracción (n).</u> . . . . .	103
3.2.2 <u>Estructura y composición de las láminas de CdS.</u> . . . . .	107
3.2.2.1 <u>Difracción de rayos X.</u> . . . . .	107
3.2.2.2 <u>Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.</u> . . . . .	107

<u>3.2.2.3 Estudio de la composición mediante XRF.</u> . . .	114
<u>3.2.2.4 Estudio de la microtopografía de las películas de CdS mediante SEM.</u> . . . . .	116
<u>3.2.2.5 Estudio de la composición superficial y la uniformidad de las películas de CdS mediante XPS.</u> . .	124
<b>3.2.3 Propiedades eléctricas de las láminas de CdS.</b> . . . .	133
<u>3.2.3.1 Conductividad en oscuridad e iluminación.</u> . .	133
<u>3.2.3.2 Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.</u> . . . . .	136
<u>3.2.3.3 Característica C-V electroquímica.</u> . . . . .	141
<b>3.2.4 Estudios de homogeneidad de las películas de CdS.</b> .	147
<b><u>3.3 Depósito químico de ZnS.</u></b> . . . . .	153
<b>3.3.1 Crecimiento de las películas.</b> . . . . .	156
<b>3.3.2 Influencia de la agitación.</b> . . . . .	156
<b>3.3.3 Influencia de la temperatura.</b> . . . . .	157
<b>3.3.4 Influencia de la concentración de cinc.</b> . . . . .	159
<b>3.3.5 Influencia de la concentración de tiourea.</b> . . . . .	159
<b>3.3.6 Influencia de la concentración de amoníaco.</b> . . . . .	160
<b>3.3.7 Influencia de la concentración de hidracina.</b> . . . . .	161
<b><u>3.4 Caracterización de las películas delgadas de ZnS.</u></b> . . . . .	164
<b>3.4.1 Caracterización óptica.</b> . . . . .	164
<u>3.4.1.1 Influencia de la relación [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>] en el baño sobre E<sub>g</sub> y <math>\alpha</math> (h<math>\nu</math>).</u> . . . . .	168
<u>3.4.1.2 Influencia de la temperatura del baño sobre E<sub>g</sub> y <math>\alpha</math> (h<math>\nu</math>).</u> . . . . .	168
<b>3.4.2 Estructura y composición de las láminas de ZnS.</b> . .	170
<u>3.4.2.1 Difracción de rayos X.</u> . . . . .	170
<u>3.4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.</u> . . . . .	170
<u>3.4.2.3 Estudio de la composición mediante XRF.</u> . .	174
<u>3.4.2.4 Estudio de la microtopografía de las películas de ZnS mediante SEM.</u> . . . . .	175
<u>3.4.2.5 Estudio de la composición superficial y la uniformidad de las películas de ZnS mediante XPS.</u> . .	179
<b>3.4.3 Propiedades eléctricas de las láminas de ZnS.</b> . . . .	184
<u>3.4.3.1 Conductividad en oscuridad.</u> . . . . .	187
<u>3.4.3.2 Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.</u> . . . . .	188

3.4.3.3 <u>Característica C-V electroquímica.</u> . . . . .	190
3.4.4 <b>Estudios de homogeneidad.</b> . . . . .	195
<b><u>3.5 Depósito químico de ZnSe.</u></b> . . . . .	199
3.5.1 <b>Crecimiento de las películas.</b> . . . . .	200
3.5.2 <b>Influencia de la agitación.</b> . . . . .	201
3.5.3 <b>Influencia de la temperatura.</b> . . . . .	202
3.5.4 <b>Influencia de la concentración de cinc.</b> . . . . .	203
3.5.5 <b>Influencia de la concentración de selenourea.</b> . . . . .	203
3.5.6 <b>Influencia de la concentración de amoníaco.</b> . . . . .	205
3.5.7 <b>Influencia de la concentración de hidracina.</b> . . . . .	207
<b><u>3.6 Caracterización de las películas delgadas de ZnSe.</u></b> . . . . .	207
3.6.1 <b>Caracterización óptica.</b> . . . . .	208
3.6.1.1 <u>Influencia de la relación [SU]/[ZnSO<sub>4</sub>] en el baño sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	211
3.6.1.2 <u>Influencia de la temperatura del baño sobre E<sub>g</sub> y α (hν).</u> . . . . .	212
3.6.2 <b>Estructura y composición de las láminas de ZnSe.</b> . . . . .	213
3.6.2.1 <u>Difracción de rayos X.</u> . . . . .	213
3.6.2.2 <u>Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.</u> . . . . .	215
3.6.2.3 <u>Estudio de la composición mediante XRF.</u> . . . . .	219
3.6.2.4 <u>Estudio de la microtopografía de las películas de ZnSe mediante SEM.</u> . . . . .	220
3.6.2.5 <u>Estudio de la composición superficial y uniformidad de las películas de ZnSe mediante XPS.</u> . . . . .	220
3.6.3 <b>Propiedades eléctricas de las láminas de ZnSe.</b> . . . . .	232
3.6.3.1 <u>Conductividad en oscuridad.</u> . . . . .	232
3.6.3.2 <u>Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.</u> . . . . .	234
3.6.4 <b>Estudios de homogeneidad de las películas de ZnSe.</b> . . . . .	237
<b><u>3.7 Depósito químico de aleaciones ZnS-CdS.</u></b> . . . . .	242
3.7.1 <b>Estudio del mecanismo de crecimiento de las películas</b> . . . . .	242
<b><u>3.8 Caracterización de las películas delgadas de CdS-ZnS.</u></b> . . . . .	245
3.8.1 <b>Caracterización óptica.</b> . . . . .	245
3.8.2 <b>Estructura y composición de las láminas de CdS-ZnS.</b> . . . . .	252
3.8.2.1 <u>Difracción de rayos X.</u> . . . . .	252

<u>3.8.2.2 Estudio de la composición de los depósitos de CdS-ZnS mediante XPS.</u> . . . . .	254
<u>3.8.2.3 Estudio de la microtopografía de los depósitos de CdS-ZnS mediante SEM.</u> . . . . .	256
<u>3.8.2.4 Estudio de la estructura y composición de los depósitos de CdS-ZnS mediante TEM, ED y EDAX.</u> . . . . .	256
<b>3.8.3 Características eléctricas de las láminas de CdS-ZnS.</b> . . . . .	264
<u><b>3.9 Aplicación de estos materiales a dispositivos CIS/VENTANA/ZnO .</b></u> . . . . .	266
<b><u>4 CONCLUSIONES :</u></b> . . . . .	273
<b><u>5 REFERENCIAS :</u></b> . . . . .	277



## **1.INTRODUCCION.**



# 1 INTRODUCCIÓN :

## 1.1 Células solares .

En los últimos años, debido a las sucesivas crisis del petróleo y a los crecientes problemas de contaminación, consecuencia de la combustión de combustibles fósiles, se ha producido un importante incremento en la investigación de fuentes de energía alternativas y renovables. De entre las energías renovables resulta especialmente atractiva la denominada Energía Solar Fotovoltaica, que consiste en la conversión directa de energía solar en energía eléctrica mediante la utilización de células solares.

Una célula solar es un dispositivo que, con más o menos complicaciones, se compone de una serie de capas de materiales semiconductores. El principio de operación de una célula solar es el siguiente: a la célula solar llega un flujo de fotones de diferentes energías. De ellos, algunos, los que tienen una energía apropiada, atraviesan una parte del dispositivo, llamada ventana, y son absorbidos en otra parte de la célula llamada absorbente. La absorción de fotones por un material semiconductor consiste en la cesión de la energía de los fotones incidentes a los electrones de valencia del semiconductor para que rompan los enlaces que los mantienen ligados a los átomos. Por cada enlace roto queda un electrón libre para circular en el sólido. La falta de un electrón en el enlace roto es lo que se llama un hueco y también puede desplazarse dentro del sólido, transfiriéndose de un átomo a otro debido al desplazamiento del resto de los electrones de los enlaces. En muchos aspectos, los huecos se comportan como partículas de carga igual y de signo contrario que el electrón.

El movimiento al azar de los electrones y los huecos creados por la absorción de fotones daría lugar inevitablemente al reencuentro de electrones y huecos libres y a su combinación y extinción (recombinación). No obstante, el movimiento de electrones y huecos en el sólido da lugar a una corriente eléctrica que puede ser extraída a través de un circuito externo mediante la utilización de un campo eléctrico que fuerce las corrientes de electrones y huecos en direcciones opuestas y evite su recombinación. En las células solares ese campo eléctrico se consigue mediante la unión de semiconductores de conductividad diferente. El diferente tipo de conductividad en un semiconductor se consigue introduciendo en él átomos extraños (dopado), con diferente número de electrones de valencia que los átomos que componen el semiconductor. Estos elementos extraños dan lugar bien a un exceso de electrones de valencia en el material (dopado tipo n), o bien a un defecto de electrones (dopado tipo p). Este exceso o defecto de electrones tiene como consecuencia la predominancia de un tipo de portadores de carga libres, electrones en los semiconductores tipo n o huecos en los semiconductores tipo p. La unión de dos semiconductores de diferente conductividad (unión p - n) , con predominancia de portadores de uno y otro signo a ambos lados de la unión, da lugar a la aparición de un campo eléctrico dirigido de la zona n a la zona p. Este campo provoca la separación de los electrones y los huecos extras generados por la absorción de fotones que, por efecto del campo eléctrico, se dirigirán en direcciones opuestas y podrán ser extraídos por un circuito externo <sup>(1)</sup>. Este efecto se denomina efecto fotovoltaico, fue descubierto por Becquerel en células electroquímicas en 1839 <sup>(2)</sup> y llevado por primera vez a la práctica en una célula solar en 1954 por Chapin, Fuller y Pearson <sup>(3)</sup>.

Existen diferentes tipos de células solares. Las diferencias se deben a los distintos caminos seguidos para conseguir las mejores eficiencias de conversión y los menores costes

de producción de los dispositivos. Así, se minimiza el coste de producción de energía, haciendo de este método una forma barata, limpia e inagotable de obtener energía.

Al principio las células solares se utilizaban casi exclusivamente en satélites artificiales, en los que primaba la eficacia y seguridad de las células solares utilizadas sobre el coste de fabricación. Para este propósito los materiales más empleados en la fabricación de células solares eran el GaAs y el Si monocristalino <sup>(4)</sup>. En ambos tipos de células se consiguen grandes eficiencias de conversión, pero el coste de fabricación del dispositivo es prohibitivo para uso terrestre. Se exploraron varios caminos para abaratar el coste de fabricación de las células solares para hacer su uso viable en aplicaciones terrestres. En un principio la tendencia fue abaratar el coste de fabricación de los monocristales de Si <sup>(5)</sup>, lo que se enfrenta a severos problemas tecnológicos, por lo que se probaron otras dos alternativas: bien el aumentar considerablemente la eficiencia de conversión de los dispositivos, o bien utilizar otros materiales diferentes al silicio monocristalino.

La primera de estas dos vías da lugar a la investigación en el campo de las mejoras de diseño del dispositivo (uso de capas antirreflectantes, texturizado, disminución de la resistencia en serie...) y a la investigación en el campo de la concentración solar (uso de sistemas ópticos que permiten aumentar incluso en miles de veces la intensidad de la radiación que llega a la célula) <sup>(6)(7)</sup>. Hasta el momento estas dos alternativas han avanzado considerablemente, aunque sin conseguir hacer asequible el coste de producción de energía eléctrica, para aplicaciones terrestres, mediante el uso de este tipo de células.

El segundo camino explorado es la utilización de materiales distintos del silicio monocristalino. Existen varios posibles sustitutos para el silicio monocristalino. El primero de ellos es el propio silicio pero no monocristalino sino multicristalino (se suele emplear el prefijo multi- en lugar de poli- porque a pesar de tratarse de un agregado de cristales, la talla de éstos es macroscópica frente al tamaño microscópico que suelen tener los cristales que componen los agregados policristalinos) <sup>(8)</sup>. La experiencia hasta el momento ha sido que si bien de esta manera se consigue abaratar enormemente el coste de fabricación del material, las pérdidas de eficiencia, debidas fundamentalmente a procesos de recombinación de portadores en las fronteras de granos cristalinos, dan lugar a que por el momento no se haya conseguido abaratar a un nivel asequible el coste de producción de energía eléctrica por ese camino <sup>(8)</sup>.

En la actualidad y desde hace ya algunos años, una de las tendencias más extendidas es la fabricación de células solares en lámina delgada. Esta denominación se debe a que las diferentes capas que componen el dispositivo son extremadamente delgadas, con espesores inferiores a 1 ó 2  $\mu\text{m}$ . La utilización de este tipo de dispositivos da lugar a un abaratamiento del proceso de fabricación, ya que la cantidad de material necesaria para la fabricación de las capas es muy pequeña y además las tecnologías de fabricación de láminas delgadas están bastante extendidas a nivel industrial.

Por otra parte, la fabricación de este tipo de dispositivos requiere que los materiales empleados como absorbentes sean capaces de absorber el mayor número posible de fotones que llegan al dispositivo, en el menor espesor posible <sup>(9)(10)</sup>. Esto hace que los materiales a emplear deban tener coeficientes de absorción óptica ( $\alpha$ ) elevados ( $\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Los materiales más empleados en la actualidad como absorbentes en dispositivos en lámina

delgada son ciertas aleaciones de silicio amorfo y materiales policristalinos de los grupos II-VI y I-III-VI<sub>2</sub>, especialmente CdTe y CuInSe<sub>2</sub> por cumplir ciertos requisitos adicionales que se verán más adelante.

En lo que se refiere a células en lámina delgada basadas en a-Si, existen varias configuraciones diferentes (n-p,p-i-n y n-i-p) según el número de capas, su conductividad y el papel que cada capa desempeña en la célula <sup>(11)</sup>. Con los dispositivos p-i-n se han obtenido eficiencias de conversión, a escala de laboratorio, del 13 % <sup>(12)</sup> y han comenzado a aparecer en el mercado módulos comerciales basados en este material <sup>(11)</sup>. No obstante, este material presenta un grave problema que ha impedido hasta el momento su implantación en el mercado, la fotodegradación del a-Si. Este problema, debido al efecto Staebler-Wronski <sup>(13)</sup>, da lugar a una degradación de las propiedades del material expuesto a la radiación solar que produce una pérdida inicial de eficiencia del dispositivo.

## **1.2 Células solares en lámina delgada de materiales policristalinos.**

Como ya se ha dicho anteriormente, una célula solar consiste en una barrera de energía potencial en un material semiconductor, lo que permite generar una corriente eléctrica al separar los electrones y los huecos que se producen al exponer el semiconductor a la luz. La Fig. 1 <sup>(9)</sup> presenta el esquema de una célula solar policristalina en lámina delgada. Generalmente, sobre un vidrio se deposita un metal o un óxido conductor transparente (OCT), sobre él un semiconductor de gap de 1 a 1.5 eV, que actuará como absorbente, sobre éste otro semiconductor de gap mayor ( $E_g \geq 2.5$  eV) a través del cual la luz debe llegar a la zona de unión de ambos semiconductores, por lo que a éste último se le denomina ventana, y se completa la célula colocando sobre la ventana una rejilla metálica o un OCT que proporciona el contacto frontal. Éste es el esquema general de la célula; el siguiente paso es estudiar los materiales semiconductores que van a componer las diferentes capas mencionadas. Para ello, el camino más adecuado es empezar por el material que va condicionar las características de los demás, el absorbente.

### **1.2.1 Materiales policristalinos utilizados como absorbentes en células solares de lámina delgada. Criterios de selección.**

Como ya se ha mencionado, el absorbente en estos dispositivos debe tener un alto coeficiente de absorción óptica para absorber el mayor número posible de fotones con el mínimo espesor del material <sup>(9,10)</sup>. Otro factor importante es un buen acoplamiento de la anchura de la banda de energías prohibidas (gap) del absorbente al espectro solar. La Fig. 2 muestra el máximo rendimiento teórico que se puede obtener según el gap del material empleado como absorbente. De esta figura se puede extraer como conclusión importante que las mejores eficiencias se obtienen con absorbentes con gaps en el intervalo 1 -1.8 eV, con una máxima eficiencia para un gap de aproximadamente 1.4 eV (gap del CdTe)<sup>(10)(14)</sup>.

La Fig. 3 muestra los valores de los gaps de varios compuestos de los grupos II-VI y I-III-VI<sub>2</sub>. De ellos, hay un gran número con gaps en el intervalo óptimo para absorbentes (1 -1.8 eV). No obstante, debido a la mayor facilidad de preparación por varios métodos (spray pirolisis, evaporación térmica, sputtering,...) y su estabilidad, se han impuesto de entre todos ellos el CdTe, CuInSe<sub>2</sub> y aleaciones del tipo Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Te y Cu(Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub>, en las que se pueden variar las propiedades de la aleación variando el valor de x <sup>(9,10)</sup>.

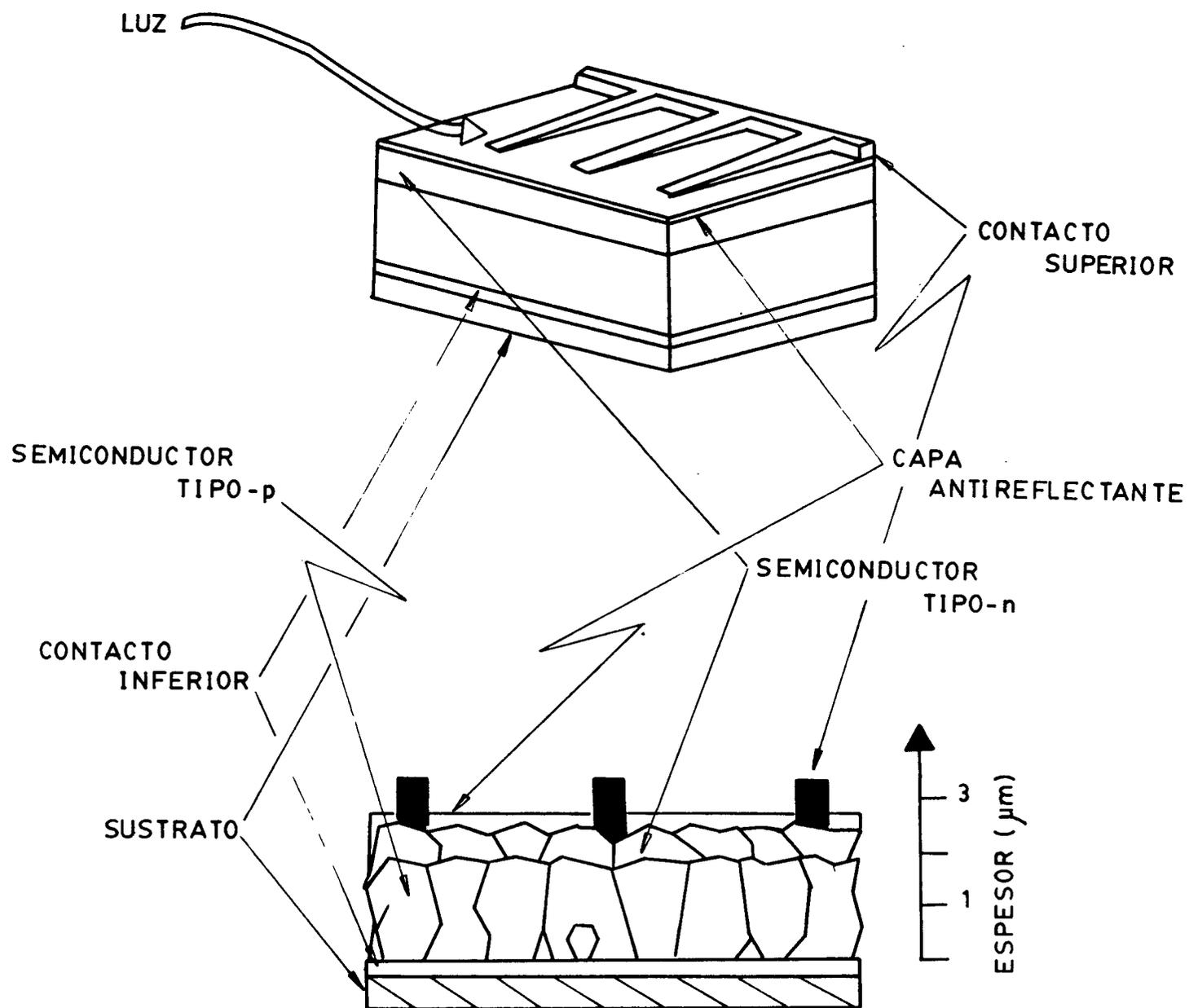


Fig. 1 : Esquema de una célula policristalina en lámina delgada.

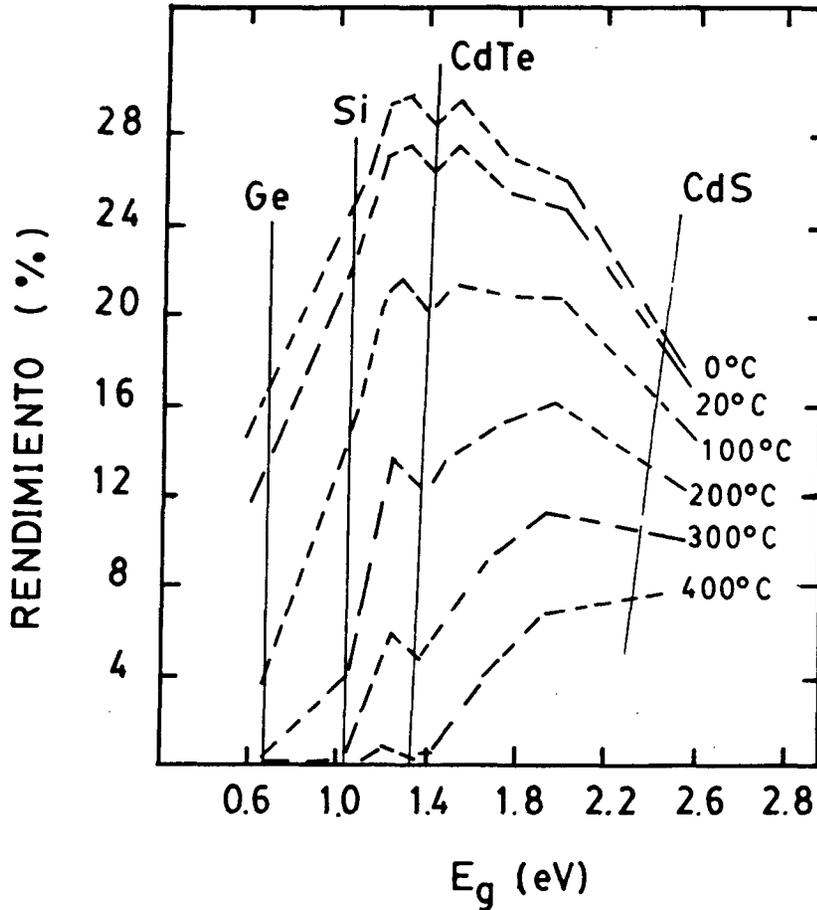


Fig. 2 : Máxima eficiencia teórica según el gap del absorbente.

Por otra parte, se puede calcular la máxima corriente fotogenerada a partir de datos de coeficiente de absorción óptica y del camino recorrido por la luz a través del material. En la siguiente figura ( Fig. 4) se representa la máxima fotocorriente calculada para diferentes materiales semiconductores en lámina delgada, en función del espesor de la lámina. Como puede verse, tanto en el caso del CdTe como en el del  $\text{CuInSe}_2$  se alcanza el 90 % de la máxima corriente fotogenerada con un espesor en torno a  $1 \mu\text{m}$ . Todos estos datos indican que estos dos materiales son muy adecuados para la fabricación de células solares policristalinas en lámina delgada; de hecho, en los últimos años se han logrado importantes avances, fabricándose ya células con eficiencias superiores al 15 % <sup>(15)(16)</sup>.

El siguiente paso es estudiar qué materiales son los más adecuados para ser utilizados como ventana con los absorbentes mencionados.

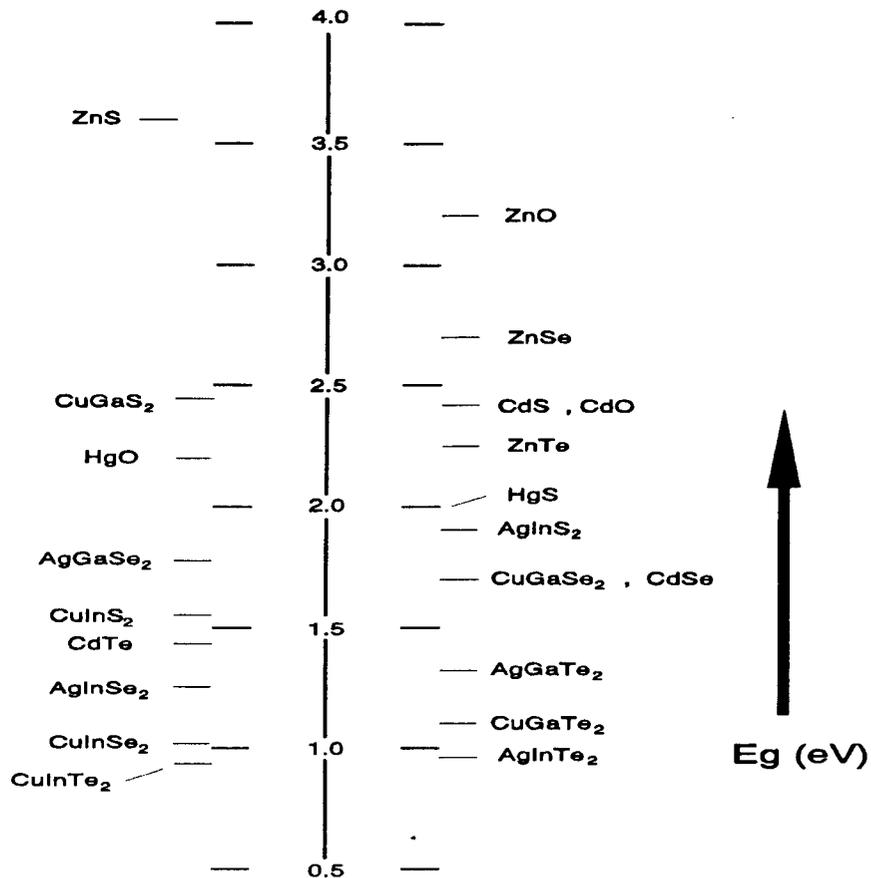
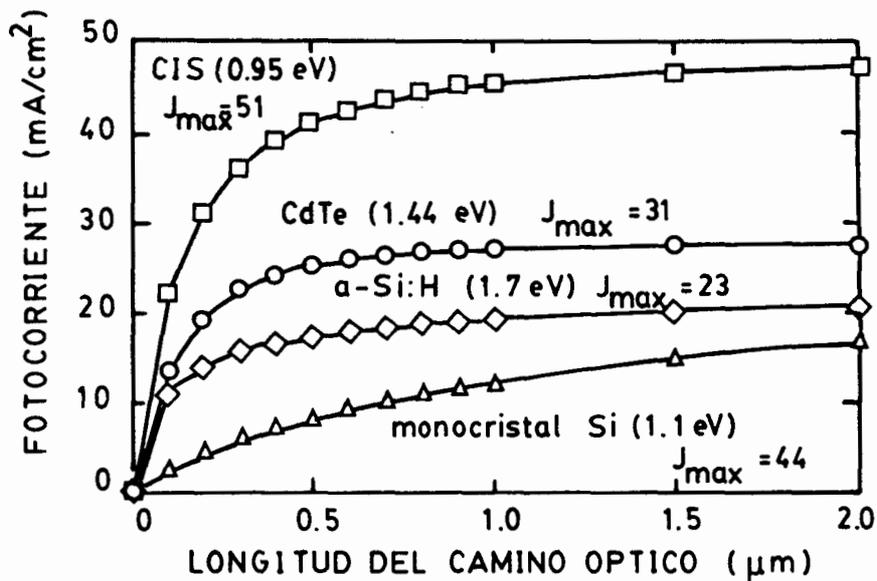


Fig. 3 : Valores de los gaps de algunos compuestos de los grupos II-VI y I-III-VI<sub>2</sub>

### 1.2.2 Materiales policristalinos utilizados como ventana en células solares de lámina delgada. Criterios de selección.

Como ya se ha explicado, la ventana es una capa a través de la cual la luz llega a la unión p-n. Por ello, el primer requisito que deben cumplir los materiales para ser utilizados como ventanas es el de tener un gap elevado que permita el paso de la luz a través de ellos, evitando al máximo la absorción de fotones en esta parte del dispositivo, ya que esa absorción no contribuye a la corriente fotogenerada y, sin embargo, sí disminuye la densidad de fotones que llegan al absorbente y, por lo tanto, la eficiencia de la célula <sup>(9,10)</sup>. La Fig. 5 muestra cómo varía la eficiencia de conversión de células solares con varios absorbentes tradicionales, al variar el gap de la capa ventana <sup>(9,10)</sup>. Se puede adoptar como criterio de selección que semiconductores con gap superior a 2.4 - 2.5 eV serán adecuados para esta aplicación. Una mirada a la Fig. 3 revela que existen varios compuestos del grupo II-VI que cumplen este

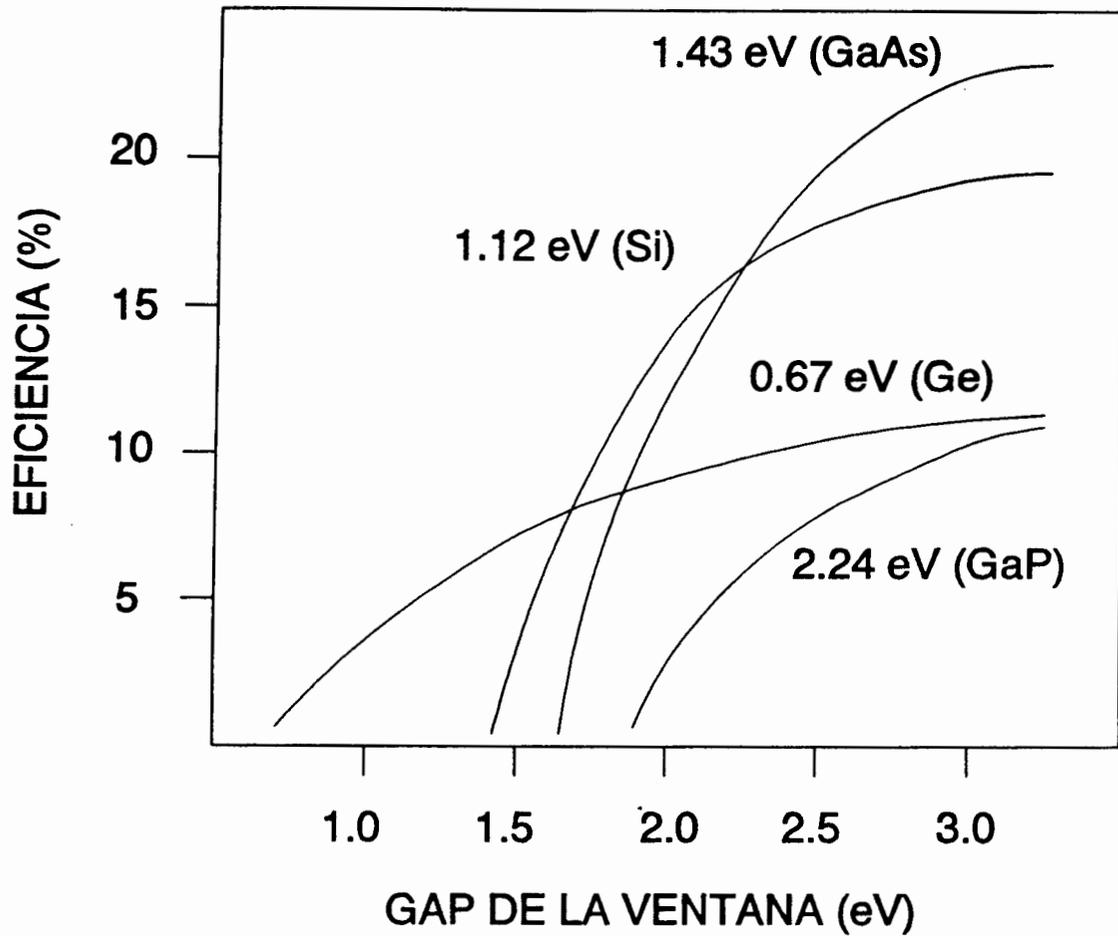


ASTM AM 1.5, espectro global 100 mW/cm<sup>2</sup>

**Fig. 4 :** Máxima corriente fotogenerada en distintos materiales semiconductores, en función del camino óptico recorrido en el absorbente.

requisito, éstos son : CdS, CdO, ZnSe, ZnO y ZnS.

Aparte de este requisito, hay otros dos muy importantes para obtener una buena eficiencia: que la ventana tenga una afinidad electrónica muy próxima a la del absorbente y que exista un buen acoplamiento de redes cristalinas entre ventana y absorbente. Estos dos requisitos, a diferencia del primero, van a depender de la naturaleza del absorbente. Para comprender la necesidad de similitud de afinidades electrónicas vamos a estudiar la Fig. 6, en ella se puede ver el diagrama de bandas de energía de una heterounión p - n como absorbente y ventana, respectivamente, de una célula solar. Puede apreciarse en el diagrama que la afinidad electrónica del semiconductor p ( $\chi_p$ ) es mayor que la del n ( $\chi_n$ ). Esto producirá una discontinuidad en las bandas de conducción ( $\Delta E_c$ ) y de valencia ( $\Delta E_v$ ) de la heterounión. Si definimos la magnitud de la discontinuidad en las bandas como :



**Fig. 5** : Variación de la eficiencia de conversión de células con varios absorbentes según el gap del material empleado como la ventana.

$$\Delta E_c = q(\chi_p - \chi_n) \quad [1]$$

$$\Delta E_v = q(\chi_n - \chi_p) + E_{g_n} - E_{g_p} \quad [2]$$

siendo  $q$  la carga de un electrón, y teniendo en cuenta que  $\chi_p > \chi_n$ , entonces  $\Delta E_c > 0$ . Esto supone que los electrones fotogenerados se encuentran, en su recorrido a través de la heterounión, una barrera de potencial que deben superar, lo que va a disminuir la corriente de cortocircuito de la célula ( $I_{sc}$ ) al aumentar el número de recombinaciones  $e^- - h^+$  que se producen en la interfase. Cuando  $\chi_p < \chi_n$ , la situación también es perjudicial, ya que en una célula el máximo potencial a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es proporcional a  $V_d$  (potencial de difusión), que se define como <sup>(9)</sup>:

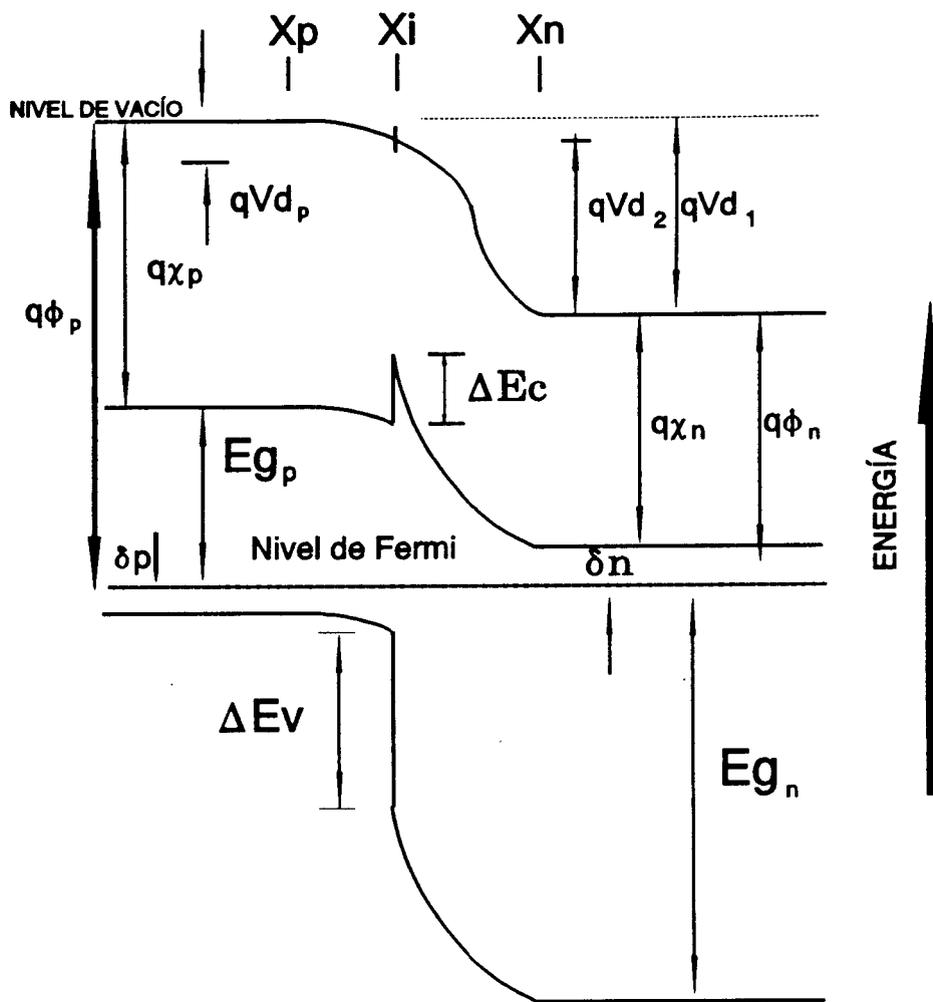


Fig. 6 : Diagrama de bandas de energía para una heterounión p-n con  $\chi_n > \chi_p$  .

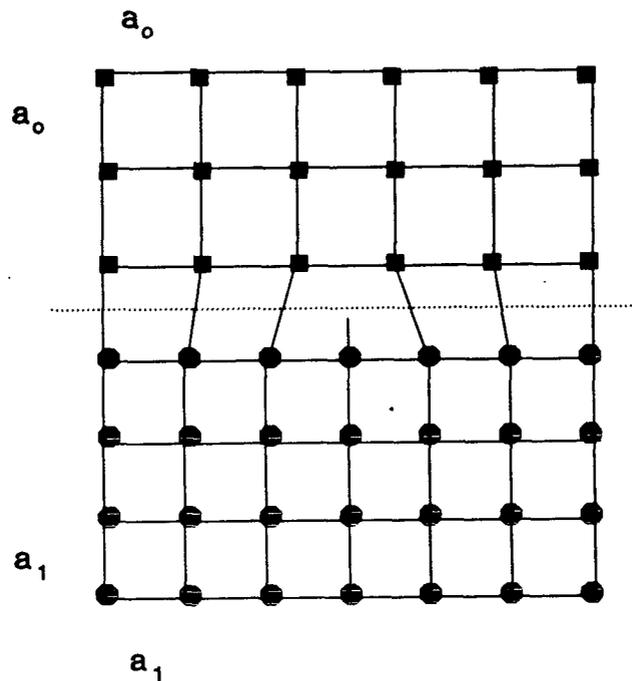
$$V_d = \frac{(E_{g_p} - \delta_n - \delta_p + \Delta E_c)}{q} \quad [3]$$

siendo  $\delta_n$  y  $\delta_p$  la distancia del nivel de Fermi a la banda de conducción o a la de valencia, en el semiconductor n o en el p respectivamente. En este caso, con  $\Delta E_c < 0$ ,  $V_d$  disminuye y también lo hace  $V_{oc}$ , disminuyendo la eficiencia de la célula <sup>(9,10)(17)</sup>. Lo mismo ocurre cuando el absorbente es n y la ventana p, aunque en ese caso el efecto es justamente al contrario.

De todo lo visto se extrae que las afinidades electrónicas del absorbente y la ventana deben ser lo más parecidas posible para minimizar las pérdidas de eficiencia en la célula.

El segundo criterio que debe cumplir el material que se va a emplear como ventana, condicionado también a la naturaleza del absorbente, es que se produzca entre ventana y absorbente un buen acoplamiento de redes cristalinas.

En una heterounión, la diferencia de constantes de red entre ambos materiales produce una distribución regular de dislocaciones y enlaces rotos en la interfase. Un ejemplo se presenta en la Fig. 7, en la que puede verse que la diferencia de parámetros de red en dos



**Fig. 7** : Eje de dislocación producido en la interfase entre dos cristales bidimensionales cúbicos sencillos, debido a la diferencia de parámetros de red.

cristales cúbicos sencillos da lugar a la aparición de defectos en la interfase entre ambos, que actuarán como centros de recombinación de portadores. Esos centros de recombinación producen una pérdida de eficiencia en el dispositivo. La siguiente tabla (Tabla 1) muestra claramente la marcada influencia del desajuste de parámetros de red en la pérdida de eficiencia de conversión <sup>(9,10,17)</sup>.

De todo lo anterior se concluye que en la elección del material ventana se deben tener en cuenta los siguientes criterios :  $E_g \geq 2.4 \text{ eV}$ ,  $\chi_{\text{ventana}}$  próximo a  $\chi_{\text{absorbente}}$  y buen ajuste

**Tabla 1** : Eficiencias de conversión para varias células solares con diferentes ajustes de red entre ventana y absorbente.

Célula	Desajuste de redes (%)	Eficiencia (%)
Cu <sub>2</sub> S/n-CdS	4.6	9.15
CdS/p-InP	0.3	14.4
CdS/p-CdTe	9.7	8.0
ZnO/p-CdTe	29.1	3.0

de redes cristalinas entre ventana y absorbente.

La Tabla 2 muestra los gaps, afinidades electrónicas y parámetros de red de los dos

**Tabla 2** : Parámetros a tener en cuenta al elegir una ventana de algunos compuestos II-VI con CdTe y CuInSe<sub>2</sub> como absorbentes.

Semiconductor	Energía del gap (eV)	Constantes de red (Å)	Af. Electrónica (eV)
CuInSe <sub>2</sub>	1.00	a - 5.780 c - 11.620	4.15
CdTe (cub.)	1.44	a - 6.477	4.28
CdS (cub.) CdS (hex.)	2.42	a - 5.818 a - 4.137 c - 6.716	4.50
CdO (cub.)	2.40	a - 4.695	4.50
ZnSe (cub.) ZnSe (hex.)	2.67	a - 5.669 a - 4.000 c - 6.540	4.09
ZnS (cub.) ZnS (hex.)	3.66	a - 5.410 a - 3.819 c - 6.256	3.90
ZnO (hex.)	3.20	a - 3.250 c - 5.210	4.20

absorbentes policristalinos con los que se han obtenido mejores eficiencias hasta el momento (CdTe y CuInSe<sub>2</sub>), y de los compuestos II-VI con  $E_g > 2.4 \text{ eV}$  <sup>(10)(18)(19)(20)(21)</sup>.

De los valores de la tabla 1,2 se deduce que los materiales más adecuados para ser utilizados como ventana con esos absorbentes son el CdS, el ZnSe y el ZnS.

### 1.3 Compuestos semiconductores II-VI, características generales.

Este grupo de compuestos engloba a todos los óxidos, sulfuros, seleniuros y telururos de zinc, cadmio y mercurio. De ellos son semiconductores todos excepto HgSe y HgTe, que son semimetales. La Tabla 3 presenta los valores de los gaps de estos compuestos.

**Tabla 3 :** Gaps de los compuestos II-VI.

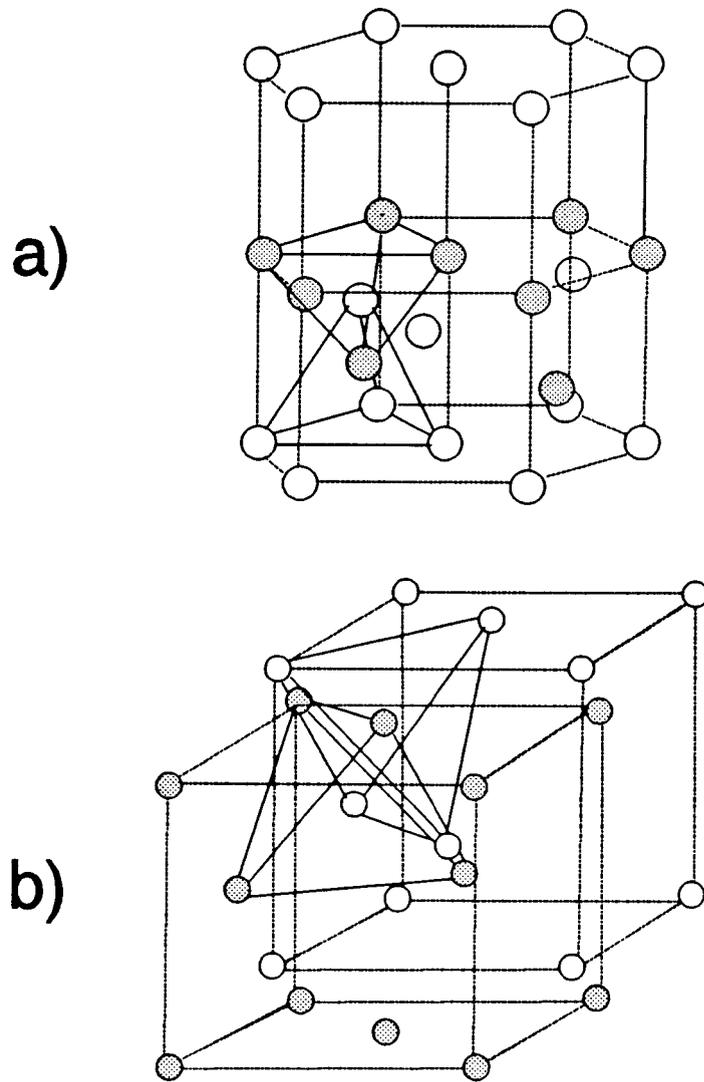
	O	S	Se	Te
Zn	3.2 eV	3.7 eV	2.7 eV	2.2 eV
Cd	2.4 eV	2.4 eV	1.7 eV	1.4 eV
Hg	2.2 eV	2.0 eV	~ 0 eV	~ 0 eV

La combinación de elementos de los grupos II y VI presenta un promedio de 4 electrones de valencia por átomo. Este hecho da lugar a la formación de redes cristalinas tetraédricas. En una red tetraédrica cada átomo del elemento A está rodeado por cuatro átomos del elemento B; para ello, el elemento A debe estar situado en el centro geométrico del tetraedro. La combinación de estos tetraedros da lugar a dos estructuras cristalinas posibles: wurtzita y zinc-blenda. Estas dos estructuras se diferencian entre sí en la rotación de 60° de la base de uno de los tetraedros respecto al otro. La Fig. 8 muestra las combinaciones de tetraedros y las estructuras cristalinas que originan cada una de ellas <sup>(22)(23)</sup>.

La red cristalina zinc-blenda resulta de la interpenetración de dos redes cúbicas centradas en las caras, de cada uno de los elementos, desplazadas 1/4 de arista en las tres direcciones del espacio. La red wurtzita proviene de la interpenetración de dos redes hexagonales compactas, de cada uno de los elementos, desplazadas una de otra 3/8 de c. Con estos datos se pueden calcular las distancias interatómicas para estas estructuras. Los resultados aparecen en la Tabla 4.

Todos los semiconductores del grupo II-VI cristalizan en una o ambas estructuras, salvo los óxidos de Cd y Hg. En la Tabla 5 aparecen los sistemas en que cristalizan cada uno de los compuestos del grupo, wurtzita (w) o zinc-blenda (z). Se ha escrito entre paréntesis la estructura menos probable, en aquellos casos en que se dan ambas.

El tipo de enlace que existe entre los átomos de los compuestos II-VI no está



**Fig. 8** : Estructuras en las que cristalizan los compuestos II-VI, a) wurtzita, b) zinc-blenda.

**Tabla 4** : Distancias interatómicas en las redes wurtzita y zinc-blenda.

Red cristalina	Átomo - Átomo	Separación
Zinc-blenda	II - VI II - II VI - VI	$(3^{1/2}/4) a$ $(a/2^{1/2})$ $(a/2^{1/2})$
Wurtzita	II - VI II - II VI - VI	$(3/8)^{1/2}a = (3/8)c$ $a = 0.612 c$ $a = 0.612 c$

**Tabla 5** : Estructura en la que cristalizan los compuestos del grupo II-VI.

Compuesto	Estructura
ZnO	W (Z)
ZnS	Z (W)
ZnSe	Z (W)
ZnTe	Z (W)
CdO	Cúbico
CdS	W (Z)
CdSe	W (Z)
CdTe	Z (W)
HgO	Cinabrio
HgS	Z
HgSe	Z
HgTe	Z

demasiado claro; no obstante, parece tratarse de un enlace covalente con un cierto grado de carácter iónico. De esto da idea el valor de la constante dieléctrica y de sus mecanismos de dispersión <sup>(24)</sup>. Mientras que para compuestos covalentes no hay apenas dispersión entre bajas frecuencias y frecuencias ópticas ( $\epsilon_0/\epsilon_\infty = 1$ ), en los puramente iónicos, como NaCl, esa dispersión es grande ( $\epsilon_0/\epsilon_\infty = 2.8$ ). En el caso de los compuestos II-VI esa dispersión toma valores que, para los compuestos más interesantes del grupo, oscilan entre 1.6 para CdS y ZnS y 1.9 para ZnSe, valores intermedios entre los encontrados para compuestos

covalentes e iónicos. El parcial carácter iónico del enlace justifica el reducido valor de la movilidad en estos compuestos comparado con el de los semiconductores covalentes.

## **1.4 Propiedades de CdS, ZnS y ZnSe.**

### **1.4.1 Estructura cristalina.**

Como ya se ha explicado, estos compuestos presentan dos posibles estructuras cristalinas, wurtzita y zinc-blenda <sup>(21)</sup>.

El CdS cristaliza a temperatura ambiente en ambas modificaciones (cúbica y hexagonal) <sup>(25)(26)</sup>. Generalmente en películas delgadas policristalinas aparecen mezclas de ambas fases <sup>(27)(28)(29)(30)</sup>, aunque también es normal que en ciertas condiciones de depósito se obtenga solamente la fase hexagonal, que es la más estable y la que tiene interés para aplicaciones fotovoltaicas <sup>(27)(31)</sup>.

El ZnS cristaliza preferentemente en la estructura cúbica centrada en las caras (zinc-blenda), aunque también se presenta a temperatura ambiente con estructura tipo wurtzita <sup>(32)(33)</sup>. En lámina delgada policristalina se presenta en una u otra fase o como mezcla de ambas <sup>(34)(35)(36)(37)(38)(39)</sup>.

El ZnSe cristaliza también en ambas estructuras (hexagonal y cúbica) <sup>(21)(40)(41)(42)</sup>. Al igual que en los otros dos casos se ha obtenido en láminas delgadas policristalinas tanto como mezcla de ambas estructuras o como con una u otra independientemente <sup>(43)(44)</sup>.

### **1.4.2 Estructura electrónica de bandas.**

La interpretación de las propiedades ópticas y eléctricas de un semiconductor requiere el conocimiento de la estructura electrónica de bandas. La estructura de bandas de un sólido cristalino expresa la relación entre la energía y el momento de los electrones en ese sólido <sup>(17)</sup>. El medio para conocer estas relaciones es la solución de la ecuación de Schrödinger en la aproximación de un electrón. En un cristal, la energía y el momento del  $e^-$  vienen determinados por su interacción con los núcleos de los átomos. Dado que esos núcleos atómicos se encuentran ordenados en el espacio de forma periódica, con una cierta distribución geométrica, la energía y el momento de los electrones en el cristal se podrá describir mediante una función periódica que dependerá de la estructura del cristal. De forma muy simplificada, esto es lo que expresa el Teorema de Bloch <sup>(17,23)(45)</sup>.

Las estructuras de bandas de los sólidos cristalinos se han estudiado teóricamente empleando diferentes métodos numéricos. Para semiconductores, los tres métodos más empleados han sido el método de "onda plana ortogonalizada" <sup>(46)</sup>, el método de "pseudopotenciales" <sup>(47)</sup> y el método de " $k \cdot p$ " <sup>(48)</sup>.

En los semiconductores, las estructuras de bandas presentan regiones energéticas prohibidas (Gap) y regiones energéticas permitidas por encima (banda de conducción) y por debajo (banda de valencia) de la región prohibida. La diferencia energética entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia es lo que se denomina el gap

de la banda prohibida ( $E_g$ ), que es el parámetro más importante de un semiconductor. Las siguientes figuras (Fig. 9, Fig. 10 y Fig. 11) representan los diagramas de bandas correspondientes a las estructuras hexagonal y cúbica de CdS y ZnS y el de la estructura cúbica del ZnSe <sup>(21)</sup>. No se ha encontrado en la bibliografía referencia alguna a la estructura de bandas del ZnSe hexagonal. Como puede verse en las figuras, en todos los casos aparece un máximo en la banda de valencia y un mínimo en la banda de conducción justamente en  $k = 0$  (punto crítico  $\Gamma$ ). Esto indica que las transiciones electrónicas más probables entre una banda y otra serán las que se produzcan sin cambio de momento ( $k$ ), y por lo tanto serán transiciones directas con gaps, a 300°K, de 3.6 eV para ZnS, 2.7 eV para ZnSe y 2.4 eV para CdS <sup>(9,10)</sup>.

### 1.4.3 Propiedades eléctricas.

La concentración intrínseca de portadores libres, esto es, el número de electrones que son promocionados térmicamente de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un número igual de huecos en la banda de valencia, viene dada por <sup>(17)</sup>:

$$n_i = 2 \left( 2\pi \frac{k}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_n^* m_p^*)^{\frac{3}{4}} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad [4]$$

Mediante esta ecuación se puede calcular la concentración intrínseca de portadores a una temperatura dada, conocidos  $m_n^*$ ,  $m_p^*$  (masas efectivas de  $e^-$  y  $h^+$  respectivamente) y  $E_g$ . La Tabla 6 muestra los valores de las masas efectivas y movilidades de electrones y huecos en estos materiales <sup>(10,21)</sup>. Con estos datos se calcula una concentración intrínseca de

**Tabla 6 :** Masas efectivas y movilidades de electrones y huecos en CdS, ZnSe y ZnS <sup>(10,20)</sup>.

	$m_n^*$	$m_p^*$	$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
CdS	0.15	0.8	400	15
ZnSe	0.15	0.6	530	16
ZnS	0.25	0.5	120	5

portadores libres a temperatura ambiente de  $3.1 \times 10^{-2}$  cm<sup>-3</sup> para CdS,  $3.4 \times 10^{-12}$  cm<sup>-3</sup> para ZnS y  $1.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>-3</sup> para ZnSe. Con estos valores de  $n_i$  se podrá calcular la conductividad intrínseca ( $\sigma_i$ ) en estos materiales mediante la siguiente ecuación <sup>(24)</sup>:

$$\sigma_i = (\mu_n + \mu_p) n_i q \quad [5]$$

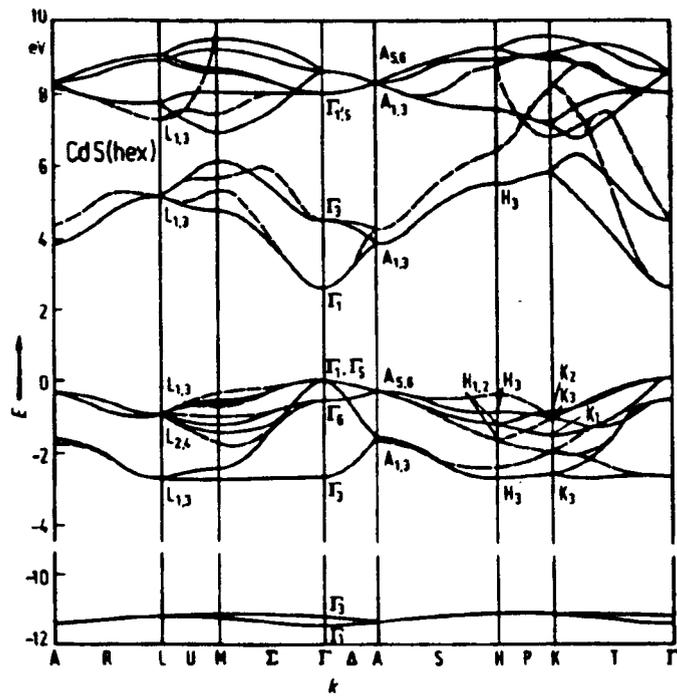
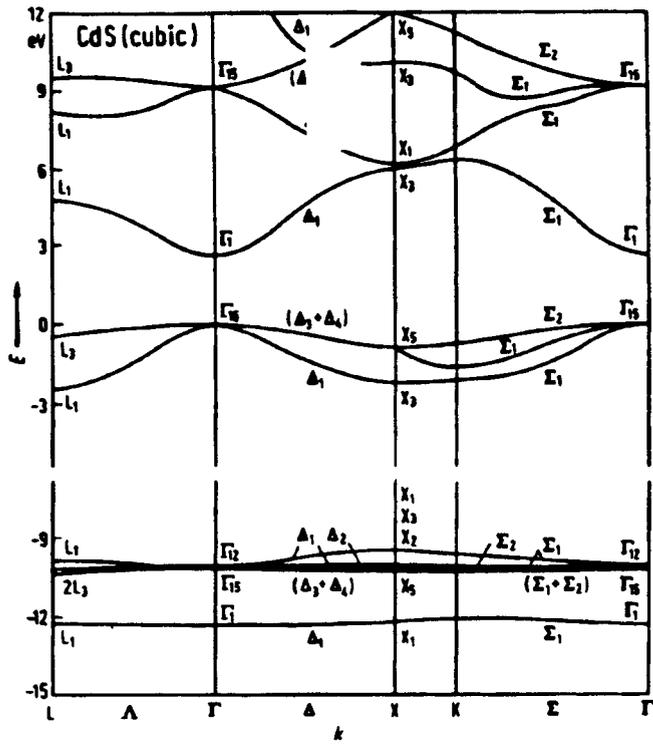


Fig. 9 : Diagramas de bandas de CdS hexagonal y cúbico.

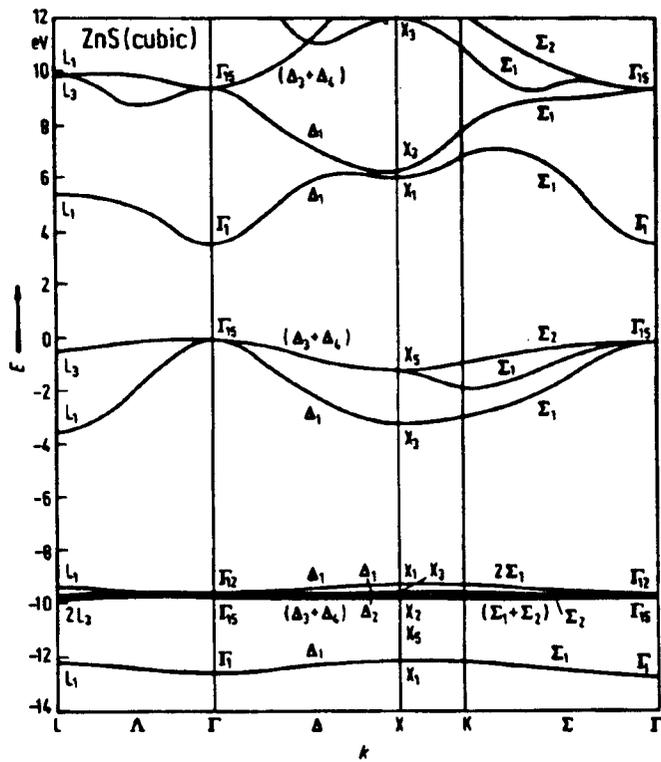
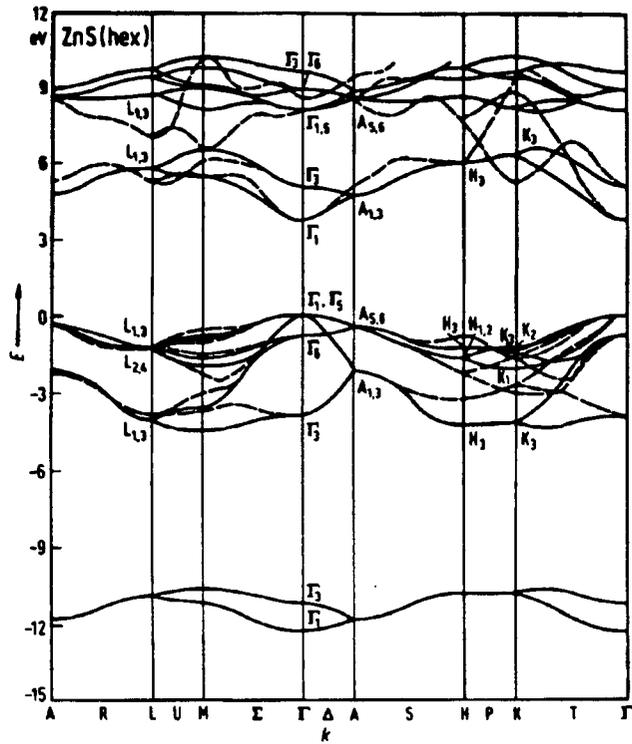


Fig. 10 : Diagramas de bandas de ZnS hexagonal y cúbico.

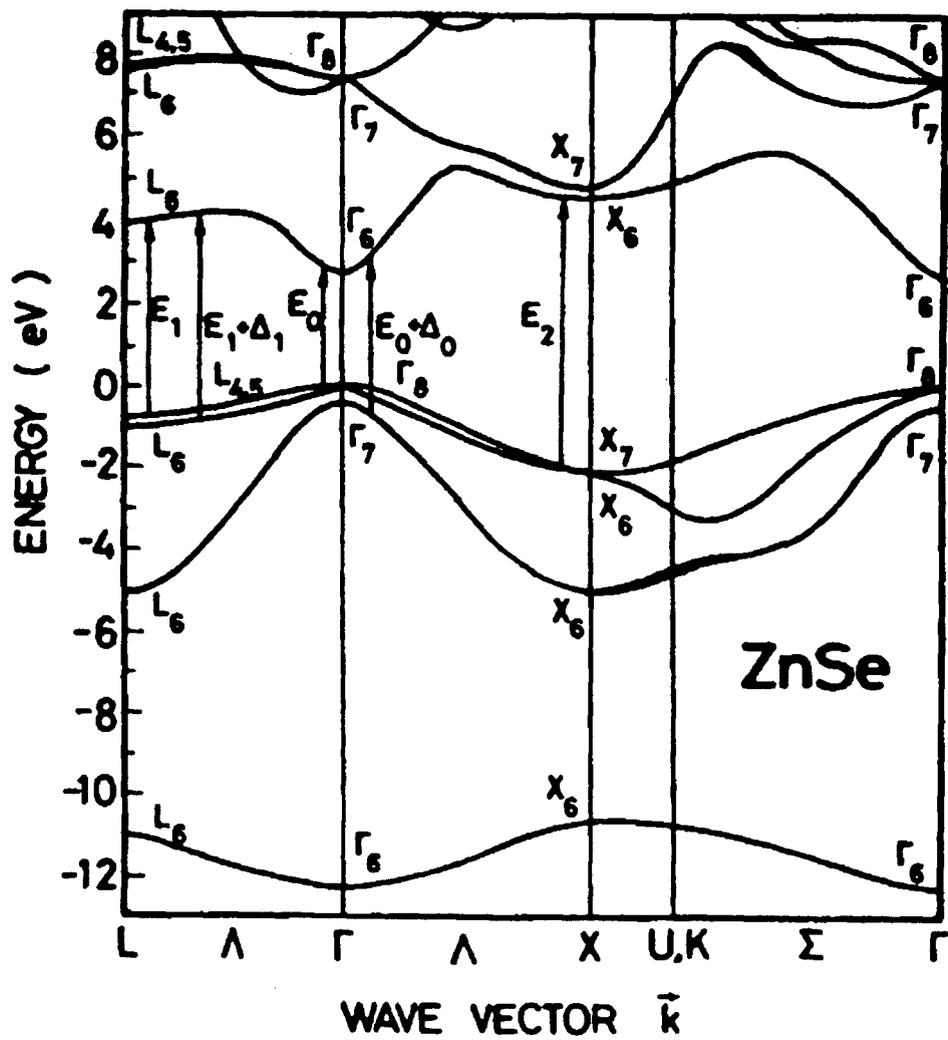


Fig. 11 : Diagrama de bandas de ZnSe cúbico.

siendo  $\mu_n$  y  $\mu_p$  las movilidades de electrones y huecos respectivamente. Con los datos de la Tabla 6 se calculan los siguientes valores para las conductividades intrínsecas de estos materiales:  $2 \times 10^{-18} \text{ Scm}^{-1}$  para CdS,  $10^{-20} \text{ Scm}^{-1}$  para ZnSe y  $7 \times 10^{-29} \text{ Scm}^{-1}$  para ZnS. Estos valores tan bajos dan lugar a que, aún sin llevarse a cabo un proceso intencionado de dopado, la conductividad intrínseca del material se ve enmascarada por la conductividad consecuencia de la presencia de niveles aceptores o donadores en el material, debidos a las imperfecciones cristalinas y desviaciones estequiométricas que inevitablemente tienen lugar durante la fabricación del material <sup>(24)(49)</sup>.

Los defectos cristalinos que pueden tener lugar son las vacantes de uno u otro elemento (II ó VI) y las inclusiones intersticiales de cualquiera de ellos en la red. El efecto de estas imperfecciones se detalla en la Tabla 7 <sup>(49)</sup>.

**Tabla 7 :** Efecto de los defectos cristalinos en la creación de niveles en un material II-VI.

Átomo	Vacante	Incl. Iterst.
II	Aceptor	Donador
VI	Donador	Aceptor

Los niveles aceptores capturan electrones y dejan libres huecos en la banda de valencia, que contribuyen a la conductividad del material, dándole a éste un carácter p. Los niveles donadores ceden electrones a la banda de conducción, lo que da al material un carácter n.

Dado que la presión de vapor del S es mayor que la del Cd y la del Zn, y que la del Se es mayor que la del Zn, a cualquier temperatura <sup>(17)</sup>, las desviaciones estequiométricas más probables serán las vacantes del elemento del grupo VI, lo que en ausencia de un dopado intencionado da lugar a que la conducción eléctrica sea mayoritariamente por electrones y por lo tanto tipo n.

Por otra parte, se puede aumentar la conductividad de estos materiales introduciendo en ellos impurezas que sustituyan a uno u otro elemento. El modo de actuación de estas impurezas es el siguiente: si el sustituyente tiene más electrones de valencia que el sustituido actuará como donador, si el sustituyente tiene menos electrones de valencia que el sustituido actuará como aceptor. Existen múltiples referencias en la literatura respecto al uso de diferentes elementos como impurezas sustitucionales en estos materiales <sup>(49)</sup>. En general, todos los elementos de la tabla periódica adyacentes al cadmio, zinc, selenio y azufre pueden actuar como sustituyentes de dichos elementos. La Tabla 8 recoge el tipo de impurezas más habituales en CdS, ZnSe y ZnS, así como su papel en el material y la energía de ionización de esas impurezas. Como puede verse en esta tabla, en general, las energías de ionización

**Tabla 8 :** Características de las impurezas sustitucionales en compuestos II-VI.

Material	Impureza	Grupo	Átomo sustituido	Donador o Aceptor	( $E_c - E_i$ ) (eV)	( $E_i - E_v$ ) (eV)
ZnS	Cl, Br	VII	S	D	0.25	0.95 0.55
	Al	III	Zn	D	0.25	
	Sc	III	Zn	D	0.35	
	Ga	III	Zn	D	0.42	
	In	III	Zn	D	0.50	
	Cu	I	Zn	A		
	Ag	I	Zn	A		
ZnSe	Br	VII	Se	D	0.21	0.6 0.6 0.7 1.3 0.7
	Cu	I	Zn	A		
	Ag	I	Zn	A		
	Sb	V	Se	A		
				A		
	As	V	Se	A		
CdS	Cl, Br, I	VII	S	D	0.03	1.0 ≤1.0 1.0
	Al, Ga, In	III	Cd	D	0.03	
	Cu	I	Cd	A		
	Ag	I	Cd	A		
	Cd Vac.			A		
				A		

de niveles aceptores (energía necesaria para llevar un electrón de la banda de valencia a dicho nivel dejando un hueco libre para circular en la banda de valencia) son mucho mayores que las energías de ionización de los niveles donadores (energía necesaria para promocionar un electrón del nivel aceptor a la banda de conducción donde puede circular libremente). Esto es especialmente marcado en el CdS, en el que las energías de ionización para impurezas aceptoras, incluyendo las poco probables vacantes de cadmio, son del orden de 1 eV, comparado con las energías de ionización de impurezas donadoras, como por ejemplo los átomos de cloro, con energías de ionización de 0.03 eV. Esto da lugar a que sea más fácil obtener estos materiales con conductividad tipo n, única conocida en CdS, a diferencia de ZnS y ZnSe en los que también se encuentra tipo p<sup>(9,10)</sup>.

La fabricación de estos materiales en láminas delgadas policristalinas da lugar a la presencia de un gran número de defectos (las fronteras de grano introducen gran cantidad de defectos). En láminas delgadas de CdS sin introducir impurezas, las conductividades que se encuentran en la literatura oscilan entre 0.1 y 10<sup>-9</sup> Scm<sup>-1</sup>, dependiendo del método de preparación, especialmente de las condiciones de trabajo que exija el método (presión, temperatura...), que pueden favorecer desviaciones estequiométricas<sup>(50)(51)(52)(53)(54)(55)(56)(57)</sup>. Otros autores consiguen aumentar la conductividad en CdS por medio de tratamientos térmicos en vacío<sup>(57)(58)(59)(60)</sup>, al aire<sup>(61)</sup>, o atmósferas controladas de hidrógeno<sup>(56)</sup>, nitrógeno<sup>(58)</sup>, azufre o cadmio<sup>(49)</sup>, o bien introduciendo impurezas como indio<sup>(62)(63)</sup>, aluminio<sup>(64)(65)</sup>, arsénico<sup>(66)(67)</sup>, litio<sup>(68)</sup>, cloro<sup>(63)</sup>, itrio<sup>(69)</sup> y algunas tierras raras (Nd y Pr)<sup>(70)</sup>. En estos casos las

conductividades llegan a valores de 0.1 a 10 Scm<sup>-1</sup> .

En general, para ZnS y ZnSe no dopados, las conductividades obtenidas para láminas delgadas policristalinas preparadas por diferentes métodos oscilan entre 10<sup>-8</sup> y 10<sup>-12</sup> Scm<sup>-1</sup> <sup>(39)(43)(71)(72)</sup>. Al igual que en el caso del CdS, los métodos para aumentar la conductividad van desde los tratamientos térmicos en atmósferas controladas hasta la introducción de impurezas como Mn <sup>(38)</sup>, Li y P <sup>(73)(74)(75)</sup>, N <sup>(76)</sup>, Cl, I y Ga <sup>(77)</sup>. De esta manera se llega a conductividades de 1 - 50 Scm<sup>-1</sup>.

#### 1.4.3.1 Conductividad en función de la temperatura.

Una medida que permite detectar la presencia de niveles localizados en el gap de un semiconductor, y su influencia en las propiedades eléctricas del material, es la medida de la variación de la conductividad en función de la temperatura <sup>(78)</sup>.

Considerando el caso de un semiconductor en que la mayor parte de la conductividad se asocia a un tipo de portadores, por ejemplo electrones, se tendrá que :

$$\sigma = nq\mu_e \quad [6]$$

con  $\mu_e$  la movilidad de los electrones,  $q$  la carga del electrón y  $n$  la densidad de electrones libres. A temperaturas suficientemente altas como para promocionar electrones desde la banda de valencia a la de conducción (conducción en estados extendidos), la densidad de electrones en la banda de conducción en función de la temperatura, viene dada por <sup>(17)</sup>:

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad [7]$$

con  $m_e$  la masa efectiva del electrón,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura absoluta,  $h$  la constante de Plank,  $E_c$  la energía del mínimo de la banda de conducción y  $E_F$  la energía del nivel de Fermi a 0°K. Sustituyendo la expresión [7] en la [6], y teniendo en cuenta que los mecanismos de dispersión de portadores que generalmente se producen en materiales II-VI a bajas temperaturas ( $T < 100$  °C) dan lugar a que la movilidad de los portadores muestre una dependencia de la temperatura del tipo <sup>(49)</sup> :

$$\mu \sim T^2 \quad [8]$$

se podrá reescribir la ecuación [6] como :

$$\sigma = K_1 T^3 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad [9]$$

La ec. [9] indica que a temperaturas suficientemente altas el  $\log(\sigma/T^3)$  debe variar linealmente con la temperatura, con una pendiente igual a  $-(E_c-E_F)/k$ , de donde se podrá calcular la posición del nivel de Fermi del semiconductor a  $0^\circ\text{K}$ . En materiales intrínsecos o compensados se debe cumplir que <sup>(49)</sup> :

$$E_F(0^\circ\text{K}) \approx \frac{E_g}{2} \quad [10]$$

A medida que disminuye la temperatura, disminuye también la densidad de electrones promocionados desde la banda de valencia (B.V.) a la banda de conducción (B.C.) y , consecuentemente, la conductividad. No obstante, no todos los portadores provienen de la B.V., una parte provienen de niveles aceptores y/o donadores localizados en el gap. Cuando la temperatura baja suficientemente, el número de portadores provenientes de niveles localizados se hará comparable e incluso mayor que el número de portadores provenientes de la promoción B.V. - B.C. y la conductividad del material será debida mayoritariamente a esos portadores.

Supongamos la presencia de niveles donadores localizados a una energía  $E_D$  por debajo de la B.C., y supongamos el caso más general en que esos niveles donadores están parcialmente compensados por niveles aceptores (siempre presentes debido a la introducción no intencionada de pequeñas cantidades de impurezasceptoras y a defectos cristalinos y desviaciones estequiométricas con ese efecto). En ese caso, a temperaturas suficientemente bajas, la conductividad debida a la excitación de electrones desde los niveles donadores a la B.C. mostrará una dependencia de la temperatura del tipo <sup>(9,24)</sup>:

$$\sigma = K_2 T^3 \exp\left(-\frac{E_c - E_D}{kT}\right) \quad [11]$$

siendo  $E_D$  la energía necesaria para promocionar electrones desde los niveles donadores a la banda de conducción. El comportamiento de la expresión [11] se mantendrá mientras los niveles donadores estén parcialmente ionizados; si llegaran a estar totalmente ionizados, la conductividad dejaría de variar con la temperatura, ajustándose a una expresión:

$$\sigma = N_D q \mu_n \quad [12]$$

con  $N_D$  la densidad de niveles donadores. Es frecuente que no se detecte, en el estudio de la variación de la conductividad con la temperatura, el intervalo en que la conductividad es constante, debido a que empieza a hacerse predominante la conducción por portadores promocionados de la B.V. a la B.C. antes de que se ionicen totalmente los niveles donadores. Un comportamiento análogo se detecta cuando predominan los niveles aceptores sobre los donadores.

Es importante remarcar que en toda la explicación anterior se ha supuesto que  $\mu_n \sim T^{3/2}$ ; de no cumplirse esta dependencia, el factor preexponencial en las ecuaciones [9] y [11]

variará de forma diferente con la temperatura y la dependencia del  $\log(\sigma/T^3)$  con la inversa de la temperatura no será lineal. En ese caso sería necesario hacer medidas independientes de  $\mu(T)$  y de  $n(T)$  para determinar la presencia de estados localizados en el gap, y su influencia sobre la conductividad eléctrica del semiconductor. Esto es especialmente importante en materiales policristalinos, en los que las fronteras de grano dan lugar a una barrera de potencial que influye en los mecanismos de dispersión de los portadores y por lo tanto en su movilidad.

#### 1.4.3.2 Fotoconductividad.

La fotoconductividad se define como el incremento de conductividad que se produce al iluminar un semiconductor <sup>(24)</sup> :

$$\sigma_F = \sigma_{il} - \sigma_{obs} \quad [13]$$

El incremento de conductividad proviene del exceso de  $e^-$  y  $h^+$  (pares) generados por los fotones absorbidos por el material. Se podrá entonces escribir:

$$\sigma_F = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) \quad [14]$$

donde lógicamente  $\Delta n$  y  $\Delta p$  (respectivamente exceso de  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados) dependen de la intensidad de iluminación, tiempo que está el material expuesto a la iluminación y los procesos de recombinación que tengan lugar en el material. Si la irradiancia de la fuente luminosa es  $I$  y el coeficiente de absorción óptica del semiconductor es  $\alpha$ , la cantidad de fotones absorbidos por una capa del semiconductor de espesor  $dx$  en la unidad de tiempo será <sup>(45)</sup>:

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I \quad [15]$$

y por lo tanto el número de pares fotogenerados en la unidad de tiempo, vendrá dado por:

$$\Delta n' = \Delta p' = \beta \alpha I \quad [16]$$

donde  $\Delta n'$  y  $\Delta p'$  tienen unidades de  $\text{cm}^{-3}\text{seg}^{-1}$  y  $\beta$  es un coeficiente de proporcionalidad que se denomina rendimiento cuántico e indica el número de pares  $e^- - h^+$  generados por cada fotón. Normalmente  $\beta$  es siempre menor o igual a uno.

Ahora bien, bajo iluminación continua del material se debe alcanzar un estado estacionario caracterizado por una concentración constante de portadores de carga en desequilibrio. Considerando una intensidad de luz constante en todo el volumen de material, lo que da lugar a una generación homogénea de portadores, se tendrá que inmediatamente después de iniciarse la iluminación, la densidad de portadores libres va aumentando. Inmediatamente comienza a desarrollarse un proceso de recombinación que va aumentando

hasta igualar al proceso de generación de portadores. En ese momento se alcanza una concentración estacionaria de portadores fotogenerados  $\Delta n$  y  $\Delta p$ . La magnitud de esas concentraciones vendrá dada por :

$$\Delta n = \Delta n' \tau_n = \beta \alpha I \tau_n \quad [17]$$

$$\Delta p = \Delta p' \tau_p = \beta \alpha I \tau_p \quad [18]$$

donde  $\tau_n$  y  $\tau_p$  se denominan tiempos de vida de los  $e^-$  y  $h^+$  respectivamente, y expresan el tiempo que  $e^-$  y  $h^+$  fotoexcitados permanecen en la B.C. y B.V. respectivamente, antes de recombinarse. La fotoconductividad en estado estacionario vendrá dada por :

$$\sigma_F = q \beta \alpha I (\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \quad [19]$$

en esta ecuación  $\alpha$  y  $\beta$  caracterizan la interacción de la luz con el material, mientras que  $\tau$  y  $\mu$  caracterizan la interacción de los portadores con el material y, por lo tanto, el movimiento y las recombinaciones de estos portadores en el material. Por todo esto, el producto  $\tau \mu$  es una buena indicación de la calidad del material, y dado que para un material expuesto a una iluminación constante,  $q \beta \alpha I$  son una constante,  $\sigma_F$  o la fotosensibilidad (S), que se define como :

$$S = \frac{\sigma_F}{\sigma_{obs}} = \frac{\sigma_{il} - \sigma_{obs}}{\sigma_{obs}} \quad [20]$$

serán una forma de evaluar cualitativamente la calidad del material.

Por otra parte, si uno de los términos de la ecuación [19] es bastante mayor que el otro, por ejemplo  $\mu_n \gg \mu_p$  o  $\tau_n \gg \tau_p$ , como ocurre en los semiconductores II-VI<sup>(49)</sup>, entonces la fotoconductividad es consecuencia de un solo tipo de portadores (n o p) y para ese caso la ec. [19] se reduce a :

$$\sigma_F = q \beta \alpha I \mu_n \tau_n \quad [21]$$

En general, en películas delgadas de CdS se encuentran valores de S elevados, de  $10^3$  a  $10^8$ <sup>(54)(56)(79)</sup>. En láminas delgadas policristalinas de ZnSe se observan pequeñas fotosensibilidades ( $10$  a  $10^3$ ) a bajas temperaturas<sup>(80)</sup>. No se ha encontrado, sin embargo, en la literatura referencia alguna a fotoconductividad en películas delgadas policristalinas de ZnS. No obstante, monocristales de los tres compuestos (CdS, ZnSe y ZnS) han mostrado fotoconductividad bajo diferentes fuentes de excitación óptica y han sido el objeto de estudio

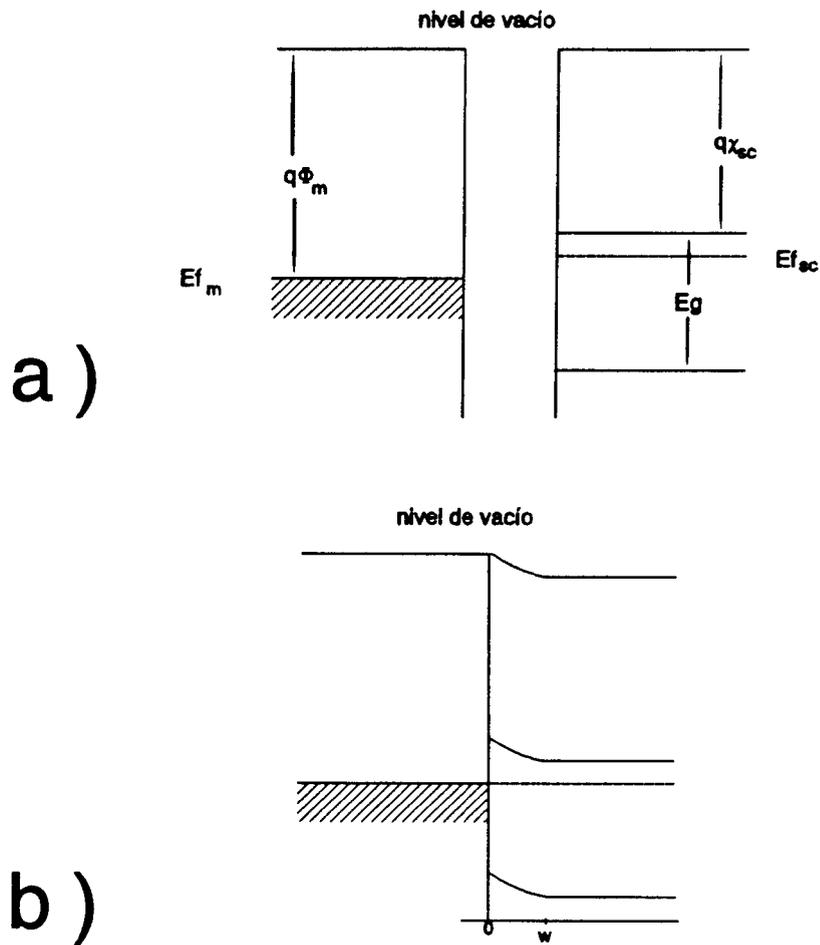
de numerosos trabajos <sup>(49)</sup>.

### 1.4.3.3 Características C - V .

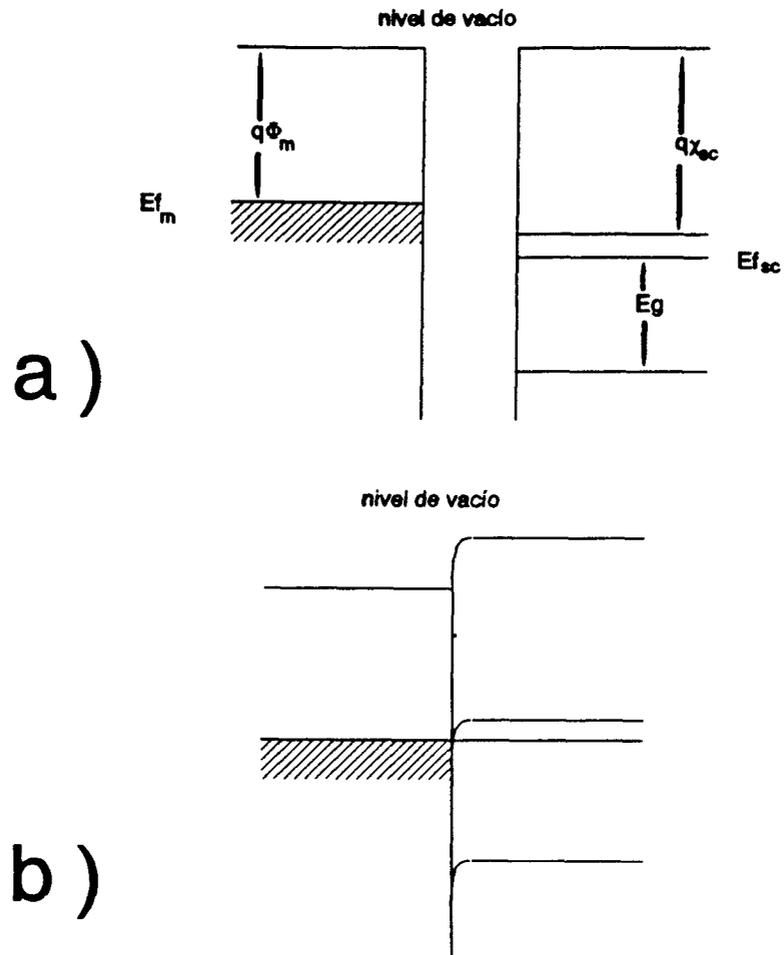
La concentración neta de impurezas de un semiconductor ( $N = N_D - N_A$ ) se puede evaluar mediante el análisis de la curva capacidad - potencial (C-V) de una barrera Schottky <sup>(81)</sup>. Una barrera Schottky se produce al poner en contacto un semiconductor con un metal o un conductor electrolítico <sup>(82)(83)</sup>, siempre que los valores relativos de las funciones de trabajo del semiconductor y el metal o electrolito con el que se va a poner en contacto sean las adecuadas <sup>(81)</sup>. Como ejemplo, veamos qué ocurre al poner en contacto un semiconductor tipo n y un metal.

Al poner en contacto un semiconductor tipo n y un metal, con una función de trabajo del semiconductor menor que la del metal (siendo la función de trabajo la energía necesaria para llevar un electrón del nivel de Fermi del semiconductor al nivel de vacío), los  $e^-$  pasarán del semiconductor al metal (donde tendrán una energía menor) hasta que los niveles de Fermi de uno y otro se igualen. Esta transferencia de electrones del semiconductor al metal produce en éste un exceso de carga (-) que se concentra en su superficie . Así mismo, en el semiconductor se produce un defecto de carga negativa, es decir, un exceso de carga positiva (+), proveniente de los donadores no compensados del semiconductor que han cedido sus electrones a la banda de conducción de donde han sido extraídos hacia el metal. Dado que la concentración de donadores en el semiconductor es varios órdenes de magnitud menor que la densidad de electrones en el metal, los donadores no compensados ocupan una región no despreciable en el semiconductor (zona de carga espacial, W) y las bandas del semiconductor se doblan hacia arriba en su superficie . Las Fig. 12 a y b muestran los diagramas de bandas simplificados para un semiconductor tipo n y un metal con una función de trabajo mayor que la del semiconductor, antes de ponerse en contacto y después de hacerlo dando lugar a la formación de una barrera Schottky. En contraste, las Fig. 13 a y b muestran los diagramas de bandas simplificados para un semiconductor tipo n y un metal con una función de trabajo menor que la del semiconductor antes de ser puestos en contacto y después de hacerlo. Puede apreciarse en la Fig. 13 b cómo se produce un doblamiento hacia abajo de las bandas del semiconductor en la superficie de éste. Esto supone la ausencia de una barrera de potencial para los  $e^-$ , que podrán circular sin obstáculo cuando se polariza esa unión, provocando un flujo de los electrones desde el semiconductor hacia el metal (contacto óhmico).

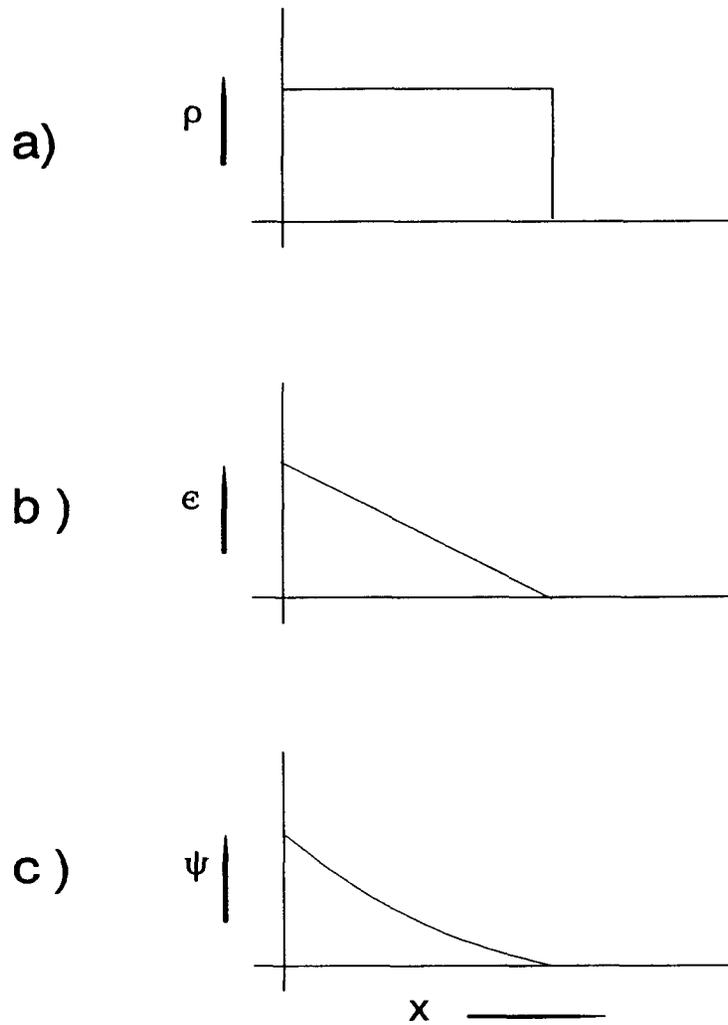
En el caso de la formación de la barrera Schottky se produce una barrera de potencial cuya forma, en la aproximación de depleción <sup>(81)</sup> vendrá determinada por la distribución espacial de los donadores. En el modelo de Schottky <sup>(84)</sup> se asume una distribución espacial uniforme de carga (debida a los donadores no compensados), que da lugar a una variación lineal del campo eléctrico con la distancia, de acuerdo con el teorema de Gauss. Por lo tanto, la variación del potencial con la distancia será cuadrática (barrera de potencial parabólica). Las Fig. 14 a - c muestran las variaciones espaciales de la densidad de carga ( $\rho$ ), el campo eléctrico ( $\epsilon$ ) y el potencial electrostático ( $\psi$ ) para una barrera Schottky según este modelo. El mismo modelo se puede aplicar a la unión del semiconductor con un electrolito. En el electrolito, el nivel de Fermi viene determinado por el potencial red-ox del electrolito. El potencial red-ox de un electrolito viene dado por la ecuación de Nernst <sup>(85)</sup>:



**Fig. 12** : Diagrama de bandas simplificado de un semiconductor tipo n y un metal antes de ponerse en contacto (a) y después de hacerlo (b) dando lugar a la formación de una barrera Schottky.



**Fig. 13 :** Diagramas de bandas simplificados de un semiconductor tipo n y un metal antes de ponerse en contacto (a) y después de hacerlo (b) dando lugar a la formación de un contacto óhmico.



**Fig. 14** : Variación espacial de la densidad de carga  $\rho$  (a), el campo eléctrico  $\epsilon$  (b) y el potencial electrostático  $\psi$  (c) en una barrera Schottky.

$$V^{\circ} = V_o^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad [22]$$

$V^{\circ}$  es el potencial red-ox,  $V_o^{\circ}$  es el potencial red-ox en condiciones tipo (1 atm., 25°C), [ox] y [red] son las concentraciones de especie oxidada y reducida, respectivamente, en disolución. Como puede verse en la ecuación [22], el potencial red-ox viene fijado por las concentraciones de ox. y red., y puede variarse variando estas concentraciones. Dado que el potencial red-ox de un electrolito no se puede medir aisladamente, se estableció en electroquímica una escala relativa de potenciales que fija el cero de potencial red-ox en el potencial correspondiente al electrodo tipo de hidrógeno ( $2 H^+ (aq.) \rightleftharpoons H_2 (gas)$ ,  $[H^+] = 1 M$ ,  $P(H_2) = 1 atm.$ ,  $T = 25^{\circ}C$ )<sup>(85)</sup>.

El modelo básico a seguir para establecer una interpretación de los niveles de energía de un electrolito es el modelo de Gerischer<sup>(86)(87)(88)(89)</sup>. El modelo considera los iones oxidados del par red-ox (ox.) como niveles aceptores y los iones reducidos (red.) como niveles donadores en el electrolito. Estos niveles estarán distribuidos según una distribución de Gauss en torno a una energía más estable para las especies oxidada y reducida, que son la afinidad electrónica y el potencial de ionización respectivamente de estas especies en el electrolito. La razón de esa dispersión gaussiana en torno al valor de la afinidad electrónica o el potencial de ionización según el caso (ox. o red.) proviene de que los iones en disolución están rodeados de una esfera de solvatación que los estabiliza; la configuración de esa esfera de solvatación está sujeta a fluctuaciones, en torno a una configuración más probable, debido a la agitación térmica del electrolito; esas variaciones de la esfera de solvatación dan lugar a que los iones en el electrolito estén más o menos estabilizados y, por lo tanto, a que haya una banda de energías posibles para los electrones en estos iones alrededor del valor más probable ( $W_{ox}$  y  $W_{red}$  respectivamente).

La diferencia de energía que existe entre el valor medio de la energía de los niveles oxidados y reducidos ( $\langle E_{ox} \rangle$  y  $\langle E_{red} \rangle$ ) viene dada por la energía necesaria para reorganizar la esfera de solvatación de estos iones cuando al ganar o perder un electrón pasan del estado oxidado al reducido o viceversa ( $\lambda_r$ ), según la expresión<sup>(86)</sup>:

$$\langle E_{ox} \rangle - \langle E_{red} \rangle = 2\lambda_r \quad [23]$$

Este modelo confiere al electrolito una naturaleza similar a la de un metal. Cuando el número de iones oxidados es igual al número de iones reducidos, el nivel de Fermi de los electrones en el electrolito se situaría justo en el valor intermedio entre  $\langle E_{ox} \rangle$  y  $\langle E_{red} \rangle$  (a una energía  $\lambda_r$  por debajo o por encima de  $\langle E_{ox} \rangle$  y  $\langle E_{red} \rangle$  respectivamente). Para ese caso, la relación entre el nivel de Fermi y el potencial red-ox es:

$$E_F^{\circ}(25^{\circ}C) = qV_o^{\circ} \quad [24]$$

ya que  $V_o^\circ$  es el potencial red-ox del electrolito cuando  $[ox]=[red]$  y a  $25^\circ C$ . La expresión que relaciona  $E_F$  del electrolito con su potencial red-ox es :

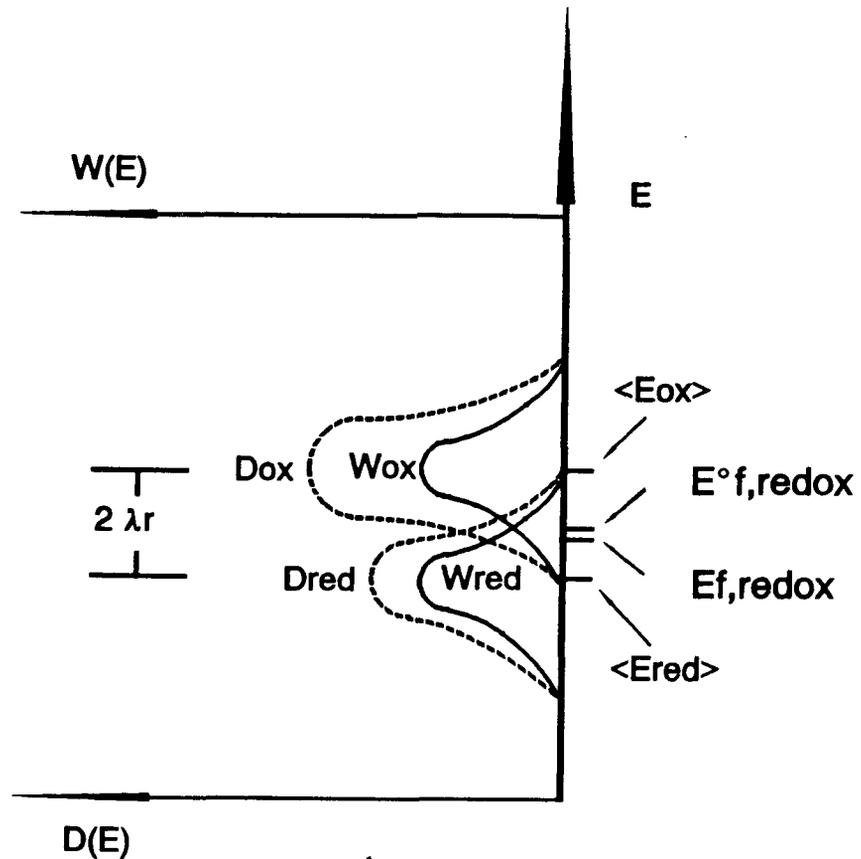
$$E_F = qV_o^\circ = E_F^\circ + \frac{kT}{n} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad [25]$$

Para establecer un origen común para las escalas física y electroquímica de energías, se calculó el nivel de Fermi que corresponde al potencial red-ox del electrodo normal de hidrógeno (ENH) mediante diferentes aproximaciones, como las de Noyes <sup>(90)</sup>, la de Lohman <sup>(91)</sup> y la de Trasatti <sup>(92)</sup>, basadas en un ciclo de Born para la reducción de:  $H^+ \rightleftharpoons 1/2H_2$  sobre metales, como plata o mercurio. Los valores calculados para  $E_F^\circ(H^+/H_2, 25^\circ C)$  oscilan entre -4.5 y -4.7 eV. De esta manera, el nivel de Fermi de los electrones en un electrolito a cualquier temperatura y concentraciones de ox. y red, se calculará mediante la ecuación [25] sumándole los -4.6 eV correspondientes al nivel de Fermi del electrodo normal de hidrógeno.

La Fig. 15 muestra la distribución energética ( $W_{ox}$  y  $W_{red}$ ), la densidad de niveles vacíos y llenos en el electrolito ( $D_{ox}$  y  $D_{red}$ ), la posición del nivel  $E_F^\circ$  y  $E_F$  para un par red-ox y su energía respecto del nivel de vacío.

Conocido el modelo que permite estudiar el electrolito mediante un diagrama de bandas, conviene resaltar que el interés de utilizar una interfase semiconductor - electrolito para producir una barrera Schottky en lugar de una interfase semiconductor - metal, consiste en que la primera es más fácil de realizar, ya que basta introducir el semiconductor en el electrolito, y además el nivel de Fermi del electrolito puede variarse para adaptarlo al semiconductor, variando  $[ox.]/[red.]$ . Todo esto evita el siempre engorroso trabajo de preparación de una película metálica sobre el semiconductor y la búsqueda de un metal con una función de trabajo adecuada <sup>(81)</sup>.

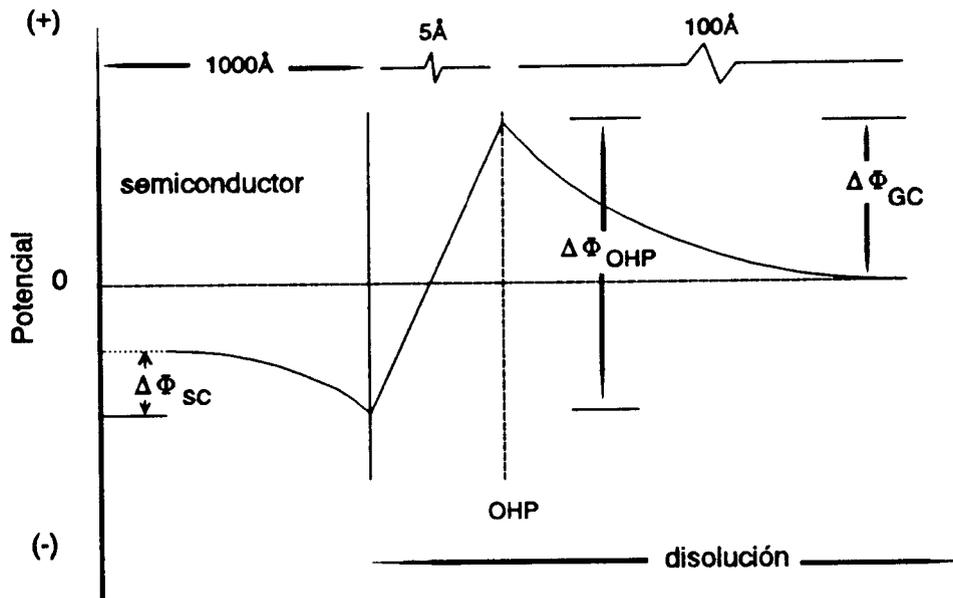
Hasta el momento se ha visto cómo la unión de un semiconductor con un metal o un electrolito adecuado, daba lugar a la formación de una barrera Schottky. La formación de esta barrera tiene como consecuencia la existencia de dos regiones cargadas, con cargas iguales y de signos opuestos, separadas una cierta distancia. Esto da lugar a la aparición de una capacidad. Ahora bien, la inmersión de un semiconductor en un electrolito da lugar a la aparición de otras dos regiones cargadas compuestas de una serie de planos cargados o zonas de carga espacial, lo que produce la aparición de varias capacidades en serie. Sin entrar en demasiado detalle respecto al origen y modelos que explican la formación de estas regiones cargadas y la distribución de carga que existe en ellas, se debe mencionar que al introducir un sólido con una carga en su superficie en una disolución iónica, se produce la adsorción de iones y moléculas de agua (con dipolos permanentes) en la superficie de este sólido. Esto da lugar a la formación del plano interior de Helmholtz (IHP) <sup>(85)(93)</sup>. El IHP es el lugar geométrico de los centros de los iones adsorbidos sobre la superficie del semiconductor. La distancia del IHP a la superficie del semiconductor es de unos pocos angstroms. En el IHP existe un exceso de carga de un signo, lo que da lugar a la formación del plano exterior de Helmholtz (OHP), compuesto por iones móviles que se aproximan a la superficie del sólido debido al exceso de carga que existe en/o sobre ésta. La distancia a la que se encuentra el



**Fig. 15 :** Distribución energética ( $W_{ox}$  y  $W_{red}$ ), densidad de niveles vacíos y llenos ( $D_i = [i] W_i$ ),  $E_F^{\circ}$ , y  $E_F$  para un par red-ox, y su energía respecto del nivel de vacío.

OHP (lugar geométrico de los centros de los iones solvatados que se aproximan a la superficie del sólido sin adsorberse sobre ella) de la superficie del sólido se denomina distancia de máxima aproximación. Esta distancia es la suma del IHP y el radio de los iones solvatados incluida su primera esfera de solvatación (en total del orden de 5-10 Å). Esta estructura compuesta de dos capas se denomina estructura de la doble capa y da lugar a la aparición de una capacidad ( $C_{dc}$ )<sup>(93)</sup>. Normalmente las cargas presentes en el OHP no son suficientes para compensar la carga que existe en la superficie del semiconductor, esto da lugar a la existencia de una fuerza electrostática que actúa sobre los iones solvatados que se encuentran mas allá del OHP<sup>(85)</sup>. No obstante, a esa distancia esa fuerza electrostática no es suficientemente intensa y la agitación térmica impide la formación de una capa ordenada, de manera que los iones que se acercan al semiconductor, para compensar el exceso de carga que existe en éste, lo hacen formando una zona difusa (zona de Gouy-Chapman), en la que la densidad de iones va disminuyendo desde el OHP hacia el seno del electrolito hasta alcanzar una concentración igual a la que existe en él. La anchura de esa zona cargada difusa

es de unos 100 Å. En esta región también aparece una capacidad debido a esa distribución espacial de carga ( $C_{gc}$ ). La Fig. 16 muestra cómo varía el potencial a lo largo de la interfase



**Fig. 16** : Variación del potencial a lo largo de la interfase semiconductor - electrolito.

semiconductor-electrolito.

Dado que la capacidad es inversamente proporcional a la distancia entre las capas cargadas y puesto que se admite que la anchura de la carga de espacio de un semiconductor es de 0.1 a 1  $\mu\text{m}$ , tendremos que  $C_{sc} \ll C_{GC} < C_{dc}$ . Por otra parte, dado que la capacidad total en serie viene dada por:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{GC}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad [26]$$

tendremos que  $C \approx C_{sc}$  <sup>(89)</sup>. Por ello, al estudiar la variación de la capacidad de una interfase

semiconductor-electrolito al ser polarizada, si se eligen las condiciones adecuadas (concentración de electrolito fondo...), lo que se observa son los procesos de carga y descarga del condensador al que se asemeja la zona de carga espacial del semiconductor.

La variación del potencial de polarización de la interfase semiconductor-electrolito tendrá como consecuencia que la transferencia de cargas de uno a otro se produzca en mayor o menor extensión y, por ello, que la anchura de la zona de carga espacial sea también mayor o menor. El resultado de esto es que la capacidad variará con la polarización según <sup>(81)(88)(89)</sup>.

$$C_{sc} = \left( \frac{q\epsilon_s\epsilon_oNA^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad [27]$$

donde  $\epsilon_s$  es la constante dieléctrica del material,  $\epsilon_o$  es la permitividad del vacío, N es la densidad neta de impurezas (donadoras o aceptoras), A es la superficie del semiconductor en contacto con el electrolito, V es el potencial aplicado y  $V_{fb}$  es el potencial de banda plana (esto es, el potencial para el cual las bandas del semiconductor no se doblan y por lo tanto  $C_{sc} = 0$ ).

De esta manera la combinación de la medida de capacidades con la formación de barreras Schottky semiconductor-electrolito proporciona un método rápido y sencillo para determinar la densidad de impurezas en un semiconductor. Así, si se cumple el modelo de Mott-Schottky, la representación gráfica de la inversa del cuadrado de la capacidad debe ser lineal con la polarización aplicada, y de la pendiente del ajuste lineal de esta representación se podrá calcular N conocidos los demás parámetros.

Este método ha sido empleado para determinar la densidad neta de impurezas en CdS <sup>(94)(95)</sup> y en ZnSe <sup>(76)(96)(97)</sup>, obteniéndose buenos resultados, acordes con lo que se puede esperar en el caso del CdS (teniendo en cuenta las características de las muestras medidas), y que en el caso del ZnSe coinciden con los valores determinados por otros autores mediante medidas de efecto Hall en muestras de características similares <sup>(98)</sup>. No se ha encontrado en la literatura ninguna referencia al empleo de esta técnica para determinar N en muestras policristalinas de ZnS.

#### 1.4.4 Propiedades ópticas.

En general, los resultados experimentales coinciden con las predicciones de la estructura de bandas que indican la existencia de gaps directos para CdS, ZnS y ZnSe. Existen numerosos trabajos en los que se ha encontrado, para monocristales de estos materiales, una dependencia del tipo <sup>(99)</sup>:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad [28]$$

donde A es un factor de proporcionalidad que puede considerarse constante y  $E_g$  es la energía del gap. Este tipo de dependencia indica que el borde de absorción fundamental es debido

a transiciones directas permitidas entre bandas parabólicas <sup>(100)</sup>.

En láminas delgadas policristalinas se encuentra una dependencia igual a la observada en monocristales y valores de los gaps de 2.2 a 2.5 eV para CdS <sup>(54)(56)(58)(66)</sup>, de 3.5 a 3.8 eV para ZnS <sup>(34)(37)(39)(101)</sup> y de 2.6 a 2.8 eV para ZnSe <sup>(43)(44)(102)</sup>. La pequeña dispersión que se observa en estos resultados se debe a varios factores como: la presencia de impurezas, defectos cristalinos y desviaciones estequiométricas, que introducen estados localizados en el gap <sup>(49)</sup>, posibilitando transiciones entre esos estados y las bandas o entre estados diferentes, lo que conduce en algunos casos a un aparente estrechamiento del gap debido a absorciones a energías más bajas que  $E_g$ . No obstante, el buen acuerdo entre estos valores y los que se encuentran en la literatura para monocristales de estos materiales <sup>(99)</sup>, indican que el comportamiento óptico de las láminas delgadas policristalinas de CdS, ZnS y ZnSe es similar al de los correspondientes monocristales.

Se encuentran también en la literatura referencias a láminas delgadas amorfas de estos materiales, en las que se observa una dependencia de  $\alpha$  con  $h\nu$  del tipo <sup>(37)(103)</sup>:

$$\alpha(h\nu) = K(h\nu - E_g)^2 \quad [29]$$

donde K es un factor de proporcionalidad constante. Este tipo de dependencia es típica de transiciones indirectas, en las que se produce simultáneamente un cambio de energía y de momento <sup>(100)(104)</sup>. El cambio de transición directa en materiales cristalinos a indirecta en amorfos ha sido observada en otros materiales como Ge <sup>(105)</sup>, Si <sup>(106)</sup>, Se, Te y varios compuestos III-V <sup>(107)</sup> y en ZnTe y CdTe <sup>(108)</sup>. Este cambio es consecuencia de un ensanchamiento de las bandas, lo que da lugar a que la regla de conservación del momento ya no sea tan rígida y sean este tipo de transiciones las más probables <sup>(23)(103)</sup>.

Por otra parte, en estos materiales se produce un desdoblamiento de las bandas de conducción y de valencia, por efecto de campo-cristalino e interacción spin-órbita <sup>(21)</sup>, que da lugar a varias transiciones posibles entre la B.V. y la B.C. ( $E_o$ ,  $E_o + \Delta_o$ ,  $E_1$  y  $E_1 + \Delta_1$ ). De ellas, las dos últimas son indetectables por métodos de absorción óptica por producirse a energías mucho mayores que la absorción fundamental y, por ello, cuando la absorción es tan fuerte que no permite observar absorciones adicionales. La transición más cercana a la fundamental debida al desdoblamiento spin-órbita ( $E_o + \Delta_o$ ) es indistinguible para CdS y ZnS por métodos de absorción óptica, por encontrarse muy próxima ( $< 0.1$  eV) a la transición fundamental ( $E_o$ ). Sin embargo, en ZnSe, donde  $\Delta_o \approx 0.4$  eV <sup>(21)(109)(110)(111)</sup>, sí se puede distinguir entre  $E_o$  y  $E_o + \Delta_o$  por métodos de absorción óptica, siempre que el espesor de la película sea lo suficientemente pequeño como para que la absorción fundamental no sea tan fuerte como para enmascarar a la secundaria.

Se ha observado también en estos materiales preparados en láminas delgadas policristalinas con tamaños de grano extremadamente pequeños, un efecto no muy corriente denominado "efecto cuántico tridimensional de tamaño" <sup>(36)(112)(113)(114)</sup>. El efecto, que se detectó en un principio en dispersiones coloidales de materiales semiconductores en los que las partículas eran diminutas y se encontraban aisladas eléctricamente, consiste en un aumento pronunciado del gap del material (tanto más cuanto menor es la partícula), debido

a que estas partículas de tamaño nanoscópico, al estar aisladas eléctricamente, mantienen confinados los electrones en un espacio menor que el diámetro del excitón del semiconductor (la  $\lambda$  de De Broglie), lo que da lugar a la cuantización de los niveles electrónicos en el material.

## 1.5 Aleaciones de CdS - ZnS. Propiedades.

Este tipo de aleaciones son consecuencia de la total miscibilidad de estos dos compuestos, lo que da lugar a que se forme una fase homogénea que se trata más como un compuesto de fórmula  $Cd_{1-x}Zn_xS$  que como una mezcla de ambos <sup>(115)</sup>.

La importancia de estas aleaciones se debe principalmente a que sus propiedades de interés, desde un punto de vista fotovoltaico, pueden variarse de forma continua y suave entre los límites correspondientes a los dos compuestos binarios puros <sup>(116)(117)(118)</sup>.

Existen multitud de trabajos sobre la preparación y caracterización de estas aleaciones, tanto como monocristales como en láminas delgadas policristalinas. Por ello se conoce perfectamente cómo varían las propiedades más significativas de la aleación según la proporción de uno y otro binario.

En lo que se refiere a la estructura cristalina, hay que decir que, al igual que ocurre con los binarios que originan esta aleación, se obtienen láminas delgadas policristalinas con estructura cúbica, hexagonal o mezcla de ambas, y es más el método de preparación que la proporción de uno y otro binario el que determina la estructura cristalina de las láminas. No obstante, dado que es más fácil fabricar láminas delgadas policristalinas de CdS hexagonal que cúbico y que ocurre lo contrario con ZnS, normalmente las láminas ricas en CdS presentan estructura hexagonal y las ricas en ZnS cúbica <sup>(119)</sup>. Las variaciones, determinadas experimentalmente, de los parámetros de red siguen prácticamente la "ley de Vegard" <sup>(22)</sup>, que predice una variación lineal de los parámetros de red con la proporción de uno y otro binario, encontrándose, en general, pequeñas desviaciones de este comportamiento <sup>(117)(119)(120)(121)</sup>.

En lo que se refiere a las propiedades ópticas de láminas delgadas policristalinas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , se encuentran en la bibliografía numerosos trabajos dedicados al estudio de la variación de  $E_g$  como función de X <sup>(116)(117)(118)(119)(120)(121)(122)</sup>. En general, esa variación es lineal con X, apreciándose una pequeña desviación de segundo orden. A partir de todos esos estudios se formuló una regla empírica que describe esta dependencia :

$$E_g(x) = E_g(0) + 0.9x + 0.3x^2 \quad [30]$$

Recientemente han aparecido estudios sobre estructuras de bandas para estas aleaciones, basados en el método de cálculo de pseudopotenciales empíricos <sup>(123)</sup>, en los que se propone la siguiente ecuación para predecir el gap para un valor dado de x :

$$E_g(x) = 2.336 + 2.402x - 1.066x^2 \quad [31]$$

La variación de la conductividad eléctrica en función de la composición de la aleación es más complicada, y no se puede establecer una regla general, ya que los binarios que originan la aleación presentan variaciones importantes en su conductividad eléctrica dependiendo de las condiciones de preparación, tratamientos térmicos posteriores, inclusión de impurezas, ... No obstante, se encuentra en la literatura una variación casi lineal de los valores de la conductividad de la aleación con la proporción relativa de uno y otro binario,

entre los valores que se obtienen en cada caso para los binarios puros, en esas condiciones de preparación <sup>(116)(117)(118)(120)(121)</sup>.

## **1.6 Preparación de CdS, ZnS, ZnSe y $Zn_xCd_{1-x}S$ en lámina delgada.**

### **1.6.1 Consideraciones generales.**

Existe un gran número de métodos que permiten obtener materiales en lámina delgada para múltiples aplicaciones <sup>(9)</sup>. Sin embargo, sólo algunos son utilizables, desde un punto de vista práctico, para la fabricación de células solares.

Cualquier método de fabricación de materiales semiconductores en lámina delgada, susceptible de aplicarse a la fabricación de células solares, debe cumplir los siguientes requisitos:

- a ) Ser aplicable a escala industrial.
- b ) Obtener el máximo aprovechamiento de los materiales de partida.
- c ) Tener una alta velocidad de producción.
- d ) Posibilidad de integración de todas las etapas de fabricación.

Estos requisitos reducen el número de métodos de fabricación utilizables, aunque en investigación básica son muchos más los empleados, que requerirían un mayor desarrollo tecnológico para ser utilizados a escala industrial.

Los métodos más utilizados son los que a continuación se describen brevemente.

a ) Evaporación térmica y por cañón de electrones : El sustrato sobre el que se va a producir el depósito se coloca en una campana en la que se hace vacío. En dicha campana está instalada una celda, generalmente de wolframio o molibdeno, que contiene el material que va a ser evaporado. En la evaporación térmica esta celda actúa como una resistencia conectada a una fuente de corriente, que hace que se caliente por efecto Joule, proporcionando la energía necesaria para que el material se evapore y se deposite a continuación en todas las partes "frías" de la campana, incluido el sustrato elegido. En la evaporación por cañón de electrones, la celda actúa simplemente como recipiente y la energía para evaporar el material se consigue haciendo incidir sobre éste un haz de electrones.

Además de lo señalado, se pueden incluir en el sistema accesorios tales como una microbalanza de cuarzo para controlar el espesor de la película depositada, calentador de sustratos para controlar la temperatura de depósito, etc.

Existen también modificaciones de este método. Las más usuales son:

- Evaporación con paredes calientes: Se añaden unas paredes que pueden calentarse y que rodean la zona de evaporación, aumentando así el rendimiento del proceso.
- Evaporación reactiva: Se introduce en la campana un gas que reaccionará con el material evaporado para dar lugar al depósito.

- Evaporación reactiva activada: Es similar a la anterior, pero además se añade un sistema que ioniza el gas añadido a la cámara, favoreciendo así que la reacción tenga lugar.

- Evaporación con múltiples fuentes: Es un sistema reactivo en el que los componentes del depósito se evaporan desde fuentes independientes y el material se forma justamente al depositarse. También ha sido muy empleado para corregir desviaciones estequiométricas habituales al preparar el material por el método de evaporación; por ejemplo, en la evaporación de CdS es habitual añadir una cestilla adicional de evaporación de azufre para corregir el defecto de este elemento que suele producirse al evaporar CdS.

Este método, en sus muchas variantes, ha sido muy empleado para preparar películas delgadas de todos los semiconductores II-VI y particularmente CdS<sup>(31)(62)(124)(125)(126)(127)(128)(129)(130)(131)(132)</sup>, ZnS<sup>(71)(101)</sup>, ZnSe<sup>(133)</sup> y Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S<sup>(118)(120)(134)</sup>.

b ) Pulverización catódica: Este método es más conocido por su denominación en Inglés "Sputtering". Los depósitos se llevan a cabo en un recinto en cuyo interior se colocan dos electrodos; un cátodo o blanco al que se adosa una pastilla del material que se va a depositar (generalmente obtenida por prensado en caliente de los constituyentes de ese material) y un ánodo, conectado a tierra, que rodea y apantalla el lugar donde se sitúan los substratos. En el recinto se hace un vacío de aproximadamente 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-7</sup> torr. A continuación se introduce en la cámara un flujo generalmente de argón y la presión de trabajo se estabiliza en torno a 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-2</sup> torr. Al cátodo se le aplica una tensión negativa elevada (varios KV) que provoca la ionización del argón y la formación de un plasma de iones en el espacio comprendido entre los electrodos. Los iones del plasma se aproximan por agitación térmica al cátodo, donde son atraídos por el campo eléctrico existente. El choque de los iones con el blanco produce la "pulverización", es decir, la extracción de átomos de éste, que son transportados hasta los substratos donde se forma la película.

Como en el caso de la evaporación, existen variantes del método. Las más usuales son:

- Pulverización en radio-frecuencia: en esta modalidad se aplica un campo alterno al cátodo, con lo que éste es bombardeado alternativamente por iones del plasma y por electrones que recombinan el exceso de carga positiva acumulada en el blanco. Esta modificación se introdujo para poder utilizar blancos aislantes en los que la carga positiva se acumulaba al no poder recombinarse con electrones libres del material.

- Pulverización magnetrón: en este caso se utiliza un campo magnético para confinar los electrones de la descarga en la zona próxima al blanco, con lo que se aumenta la probabilidad de ionización y como consecuencia la velocidad de extracción del blanco.

- Pulverización reactiva: se introduce en la cámara un gas que reacciona químicamente con las especies arrancadas del blanco.

Este método se emplea normalmente en la fabricación de láminas delgadas de CdS<sup>(50)(58)(63)(135)</sup>, ZnS<sup>(72)(136)(137)(138)</sup> y ZnSe<sup>(139)(140)</sup>.

c ) Depósito químico en fase de vapor: Estos métodos de depósito de películas delgadas se basan en procesos puramente químicos que tienen lugar en fase gaseosa. De forma muy simplificada, el método de preparación consiste en introducir en un reactor, que contiene los substratos sobre los que se va a formar la película, una mezcla de gases que contienen los elementos constituyentes del material a depositar. Los gases que se introducen en el reactor pueden ser directamente compuestos que contienen los elementos reaccionantes, o gases de arrastre en los que se encuentran disueltos compuestos (generalmente metalorgánicos volátiles) que contienen esos elementos. No obstante, para que la reacción tenga lugar no basta con introducir los gases en el reactor, sino que es necesario provocarla, apareciendo así diferentes modalidades de CVD dependiendo del sistema empleado para provocar la reacción. Los más usuales son los que se enumeran a continuación <sup>(141)</sup>:

- PACVD : asistido por plasma.
- LCVD : inducida por láser.
- PHCVD : inducida por una radiación electromagnética.

Este método de fabricación, especialmente a partir de compuestos metalorgánicos, se ha empleado para fabricar láminas delgadas de CdS <sup>(142)(143)</sup>, ZnS <sup>(144)</sup>, ZnSe <sup>(144)(145)(146)(147)</sup> y Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S <sup>(148)(149)</sup>.

d ) Electrodeposición: Este procedimiento tiene una importante diferencia respecto a los dos anteriores y es que se lleva a cabo en disolución, generalmente acuosa; esto da lugar a que el depósito se produzca a presión ambiente y temperaturas bajas (normalmente no más de 80 ó 90°C). El depósito tiene lugar a partir de los iones de los constituyentes del material en disolución. Estos iones se descargan en la superficie de un electrodo adecuadamente polarizado, donde forman el compuesto deseado <sup>(150)</sup>. La descarga de estos iones consiste generalmente en la reducción electroquímica de estos mediante la cesión de electrones, por parte del electrodo (substrato), a los iones. Para ello, el electrodo debe polarizarse a un potencial más catódico que el potencial red-ox de los iones a reducir <sup>(85)(93)</sup>.

Una limitación de este procedimiento es la baja temperatura de trabajo, que normalmente ocasiona que en los depósitos aparezcan mezclas de fases debido a la parcial reacción de los componentes del material. La baja temperatura de trabajo da lugar también a que los depósitos sean normalmente poco cristalinos. Esto se resuelve normalmente sometiendo los depósitos a tratamientos térmicos posteriores, que aseguren la total formación de la especie deseada y un aumento de la cristalinidad.

Existen modificaciones a este método. Una de las más corrientes es operar en modo galvanostático en lugar de potencioestático. Otra modificación menos habitual es la realización de depósitos anódicos, mediante la oxidación de aniones que contienen los constituyentes del depósito. También es corriente el uso de disolventes no acuosos (DMSO, dietilenglicol,...) que permiten trabajar en intervalos de polarización diferentes al de disoluciones acuosas o disolver especies insolubles en agua.

La electrosíntesis es un procedimiento bastante atractivo por su bajo coste, su amplia implantación industrial y su alto rendimiento, que minimiza la generación de residuos. Este método, en sus múltiples modificaciones, se ha utilizado para obtener películas delgadas de CdS <sup>(53)(64)(151)(152)(153)(154)(155)(156)</sup>, ZnSe <sup>(102)(157)</sup>, ZnS y Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S <sup>(158)</sup>.

e ) Pirólisis de aerosoles: Es una técnica basada en procesos químicos en fase líquida. Comúnmente se la conoce por su nombre en inglés "Spray pirolisis". Básicamente, consiste en la pulverización de una disolución que contiene los constituyentes del material deseado sobre un substrato caliente donde se forma la película. Los constituyentes de la película, en forma de complejos orgánicos, se encuentran disueltos en agua o alcohol. El calor del substrato provoca la descomposición de los complejos, la evaporación del disolvente y la formación de la película.

El sistema de depósito es muy sencillo. Desde un depósito que contiene la disolución, se lleva ésta, mediante un gas de arrastre, a un atomizador donde se pulveriza, y las microgotas formadas se extienden sobre el substrato colocado sobre una placa caliente. Dada su sencillez, es un método muy barato y fácil de llevar a escala industrial; por ello, ha sido muy empleado en la fabricación de películas delgadas de CdS <sup>(51)(52)(59)(60)(159)(160)(161)(162)</sup>, ZnS <sup>(35)(162)</sup>, ZnSe <sup>(162)</sup> y  $Zn_xCd_{1-x}S$  <sup>(116)(121)(162)(163)(164)(165)</sup>.

f ) Pintado: Consiste en la preparación de una pasta homogénea del material a depositar suspendido en un disolvente adecuado (generalmente orgánico), que se aplica sobre un substrato mediante un proceso de impresión (serigrafía, pintado,...), y finalmente se recuece en un horno a una temperatura elevada para eliminar los elementos volátiles de la pasta y provocar la agregación de los granos existentes entre sí para formar la película. Una alternativa del método de pintado, que puede considerarse una variante reactiva, es el empleo de disoluciones que contienen no el material a depositar, sino sus constituyentes en forma de complejos o compuestos orgánicos. Esta disolución, sea acuosa u orgánica (etanol, metanol, ...) se extiende sobre los substratos, bien por inmersión de éstos en la disolución o bien por aplicación de ésta sobre los substratos, y se llevan a un horno donde se recuecen, provocando la descomposición de los compuestos orgánicos que contienen los constituyentes del depósito, la evaporación del disolvente y los componentes volátiles de la disolución y la formación de la película. Esta variante es muy similar al proceso de pirólisis de aerosoles, salvo en el método de aplicación de la disolución sobre los substratos.

Este método, por su sencillez, ha sido muy empleado para la preparación de películas delgadas de toda clase de materiales, y particularmente CdS <sup>(166)(167)(168)(169)</sup> y ZnS <sup>(37)</sup>.

g ) Depósito químico en disolución (CBD): Este método es el más sencillo de todos los enumerados. Su fundamento es la precipitación química del material que quiere obtenerse en lámina delgada en una disolución en la que se han sumergido los substratos. Evidentemente, la precipitación del material en la disolución no garantiza la formación de una película sobre los substratos, por ello es necesario establecer de forma muy precisa las condiciones de precipitación, para que ésta se produzca a una velocidad que permita la formación de la película delgada sobre los substratos.

Este método, que ha sido empleado principalmente para el depósito de calcogenuros metálicos binarios y ternarios <sup>(162)</sup>, es una modificación de la bien conocida precipitación de sulfuros y seleniuros insolubles, muy empleada en química analítica para la separación de cationes. Mediante este sistema se consiguen películas extremadamente delgadas, muy compactas y homogéneas. Por ello y por su enorme sencillez, facilidad de implementación

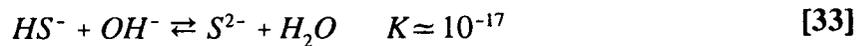
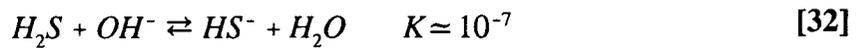
industrial y asequibilidad económica, en los últimos años ha suscitado un enorme interés la investigación sobre la fabricación de películas delgadas de semiconductores II-VI de gap alto, para aplicaciones fotovoltaicas, mediante este sistema.

Dado que ha sido el método empleado en este trabajo para la obtención de películas delgadas de CdS, ZnS,  $Zn_xCd_{1-x}S$  y ZnSe para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos del tipo CuInSe<sub>2</sub> / II-VI (CBD) / ZnO, se describirá más exhaustivamente a continuación.

### 1.6.2 Depósito químico en disolución.

Como ya se ha mencionado, este método de depósito es una modificación del proceso habitual de precipitación de sulfuros insolubles mediante el burbujeo de una corriente de H<sub>2</sub>S a través de una disolución que contiene los correspondientes iones metálicos <sup>(170)</sup>.

La hidrólisis del H<sub>2</sub>S genera iones S<sup>2-</sup> según las siguientes reacciones y sus correspondientes constantes de equilibrio <sup>(171)(172)</sup>:



el sulfuro metálico se formará al reaccionar los iones metálicos con los iones S<sup>2-</sup> cuando el producto iónico de ambos supera el producto de solubilidad del sulfuro metálico. Dado que los sulfuros ( lo mismo es aplicable para seleniuros) de los metales del grupo IIB son muy insolubles, con productos de solubilidad inferiores a 10<sup>-24</sup>, la condición de superar el correspondiente producto de solubilidad es fácil de cumplir; por ello, para conseguir la formación de una película delgada del semiconductor sobre el substrato, es necesario evitar la precipitación espontánea del compuesto y controlar la velocidad a la que se produce. Esto se puede conseguir mediante la formación de complejos de los iones metálicos que liberen lentamente estos iones en la disolución. Así, la reacción que controla la concentración de iones metálicos libres en disolución es:



y la concentración de cada especie vendrá determinada por la constante de estabilidad del complejo, según:

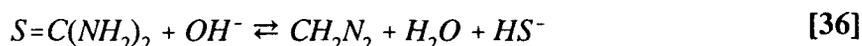
$$K_e = \frac{[M^{2+}][L]^n}{[ML_n^{2+}]} \quad [35]$$

como puede apreciarse en esta ecuación, la concentración de iones metálicos libres será tanto menor cuanto menor sea K<sub>e</sub> y más estable sea el complejo. En la siguiente tabla (Tabla 9) aparecen los complejantes más empleados para el depósito químico de calcogenuros de cadmio y cinc.

**Tabla 9 :** Ligandos más comunes para acomplejar a  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , índice de coordinación (n) del complejo más estable y pK correspondiente.

	Ligando	n	pK
$\text{Zn}^{2+}$	Tart <sup>2-</sup>	1	2.7
	CN <sup>-</sup>	4	21.6
	NH <sub>3</sub>	4	8.9
	NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	3	5.5
	S <sup>2-</sup>	1	18.9
	AEDT	1	16.1
$\text{Cd}^{2+}$	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1	4.0
	CitH <sup>3-</sup>	1	4.3
	CN <sup>-</sup>	4	17.9
	NH <sub>3</sub>	4	7.4
	AEDT	1	16.1
	TEA	1	-

Por otra parte, se puede producir la precipitación espontánea de sulfuros metálicos si existe una elevada concentración local de iones  $\text{S}^{2-}$  como ocurre cuando se burbujea  $\text{H}_2\text{S}$  a través de una disolución. Para evitar que esto ocurra, se recurre a la generación uniforme de iones  $\text{S}^{2-}$  en toda la disolución mediante la hidrólisis de tiourea ( $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ) o algún compuesto similar (tioacetamida, dimetiltiourea, ...) disuelto homogéneamente en toda la disolución, que en medio alcalino se descomponen según:



lo que en medio básico da lugar a una pequeña cantidad de  $\text{S}^{2-}$  según la ecuación [33]. Reemplazando la tiourea o sus derivados por selenourea ( $\text{Se}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ ) o el correspondiente derivado se podrán obtener seleniuros metálicos.

De esta manera, la concentración libre inicial de iones metálicos y calcogenuros es muy baja y va incrementándose lentamente. Cuando el producto iónico de ambos iones supera el producto de solubilidad del calcogenuro metálico correspondiente, empieza a aparecer un precipitado de éste, lo que supone el consumo del exceso de ambos iones y como consecuencia la liberación de uno y otro ión seguirá produciéndose para que se restablezca el equilibrio termodinámico entre el complejo y los iones metálicos libres, y el compuesto que contiene el calcogenuro y éste .

Así, por un proceso combinado de precipitación y adsorción de iones sobre la superficie de los substratos, se producirá el crecimiento de una película delgada. Este mecanismo se denomina "deposito ión por ión", y fue propuesto inicialmente por el grupo de Kitaev, del Ural Polytechnic Institute, que investigaban la formación de películas



## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**



## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.**

### **2.1 Preparación de muestras.**

#### **2.1.1 Sistema de depósito.**

Como ya se indicó en el capítulo precedente, el sistema de depósito es muy sencillo. Consta de un baño de agua que se mantiene a temperatura constante y uniforme mediante la utilización de un agitador magnético y una placa calefactora, que proporciona el calor necesario para mantener el baño a la temperatura deseada, controlada mediante un termómetro de contacto. En ese baño se coloca el reactor en el que se van a preparar las muestras y que es un recipiente cilíndrico de base cóncava con una tapa que lleva adosado un soporte para mantener los substratos sumergidos en la disolución de reacción en posición vertical. En el interior del reactor se coloca otro agitador de pequeño tamaño para asegurarnos una distribución homogénea de los reactivos. La forma de la base del reactor tiene como objeto asegurar que el agitador se encuentra siempre en el centro del recipiente y tener así una agitación uniforme. En la Fig. 17 aparece un esquema del sistema de depósito descrito.

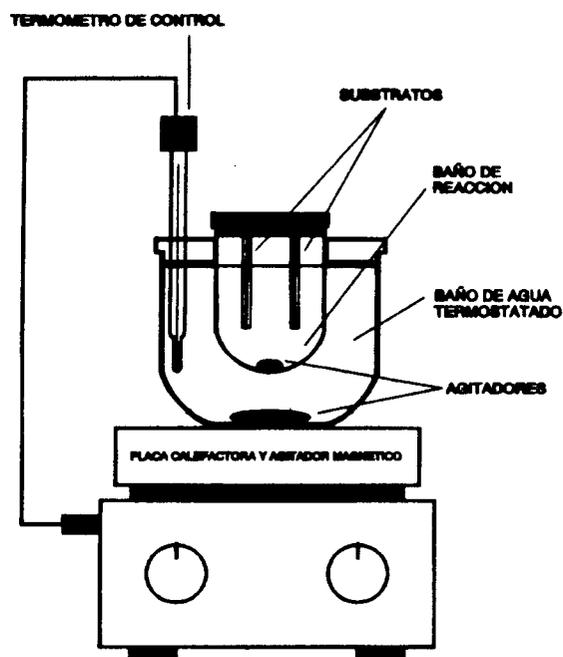
#### **2.1.2 Substratos.**

Se han empleado diferentes substratos dependiendo del estudio que en cada caso se iba a llevar a cabo. Éstos han sido :

- Vidrios portaobjetos de microscopio óptico de la marca Menzel-Gläser para todas aquellas aplicaciones que no requieran substratos de características especiales (medidas de transmisión y reflexión óptica, medidas de conductividad eléctrica, medidas de espesor y estudios de XRF, SEM, XRD y XPS). Estos vidrios presentan una transmisión óptica superior al 90 % en el intervalo de longitudes de onda de 320 a 2500 nm, resistividad eléctrica elevada, estabilidad química frente a los reactivos empleados en la preparación de las muestras, no presentan picos de difracción de rayos-x y, tras una adecuada corrección de fondo, no interfieren en los estudios de XRF y XPS. Para que las películas tuvieran una buena homogeneidad y adherencia, los vidrios se limpiaron y desengrasaron con detergentes neutros y etanol y justo antes de depositar las películas se les sometió a un ataque químico en HF al 4 % durante 5 minutos, lo que aumenta la rugosidad de la superficie y mejora la adherencia.

- Vidrios recubiertos de una película conductora de SnO<sub>2</sub> . Estos substratos se emplearon para depositar muestras destinadas a medidas de C-V electroquímica, en las que era necesario tener un substrato conductor. El óxido de estaño sobre vidrio lo prepara la casa comercial Glaverbel mediante pirólisis de aerosoles y sus características más importantes son una resistividad de 30 Ω/cm<sup>2</sup> y una transmitancia alta (≈ 80 % ) , prácticamente constante en el intervalo de longitudes de onda entre 500 y 1500 nm. Estos vidrios se limpiaron y desengrasaron con detergentes neutros y etanol.

- Rejillas de níquel recubiertas de una película evaporada de grafito de un espesor de 200 Å. Estos substratos se emplearon para estudios de TEM , difracción de electrones y



**Fig. 17 :** Esquema del reactor empleado en la preparación de las muestras.

EDAX. Nos fueron proporcionados por el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense.

### **2.1.3 Reactivos y disoluciones.**

Todos los reactivos empleados en este trabajo fueron de grado analítico de las casas Merck y Fluka. Las disoluciones se prepararon con agua de calidad "Milli Q" (sistema Millipore, Bedford, MA), obtenida por destilación y paso a través de varios filtros de resinas intercambiadoras.

## 2.2 Caracterización estructural y morfológica, determinación del espesor y la composición.

### 2.2.1 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se ha empleado para determinar la estructura cristalina del material preparado. Estas medidas se han llevado a cabo en la División de Química Analítica del CIEMAT y en el SIDI de la UAM. Hay que distinguir dos modalidades diferentes de análisis llevados a cabo, difracción de rayos X convencional y difracción de rayos X con ángulos de incidencia rasantes.

En la difracción convencional la muestra en estudio varía su posición respecto de la fuente de rayos X, variando el ángulo de incidencia de éstos sobre la muestra. Para cada ángulo de incidencia  $\Theta$  del haz de rayos X respecto de la superficie de la muestra, se producirán múltiples difracciones con diferentes ángulos, debido a que en una muestra policristalina, con una distribución al azar de los microcristales que la componen, se produce un haz difractado por cada conjunto de planos cristalinos cumpliendo la condición de Bragg que encuentra el haz incidente en su camino a través de la muestra. La ley de Bragg se expresa como :

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \Theta \quad [37]$$

siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  la distancia entre los planos cristalinos paralelos en condición de difracción y  $\Theta$  el ángulo de incidencia. Así, si el detector se coloca para cada ángulo de incidencia  $\Theta$  recibiendo sólo los rayos X difractados con un ángulo  $2 \Theta$  respecto de la dirección de incidencia ( $\Theta$  respecto de la superficie de la muestra), se detectarán sólo las difracciones correspondientes a planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra cuyo espaciado interplanar ( $d$ ) cumpla con la condición de Bragg para ese ángulo  $\Theta$  <sup>(212)</sup>.

En la modalidad de ángulos de incidencia rasantes, el ángulo de incidencia se mantiene constante y se hace tan pequeño como sea posible (normalmente existe un valor óptimo dependiendo del material analizado). El detector varía su posición respecto de la muestra y va recogiendo cada una de las difracciones que se producen. Este sistema da lugar a señales menos limpias (picos más anchos) que en la difracción convencional. Sin embargo, tiene la ventaja de que la cantidad de material analizado es mayor, ya que ésta es proporcional al recorrido del haz a través de la muestra, que será tanto mayor cuanto menor sea el ángulo de incidencia. Dado que la intensidad de los picos de difracción es proporcional a la cantidad de material, esta modalidad es especialmente interesante para el estudio de películas muy delgadas o con tamaños de grano muy pequeño <sup>(213)</sup>.

La interpretación de los diagramas de difracción que se obtienen se realiza comparando las intensidades y los espaciados cristalinos de la muestra en estudio, que se calculan a partir del valor del ángulo  $\Theta$  a que aparecen los picos de difracción, conocida la longitud de onda de los rayos X incidentes ( $\lambda$ ), con las fichas de difracción de patrones policristalinos en polvo de los materiales que se espera puedan estar presentes en la muestra (fichas ASTM del Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

En este trabajo, en ambos tipos de medida, se empleó la radiación característica  $K\alpha_1$  de una fuente de rayos X con filamento de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), con un filtro de níquel para eliminar la mayor parte de la radiación blanca de fondo.

### 2.2.2 Difracción de electrones.

Esta técnica se empleó como auxilio de la más usual difracción de rayos X, ya que proporciona la misma información, pero permite el estudio de espesores de muestra mucho menores, incluso con una cristalinidad muy baja.

El fundamento de esta técnica es, como su nombre indica, la difracción que experimenta un haz de electrones al atravesar una muestra cristalina. La dirección del haz difractado vendrá determinada, al igual que ocurre con la difracción de rayos X, por la Ley de Bragg (ec.[37]). En este caso, el haz de electrones proviene de un cañón de electrones con un filamento de wolframio. Los electrones son acelerados con un potencial de 200 kV y se les hace incidir sobre la muestra. En una muestra monocristalina cada familia de planos cristalinos en condición de Bragg desvía una porción del haz incidente un ángulo  $2\theta$  respecto de la dirección del haz incidente. A continuación de la muestra se coloca una placa fotográfica que es impresionada por los haces difractados, originando un diagrama de difracción compuesto de un conjunto de puntos, uno por cada familia de planos, cuya forma depende de la estructura cristalina del monocristal y de la orientación de éste respecto del haz incidente. Cuando la muestra se compone de un grupo numeroso de cristales orientados aleatoriamente, se origina un haz difractado por cada familia de planos, de cada uno de los microcristales, en condición de difracción. Como los cristales están orientados al azar, las familias de planos iguales de cristales diferentes difractan con un mismo ángulo  $2\theta$  en torno a un eje que es la dirección del haz incidente, lo que origina un cono de revolución cuya intersección con la placa fotográfica da lugar a un anillo. Así, para muestras policristalinas los diagramas de difracción presentan una serie de anillos concéntricos, uno por cada familia de planos cristalinos en condición de difracción <sup>(214)</sup>. La interpretación de esos diagramas tiene como primer paso el cálculo del espaciado interplanar que corresponde a cada uno de los anillos que aparecen. Para ello, puesto que:

$$\tan 2\theta = \frac{R}{L} \quad [38]$$

siendo R el radio de cada anillo, L la distancia de la muestra a la placa fotográfica y  $\theta$  el ángulo de difracción. Y puesto que para ángulos  $\theta$  muy pequeños  $2 \sin \theta \approx \tan 2\theta$ , la ec. de Bragg se puede escribir como:

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{R}{L} \quad [39]$$

siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los electrones incidentes ( $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$  para un potencial de aceleración de 200 kV). Así, conocidos  $\lambda$ , R y L (80 cm en este caso) se podrá calcular d. No obstante, debido a las pequeñas diferencias que pueden existir entre los valores teóricos de  $\lambda$  y L y sus valores reales, lo que suele hacerse es determinar lo que se denomina constante de la cámara ( $K_c = \lambda L$ ) a partir del espaciado interplanar correspondiente al anillo

de difracción más intenso de un patrón bien conocido (en este estudio una película delgada policristalina de oro), y así se calcula  $d$  como:

$$d = \frac{K_c}{R} \quad [40]$$

Una vez calculados de esta manera los valores de  $d$ , se sigue el mismo procedimiento de interpretación empleado para la difracción de rayos X.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido.**

Esta técnica se ha empleado para el estudio de la microtopografía de las películas depositadas. Mediante ella se pueden evaluar características tan importantes de las películas como tamaño de grano cristalino, uniformidad, rugosidad y grado de recubrimiento.

Estos estudios se han realizado en la Unidad de Materiales Estructurales del CIEMAT con un microscopio Hitachi S - 2500 Scanning Electron Microscope. En todos los casos se emplearon voltajes de aceleración de 25 kV. Dado que tanto las películas estudiadas como los substratos de vidrio sobre los que fueron depositadas presentan una resistividad eléctrica elevada, fue necesario depositar sobre ellas una película fina de un material conductor (generalmente oro salvo cuando se intentaron hacer estudios de composición mediante EDAX, en cuyo caso se empleó grafito) para evitar los problemas que se producen al cargarse eléctricamente las muestras.

### **2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión.**

Esta técnica se empleó como complemento de la microscopía electrónica de barrido. Al igual que en el caso anterior, permite evaluar características morfológicas del material que forma la película. A diferencia de los estudios mediante SEM, en este caso los substratos no fueron láminas de vidrio, sino rejillas de níquel recubiertas de una película de grafito de 200 Å de espesor, y las cantidades de material depositadas sobre ellas eran muy pequeñas, lo que permite estudiar las partículas que forman las películas como tales partículas independientes más que como parte de la película; esto permite estudiar con mayor detalle la morfología de esas partículas y su tamaño. Al mismo tiempo la resolución de esta técnica es entre 10 y 20 veces mayor que la del SEM <sup>(215)</sup>.

Los estudios de TEM se realizaron en el Centro de Microscopía Electrónica de la UCM, con un microscopio JEOL JEM 2000FX ELECTRON MICROSCOPE, con filamento de wolframio, que utiliza un voltaje de aceleración de 200 kV y trabaja a una presión  $4 \times 10^{-5}$  Pa. En este mismo equipo se realizaron los estudios de difracción de electrones y la determinación de composición mediante EDAX. Se prefirió este equipo para los estudios de EDAX en lugar del empleado para los estudios de SEM, porque el substrato utilizado en los estudios de TEM evita prácticamente en su totalidad las interferencias, en esa determinación, con los componentes del substrato.

### **2.2.5 Determinación de la composición por análisis de emisiones de rayos X mediante analizadores de energías dispersivas .**

Esta técnica, más conocida como EDAX, consiste en la detección de los rayos X emitidos por los átomos de una sustancia al incidir sobre ella un haz de electrones. Algunos electrones del haz son capaces de arrancar electrones internos de los átomos de la muestra. Para estabilizar esos átomos, un electrón de un orbital de mayor energía cae al orbital desocupado emitiendo su exceso de energía en forma de rayos X. Esa emisión de rayos X es, por lo tanto, característica de cada elemento químico, lo que permite su identificación. Por otra parte, la intensidad de cada emisión es proporcional al número de átomos de cada elemento presentes en la muestra, lo que permitirá su cuantificación.

En este estudio, esta técnica se empleó para identificar y cuantificar los elementos presentes en aquellas muestras en que este propósito era más difícil de realizar, debido a la pequeña proporción en que se encontraba alguno de los elementos presentes ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ ). También se empleó para cuantificar de forma precisa la composición de muestras concretas que luego se utilizaron como patrones en los análisis mediante Fluorescencia de rayos X.

Estos estudios se realizaron en el mismo equipo utilizado para los estudios de TEM.

### **2.2.6 Determinación de la composición por análisis de la fluorescencia de rayos X mediante analizadores de energías dispersivas.**

Esta técnica se basa en el estudio de la fluorescencia de rayos X de un material excitado por una fuente de rayos X. Los rayos X de energía suficiente son capaces de promover electrones desde su estado fundamental a un estado excitado. La desexcitación de esos electrones se produce mediante la emisión de rayos X. Esta emisión es característica de cada elemento químico, y su intensidad es proporcional a la concentración del elemento en una muestra <sup>(216)</sup>.

Estos estudios se realizaron en la División de Química Analítica del CIEMAT mediante un espectrómetro automático KEVEX 0700AT de cámara de vacío, y tubo de rodio. El empleo de esta técnica, que no aporta datos adicionales a los que pueden obtenerse mediante EDAX, se debió a su mayor disponibilidad por pertenecer el equipo empleado al CIEMAT, centro donde se realizó este trabajo.

Esta técnica se empleó para realizar el análisis cuantitativo de las películas delgadas de CdS, ZnS y ZnSe. Previamente se determinó por EDAX la composición de algunas muestras que luego se emplearon como patrones en este estudio.

### **2.2.7 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X .**

En esta técnica, más conocida por sus siglas en inglés XPS, se hace incidir sobre la muestra un haz de rayos X capaces de arrancar electrones internos de los átomos de la muestra. Estos electrones poseen una cierta energía cinética que depende de la energía de los rayos X empleados para excitar la muestra y de la energía de enlace del electrón en el nivel del que ha sido extraído. Así, la energía cinética de los electrones que abandonan los átomos de la muestra es característica de esos átomos, y el número de electrones con una misma

energía cinética es proporcional al número de átomos de un mismo elemento presentes en la muestra. Todo esto permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. Al mismo tiempo, dado que los fotoelectrones producidos tienen un recorrido libre medio muy corto, esta técnica es especialmente interesante para análisis superficial. Por otra parte, la energía de enlace de los electrones internos se ve afectada por la densidad electrónica total del átomo al que pertenecen, por lo que variaciones en el estado de oxidación, polaridad de enlace y ambiente químico (número de coordinación), pueden ocasionar modificaciones de la energía de enlace de los electrones correspondiente a un cierto elemento químico, lo que permite determinar no sólo la presencia y la concentración de un elemento en una muestra, sino también su estado de oxidación, tipo de enlace <sup>(216)</sup>...

Como ya se ha mencionado, esta técnica es especialmente indicada para el estudio de superficies, lo que unido a un sistema de decapado (sputtering) permite estudiar posibles variaciones de composición en profundidad. En este estudio las muestras estudiadas son extremadamente delgadas, y el sistema de preparación no hace sospechar que puedan presentarse variaciones de composición en profundidad, por lo que esta técnica se empleó solamente para estudiar la posible presencia de óxidos superficiales en las películas obtenidas y para estudiar lo compactas que eran.

### **2.2.8 Medida directa del espesor.**

El espesor de las películas se determinó por medio de un perfilómetro DEKTAK 3030. Este equipo realiza un barrido mecánico de la superficie de la película con una aguja de diamante. La aguja va acoplada a un sistema electrónico que transforma los desplazamientos verticales de esta aguja en una señal eléctrica. A partir de esa señal, el equipo presenta en una pantalla un perfil del recorrido de la aguja. La máxima precisión del equipo, en las condiciones de medida empleadas en este trabajo, es de 1 nm.

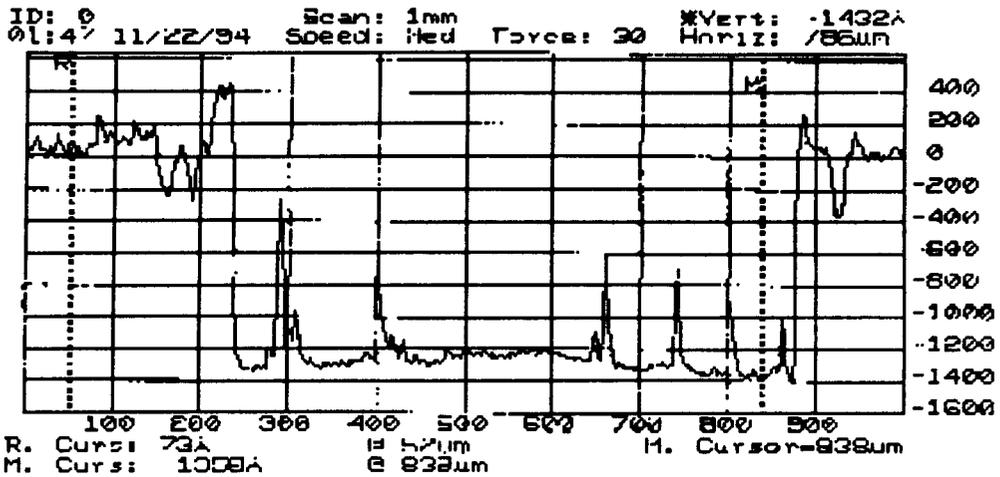
Para medir el espesor de las películas se cubren éstas con dos cintas adhesivas separadas entre sí aproximadamente 0.5 mm, lo que deja una franja de ese ancho expuesta al aire. A continuación se sumergen en una disolución diluida de HCl (aprox. 4 %), que elimina el material depositado de la zona expuesta a la disolución. Se obtiene así un escalón en las láminas que puede ser medido con el perfilómetro. La Fig. 18 muestra un registro de una de estas medidas.

## **2.3 Caracterización óptica.**

### **2.3.1 Medidas de transmitancia y reflectancia.**

Básicamente, la caracterización óptica consiste en evaluar el coeficiente de absorción óptica de los materiales estudiados en la región espectral del ultravioleta al infrarrojo cercano, lo que permite identificar el borde de absorción del semiconductor. La evaluación del coeficiente de absorción se realizó a partir de medidas de transmitancia (T) y reflectancia (R), definidas estas magnitudes como la relación entre la intensidad transmitida o reflejada por la muestra y la intensidad incidente.

Las medidas de T y R se realizaron en diferentes intervalos de longitudes de onda



Scan DE/TAK 30:40 Rev. 1.8/2.2

**Fig. 18** Registro del barrido realizado por el perfilómetro DEKTAK 3030 sobre una muestra de CdS con un espesor de aproximadamente  $0.13 \mu\text{m}$ .

según el material estudiado. Para ello se empleó un espectrofotómetro de doble haz PERKIN ELMER LAMBDA 9 controlado mediante un ordenador OLIVETTI M250 a través de una interfaz RS-232C. En la Fig. 19 se muestra un esquema del sistema óptico empleado en estas medidas. Consta de dos monocromadores, lo que proporciona una alta pureza espectral. La señal monocromática es dividida mediante un pulsador de luz (chopper) de forma que recorre alternativamente dos caminos iguales, en uno de los cuales se encuentra la muestra y en el otro, que servirá de referencia, no encuentra ningún obstáculo. Finalmente ambas señales son recogidas en un detector. El sistema de detección cuenta con una esfera integradora que permite medir la transmisión dispersada y la reflectancia difusa.

En las medidas de transmisión se colocan la muestra y la referencia (el aire en nuestro caso) en los canales correspondientes a la izquierda de la esfera integradora y se mantienen las dos aberturas del lado derecho de la esfera cubiertas con unas placas de sulfato de bario (material que recubre el interior de toda la esfera integradora). Previa a la medida de

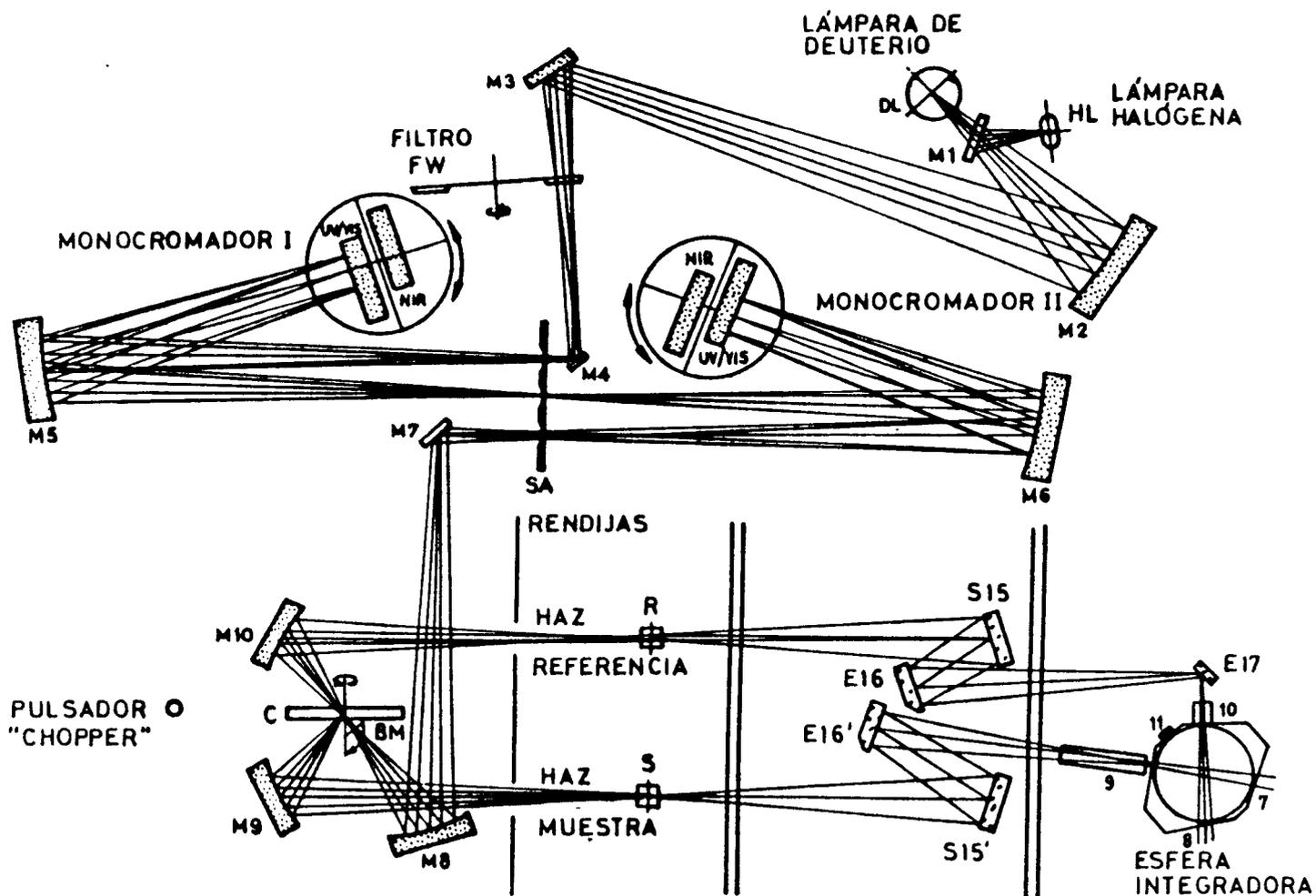


Fig. 19 : Configuración del espectrofotómetro PERKIN-ELMER Lambda 9, con el que se realizaron las medidas ópticas

transmitancia se realiza una corrección de fondo en ausencia de muestra, que nos proporciona una línea base para todo el intervalo espectral estudiado.

Para las medidas de reflectancia, la muestra y la referencia (otra placa de sulfato de bario en nuestro caso) se colocan directamente en las aberturas del lado derecho de la esfera integradora.

### 2.3.2 Cálculo del coeficiente de absorción óptica.

El cálculo del coeficiente de absorción óptica se efectúa en la región de alta absorción. En esta región la transmitancia y la reflectancia del sistema, formado por una lámina delgada absorbente sobre un sustrato no absorbente, pueden expresarse como <sup>(217)</sup>:

$$T = \frac{T_{FS}(1-R_2)}{(1-R_2R_{FS})} \quad [41]$$

$$R = R_{FA} + \frac{(T_{FS}^2 R_2)}{(1-R_2R_{FS})} \quad [42]$$

donde  $T_{FS}$  es la transmitancia de la lámina sobre un substrato semi-infinito,  $R_{FA}$  es la reflectancia total medida en la superficie de la lámina,  $R_{FS}$  es la reflectancia para la radiación incidente sobre la lámina desde el substrato,  $R_1$  es la reflectancia de la interfase lámina-substrato y  $R_2$  es la reflectancia de la interfase substrato-aire.

Por otra parte:

$$T_{FS} = (1 - R_o) (1 - R_1) e^{-\alpha t} (1 - R_o R_1) e^{-2\alpha t} \quad [43]$$

$$R_{FA} = \frac{R_o + R_1 e^{-2\alpha t} (1 - 2R_o)}{1 - R_o R_1 e^{-2\alpha t}} \quad [44]$$

$$R_{FS} = \frac{R_1 + R_o e^{-2\alpha t} (1 - 2R_1)}{1 - R_o R_1 e^{-2\alpha t}} \quad [45]$$

siendo  $R_o$  la reflectancia de la interfase aire-lámina y  $t$  el espesor de la lámina. Cuando el producto  $\alpha t$  es grande se puede obtener una expresión aproximada, considerando que  $R_2 = 0$  y que  $R_o$  y  $R_1$  son aproximadamente iguales en valor absoluto. Chopra y Bahl<sup>(218)</sup> hacen aún una aproximación más, igualando  $R_o$  a la reflectancia medida, lo que da lugar a la ecuación:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha t}}{1 - R^2 e^{-2\alpha t}} \quad [46]$$

De esta expresión se calcula directamente  $\alpha$  a partir de los valores medidos de  $T$  y  $R$  en la zona de alta absorción. Esta expresión resulta adecuada en tanto que las reflexiones múltiples dentro de la lámina y el substrato puedan despreciarse, esto es, siempre que :  $R_o R_1 e^{-2\alpha t} \ll 1$  y  $R_2 R_{FS} \ll 1$ . En la práctica, la limitación básica viene dada por el valor de  $\alpha$ . En general, la aproximación se puede considerar válida para  $\alpha \gg 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , con una precisión del 10 %<sup>(217)</sup>.

### 2.3.3 Apéndice. Determinación del índice de refracción (n).

Esta determinación no ha sido habitual en los depósitos estudiados en esta memoria, ya que la delgadez de las películas (en torno a  $0.1 \mu\text{m}$ ) complica extremadamente el cálculo de  $n$  a partir de  $T$  y  $R$ . No obstante, se ha realizado este cálculo para unas muestras concretas (de CdS por razones que se explicarán en los resultados experimentales), preparadas en unas condiciones que se consideraron óptimas, en las que se repitió varias

veces el proceso de depósito para obtener espesores que presentan máximos y mínimos de interferencia, lo que permite un cálculo sencillo de  $n$ . Así pues, el objetivo de este cálculo es solamente comprobar la similitud entre las propiedades ópticas del CdS depositado en lámina delgada por este método y el CdS monocristalino.

El cálculo de  $n$  se realiza a partir de dos procedimientos concatenados, que llamaremos A y B, basados en las ecuaciones desarrolladas por Heavens <sup>(219)</sup>, a las que se aplica una serie de aproximaciones. Según los autores del procedimiento A <sup>(220)</sup>, la transmitancia, en la zona de absorción débil, se puede expresar mediante la ecuación:

$$T(\lambda) = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - Ce^{-\alpha d}\cos(2\delta) + De^{-2\alpha d}} \quad [47]$$

con :

$$A = t_0^2 t_1^2 t_3^2 \quad [48]$$

$$B = 1 - r_1^2 r_2^2 \quad [49]$$

$$C = 2 r_0 r_1 (1 - r_2^2) \quad [50]$$

$$D = r_0^2 (r_1^2 - r_2^2) \quad [51]$$

donde  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $r_0$ ,  $r_1$  y  $r_2$  son los coeficientes de transmisión y reflexión de Fresnel para las interfases aire-película, película-substrato y substrato-aire. La absorción debida al substrato se ha despreciado y se ha tenido en cuenta que la luz interfiere en él de forma incoherente. El valor de  $\delta$  viene dado por:

$$\delta = \frac{2 \pi n_1 d}{\lambda} \quad [52]$$

Los máximos y mínimos de la transmitancia vienen determinados por la condición de  $\cos(2\delta) = \pm 1$ , que convierte la ecuación [47] en:

$$T_{M(m)} = \frac{Ae^{-\alpha d}}{B - (+) Ce^{-\alpha d} + De^{-2\alpha d}} \quad [53]$$

donde M y m corresponden a un máximo y un mínimo respectivamente. Si se ponen A, B, C y D en función del índice de refracción de la lámina,  $n_1$ , se utilizan los valores de 1 y 1.5 para los índices de refracción del aire y el substrato respectivamente, y se desprecia el coeficiente frente al índice de refracción en esta zona del espectro, se tiene:

$$A = 23.04 \left[ \frac{n_1}{(1 + n_1)(1.5 + n_1)} \right]^2 \quad [54]$$

$$B = 1 - 0.04 \left( \frac{1.5 - n_1}{1.5 + n_1} \right)^2 \quad [55]$$

$$C = -1.92 \frac{(n_1 - 1)(1.5 - n_1)}{(1 + n_1)(1.5 + n_1)} \quad [56]$$

$$D = \left( \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2 \left[ \left( \frac{1.5 - n_1}{1.5 + n_1} \right)^2 - 0.04 \right] \quad [57]$$

En la zona más alejada del borde de absorción, la variación de  $n_1$  con  $\lambda$  es muy suave y se puede hacer la siguiente aproximación:

$$n_{1,1M} \approx n_{1,1m} \quad [58]$$

en la que  $n_{1,1M}$  y  $n_{1,1m}$  son respectivamente los índices de refracción en el primer máximo y en el siguiente mínimo en orden decreciente de longitud de onda, a los que corresponden las transmitancias  $T_{1,1M}$  y  $T_{1,1m}$ . Si se aplica [58] a [53], despreciando  $\alpha d$ , se llega a:

$$2C + A \left( \frac{1}{T_{1M}} - \frac{1}{T_{1m}} \right) = 0 \quad [59]$$

sustituyendo, entonces, los valores de A y C ([54],[56]) en la ecuación [59], queda:

$$n_{1,1M}^4 + \left[ 6 \left( \frac{1}{T_{1M}} - \frac{1}{T_{1m}} \right) - 3.25 \right] n_{1,1M}^2 + 2.25 = 0 \quad [60]$$

La resolución de esta ecuación se puede conseguir aplicando:

$$n_{1,1M} = \left[ \frac{(L^2 - 9)^{\frac{1}{2}} - L}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad [61]$$

siendo L:

$$L = 6 \left( \frac{1}{T_{1M}} - \frac{1}{T_{1m}} \right) - 3.25 \quad [62]$$

Estas ecuaciones permiten el cálculo del índice de refracción a partir de la transmitancia en un máximo y un mínimo consecutivos en la zona de absorción muy débil. El orden de interferencia de los mismos se puede deducir de las condiciones de máximo y

mínimo de  $\cos(2\delta)$ , que son respectivamente:

$$2 \delta_{1M} = 2 q_1 \pi \quad [63]$$

$$2 \delta_{1m} = (2 q_1 + 1) \pi \quad [64]$$

donde  $q_1$  es un número natural. La aplicación de la ecuación [52] a estas ecuaciones para el primer máximo y el siguiente mínimo, teniendo en cuenta [58], conduce a un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, cuyas soluciones se pueden expresar como:

$$q_1 = \frac{\lambda_{1m}}{2 (\lambda_{1M} - \lambda_{1m})} \quad [65]$$

$$d = \frac{q_1 \lambda_{1m}}{2 n_{1,1M}} \quad [66]$$

La expresión [66] nos da el valor del espesor de la película. Una vez obtenidos el espesor y el orden de interferencia, se pueden calcular los valores de los índices de refracción en todos los máximos y mínimos usando las ecuaciones [52], [63]-[64], y las ecuaciones:

$$n_{1,iM} = \frac{2 (q_1 + i - 1) \lambda_{iM}}{4 d} \quad [67]$$

$$n_{1,im} = \frac{[2 (q_1 + i - 1) + 1] \lambda_{im}}{4 d} \quad [68]$$

El segundo procedimiento (B) se basa en una ecuación propuesta por Goodman<sup>(221)</sup> y utilizada por Lubberts<sup>(222)</sup>. Para la zona de baja absorción, con la condición [58] y teniendo en cuenta que el índice de refracción de la lámina es superior al del substrato, se obtiene una expresión que relaciona el índice de refracción del primer mínimo,  $n_{1,1m}$ , con el cociente de las transmitancias del primer máximo y el primer mínimo,  $T_{1,1M}$  y  $T_{1,1m}$ . Dicha expresión adquiere la siguiente forma cuando se toma un valor de 1.5 para el índice de refracción del substrato (vidrio):

$$n_{1,1m} = \frac{\left\{ - (1 + 1.5^2) (1 - 2\rho) + [(1 + 1.5^2)^2 (1 - 2\rho)^2 - 4 (1.5)^2]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}}{2} \quad [69]$$

con:

$$\rho = \frac{T_{1M}}{T_{1m}} \quad [70]$$

Si se aplica la condición de mínimo ([64]) a la ecuación [52], con un valor estimado

del espesor (d), se deduce:

$$q_1 = \frac{2 n_{1,1m}}{\lambda_{1m}} - \frac{1}{2} \quad [71]$$

Una vez calculado  $q_1$  a partir de esta ecuación, es posible refinar el valor del espesor despejando d en la misma expresión, una vez se haya sustituido  $q_1$  por el número natural más próximo a él:

$$d = \frac{(2 q_1 + 1) \lambda_{1m}}{4 n_{1,1m}} \quad [72]$$

Por último, se pueden obtener los valores del índice de refracción en todos los máximos y mínimos  $\beta$  utilizando las ecuaciones [67]-[68]. Este procedimiento (B) se conoce como método de Goodman-Lubberts.

Para obtener el espesor óptico y el índice de refracción de nuestras láminas, se toman los valores de los máximos y los mínimos de transmitancia más alejados del borde de absorción y se aplica el método A, que proporciona un primer valor del espesor según la ecuación [66]. Dicho valor se introduce en la ecuación [71], conjuntamente con el valor del índice de refracción en el primer mínimo obtenido por el método B (ecuación [69]). Se aplican entonces las ecuaciones [71] y [72] con los criterios ya expuestos. Después se calculan los valores de  $n_{1,im}$  y  $n_{1,m}$  a partir de las ecuaciones [67] y [68].

Por otra parte, se sabe que el índice de refracción varía con la longitud de onda según una ley <sup>(223)</sup>:

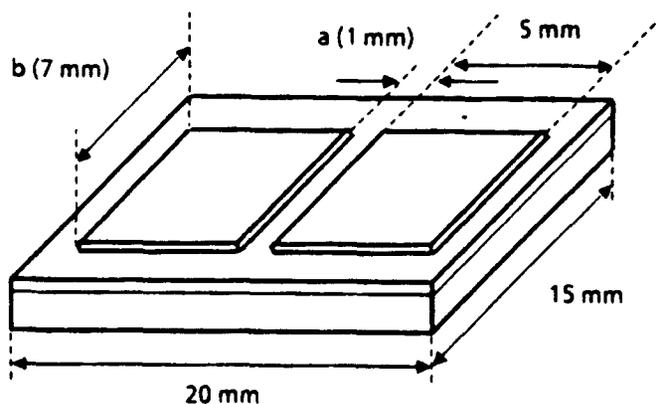
$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad [73]$$

normalmente se corta por el segundo término (ecuación de Cauchy) y se emplea esta ecuación para extrapolar los valores de  $n(\lambda)$ . En este trabajo se ha utilizado hasta el tercer término, y, calculando numéricamente los parámetros A, B y C, se ha trazado la curva  $n(\lambda)$  que mejor se ajusta a los valores calculados de n (por el método de máximos y mínimos) en todo el intervalo de longitud de onda estudiado.

## **2.4 Caracterización eléctrica.**

### **2.4.1 Medidas de conductividad y fotoconductividad.**

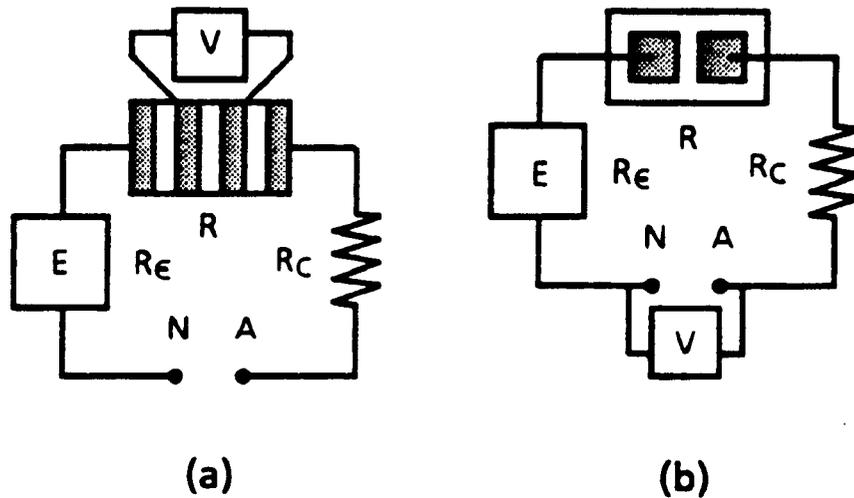
Para llevar a cabo este tipo de medidas (al igual que para las medidas de conductividad en función de la temperatura) es necesario evaporar sobre las muestras unos electrodos coplanares de indio. La evaporación de esos electrodos se realizó en la cámara de vacío de un evaporador LEYBOLD UNIVEX 300. Las muestras se cubren con una máscara de aluminio que deja expuestas dos regiones de 5 x 7 mm<sup>2</sup> separadas una distancia de un milímetro (Fig. 20), a continuación se evapora en la cámara una película de unos 3000 Å de indio (el espesor de la película de indio depositada se controla mediante una microbalanza de cuarzo). Así, sobre las zonas expuestas de la muestra se depositan los electrodos



**Fig. 20** : Aspecto de una muestra preparada para medidas de conductividad donde pueden verse las dimensiones de los electrodos coplanares de indio.

coplanares de indio que se emplearán para las medidas de conductividad. Se eligió indio para estas medidas porque existe mucha documentación que acredita el buen contacto óhmico que se produce entre este metal y los compuestos II-VI estudiados <sup>(81)</sup>.

El método de medida empleado es el denominado "de dos puntas". Se eligió éste frente al conocido por "método de cuatro puntas" por considerarlo más adecuado para películas de resistividad elevada, como la que se esperaba que tuviesen las muestras preparadas por este método sin un dopado intencionado. La razón puede entenderse fijándonos en las Fig. 21 a y b. En el método de las cuatro puntas se hace pasar una corriente a través de la región entre los electrodos más externos y se mide la tensión que aparece entre los dos electrodos internos. Ésta es la forma correcta de medir la tensión; sin embargo, debido a que la resistencia de la muestra es comparable a la del voltímetro habrá fugas de corriente a través de éste, lo que da lugar a un error importante dado que se van a medir corrientes entre  $10^{-5}$  y  $10^{-12}$  Amp. En el método de dos puntas se evita la fuga a través del voltímetro colocando éste entre los bornes de la fuente de alimentación que va a aplicar una tensión entre los dos electrodos. La corriente que mide el electrómetro es, por



**Fig. 21** : Esquema eléctrico de una medida de conductividad, (a) método de 4 puntas, (b) método de 2 puntas.

lo tanto, la misma que atraviesa al semiconductor. La tensión medida no coincide exactamente con la tensión que existe entre los electrodos de la muestra ya que habrá caídas de tensión en los cables y contactos ( $R_c$ ) y en el electrómetro ( $R_E$ ), no obstante debido a los bajos valores de  $R_c$ ,  $R_E$  y la corriente que atraviesa el circuito ( $10 \mu A$  en las muestras más conductoras, bajo iluminación), la caída de tensión en esa parte del circuito es despreciable frente a las tensiones aplicadas ( $> 10 V$ ).

Las medidas se realizaron colocando la muestra en un portamuestras termostatado a  $25^\circ C$  (esto es especialmente importante cuando las medidas se hacen bajo iluminación, para evitar el calentamiento de la muestra). El control de los instrumentos de medida, la adquisición de datos y su tratamiento están automatizados mediante un ordenador FLUKE 1722 A, conectado a los equipos a través de una interfaz IEEE-488. Se empleó una fuente de alimentación KEITHLEY 288, que efectúa en cada medida un barrido en tensión entre  $-100$  y  $100$  voltios a intervalos de  $40$  voltios. La tensión aplicada la mide la propia fuente de alimentación. La corriente que atraviesa la muestra se mide, para cada valor de la tensión, con un electrómetro KEITHLEY 619. Una vez adquiridos los datos, se representa

gráficamente la corriente frente a la tensión aplicada y se comprueba la ohmicidad de los contactos verificando la linealidad de la relación entre ambas magnitudes. La conductividad de la muestra se calcula a partir de la pendiente del ajuste por mínimos cuadrados de esa representación, como:

$$\sigma = \frac{m a}{b d} \quad [74]$$

siendo **m** la pendiente de la representación de I(V), **a** la separación entre los electrodos de indio (0.1 cm), **b** la anchura de esos electrodos (0.7 cm) y **d** el espesor de la película.

La medida de fotoconductividad es exactamente igual, pero la muestra se ilumina con una lámpara halógena de tungsteno colocada a una cierta distancia y alimentada por una cierta corriente, previamente calibradas con una célula solar patrón, para proporcionar una iluminación similar a la de un sol a través de 1.5 masas atmosféricas (espectro solar AM1.5). La fotoconductividad se define como:

$$\sigma_F = \sigma_{AM1.5} - \sigma_D \quad [75]$$

siendo  $\sigma_F$  la fotoconductividad,  $\sigma_{AM1.5}$  la conductividad medida bajo iluminación en las condiciones mencionadas y  $\sigma_D$  la conductividad medida en obscuridad. Así mismo, se define la fotosensibilidad (S), como el cociente entre la fotoconductividad y la conductividad en obscuridad:

$$S = \frac{\sigma_F}{\sigma_D} = \frac{\sigma_{AM1.5} - \sigma_D}{\sigma_D} \quad [76]$$

#### 2.4.2 Conductividad en función de la temperatura.

Se realizaron medidas de conductividad en función de la temperatura para investigar las propiedades de transporte de las láminas, de acuerdo con las consideraciones teóricas expuestas en el apartado 1.4.3.1. En estas medidas se utiliza el mismo sistema empleado para las medidas simples de conductividad, pero la muestra va montada sobre una resistencia en el interior de un criostato, para nitrógeno líquido, OXFORD MN 1815. Así, se introduce nitrógeno líquido en el depósito del criostato, hasta que la temperatura desciende al valor deseado (en nuestro caso en torno a  $-100^\circ\text{C}$ ). A partir de esa temperatura se empieza a calentar la muestra por medio de la resistencia sobre la que va montada, que está alimentada por un controlador OXFORD ITC 4 que permite ir calentando esa resistencia gradualmente de forma controlada. En ningún caso se calentó alguna muestra por encima de la temperatura a la que fue preparada para evitar efectos de recocido, que podrían desvirtuar los resultados. La temperatura de la muestra se controló mediante un termómetro KEITHLEY 740 SST con un termopar cromel(Ni/Cr)-constantan(Cu/Ni), cuya punta se situó en contacto con la franja de semiconductor entre los electrodos coplanares, justo en el borde del electrodo conectado al borne activo de la fuente de alimentación. Es muy importante, teniendo en cuenta el sistema de medida empleado, en el que el electrómetro va conectado al borne pasivo de la fuente, que el termopar no se ponga en contacto con el electrodo pasivo para evitar fugas a través del termopar que falsearían la medida. Cada intervalo de  $5^\circ\text{C}$  se hizo una medida de

conductividad tal como se describió en el apartado anterior.

Una vez adquiridos los datos se representó el logaritmo de la conductividad frente a la inversa de la temperatura, ya que se esperaba una dependencia del tipo expresado en las ecuaciones [9] y [11]. La energía de activación ( $E_a$ ) de los diferentes mecanismos de transporte detectados en estos materiales se calcularon a partir de las pendientes obtenidas del ajuste lineal, por mínimos cuadrados, de los tramos en los que se cumplían las expresiones [9] y [11].

### 2.4.3 Medidas C-V.

El objetivo de estas medidas es estudiar la variación de la capacidad de la interfase semiconductor-electrolito y comprobar si su comportamiento corresponde al predicho en el modelo de Mott-Schottky, lo que nos permitirá evaluar la densidad de portadores presentes en el material y el signo de los mayoritarios.

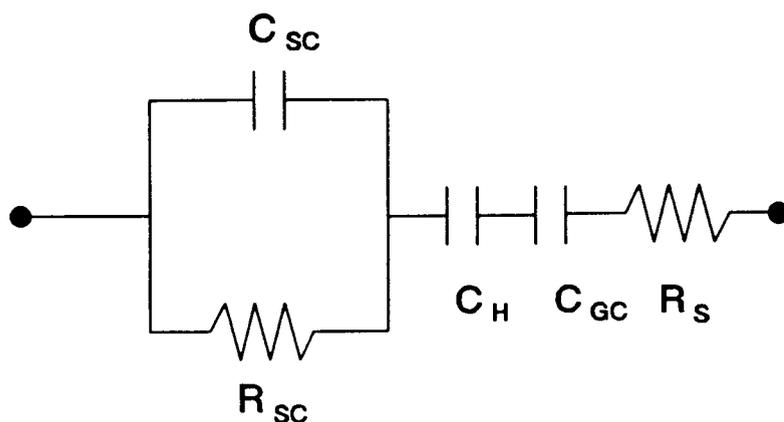
Como ya se introdujo en el apartado 1.4.3.3, la inmersión de un semiconductor en un electrolito da lugar a la aparición de una serie de interfases cargadas cuyo comportamiento se puede asimilar a varios condensadores en serie. La Fig. 22 representa el circuito equivalente de un sistema electroquímico como el descrito; en él  $C_{sc}$  es la capacidad del semiconductor,  $C_H$  es la capacidad de la doble capa de Helmholtz,  $C_{GC}$  es la capacidad de la capa difusa (capa de Gouy-Chapman),  $R_{sc}$  es la resistencia a la transferencia de carga desde el electrodo semiconductor hacia el electrolito o viceversa y  $R_s$  es la resistencia de la disolución. Ahora bien, si en nuestro sistema se utiliza un electrolito fondo suficientemente concentrado, los términos  $C_H$  y  $C_{GC}$  se pueden despreciar. La impedancia asociada a un circuito como éste sometido a un potencial alterno viene dada por:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{sc}} + j\omega C_{sc}} \quad [77]$$

siendo  $Z(\omega)$  la impedancia,  $\omega$  la frecuencia del potencial alterno y  $j = \sqrt{-1}$ . Si la frecuencia del potencial alterno con que se polariza la interfase semiconductor-electrolito es lo suficientemente elevada (varios kHz), se elimina la transferencia de carga en esa interfase (procesos de inyección desde o hacia el semiconductor) y la resistencia  $R_{sc}$  se hace infinita con lo que puede despreciarse en la ec.[77] ese término, o lo que es lo mismo, el circuito equivalente de este sistema se reduce a una resistencia ( $R_s$ ) en serie con un condensador ( $C_{sc}$ ), con una impedancia asociada:

$$Z(\omega) = R_s - \frac{j}{\omega C_{sc}} \quad [78]$$

De todo lo dicho hasta ahora se deduce que se puede conocer la capacidad de la zona de carga espacial del semiconductor si podemos medir la impedancia de la interfase semiconductor-electrolito sometida a una polarización alterna. En nuestro caso, el sistema de medida empleado consta de un analizador digital de respuesta a la frecuencia (FRA) SOLARTRON 1255, unido a una interfaz electroquímica (Potenciostato/Galvanostato) SOLARTRON 1286 controlados mediante un ordenador GT SYSTEMS 486/33. La medida



**Fig. 22** : Circuito equivalente de la interfase semiconductor-electrolito.

se lleva a cabo en una célula electroquímica de tres electrodos en la que el electrodo de trabajo es la película delgada semiconductor depositada sobre un substrato conductor (Vidrio/ $\text{SnO}_2$ ) y los dos electrodos restantes son un contraelectrodo de platino, de área suficientemente grande para minimizar la influencia sobre el sistema de los procesos que tengan lugar en él, y un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}(\text{sat.})$ , respecto al cual se va a medir el potencial aplicado al electrodo de trabajo. En la Fig. 23 se presenta un esquema del sistema de medida.

La medida de impedancias en un sistema electroquímico se puede dividir, para una mejor comprensión, en una parte puramente electroquímica y una medida eléctrica superpuesta. Puesto que se quiere estudiar cómo varía la capacidad de la zona de carga espacial del semiconductor al variar la polarización de la interfase semiconductor-electrolito, será preciso someter esta interfase a una variación lineal de la polarización. Ésta es la parte electroquímica. Para conseguir este propósito, el FRA, que tiene un generador interno, varía la polarización aplicada a esa interfase a través del potencióstato. Para ello, el potencióstato aplica una tensión entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de manera que en cada momento el potencial del electrodo de trabajo medido respecto del electrodo de referencia

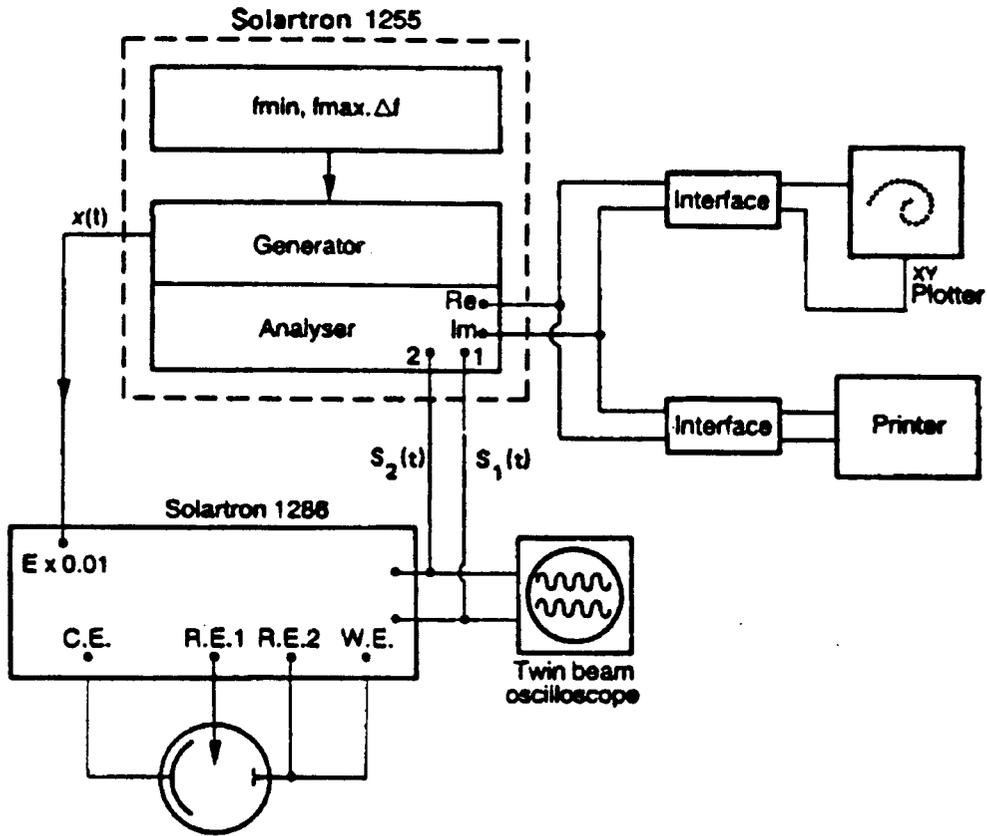


Fig. 23 : Esquema del sistema de medida de impedancias.

es el que se requiere desde el FRA. Sobre esa tensión aplicada al electrodo de trabajo se aplica una polarización alterna que va a dar lugar a la respuesta a partir de la cual se va a poder determinar su impedancia. Ésta es la parte puramente eléctrica de la medida.

La respuesta del sistema ( $S(t)$ ) sometido a una perturbación del tipo:

$$x(t) = X_o \text{sen}(\omega t) \quad [79]$$

se relaciona con las señales de referencia sincrónicas, una de ellas en fase con  $x(t)$  y la otra desfasada  $90^\circ$ . Cuando  $x(t)$  es un voltaje, la parte real y la parte imaginaria de la impedancia se calculan como:

$$R_e = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \text{sen}(\omega t) dt \quad [80]$$

$$I_m = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt \quad [81]$$

donde:

$$S(t) = X_o K(\omega) \text{sen}[\omega t + \phi(\omega)] + \sum_m A_m \text{sen}(m\omega t - \phi_m) + n(t) \quad [82]$$

que es la suma de los varios armónicos y de los ruidos parásitos para una célula con una función de transferencia  $K(\omega)e^{i\phi(\omega)}$ , y T es el tiempo de integración de la señal, que es un número entero de períodos de la señal de perturbación aplicada. Considerando que el único armónico para el que las integrales no toman valor 0 es para el primer armónico (el fundamental), los demás pueden despreciarse; sin embargo, sólo puede despreciarse los ruidos parásitos si se considera un tiempo de integración infinito (T suficientemente grande). Con estas consideraciones, la parte real e imaginaria de la impedancia quedan:

$$R_e = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \text{sen}(\omega t) dt = X_o K(\omega) \cos \phi(\omega) \quad [83]$$

$$I_m = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos(\omega t) dt = X_o K(\omega) \text{sen} \phi(\omega) \quad [84]$$

Estas dos cantidades, proporcionales a la parte real e imaginaria de S(t), se obtienen mediante el FRA y así se calcula la impedancia del sistema y de ella la capacidad de la zona de carga espacial del semiconductor. Así, repitiendo esta medida para diferentes valores de polarización de la interfase semiconductor-electrolito, se podrá representar  $C^{-2}$  frente a la polarización. De la pendiente del ajuste, por mínimos cuadrados, a una recta de esa representación, en el intervalo de polarización en que se cumpla el modelo de Mott-Schottky, se podrá determinar la densidad neta de portadores ( $N_D$ ) y el signo de los portadores mayoritarios, que serán tipo n si la pendiente es positiva y tipo p si es negativa.

Visto todo esto, es conveniente establecer unas condiciones de trabajo que deben cumplirse para realizar correctamente este tipo de medidas:

- Se debe determinar el intervalo de polarización en que el electrodo, en contacto con el electrolito de trabajo, no se descompone ni da lugar a reacciones electroquímicas, lo que produciría corrientes faradaicas que interferirían con la medida además de desviar el sistema de aquellas condiciones en las que es válido el circuito equivalente postulado para la interpretación de estas medidas.

- La frecuencia aplicada debe ser lo suficientemente alta para que se cumpla que  $R_{sc}$  es despreciable. Para ello se debe trabajar en un intervalo de frecuencias para las cuales la parte imaginaria de la impedancia no varíe al variar la frecuencia ( $\log I_m \sim -\log \omega$ ).

- La parte real de la impedancia debe ser constante en el intervalo de polarización estudiado, ya que en otro caso no se cumpliría que  $R_e = R_s$ .

- Por último, la amplitud de la polarización alterna aplicada al sistema debe ser lo suficientemente pequeña para evitar que la contribución de  $R_{sc}$  al sistema sea no despreciable, así como para asegurar que en los extremos del barrido de polarización aplicada no se producen reacciones faradaicas.

### **3. RESULTADOS Y DISCUSION.**



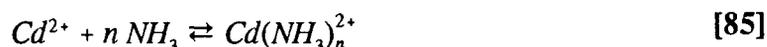
### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 3.1 Depósito químico de CdS.

Como ya se mencionó anteriormente, el depósito químico de CdS se basa en la precipitación de esta sustancia en una disolución que contiene los substratos sobre los que se debe depositar la película. En esa disolución es preciso que estén presentes las fuentes de los iones  $Cd^{2+}$  y  $S^{2-}$ . Como ya se ha comentado, el control de la velocidad de precipitación se realiza mediante la generación homogénea y controlada de estos iones. Así, los iones  $Cd^{2+}$ , provenientes de alguna sal disuelta ( $CdSO_4$  en este trabajo), deben encontrarse acomplejados, lo que permitirá que su concentración libre sea considerablemente menor que la concentración de sal, al mismo tiempo que se evita la precipitación de  $Cd(OH)_2$  que se produciría en otro caso debido a que, como se verá más adelante, la disolución de depósito debe tener un pH suficientemente alcalino.

Existen muchas sustancias que acomplejan el  $Cd^{2+}$ , las más empleadas habitualmente aparecen en la tabla 9 <sup>(162)</sup>. Es muy usual que se empleen más de un complejante químico simultáneamente, por ejemplo TEA y  $NH_3$  <sup>(28)</sup>. Sin embargo, el uso de más de un complejante parece a menudo innecesario, a la vez que complica extraordinariamente la comprensión de la química del proceso de depósito. Por ello, se eligió como agente complejante el amoníaco que nos proporciona al mismo tiempo el medio básico requerido.

Los iones  $Cd^{2+}$  forman con el amoníaco varios complejos con números de coordinación entre 1 y 5. Las constantes de equilibrio para la disociación de estos complejos según:



vienen dadas por:

$$\beta_i (i=n) = \frac{[Cd(NH_3)_n^{2+}]}{[NH_3]^n [Cd^{2+}]} \quad [86]$$

la Tabla 10 presenta los logaritmos de las constantes de disociación de los complejos con diferente índice de coordinación, que forma el  $Cd^{2+}$  con el amoníaco <sup>(170)(224)</sup>. Aparentemente, sería fácil calcular la concentración libre de iones  $Cd^{2+}$ , así como la especie predominante, teniendo en cuenta:

$$[Cd^{2+}]_L = [Cd^{2+}]_i - \left( \sum_{j=1}^{j=5} [Cd(NH_3)_j^{2+}] \right) \quad [87]$$

donde los subíndices L e i indican concentraciones libre e inicial respectivamente, y j es el número de coordinación del complejo. Esta ecuación se puede reescribir, en función de las constantes de disociación de los complejos, como :

**Tabla 10:** Logaritmo de las constantes de disociación ( $\beta_i$ ) de los diferentes complejos que forman  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{NH}_3$ .

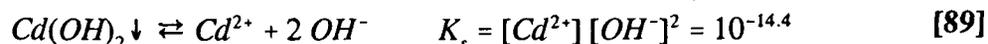
n	$\log \beta_i$
1	2.7
2	4.9
3	6.3
4	7.4
5	7.0

$$[\text{Cd}^{2+}]_L = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_i}{\left(1 + \sum_{j=1}^{j=5} \beta_j [\text{NH}_3]^j\right)} \quad [88]$$

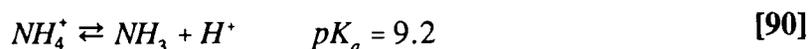
**Tabla 11:** Ecuación, número de coordinación y logaritmo de la correspondiente constante de equilibrio de los complejos solubles que forma el  $\text{Cd}^{2+}$  con la tiourea (Tu) y los  $\text{OH}^-$ .

Ecuación	n	$\log \beta_i$
$\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})^+$	1	4.1
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$	2	7.7
$\text{Cd}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CdO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$	3	10.3
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CdO}_2^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	4	12.0
$2 \text{Cd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$	1/2	5.1
$\text{Cd}^{2+} + \text{Tu} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Tu})^{2+}$	1	1.4
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{Tu} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Tu})_2^{2+}$	2	1.7
$\text{Cd}^{2+} + 3 \text{Tu} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Tu})_3^{2+}$	3	1.6
$\text{Cd}^{2+} + 4 \text{Tu} \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{Tu})_4^{2+}$	4	3.5

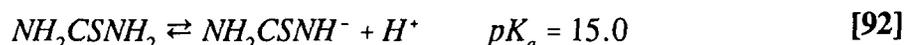
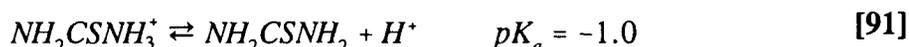
no obstante, en un medio como el empleado se deben tener en cuenta otras sustancias, como la tiourea y los iones  $\text{OH}^-$ , capaces de formar complejos con el  $\text{Cd}^{2+}$  o de reaccionar con éste para dar lugar a una sustancia insoluble. En la Tabla 11 aparecen los complejos solubles que forma el  $\text{Cd}^{2+}$  con los iones  $\text{OH}^-$  y con la tiourea (Tu), el número de coordinación (n) y el correspondiente logaritmo de la constante de equilibrio del complejo. Así mismo, en medio básico, se puede producir la precipitación de hidróxido de cadmio según:



al mismo tiempo también deben tenerse en cuenta las propiedades ácido-base del amoníaco y la tiourea. Así, en disolución acuosa el amoníaco se comporta como una base débil, con un equilibrio ácido-base:



y por lo tanto la concentración de  $\text{NH}_3$  libre vendrá determinada por el pH de la disolución. La tiourea puede comportarse como ácido o como base según <sup>(225)</sup>:



queda claro, no obstante, que la tiourea, en forma molecular neutra, es la especie predominante para un intervalo de pH entre -1 y 15 y, por lo tanto, no se deben considerar sus características ácido-base en el intervalo de pH en el que se va a trabajar.

Así pues, según los valores relativos de las constantes de estabilidad de los diferentes complejos de  $\text{Cd}^{2+}$  que pueden formarse en el medio de trabajo, y teniendo en cuenta las concentraciones relativamente bajas de Tu con las que se va a trabajar ( $5 \times 10^{-3}$  -  $5 \times 10^{-2}$  M) en comparación con las concentraciones de  $\text{NH}_3$  ( $> 1$  M), puede desprejarse la formación de complejos de  $\text{Cd}^{2+}$  - Tu, que sólo tendrá lugar a pH en que las concentraciones de  $\text{OH}^-$  y  $\text{NH}_3$  sean muy pequeñas, y que se encuentran fuera del intervalo de pH de interés para la fabricación de películas delgadas de CdS (como ya se verá más adelante debido a la hidrólisis del  $\text{H}_2\text{S}$ ). Por otra parte, debido a que las concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$  se encuentran ligadas entre sí a través del equilibrio ácido-base del  $\text{NH}_3$ , es preciso evaluar la proporción de cada una de las posibles especies que contengan  $\text{Cd}^{2+}$  presentes en la disolución para una mejor comprensión de los resultados experimentales.

Para simplificar aún más el problema, se va a estudiar el comportamiento de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  en función del pH en ausencia de  $\text{NH}_3$ . Así, atendiendo a las constantes de estabilidad de las diferentes especies solubles e insolubles de  $\text{Cd}^{2+}$  en medio acuoso, se ha construido el diagrama de la Fig. 24 que representa el logaritmo de la concentración de las diferentes especies de  $\text{Cd}^{2+}$  en función del pH, para una concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  de  $10^{-2}$  M (aproximadamente la que se empleará en este trabajo). Como puede verse en el diagrama, el  $\text{Cd}^{2+}$  precipita como hidróxido de cadmio a pH aproximadamente 8. Así mismo puede comprobarse que para pH entre 8 y 14, ninguno de los complejos que forma el  $\text{Cd}^{2+}$  con los  $\text{OH}^-$  alcanza una concentración superior a  $10^{-4}$  M, es decir, inferior al 1 % del  $\text{Cd}^{2+}$  total.

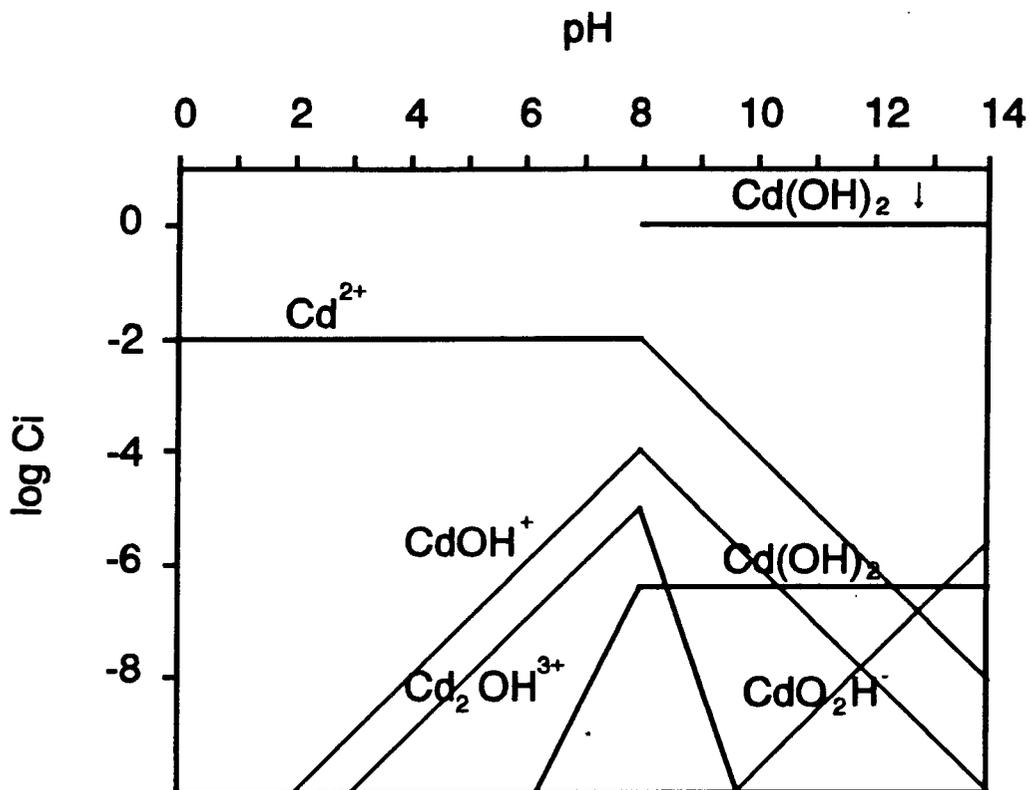
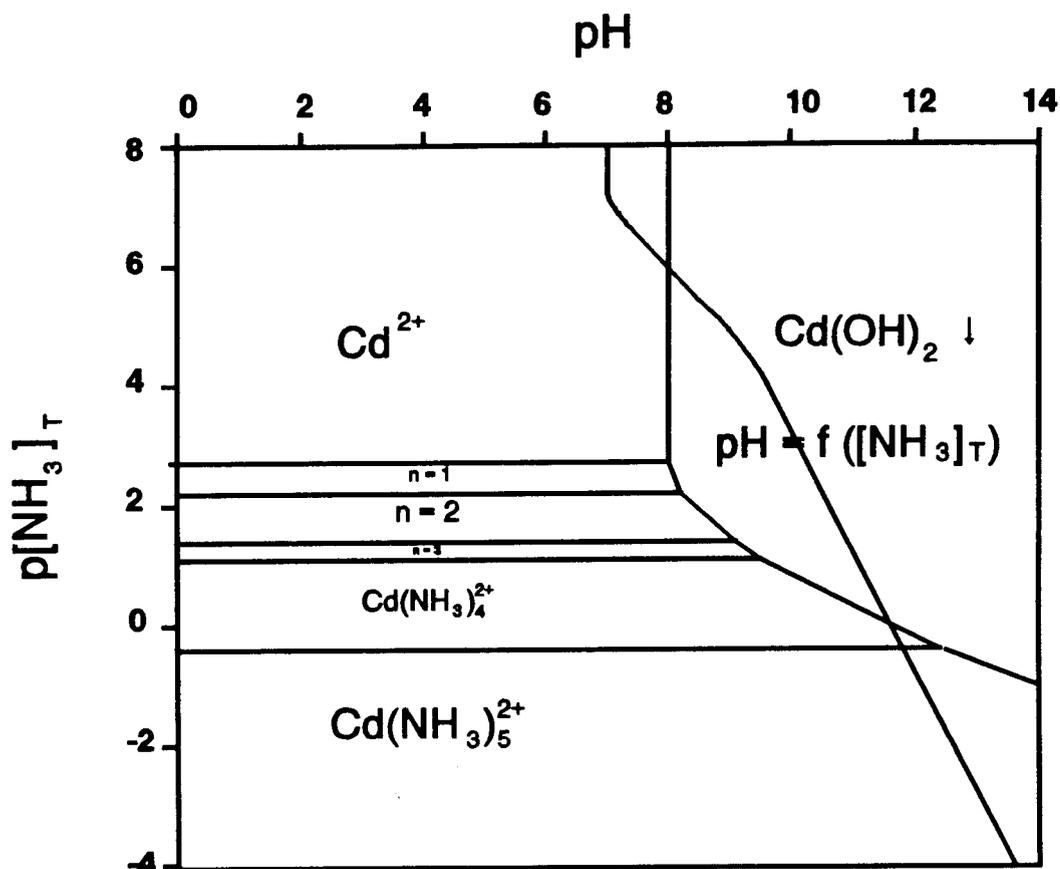


Fig. 24: Diagrama logarítmico de concentración en función del pH para una disolución acuosa de  $\text{Cd}^{2+}$  con una concentración inicial  $[\text{Cd}^{2+}] = 10^{-2}$  M.

Así pues, las únicas especies a tener en cuenta en disolución acuosa serán el  $\text{Cd}^{2+}$  libre y el  $\text{Cd(OH)}_2$  precipitado.

Sabido todo esto se puede estudiar qué especies existirán en disolución para diferentes concentraciones de  $\text{NH}_3$  y  $\text{OH}^-$ . Lo normal en este tipo de sistemas es que la concentración de ligando ( $\text{NH}_3$ ) y el pH de la disolución dependen uno del otro y al mismo tiempo la concentración de ión metálico libre depende de ambos, es utilizar diagramas de constantes condicionales <sup>(226)</sup>. No obstante, existen otro tipo de diagramas muy empleados en química analítica, los diagramas de área de predominancia <sup>(226)</sup>, que aunque son menos precisos y ofrecen sólo una información cualitativa sobre las especies presentes en el sistema, por su mayor facilidad de construcción y porque son más ilustrativos, se han elegido para el estudio de este sistema. Así, se ha construido el diagrama de área de predominancia del  $\text{Cd}^{2+}$  en

función del  $pNH_3$ -pH para una concentración de  $CdSO_4 = 10^{-2}$  M, que es el orden de concentración empleado en todo este trabajo (Fig. 25). Es importante tener en cuenta que

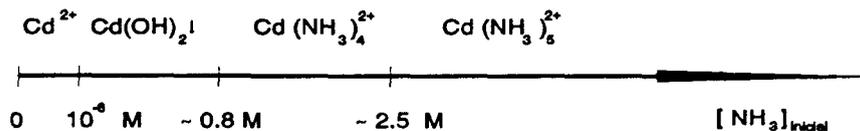


**Fig. 25 :** Diagrama de área de predominancia de una disolución  $10^{-2}$  M de  $Cd^{2+}$  en función del pH y el  $pNH_3$ .

para  $pH < 9.2$  la concentración de  $NH_3$  libre varía con el pH y las líneas que separan las regiones de predominio de los diferentes complejos amoniacales no debían ser horizontales ( $[NH_3]$  constante) sino que debían variar con una pendiente de 1 ( $pNH_3 \sim pH$ ). No obstante, dado que siempre se ha trabajado en pH en los que la concentración de  $NH_3$  libre era igual a la inicial ( $pH > 9.2$ ), no se ha tenido en cuenta esa dependencia a la hora de construir el diagrama, ya que así se obtiene una visión más real de este problema en particular aunque no es válida para  $pH < 9.2$ .

Por otra parte, en un sistema en que prácticamente la única sustancia que va a

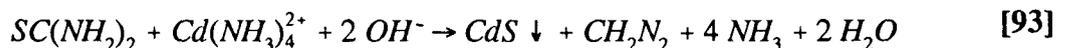
modificar el pH es el  $\text{NH}_3$ , hay que tener en cuenta cómo variará éste con la concentración total de amoníaco (la inicial). Así, se ha calculado esa dependencia <sup>(227)</sup> y la gráfica resultante se ha superpuesto en la Fig. 25. A partir de esa superposición se puede establecer qué especies aparecerán como predominantes según varía la concentración inicial de  $\text{NH}_3$  para una disolución con una concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  de  $10^{-2}$  M. La Fig. 26 muestra los intervalos de concentración de  $\text{NH}_3$  inicial y las especies que predominan en cada uno de ellos.



**Fig. 26 :** Especies predominantes en los distintos intervalos de  $[\text{NH}_3]_T$ .

De esta manera, empleando concentraciones adecuadas de amoníaco ( $[\text{NH}_3] > 0.8$  M) se puede evitar la presencia de  $\text{Cd}(\text{OH})_2 \downarrow$  que, si bien no impide la formación de  $\text{CdS}$ , complicaría el sistema por la presencia de una fase sólida adicional que podría incorporarse a los depósitos.

Por otra parte, la hidrólisis de la tiourea va a depender del pH del medio como consecuencia de las propiedades ácidas del  $\text{H}_2\text{S}$  en disolución acuosa. Todo esto indica que la determinación de un mecanismo teórico de depósito es compleja debido a la interdependencia que existe entre las diferentes especies que van a participar en el proceso. No obstante, teniendo en cuenta la reacción de hidrólisis de la tiourea, el comportamiento ácido del sistema  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  y la descomposición de los complejos amoniacaes de cadmio con índice de coordinación 4 (que son los predominantes en el intervalo de concentraciones de amoníaco en el que se va a trabajar), se puede proponer un proceso químico global:



en el cual puede estudiarse la influencia de aquellos parámetros que se pueden controlar directamente. Éstos son: las concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{CdSO}_4$ ),  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{NH}_3$  (que a su vez, en concentraciones suficientemente elevadas, se puede suponer que va a fijar la concentración de  $\text{OH}^-$ ), la temperatura de depósito y la agitación del baño de reacción. De este modo se puede proponer una ecuación de velocidad:

$$v_{dep.} = K(\omega, T) [\text{Cd}^{2+}]_i^a [\text{Tu}]_i^b [\text{NH}_3]_i^c [\text{OH}^-]_i^d \quad [94]$$

donde el subíndice *i* indica concentraciones iniciales, *a*, *b*, *c* y *d* son los órdenes de reacción y *K* es la constante de velocidad, que dependerá de la agitación ( $\omega$ ) y de la temperatura del baño (*T*).

Por otro lado, se debe tener en cuenta que lo que se va a estudiar directamente es el

proceso de depósito de una película delgada sobre los substratos y no el proceso global de precipitación, el cual comprende además del depósito de la película, la precipitación en todo el volumen de reacción, por lo que los parámetros cinéticos del depósito, que puede incluir etapas intermedias típicas de procesos heterogéneos, como por ejemplo adsorción, difusión ..., podrían ser muy diferentes de los esperados para un proceso homogéneo como es la precipitación en la disolución. Al mismo tiempo, la competencia entre ambos procesos, depósito de la película y precipitación en la disolución, puede hacer más complicada la detección de los parámetros cinéticos del proceso.

### 3.1.1 Crecimiento de las películas.

En este apartado se ha empezado a estudiar cómo tiene lugar el crecimiento de las películas, ya que ello nos permitirá decidir la mejor manera de estudiar la cinética de depósito. La Fig. 27 muestra la evolución del espesor de películas de CdS, medido "ex-situ"

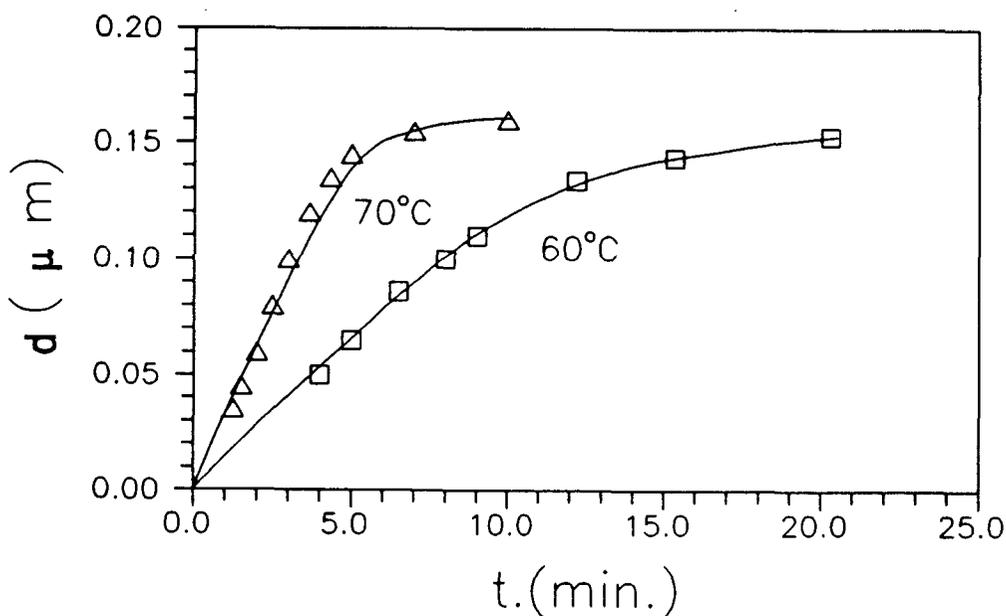


Fig. 27 : Variación del espesor de las películas con el tiempo de depósito a  $60$  y  $70^{\circ}C$ .

mediante un perfilómetro, depositadas sobre vidrio a diferentes temperaturas. Se puede apreciar que esa evolución presenta dos zonas bien diferenciadas, una primera zona en que

el espesor varía casi linealmente con el tiempo de depósito (lo que indica una velocidad de crecimiento constante), y una segunda zona que se puede llamar de saturación, en la que el crecimiento de las películas prácticamente no avanza; este tipo de evolución es el habitual en la precipitación <sup>(228)</sup>. En la zona de crecimiento lineal con el tiempo se puede determinar lo que se denomina velocidad inicial de crecimiento y estudiar la dependencia de ésta con los parámetros característicos de depósito (concentración de reactivos, temperatura, agitación,...). La zona de saturación probablemente se debe a la disminución de la concentración de reactivos hasta un punto en que el sistema se encuentra en equilibrio y la precipitación se detiene (aunque no se llega al agotamiento total de los reactivos, como lo revela el hecho de que variando el pH se puede conseguir que la precipitación continúe en el seno de la disolución aunque no sobre los sustratos). Este comportamiento da lugar a que exista un espesor límite para cada conjunto de condiciones de preparación.

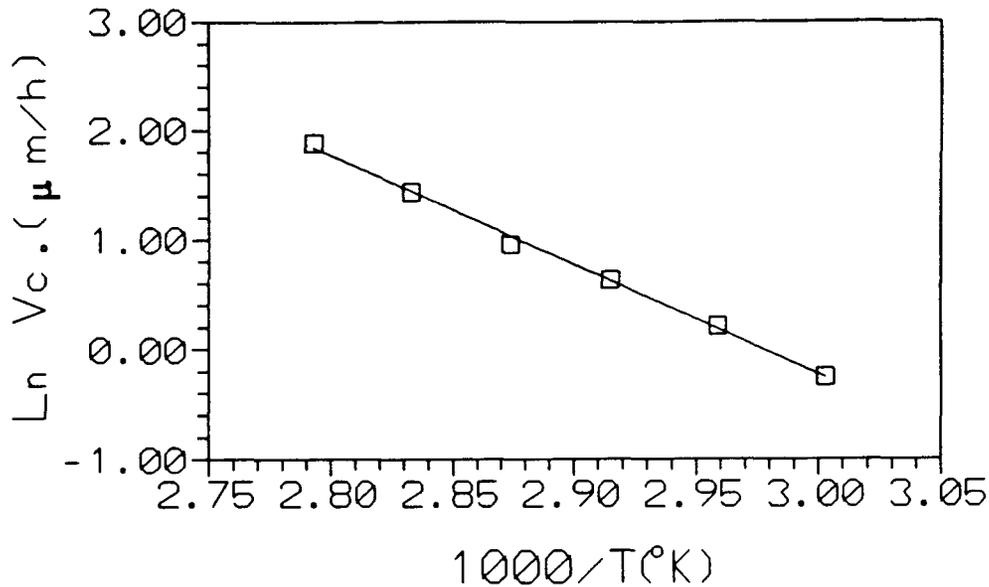
### 3.1.2 Influencia de la agitación.

Como ya se indicó anteriormente, el sistema de depósito cuenta con un agitador cuya misión en principio es evitar gradientes de concentración en la disolución. Se ha estudiado si la velocidad de agitación tiene alguna influencia sobre la velocidad de crecimiento de las películas, comprobándose que tanto lo que se puede denominar homogeneidad lateral de los depósitos, como la velocidad de crecimiento de éstos, muestran una total independencia respecto a la agitación de la disolución en el intervalo de agitaciones moderadas. Obviamente, la agitación no puede hacerse muy intensa por las limitaciones propias del volumen del reactor. Sí se ha comprobado que la calidad de los depósitos empeora cuando se preparan con agitaciones muy lentas o en ausencia de ésta. En ese caso los depósitos aparecen cubiertos de una película pulverulenta y poco adherente (que se elimina frotando o con un lavador de ultrasonidos), la cual da lugar a que aparezcan zonas diminutas distribuidas homogéneamente en toda la superficie del depósito, que muestran reflexiones diferentes a las de la película, debido a diferencias de espesor. Esto es debido a que, con agitaciones muy débiles, se adhieren a los sustratos partículas precipitadas en el baño (que no lo harían con una agitación más intensa) dificultando el crecimiento de la película debajo de ellas, lo que da lugar a esa especie de puntos brillantes en la película. Así pues, se puede concluir que no existe una influencia directa de la agitación sobre el proceso de crecimiento, es decir, éste no está controlado por la difusión de los reactivos a la superficie del sustrato. No obstante, es conveniente mantener una agitación moderada para obtener películas homogéneas.

### 3.1.3 Influencia de la temperatura.

Como se puede ver en la Fig. 27, la velocidad inicial de crecimiento de la película de CdS está marcadamente influida por la temperatura de depósito. En la Fig. 28 está representada, en forma logarítmica, la variación de la velocidad de crecimiento con la temperatura de depósito. Puede verse que esa variación tiene un comportamiento de tipo Arrhenius. Así, si se supone:

$$v_c = K(T).f([\text{reactivos}]) \quad [95]$$



**Fig. 28 :** Representación tipo Arrhenius de la variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de CdS sobre vidrio con la temperatura de depósito.

se tiene que:

$$K(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [96]$$

donde  $K(T)$  es la constante de velocidad,  $A_0$  es el factor preexponencial,  $E_a$  es la energía de activación del proceso,  $T$  es la temperatura absoluta y  $R$  es la constante de los gases (1.9872 cal./mol). De esta manera se puede calcular  $E_a$  a partir de la pendiente del ajuste, por mínimos cuadrados, a una recta de la representación de la Fig. 28 . Hecho esto, se calcula una energía de activación para el proceso de depósito de aproximadamente 20 Kcal./mol, valor que está de acuerdo con los que se encuentran en la bibliografía <sup>(94,95,174)</sup>. Este valor indica que la etapa limitante del proceso es una etapa química, lo que explica por otra parte la excelente homogeneidad lateral de los depósitos obtenidos.



### 3.1.4 Influencia de la concentración de cadmio.

La especie que introduce directamente iones  $\text{Cd}^{2+}$  en la disolución de trabajo es el  $\text{CdSO}_4$ . Así, la concentración inicial total de iones  $\text{Cd}^{2+}$  en cualquiera de las formas posibles de encontrarlos (principalmente como  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ) viene fijada por la concentración de partida de  $\text{CdSO}_4$ .

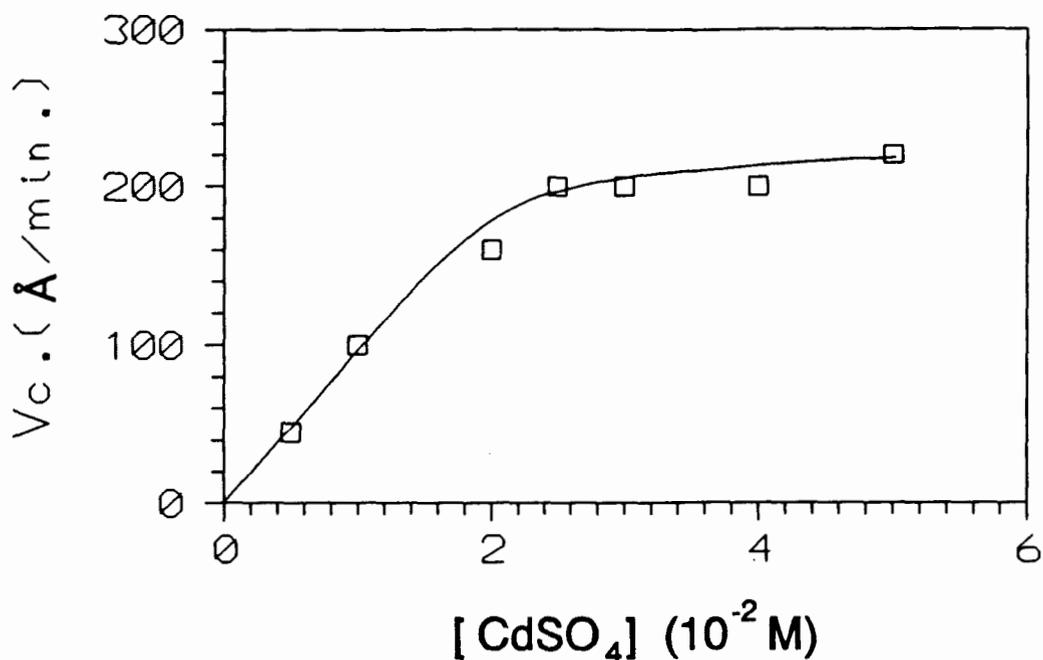
Lo que puede determinarse experimentalmente es lo que se ha llamado velocidad inicial de depósito, debido a que al empezar a producirse la reacción las concentraciones de reactivos varían muy poco y la velocidad de depósito es prácticamente constante, posteriormente esa velocidad va disminuyendo a medida que disminuyen las concentraciones de reactivos.

La Fig. 29 representa la variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de  $\text{CdS}$  al variar la concentración de  $\text{CdSO}_4$ , manteniendo constantes las concentraciones del resto de sustancias que componen el baño de reacción. Como puede verse en la figura, hay una zona en la que la velocidad de crecimiento muestra una marcada dependencia de la concentración de  $\text{CdSO}_4$ , sin embargo, a partir de un cierto valor la velocidad es independiente de la concentración de esta sustancia. Éste es el comportamiento típico de reacciones heterogéneas e indica que la adsorción de algún precursor es necesaria para que el proceso se lleve a cabo, dando lugar a que haya un límite máximo de velocidad debido a la cantidad limitada de catalizador (en este caso la superficie del sustrato) <sup>(229)</sup>.

El método de las velocidades iniciales <sup>(230)</sup> permite calcular el orden parcial de reacción respecto a cada reactivo representando el logaritmo de la velocidad inicial de reacción frente al logaritmo de la concentración de sustancia que se varía. Esta representación acompañada del mejor ajuste lineal por mínimos cuadrados aparece en la Fig. 30; de la pendiente de ese mejor ajuste se calcula un orden parcial de reacción para el  $(\text{Cd}^{2+})_{\text{Total}}$  de 0.89. Este valor fraccionario indica que el mecanismo de reacción no es uno simple sino un mecanismo complejo <sup>(230)</sup>.

### 3.1.5 Influencia de la concentración de tiourea.

Al igual que en el apartado anterior se hizo con el  $\text{Cd}^{2+}$ , en este caso se mantuvieron constantes las concentraciones de todos los reactivos a excepción de la tiourea como fuente de iones  $\text{S}^{2-}$ . La Fig. 31 representa la variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de  $\text{CdS}$  al variar la concentración inicial de tiourea, manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito. Puede apreciarse un comportamiento análogo al observado para la variación de la concentración inicial de  $\text{CdSO}_4$ , y la explicación es la misma que en ese caso. La Fig. 32 representa en forma logarítmica las magnitudes de la Fig. 31 y el ajuste lineal por mínimos cuadrados de ésta. De la pendiente de dicho ajuste se ha calculado un orden parcial de reacción respecto a la concentración de tiourea (TU) de 1.3. Al igual que en el caso del  $\text{CdSO}_4$ , la naturaleza fraccionaria de este orden de reacción indica que el mecanismo de reacción es complejo.

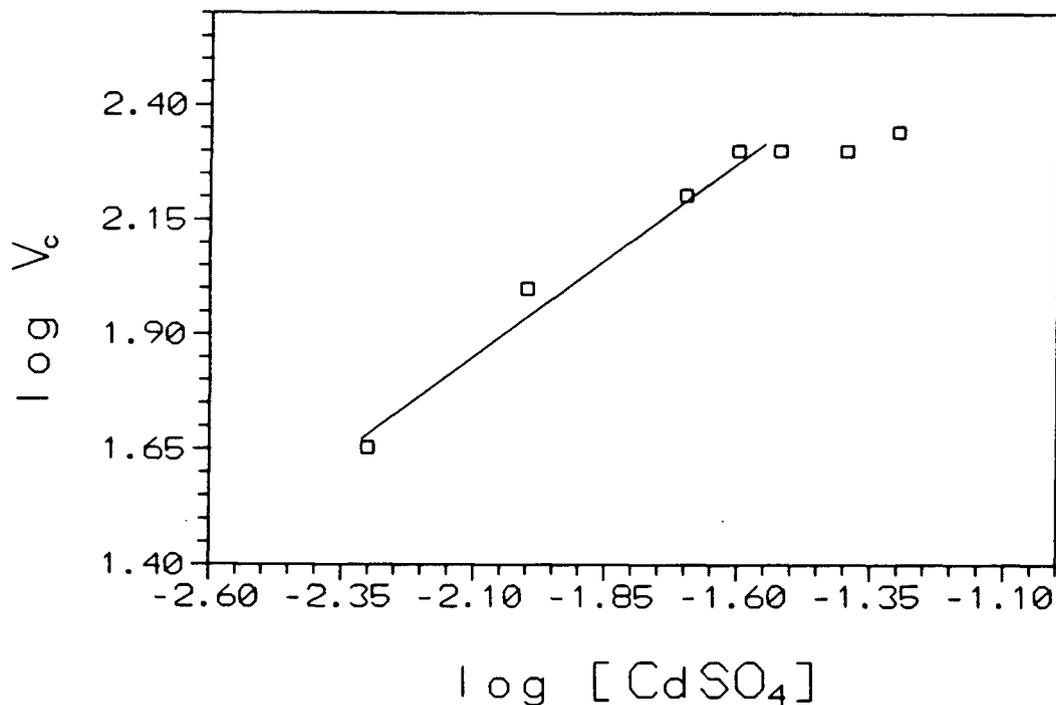


**Fig. 29 :** Variación de la velocidad inicial de depósito en función de la concentración de  $\text{CdSO}_4$ .

### 3.1.6 Influencia de la concentración de amoníaco.

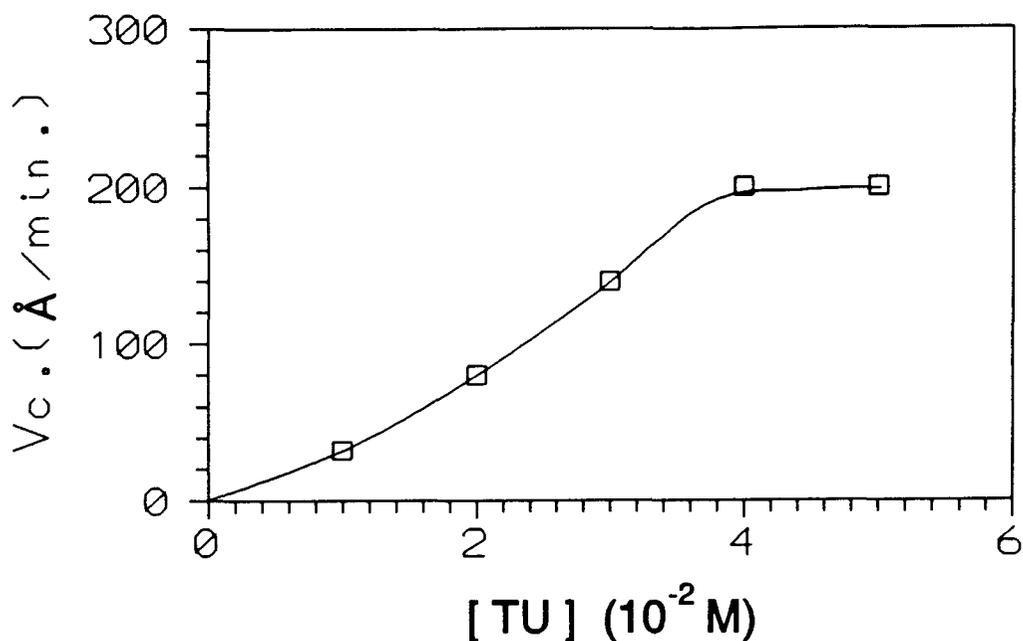
El procedimiento es igual al de los casos anteriores, aunque se debe tener en cuenta que la variación de la concentración de amoníaco va acompañada de una variación en el pH de la disolución, variación ésta que, como se verá en el siguiente apartado, tiene una cierta influencia en la velocidad del proceso. Por ello, en principio, lo que se determina es un orden parcial de reacción aparente para el amoníaco, a partir del cual se podrá posteriormente determinar el orden real conocidos el orden parcial de reacción para la concentración de  $\text{OH}^-$  y la variación de la concentración de  $\text{OH}^-$  con la variación de amoníaco.

La Fig. 33 muestra la variación de la velocidad inicial de crecimiento con la variación



**Fig. 30 :** Representación logarítmica en ambos ejes de los resultados de la figura anterior.

de la concentración total de amoníaco. Se pueden apreciar en esta figura varias diferencias respecto a sus homólogas para la concentración de  $CdSO_4$  y TU. En primer lugar hay que resaltar que en este caso un aumento de la concentración de amoníaco va acompañado de una disminución de la velocidad de crecimiento; esto es lo contrario de lo que ocurría en los casos anteriores. Esto se explica, en principio, teniendo en cuenta que la concentración libre de  $Cd^{2+}$  es tanto menor cuanto mayor es la concentración de amoníaco. Por otra parte, puede verse que no se llega a alcanzar esa zona en que la velocidad se estabiliza alcanzando un valor máximo a consecuencia de la cantidad limitada de superficie de los substratos. De hecho, aunque no se ha reflejado en la figura, lo que ocurre es que al disminuir la concentración de amoníaco por debajo de 1 M, la velocidad de crecimiento aumenta bruscamente obteniéndose resultados poco reproducibles y películas de peor calidad, pulverulentas, poco adherentes y de aspecto poco reflectante. Esto se ha interpretado como la transición a un mecanismo de depósito diferente, en el que ya no juega un papel tan importante la adsorción en la superficie del substrato, y la película se forma como consecuencia de la agregación de partículas de CdS precipitadas en el seno del baño de



**Fig. 31 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de los depósitos, como función de la concentración inicial de tiourea.

reacción. Esto puede deberse a que al disminuir la concentración de  $\text{NH}_3$ , no se disuelve totalmente el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  precipitado en la disolución sino que se mantiene en suspensión una pequeña cantidad de esta sustancia que favorece este nuevo mecanismo <sup>(27)</sup>.

La Fig. 34 presenta los resultados de la Fig. 33 en forma logarítmica junto al ajuste, por mínimos cuadrados, a una recta. De la pendiente de ese ajuste se ha calculado un orden aparente de reacción para el amoníaco de -0.95.

### 3.1.7 Influencia del pH.

La Fig. 35 muestra la variación del logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento con la variación de pH del baño de reacción. El pH del medio se varió manteniendo constante la concentración total de amoníaco, definida como :

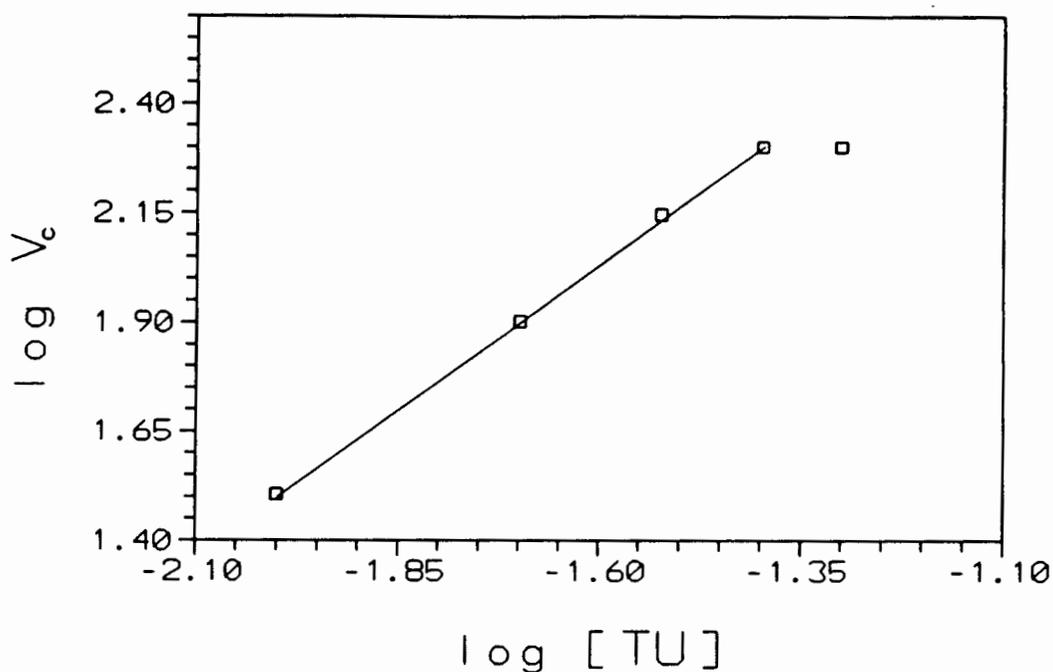


Fig. 32 : Representación del log  $V_c$ ([TU]) en función del log [TU].

$$[NH_3]_{total} = [NH_3]_{inicial} + [NH_4^+]_{inicial} \quad [97]$$

en un valor de 1.68 M y se calcularon las concentraciones iniciales de  $NH_3$  y  $NH_4^+$  necesarias para tener el pH deseado mediante la ecuación :

$$pH = 9.2 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \quad [98]$$

Como puede verse en la Fig. 35, el aumento del pH da lugar a un aumento de la velocidad inicial de crecimiento. Nuevamente no aparece la zona de velocidad constante; esto es debido a que a pH mayores del correspondiente a  $[NH_3]_{inicial} = 1.68$  M (para lo cual era

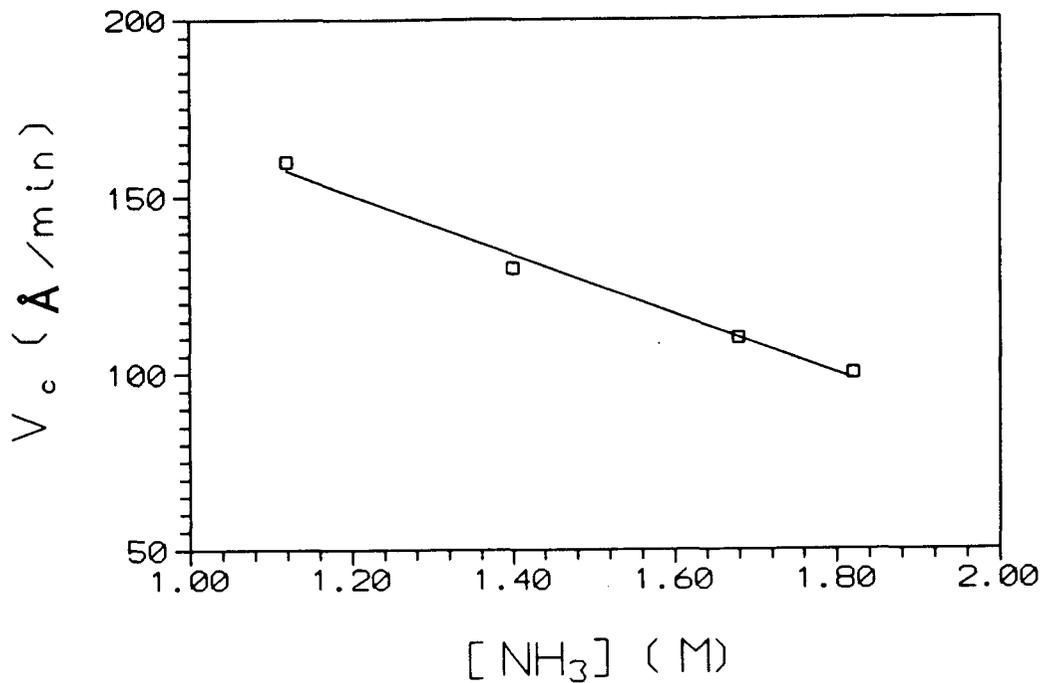


Fig. 33 : Variación de la velocidad de crecimiento con la concentración de amoníaco.

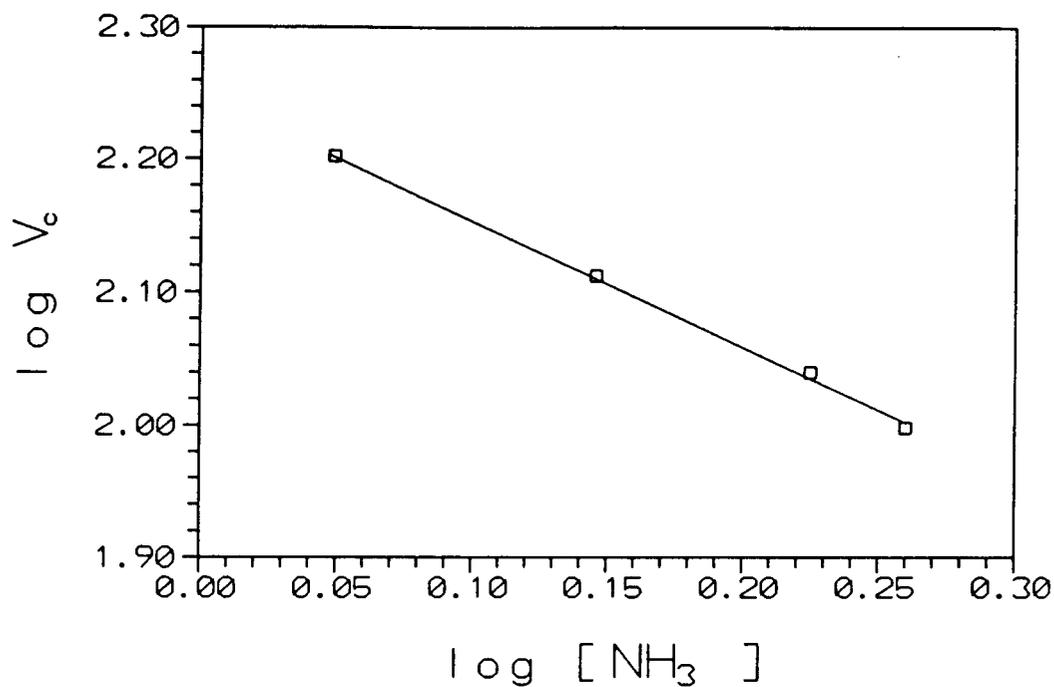
necesario añadir NaOH al baño como fuente adicional de iones OH<sup>-</sup>), se producía un brusco aumento de la velocidad de crecimiento acompañado de un empeoramiento de la calidad de las películas, similar al observado para concentraciones de amoníaco muy bajas, que probablemente se debe a la presencia de Cd(OH)<sub>2</sub> en suspensión, lo que favorece un mecanismo de crecimiento diferente, como ya se mencionó en el apartado anterior.

De la pendiente del ajuste lineal, por mínimos cuadrados, de los datos de la Fig. 35 se calcula un orden de reacción para la concentración de OH<sup>-</sup> de 1.7.

Teniendo en cuenta que para concentraciones elevadas de amoníaco se cumple que:

$$K_b = 10^{-4.8} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad [99]$$

y [OH<sup>-</sup>] = [NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], entonces :



**Fig. 34 :** Variación del logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento frente a la variación del logaritmo de la concentración total de amoníaco.

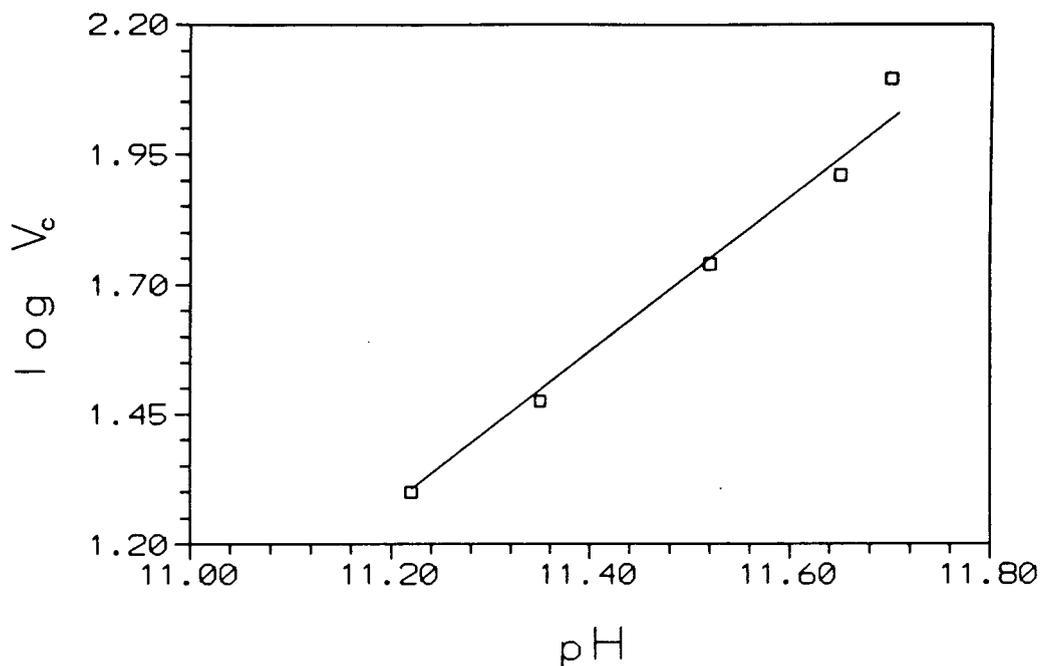
$$[OH^-] = (10^{-4.8} [NH_3])^{\frac{1}{2}} \quad [100]$$

y puesto que en la determinación del orden de reacción del NH<sub>3</sub> se ha supuesto que:

$$V_c = K(T, \text{reactivos}) [NH_3]^{n_{\text{amoniaco}}} \quad [101]$$

se tiene que:

$$V_c = K(T, \text{reactivos}) [NH_3]^{n_1} [OH^-]^{n_{OH^-}} \quad [102]$$



**Fig. 35 :** Variación del logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento con la variación del pH.

$$V_c = K'(T, \text{reactivos}) [\text{NH}_3]^{n_r} [\text{NH}_3]^{\frac{n_{\text{OH}^-}}{2}} = K'(T, \text{reactivos}) [\text{NH}_3]^{(n_r + \frac{n_{\text{OH}^-}}{2})} \quad [103]$$

$$n_r = n_{\text{aparente}} - \frac{n_{\text{OH}^-}}{2} \quad [104]$$

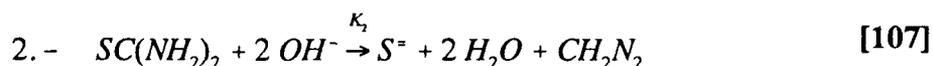
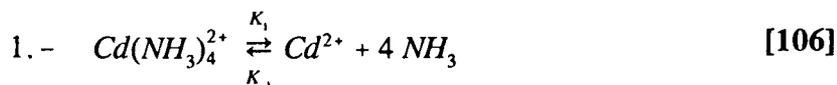
con lo que se calcula un orden real de reacción para el  $\text{NH}_3$  de -1.8.

Queda así una ecuación de velocidad para el proceso de depósito de películas delgadas de CdS sobre vidrio :

$$V_c = K(T) \frac{[CdSO_4]^{0.9} [SC(NH_2)_2]^{1.3} [OH^-]^{1.7}}{[NH_3]^{1.8}} \quad [105]$$

### 3.1.8 Mecanismo teórico.

El mecanismo de reacción generalmente admitido para este proceso es <sup>(162)</sup>:

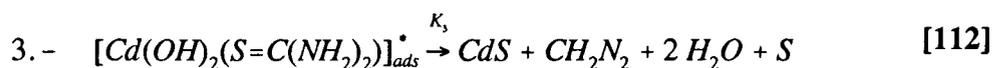
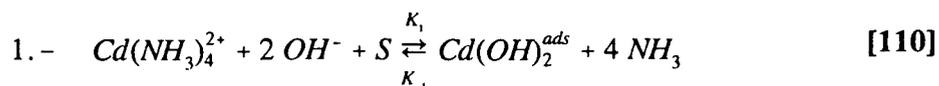


A partir de este mecanismo, aplicando la teoría de estado estacionario a los intermediatos de reacción <sup>(230)</sup>, se llega a una ecuación de velocidad :

$$V_c = \frac{K_1 K_2 [Cd(NH_3)_4^{2+}] [SC(NH_2)_2] [OH^-]^2}{K_{-1} [NH_3]^4 + K_2 [SC(NH_2)_2] [OH^-]^2} \quad [109]$$

esta ecuación de velocidad no justifica los órdenes de reacción determinados experimentalmente, especialmente en lo que se refiere al orden parcial respecto al  $NH_3$  que es bastante menor. Sí justifica, sin embargo, la influencia de cada reactivo en el sentido en que se produce la reacción, así, un aumento en la concentración de  $CdSO_4$ , TU o  $OH^-$  dará lugar a un incremento de la velocidad de reacción, mientras que se producirá el efecto contrario al incrementar la concentración de  $NH_3$ , tal como se ha comprobado experimentalmente. Este mecanismo es probablemente el que da lugar a la precipitación homogénea de  $CdS$  <sup>(162,170)</sup>.

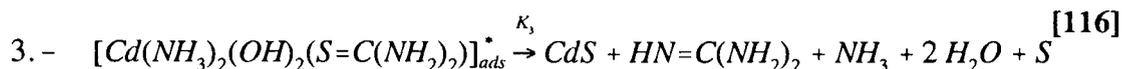
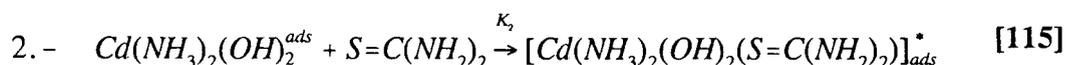
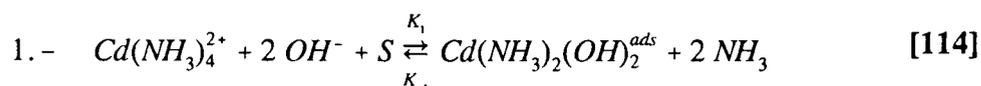
Por otra parte, este mecanismo tampoco tiene en cuenta la presencia de etapas de adsorción que, según se ha visto, deben tener un papel en el proceso. Existen evidencias de crecimiento epitaxial de películas delgadas de  $PbS$  mediante CBD <sup>(162)</sup> que soportan esta idea. De hecho, el grupo de Kitaev previó mediante cálculos mecanocuánticos la formación de especies intermedias  $Cd^{2+}$  - TU adsorbidas en la superficie del sustrato <sup>(231)</sup>. Posteriormente este mismo grupo comprobó mediante experimentos radioquímicos la adsorción de  $Cd$  y TU en estas películas <sup>(232)</sup>. Más recientemente, Rieke y Bentjen han presentado resultados que apoyan esta tesis <sup>(233)</sup>. Basándose en estas ideas, Lincot y Ortega han propuesto el siguiente mecanismo <sup>(196)</sup>:



aquí "S" indica una posición de adsorción en la superficie del sustrato y el símbolo "\*" indica la naturaleza metaestable del complejo. Aplicando la teoría de estado estacionario a los intermedios de reacción se determina la siguiente ecuación cinética :

$$V_c = \frac{K_1 K_2 C_s [Cd(NH_3)_4^{2+}] [TU] [OH^-]^2}{K_{-1} [NH_3]^4 + K_1 [OH^-]^2 [CdSO_4] + K_2 [TU] + \frac{K_1 K_2}{K_3} [OH^-]^2 [TU] [CdSO_4]} \quad [113]$$

donde  $C_s$  representa el número de sitios de adsorción por unidad de área. Como puede verse, en este caso tampoco se justifican los órdenes de reacción determinados experimentalmente, y es nuevamente el orden parcial para el amoníaco el que más se aleja. Esto se debe, en nuestra opinión, a que el complejo adsorbido sobre el sustrato, antes de la formación del complejo metaestable, no es  $Cd(OH)_2$  sino  $Cd(NH_3)_2(OH)_2$ . Para entender esto hay que tener en cuenta que en disolución acuoso-amoniacal el cadmio no forma complejos del tipo  $Cd(NH_3)_n^{2+}$ , con  $n \leq 4$ , sino que realmente los complejos que se han detectado experimentalmente son del tipo  $Cd(H_2O)_{4-n}(NH_3)_n^{2+}$  <sup>(234)</sup>, con n entre 0 y 4 dependiendo de la concentración de  $NH_3$ , debido a la fuerte tendencia del  $Cd^{2+}$  a formar complejos con número de coordinación 4 <sup>(234)</sup>. Así, el mecanismo de reacción que hemos propuesto queda:



La formación del complejo hidrox-amoniacal de cadmio quizás parezca compleja; sin embargo, queda plenamente justificada por los resultados previamente mencionados que hacen referencia a la presencia de una especie adsorbida conteniendo cadmio, y por la fuerte

tendencia de este ión a coordinarse tetraédricamente. Por otra parte, en lo referente al complejo metaestable propuesto, a pesar de su compleja apariencia, existen en la naturaleza ejemplos sobradamente conocidos, como la oxigenación de la sangre, su envenenamiento por CO o la fotosíntesis, en los que se forman complejos, extraordinariamente más complicados, de metales de transición (coordinados precisamente por grupos aminados) con especies que contienen enlaces tipo C=O y O=O <sup>(235)</sup>, a través de esos enlaces que tienen una naturaleza similar a la del enlace C=S, siendo este último incluso más reactivo <sup>(236)</sup>. Por último, la descomposición del complejo metaestable tiene probablemente lugar a través del ataque nucleofílico de una de las moléculas de NH<sub>3</sub>, que forman parte del complejo, al enlace S=C de la tiourea cuyo producto debe ser la guanidina (HN=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)<sup>(236)</sup>. Esto dará lugar a la formación de CdS con la regeneración de un "sitio" superficial.

Si denominamos  $\theta_1$  a la fracción de superficie recubierta por Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> expresada en tanto por 1, y  $\theta_2$  a la fracción de superficie recubierta por el complejo metaestable Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(S=C(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) (a partir de ahora \*) expresada en tanto por 1, y teniendo en cuenta que el CdS se forma en la reacción [116], se tendrá que:

$$V_c = K_3 C_s \theta_2 \quad [117]$$

ahora bien, puesto que no se conoce  $\theta_2$ , se intentará expresar esta magnitud en función de otras conocidas. Así, se supone que los intermedios de reacción se consumen a la misma velocidad que se producen (aproximación de estado estacionario), dado que \* se produce en la segunda reacción y se consume en la tercera, se tendrá que:

$$\frac{d[*]}{dt} = 0 = K_2 [TU] C_s \theta_1 - K_3 C_s \theta_2 \quad [118]$$

y :

$$\theta_2 = \frac{K_2 [TU] \theta_1}{K_3} \quad [119]$$

por otra parte, se puede aplicar esta misma suposición al otro intermedio de reacción, así:

$$\frac{d[Cd(NH_3)_2(OH)_2]}{dt} = 0 \quad [120]$$

y:

$$0 = K_1 [Cd(NH_3)_4^{2+}] [OH^-]^2 C_s (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_{-1} [NH_3]^2 \theta_1 C_s - K_2 [TU] \theta_1 C_s \quad [121]$$

Si en esta ecuación se sustituye  $\theta_1$  en función de  $\theta_2$ , se despeja ésta y se sustituye en la ecuación de velocidad, queda :

$$V_c = \frac{K_1 K_2 C_s [Cd(NH_3)_4^{2+}] [OH^-]^2 [TU]}{K_{-1} [NH_3]^2 + K_2 [TU] + K_1 [Cd(NH_3)_4^{2+}] [OH^-]^2 + \frac{K_1 K_2}{K_3} [Cd(NH_3)_4^{2+}] [OH^-]^2 [TU]} \quad [122]$$

Esta ecuación es prácticamente igual a la propuesta por Lincot y Ortega, con la variación del exponente de la  $[NH_3]$  que en nuestro caso vale 2 frente a 4 en la ecuación de Lincot. Si se sustituye en la ecuación de velocidad  $[Cd(NH_3)_4^{2+}]$  por  $[CdSO_4]$  ya que, en el intervalo de condiciones de trabajo que se han empleado, el  $Cd^{2+}$  siempre se encuentra inicialmente en forma de sus complejos tetra-aminados en una proporción superior al 90 % de la concentración inicial de  $CdSO_4$ , se tendrá:

$$V_c = \frac{K_1 K_2 C_s [CdSO_4] [TU] [OH^-]^2}{K_{-1} [NH_3]^2 + K_1 [OH^-]^2 [CdSO_4] + K_2 [TU] + \frac{K_1 K_2}{K_3} [OH^-]^2 [TU] [CdSO_4]} \quad [123]$$

Así, teniendo en cuenta los valores relativos de las concentraciones de los reactivos empleados en este trabajo, se pueden despreciar en el denominador prácticamente todos los términos frente a  $K_{-1} [NH_3]^2$ , lo que en nuestras condiciones experimentales conduce a una ecuación reducida:

$$V_c = \frac{K_1 K_2 C_s [CdSO_4] [TU] [OH^-]^2}{K_{-1} [NH_3]^2} \quad [124]$$

que se ajusta mejor a los órdenes de reacción determinados experimentalmente.

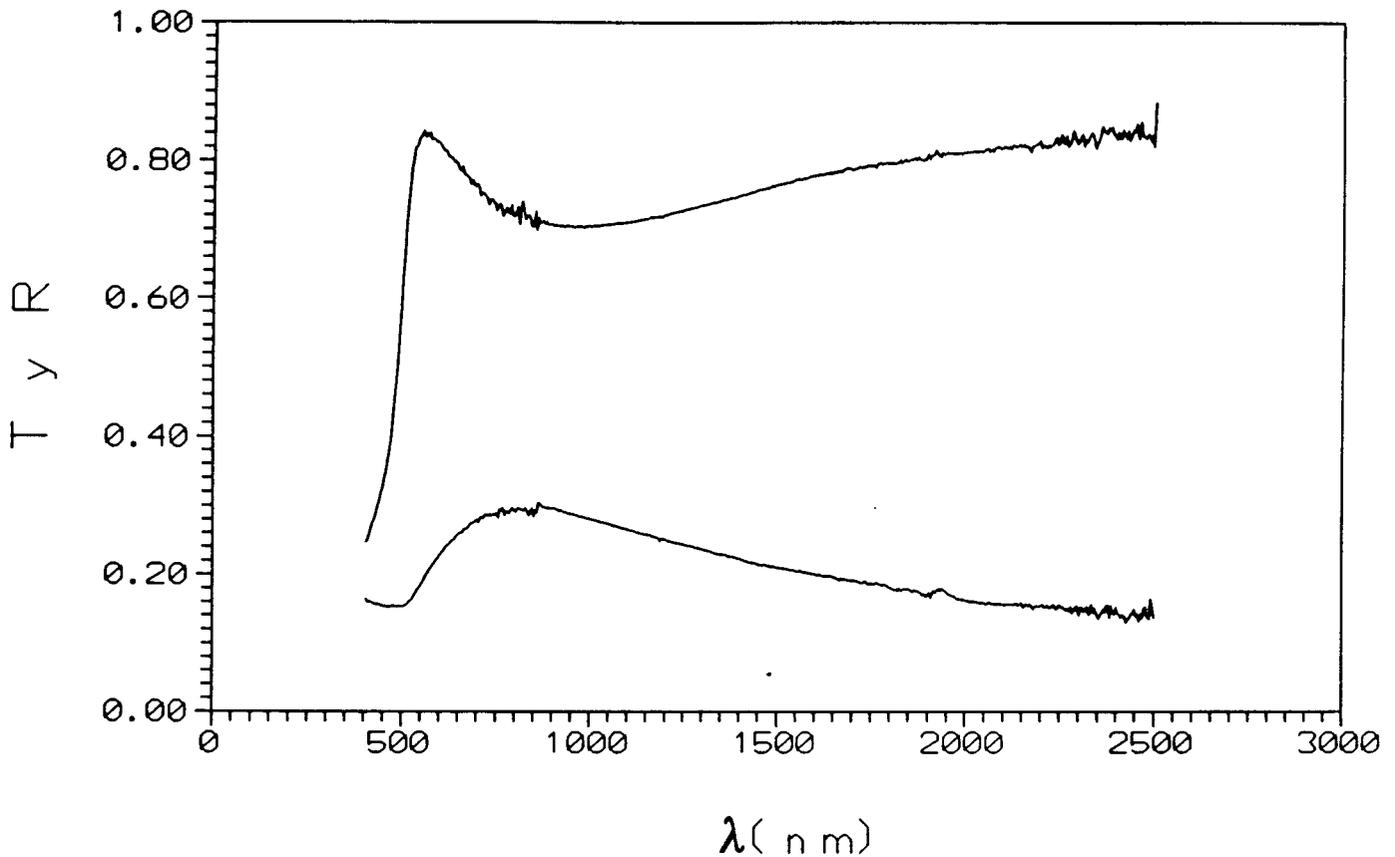
Por último, reseñar que en el mecanismo que hemos propuesto se ha considerado como etapa limitante la descomposición del complejo metaestable, en la que se rompe el enlace  $C=S$ , lo que justifica el valor de la energía de activación del proceso.

### **3.2 Caracterización de las películas delgadas de CdS.**

#### **3.2.1 Caracterización óptica.**

En este apartado se van a estudiar las propiedades ópticas de las láminas delgadas de CdS preparadas por este método, a través de la medida de su Transmitancia y Reflectancia, lo que nos va a permitir calcular la variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con la energía del haz incidente y a partir de esa variación determinar el tipo de transición y la anchura de la banda de energías prohibidas, lo que se conoce como el Gap ( $E_g$ ) del semiconductor. En el caso de las muestras de CdS, los espectros se registraron en un intervalo de longitudes de onda de 400 a 2500 nm, abarcando la zona del borde de absorción (en torno a 510 nm), y el infrarrojo cercano para determinar si hay absorción por portadores libres. Se hará especial hincapié en estudiar la influencia que sobre las propiedades ópticas puedan tener las condiciones de preparación de los depósitos.

Los espectros de transmisión y reflexión, de una muestra de CdS preparada por este método en condiciones "estándar", se han representado en la Fig. 36. Las características más



**Fig. 36 :** Espectros de transmisión y reflexión de una muestra de CdS con un espesor de  $0.15 \mu\text{m}$ , preparada en condiciones standard.

significativas de estos espectros son la presencia de un borde de absorción muy abrupto, ausencia de absorción en el infrarrojo cercano y ausencia de máximos y mínimos de interferencia, que sólo aparecen para espesores superiores a  $0.2 \mu\text{m}$ . Hay que destacar que en el caso de CdS la transición óptica observada resultó ser siempre directa, independientemente de la cristalinidad del material. Así :

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad [125]$$

y  $E_g$  se calcula como la energía para la que  $\alpha$  toma valor 0.

### 3.2.1.1 Influencia de la relación $[TU]/[CdSO_4]$ en el baño, sobre $E_g$ y $\alpha$ ( $h\nu$ ).

La Tabla 12 muestra los valores de  $E_g$  calculados para muestras preparadas en baños que contenían diferentes proporciones relativas de los precursores de Cd y S. Como puede apreciarse, los valores están en torno a un valor promedio de 2.45 eV, que coincide prácticamente con los valores que se encuentran en tablas para CdS monocristalino<sup>(9,10)</sup>. La dispersión en torno a ese valor medio es mínima, no observándose variaciones sistemáticas que hagan suponer algún efecto concreto del parámetro estudiado sobre el valor de  $E_g$ . Esto

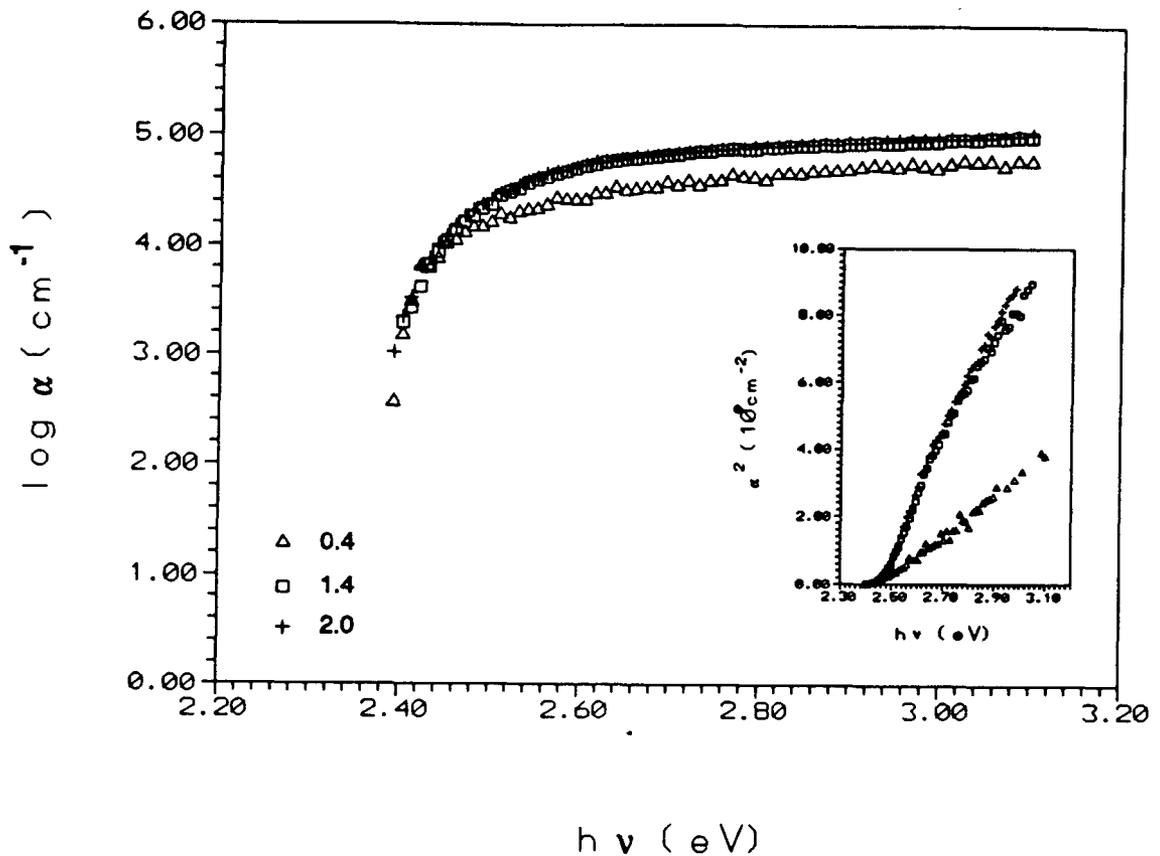
**Tabla 12 :**  $E_g$  calculado para muestras de CdS preparadas en baños con diferentes relaciones  $[TU]/[CdSO_4]$ .

$[TU]/[CdSO_4]$	d ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)
0.4	0.10	2.46
0.8	0.11	2.44
1.0	0.10	2.51
1.2	0.11	2.40
1.4	0.10	2.48
1.6	0.10	2.48
2.0	0.10	2.43
4	0.10	2.52

se comprueba al comparar la variación del logaritmo de  $\alpha$  y  $\alpha^2$  con la energía del haz incidente, para muestras preparadas en baños con diferentes relaciones  $[TU]/[CdSO_4]$ . La Fig. 37 muestra esa variación para muestras preparadas en baños con relaciones  $[TU]/[CdSO_4]$  de 0.4, 1.4 y 2.0. En ella puede apreciarse que la variación en la relación  $[TU]/[CdSO_4]$  no produce ningún efecto apreciable sobre las propiedades ópticas del material, que se asemejan mucho a las que se encuentran en tablas para CdS monocristalino<sup>(9,10)</sup>.

### 3.2.1.2 Influencia de la concentración de $NH_3$ en el baño, sobre $E_g$ y $\alpha$ ( $h\nu$ ).

En este caso, a diferencia de lo visto en el apartado anterior, se aprecia una variación de  $E_g$  con la variación de  $[NH_3]$ . La Tabla 13 muestra los valores de  $E_g$  calculados para muestras de CdS preparadas en baños con diferentes concentraciones de  $NH_3$ . Puede apreciarse cómo  $E_g$  toma un valor más alto al disminuir  $[NH_3]$  cerca del límite en que se supone que cambia el mecanismo de depósito. Este efecto se ve mejor estudiando la Fig. 38. En ella puede observarse un pronunciado desplazamiento del borde de absorción hacia energías mayores al disminuir la concentración de  $NH_3$ . Este efecto se ha observado con



**Fig. 37 :** Variación del logaritmo de  $\alpha$  y  $\alpha^2$  en función de la energía del haz incidente para muestras de CdS preparadas en baños con relaciones  $[\text{TU}]/[\text{CdSO}_4] = 0.4, 1.4$  y  $2.0$ .

anterioridad en este tipo de materiales con tamaños de grano cristalino muy pequeño y ha sido atribuido a un efecto cuántico tridimensional de tamaño <sup>(36,112-114)</sup>. Este efecto consiste en que al disminuir el tamaño de grano también lo hace el número de átomos que contribuyen a las bandas electrónicas, de tal manera que, si las cristalitas están suficientemente aisladas eléctricamente y son suficientemente pequeñas, dan lugar a que en vez de bandas, más bien lo que existe son estados electrónicos discretos, lo que se traduce en un aumento efectivo del gap. A continuación, antes de discutir este efecto, habría que comprobar quién lo produce, ya que, como ya se ha mencionado, una variación de la concentración de  $\text{NH}_3$  lleva aparejada una variación del pH de la disolución. Por ello, en el siguiente apartado se estudia el efecto de la variación del pH sobre las propiedades ópticas del material.

**Tabla 13 :**  $E_g$  de muestras de CdS preparadas en baños en que se varió la  $[\text{NH}_3]$ .

$[\text{NH}_3]$ (M/l)	d ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)
1.82	0.08	2.51
1.68	0.10	2.56
1.40	0.07	2.55
1.12	0.08	2.65

### 3.2.1.3 Influencia del pH del baño, sobre $E_g$ y $\alpha$ ( $h\nu$ ).

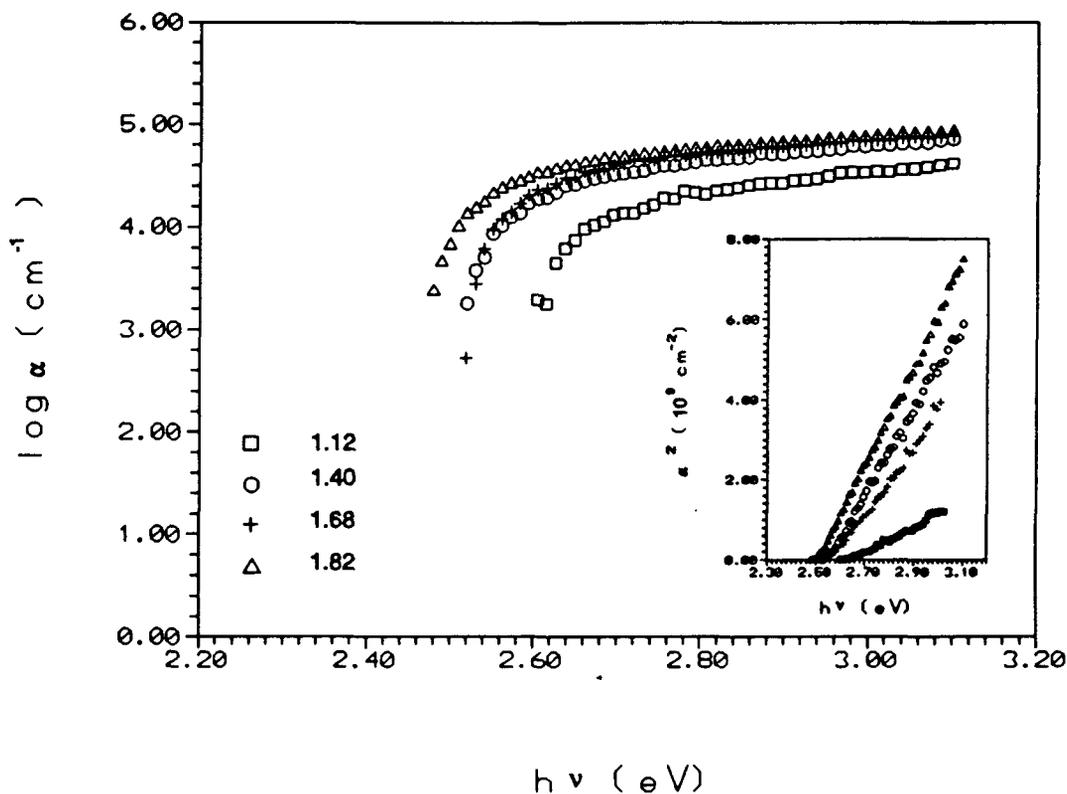
La Tabla 14 contiene los valores de los gaps de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes pH. Puede apreciarse que éstos experimentan un ligero aumento al aumentar

**Tabla 14 :**  $E_g$  de muestras preparadas en idénticas condiciones, salvo el pH de la disolución de depósito.

pH	d ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)
11.52	0.11	2.36
11.65	0.10	2.45
11.72	0.10	2.52

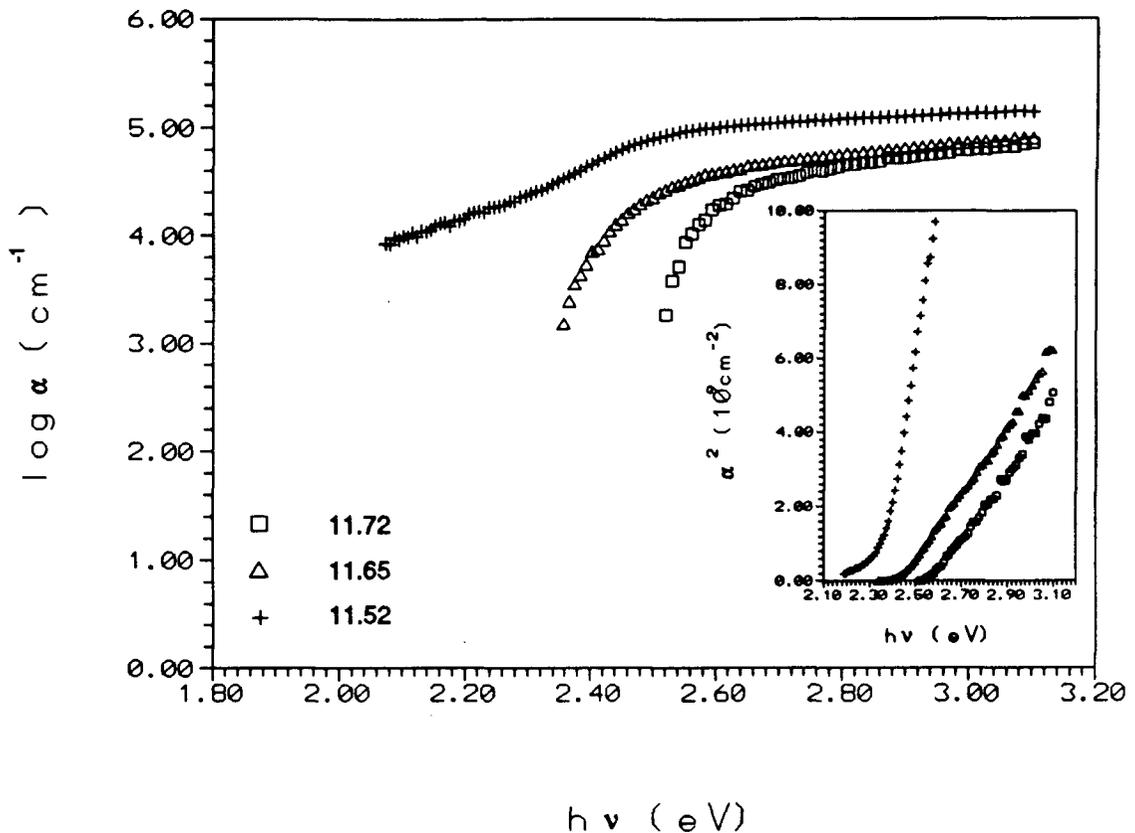
el pH de la disolución. Esto podría atribuirse exclusivamente al aumento del pH y el efecto parecería opuesto al que se produce al aumentar la  $[\text{NH}_3]$ , y, por lo tanto independiente de éste, o bien se puede atribuir a que al aumentar el pH manteniéndose la  $[\text{NH}_3]$  aparece una pequeña proporción de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en suspensión, explicándose entonces el efecto de forma similar al que se produce con la variación de la  $[\text{NH}_3]$ .

Si se atiende a la Fig. 39, que muestra las representaciones  $\alpha^2$  y el logaritmo de  $\alpha$  como función de  $h\nu$  para muestras preparadas en baños con  $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$  constante en los que se ha variado el pH, se observa que, a diferencia de lo que ocurría al variar la concentración de amoníaco, en que se observaba un borde de absorción bien definido en todos los casos, ahora se aprecia que para pH bajo, el borde de absorción no está tan bien definido, sino que aparecen absorciones a energías sub gap, lo que es un indicio de la presencia de estados en el gap y, por lo tanto, de un material con defectos cristalinos. Esto indica que el origen de ambos efectos es diferente y, por lo tanto, que son independientes. Así, se puede concluir,



**Fig. 38 :** Variación del logaritmo de  $\alpha$  y  $\alpha^2$  como función de la energía del haz incidente, para muestras preparadas con concentraciones de  $\text{NH}_3 = 1.82, 1.68, 1.40$  y  $1.12$ .

que al disminuir la concentración de amoníaco se produce un incremento del gap del material, probablemente debido a un efecto cuántico de tamaño de partícula; sin embargo, la disminución del pH produce justamente el efecto contrario aunque en ese caso parece deberse a un aumento de la cantidad de defectos cristalinos, lo que produce la aparición de absorciones sub-gap (colas de bandas) y un aparente estrechamiento del gap. Mientras lo primero parece deberse a la presencia de una pequeña cantidad de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en suspensión que favorece un mecanismo de crecimiento diferente, probablemente con tamaños de grano menores, lo segundo parece deberse a que al disminuir la concentración de iones  $\text{OH}^-$  existe una competencia por los sitios de absorción en el sustrato, lo que da lugar a la formación de cristalitas con defectos estructurales que son los responsables de los estados presentes en el Gap.



**Fig. 39 :** Variación del logaritmo de  $\alpha$  y  $\alpha^2$  con la energía del haz incidente, para muestras de CdS preparadas en baños con diferentes pH.

#### 3.2.1.4 Influencia de la temperatura de depósito, sobre $E_g$ y $\alpha(h\nu)$ .

El efecto de la temperatura de depósito sobre las propiedades ópticas de las películas delgadas de CdS se recoge en la Tabla 15. En ella se puede observar una muy leve tendencia a disminuir  $E_g$  al aumentar la temperatura de depósito. Este efecto se observa mejor en la Fig. 40, donde puede apreciarse esa tendencia, que parece ser una consecuencia del incremento de absorción sub-gap al aumentar la temperatura de depósito. Como ya se mencionó en el apartado anterior, la existencia de absorciones sub-gap son consecuencia de la presencia de estados localizados en el gap debidos a defectos cristalinos en el material. En este caso parece evidente que la densidad de defectos aumenta al aumentar la temperatura de depósito. Esto probablemente se debe al marcado incremento de la velocidad de depósito que acompaña al incremento de la temperatura del baño.

**Tabla 15 :**  $E_g$  de muestras de CdS depositadas a distintas temperaturas.

$T_d$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_g$ (eV)
60	0.10	2.52
65	0.12	2.50
70	0.10	2.45
75	0.12	2.45

### 3.2.1.5 Determinación del índice de refracción ( $n$ ).

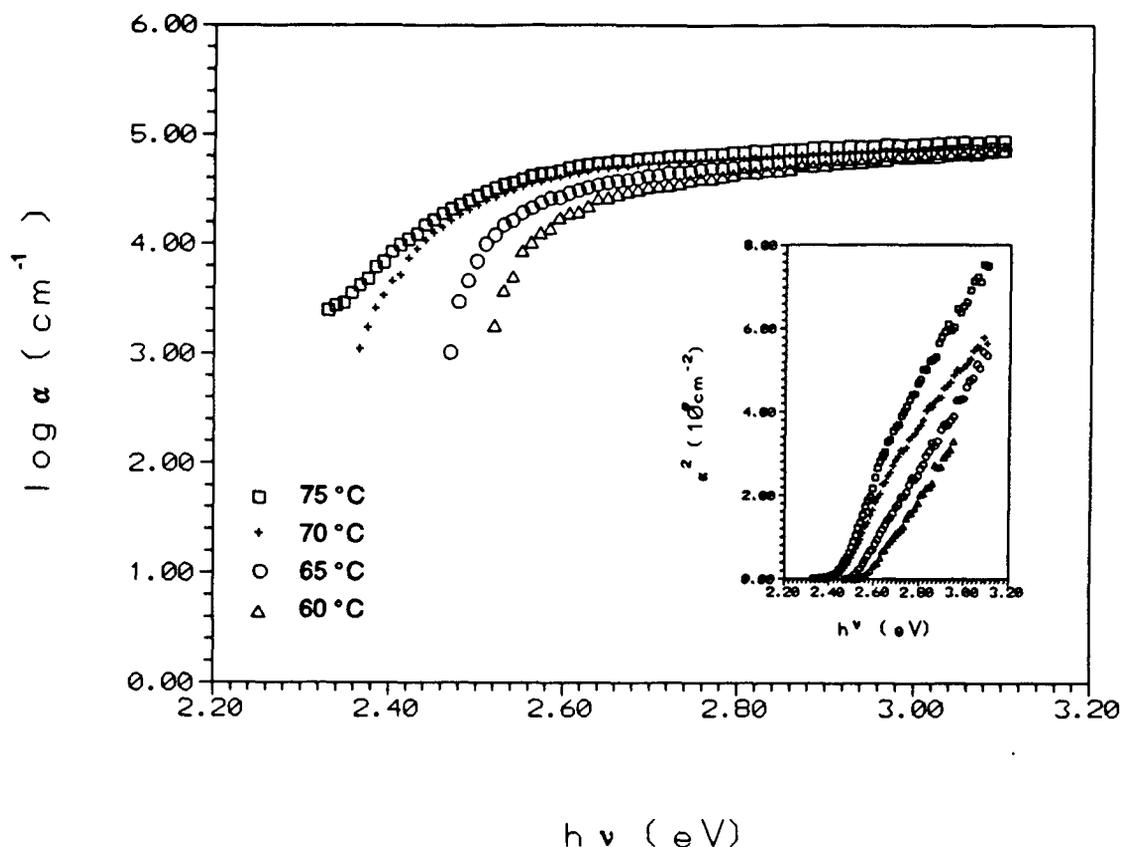
Como ya se comentó en la parte experimental, esta determinación no ha sido habitual en estos depósitos debido a la dificultad de obtener, incluso mediante la repetición del proceso, películas suficientemente gruesas para aplicar el método de Heavens, Goodman y Lubberts, por la necesidad de que aparezcan máximos y mínimos de interferencia que en las películas delgadas de CdS obtenidas por este método sólo aparecen a partir de  $0.2 \mu\text{m}$ .

La Fig. 41 muestra los espectros de transmisión y reflexión de una muestra de CdS de  $0.45 \mu\text{m}$ , obtenida tras tres depósitos sucesivos a  $60^{\circ}\text{C}$  en un baño de composición:  $[\text{NH}_3] = 1.68 \text{ M}$ ,  $[\text{TU}] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{CdSO}_4] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ . Como puede verse aparecen una serie de máximos y mínimos de interferencia.

El cálculo de  $n$  se realiza a partir del procedimiento de Heavens, Goodman y Lubberts que ya se explicó en el apéndice del apartado dedicado a la caracterización óptica. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 16. Estos resultados tienen valores muy

**Tabla 16 :** Valores de  $n$  calculados para una muestra de CdS de  $0.45 \mu\text{m}$  preparada en condiciones estándar.

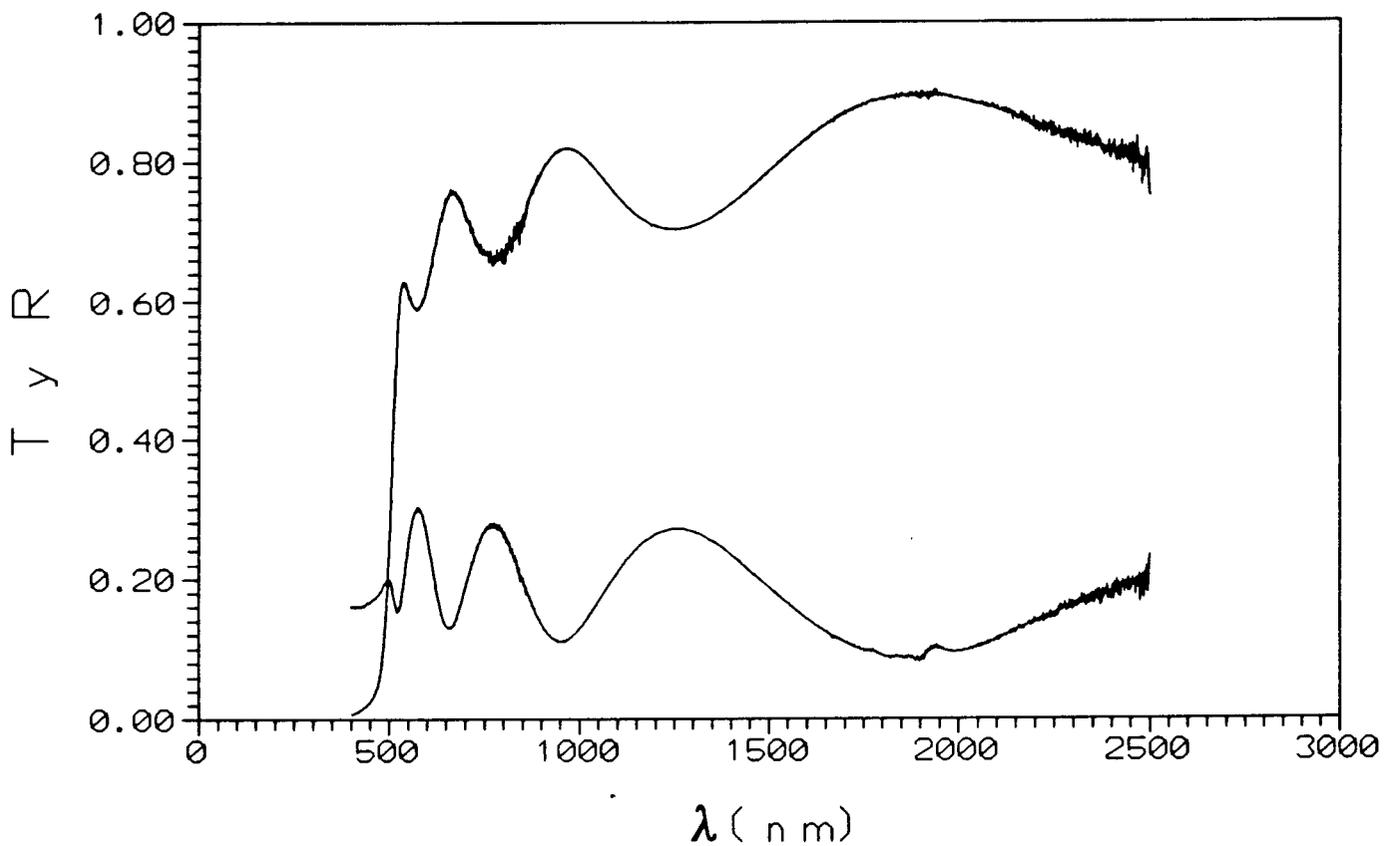
$\lambda$ (nm)	$n$
671	2.283
771	2.186
971	2.202
1251	2.128
1881	2.133



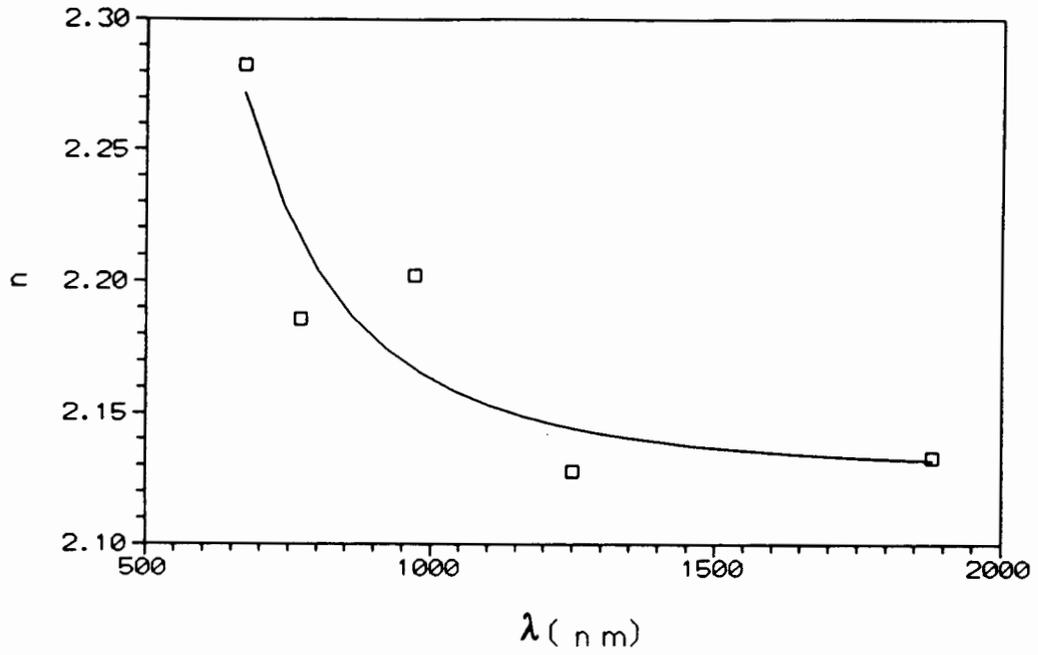
**Fig. 40 :** Variación de  $\alpha^2$  y el logaritmo de  $\alpha$  como función de  $h\nu$  para muestras de CdS preparadas a diferentes temperaturas.

próximos a los que se pueden encontrar en tablas <sup>(9,10)</sup> para CdS monocristalino.

La variación de  $n(\lambda)$  extendida a todo el intervalo de  $\lambda$  estudiado (400 - 2500 nm) se ha obtenido mediante el ajuste de los valores de  $n$  calculados anteriormente a la ecuación de Cauchy extendida hasta el tercer término. Dicho ajuste aparece superpuesto sobre los valores de  $n$  calculados por el método de Heavens, Goodman y Lubberts en la Fig. 42. Esta gráfica es similar, tanto en su forma como en sus valores, a la que se puede encontrar para CdS monocristalino en la referencia n° 99.



**Fig. 41** : Transmitancia y reflectancia de una muestra de CdS de  $0.45 \mu\text{m}$ , obtenida por depósitos sucesivos en condiciones estándar.



**Fig. 42 :** Valores de  $n$  calculados por el método de Heavens, Goodman y Lubberts y ajuste de  $n(\lambda)$  mediante la ecuación de Cauchy extendida al tercer término.

### 3.2.2 Estructura y composición de las láminas de CdS.

La caracterización estructural y la evaluación de la composición de las láminas de CdS se ha realizado mediante el empleo de varias técnicas experimentales, cada una de las cuales nos proporcionó parte de la información que se pretendía obtener. Por ello, los resultados obtenidos los presentaré bajo el epígrafe correspondiente a cada una de las técnicas empleadas.

#### 3.2.2.1 Difracción de rayos X.

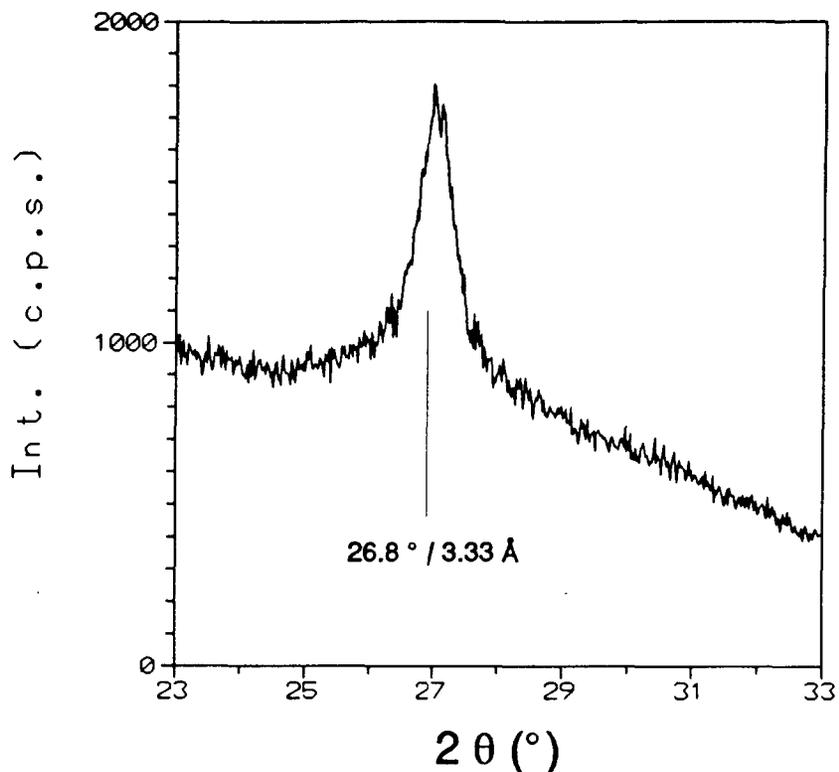
Las muestras de CdS obtenidas por este método presentan unos espesores terminales, en condiciones de trabajo estándar, de aproximadamente  $0.15 \mu\text{m}$ . Estas muestras no presentan picos de difracción por el método convencional, lo que es indicativo bien de que el material es prácticamente amorfo o bien de que la película es muy delgada, lo que unido a un tamaño de grano pequeño da lugar a intensidades tan bajas que no se detectan por este método. Para intentar discernir cuál era el motivo de la ausencia de picos se prepararon muestras con espesores de  $0.45 \mu\text{m}$ , repitiendo el proceso de depósito tres veces. Con estas muestras se obtuvieron espectros de difracción que presentaban un único pico intenso que correspondía a un espaciado  $d = 3.33 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 26.8^\circ$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

Una vez comprobada la cristalinidad de este material, se realizaron los espectros de difracción en ángulos rasantes para muestras con espesores de entre  $0.1$  y  $0.15 \mu\text{m}$  preparadas en baños de diferentes composiciones, obteniéndose siempre un único pico de difracción en un  $d = 3.298 \text{ \AA}$  (Fig. 43). Este pico corresponde bien al plano (111) del CdS cúbico, o bien al plano (002) del CdS hexagonal. En cualquiera de los casos, se deben remarcar dos cosas, en primer lugar el crecimiento preferencial que tiene lugar, ya que los microcristales que componen la película están orientados con el eje (111) o el (001) perpendicular al sustrato. En segundo lugar, tanto en un caso como en el otro, los cristales presentan alternativamente planos compuestos únicamente por átomos de Cd o de S paralelos al sustrato <sup>(237)</sup>. Esto parece corroborar las hipótesis formuladas a partir del estudio de la cinética de crecimiento de las películas, en el que se proponía un mecanismo en el cual se producía la adsorción inicial de  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$  sobre el que se adsorbe  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  para formar un complejo metaestable que se descompone dando lugar a CdS.

Es importante conocer en qué sistema cristalino crecen los microcristales que componen las películas delgadas de CdS, ya que el mejor acoplamiento de redes entre CIS calcopirita y CdS se produce cuando este último cristaliza en el sistema hexagonal debido a que los parámetros de red son más próximos. Por ello es conveniente recurrir a alguna otra técnica que pueda proporcionarnos esa información.

#### 3.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.

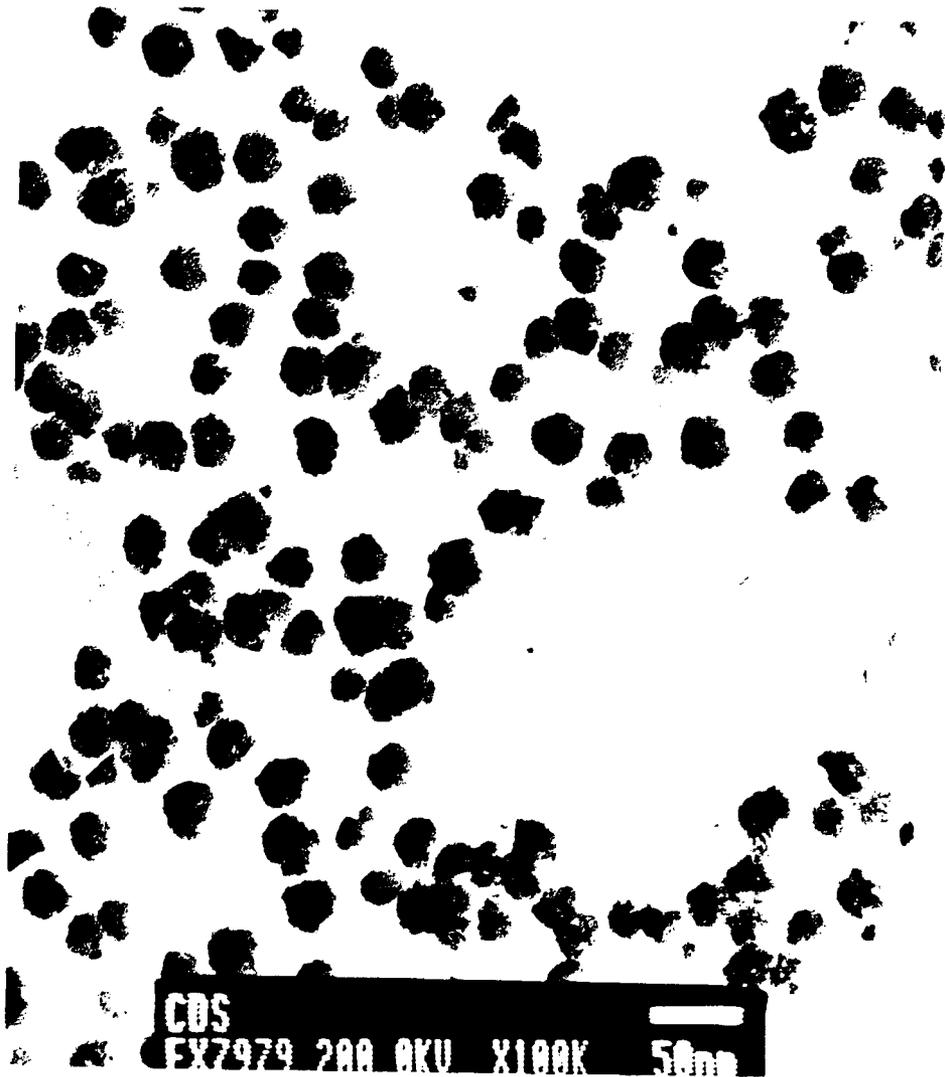
Se van a presentar los resultados de los tres estudios juntos, ya que se realizaron simultáneamente en el mismo equipo. Dado que no se había observado variación en los estudios de difracción de rayos X realizados en muestras preparadas en diferentes condiciones, sólo se estudiaron por TEM y ED un grupo de muestras preparadas en las condiciones que se consideraron óptimas. Estas condiciones, que a partir de ahora se llamarán estándar, son: agitación moderada,  $T^a$  del baño  $60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NH}_3] = 1.68 \text{ M}$ ,  $[\text{CdSO}_4] =$



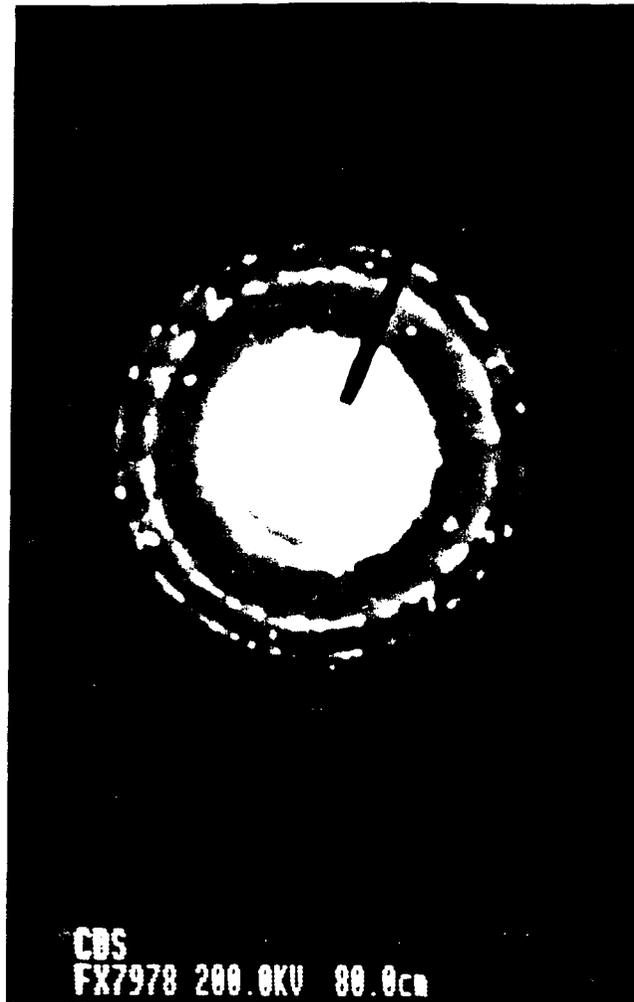
**Fig. 43 :** Espectro de difracción de rayos X con incidencia rasante, obtenido para una muestra de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$ , preparada en condiciones estándar.

$2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 3.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

La Fig. 44 muestra una vista general de una muestra de CdS preparada en condiciones estándar, con un tiempo de depósito de 5 minutos. Puede observarse una distribución homogénea de granos de aspecto regular y tamaño uniforme (en torno a  $250 \text{ \AA}$ ). La Fig. 45 muestra el diagrama de difracción de electrones de un grupo de granos de los que aparecen en la micrografía anterior. Como puede verse, el diagrama está formado por una serie de anillos compuestos por puntos muy agrupados. El aspecto de los anillos, en los que se aprecia el carácter individual de los puntos que los componen, es indicativo de que las muestras presentan una buena cristalinidad; muestras de baja cristalinidad conducen a anillos más gruesos y de trazo difuso. Siguiendo el procedimiento expuesto en los apartados 2.2.1 y 2.2.2, se mide el radio de estos anillos y, conocida la constante de la cámara, se calcula el espaciado interplanar a que corresponde cada uno de ellos. El resultado aparece en la Tabla 17 donde aparece también la identificación más probable, según las fichas ASTM del



**Fig. 44 :** Micrografía de transmisión de electrones de una muestra de CdS preparada en condiciones estándar, con un tiempo de depósito de 5 minutos.



**Fig. 45 :** Diagrama de difracción de electrones de un grupo de granos de la figura anterior.

JCPDS <sup>(25,26)</sup>, la H indica estructura hexagonal y la C indica estructura cúbica. La presencia de dos anillos cuya única identificación posible corresponde a una estructura hexagonal (especialmente el que aparece a menor radio) parece indicar que es ésta la estructura en la que cristaliza el CdS. No obstante, para confirmar esa hipótesis, se buscó algún grano de mayor tamaño para poder obtener la difracción de electrones sobre un grano individual de forma más fácil. Se seleccionó el grano de la Fig. 46, del que se debe resaltar su apariencia hexagonal casi perfecta, que indica de nuevo un crecimiento preferencial de los microcristales bien con el eje c perpendicular al substrato o bien con el eje (111). El diagrama de difracción obtenido sobre este grano aparece en la Fig. 47. Este diagrama presenta una serie de puntos dispuestos en forma de hexágono. Antes que nada se debe resaltar la naturaleza monocristalina del grano seleccionado, como lo indica que el diagrama de difracción se componga de puntos y no de círculos. En segundo lugar hay que decir que una disposición en forma de hexágono regular sólo aparece cuando el monocristal tiene estructura cristalina hexagonal y se encuentra orientado con el eje c paralelo al haz de electrones, o bien cuando es cúbico y está orientado según la dirección (111)<sup>(214)</sup>. Si se tiene en cuenta que las estructuras posibles para el CdS son la cúbica centrada en las caras (ccc) y la hexagonal compacta (hc), el primer hexágono que aparece cuando el cristal está orientado según las

**Tabla 17** : Radio de los anillos del diagrama de difracción de electrones de una muestra de CdS, espaciado interplanar calculado e identificación según las fichas ASTM-JCPDS.

Radio (cm)	d (Å)	Identificación
1.35	3.49	(100) H
2.30	2.05	(110) H (220) C
2.50	1.88	(103) H
2.70	1.744	(112) H (311) C

direcciones mencionadas antes, se compone de las reflexiones correspondientes a los planos (-220), (0-22) y (2-20) en el caso de estructura ccc o de las correspondientes a los planos (010), (1-10) y (100) en el caso de la hc.

Por otra parte, se puede calcular el espaciado interplanar correspondiente a una familia de planos para las estructuras ccc y hc empleando respectivamente las fórmulas:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad [126]$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [127]$$

y conocidos los valores teóricos de  $a_0$ , en el caso de la estructura ccc, o  $a_0$  y  $c_0$  en el caso de la estructura hc. Así, tomando los valores de los parámetros de red que aparecen en las fichas ASTM-JCPDS para el CdS, se han calculado unos espaciados interplanares de 2.06 Å para los planos (-220), (0-22) y (2-20) de la estructura ccc y de 3.58 Å para los planos (010), (1-10) y (100) de la estructura hc. Estos valores de d corresponden, teniendo en cuenta la constante de la cámara, a una distancia entre los vértices del hexágono y el centro de éste de 2.29 cm en el caso de la estructura ccc y de 1.32 cm en el caso de la estructura hc. Teniendo en cuenta que la distancia medida entre los vértices del hexágono y el centro de éste para nuestra muestra es de 1.35 cm, parece evidente que se trata de la estructura hexagonal compacta (wurtzita).

Una vez confirmado que la estructura en que cristalizan los microcristales que componen nuestras muestras de CdS es la wurtzita, se podrán calcular los parámetros de red correspondientes empleando los valores de d que aparecen en la Tabla 17 y la ecuación [127]. Los valores así calculados son :  $a_0 = 4.02 \text{ Å}$  y  $c_0 = 6.65 \text{ Å}$ , que son muy próximos a los que aparecen en la ficha ASTM-JCPDS N° 6-0314, determinados por difracción de rayos X para CdS hexagonal (4.136 y 6.713 respectivamente).

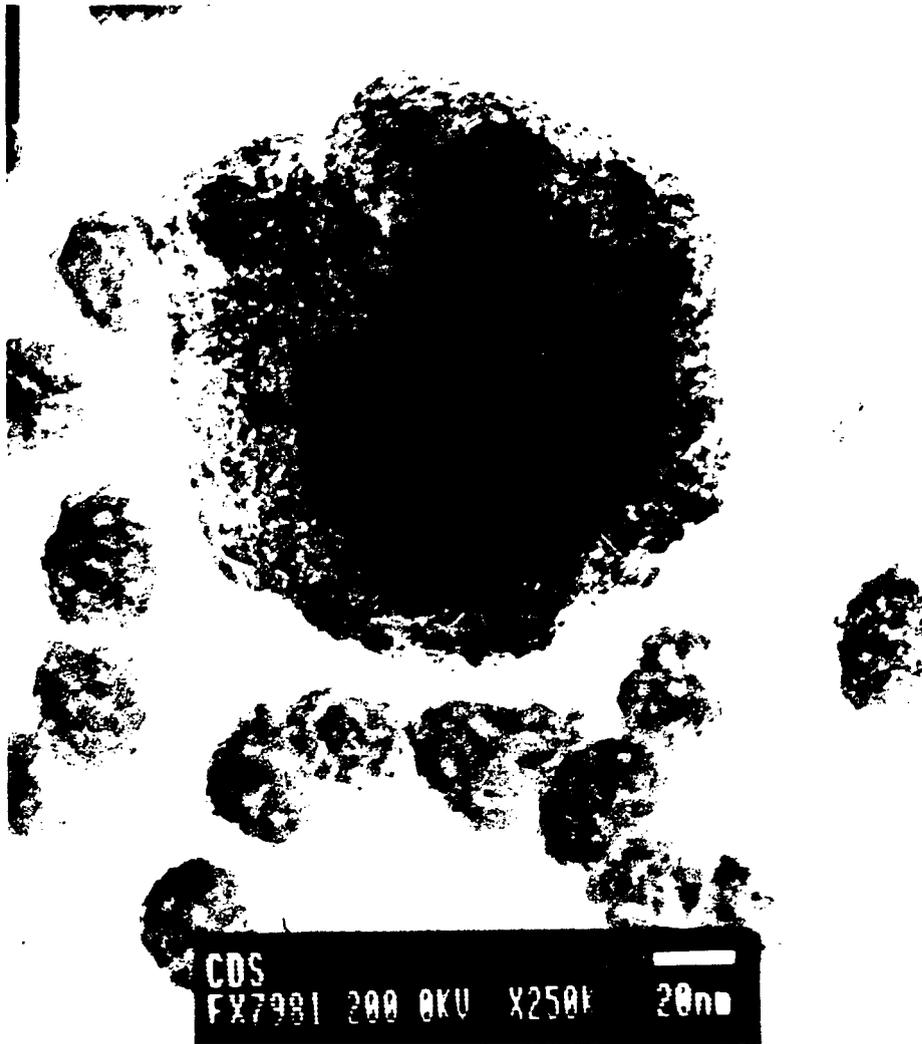
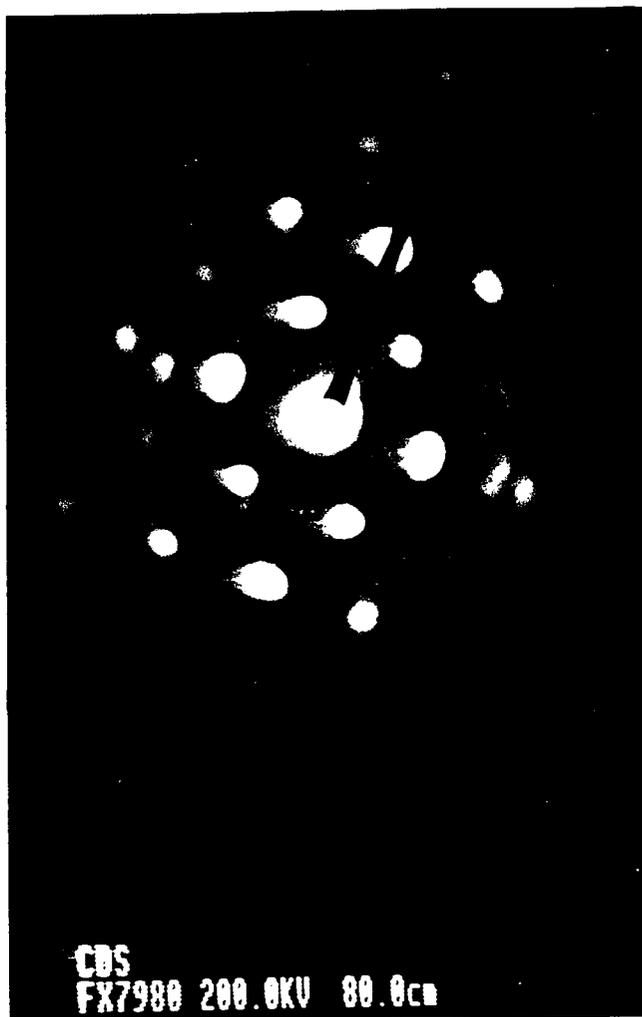


Fig. 46 : Grano seleccionado para hacer la difracción individual.



**Fig. 47 :** Diagrama de difracción de electrones correspondiente al microcristal de la figura anterior.

Se puede concluir de todo esto que las películas delgadas policristalinas de CdS obtenidas en este estudio mediante CBD presentan estructura wurtzita, una buena cristalinidad y un crecimiento preferencial con el eje c perpendicular al sustrato.

Otra parte importante del estudio realizado en el equipo empleado para los estudios de TEM y ED ha sido la determinación, mediante EDAX, de la composición cuantitativa de las muestras de CdS preparadas en condiciones estándar, a fin de que estas muestras puedan ser empleadas como patrones para el estudio de la composición, mediante FRX, de muestras preparadas en diferentes condiciones. El resultado promedio obtenido en diez muestras diferentes expresado en % atómico es:  $\langle \text{Cd} \rangle = 52.14 \%$  y  $\langle \text{S} \rangle = 47.86\%$ . Este resultado indica que las películas de CdS obtenidas en condiciones estándar por este método son prácticamente estequiométricas, aunque se aprecia un leve defecto de S, como era de esperar teniendo en cuenta las presiones de vapor relativas de uno y otro elemento.

### 3.2.2.3 Estudio de la composición mediante XRF.

Como ya se comentó en el apartado 2.2.6, esta técnica de análisis no aporta información adicional a la obtenida mediante EDAX; no obstante, se prefirió para el estudio exhaustivo de la posible influencia de las condiciones de depósito sobre la composición de las muestras debido a su mayor accesibilidad, dado que el equipo donde se realizó este estudio pertenece al CIEMAT. Sin embargo, la ausencia de patrones adecuados motivó el que se empleara el EDAX para la cuantificación de las muestras que se emplearon como patrones para XRF.

En la Tabla 18 aparecen los valores de los % atómicos de CdS determinados para

**Tabla 18 :** Estudio de la composición de láminas delgadas de CdS preparadas en baños con diferentes proporciones relativas de CdSO<sub>4</sub> y SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

(S/Cd) <sub>baño</sub>	T <sup>a</sup> <sub>dcp</sub> (°C)	d (μm)	Cd % at.	S % at.
0.8	60	0.1	51.6	48.3
1.0	60	0.1	52.0	48.0
1.2	60	0.1	51.8	48.2
1.4	60	0.1	52.1	47.9
1.6	60	0.1	51.8	48.2
2.0	60	0.1	52.8	47.2

muestras de CdS preparadas en baños con diferentes proporciones relativas de CdSO<sub>4</sub> y tiourea. Como puede verse, los valores obtenidos son muy parecidos en todos los casos, indicando la independencia de la composición de las muestras respecto a la "estequiometría" del baño donde se prepararon. Este resultado concuerda con la observada independencia de las propiedades ópticas de las películas de CdS respecto de la relación TU/CdSO<sub>4</sub> en el baño. La Tabla 19 muestra la composición determinada en una serie de muestras con diferentes espesores, preparadas en condiciones estándar ((S/Cd)<sub>baño</sub> = 1.4). Queda claro en esta tabla que no existe variación alguna de la composición de las películas delgadas de CdS como consecuencia de la variación del espesor (o lo que es lo mismo, del tiempo de depósito).

Otra de las variables que puede influir sobre la composición de las películas es la temperatura del baño de depósito. La Tabla 20 muestra los resultados obtenidos por XRF para muestras preparadas en un intervalo de temperaturas de 60 - 80 °C. Como puede verse en esa tabla, parece producirse un leve aumento de las vacantes de S en el material al aumentar la T<sup>a</sup>; esto parece estar en buen acuerdo con el aumento del número de estados en el gap detectados mediante medidas ópticas, cuya justificación podría ser el aumento de la densidad de defectos presentes en el material.

**Tabla 19** : Composición de muestras de CdS preparadas en condiciones estándar con distintos espesores.

d ( $\mu\text{m}$ )	(S/Cd) <sub>baño</sub>	T <sup>a</sup> (°C)	Cd % at.	S % at.
0.075	1.4	60	52.6	47.4
0.100	1.4	60	52.1	47.9
0.120	1.4	60	53.0	47.0
0.140	1.4	60	52.1	47.9
0.150	1.4	60	52.0	48.0

**Tabla 20** : Composición de muestras de CdS preparadas a diferentes temperaturas.

T <sup>a</sup> <sub>dep.</sub> (°C)	(S/Cd) <sub>baño</sub>	d ( $\mu\text{m}$ )	Cd % at.	S % at.
60	1.4	0.10	52.1	47.9
65	1.4	0.10	49.3	50.7
70	1.4	0.14	53.1	46.9
75	1.4	0.13	53.3	46.7
80	1.4	0.16	53.8	46.2

En la Tabla 21 se ha presentado el resultado de la determinación de la composición

**Tabla 21** : Composición de muestras de CdS preparadas en baños con diferente [NH<sub>3</sub>].

[NH <sub>3</sub> ]	(S/Cd) <sub>baño</sub>	T <sup>a</sup> <sub>dep.</sub> (°C)	d ( $\mu\text{m}$ )	Cd % at.	S % at.
1.12	1.4	60	0.09	48.8	51.5
1.40	1.4	60	0.07	50.0	50.0
1.68	1.4	60	0.07	50.5	49.5
1.82	1.4	60	0.08	51.0	49.0

de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes concentraciones de amoníaco, a 60°C y con una relación  $(S/Cd)_{\text{baño}} = 1.4$ . Puede verse que la variación de la composición de las muestras con la  $[NH_3]$  es muy pequeña; no obstante, parece haber una leve tendencia a aumentar las vacantes de S al hacerlo la  $[NH_3]$ , efecto que, debido al estrecho intervalo de concentraciones de amoníaco en que es posible preparar láminas de CdS, es difícil de valorar.

La Tabla 22 presenta las composiciones determinadas para muestras preparadas a 60°C y con una relación  $(S/Cd)_{\text{baño}} = 1.4$  en las que se varió el pH. Como puede observarse, ocurre algo similar a lo que ocurriría con la variación de  $[NH_3]$ ; en este caso podría haber una

**Tabla 22 :** Composición de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes pH.

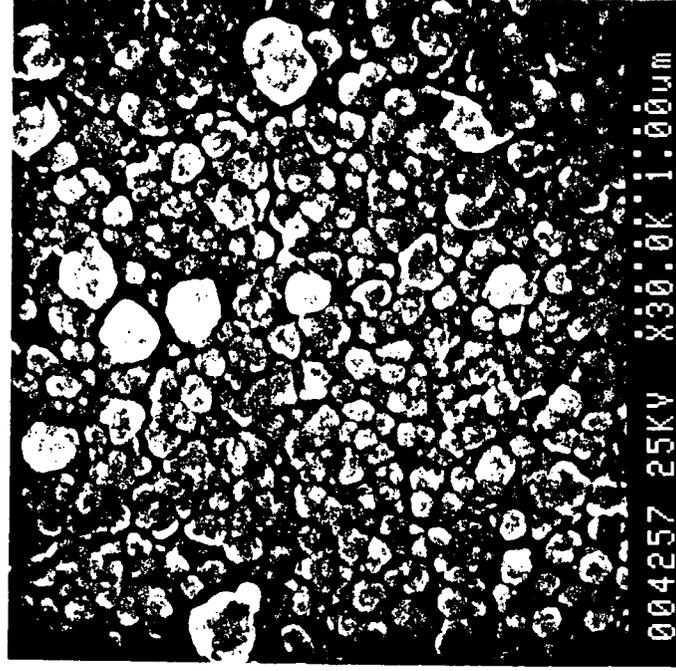
pH	$(S/Cd)_{\text{baño}}$	$T^a_{\text{dep.}} (^\circ\text{C})$	d ( $\mu\text{m}$ )	Cd % at.	S % at.
11.52	1.4	60	0.11	51.1	48.9
11.65	1.4	60	0.09	50.1	49.9
11.72	1.4	60	0.10	50.0	50.0

leve tendencia a aumentar el número de vacantes de S al disminuir el pH, pero en todo caso esa variación es difícil de estudiar debido al estrecho margen de pH en que es posible hacerlo. No obstante, sí parece, al igual que ocurriría con las propiedades ópticas, que son la temperatura, la  $[NH_3]$  y el pH las variables que mayor influencia tienen sobre las características de las películas depositadas.

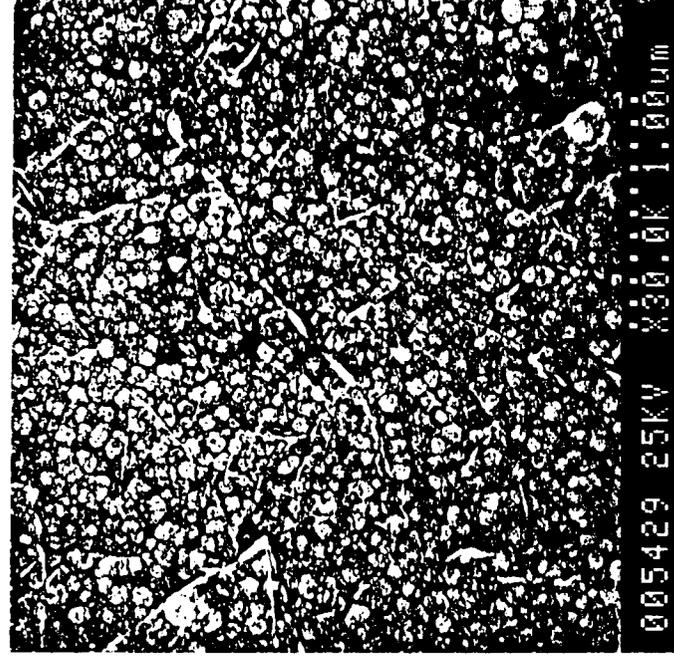
#### 3.2.2.4 Estudio de la microtopografía de las películas de CdS mediante SEM.

Este estudio tiene dos objetivos principales, el primero es evaluar la uniformidad y continuidad de las películas depositadas, el segundo es estudiar las posibles variaciones que pueda sufrir la microestructura de los depósitos al variar las condiciones de crecimiento.

La Fig. 48 a muestra una micrografía de SEM de una muestra obtenida en condiciones estándar con un espesor de 0.15  $\mu\text{m}$ . El rasgo más significativo de esta imagen es el total recubrimiento del sustrato conseguido con muestras de espesores relativamente pequeños. Otro rasgo destacable es la uniformidad de los granos que componen la película, los cuales presentan tamaños muy similares entre sí, que a su vez es muy próximo al espesor estimado para la película, lo que, suponiendo granos quasi-esféricos, indica que esta muestra está formada por una monocapa de granos perfectamente empaquetados. Esa similitud entre el espesor y el tamaño de los granos se repite en la Fig. 48 b, en la que se presenta una muestra preparada en condiciones idénticas a la anterior pero con un espesor de 0.1  $\mu\text{m}$ . Esta micrografía presenta similares características a la anterior (en este caso el buen recubrimiento es aún más meritorio), destacando el menor tamaño de partícula que de nuevo se asemeja al espesor estimado de la película.



(a)



(b)

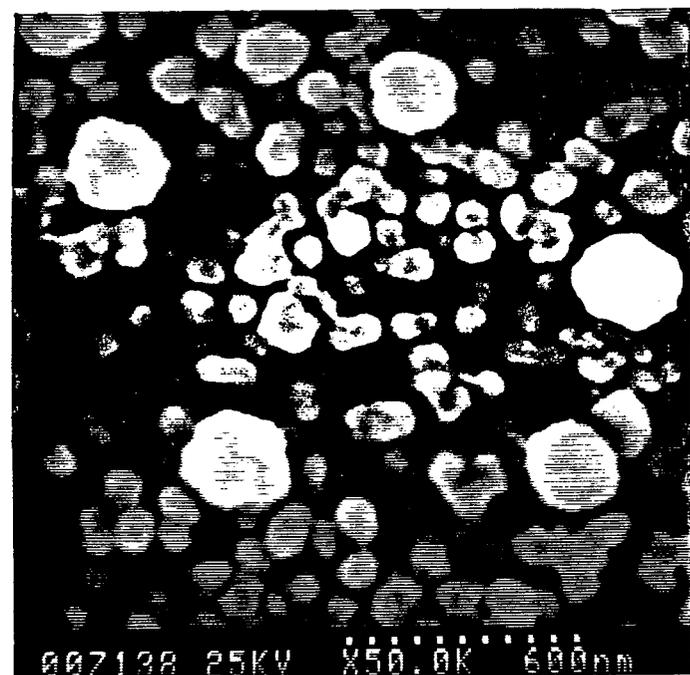
**Fig. 48** : Micrografías, de SEM, de dos muestras de CdS obtenidas en condiciones estándar con espesores de  $0.15 \mu\text{m}$  (a) y  $0.10 \mu\text{m}$  (b).

La siguiente serie de micrografías muestra el aspecto de una serie de muestras con espesores estimados de 0.1  $\mu\text{m}$ , preparadas en idénticas condiciones salvo la relación  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]/[\text{CdSO}_4]$  en el baño (Fig. 49; 0.4 (a), 1.2 (b), 1.4 (c) y 2.0 (d) ). En ellas puede verse cómo en las concentraciones más bajas de tiourea ( $\text{S}/\text{Cd} = 0.4$ ) se produce un mal recubrimiento del sustrato, con partículas dispersas en la superficie de éste sin llegar a empaquetarse. Al aumentar la concentración de tiourea ( $\text{S}/\text{Cd} = 1.2$ ) aparece un recubrimiento más compacto (sin llegar a haber continuidad) al mismo tiempo que aparecen agrupamientos de granos. La siguiente micrografía ( $\text{S}/\text{Cd} = 1.4$ ) muestra un recubrimiento continuo y homogéneo del sustrato, acompañado de la ausencia de esos agrupamientos granulares observados en la micrografía anterior. Finalmente, excesos aún mayores de tiourea no parecen modificar esta tendencia, manteniéndose recubrimientos continuos y homogéneos. La explicación de este comportamiento es análoga a la mencionada anteriormente al estudiar la influencia del pH de la disolución sobre las propiedades ópticas del material. Entonces se mencionó la posible competencia por los sitios de adsorción al disminuir la  $[\text{OH}^-]$ . Esa interpretación se apoyaba en el mecanismo de reacción propuesto, en el que se debía formar la especie metaestable  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{OH})_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2]^*_{\text{ads}}$  adsorbida sobre la superficie del sustrato. Al igual que ocurre con los  $\text{OH}^-$ , un defecto de tiourea producirá una competencia por los sitios de adsorción que dará lugar a que se produzcan agrupaciones de granos cristalinos. Debe señalarse además que la relación de órdenes de reacción determinados experimentalmente para tiourea y  $\text{CdSO}_4$  es :

$$\frac{n_s}{n_{\text{Cd}}} = \frac{1.3}{0.9} = 1.44 \quad [128]$$

lo que indica que la estequiometría de la etapa limitante del proceso da lugar a esa relación entre moléculas de tiourea e iones  $\text{Cd}^{2+}$ , la cual coincide con la relación que parece corresponder con la condición óptima para obtener un recubrimiento continuo de la superficie. Relaciones  $(\text{S}/\text{Cd})_{\text{baño}}$  mayores no deben por tanto modificar esa estructura.

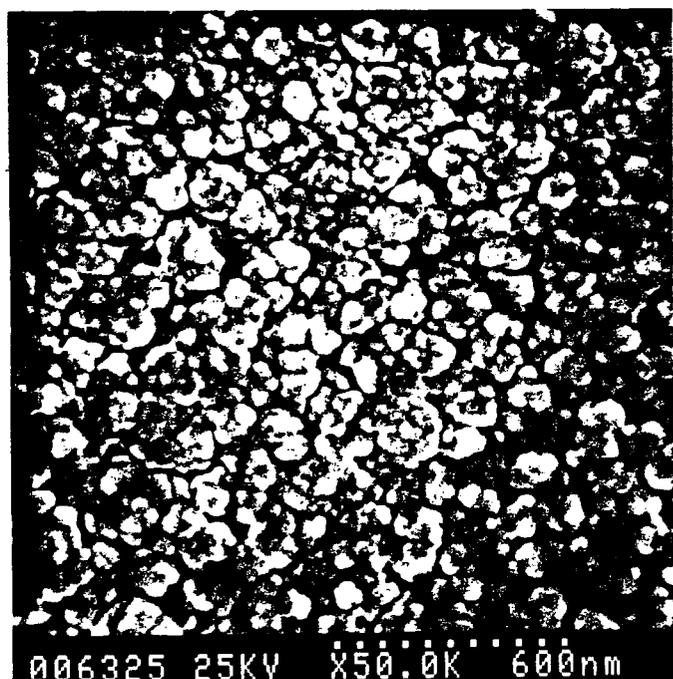
Las Fig. 50 a-c corresponden a muestras con espesores de 0.1  $\mu\text{m}$ , preparadas en condiciones idénticas salvo el pH de la disolución de depósito (11.52 (a), 11.65 (b) y 11.72 (c)), que se varió modificando las proporciones  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  manteniendo constante la  $[\text{NH}_3]_{\text{total}}$  ( $[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$ ) en un valor de 1.68 moles/litro. El comportamiento es similar al observado al variar la relación  $\text{S}/\text{Cd}$  en disolución. Se observa que para los menores valores de pH no se produce un recubrimiento continuo de la superficie del sustrato, al mismo tiempo que se observa la formación de agrupaciones granulares; este comportamiento evoluciona a través de recubrimientos cada vez más compactos unidos a agrupaciones granulares menos voluminosas, a medida que aumenta el pH, hasta llegar a un recubrimiento continuo y uniforme de la superficie del sustrato, desapareciendo totalmente los agrupamientos de partículas. La interpretación de este comportamiento ya se insinuó en el estudio de la variación de las propiedades ópticas del material con el pH de la disolución. Debido a que en la formación de la especie adsorbida que se descompone dando lugar a  $\text{CdS}$  interviene la especie  $\text{OH}^-$ , probablemente como punto de anclaje de ese adsorbato a la superficie del sustrato, una disminución de la concentración de esta especie da lugar a una competencia por esos puntos de anclaje, cuyo resultado es un mal recubrimiento de la superficie unido a la formación de agrupaciones granulares voluminosas. A medida que la concentración de  $\text{OH}^-$  aumenta, esa competencia es menor, mejorando el recubrimiento y disminuyendo el volumen de los grupos de granos hasta llegar a una situación en que la



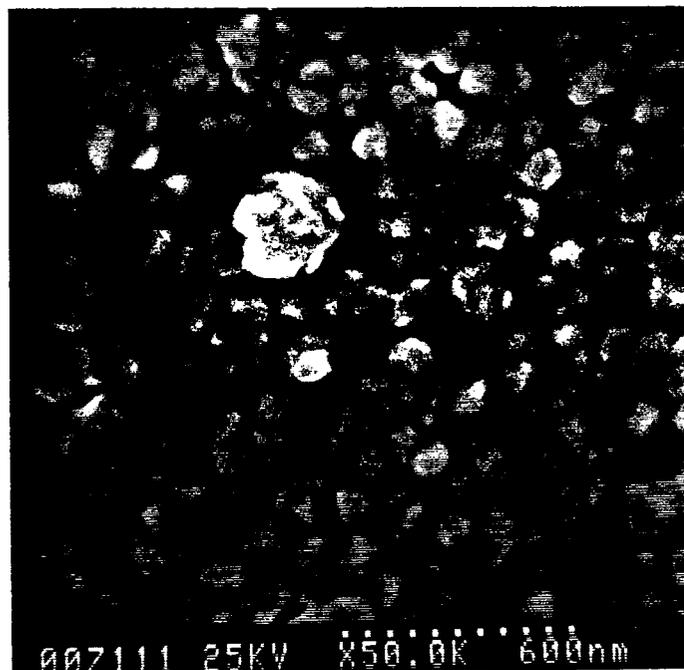
( a )



( b )

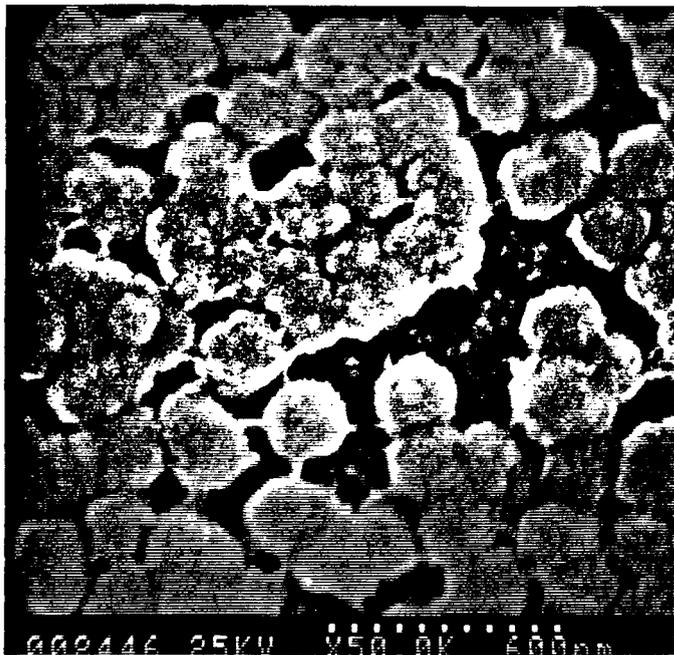


( c )

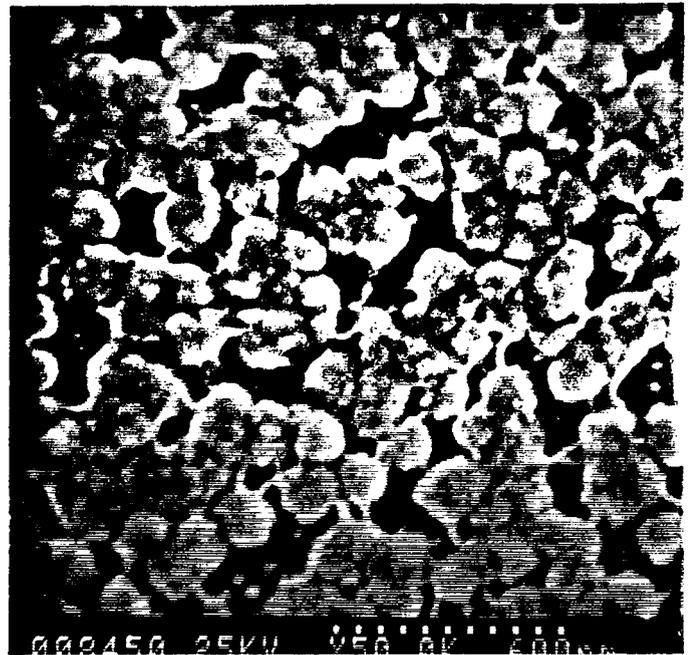


( d )

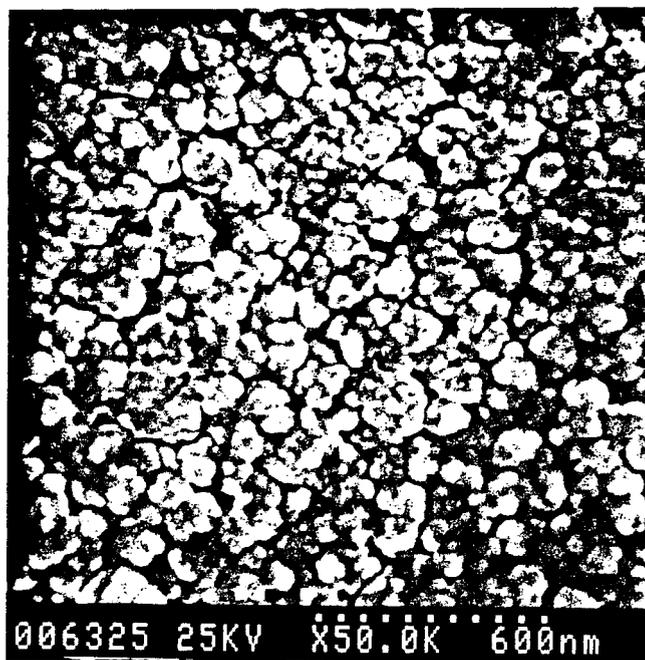
**Fig. 49** : Micrografías de una serie de muestras con espesores estimados de  $0.1 \mu\text{m}$ , preparadas en condiciones iguales, variando la relación S/Cd en el baño ( S/Cd = 0.4 (a), 1.2 (b), 1.4 (c) y 2.0 (d) ).



(a)



(b)



(c)

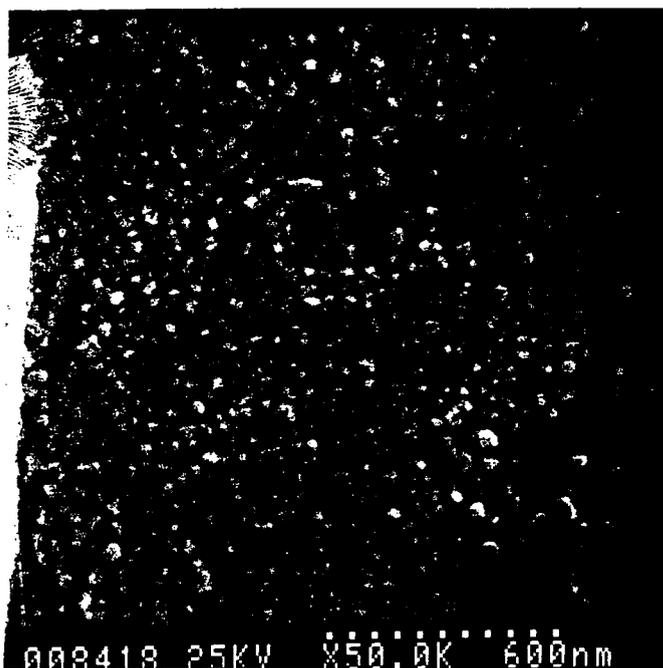
**Fig. 50** : Micrografías de muestras de CdS con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ , preparadas en condiciones iguales excepto el pH (11.52 (a), 11.65 (b) y 11.72 (c)).

superficie del substrato presenta los suficientes puntos de anclaje para que el recubrimiento sea continuo y desaparezcan los agrupamientos de granos.

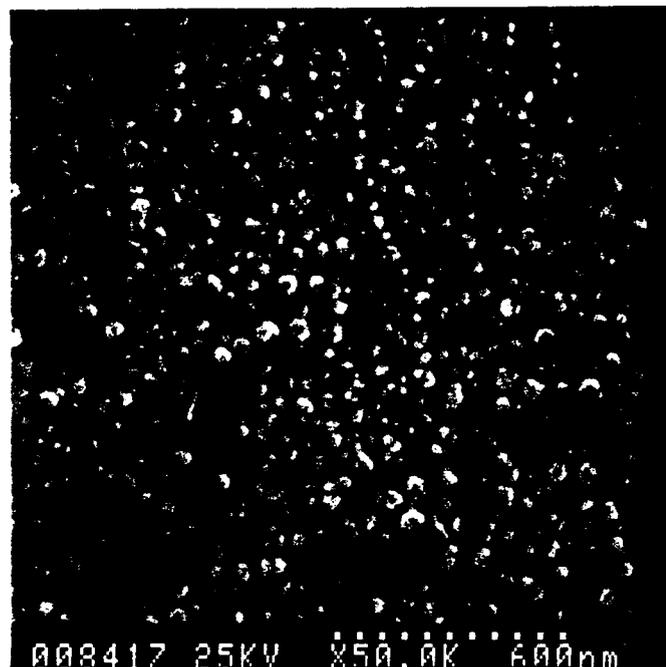
La siguiente serie de micrografías (Fig. 51 a-d) corresponden a muestras de CdS con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$  preparadas en las mismas condiciones salvo la concentración de amoníaco. Las concentraciones de amoníaco empleadas fueron: 1.12 M (a), 1.40 M (b), 1.68 M (c) y 1.82 M (d). Puede apreciarse claramente cómo el tamaño de grano aumenta de forma continua a medida que aumenta la concentración de amoníaco. Esto es debido, probablemente, a que al aumentar la concentración de amoníaco disminuye la velocidad de crecimiento y como consecuencia los microcristales que componen la película crecen de forma más ordenada, lo que permite una mayor cristalinidad. Este comportamiento coincide con las predicciones hechas al estudiar la variación de las propiedades ópticas de las películas de CdS al variar la concentración de amoníaco. Entonces se observó que el borde de absorción óptica se desplazaba hacia energías mayores a medida que disminuía la concentración de amoníaco. Este efecto del desplazamiento del borde de absorción se asoció con la disminución del tamaño de los microcristales, lo que producía un efecto cuántico debido al confinamiento de los electrones en un sistema en el que el número limitado de átomos da lugar a que no se puedan tratar los estados electrónicos como una banda continua de energías sino como un número finito de orbitales moleculares <sup>(112-114)</sup>.

Las Fig. 52 a-d corresponden a muestras de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$  preparadas en baños idénticos a excepción de la temperatura (60, 65, 70 y  $75^\circ\text{C}$  respectivamente). En ellas se observa cómo el tamaño de las partículas que componen la película disminuye al aumentar la temperatura de depósito. El aumento de la temperatura de depósito da lugar a un marcado aumento de la velocidad de crecimiento, y es este aumento el que, por las mismas razones indicadas en el caso anterior, el que produce una disminución del tamaño de grano. En este caso también se aprecia una variación de la energía del borde de absorción óptica; sin embargo, a diferencia de lo que ocurría al variar la concentración de amoníaco, en este caso el desplazamiento del borde de absorción es hacia menores energías al aumentar la temperatura de depósito y en consecuencia al disminuir el tamaño de partícula. Este efecto parece contradecir las consideraciones referentes a un posible efecto cuántico tridimensional observado al disminuir el tamaño de grano. Sin embargo, se debe tener en cuenta que tal como ya se indicó al estudiar las propiedades ópticas de láminas depositadas a diferentes temperaturas, en ese caso el aumento de la temperatura produce el ya mencionado desplazamiento del borde de absorción hacia energías más bajas; no obstante, ese desplazamiento parecía una consecuencia de las absorciones sub-gap (colas de bandas) que se observaron y que se atribuyeron a la aparición de estados en el gap como consecuencia, probablemente, del aumento de la densidad de defectos cristalinos en el material. Posteriormente, al estudiar la composición de las películas de CdS se observó que al aumentar la temperatura de depósito aumentaba el número de vacantes de azufre, como consecuencia de una mayor diferencia entre las presiones de vapor de Cd y S. Ese aumento de vacantes da lugar al aumento del número de defectos cristalinos mencionado, y por ello a la aparición de estados en el gap. Así, todo parece indicar que, pese a la disminución del tamaño de grano que se produce al aumentar la temperatura, el efecto predominante, desde el punto de vista óptico, es el aumento de la densidad de defectos cristalinos que acompaña al aumento de la temperatura de depósito.

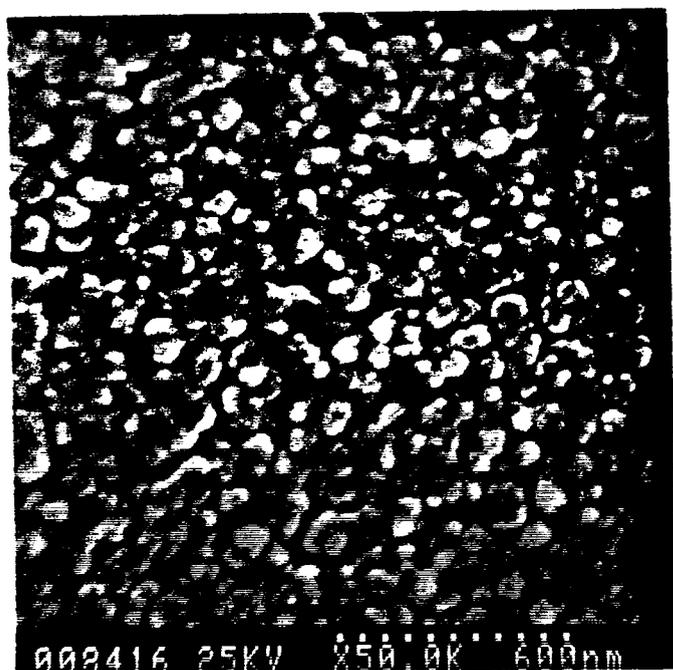
Se puede concluir de este estudio de la microtopografía de las láminas delgadas de



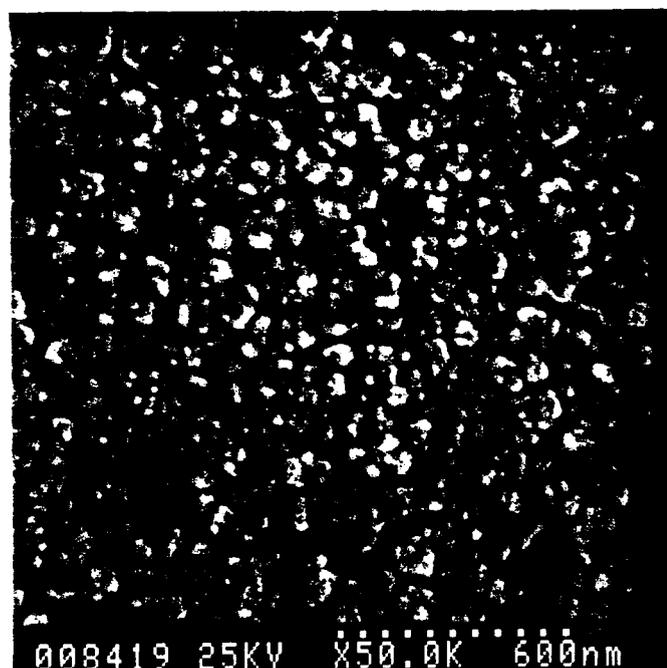
(a)



(b)

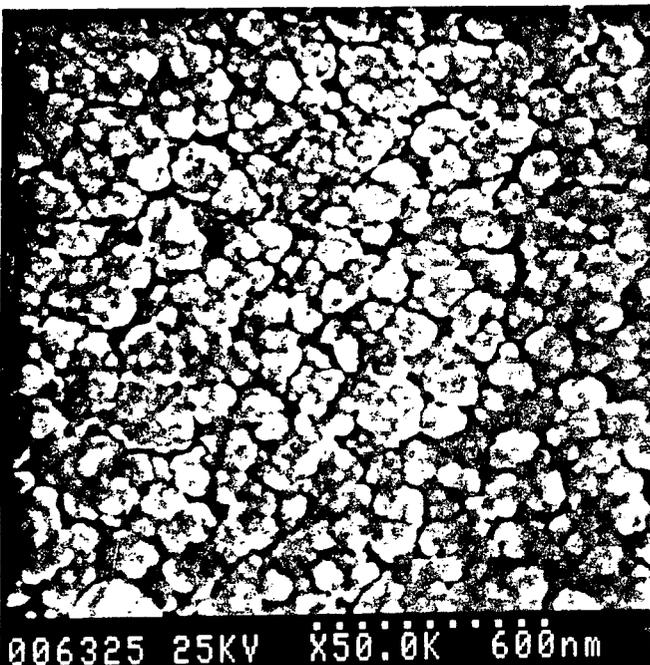


(c)

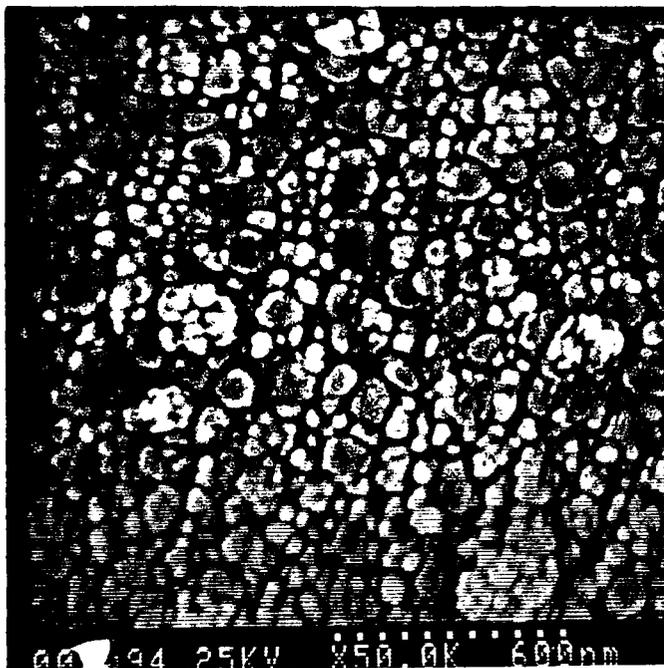


(d)

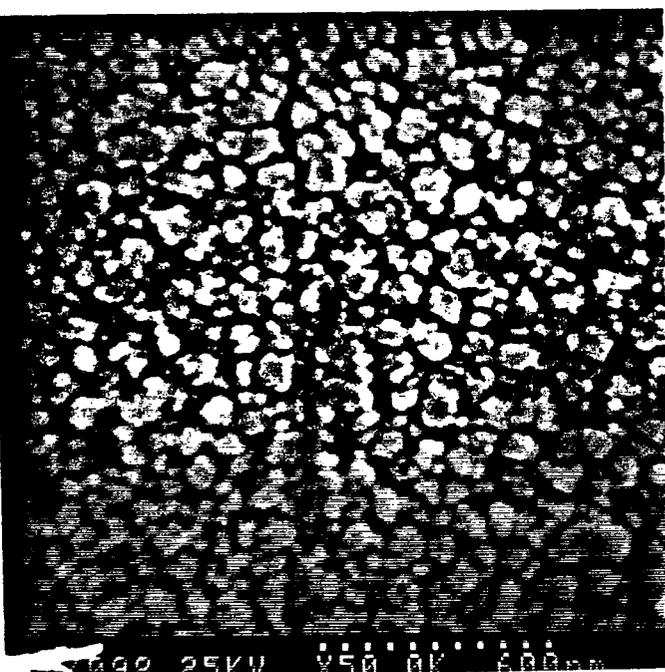
**Fig. 51** : Micrografías de muestras de CdS con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ , preparadas en condiciones iguales a excepción de la concentración de amoníaco (1.12 M (a), 1.40 M (b), 1.68 M (c) y 1.82 M (d) ).



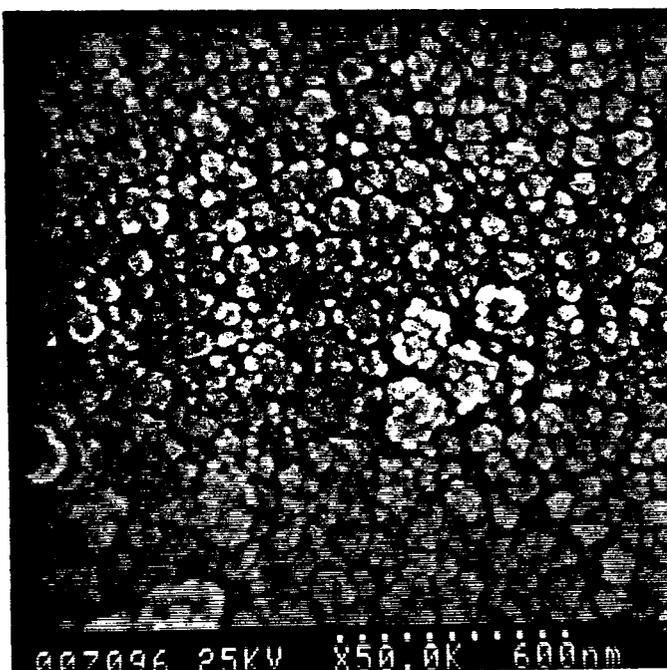
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 52 : Micrografías de muestras de CdS con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$  preparadas en idénticas condiciones, salvo la temperatura del baño de depósito ( $60^\circ\text{C}$  (a),  $65^\circ\text{C}$  (b),  $70^\circ\text{C}$  (c) y  $75^\circ\text{C}$  (d)).

CdS, que las observaciones hechas ratifican las hipótesis formuladas a partir de los resultados obtenidos de la caracterización óptica del material. Se debe indicar también que se ha encontrado una composición óptima para el baño de depósito, la cual justifica además el mecanismo de depósito propuesto, así como los órdenes parciales de reacción determinados experimentalmente para la tiourea y el  $\text{CdSO}_4$ .

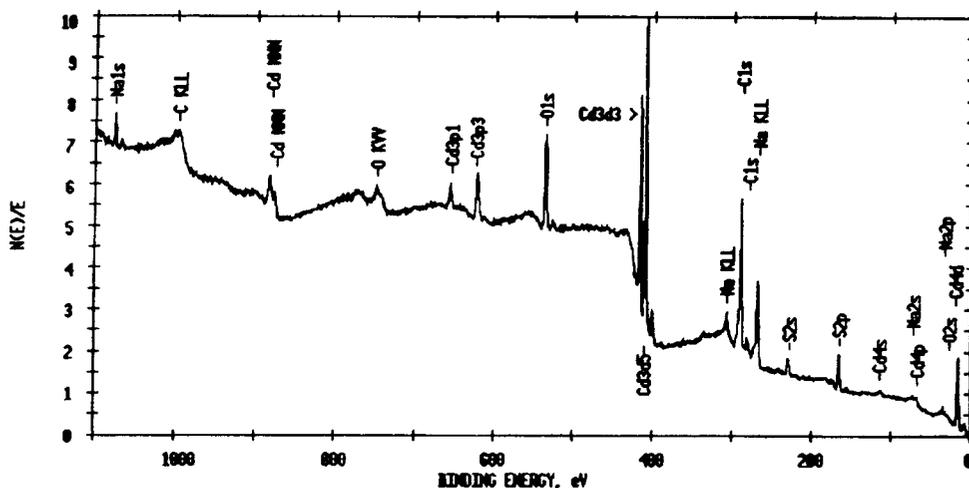
### 3.2.2.5 Estudio de la composición superficial y la uniformidad de las películas de CdS mediante XPS.

Hasta el momento hemos afirmado que las películas de CdS depositadas por este método presentan una composición que corresponde casi totalmente a CdS estequiométrico. También, apoyándonos en las imágenes de SEM, hemos afirmado que los depósitos obtenidos en condiciones estándar son continuos y uniformes. No obstante, es habitual encontrar estudios que indican la presencia de óxidos, sulfatos y cianamidas de cadmio en la superficie de películas delgadas de CdS obtenidas por CBD<sup>(56,233)(238)</sup>, cuya presencia da lugar a la aparición de estados superficiales en el material que influyen marcadamente en sus propiedades eléctricas<sup>(89)</sup>, así como, en el supuesto de fabricar un dispositivo, en las propiedades de éste como consecuencia de la presencia de estados en la interfase CdS/OCT<sup>(9,10)</sup>. Una técnica que permite detectar la presencia de estas especies en la superficie es el XPS ya que, a consecuencia del reducido recorrido libre medio de los electrones fotoinducidos por el haz de rayos X, su capacidad de detección se restringe a la zona superficial de la muestra. Por otra parte, los estudios de SEM permiten evaluar cualitativamente el grado de recubrimiento del sustrato por parte de la película; sin embargo, la presencia, más o menos dispersa, de microporos estructurales (aquello consecuencia del posible mal empaquetamiento de las partículas que componen la película) se puede caracterizar mejor mediante el uso de XPS dada su baja penetración en la película, así como el área analizada que, con una extensión de 4 mm<sup>2</sup> en este caso, es suficiente para obtener un buen promedio de los posibles microporos presentes en la película (no así de posibles macroporos normalmente consecuencia de una mala limpieza de los sustratos). Así, teniendo en cuenta la naturaleza del sustrato empleado (vidrio), la aparición de picos del silicio y su intensidad nos permiten evaluar el grado de recubrimiento de nuestras películas.

Para realizar este estudio se eligieron una serie de muestras preparadas en las condiciones que se han considerado óptimas, en lo que al recubrimiento del sustrato se refiere, ya que estas muestras son las que garantizan un mejor recubrimiento y, según los resultados hasta ahora obtenidos, no es probable que la variación de las condiciones de depósito dé lugar a diferencias notables en la composición superficial de las muestras.

La Fig. 53 presenta el espectro XPS de una película de CdS de 800 Å, depositada sobre vidrio en condiciones estándar. En primer lugar hay que resaltar la ausencia de picos de silicio, lo que indica que el recubrimiento del sustrato es completo. Sí se encuentran, sin embargo, picos correspondientes a Na, C y O (además de los esperados de Cd y S) cuya presencia debe ser cuantificada y analizada. El análisis de los diferentes picos del espectro nos ha permitido calcular el porcentaje de cada uno de los elementos presentes en la superficie de la muestra. La Tabla 23 resume el resultado del mencionado análisis del espectro. En ella se ha incluido el nivel electrónico correspondiente al pico utilizado para cuantificar la presencia de cada elemento. En primer lugar destaca la presencia de Na en la muestra, en una cantidad no despreciable. La presencia de este elemento se ha atribuido a

ESCA SURVEY 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=11.92 min  
 FILE: sample.71 MUESTRA E 15 (ANALISIS SUPERFICIAL).  
 SCALE FACTOR= 10.376 k c/s, OFFSET= 7.415 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 II



**Fig. 53 :** Espectro de XPS de una muestra preparada en condiciones estándar, con un espesor de 800 Å.

que siempre se encuentra presente en el amoníaco, por lo que su presencia en las muestras parece inevitable. También se encuentra una importante cantidad de C y O. La Fig. 54 muestra los espectros y la deconvolución de los picos correspondientes a los niveles 1s de C y O respectivamente, extraídos del espectro de la Fig. 53. El análisis del pico correspondiente al C indica que se trata de un solo pico centrado en una energía de 284.98 eV, lo que indica que todo el carbono encontrado corresponde a contaminación ambiental. No ocurre lo mismo con el análisis del pico 1s del oxígeno, el cual puede deconvolucionarse en dos, uno que representa un 12 % del O total y que corresponde a enlaces C=O y H<sub>2</sub>O (533.4 eV) y otro más importante (88 % del oxígeno total) que corresponde probablemente a OH<sup>-</sup> adsorbido (óxido nativo, 531.5 eV).

En lo que se refiere a Cd y S, los espectros y la correspondiente deconvolución de los picos asociados a los niveles electrónicos 3d<sub>5/2</sub> del Cd y 2p del S, extraídos del espectro de la Fig. 53, se han presentado en la Fig. 55. Puede verse que el pico correspondiente al

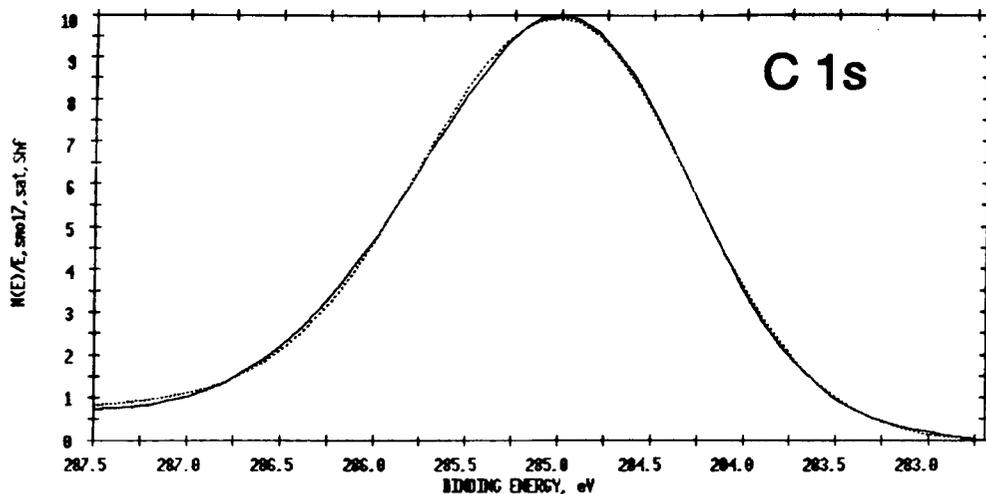
**Tabla 23** : Resultado de la cuantificación de los diferentes elementos presentes en la superficie de la muestra. Se ha indicado también el pico de cada elemento utilizado para esta determinación.

Elemento	Nivel	% atómico
Na	1s	8.09
O	1s	22.73
Cd	3d <sub>5/2</sub>	12.20
C	1s	48.63
S	2p	8.34

Cd se compone de dos picos centrados en 405.8 eV el primero (10 % del Cd total) y en 404.9 eV el segundo (90 % del Cd total). El pico en 405.8 eV corresponde a Cd oxidado al aire, mientras que el pico en 404.9 eV podría corresponder bien a CdS o a Cd(OH)<sub>2</sub>. Sin embargo, la transición Auger MNN del Cd aparece en 381.5 eV, lo que indica que se trata de CdS. Así pues, un 11 % de los átomos que componen la superficie de la muestra son átomos de Cd formando CdS. El pico correspondiente al nivel 2p del azufre también se ha interpretado como la convolución de dos picos. El primero de ellos, que supone un 4 % del S total, se centra en 163.5 eV indicando que corresponde a S elemental. El segundo pico representa un 96 % de los átomos de azufre presentes en la superficie de la muestra, y su posición (161.3 eV) indica que corresponde a CdS. Por lo tanto un 8 % del total de átomos detectados en la superficie de la muestra son átomos de S en CdS. Así, se puede normalizar y calcular que el CdS que se encuentra en la zona superficial de la muestra se compone de un 58 % de átomos de Cd y un 42 % de átomos de S, lo que, en apariencia, se aleja bastante de la estequiometría teórica.

La Fig. 56 muestra el registro XPS completo de la misma muestra de los espectros comentados anteriormente, obtenido tras efectuar un leve decapado superficial aplicando durante 18 segs. un bombardeo con iones Ar<sup>+</sup> a 3.3 KV - 2.2 μA. Una simple mirada basta para comprobar cómo los picos asociados a C y O disminuyen en intensidad hasta desaparecer prácticamente, mientras se mantienen los correspondientes a Na, S y Cd. Siguiendo un procedimiento análogo al empleado anteriormente, se cuantificó la presencia de los elementos detectados en la superficie de la muestra decapada. La Tabla 24 muestra los resultados de esa cuantificación. Al compararlos con los resultados correspondientes a la muestra sin decapar se aprecian varias cosas: en primer lugar la proporción de Na es muy similar y el leve aumento se debe más bien a la disminución de la presencia de otras especies; esto mismo ocurre con las proporciones de Cd y S. También destaca la marcada disminución en las concentraciones atómicas de C y O, lo que indica claramente que ambos elementos se concentran mayoritariamente en la superficie de la muestra, mientras que en el interior predominan Cd, S y la mencionada contaminación de Na. La Fig. 57 muestra los picos asociados a los niveles 1s de C y O respectivamente, extraídos del espectro global de

ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=3.69 min  
FILE: sample.7201 MUESTRA E 15 (ANALISIS SUPERFICIAL).  
SCALE FACTOR= 0.262 k c/s, OFFSET= 1.763 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 H



ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=7.37 min  
FILE: sample.7201 MUESTRA E 15 (ANALISIS SUPERFICIAL).  
SCALE FACTOR= 0.216 k c/s, OFFSET= 4.152 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 H

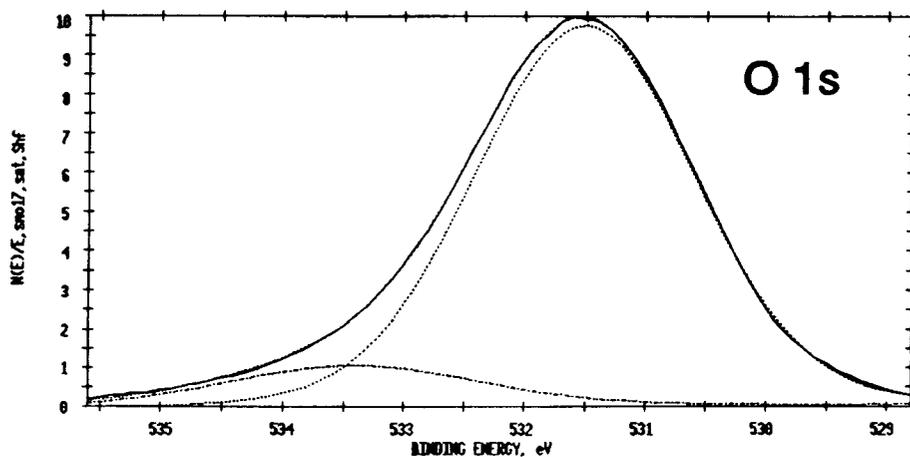
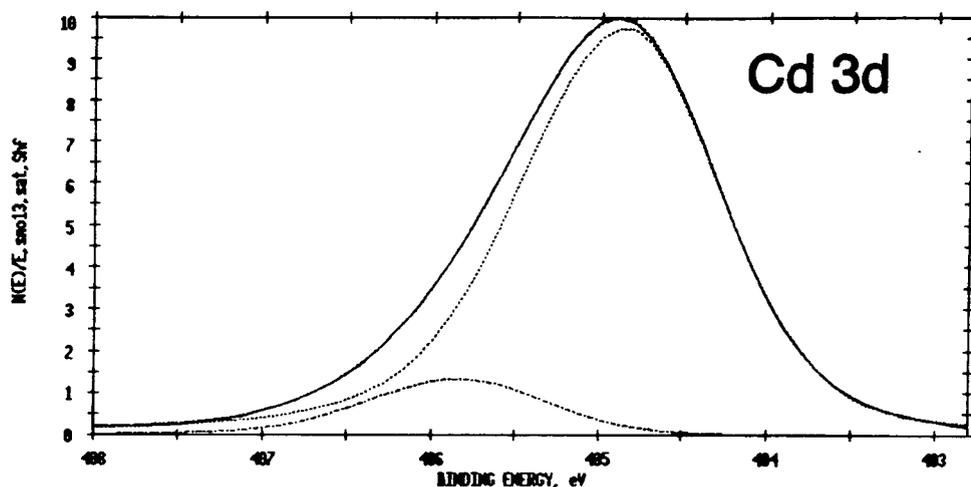


Fig. 54 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a las transiciones C1s y O1s.

ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=3.69 min  
 FILE: sample.72Cd1 NUESTRA E 15 (ANALISIS SUPERFICIAL).  
 SCALE FACTOR= 0.928 k c/s, OFFSET= 2.155 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 M



ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=11.05 min  
 FILE: sample.72S1 NUESTRA E 15 (ANALISIS SUPERFICIAL).  
 SCALE FACTOR= 0.081 k c/s, OFFSET= 1.045 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 M

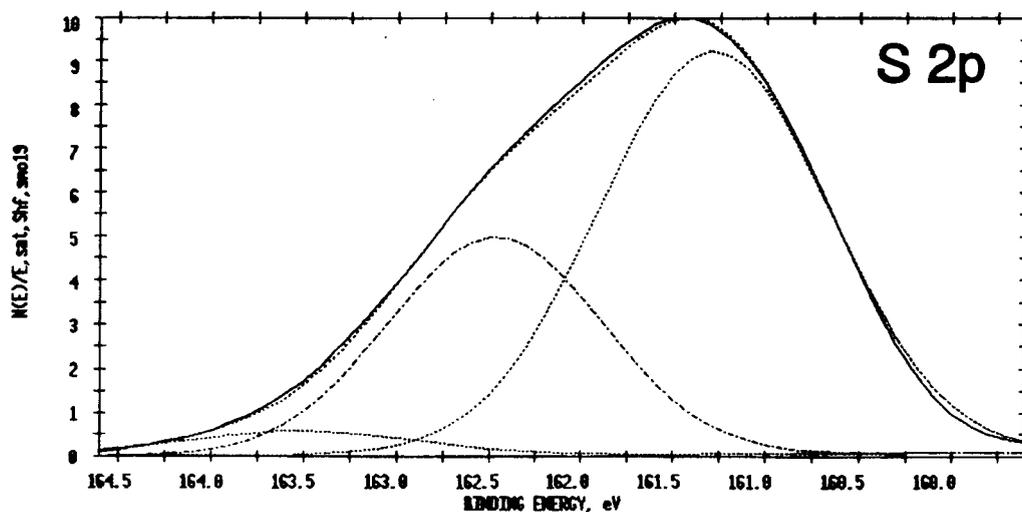
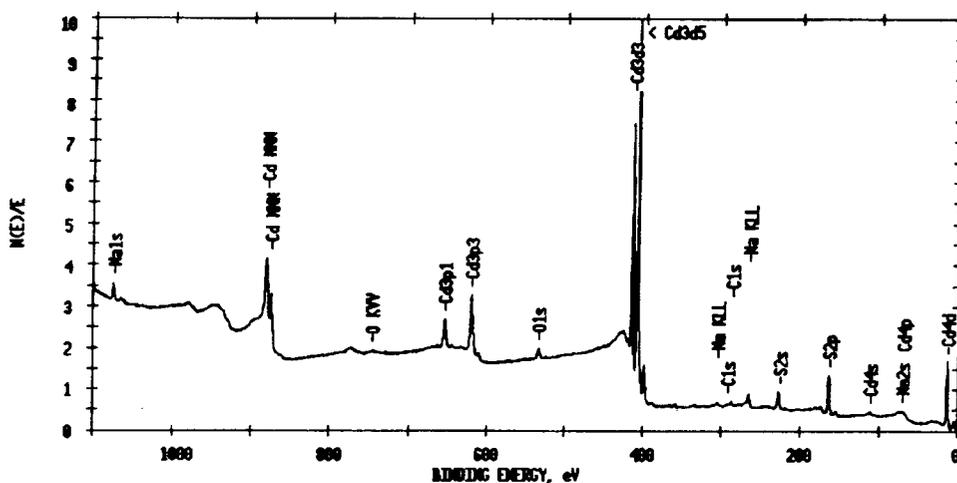


Fig. 55 : Espectros y deconvolución de los picos  $3d_{5/2}$  de Cd y  $2p$  de S.

ESCA SURVEY 3/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=19.26 min  
 FILE: sample.73 MUESTRA E 15 (ANALISIS A 1.5 nm).  
 SCALE FACTOR= 33.796 k c/s, OFFSET= 8.187 k c/s PASS ENERGY= 89.458 eV Mg 300 H



**Fig. 56 :** Espectro completo de XPS de una muestra de CdS de 800 Å de espesor, depositada en condiciones estándar, registrado tras un leve decajado superficial mediante "sputtering".

la muestra de CdS decajada superficialmente, se ha incluido la deconvolución correspondiente. Así, el pico de C1s se revela como un único pico centrado en una energía de 284.97 eV que corresponde aún a carbono de contaminación. El pico de O1s se revela como la convolución de tres picos centrados en 533.3 eV, 531.5 eV y 529.5 eV. Estos picos corresponden a H<sub>2</sub>O y C=O el primero (533.3 eV), OH<sup>-</sup> el segundo (531.5 eV) y O<sup>2-</sup> el tercero (529.5 eV), correspondiéndoles, respectivamente, el 34 %, el 60 % y el 6 % de los átomos de oxígeno detectados. El pico a 529.6 eV, que no aparecía en la superficie de la muestra, probablemente corresponde a CdO intrínseco a la muestra. La Fig. 58 muestra los picos, y la correspondiente deconvolución, asociados a los niveles 3d<sub>5/2</sub> del Cd y 2p del S, respectivamente, extraídos del espectro global de XPS de la muestra de CdS decajada superficialmente. En ella se aprecia que el pico de Cd3d<sub>5/2</sub> está centrado en 405.4 eV y, dado que la transición Auger Cd MNN aparece a una energía de 381.3 eV, parece corresponder únicamente a Cd en CdS aunque no se puede descartar una pequeña fracción de CdO, a la vista del análisis del pico O1s y pese a que la energía de la transición Auger Cd MNN no

**Tabla 24 :** Cuantificación, en % atómico, de los elementos detectados en la superficie de la muestra de CdS decapada. Se ha incluido también el nivel electrónico correspondiente al pico empleado para realizar la cuantificación.

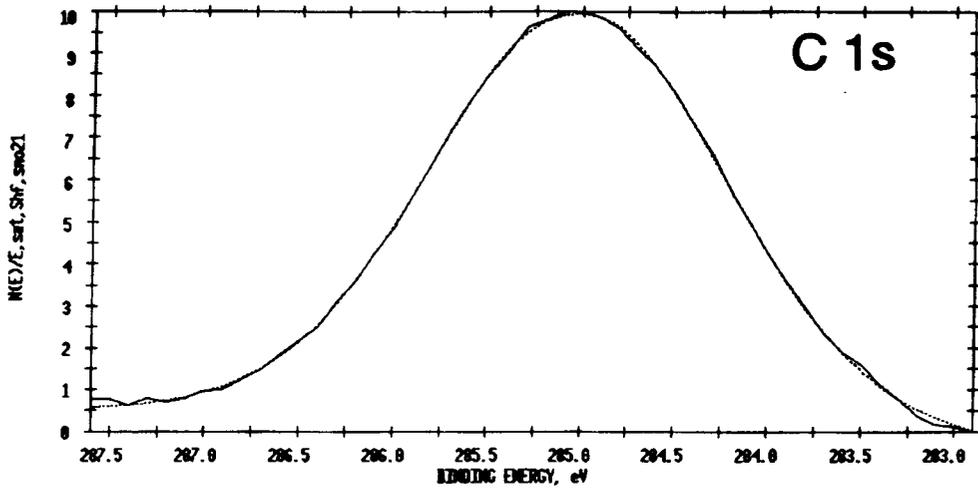
Elemento	Nivel	% atómico
Na	1s	12.09
O	1s	12.71
Cd	3d <sub>5/2</sub>	39.27
C	1s	9.58
S	2p	26.35

coincida. También se aprecia que el pico S2p se centra en una energía de 161.7 eV, que corresponde a S en CdS. Así, si se sustrae del total de átomos de Cd el 6 % que puede encontrarse en forma de CdO, se puede calcular que el CdS que se encuentra tras el decapado superficial de la muestra se compone de un 58 % de átomos de Cd y un 42 % de átomos de S, lo que coincide con lo que se había calculado en la superficie de la muestra.

Como conclusiones principales de este estudio, se puede decir que las películas delgadas de CdS preparadas por baño químico en las condiciones adecuadas, recubren totalmente el sustrato, incluso con espesores muy pequeños. También se debe mencionar la presencia de una fracción de Na contaminante, procedente del NH<sub>3</sub> empleado en la preparación de las películas. Es importante reseñar la ausencia de especies como cianamida de cadmio, así como constatar que la mayor parte del oxígeno y carbono detectados se encuentran en una región de espesor muy limitado en la superficie de la muestra y corresponden a contaminación ambiental. No obstante, se ha detectado también la presencia de una pequeña fracción de oxígeno en el interior de la muestra probablemente en forma de CdO, aunque esto no ha podido ser confirmado. Por otra parte, hay que tener en cuenta a la hora de evaluar estos resultados que la ausencia de patrones adecuados ha impedido eliminar el efecto de matriz que tiene una gran importancia en el análisis cuantitativo mediante una técnica tan sensible a este efecto como el XPS <sup>(239)</sup>, por lo que, particularmente en lo que se refiere a la estequiometría determinada para el CdS, parecen más fiables los resultados obtenidos mediante el uso combinado de EDAX y XRF. Sin embargo, sí queda claro que esa estequiometría es constante en todo el espesor de la muestra.

Toda la discusión que se ha hecho de estos resultados se ha basado en los datos que aparecen en el Handbook de XPS de Perkin-Elmer <sup>(240)</sup>.

ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=10.05 min  
FILE: sample.7401 MUESTRA E 15 (ANALISIS A 1.5 nm).  
SCALE FACTOR= 0.032 k c/s, OFFSET= 1.725 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=10.05 min  
FILE: sample.7401 MUESTRA E 15 (ANALISIS A 1.5 nm).  
SCALE FACTOR= 0.066 k c/s, OFFSET= 4.685 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 N

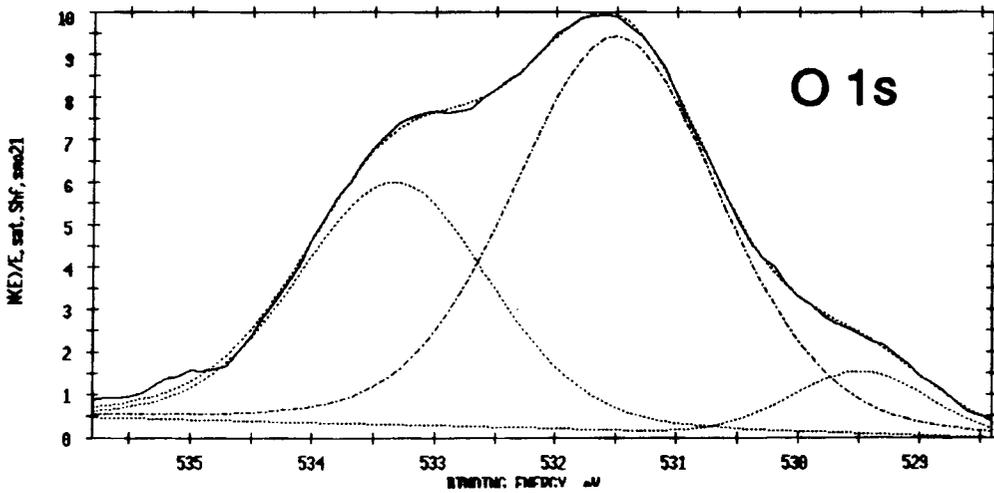
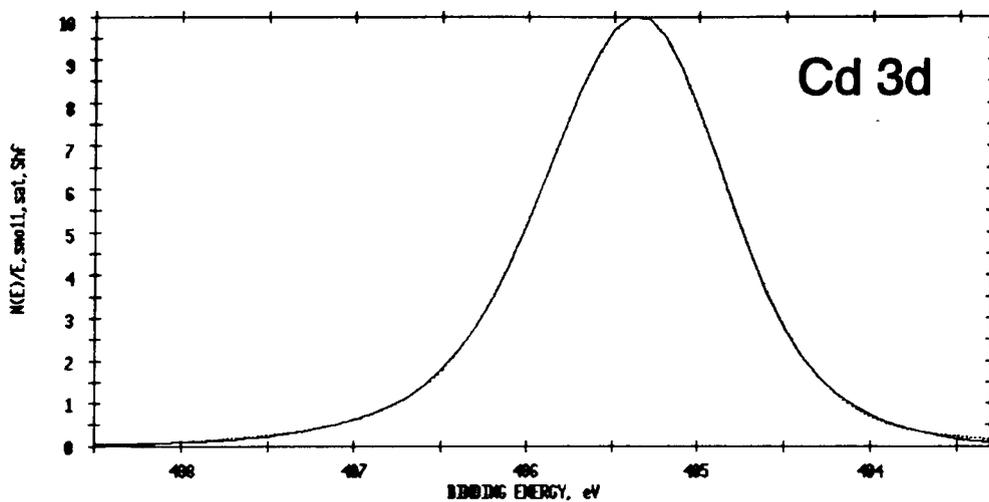


Fig. 57 : Espectro mutiplex y deconvolución de los picos correspondientes a los niveles de C1s y O1s, de la muestra de CdS decapada.

ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=3.35 min  
 FILE: sample.74cd1 NUESTRA E 15 (ANALISIS A 1.5 nm).  
 SCALE FACTOR= 2.917 k c/s, OFFSET= 3.119 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 H



ESCA CURVE FIT 9/12/94 ANGLE= 45 deg ACO TIME=10.05 min  
 FILE: sample.74s1 NUESTRA E 15 (ANALISIS A 1.5 nm).  
 SCALE FACTOR= 0.250 k c/s, OFFSET= 1.205 k c/s PASS ENERGY= 17.900 eV Mg 300 H

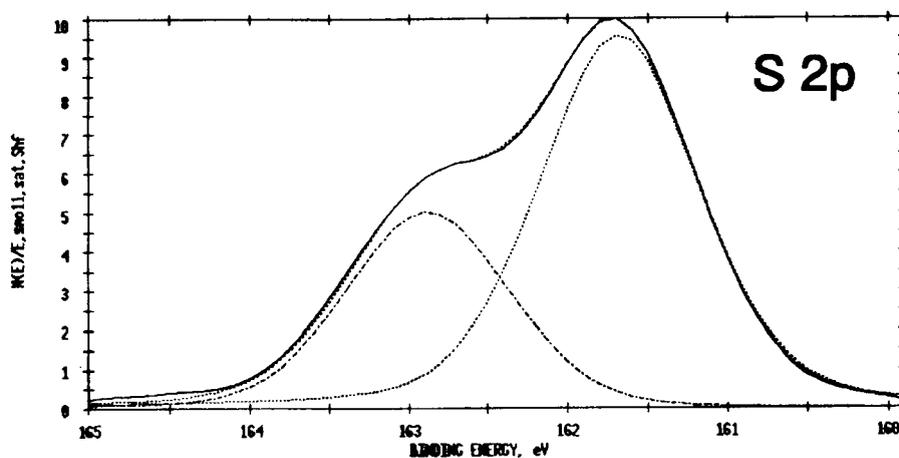


Fig. 58 : Espectros y deconvolución de los picos  $Cd3d_{5/2}$  y  $S2p$ , extraídos del espectro global de la muestra de CdS tras el decaído superficial.

### 3.2.3 Propiedades eléctricas de las láminas de CdS.

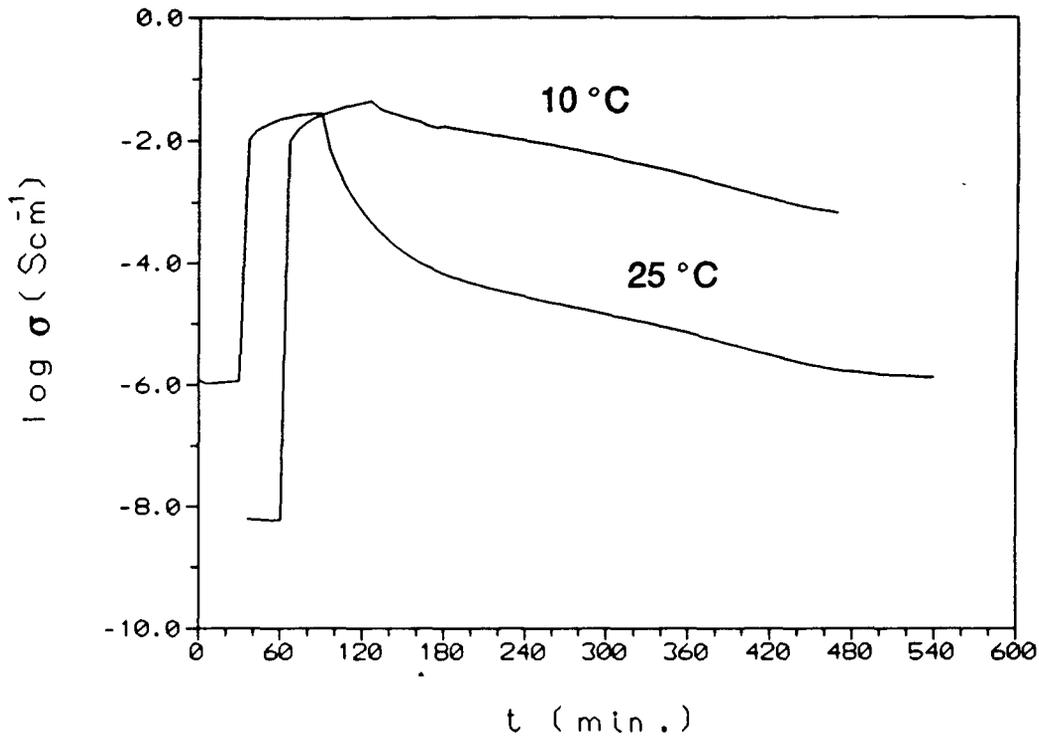
#### 3.2.3.1 Conductividad en oscuridad e iluminación.

Como ya se comentó en el apartado correspondiente, estas medidas se realizaron por el método de dos puntas, ya que el CdS (al igual que el resto de materiales estudiados en esta memoria) tiene un gap lo suficientemente elevado como para que el número de pares termogenerados sea muy pequeño. Tampoco son de esperar densidades de portadores importantes dado que la composición de las láminas indica que el número de vacantes de azufre es muy reducido. Así pues, las conductividades esperadas en oscuridad serán muy pequeñas. Por otra parte, y por las mismas razones ya expuestas, la medida de fotoconductividad será una buena indicación de la calidad del material, ya que permite evaluar cualitativamente las movilidades y tiempos de vida medios de los portadores fotogenerados, y por lo tanto cómo interaccionan esos portadores con el material, lo que depende de los defectos cristalinos, sustancias quimisorbidas, barreras de potencial en las fronteras de grano, etc...

Para empezar, es conveniente conocer cómo varía la conductividad de nuestras muestras al someterlas a un pulso de luz. La Fig. 59 muestra la evolución con el tiempo del logaritmo de la conductividad de una muestra de CdS preparada en condiciones estándar, registrada a 25°C y 10°C. Aunque no se ha realizado un estudio exhaustivo de estos transitorios, resalta a primera vista que la transición de la conductividad al iluminar es muy rápida, y será suficiente un tiempo corto de estabilización para realizar la medida de fotoconductividad. Sin embargo, ocurre lo contrario en la transición iluminación-oscuridad, siendo precisos tiempos largos de estabilización en oscuridad (varias horas) para obtener una medida fiable de conductividad en oscuridad. Esta "inercia" en la conductividad del material ha sido interpretada por varios autores como el producto de la desexcitación de los portadores fotogenerados a través de una distribución continua de trampas en el material <sup>(69,79,185-190)</sup>. El evidente aumento del tiempo de desexcitación de los portadores fotogenerados al disminuir la temperatura parece indicar que los portadores son atrapados en pozos de potencial, de los que escapan al superar por excitación térmica la barrera de potencial correspondiente, siendo atrapados sucesivamente en trampas de menor energía hasta volver a su estado de equilibrio.

En la Tabla 25 aparecen los valores medidos de conductividad en oscuridad e iluminación (AM1.5) y el factor de fotosensibilidad, de una serie de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes relaciones [TU]/[CdSO<sub>4</sub>]. Como puede verse, tanto  $\sigma_D$  como  $\sigma_p$  y S prácticamente no experimentan ninguna variación como consecuencia de variar las concentraciones de TU o CdSO<sub>4</sub>. Lo más destacable de estos resultados es el bajo valor de la conductividad en oscuridad ( $\sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ) y la fuerte fotosensibilidad. Ambos datos concuerdan con las previsiones hechas sobre la base de que el material así preparado debe estar muy poco dopado al ser mínimas las desviaciones estequiométricas observadas. Al mismo tiempo la fotosensibilidad observada indica que el material tiene pocos defectos.

La Tabla 26 muestra los valores medidos de la conductividad en oscuridad e iluminación (AM1.5) y factor de fotosensibilidad de una serie de muestras preparadas en baños en los que se varió la concentración de amoníaco. Como puede verse, los resultados son similares a los presentados en la tabla anterior, no observándose variaciones relacionadas con la variación de la [NH<sub>3</sub>] en el baño. Esto concuerda con los resultados de composición,



**Fig. 59 :** Transitorio de fotoconductividad (en forma logarítmica) de una muestra de CdS preparada en condiciones estándar, registrados a  $25^\circ\text{C}$  y  $10^\circ\text{C}$ .

en los que no se observaba ninguna variación al variar la  $[\text{NH}_3]$ . Al mismo tiempo, y dado que a partir del estudio por SEM de esta serie de muestras se observó cómo disminuía el tamaño de partícula al disminuir la concentración de amoníaco en el baño, parece obvio que esa disminución no afecta a la conductividad del material. Esto puede indicar que es la conducción en el interior de los granos la que limita la conductividad del material en lugar de las barreras de potencial en las fronteras de grano; por ello, las características eléctricas del material corresponden a las propiedades intrínsecas de éste más que a propiedades consecuencia de la naturaleza policristalina de la película. La Tabla 27 recoge los valores medidos de las conductividades en obscuridad e iluminación y el factor de fotosensibilidad de una serie de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes pH. De nuevo resalta la ausencia de variaciones en la conductividad como consecuencia de la variación del pH de la disolución de depósito. Al mismo tiempo hay que señalar que todos los valores medidos hasta el momento son muy próximos ( $\sigma_D \sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ,  $\sigma_p \sim 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  y  $S \sim 10^3$ ). La Tabla 28 contiene las conductividades en obscuridad e iluminación y el factor de fotosensibilidad

**Tabla 25 :** Conductividades en oscuridad e iluminación (AM1.5) y fotosensibilidad de una serie de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes relaciones [TU]/[CdSO<sub>4</sub>].

$(S/Cd)_{\text{baño}}$	$d (\mu\text{m})$	$\sigma_D(10^{-7} \text{ Scm}^{-1})$	$\sigma_p(10^{-4} \text{ Scm}^{-1})$	$S (10^3)$
0.8	0.10	1.49	4.77	3.20
1.0	0.10	1.03	1.87	1.81
1.2	0.10	1.06	0.45	0.42
1.4	0.10	4.10	1.57	0.38
1.6	0.10	3.88	2.52	0.65
2.0	0.10	2.89	3.22	1.11

**Tabla 26 :** Conductividades en oscuridad e iluminación (AM1.5) y factor de fotosensibilidad de una serie de muestras de CdS preparadas en baños con distintas [NH<sub>3</sub>].

[NH <sub>3</sub> ]	$d (\mu\text{m})$	$\sigma_D(10^{-7} \text{ Scm}^{-1})$	$\sigma_p(10^{-3} \text{ Scm}^{-1})$	$S(10^3)$
1.12	0.09	3.86	3.61	0.95
1.40	0.07	5.82	4.27	0.74
1.68	0.07	2.82	6.90	2.46
1.82	0.10	4.12	3.48	0.85

**Tabla 27 :** Conductividades en oscuridad e iluminación (AM1.5) y factor de fotosensibilidad de una serie de muestras preparadas en baños con diferentes pH.

pH	$d(\mu\text{m})$	$\sigma_D(10^{-7} \text{ Scm}^{-1})$	$\sigma_p(10^{-4} \text{ Scm}^{-1})$	$S (10^3)$
11.52	0.11	2.63	4.92	1.87
11.65	0.09	5.13	4.35	0.85
11.72	0.10	1.48	1.52	1.03

medidos en una serie de muestras de CdS preparadas a diferentes temperaturas. A diferencia de lo que se había observado hasta ahora, en este caso se observa claramente un aumento de

**Tabla 28 :** Conductividades en oscuridad e iluminación (AM1.5) y factor de fotosensibilidad de una serie de muestras de CdS preparadas a distintas temperaturas.

$T_{dep.}(^{\circ}C)$	$d (\mu m)$	$\sigma_D (10^{-7} Scm^{-1})$	$\sigma_p (10^{-4} Scm^{-1})$	$S (10^3)$
60	0.12	3.21	4.76	1.48
65	0.12	8.25	7.56	0.92
70	0.10	35.5	31.4	0.88
75	0.12	77.5	28.5	0.37
80	0.10	77.2	11.1	0.14

la conductividad en oscuridad al aumentar la temperatura de depósito. No obstante, el aumento es pequeño ( $\sim 20$  veces en el mejor de los casos). El aumento de la conductividad en oscuridad va acompañado de un aumento menor de la conductividad en iluminación y como consecuencia la fotosensibilidad del material disminuye. Este resultado es muy interesante si se compara con la variación de la composición observada en muestras preparadas a distintas temperaturas. En ellas se aprecia un leve aumento del número de vacantes de azufre al aumentar la temperatura de depósito, lo que da lugar a un leve incremento de la densidad de donadores en el material (aumento de  $\sigma_D$ ) y del número de defectos (disminución de S).

### 3.2.3.2 Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.

El objetivo de estas medidas es, en primer lugar, comprobar si los mecanismos de conducción en el material concuerdan con modelos simples ya conocidos, a partir de los cuales poder determinar las energías de activación que les correspondan, y en segundo lugar, teniendo en cuenta dichos modelos y las energías de activación calculadas, identificar el mecanismo de conducción. El método más apropiado para realizar este estudio es hacer medidas independientes de la variación de la conductividad ( $\sigma(T)$ ), la movilidad ( $\mu(T)$ ) y la densidad de portadores ( $n(T)$  si el semiconductor es tipo n) en función de la temperatura. En este estudio, debido a las altas resistividades de las muestras, no se pudieron realizar medidas de efecto Hall para conocer  $\mu(T)$  y  $n(T)$ , por lo que la incertidumbre a la hora de asignar las energías de activación de la conducción eléctrica en el material a un tipo de mecanismo u otro es grande. Mártil y col. <sup>(241)</sup> comprobaron que en películas delgadas policristalinas de CdS de alta resistividad ( $\rho > 10^3 \Omega cm$ ), fabricadas por pulverización catódica R.F., es la energía de activación de la concentración de portadores la mayor responsable de la energía de activación de la conductividad, ya que la movilidad sigue una ley estrictamente exponencial según el modelo de Petritz <sup>(242)</sup>:

$$\mu = \mu_o \exp\left(\frac{-q \phi_B}{kT}\right) \quad [129]$$

donde  $q\phi_B$  es la barrera de potencial en las fronteras de granos, muy pequeña ( entre 0.04 y 0.06 eV) e independiente de la conductividad del material y de las variables de preparación. Resultados similares, así como una discusión detallada de éstos, se pueden encontrar en la literatura <sup>(243)</sup>. Ahora bien, tal como se indica en la referencia n° 243, la ecuación [129] puede generalizarse incluyendo la dispersión de portadores en el interior de los granos cristalinos que componen la película, así, se cumple que :

$$\mu_o \sim \mu_g(T) \quad [130]$$

siendo  $\mu_g$  la movilidad del monocristal, que muestra una cierta dependencia de la temperatura. En este caso, teniendo en cuenta el intervalo de temperaturas estudiado (menores siempre que la temperatura de depósito), el mecanismo de dispersión intragranular que predomina es la dispersión por impurezas (intrínsecas en este caso), en el que se cumple <sup>(243)</sup>.

$$\mu_g \sim T^{\frac{3}{2}} \quad [131]$$

Si se supone que esta hipótesis puede aplicarse a nuestras películas delgadas de CdS, se podrá deducir a partir de las ecuaciones [7], [9] y [11] del capítulo 1 y [129] - [131] que  $\sigma_D(T)$  varía según:

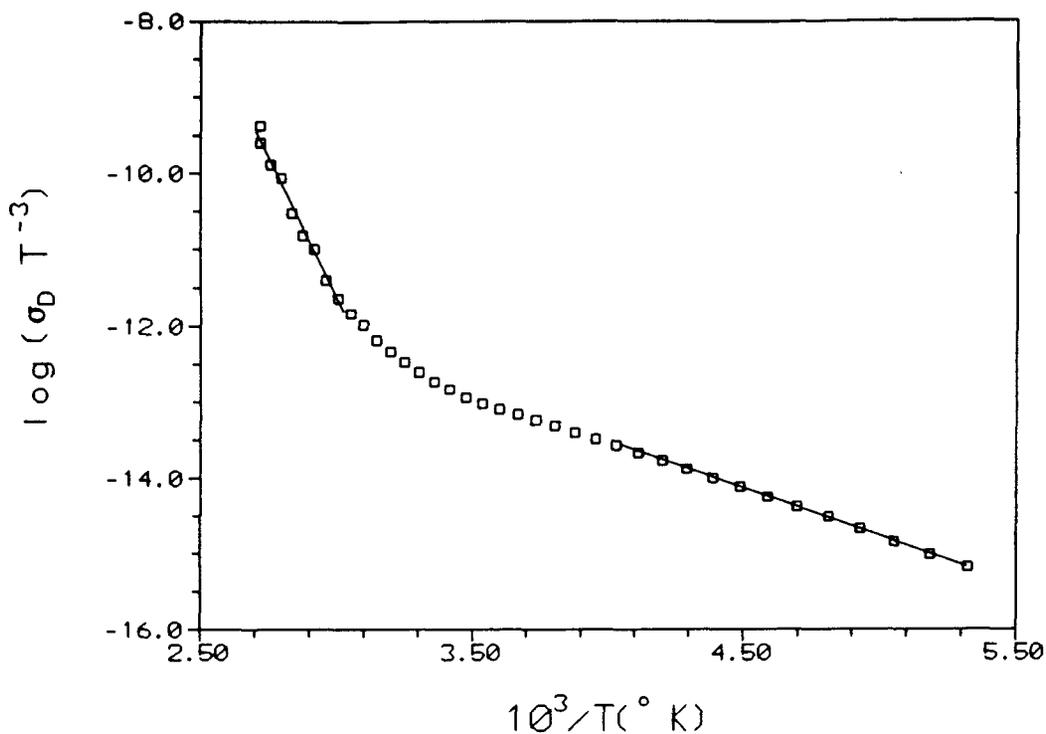
$$\sigma_D(T) = kte T^3 \exp\left(-\frac{E_c - E_a + q\phi_B}{kT}\right) \quad [132]$$

donde  $E_a$  es la energía de activación para la promoción de portadores desde niveles donadores a la banda de conducción o la energía necesaria para liberar electrones de conducción atrapados (en el caso de un semiconductor n). A temperaturas suficientemente altas  $E_a = E_F$ . Así, si se cumple este modelo, se tiene que expresando [132] en forma logarítmica:

$$\log(\sigma_D(T) T^{-3}) = kte' - 2.303 \frac{E_c - E_a + q\phi_B}{kT} \quad [133]$$

al representar  $\log(\sigma_D T^{-3})$  frente a  $1/T$  se podrá determinar  $E_a$  a partir de la pendiente de ese ajuste, utilizando un valor estimado de 0.05 eV para  $q\phi_B$ .

La Fig. 60 muestra la representación del  $\log(\sigma_D T^{-3})$  frente a  $1/T$  para una muestra de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor preparada en condiciones estándar. Como puede apreciarse, aparecen dos tramos rectos que corresponden a intervalos de temperatura justamente por encima y por debajo de temperatura ambiente. Haciendo el mencionado ajuste por mínimos cuadrados, se calculan a partir de las pendientes de esos tramos rectos unas  $E_a$  de 1.21 eV para el intervalo de temperaturas mayores que el ambiente y de 0.18 eV para temperaturas inferiores. Antes de entrar a analizar el origen de estas energías de activación se estudiará



**Fig. 60 :** Representación de  $\log(\sigma_D \cdot T^{-3})$  frente a la inversa de la temperatura para una muestra de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor preparada en condiciones estándar.

cómo influyen las condiciones de depósito sobre el comportamiento de la magnitud  $\sigma_D(T)$ . En todos los casos estudiados, la representación del  $\log(\sigma_D \cdot T^{-3})$  frente a  $1/T$  presenta dos tramos rectos apareciendo siempre el cambio de pendiente de esos tramos rectos a temperaturas entre  $20$  y  $25^{\circ}\text{C}$ . La Tabla 29 muestra los valores de  $E_a$  (una vez descontados los  $50 \text{ meV}$  de  $q\phi_B$ ) de una serie de muestras de CdS preparadas en baños con diferentes concentraciones de tiourea y  $\text{CdSO}_4$ . Como puede verse, los valores de  $E_a$  para temperaturas superiores a  $T_a$  son muy próximos y similares al calculado para la muestra preparada en condiciones estándar. Otro tanto ocurre con el valor de  $E_a$  correspondiente a  $T < T_a$ , aunque en un caso aparece un valor de  $0.33 \text{ eV}$ , más alto que los otros, que no se ha podido relacionar con otras características de la muestra. La Tabla 30 muestra los valores de  $E_a$  calculados para una serie de muestras preparadas en idénticas condiciones salvo la concentración de amoníaco del baño de depósito. De nuevo, los valores de  $E_a(T > T_a)$  son muy próximos entre sí. Por otra parte, tal como ya se vio en la Tabla 29, a temperaturas inferiores a  $T_a$  aparecen dos valores, en torno a  $0.18 \text{ eV}$  y  $0.30 \text{ eV}$ . Como se verá más

**Tabla 29** : Valores de  $E_a$  calculados para muestras de CdS preparadas en baños con diferentes relaciones  $(S/Cd)_{\text{baño}}$ ,  $T_a$  corresponde a la temperatura ambiente.

$(S/Cd)_{\text{baño}}$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_a^{T>T_a}$ (eV)	$E_a^{T<T_a}$ (eV)
0.8	0.10	1.22	0.18
1.2	0.10	1.21	0.33
1.4	0.10	1.21	0.18
1.6	0.10	1.25	0.15
2.0	0.10	1.20	0.18

**Tabla 30** : Valores de  $E_a$  calculados para muestras de CdS preparadas en baños con diferentes  $[\text{NH}_3]$ .

$[\text{NH}_3]$	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_a^{T>T_a}$ (eV)	$E_a^{T<T_a}$ (eV)
1.12	0.09	1.27	0.30
1.40	0.07	1.25	0.30
1.68	0.10	1.25	0.18
1.82	0.10	1.28	0.33

adelante, ambas energías corresponden a niveles de impurezas intrínsecas (vacantes de azufre) con diferentes grados de ionización; no obstante, el porqué de que aparezca uno u otro nivel no se ha podido correlacionar con otras características de las muestras o de las condiciones de preparación. La Tabla 31 muestra los valores de  $E_a$  calculados para una serie de muestras

**Tabla 31** : Valores de  $E_a$  calculados para una serie de muestras preparadas en baños idénticos a excepción del pH.

pH	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_a^{T>T_a}$ (eV)	$E_a^{T<T_a}$ (eV)
11.52	0.11	1.22	0.18
11.65	0.09	1.25	0.16
11.72	0.10	1.26	0.18

preparadas en idénticas condiciones a excepción del pH de la disolución. En este caso se vuelven a encontrar valores de  $E_a$  similares a los encontrados hasta ahora, tanto para  $T > T_a$  como para  $T < T_a$ , sin que se observe ninguna influencia del pH de la disolución de depósito sobre  $E_a$ . En el caso de muestras preparadas a diferentes temperaturas (Tabla 32) la situación es similar, encontrándose valores para la energía de activación que no muestran una

**Tabla 32 :** Valores de  $E_a$  calculados para muestras de CdS preparadas en baños a diferentes temperaturas de depósito.

$T_{dep.}$ (°C)	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_a^{T > T_a}$ (eV)	$E_a^{T < T_a}$ (eV)
80	0.10	1.25	0.45
75	0.12	1.25	0.33
70	0.10	1.25	0.30
65	0.12	1.21	0.32
60	0.10	1.21	0.18

dependencia evidente de la  $T_{dep.}$ , y que coinciden con los encontrados hasta ahora para muestras preparadas en condiciones muy diferentes.

Como resumen de todo esto se puede decir, en primer lugar, que no se observa ninguna influencia de las variables de preparación sobre las energías de activación de portadores y en segundo lugar, que mientras a temperaturas por encima de temperatura ambiente se encuentra un único valor de  $E_a$  (1.20 - 1.28 eV), muy próximo a  $E_g/2$ , a temperaturas inferiores a temperatura ambiente se han encontrado varios valores de  $E_a$ . No obstante, los valores de  $E_a$  calculados para  $T < T_a$  no se distribuyen de forma continua o aleatoria sino que se localizan en valores en torno a 0.18, 0.30 y 0.45 eV, que coinciden con algunos de los estados localizados en el gap que otros autores han encontrado en CdS <sup>(241)(244)-(245)</sup>.

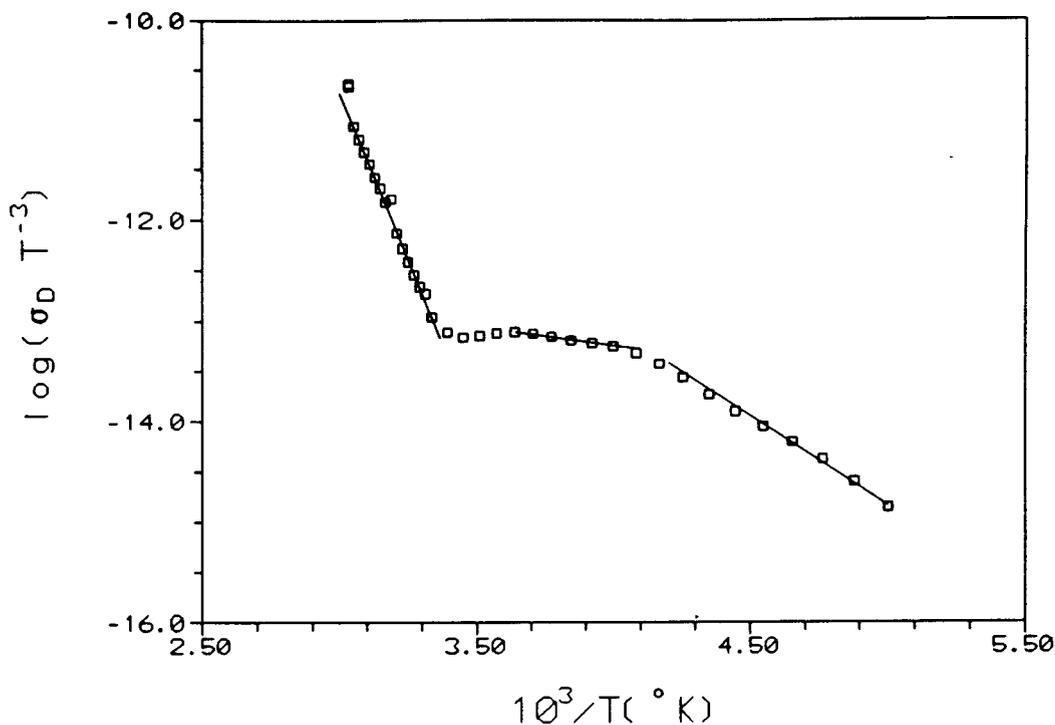
Dado que aparentemente ninguna de las características de las muestras o de las condiciones de preparación justifica el que aparezcan uno u otro de esos niveles localizados en el gap, se hizo un estudio sobre 60 muestras de 0.1  $\mu\text{m}$  preparadas en condiciones estándar. Todas ellas presentaron una  $E_a$ , para  $T > T_a$ , comprendida entre 1.20 y 1.28 eV. Sin embargo, a temperaturas inferiores a temperatura ambiente se encontraron varios valores para la  $E_a$  que se distribuían de la siguiente manera : en un 72 % de las muestras aparecía un valor de 0.15 - 0.18 eV, en un 17 % un valor de 0.20 - 0.23 eV, en un 11 % un valor de 0.30 - 0.34 eV y en un 10 % un valor de 0.44 - 0.46 eV. Tal como ya se ha indicado, estas energías coinciden con las determinadas previamente por otros autores <sup>(244,245)</sup>, los cuales las han identificado como las correspondientes a estados localizados a esas energías por debajo de la banda de conducción y que actúan como trampas. Así mismo, también esos autores encontraron una distribución estadística de niveles en muestras similares, sin encontrar una

justificación para la aparición de unos u otros niveles.

A la vista de estos resultados, y teniendo en cuenta que en todos los casos aparece una energía de activación de portadores en torno a 1.25 eV para  $T^a > T_a$ , que es prácticamente el valor de  $E_g/2$ , se puede interpretar la conducción en nuestras muestras de la siguiente forma: la energía de activación detectada a  $T^a > T_a$  corresponde a la excitación térmica de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción y es por lo tanto una conducción en estados extendidos. El hecho de que esa energía de activación tenga un valor próximo a  $E_g/2$  indica que este material es prácticamente intrínseco, como es de esperar, ya que no ha sido dopado intencionadamente y tampoco se han encontrado desviaciones estequiométricas que justifiquen un dopado intrínseco. A temperatura ambiente y por debajo de ésta, la conducción se produce a través de los pocos electrones que aportan las vacantes de azufre que existen en este material; no obstante, esos electrones se encuentran atrapados en niveles localizados por debajo de la banda de conducción, de los que son liberados por excitación térmica al superar una cierta barrera de energía, pasando a ser electrones libres. La validez del mecanismo propuesto se puede apreciar mejor en la Fig. 61. En esta figura se ha representado la variación del  $\log(\sigma_D \cdot T^{-3})$  frente a  $1000/T$  para una muestra de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor preparada en condiciones estándar. Esta representación es análoga a la de la Fig. 60 salvo la aparición de una región en que la conductividad varía muy levemente con la temperatura, justamente en la transición de un mecanismo de conducción al otro. Este comportamiento sólo se detectó en un 2 % de las muestras estudiadas; no obstante, ilustra perfectamente lo que ocurre aunque no siempre se detecte. En esa figura se observa una zona a  $T < T_a$  en que la conductividad del material aumenta suavemente al aumentar la temperatura, esa evolución corresponde con el mecanismo de conducción a través de la liberación de electrones atrapados en niveles localizados en el gap. A continuación aparece una zona en la que la variación de la conductividad es prácticamente nula, calculándose una energía de activación en esa región de 52 meV. Ese comportamiento parece responder a la liberación de todos los electrones que se encontraban atrapados, con lo que cesa el aporte de nuevos portadores de carga, y el levísimo aumento de la conductividad observado es consecuencia del aumento de la movilidad de los portadores libres. Así, parece ahora plenamente justificada la hipótesis que se planteó al principio de la discusión del comportamiento de  $\sigma_D$  en función de la temperatura, en que se supuso un valor de  $q\phi_B$  constante de unos 50 meV. Posteriormente, cuando la energía térmica es suficiente para promocionar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, se produce un incremento pronunciado de la conductividad con una energía de activación,  $E_a = E_c - E_F$ , que toma un valor muy próximo a  $E_g/2$  ya que el nivel de Fermi del material, debido al carácter prácticamente intrínseco de éste, se sitúa en el centro del gap.

### 3.2.3.3 Característica C-V electroquímica.

El empleo de esta técnica tiene como objetivo la determinación del carácter del semiconductor y la densidad neta de portadores. Como ya se indicó en los apartados 1.4.3.3 y 2.4.3, para conseguir este objetivo es necesario hacer las medidas en unas condiciones adecuadas para que sea aplicable el modelo de Mott-Schottky, y que el comportamiento de la interfase semiconductor-electrolito sea asimilable al del circuito equivalente de la Fig. 22, eliminando  $C_H$ ,  $C_{GC}$ , y  $R_{SC}$ , con lo que el circuito se reduce a un circuito RC en serie del que se puede determinar fácilmente la resistencia del electrolito y la capacidad del semiconductor a partir de las partes real e imaginaria, respectivamente, de la impedancia asociada a ese

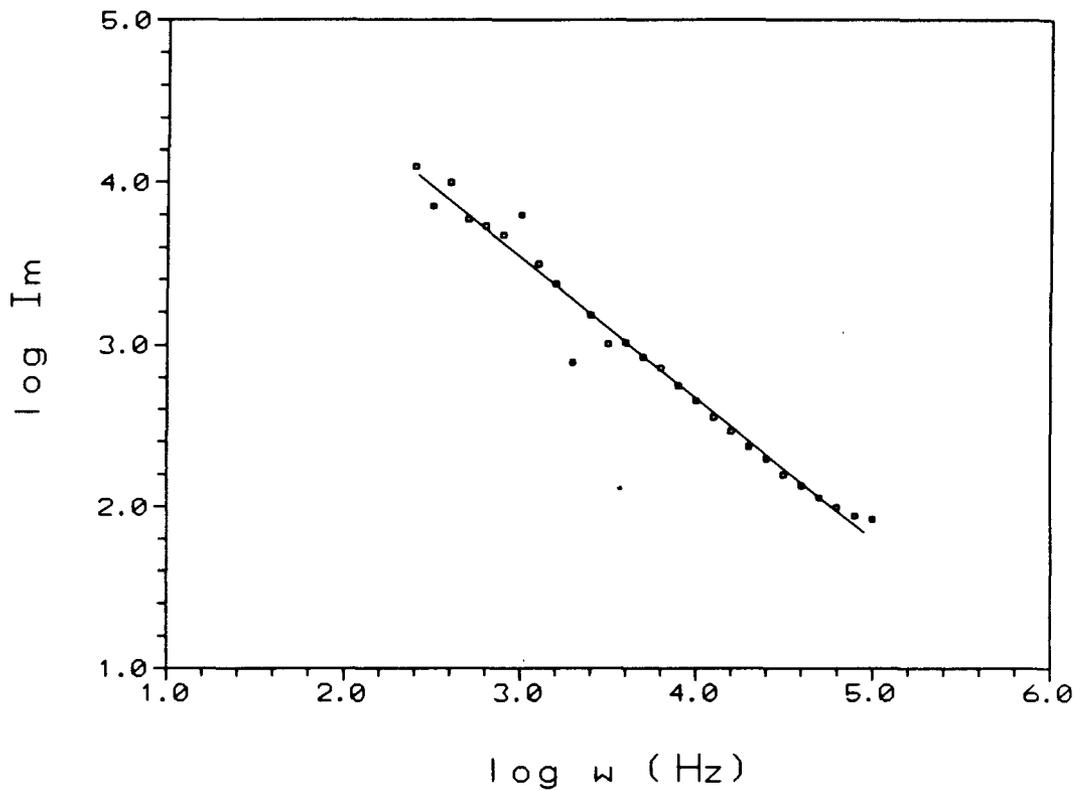


**Fig. 61** : Variación del  $\log(\sigma_D \cdot T^{-3})$  con  $1000/T$  observado en un 2 % de las muestras estudiadas, preparadas en condiciones estándar.

circuito al someterlo a una polarización alterna. Por otra parte, tal como se indicó con anterioridad, para realizar estas medidas la película delgada de CdS debe depositarse sobre un sustrato conductor. En este trabajo se emplearon sustratos de vidrio recubiertos de una película conductora de  $\text{SnO}_2$ .

El primer paso es encontrar un electrolito adecuado a este propósito. Después de varias pruebas se encontró que se obtienen buenos resultados empleando un tampón AcH(1 M)/Ac(0.75 M) de pH 4.7 en el que el potencial red-ox del par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  a  $25^\circ\text{C}$  es de aproximadamente -0.28 V vs. NHE (-0.47 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat)), o expresado en la escala absoluta de energías, de - 4.32 eV. El siguiente paso es encontrar el intervalo de polarización en que el electrodo de trabajo (la película de CdS) se comporta como una interfase cuasi-idealmente polarizable. Mediante voltametría cíclica se determinó que el electrodo Vidrio/ $\text{SnO}_2$ /CdS era estable en un intervalo de potenciales de -1.0 a 1.0 V vs. Ag/AgCl, KCl(sat.) observándose solamente corrientes capacitivas (carga y descarga de la

doble capa) y no corrientes atribuibles a reacciones faradaicas debidas a la descomposición del electrolito o del electrodo (a partir de ahora todos los potenciales se referirán al electrodo Ag/AgCl, KCl (sat.) que es el que se ha empleado en la realización de este trabajo). Por otra parte, se sabe que la amplitud de la polarización sinusoidal aplicada a la interfase semiconductor-electrolito debe ser lo suficientemente baja para que  $R_{sc}$  sea despreciable, por ello se eligió una amplitud de 10 mV. La Fig. 62 muestra la variación del logaritmo de la

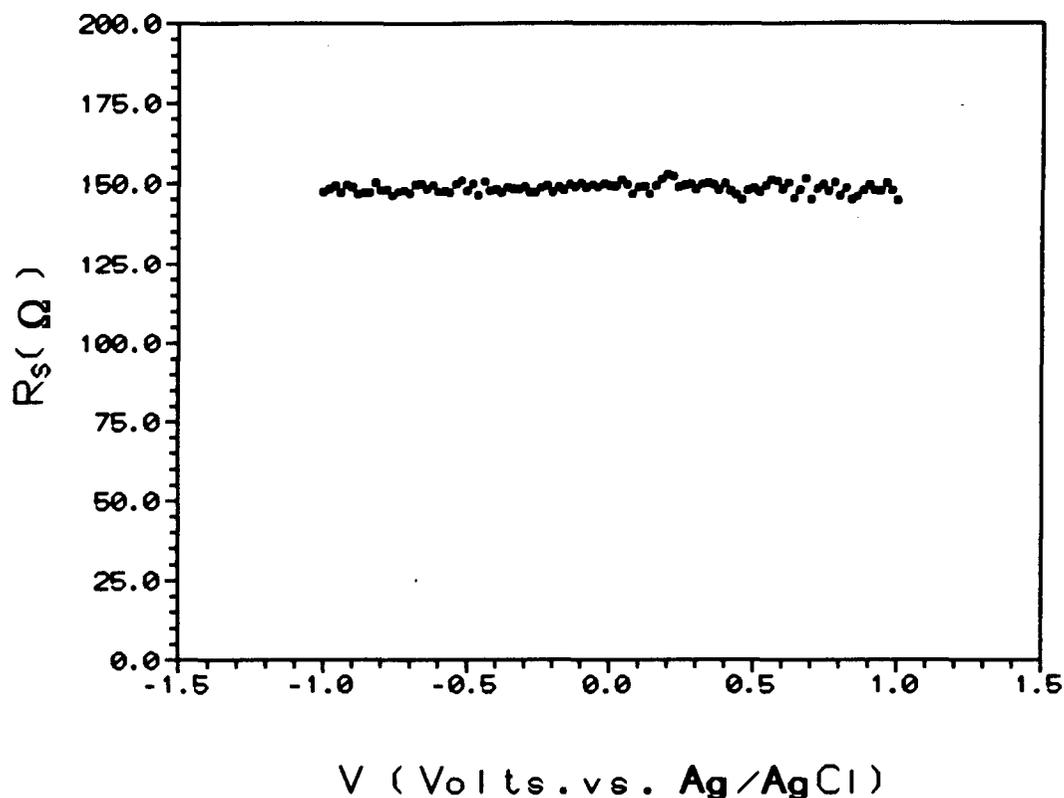


**Fig. 62 :** Variación del log Im vs. log  $\omega$  para una muestra de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor, preparada en condiciones estándar.

parte imaginaria de la impedancia con el logaritmo de la frecuencia de la polarización alterna aplicada. Se observa una zona lineal con pendiente  $-0.9$  que va desde  $250$  a  $10^5$  Hz. Esto indica que en ese intervalo de frecuencias nuestra interfase semiconductor-electrolito se comporta como el circuito equivalente propuesto.

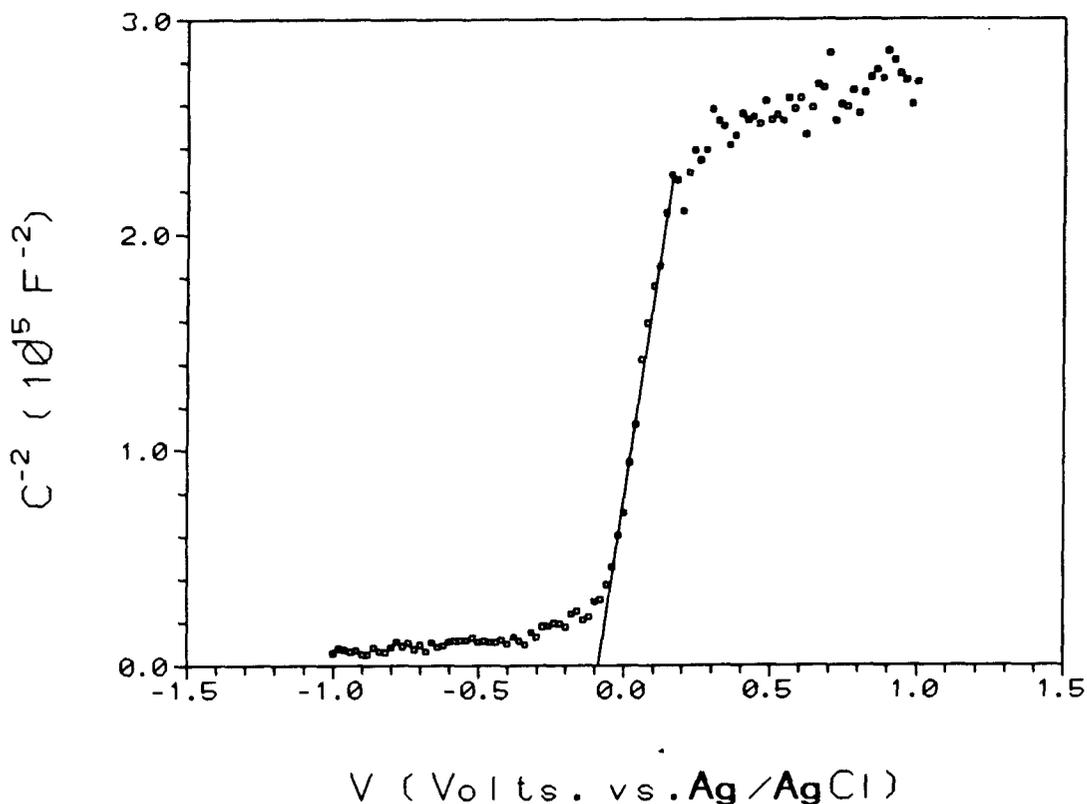
Una vez encontrado un electrolito adecuado y establecidas las condiciones óptimas de medida, se realizaron una serie de medidas para muestras de CdS preparadas en condiciones

estándar sobre el mencionado substrato conductor. La Fig. 63 es la representación de la parte



**Fig. 63 :** Representación de la parte real de la impedancia vs. V (Volt. vs. Ag/AgCl) para una muestra estándar de CdS de  $0.12 \mu\text{m}$  sobre  $\text{SnO}_2$ .

real de la impedancia ( $R_s$ ) frente a la polarización, obtenida para una muestra de CdS estándar de  $0.12 \mu\text{m}$  depositada sobre Vidrio/ $\text{SnO}_2$ . La medida se realizó en las condiciones que se consideran óptimas, que son: Ampl. = 10 mV, W = 100 kHz,  $v = 10 \text{ mV/seg}$ ,  $V_{\text{apl}} = [-1.0, 1.0]$  Volts. Como puede verse, no se produce prácticamente ninguna variación en todo el intervalo de potencial estudiado. Esto indica de nuevo la validez del circuito equivalente propuesto para interpretar nuestra interfase semiconductor-electrolito, de forma que la parte real de la impedancia nos da directamente la resistencia del electrolito, que en este caso está en torno a 160 Ohmios. La Fig. 64 es la representación de  $C^{-2}$  frente a la polarización, correspondiente a la misma muestra de la figura anterior. En esa representación se distinguen claramente tres zonas diferentes, una primera zona a potenciales más negativos en que prácticamente la capacidad no varía con la polarización del semiconductor, una segunda zona en que  $C^{-2}$  varía linealmente y de forma acusada con el potencial aplicado con



**Fig. 64 :** Representación de  $C^{-2}$  vs.  $V$  (Volt. vs.  $Ag/AgCl$ ) para una muestra estándar de  $CdS$  de  $0.12 \mu m$  sobre  $SnO_2$ .

una pendiente positiva; en esa zona es precisamente donde se cumple el modelo de Mott - Schottky y según éste, esa pendiente positiva indica que el semiconductor es **tipo n**.

Finalmente, cuando el potencial se hace aún más positivo aparece de nuevo una zona en que la capacidad no varía con la polarización del electrodo. Como ya he dicho, la zona en que se produce una variación lineal de  $C^{-2}$  con la polarización es donde se cumple el modelo de Mott-Schottky en la aproximación de depleción. En polarizaciones más negativas, el semiconductor no se encuentra en depleción sino en acumulación, y la dependencia de  $C$  con  $V$  es menor y se ajusta a otro modelo <sup>(89)</sup>. Como ya se ha adelantado, en la región de potenciales en que el semiconductor se encuentra en depleción, una variación lineal de  $C^{-2}$  con  $V$  con pendiente positiva indica que el semiconductor es tipo n. Por otra parte, de la pendiente del ajuste a una recta, por mínimos cuadrados, de esa zona se puede calcular la densidad de niveles donadores ( $N_D$ ), puesto que se trata de un semiconductor tipo n. En el caso de la Fig. 64, utilizando un valor de 10 para la constante dieléctrica del  $CdS$  <sup>(246)</sup>, se

calcula una densidad de niveles donadores,  $N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Ese valor tan bajo de  $N_D$  indica que el semiconductor está muy levemente dopado; esto es lo que se debe esperar dado que no se han introducido impurezas dopantes y las desviaciones estequiométricas observadas son muy pequeñas (y siempre producen un dopado n).

En la transición de la acumulación a la depleción se pasa por una situación en que la capacidad del semiconductor vale 0 ya que las bandas no se doblan y la anchura de la zona de carga espacial se anula. Esa polarización en que las bandas no se doblan es el denominado potencial de banda plana. En el caso de la Fig. 64  $V_{fb}$  se encuentra a -70 mV vs. Ag/AgCl (127 mV vs. NHE = - 4.73 eV respecto al nivel de vacío).

La tercera zona observada corresponde a los potenciales más positivos. En esa región de polarización el semiconductor se encuentra en depleción profunda y se comporta como un dieléctrico puro, por lo que la capacidad no varía con la polarización. En esa situación la capacidad se puede calcular mediante la ecuación de capacidad de un condensador plano:

$$C_{sc} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad [134]$$

de manera que conocidos  $\epsilon_0$  y  $\epsilon$  (constante dieléctrica relativa del material) se puede calcular el espesor de la película. En el caso de la Fig. 64 se calculó un valor de  $0.13 \mu\text{m}$ , muy próximo al medido con el perfilómetro ( $0.12 \mu\text{m}$ ).

Esta medida se repitió en varias muestras preparadas en baños a  $60^\circ\text{C}$  con diferentes composiciones, obteniéndose resultados muy similares en todos los casos, tanto en el valor de  $N_D$  como en el de  $V_{fb}$ , lo que indica que la composición del baño de depósito no influye sobre la densidad de niveles donadores presentes en el material. Esto está en buen acuerdo con los resultados previos referentes a composición, conductividades en oscuridad e iluminación y dependencia de la conductividad con la temperatura.

Por otra parte, anteriormente se había encontrado que existía una pequeña dependencia de la composición y la conductividad en oscuridad respecto a la temperatura de depósito de las películas de CdS. Por ello se hizo un estudio más detallado de las curvas C-V correspondientes a una serie de muestras preparadas a diferentes temperaturas. El resultado del cálculo de  $N_D$  y  $V_{fb}$  para estas muestras aparece en la Tabla 33. Se puede ver que se produce un levísimo incremento del valor de  $N_D$  al aumentar la temperatura de depósito; esto concuerda con los resultados de composición y conductividad obtenidos para estas muestras. Por otra parte, la pequeña magnitud de ese incremento es lógica teniendo en cuenta que también es muy pequeño el incremento de vacantes de azufre que se detectó. En lo que se refiere al  $V_{fb}$  no se aprecia prácticamente ninguna variación. Esto es lo normal teniendo en cuenta que las posibles variaciones, en el caso de existir, serán muy pequeñas y quedan enmascaradas por el error que se comete al evaluar  $V_{fb}$  a través de la extrapolación al corte con el eje de abscisas del ajuste de  $C^{-2}$  vs. V en la zona lineal.

En conclusión, se puede decir que las películas de CdS preparadas por este método son prácticamente intrínsecas, presentando un ligero dopado como consecuencia de las vacantes de azufre. Por otra parte, ese dopado es casi insensible a las condiciones de depósito, observándose sólo una pequeña influencia de la temperatura de depósito.

**Tabla 33** : Valores de  $N_D$  y  $V_{fb}$  calculados a partir de las curvas C-V, para una serie de muestras de CdS preparadas en baños de composición estándar a diferentes temperaturas.

$T_{dep.} (^{\circ}C)$	$d (\mu m)$	$N_D (10^{16} cm^{-3})$	$V_{fb} (mV \text{ vs. } Ag/AgCl)$
60	0.12	1.10	- 71
65	0.12	1.69	- 77
70	0.10	1.98	- 73
75	0.12	2.25	- 62
80	0.10	2.98	- 61

### 3.2.4 Estudios de homogeneidad de las películas de CdS.

Dado que el objetivo final de la preparación de estas películas delgadas de CdS es la fabricación de células solares en tamaños adecuados para la fabricación de módulos solares, un punto de gran importancia es la obtención de estas películas con una buena homogeneidad. La caracterización de la homogeneidad de las películas requiere la elección de las propiedades más significativas de éstas, que cumplan simultáneamente dos propósitos: ser buenos indicadores del grado de homogeneidad de las películas y al mismo tiempo de la calidad de éstas para la formación del dispositivo. En este estudio se eligieron, por cumplir con esos propósitos y porque la realización de las medidas necesarias no es muy complicada, el espesor, el valor de  $E_g$  (la transparencia), y las conductividades en oscuridad e iluminación.

Estas magnitudes fueron medidas en diferentes puntos distribuidos en toda la superficie de muestras con  $36 \text{ cm}^2$  de área. Con los resultados se elaboraron mapas topográficos, en el caso de  $E_g$ , y mapas tridimensionales en los demás casos, para evaluar el grado de uniformidad. La Fig. 65 muestra el mapa de espesor medido en una muestra preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.13 \mu m$ . En él se puede apreciar que en general las variaciones observadas a lo largo y ancho de las muestras son insignificantes. Así, el valor medio del espesor es de  $0.135 \mu m$  y la dispersión en torno a ese valor es menor de  $0.005 \mu m$ .

Otro tanto ocurre con el mapa topográfico de  $E_g$  (Fig. 66), que con un valor medio de  $2.489 \text{ eV}$  presenta unos valores máximo y mínimo de  $2.494$  y  $2.484 \text{ eV}$  respectivamente.

La Fig. 67 presenta un mapa tridimensional de la conductividad en oscuridad de la misma muestra. Los valores medidos oscilan entre  $4.36 \times 10^{-7}$  y  $1.16 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ , lo que indica una dispersión muy pequeña teniendo en cuenta el orden de magnitud medido.

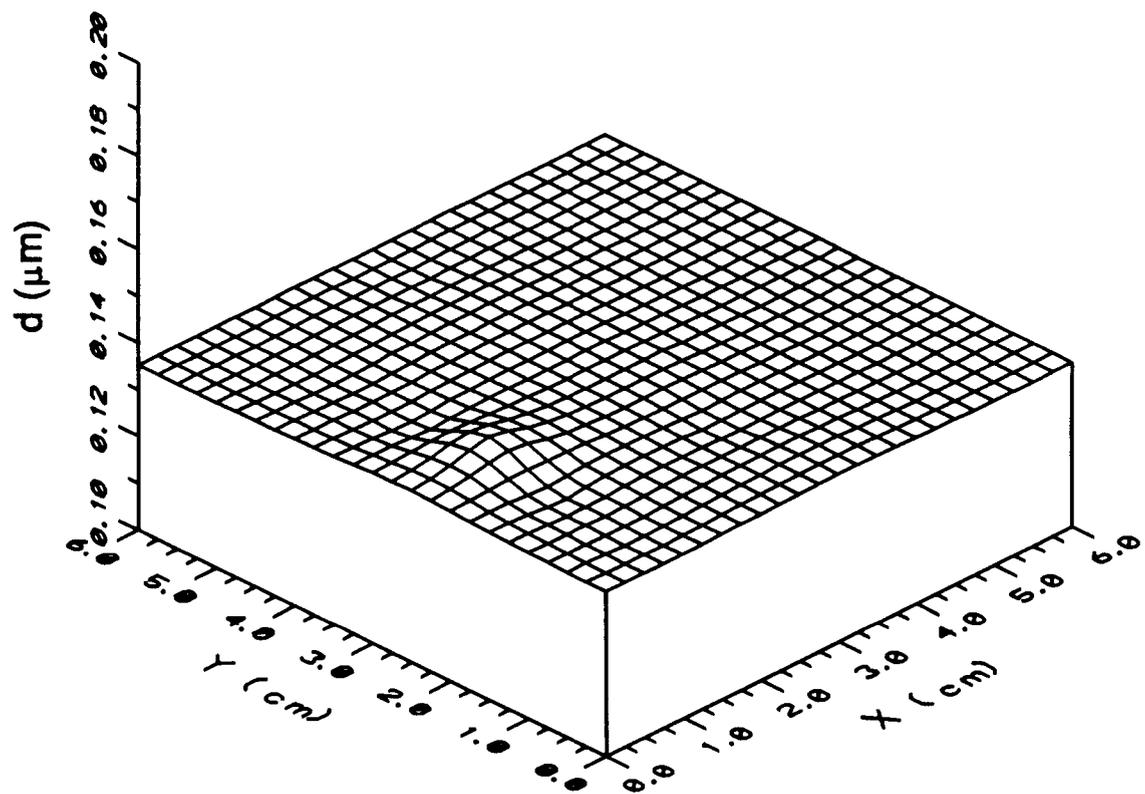
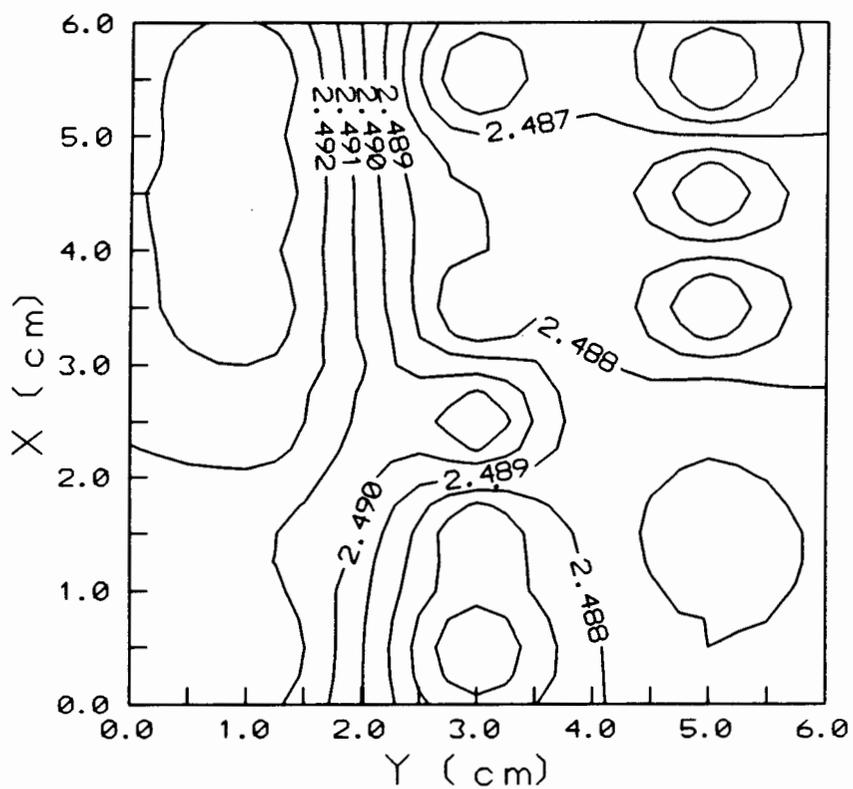
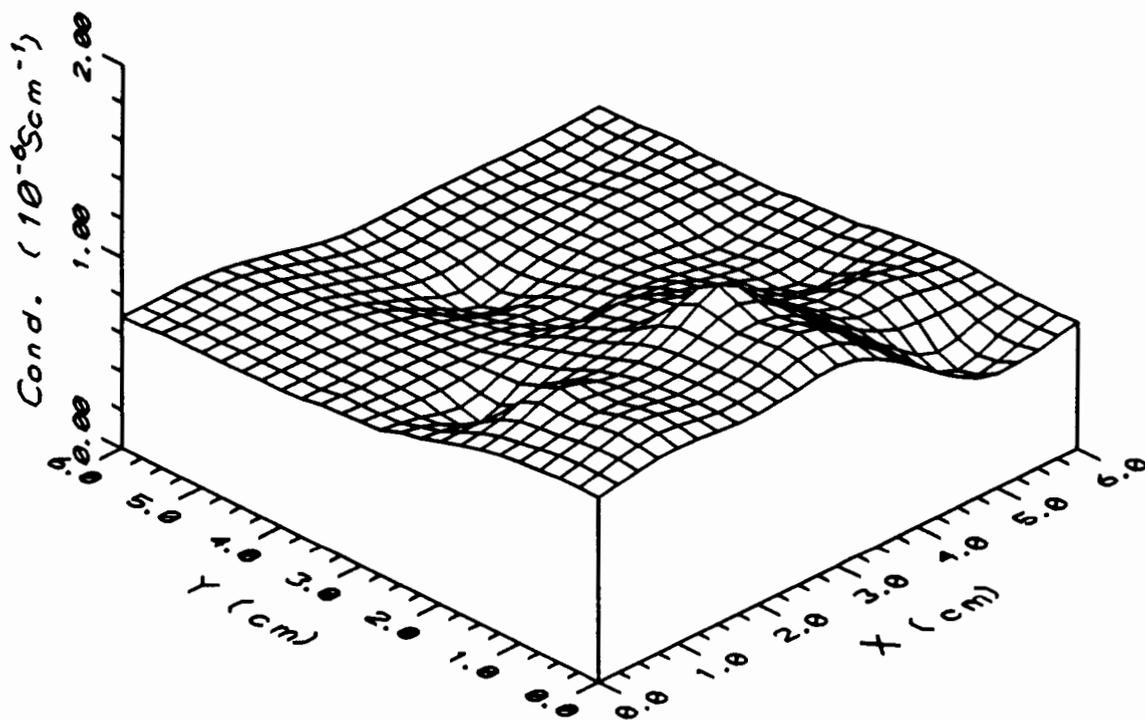


Fig. 65 : Mapa tridimensional del espesor de una muestra de CdS de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.13  $\mu\text{m}$ .

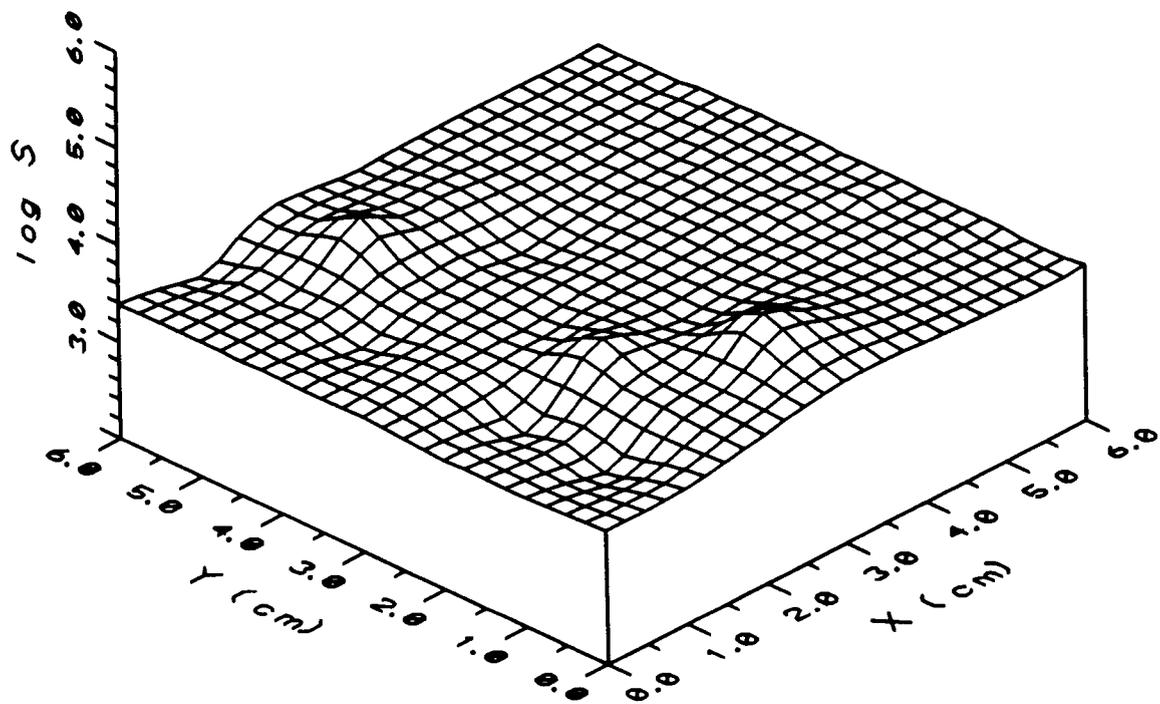


**Fig. 66 :** Mapa topográfico del valor de  $E_g$  de una muestra de CdS de  $36 \text{ cm}^2$  de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.13 \mu\text{m}$ .



**Fig. 67 :** Mapa tridimensional de  $\sigma_D$  de una muestra de CdS de  $36 \text{ cm}^2$  de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.13 \mu\text{m}$ .

La Fig. 68 representa un mapa tridimensional del logaritmo del factor de fotosensibilidad (S) de la muestra. Éste es quizás el parámetro más significativo, ya que engloba propiedades ópticas y eléctricas del material. Como puede apreciarse en el mapa, la fotosensibilidad es muy uniforme en toda la superficie de la muestra.

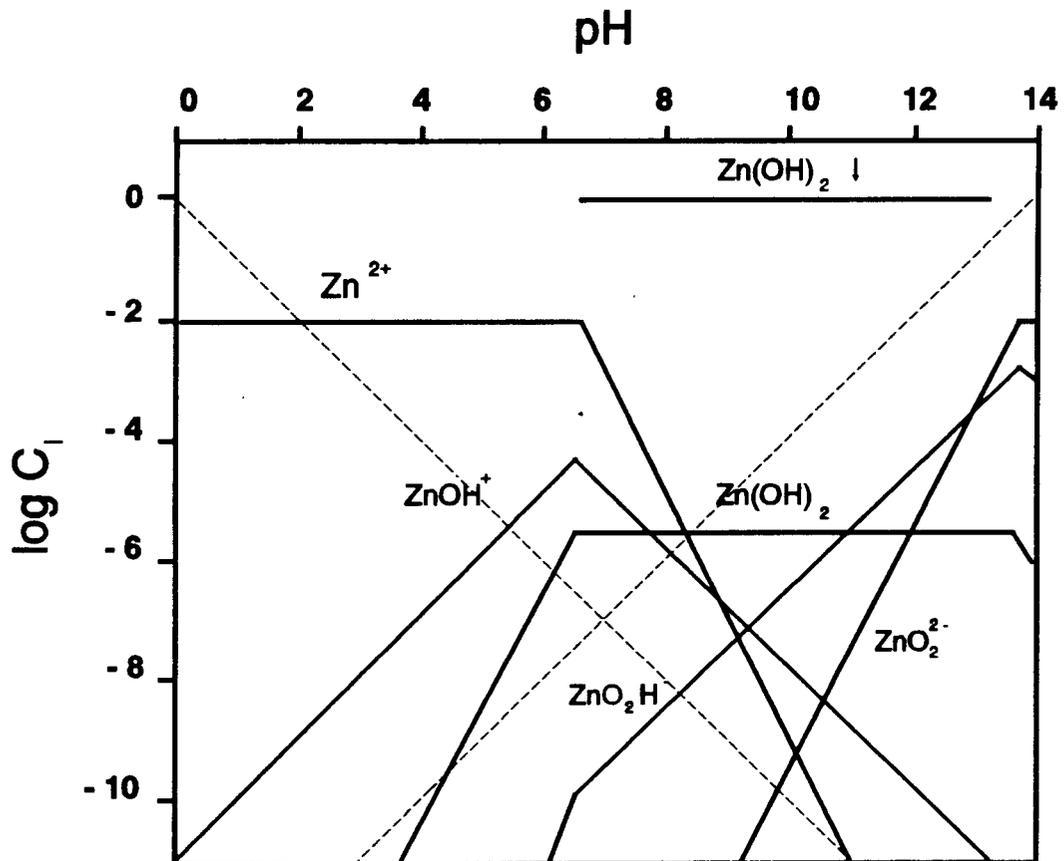


**Fig. 68 :** Mapa tridimensional del log S de una muestra de CdS de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.13 μm.

### 3.3 Depósito químico de ZnS.

El depósito químico de ZnS se basa en los mismos principios expuestos para el caso del CdS, y, salvo en lo que se refiere a las diferencias químicas que existen entre el  $\text{Cd}^{2+}$  y el  $\text{Zn}^{2+}$ , todos los razonamientos que se hicieron para CdS son válidos aquí.

En este caso la fuente de iones  $\text{Zn}^{2+}$  va a ser el  $\text{ZnSO}_4$  disuelto en el medio de reacción. Así, dada la necesaria alcalinidad del medio de reacción, tal como ya se vio en el CdS, habrá que estudiar el comportamiento del  $\text{Zn}^{2+}$  en medios alcalinos. La Fig. 69 muestra



**Fig. 69 :** Variación de la concentración de las diferentes especies que puede formar el  $\text{Zn}^{2+}$  en medio acuoso, en función del pH del medio.

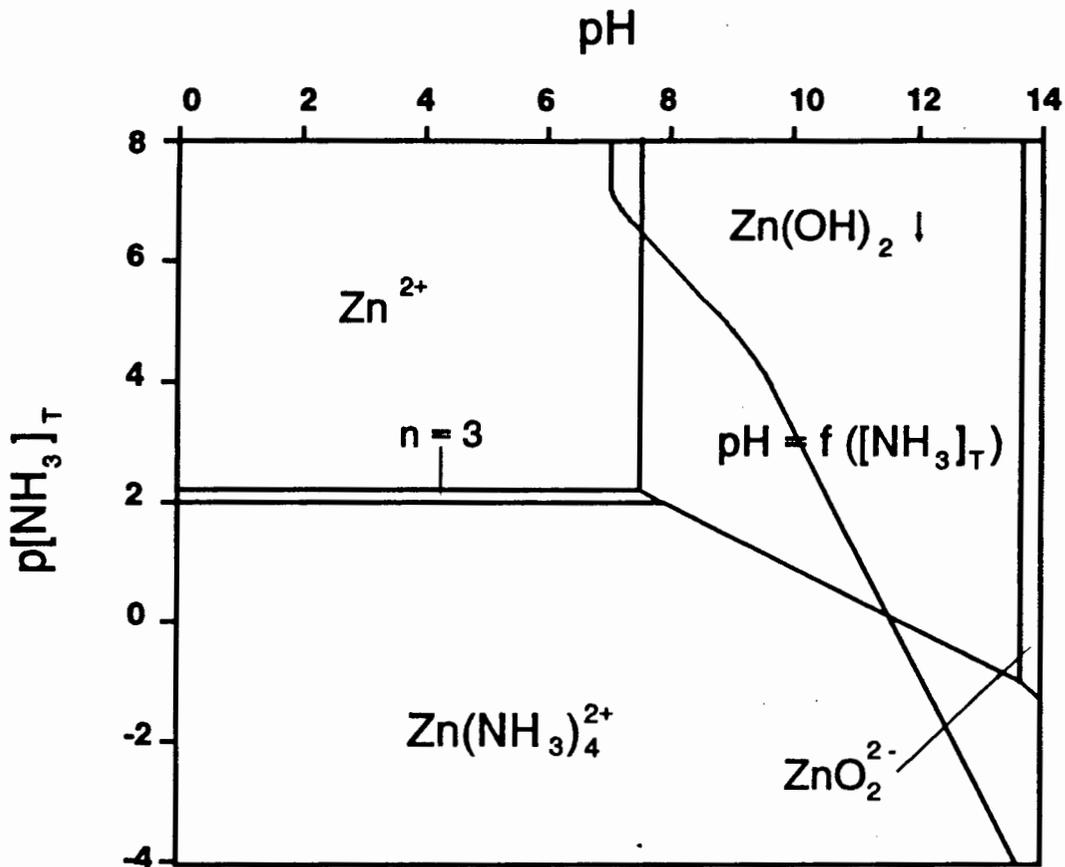
la variación de la concentración de las diferentes especies que puede formar el  $\text{Zn}^{2+}$  en medio acuoso en función del pH, calculadas para una concentración inicial de  $\text{Zn}^{2+}$  de  $10^{-2}$  M/l a

partir de las constantes de equilibrio y producto de solubilidad, que para esas especies se encuentran en la referencia nº 170. En esta figura se puede observar que las especies predominantes (99% del total de  $Zn^{2+}$ ) son:  $Zn^{2+}$  para  $pH < 7.6$ ,  $Zn(OH)_2$  precipitado para  $pH$  entre 7.6 y 12.4, y  $ZnO_2^{2-}$  y  $ZnO_2H^-$  para  $pH > 12.4$ . Estas tres regiones de  $pH$  marcan dos posibles estrategias para obtener ZnS. Para  $pH < 7$  la descomposición de la tiourea prácticamente no tiene lugar, por lo que se desechó este intervalo de  $pH$ , ya que la alternativa, que es el burbujeo de  $SH_2$ , da lugar a una precipitación incontrolada de ZnS que no produce depósitos. Otra alternativa es trabajar a  $pH > 12.4$ , en el que se descompone la tiourea y el  $Zn^{2+}$  es soluble principalmente como  $ZnO_2^{2-}$ . No obstante, por este camino se obtenían depósitos no uniformes, no especulares, no adherentes, opacos y excesivamente gruesos para nuestros propósitos. Por todo esto fue necesario trabajar en el intervalo de  $pH$  en que el  $Zn^{2+}$  se encuentra precipitado en forma de  $Zn(OH)_2$ . Por ello, tal como se hizo para el CdS, fue preciso recurrir a alguna sustancia complejante que nos permitiese tener pequeñas concentraciones de  $Zn^{2+}$  disuelto en ese medio. Los complejantes más comúnmente empleados para este fin aparecen en la tabla 9. Por consideraciones análogas a las hechas para CdS, nos pareció en principio innecesario el uso combinado de más de un complejante, y dado que el amoníaco forma complejos con el  $Zn^{2+}$  muy similares en su estabilidad a los que forma con el  $Cd^{2+}$  (Tabla 34) y que esta sustancia, en concentraciones adecuadas, nos proporciona un  $pH$  en el intervalo deseado, se intentó realizar depósitos de ZnS a partir de

**Tabla 34 :** Complejos con diferente índice de coordinación (n) que forma el  $Zn^{2+}$  con el  $NH_3$  y logaritmo de la constante de estabilidad correspondiente ( $\beta_i$ ,  $i=n$ ).

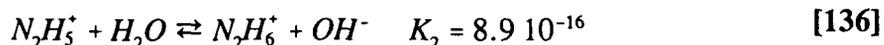
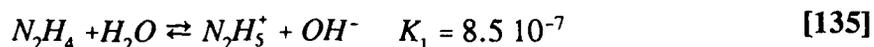
Complejo	$\log \beta_i$
$Zn(NH_3)^{2+}$	2.2
$Zn(NH_3)_2^{2+}$	4.5
$Zn(NH_3)_3^{2+}$	6.9
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	8.9

un baño de composición similar al empleado para CdS. La Fig. 70 representa las diferentes regiones de predominio de las especies que puede formar el  $Zn^{2+}$  en disolución acuoso-amoniacal; por razones de estabilidad relativa de los diferentes complejos amoniacales de cinc sólo se han incluido los de coordinación 3 y 4, que son los únicos que llegan a ser predominantes. Hay que decir que por consideraciones análogas a las hechas para el caso del  $Cd^{2+}$ , este diagrama de áreas de predominio, tal como se ha construido, sólo es válido para  $pH > 9.2$ , en que la especie predominante en el equilibrio ácido-base del amoníaco es el  $NH_3$ . Por otra parte, se ha superpuesto sobre ese diagrama la curva que representa la variación del  $pH$  en función de la concentración inicial de amoníaco. Así, se puede ver que en una disolución acuosa de  $Zn^{2+}$  al añadir amoníaco precipita el  $Zn(OH)_2$ , el cual se redissuelve en forma de  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  cuando la concentración de amoníaco alcanza un valor de 0.65 M.



**Fig. 70** : Diagrama de área de predominancia de  $\text{Zn}^{2+}$  en función del pH y el  $\text{pNH}_3$  para una concentración  $10^{-2}$  M de  $\text{Zn}^{2+}$ . Sobre él se ha superpuesto la curva  $\text{pH} = f(\text{pNH}_3)$ .

A partir de estos datos se intentaron obtener depósitos de ZnS partiendo de concentraciones en torno a  $10^{-2}$  M de  $\text{ZnSO}_4$  y de tiourea, y concentraciones de amoníaco alrededor de 1 M. No obstante, con esas composiciones no se obtenía prácticamente depósito aunque sí un leve precipitado de ZnS, lo que en un principio se supuso que podía deberse a la mayor fortaleza de los complejos amoniacaes de Zn al compararlos con los de Cd. Por ese motivo se pensó en probar con algún complejante con constantes de estabilidad ligeramente inferiores y que tuviese un comportamiento parecido al del amoníaco. Así, de entre los candidatos posibles, se intentó con hidracina que forma con el cinc varios complejos, de los que el más estable tiene un índice de coordinación 3 y una constante de estabilidad de  $\beta_3 = 10^{5.5}$ . Al mismo tiempo, la hidracina también tiene un carácter básico algo más débil que el del  $\text{NH}_3$ , ya que en el intervalo de pH de interés presenta el siguiente equilibrio ácido-base:



Tras probar con varias concentraciones de hidracina, se llegó a la conclusión de que no era posible solubilizar el  $Zn(OH)_2 \downarrow$  por adición de hidracina en exceso. Por ese motivo se intentó la utilización combinada de  $NH_3$  y  $NH_2-NH_2$ , pensando que si bien la presencia de  $NH_3$  daría lugar a la solubilización del  $Zn(OH)_2 \downarrow$  por formación de  $Zn(NH_3)_4^{2+}$ , la competencia entre los dos complejantes permitiría tener una pequeña fracción de  $Zn(NH_2-NH_2)_3^{2+}$ , que al ser más débil y menos coordinado sería más accesible a la tiourea y por ello la formación de ZnS más fácil.

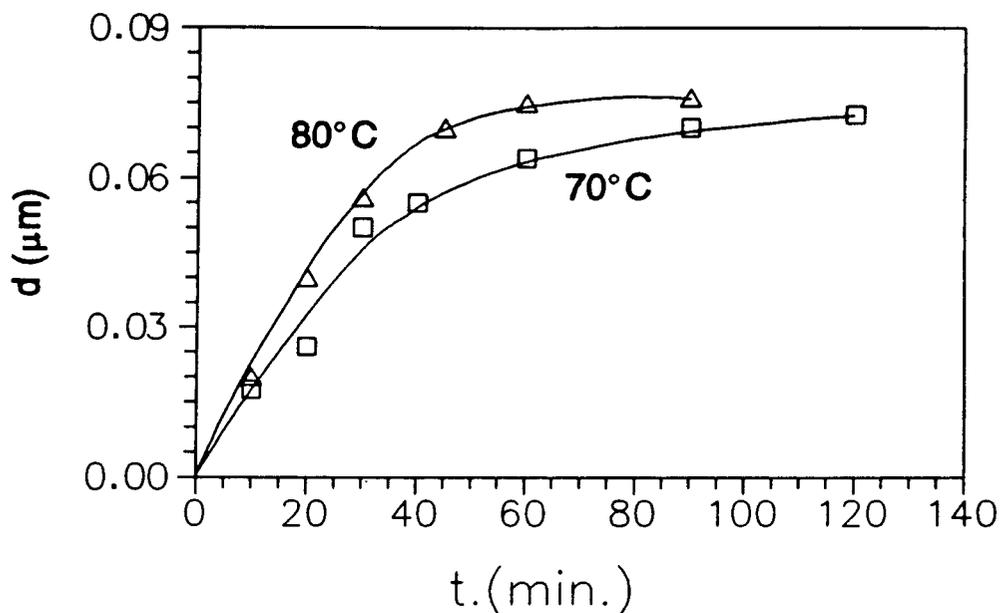
Esta estrategia se mostró acertada, ya que desde los primeros intentos se comprobó que la presencia de hidracina en el baño de reacción favorecía tanto la precipitación de ZnS como la formación de una película de esta sustancia sobre los sustratos, obteniéndose de esta manera depósitos con ritmos de crecimiento y espesores terminales aceptables para nuestros propósitos.

### 3.3.1 Crecimiento de las películas.

En este apartado se empezará estudiando, tal como se hizo para el CdS, cómo tiene lugar el crecimiento de las películas de ZnS para decidir la mejor manera de estudiar la cinética de depósito. La Fig. 71 muestra la evolución del espesor de películas de ZnS, medido "ex-situ" mediante un perfilómetro, depositadas sobre vidrio a diferentes temperaturas (70 y 80°C). Estas figuras tienen un aspecto similar al visto anteriormente para depósito de CdS. En ellas se encuentra una primera zona de variación cuasi-lineal del espesor con el tiempo de depósito, en la que se puede estudiar la influencia de las diferentes variables que controlan el proceso sobre la velocidad inicial de crecimiento de las películas. También en este caso se encuentra un tiempo a partir del cual el crecimiento de las películas se detiene, debido probablemente, al casi total consumo de los reactivos de partida como consecuencia de la formación de un precipitado denso en el baño de reacción. Hay que señalar, que a diferencia de lo observado en el depósito de CdS, en este caso la aparición de un precipitado bastante denso se produce casi desde el primer momento aunque no provoca la detención del depósito de las películas, sino que éstas siguen creciendo al mismo tiempo que parecen hacerlo las partículas de ZnS en suspensión. Por otra parte, se observa que el aumento de la temperatura del baño produce un aumento de la velocidad de depósito, aunque es menos marcado del que se observó en el caso del CdS.

### 3.3.2 Influencia de la agitación.

Tal como se hizo en el caso del CdS, hemos estudiado la influencia de la velocidad de agitación del baño sobre la velocidad de crecimiento y las características de las películas obtenidas y, tal como se vio con los depósitos de CdS, tampoco en este caso se ha observado alguna influencia sobre la velocidad de crecimiento. Sí se ha observado, sin embargo, que con agitaciones muy débiles o en ausencia de ellas, las películas son ligeramente más delgadas y menos homogéneas. Esto es la consecuencia de la formación de una capa



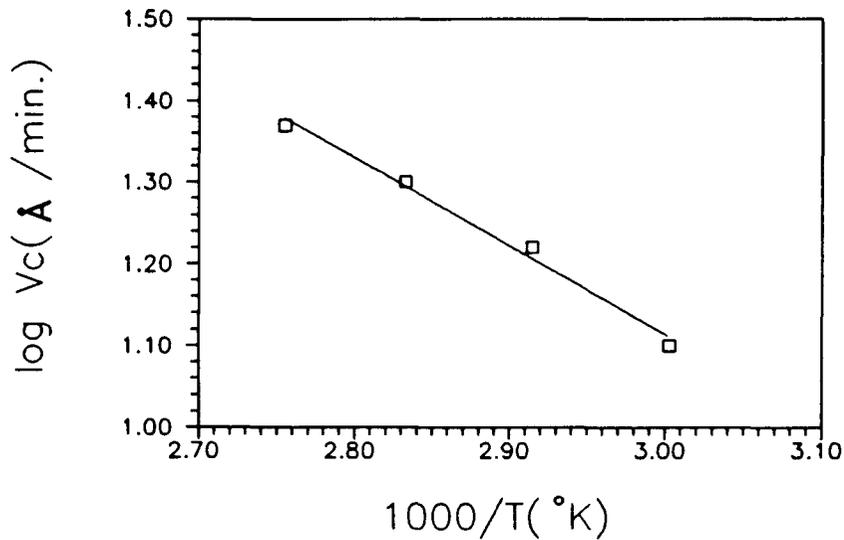
**Fig. 71 :** Variación del espesor de las películas de ZnS con el tiempo de depósito a 70 y 80°C.

pulverulenta y muy poco adherente de ZnS que se forma por adhesión de las partículas gruesas formadas en el baño de reacción. Esa capa gruesa, que luego se desprende al limpiar suavemente los depósitos, impide la formación de un depósito homogéneo y dificulta su crecimiento. No obstante, este efecto se evita con una agitación moderada, a partir de la cual un aumento de su intensidad no produce efecto alguno sobre el crecimiento de las películas. Así pues, se puede decir que la velocidad de crecimiento es independiente de la agitación del baño, lo que indica que el proceso de depósito no está controlado por la difusión de los reactivos hasta el sustrato.

### 3.3.3 Influencia de la temperatura.

Como ya se vio en la Fig. 71, la velocidad de crecimiento de las películas de ZnS aumenta al hacerlo la temperatura de depósito, aunque esa influencia es menos marcada que en el caso del CdS. A partir de la zona de crecimiento lineal de las películas con el tiempo

se calculan las velocidades iniciales de crecimiento de las películas de ZnS a distintas temperaturas. La Fig. 72 muestra el logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento frente



**Fig. 72 :** Variación del logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS frente a la inversa de la temperatura.

a la inversa de la temperatura de depósito (representación tipo Arrhenius), para una serie de películas de ZnS preparadas a diferentes temperaturas ( 60 - 90°C), en unas condiciones que se denominarán estándar y serán definidas más adelante. Esta figura demuestra que existe una dependencia tipo Arrhenius entre la velocidad de crecimiento y la temperatura de depósito, de manera que:

$$v_c = K A_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [137]$$

donde K depende del resto de variables que influyen sobre el proceso y es constante en tanto lo sean estas variables,  $A_o$  es el factor preexponencial (una constante de proporcionalidad),

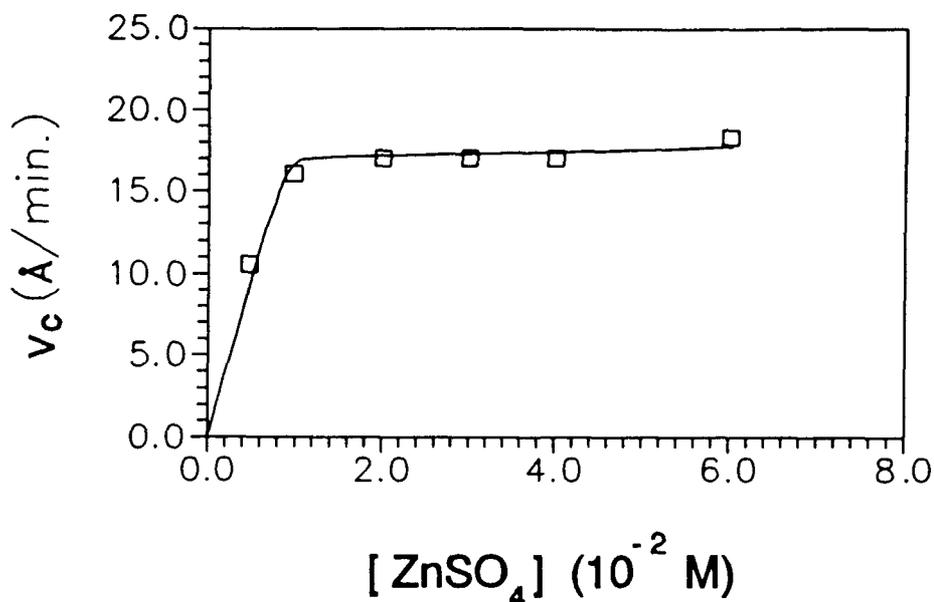
$E_a$  es la energía de activación del proceso, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. A partir de esa ecuación, se calcula la energía de activación del proceso de la pendiente del ajuste lineal por mínimos cuadrados de la Fig. 72. El resultado que se obtuvo fue de aproximadamente 5 Kcal/mol. Este valor, sensiblemente más bajo que el encontrado para CdS, justifica la escasa influencia de la temperatura del baño sobre la velocidad del proceso. Por otro lado, un valor tan reducido de la energía de activación indica que la etapa limitante de la velocidad del proceso no es una etapa química, ya que una etapa química involucra la formación de un complejo activado, lo que conlleva una reorganización de los enlaces atómicos y por lo tanto energías mayores <sup>(229)</sup>.

### 3.3.4 Influencia de la concentración de cinc.

En este caso es el  $ZnSO_4$  la sustancia empleada para obtener el  $Zn^{2+}$  en el baño. Tal como se hizo para CdS, se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de  $ZnSO_4$  sobre la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS. En la Fig. 73 se ha representado la variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS al variar la concentración de  $ZnSO_4$ , manteniendo constantes el resto de las condiciones de depósito. Tal como puede verse, no se aprecia prácticamente ninguna influencia, salvo en la región de muy bajas concentraciones. Este comportamiento indica que es necesaria una concentración mínima de  $Zn^{2+}$  en la disolución para que, en esas condiciones, empiece a producirse el depósito, pero una vez superado ese valor mínimo no existe ninguna influencia de la concentración de  $Zn^{2+}$  sobre la velocidad del proceso.

### 3.3.5 Influencia de la concentración de tiourea.

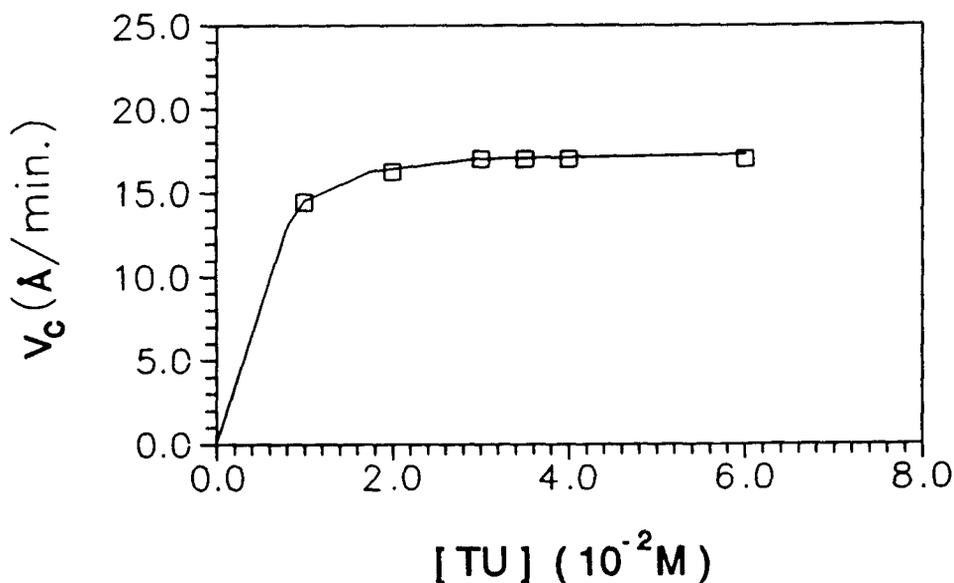
Se repitió el estudio hecho en el apartado anterior, variando ahora solamente la concentración de tiourea en el baño. El resultado obtenido aparece en la Fig. 74, en la que de nuevo puede apreciarse la necesidad de una concentración mínima para que el proceso tenga lugar, y que una vez superada esa concentración mínima de tiourea no hay ningún efecto de la variación de la concentración de esa sustancia sobre la velocidad del proceso. Este hecho, unido al similar comportamiento detectado para la variación de la  $[ZnSO_4]$  y a la baja energía de activación del proceso, parecen indicar que de entre los dos mecanismos admitidos para la formación de películas delgadas de materiales II-VI <sup>(162)</sup>, en este caso, a diferencia de lo que ocurría para el CdS, la formación de la película se produce a través de la agregación de partículas coloidales formadas en la disolución. Este mecanismo, denominado en inglés "cluster by cluster", transcurre a través de una serie de etapas en las que se produce la hidrólisis de los precursores y la formación de partículas coloidales de diámetro microscópico ( $< 0.1 \mu m$ ), hasta que se alcanza una concentración y un tamaño de partícula críticos que dan lugar a la agregación de éstas y a la floculación del precipitado <sup>(228)</sup>. En este caso, una vez se alcanza esa concentración y tamaño críticos de partícula, la formación de la película tiene lugar por adsorción y agregación de las partículas en la superficie del sustrato. Este proceso de agregación se comporta como una verdadera reacción química, con una cierta energía de activación <sup>(247)(248)(249)</sup> que coincide con la barrera de potencial que existe entre dos partículas que, en disolución, tienen cargas en su superficie asociadas con la formación de la doble capa electroquímica <sup>(250)</sup>. Este comportamiento va a impedir el que se pueda proponer un mecanismo de reacción para este proceso, ya que la naturaleza de la etapa limitante del mismo no permite obtener información acerca de las etapas previas a ella.



**Fig. 73 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS en función de la  $[ZnSO_4]$ .

### 3.3.6 Influencia de la concentración de amoníaco.

En este apartado se ha estudiado la influencia de la variación de la concentración de amoníaco sobre la velocidad del proceso de depósito. La Fig. 75 muestra cómo varía la velocidad inicial de crecimiento al variar la concentración de amoníaco, manteniendo constantes el resto de las variables de depósito. A diferencia de lo visto hasta ahora, en este caso se produce una marcada influencia, observándose una concentración óptima de amoníaco. Este comportamiento parece deberse al efecto catalítico que los iones  $NH_4^+$  ejercen sobre la etapa limitante del proceso. Como es sabido, las partículas que forman los coloides de sulfuros metálicos, en general, están cargadas negativamente en su superficie, por lo que para su filtración es habitual el lavado con alguna sal de amonio <sup>(170)</sup>, lo que produce la descarga de la superficie de las partículas coloidales facilitando su agregación. Por este motivo, dado que un aumento de la concentración de amoníaco va acompañado del correspondiente aumento de la concentración de iones amonio, al aumentar la concentración

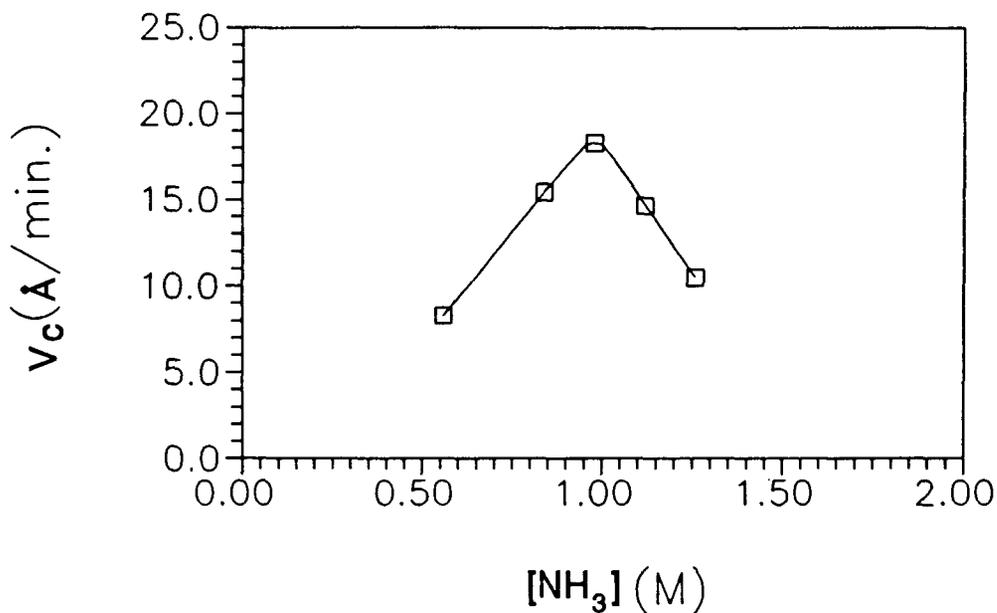


**Fig. 74 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS en función de la  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ .

de amoníaco se produce un aumento de la velocidad de crecimiento al disminuir la barrera de potencial entre las partículas. No obstante, ese aumento tiene un límite a partir del cual el efecto predominante es la inhibición que tiene sobre el crecimiento de las partículas coloidales la fuerte disminución de la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  libre, debido al mayor acomplejamiento que produce el amoníaco. Así, la presencia de un valor óptimo para la concentración de amoníaco es consecuencia del compromiso entre el efecto beneficioso del aumento de la concentración de amonio y el perjudicial del aumento de la concentración de amoníaco.

### 3.3.7 Influencia de la concentración de hidracina.

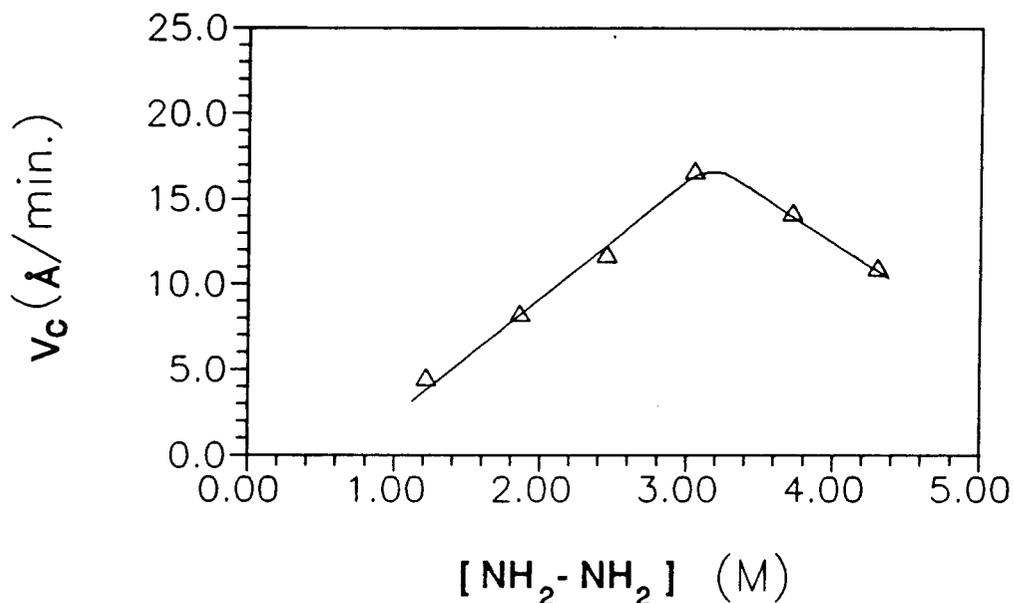
La Fig. 76 muestra cómo varía la velocidad inicial de crecimiento de las películas delgadas de ZnS al variar la concentración de hidracina, manteniendo constantes el resto de las variables del proceso. Tal como se vio en el caso de la variación de la concentración de



**Fig. 75 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS en función de la  $[NH_3]$ .

amoníaco, también ahora se observa una fuerte influencia de la hidracina sobre la velocidad del proceso, apareciendo también un máximo en la velocidad de crecimiento para una cierta concentración de hidracina. Si se tiene en cuenta que en ausencia de hidracina los depósitos que se producían eran extremadamente finos y apenas se producía precipitado, parece que el papel de la hidracina consiste en disminuir la barrera de potencial entre las partículas favoreciendo su agregación, es decir, actúa como agente surfactante. No obstante, no está claro cómo se produce esa acción. Por otra parte, no es de extrañar que haya una concentración óptima de hidracina, ya que éste es el comportamiento normal de los agentes surfactantes <sup>(249)(251)</sup>.

Como resumen de todo lo visto, hay que remarcar que el depósito químico de ZnS tiene un comportamiento muy diferente del observado en el caso del CdS. Las películas delgadas de ZnS parecen producirse a través de un mecanismo de agregación de partículas coloidales. Esta hipótesis se basa en el bajo valor de la energía de activación del proceso, la



**Fig. 76 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnS en función de la  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2]$ .

independencia de la velocidad de reacción respecto a las concentraciones de los precursores y el comportamiento observado al variar las concentraciones de amoníaco e hidracina. Por otra parte, la independencia de la velocidad del proceso respecto a las concentraciones de precursores ha impedido obtener información respecto a las etapas químicas previas a la agregación de partículas para dar lugar a la película. Sí se ha podido, sin embargo, establecer unas condiciones óptimas de preparación, que son: temperatura entre 60 y 80 °C,  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$  y  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2] = 3.2 \text{ M}$ . Por otro lado, pese a la independencia de la velocidad del proceso respecto a las concentraciones de  $\text{ZnSO}_4$  y tiourea, se han establecido unas concentraciones óptimas considerando que hay unas concentraciones mínimas que satisfacer y al mismo tiempo cuanto menor sea la concentración mayor será el rendimiento. Por ello, se han fijado esas concentraciones en:  $[\text{ZnSO}_4] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $[\text{SC}(\text{NH}_2)_2] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

Hay que comentar en este punto que no se pudo estudiar la influencia del pH del baño de depósito sobre el proceso, ya que pequeñas variaciones del pH daban lugar a la obtención

de depósitos extremadamente delgados, irregulares y poco adherentes. Por ello se estableció como pH óptimo de trabajo el que nos proporcionan las concentraciones óptimas de amoníaco e hidracina (aproximadamente 11.55).

### **3.4 Caracterización de las películas delgadas de ZnS.**

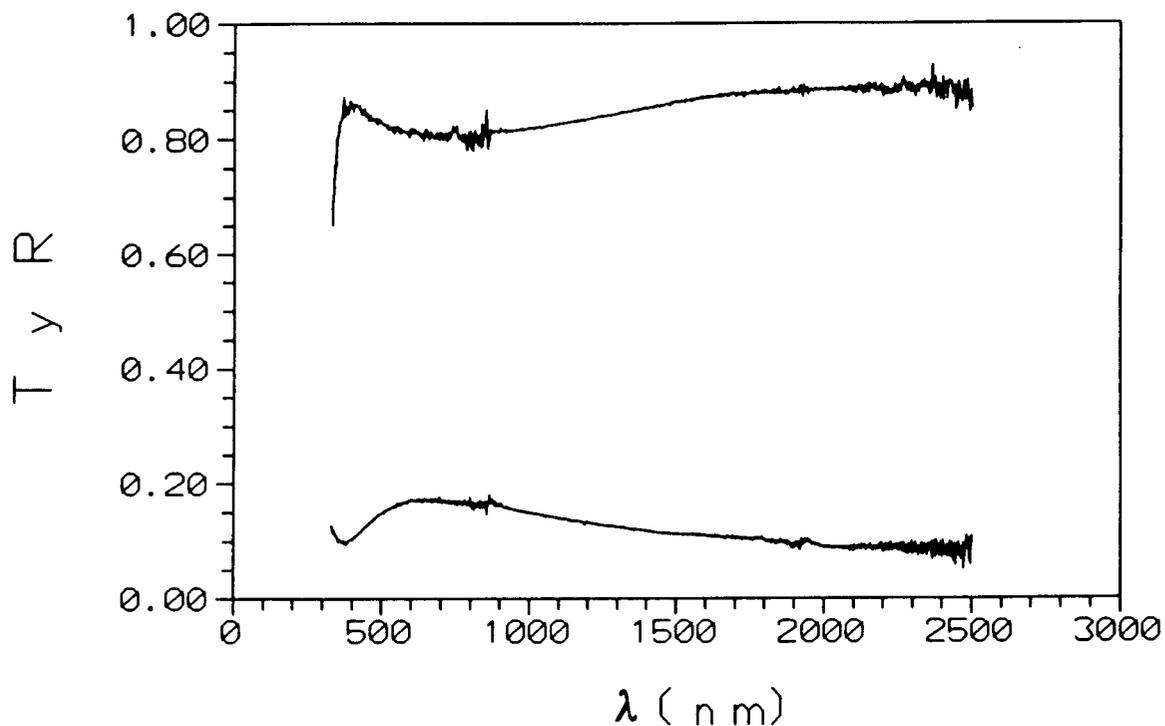
Antes de entrar en la caracterización de las películas de ZnS obtenidas por este método, hay que señalar que en este caso el estudio ha sido más reducido que en el caso de las películas de CdS, ya que no han podido estudiarse los efectos de la variación del pH, la concentración de  $\text{NH}_3$  y la concentración de hidracina, debido a que pequeñas variaciones en cualquiera de estas variables daba lugar a la obtención de depósitos a ritmos de crecimiento muy lento, con espesores terminales muy delgados y, en general, bastante irregulares, lo que impedía llevar a cabo las medidas necesarias para realizar ese estudio.

#### **3.4.1 Caracterización óptica.**

Antes de entrar en el estudio de la influencia que sobre las propiedades ópticas del material tienen las diferentes variables del proceso, se van a estudiar las características ópticas de una lámina de ZnS obtenida en condiciones estándar, a  $70^\circ\text{C}$  y con un espesor de  $0.08 \mu\text{m}$ . La Fig. 77 muestra los espectros de transmisión y reflexión de la muestra mencionada. Hay que destacar la presencia de un borde de absorción bastante abrupto hacia  $350 \text{ nm}$ , así como la ausencia de absorción en el infrarrojo cercano, indicando la ausencia de una concentración elevada de portadores libres. También se debe añadir la ausencia de máximos y mínimos de interferencia, lo que impidió el cálculo del índice de refracción medio de este material.

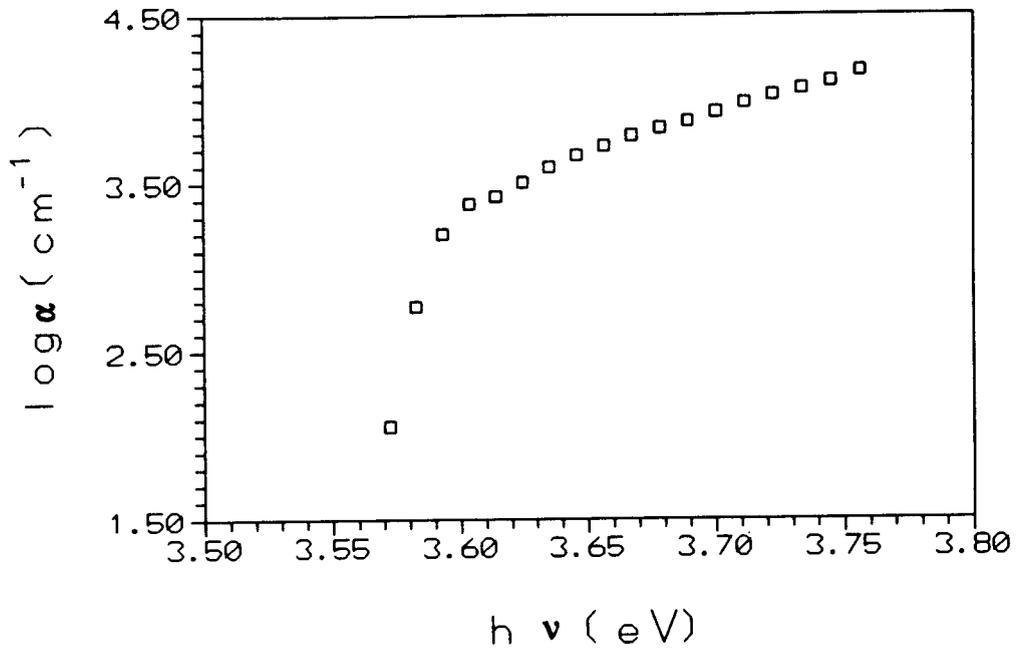
A partir de los espectros de T y R se calcularon los valores del coeficiente de absorción óptica, de la misma forma que se hizo para el CdS. La Fig. 78 muestra la variación del logaritmo del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del haz incidente, calculado a partir de los espectros de transmisión y reflexión de la figura anterior. El rasgo más destacable de esta figura es la pronunciada pendiente que se observa en la zona de alta absorción. Esta característica es indicio de que la transición óptica que tiene lugar en este material es indirecta <sup>(100)</sup>; esto se ve mejor en la Fig. 79, donde se ha representado  $\alpha^{1/2}$  vs.  $h\nu$  para la misma muestra de las figuras anteriores. En esta gráfica se puede apreciar cómo  $\alpha^{1/2}$  es lineal con  $h\nu$ , indicando la naturaleza indirecta de la transición óptica que se está produciendo. No es de extrañar que ocurra esto, ya que en la literatura se encuentran resultados similares para muestras de baja cristalinidad o amorfas <sup>(37)</sup>. Esto se debe al aumento de la importancia relativa de las transiciones desde estados localizados a estados extendidos frente a las transiciones banda-banda, como consecuencia del mayor número de esos estados que produce el mayor desorden cristalino de estas muestras <sup>(103)</sup>. Por otra parte, también se observa un valor del gap ( $3.57 \text{ eV}$ ) ligeramente inferior al que se encuentra en la literatura para este material ( $3.70 - 3.80 \text{ eV}$  <sup>(21)</sup>), lo que es un indicio más de la baja cristalinidad del material, ya que un estrechamiento del gap es debido normalmente a transiciones ópticas desde estados localizados a estados extendidos.

Este resultado está en buen acuerdo con las consideraciones hechas respecto al mecanismo de depósito que controla este proceso. Entonces, basándonos en la variación de la velocidad de crecimiento con la composición del baño y la temperatura de éste, se

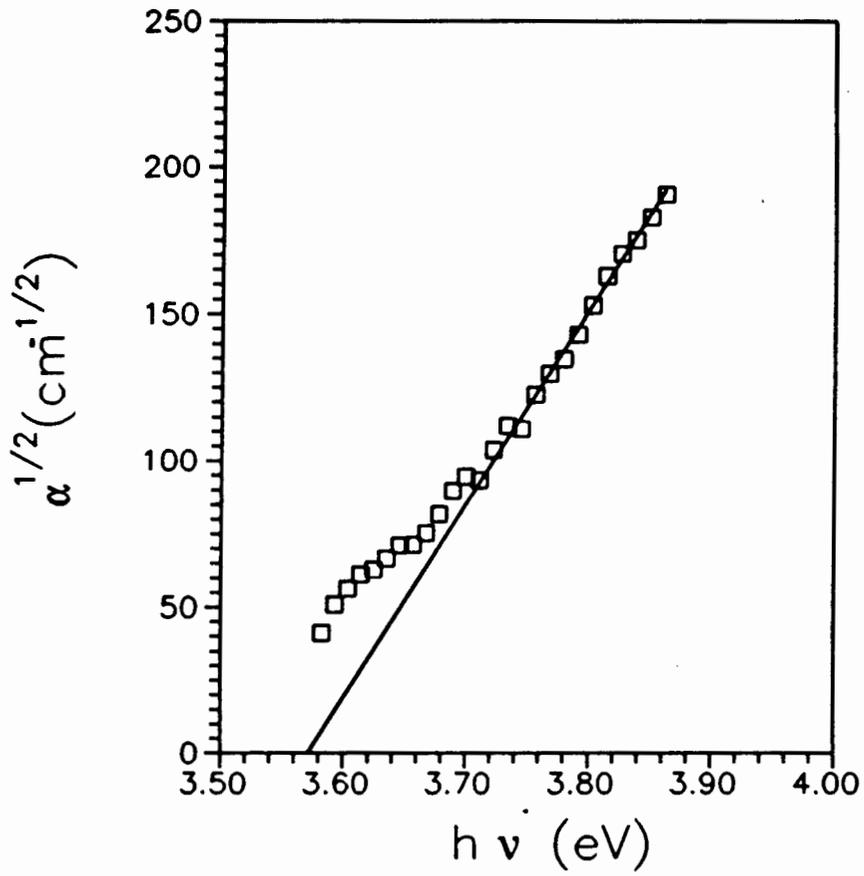


**Fig. 77 :** Espectros de transmisión y reflexión de una muestra de ZnS preparada a 70°C en condiciones estándar, con un espesor de 0.08  $\mu\text{m}$ .

proponía que el depósito de las películas de ZnS se producía mediante la agregación de partículas coloidales formadas en el baño. Evidentemente, películas formadas de esta manera deben tener una baja cristalinidad.



**Fig. 78** : Logaritmo del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del haz incidente, calculado para una muestra estándar de ZnS con un espesor de  $0.08 \mu\text{m}$ .



**Fig. 79** : Variación de  $\alpha^{1/2}$  con  $h\nu$ , para una muestra de ZnS de  $0.08 \mu\text{m}$  preparada en condiciones estándar.

### 3.4.1.1 Influencia de la relación [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>] en el baño sobre E<sub>g</sub> y α (hν).

En este apartado se ha estudiado cómo afecta la proporción relativa de los precursores de S y Zn presentes en el baño a las propiedades ópticas de los depósitos obtenidos. La Tabla 35 muestra los valores de E<sub>g</sub> calculados para una serie de muestras preparadas en

**Tabla 35 :** Valores de E<sub>g</sub> calculados para una serie de muestras preparadas en baños con diferentes relaciones [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>], asumiendo transiciones indirectas.

[TU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	d (μm)	E <sub>g</sub> (eV)
2.00	0.09	3.44
1.50	0.08	3.50
1.00	0.10	3.46
0.75	0.09	3.47
0.50	0.09	3.47

baños en los que se varió la relación [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>]. En todos los casos se comprobó que el mejor ajuste correspondía a una transición indirecta. Como puede verse, no existe una relación entre posibles variaciones de E<sub>g</sub> y la relación [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>] presente en el baño. Solamente se observa una pequeña dispersión en torno a 3.47 eV, que probablemente es debida a los errores que se cometen al medir el espesor del material. Este resultado coincide con lo visto para CdS.

### 3.4.1.2 Influencia de la temperatura del baño sobre E<sub>g</sub> y α (hν).

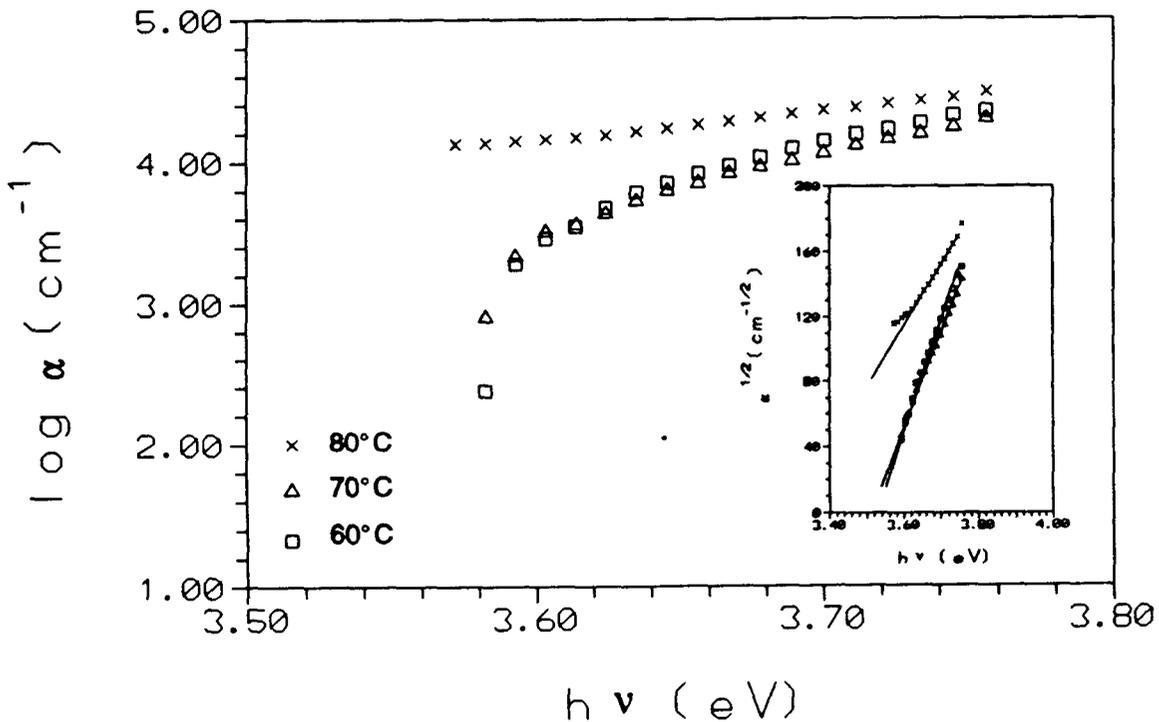
La Tabla 36 muestra la variación del valor de E<sub>g</sub> calculado, asumiendo una transición

**Tabla 36 :** Valores de E<sub>g</sub> calculados, asumiendo una transición óptica indirecta, para una serie de muestras de ZnS preparadas en baños de idéntica composición, en los que se varió la temperatura.

T (°C)	d (μm)	E <sub>g</sub> (eV)
60	0.10	3.57
70	0.08	3.50
80	0.09	3.30

indirecta, para una serie de muestras de ZnS preparadas en baños de idéntica composición, en los que se varió la temperatura de depósito. Se aprecia una disminución bastante clara del valor de  $E_g$  a medida que aumenta la temperatura de depósito.

Para evaluar mejor esta variación, así como su origen, se ha representado en la Fig. 80 el logaritmo del coeficiente de absorción óptica y  $\alpha^{1/2}$  frente a la energía del haz



**Fig. 80 :** Representación de  $\alpha^{1/2}$  y  $\log \alpha$  en función de  $h\nu$ , para la serie de muestras de ZnS preparadas a distintas temperaturas.

incidente. En la figura correspondiente a  $\alpha^{1/2}$  frente a  $h\nu$  se observa claramente el mencionado decrecimiento de  $E_g$  al aumentar la temperatura de depósito, que es especialmente marcado para la muestra preparada a  $80^\circ\text{C}$ . En la representación del  $\log \alpha$  frente a  $h\nu$  se ve que esa evolución coincide prácticamente para  $60$  y  $70^\circ\text{C}$ , mientras se observa la presencia de una importante absorción sub-gap para la muestra preparada a  $80^\circ\text{C}$ , lo que, tal como ya se indicó para el CdS, es un indicio de la presencia de una gran densidad de defectos en el material y el origen del marcado descenso observado en el valor de  $E_g$ .

### 3.4.2 Estructura y composición de las láminas de ZnS.

Tal como se hizo en el CdS, también en esta ocasión se van a clasificar los diferentes estudios realizados para conocer la estructura cristalina, microtopografía y composición de los depósitos de ZnS, según las técnicas empleadas en cada caso.

#### 3.4.2.1 Difracción de rayos X.

Este estudio no dio ningún resultado, tanto mediante difracción convencional como utilizando ángulos de incidencia rasante, incluso en el caso de películas de mayor grosor obtenidas mediante dos depósitos sucesivos (posteriores depósitos producían el desprendimiento de la película). Esto es un nuevo indicio de la baja cristalinidad de las películas, que a efectos de esta técnica se comportan como amorfas.

#### 3.4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.

Este estudio se realizó solamente sobre una serie de muestras preparadas en condiciones estándar. Los datos de composición que se obtuvieron mediante EDAX se utilizaron posteriormente para la determinación de la composición de muestras preparadas en diferentes condiciones mediante XRF.

La Fig. 81 muestra una micrografía de TEM de una muestra de ZnS depositada en condiciones estándar, durante un tiempo de depósito de 30 min ( $d \sim 500 \text{ \AA}$ ), sobre una rejilla de níquel recubierta de grafito. El aspecto general de la imagen indica que la película está formada por un aglomerado de estructuras globulares, de unos 50 nm de diámetro, muy empaquetadas y que parecen mostrar una fina microestructura. La Fig. 82 muestra con mayor detalle el aspecto de esas estructuras globulares. Como puede apreciarse, esos glóbulos están formados por un agregado de micropartículas de talla difícil de estimar.

Esto es consistente con todo lo visto hasta el momento, justificando el bajo nivel de cristalinidad de las muestras, que parecen estar compuestas por micropartículas de talla inferior a 2 nm, lo que a su vez justifica el desplazamiento del gap hacia energías ligeramente inferiores y el que la transición óptica detectada sea indirecta.

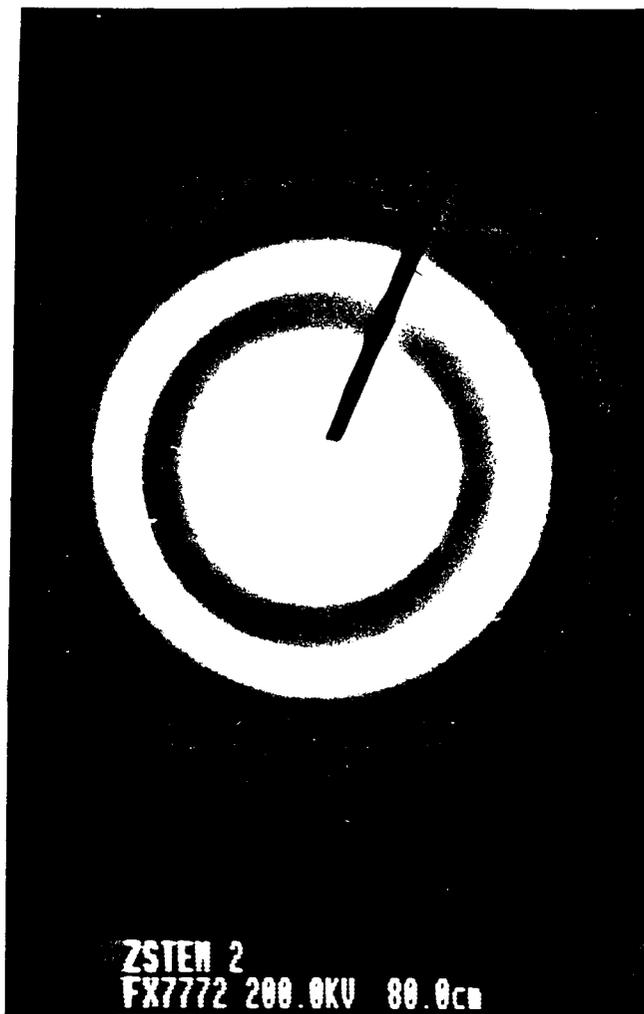
El resultado de la difracción de electrones, obtenido para esa misma muestra, se ha presentado en la Fig. 83. Como puede verse, aparecen una serie de anillos, como es de esperar para muestras policristalinas. No obstante, a diferencia de lo que se observó en el caso del CdS, ahora los anillos son mucho más difusos y algo más gruesos. Esto es indicativo del bajo grado de cristalinidad de la muestra. La identificación de la estructura cristalina se realizó por el mismo procedimiento ya expuesto y utilizado anteriormente. En la Tabla 37 aparecen los radios de los anillos que aparecen en el diagrama de difracción de electrones de la muestra estándar de ZnS, el espaciado interplanar calculado a partir de ellos y de la constante de la cámara, y la posible identificación de las familias de planos a las que corresponden esos anillos. La "C" que aparece en la tabla indica que la familia de planos a la que se ha asignado el anillo correspondiente pertenece a la estructura cúbica centrada en las caras del ZnS (zinc-blenda). La identificación se ha hecho a partir de la ficha ASTM-JCPDS N° 5-0526.



Fig. 81 : Micrografía de TEM de una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar.



**Fig. 82** : Micrografía más detallada de la muestra de la figura anterior.



**Fig. 83 :** Diagrama de difracción de electrones obtenido para una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar.

A partir de esa identificación y utilizando las ecuaciones que permiten calcular los parámetros de red de la estructura cúbica centrada en las caras, que fueron expuestas en el apartado correspondiente al CdS, se calculó un valor de la constante de red de 5.439 Å, que está en muy buen acuerdo con los 5.410 Å que se encuentran en la literatura <sup>(21)</sup>.

De todos estos resultados se concluye que el material así depositado presenta una cristalinidad muy baja (microcristalino), presentando las micropartículas que lo componen estructura cúbica centrada en las caras (zinc-blenda).

El análisis mediante EDAX de una serie de 10 muestras de ZnS preparadas en condiciones estándar dio como resultado una composición promedio expresada en % atómico de:  $\langle \text{Zn} \rangle = 49.90 \%$  y  $\langle \text{S} \rangle = 50.10 \%$ . Este resultado indica que las muestras así preparadas son prácticamente estequiométricas, presentando un ligero exceso de azufre. Una muestra de estas características se utilizó como patrón en los análisis realizados mediante

**Tabla 37 :** Radio de los anillos del diagrama de difracción de electrones de una muestra de ZnS estándar, espaciado interplanar calculado y posible identificación según las fichas ASTM-JCPDS.

Radio (cm)	d (Å)	Identificación
1.50	3.140	(111) C
2.45	1.922	(220) C
2.90	1.624	(311) C

XRF.

#### 3.4.2.3 Estudio de la composición mediante XRF.

Los motivos por los que se prefirió esta técnica para evaluar la composición de las muestras de CdS ya se expusieron anteriormente. Como ya se ha comentado, se utilizó una muestra de composición conocida mediante EDAX como patrón en estas determinaciones.

La Tabla 38 muestra la composición de una serie de muestras preparadas en baños

**Tabla 38 :** Composición, determinada mediante XRF, para una serie de muestras obtenidas en baños con diferentes relaciones [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>].

(S/Zn) <sub>baño</sub>	T <sub>dep.</sub> (°C)	d (μm)	Zn % at.	S % at.
0.50	70	0.09	53.3	46.7
0.75	70	0.09	52.4	47.6
1.00	70	0.10	51.2	48.8
1.50	70	0.09	49.9	50.1
2.00	70	0.09	49.0	51.0

con diferentes relaciones de concentración entre TU y ZnSO<sub>4</sub>. Como puede verse, parece haber una tendencia a aumentar la relación S/Zn en el depósito al hacerlo la relación [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>] en el baño. No obstante, en el intervalo de concentraciones estudiado, las muestras obtenidas presentan unas desviaciones estequiométricas muy pequeñas.

La Tabla 39 muestra la composición, determinada mediante XRF, de una serie de

**Tabla 39 :** Composición de una serie de muestras de ZnS preparadas en baños de idéntica composición en los que se varió la temperatura de depósito, determinada mediante XRF.

$T_{dep.}(^{\circ}C)$	$(S/Zn)_{ba\tilde{n}o}$	$d(\mu m)$	Zn % at.	S % at.
60	1.50	0.09	49.5	50.5
70	1.50	0.09	49.9	50.1
80	1.50	0.10	50.9	49.1

muestras de ZnS preparadas en baños idénticos pero a diferentes temperaturas. De nuevo se aprecia que las muestras son muy estequiométricas, presentando sólo muy leves desviaciones de la composición teórica. Parece haber una tendencia muy poco acusada hacia un aumento de las vacantes de azufre al aumentar la temperatura de depósito.

#### 3.4.2.4 Estudio de la microtopografía de las películas de ZnS mediante SEM.

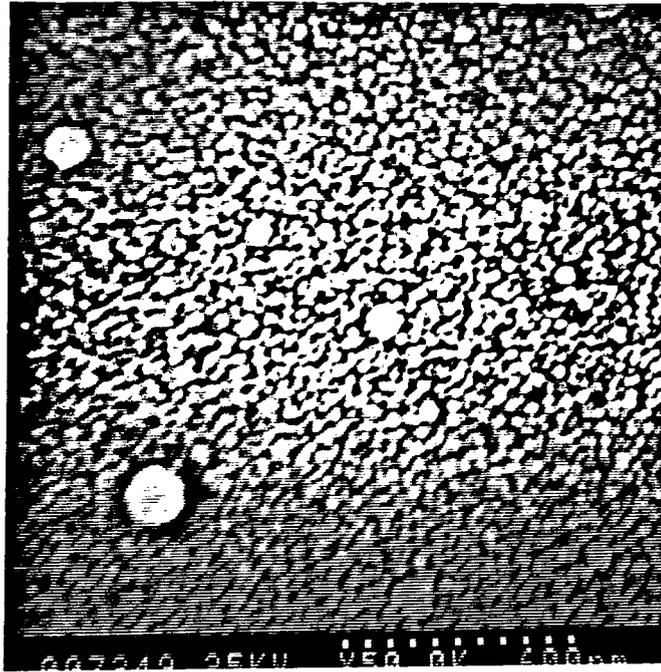
Tal como se indicó para las películas de CdS, el objetivo de este estudio es evaluar la uniformidad y continuidad (recubrimiento) de las películas, así como estudiar las posibles variaciones que pueda sufrir la microestructura como consecuencia de variar las condiciones de preparación.

Las Fig. 84 a y b muestran las micrografías de SEM de dos muestras de ZnS preparadas en idénticas condiciones pero con espesores diferentes ( $0.10 \mu m$  (a) y  $0.14 \mu m$  (b)). En primer lugar, hay que destacar que los depósitos recubren de forma continua los substratos y presentan una microestructura muy uniforme. Por otra parte, a diferencia de lo que se observó en el CdS, en este caso el tamaño de los granos que se observan en las micrografías no muestra ninguna variación con el espesor del depósito.

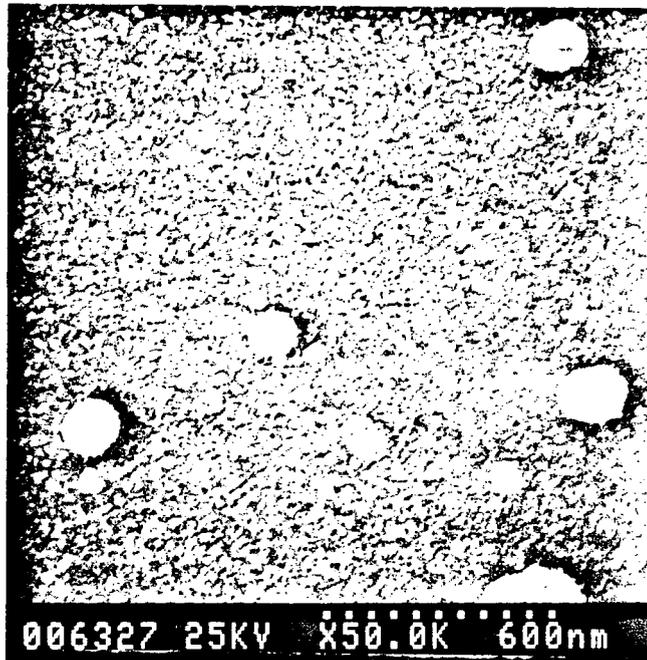
Las micrografías de las Fig. 85 a - d corresponden a una serie de muestras de ZnS preparadas en baños con diferentes relaciones entre las concentraciones de TU y  $ZnSO_4$ . En ellas se aprecia que la variación de la composición del baño no produce ningún efecto sobre la continuidad, uniformidad y estructura de las películas.

Las Fig. 86 a - c muestran las micrografías de SEM de tres muestras de ZnS preparadas en baños de idéntica composición a temperaturas de 60, 70 y  $80^{\circ}C$  respectivamente. Tal como se ha visto hasta ahora, de nuevo se comprueba la ausencia de influencia alguna de las condiciones de depósito sobre la microtopografía de estos depósitos.

Los resultados de este estudio apoyan la tesis de que el mecanismo de depósito está basado en la agregación de partículas coloidales formadas en el baño. Así, siendo la etapa limitante del proceso la agregación de las partículas y no su formación, una vez superados una cierta concentración y un cierto tamaño de partícula se produce la agregación de éstas a una velocidad constante hasta consumir los precursores. Ello da lugar al precipitado y el

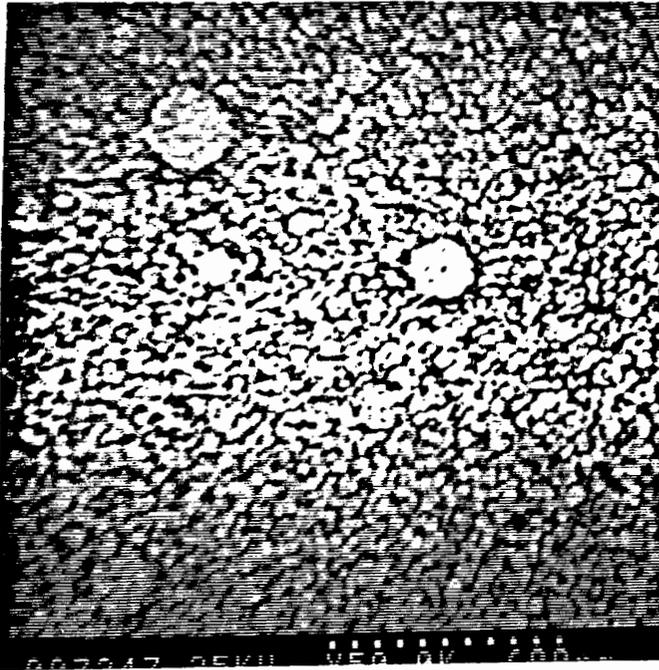


( a )

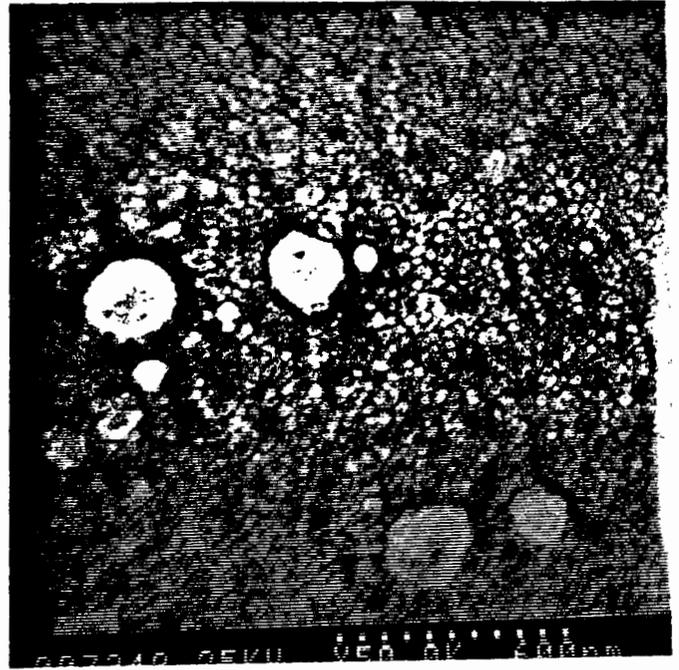


( b )

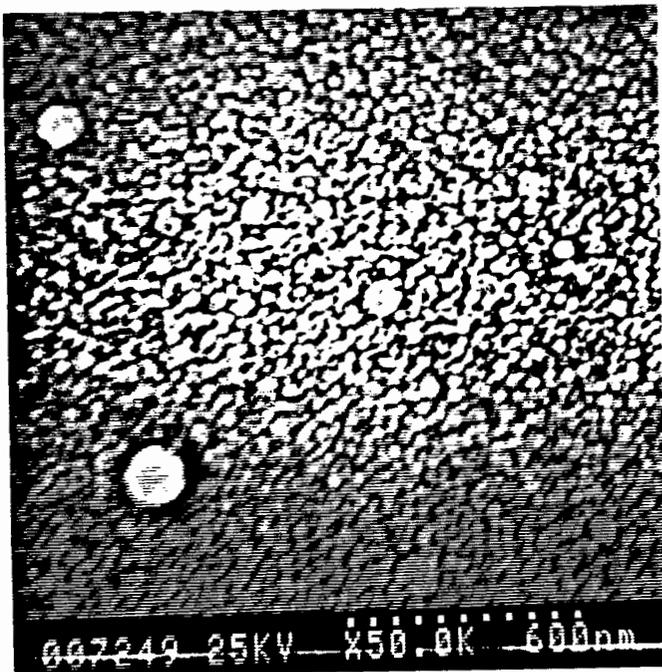
**Fig. 84 :** Micrografías de SEM de dos muestras de ZnS preparadas en idénticas condiciones, con espesores diferentes: (a)  $0.10 \mu\text{m}$  y (b)  $0.14 \mu\text{m}$ .



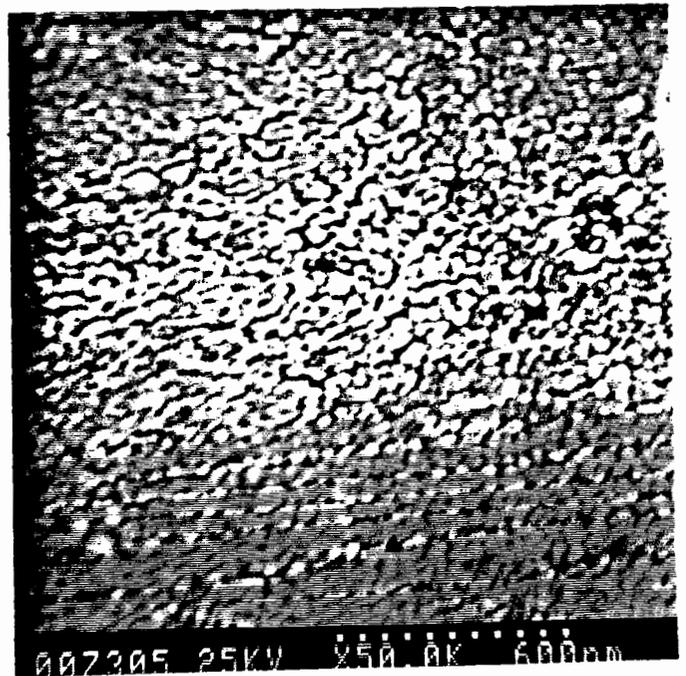
(a)



(b)

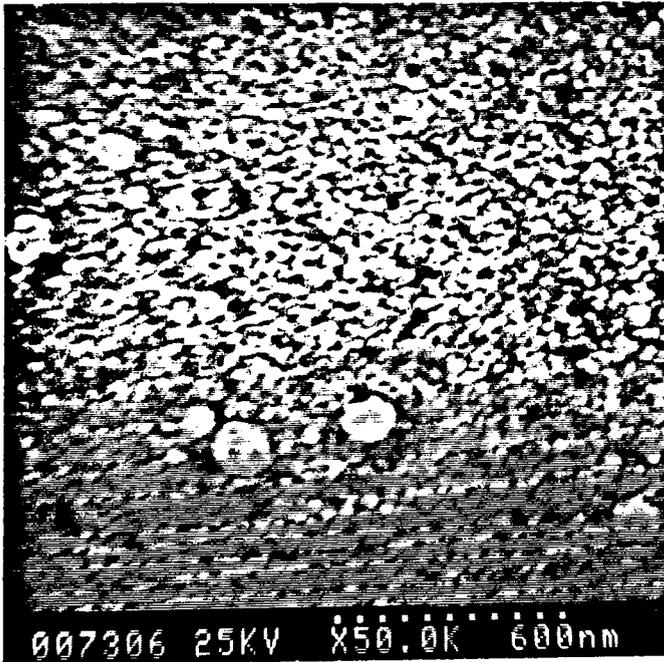


(c)

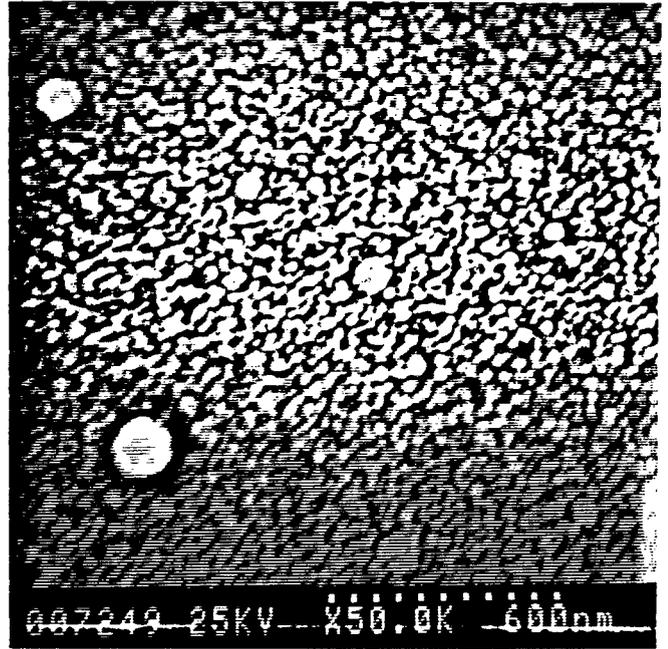


(d)

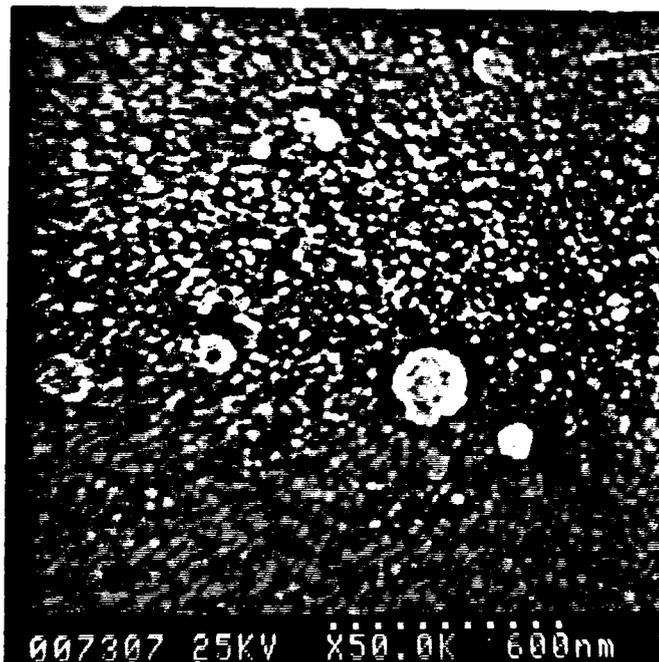
Fig. 85 : Micrografías de SEM de una serie de muestras preparadas en baños con diferentes relaciones  $[TU]/[ZnSO_4]$  ( (a) 0.5, (b) 0.75, (c) 1.5 y (d) 2.0).



(a)



(b)



(c)

**Fig. 86** : Micrografías de SEM de tres muestras de ZnS preparadas en baños de idéntica composición, a temperaturas de 60°C (a), 70°C (b) y 80 °C (c).

depósito, que se forman sin que se haya variación en el tamaño de las micropartículas que componen esos agregados y, por lo tanto, tampoco varía la microestructura de los depósitos.

### 3.4.2.5 Estudio de la composición superficial y la uniformidad de las películas de ZnS mediante XPS.

Teniendo en cuenta las características del baño en el que tiene lugar la formación de los depósitos de ZnS, no se puede descartar que junto a esta especie se formen otras sustancias que, aunque minoritarias, su inclusión en los depósitos pueden modificar las propiedades electrónicas de éstos. Puesto que las especies minoritarias que se pueden esperar deben contener bien átomos de S o bien de Zn, para distinguir qué fracción de uno y otro elementos se encuentran formando ZnS u otra especie se ha utilizado el XPS. Al mismo tiempo, la detección o no de silicio del sustrato va a ser un buen indicador de la continuidad y uniformidad de las películas de ZnS. A la vista de los resultados de SEM, que indicaban la ausencia de alguna influencia de las condiciones de depósito sobre la composición y microestructura de éstos, sólo se hizo este estudio para una serie de muestras preparadas en condiciones estándar.

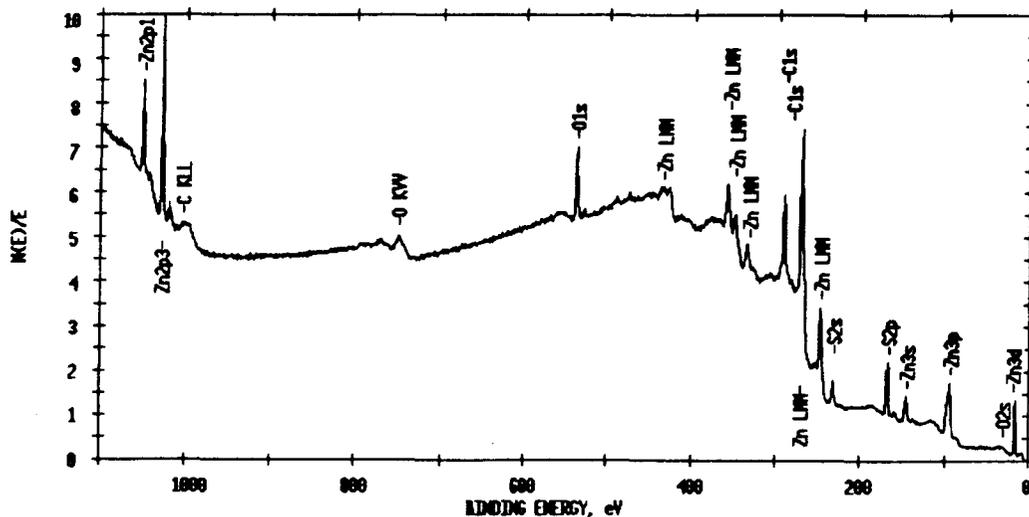
La Fig. 87 muestra el espectro de XPS completo correspondiente a una muestra de ZnS de 900 Å de espesor, preparada en condiciones estándar. En primer lugar, hay que destacar la ausencia de picos de silicio, indicando el completo recubrimiento del sustrato por parte de la película de ZnS. En segundo lugar, se debe señalar la presencia de trazas de sodio procedente, probablemente, de la contaminación que siempre se encuentra en el amoníaco. El análisis de los diferentes picos del espectro nos ha permitido cuantificar los diferentes elementos presentes en la zona superficial de la muestra, así como identificar la especie de la que forman parte. La Tabla 40 resume el resultado del análisis de los picos del espectro. El dato más relevante es la importante presencia de C y O en la superficie de la

**Tabla 40 :** Resultado de la cuantificación de los elementos presentes en la superficie de la muestra. Se ha indicado el pico utilizado en la cuantificación de cada elemento.

Elemento	Nivel	% atómico
Zn	2p <sub>3/2</sub>	16.30
O	1s	24.38
C	1s	40.84
S	2p	18.48

muestra. La Fig. 88 muestra los picos correspondientes a los niveles 1s del C y del O respectivamente, así como la correspondiente deconvolución en cada caso. La deconvolución del pico correspondiente a C indica que este elemento se encuentra en forma de grupos carboxilo en un 8 %, formando parte de grupos C=O en un 6 %, como C-O en un 10 % y el 76 % restante formando enlaces C-C y C-H. En cualquier caso, es evidente que se trata

ESCA SURVEY 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACO TIME=29.35 min  
 FILE: sample.28 MUESTRA ZnS: ANALISIS SUPERFICIAL  
 SCALE FACTOR= 8.569 k c/s, OFFSET= 2.527 k c/s PASS ENERGY= 89.450 eV Mg 300 N

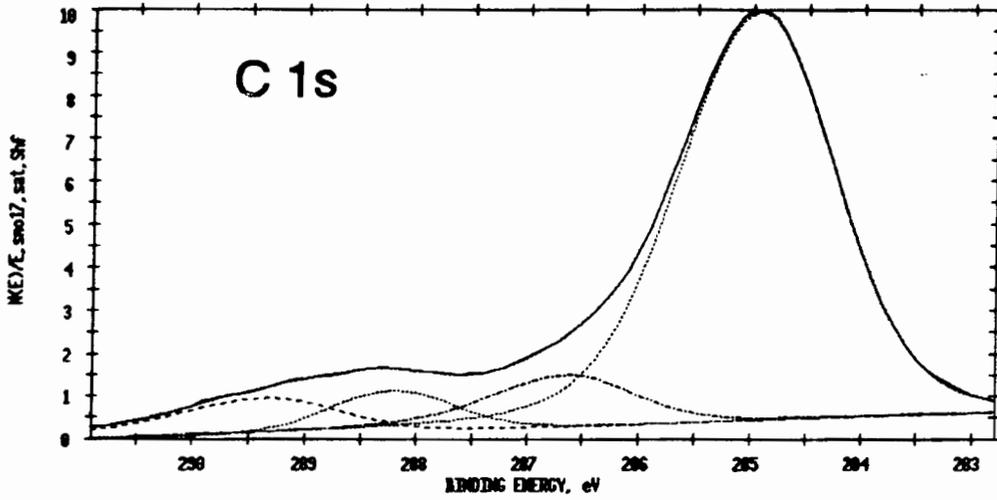


**Fig. 87 :** Espectro de XPS de una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar, con un espesor de 900 Å.

de carbono de contaminación ambiental. La deconvolución del pico 1s del O indica que un 25 % de este elemento se encuentra integrando C=O, C-O y H<sub>2</sub>O (532.4 y 533.2 eV), un 59 % en forma de óxidos nativos (OH<sup>-</sup>, 531.4 eV) y un 16 % en forma de O<sup>-</sup> (530.1 eV) que podría en parte corresponder a ZnO.

La Fig. 89 muestra los picos correspondientes a los niveles 2p<sub>3/2</sub> del Zn y 2p del S respectivamente, así como la deconvolución gaussiana de cada uno de ellos. El análisis del pico correspondiente al nivel 2p del S indica que éste se encuentra en un 88 % del total en forma de ZnS (161.7 eV), mientras que el 12 % restante parece ser un exceso de S en forma de azufre elemental (163.2 y 164.1 eV). En lo que respecta al pico 2p<sub>3/2</sub> del Zn, su deconvolución indica que se trata de un sólo pico centrado en 1021.9 eV, que puede corresponder a ZnS aunque no es descartable la presencia de ZnO. No obstante, una vez sustraído del total de S la fracción que se encuentra en forma de azufre elemental, resulta que un 16.3 % de los átomos presentes en la superficie de la muestra son átomos de S en forma

ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=7.71 min  
FILE: sample.2901 MUESTRA ZnS: ANALISIS SUPERFICIAL.  
SCALE FACTOR= 0.482 k c/s, OFFSET= 9.428 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=7.71 min  
FILE: sample.2901 MUESTRA ZnS: ANALISIS SUPERFICIAL.  
SCALE FACTOR= 0.472 k c/s, OFFSET= 12.046 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N

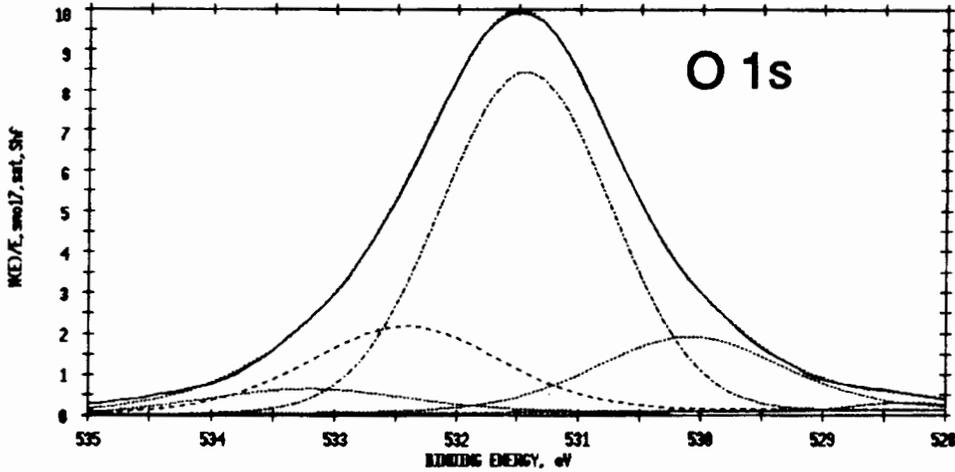
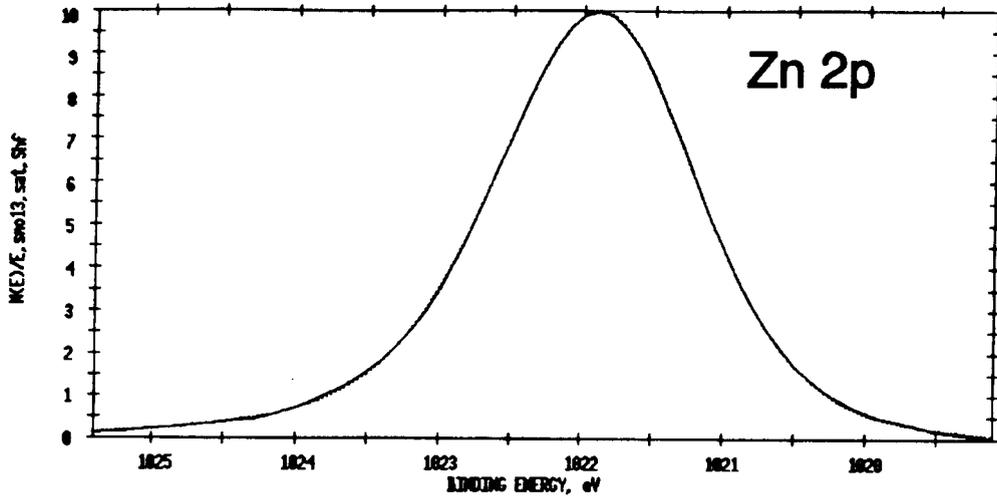


Fig. 88 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a los niveles C1s y O1s.

ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=7.71 min  
 FILE: sample.292nl MUESTRA ZnS: ANALISIS SUPERFICIAL.  
 SCALE FACTOR= 1.054 k c/s, OFFSET= 14.065 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=11.56 min  
 FILE: sample.2952 MUESTRA ZnS: ANALISIS SUPERFICIAL.  
 SCALE FACTOR= 0.359 k c/s, OFFSET= 2.594 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N

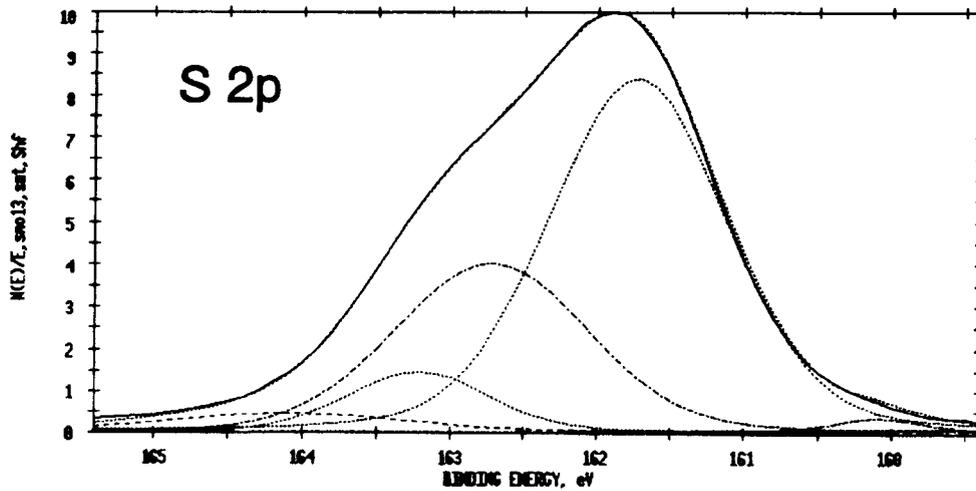
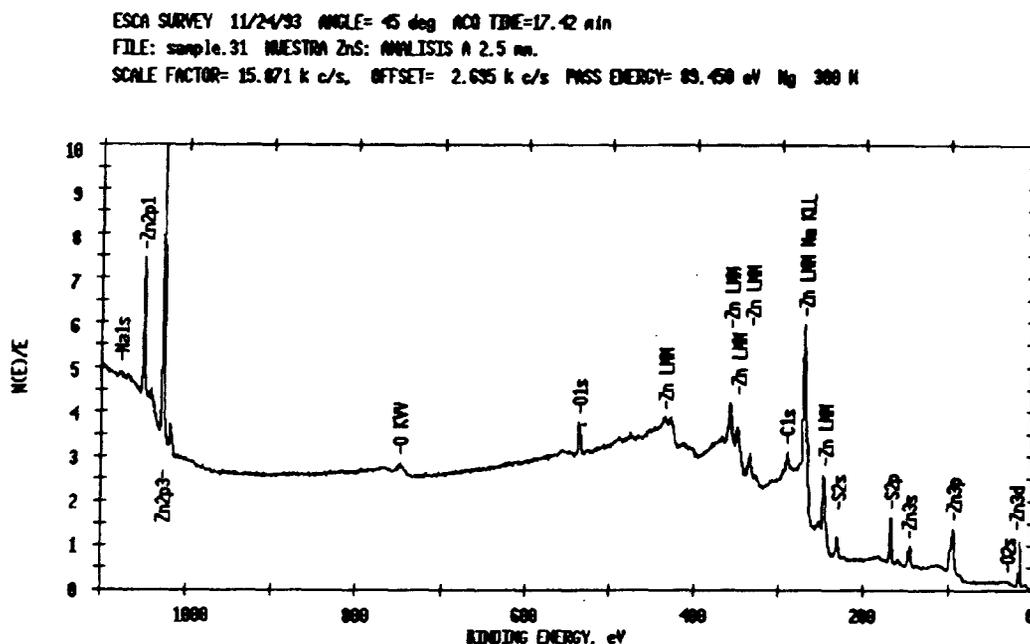


Fig. 89 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a los niveles  $2p_{3/2}$  de Zn y  $2p$  de S.

de ZnS, lo que, teniendo en cuenta que otro 16.3 % de los átomos de la superficie de la muestra son átomos de Zn, indica que probablemente todo el Zn presente en la zona analizada se encuentra formando parte de ZnS.

Posteriormente se sometió la muestra a un leve decapado superficial (en las mismas condiciones descritas para CdS). El espectro completo de la muestra tras ese decapado (aprox. 25 Å) aparece en la Fig. 90. De nuevo, hay que resaltar la ausencia de picos del



**Fig. 90 :** Espectro de XPS de una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar, con un espesor de 900 Å tras un decapado de unos 25 Å.

silicio del sustrato, indicando que la película depositada es continua y compacta. En la Tabla 41 aparece el resultado de la cuantificación de los elementos presentes en la superficie de la muestra tras el decapado. Puede observarse que la presencia de C se ha reducido considerablemente, mientras la de O se mantiene prácticamente invariable. En la Fig. 91 aparecen los espectros de los picos 1s del C y el O. De la deconvolución del pico 1s del C se extrae que el carbono detectado tras el decapado de la muestra se ha reducido

**Tabla 41 :** Resultados de la cuantificación de los elementos detectados en una muestra de ZnS de 900 Å de espesor, preparada en condiciones estándar, tras someterla a un decapado superficial mediante sputtering.

Elemento	Nivel	% atómico
Zn	2p <sub>3/2</sub>	33.24
O	1s	22.05
C	1s	18.04
S	2p	26.67

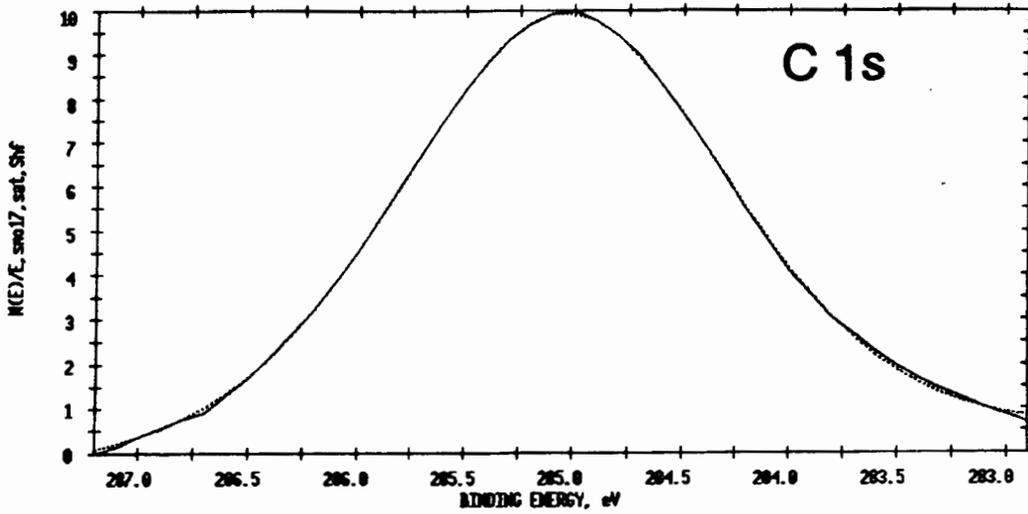
drásticamente y corresponde exclusivamente a carbono en enlaces C-C y C-H de contaminación (285.1 eV). En lo que se refiere al oxígeno, su presencia se mantiene prácticamente en los mismos niveles, repartándose entre C-O y H<sub>2</sub>O (533.4 eV) el 4 %, OH<sup>-</sup> (531.7 eV) el 69 % y O<sup>=</sup> (530.2 eV) el 27 % del total de oxígeno. La fracción en forma de C-O, H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup> debe corresponder a contaminación superficial no eliminada con el decapado o readsorbida tras éste, mientras que la parte que se encuentra en forma de O<sup>=</sup> (aproximadamente el 6 % del total de átomos detectados en la muestra) puede corresponder a ZnO. La Fig. 92 muestra los picos 2p<sub>3/2</sub> del Zn y 2p del S respectivamente, así como la deconvolución de dichos picos. El pico 2p del S se resuelve en dos contribuciones en 163.1 y 161.9 eV que corresponden a ZnS, indicando que todo el azufre detectado se encuentra en esa forma. Por su parte, la posición del pico 2p<sub>3/2</sub> del Zn (1021.9 eV), así como su transición Auger L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> (988.7 eV) no desvelan si se trata de Zn en ZnS o en ZnO. No obstante, teniendo en cuenta la cantidad de S presente, un 26.7 % de todos los átomos detectados, y la cantidad de Zn, un 33.2 % de los átomos detectados, está claro que hay un exceso de Zn (el 6.5 % de todos los átomos detectados), que probablemente se encuentra en forma de ZnO; no hay que olvidar ese 6 % del total de átomos detectados correspondientes a O<sup>=</sup>.

Así, se puede concluir de este estudio que las muestras de ZnS que se han estudiado son continuas y compactas, recubriendo perfectamente el sustrato. También son muy estequiométricas aunque se detecta un defecto de átomos de S, que se encuentra pasivado al ocupar átomos de oxígeno las vacantes de azufre.

### 3.4.3 Propiedades eléctricas de las láminas de ZnS.

Hay que decir que estas muestras no presentaron fotoconductividad bajo ninguna fuente de iluminación (ambiente, halógena y xenon), lo que es un indicio de la gran densidad de defectos presentes en este material, algo que concuerda con la hipótesis del mecanismo de crecimiento a través de la agregación de partículas coloidales, lo que da lugar a una baja cristalinidad y, por lo tanto, a una gran densidad de fronteras de grano que actúan como centros de recombinación.

ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACO TIME=15.41 min  
 FILE: sample.32C1 MUESTRA ZnS: ANALISIS A 2.5 nm.  
 SCALE FACTOR= 0.172 k c/s, OFFSET= 11.406 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 H



ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACO TIME=15.41 min  
 FILE: sample.3201 MUESTRA ZnS: ANALISIS A 2.5 nm.  
 SCALE FACTOR= 0.379 k c/s, OFFSET= 13.407 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 H

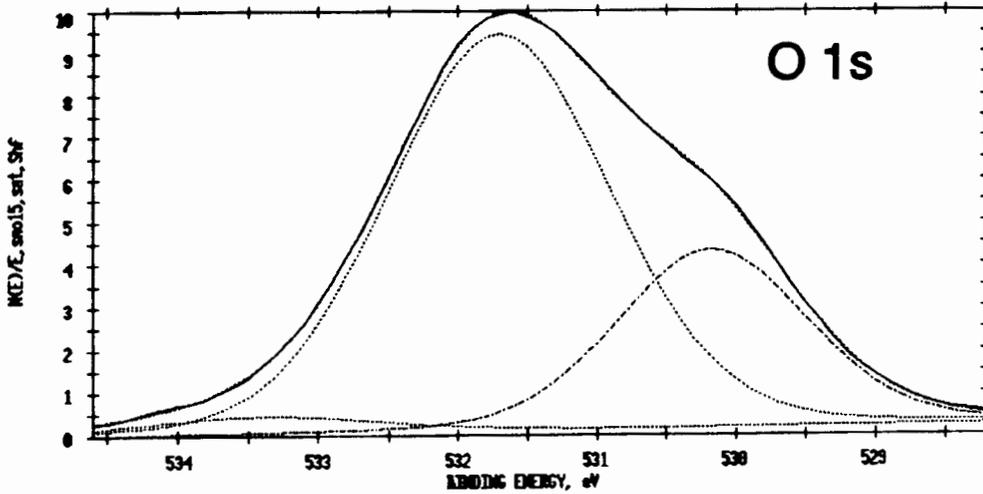
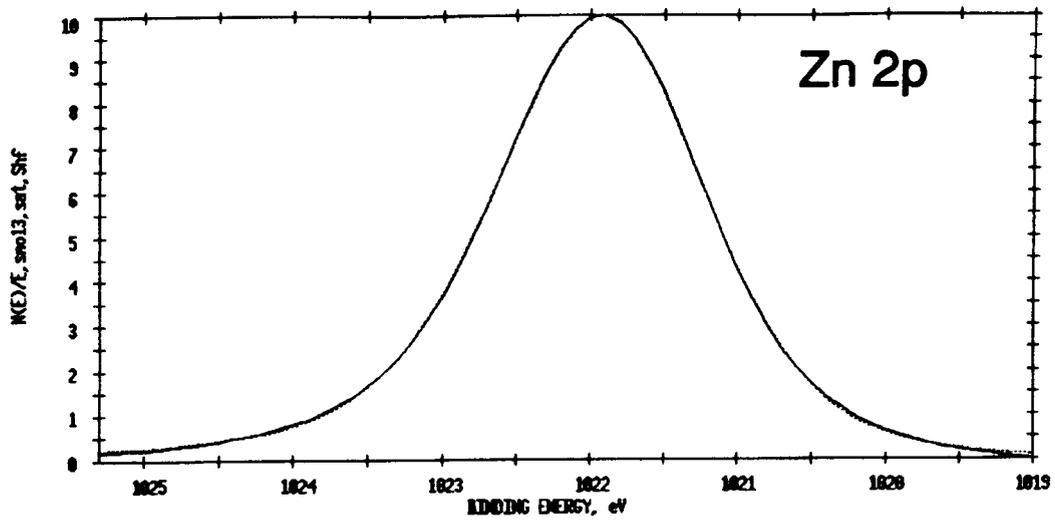


Fig. 91 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a los niveles 1s de C y O de la muestra de ZnS tras el decaído.

ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACO TIME=7.71 min  
FILE: sample.322n1 MUESTRA ZnS: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 4.146 k c/s, OFFSET= 16.673 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 W



ESCA CURVE FIT 11/24/93 ANGLE= 45 deg ACO TIME=11.56 min  
FILE: sample.3251 MUESTRA ZnS: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 0.523 k c/s, OFFSET= 2.051 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 W

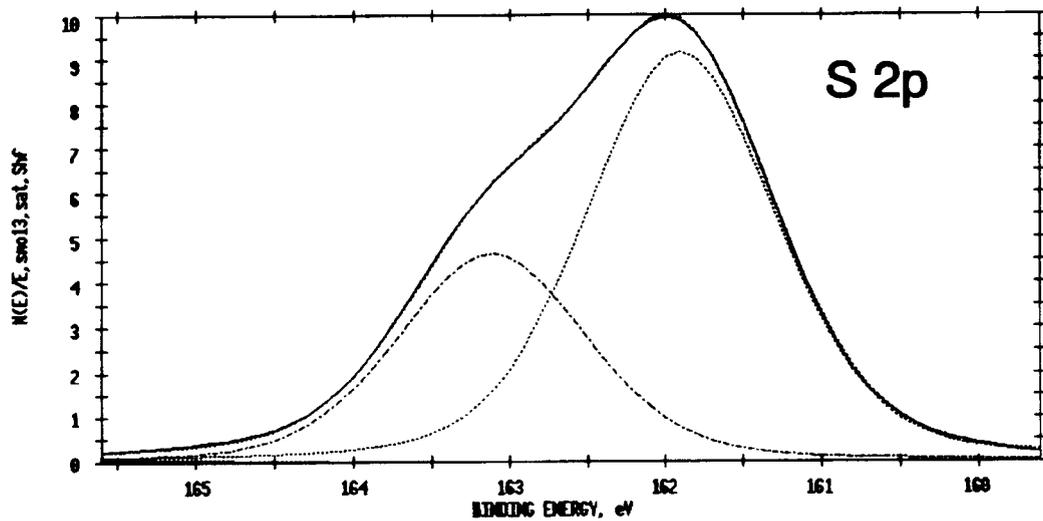


Fig. 92 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a los niveles  $2p_{3/2}$  de Zn y  $2p$  de S de la muestra de ZnS tras el decaído.

### 3.4.3.1 Conductividad en obscuridad.

Estas medidas se realizaron, por las mismas razones expuestas con anterioridad, mediante el método de dos puntas. Se utilizan electrodos de indio evaporados sobre las muestras, tras comprobar la naturaleza óhmica del contacto así obtenido. Tal como se ha venido haciendo hasta ahora, también en este caso se restringió el estudio a muestras obtenidas variando bien la concentraciones de TU o  $\text{ZnSO}_4$  del baño de depósito para obtener distintas relaciones  $[\text{TU}]/[\text{ZnSO}_4]$ , o bien variando la temperatura del baño, manteniendo invariable su composición. No se estudió la posible influencia de variar las concentraciones de hidracina y amoníaco o el pH, ya que cualquier pequeña variación de estas concentraciones respecto a las óptimas daba lugar a depósitos poco homogéneos tanto en espesor como en recubrimiento, lo que hacía imposible este propósito.

La Tabla 42 presenta los resultados obtenidos de la medida de  $\sigma_D$  de una serie de muestras preparadas en baños con diferentes relaciones  $[\text{TU}]/[\text{ZnSO}_4]$ . Lo más destacable es

**Tabla 42 :** Conductividad medida en una serie de muestras de ZnS obtenidas en baños con diferentes relaciones  $[\text{TU}]/[\text{ZnSO}_4]$ .

$[\text{TU}]/[\text{ZnSO}_4]$	$T_{\text{dep.}} (^{\circ}\text{C})$	$d (\mu\text{m})$	$\sigma_D (10^{-8} \text{ Scm}^{-1})$
0.50	70	0.10	2.27
0.75	70	0.10	1.34
1.00	70	0.08	4.47
1.50	70	0.09	1.91
2.00	70	0.09	2.34

el bajísimo valor de la conductividad ( $10^{-8} - 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ), que es consecuencia de las tres características principales de estas películas: gap elevado (pocos portadores termogenerados a  $T^a$  ambiente), mínimas desviaciones estequiométricas (bajo nivel de dopado intrínseco) y baja cristalinidad (gran densidad de defectos recombinantes). También se debe señalar la ausencia de alguna influencia en  $\sigma_D$  de la variación de la composición del baño de reacción.

La Tabla 43 resume los resultados de las medidas de  $\sigma_D$  realizadas para una serie de muestras de ZnS preparadas en baños de igual composición, variando su temperatura. Al igual que se vio antes, las conductividades tienen valores muy bajos y no muestran dependencia alguna de la temperatura de preparación de las muestras. Esto indica, que pese a haberse observado, mediante la caracterización óptica, un incremento de la densidad de estados en el gap al aumentar la temperatura de depósito, este incremento no se refleja en las propiedades eléctricas del material, probablemente porque ese efecto es despreciable frente a los bajos valores de la conductividad medidos.

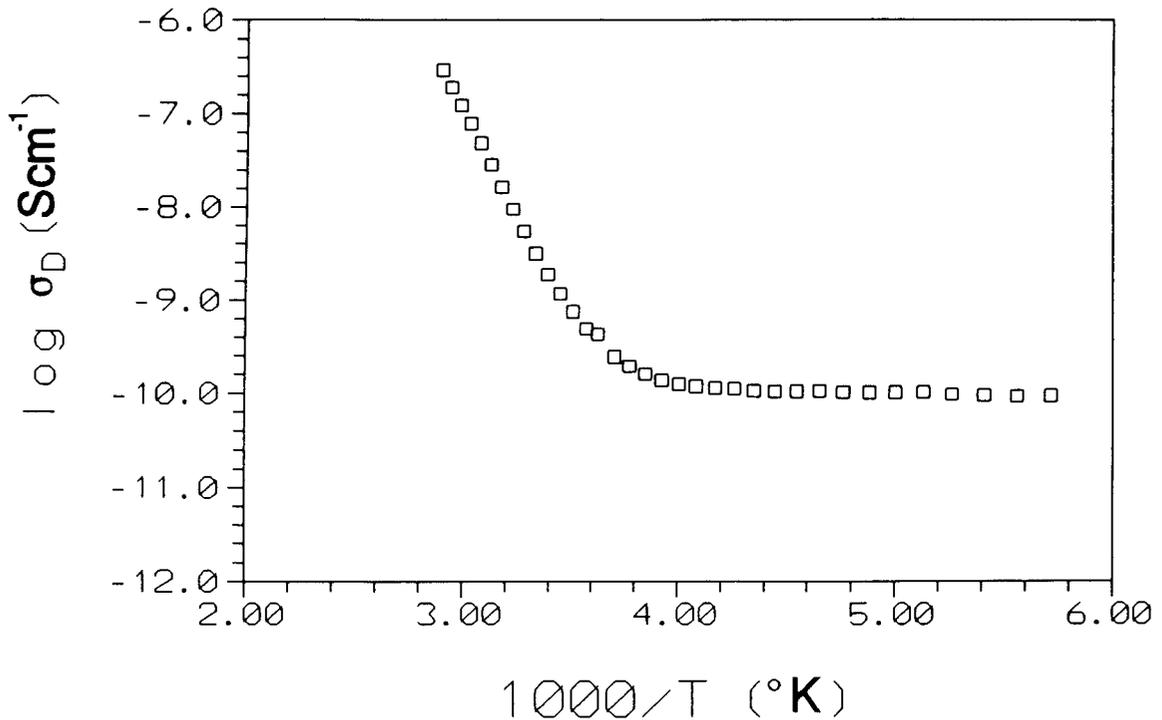
**Tabla 43** : Conductividad medida en una serie de muestras de ZnS obtenidas en baños con diferentes temperaturas de depósito.

$T_{dep.} (^{\circ}C)$	$[TU]/[ZnSO_4]$	$d (\mu m)$	$\sigma_D (10^{-8} Scm^{-1})$
60	1.5	0.09	4.23
70	1.5	0.09	1.94
80	1.5	0.08	4.48

### 3.4.3.2 Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.

Como ya se expuso en el apartado correspondiente al estudio de las películas delgadas de CdS, el objetivo de este tipo de medidas es comprobar si los mecanismos de conducción predominantes en las películas delgadas de ZnS concuerdan con modelos ya conocidos, y en ese caso, a partir de la aplicación de esos modelos, identificar dichos mecanismos y sus parámetros característicos. Antes de entrar en la aplicación de esos modelos vamos a ver cómo evoluciona  $\sigma_D$  con la temperatura. La Fig. 93 muestra cómo varía el logaritmo de  $\sigma_D$  con  $1000/T$ . En esa gráfica se pueden distinguir dos regiones: una para temperaturas superiores a  $10^{\circ}C$ , en la que la conductividad aumenta de forma muy acusada al hacerlo la temperatura, y otra región por debajo de  $10^{\circ}C$  en la que la conductividad no varía con la temperatura. La región de  $T > 10^{\circ}C$  parece corresponder, teniendo en cuenta la fuerte dependencia observada, a una conducción en estados extendidos, bien por la excitación de portadores desde la banda de valencia a la banda de conducción, o bien, suponiendo conductividad  $n$ , por promoción de electrones desde niveles donadores localizados en el gap a la banda de conducción. En la región de  $T < 10^{\circ}C$  la energía térmica no es suficiente para promocionar electrones a la banda de conducción y, probablemente, la conducción se produce mediante efecto túnel entre estados localizados, mecanismo que no está activado térmicamente.

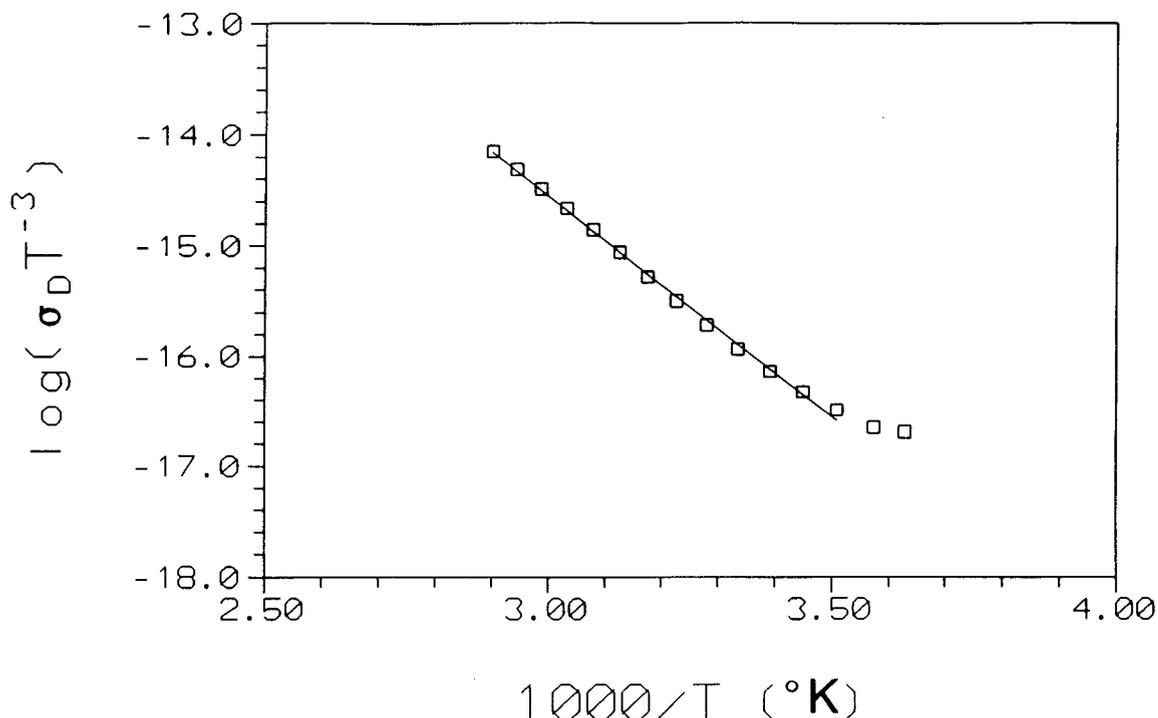
Teniendo en cuenta el tipo de material en estudio (II-VI), el intervalo de temperaturas de trabajo ( $< T$  depósito) y la naturaleza policristalina de estos depósitos, con una cristalinidad muy baja, es de esperar que en la zona en que se supone un mecanismo de conducción en estados extendidos el comportamiento sea análogo al observado en el CdS. Así, si se supone que la energía de activación de la movilidad ( $q\phi_B$ ) es muy pequeña e independiente de la conductividad del material y que  $\mu_g$  (movilidad en el interior de los granos cristalinos) es proporcional a  $T^{3/2}$ , se tendrá que de la pendiente de la representación del  $\log(\sigma_D(T) T^{-3})$  frente a  $1/T$  se podrá calcular el valor de  $E_a + q\phi_B$  que corresponderá esencialmente a  $E_a$ . En la Fig. 94 se muestra esa variación para una muestra de ZnS de  $0.1 \mu m$  de espesor, preparada en condiciones estándar. Sólo se ha representado la región de temperaturas en que se supone conducción en estados extendidos ( $T > 10^{\circ}C$ ). La dependencia lineal que se observa del  $\log(\sigma_D T^{-3})$  frente a  $1000/T$  indica que se cumple el modelo propuesto. A partir de la pendiente del ajuste lineal de esos resultados se ha calculado una energía de activación ( $E_a$ ) del mecanismo de conducción predominante de aproximadamente



**Fig. 93** : Variación del  $\log \sigma_D$  frente a  $1000/T$ , para una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

0.8 eV. Teniendo en cuenta que no es de esperar una conductividad tipo p y que las energías típicas a las que se sitúan los niveles donadores conocidos, por debajo de la banda de conducción en ZnS son considerablemente menores <sup>(252)</sup>, lo más probable es que esa energía corresponda a la posición del nivel de Fermi por debajo de la banda de conducción.

Este mismo comportamiento se encontró en todas las muestras estudiadas. La Tabla 44 presenta las  $E_a$  calculadas para muestras preparadas en baños en los que se varió la composición. Como puede verse, los valores calculados prácticamente no varían respecto al calculado para las muestras preparadas en condiciones estándar. El mismo comportamiento se puede ver en la Tabla 45, que presenta las  $E_a$  calculadas para una serie de muestras preparadas en baños de igual composición en los que se varió la temperatura.



**Fig. 94 :** Variación del  $\log(\sigma_D T^{-3})$  frente a  $1000/T$ , para una muestra de ZnS preparada en condiciones estándar con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

### 3.4.3.3 Característica C-V electroquímica.

Tal como se hizo con CdS, se utilizó esta técnica para dilucidar cuál era el carácter del material así preparado, así como para evaluar la densidad neta de portadores. Por otra parte, dado que no se encontró ninguna variación de las propiedades eléctricas del material al variar las condiciones de depósito, sólo se realizó este estudio para una serie de muestras de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor depositadas en condiciones estándar sobre substratos conductores vidrio/ $\text{SnO}_2$ .

El primer paso fue comprobar que, al igual que ocurría con el CdS, un tampón  $\text{AcH}(1 \text{ M})/\text{Ac}(0.75 \text{ M})$  era un electrolito adecuado para realizar este estudio, y que la película era estable en ese electrolito y se comportaba como una interfase cuasi-idealmente polarizable, al menos en un intervalo de polarización entre  $-1.5$  volts. y  $1.5$  volts. frente al electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Hecho esto, se ha estudiado el comportamiento de la interfase ZnS-electrolito y

**Tabla 44 :**  $E_a$  calculada a partir de medidas de conductividad en función de la temperatura, para una serie de muestras de ZnS obtenidas en baños con diferentes relaciones [TU]/[ZnSO<sub>4</sub>].

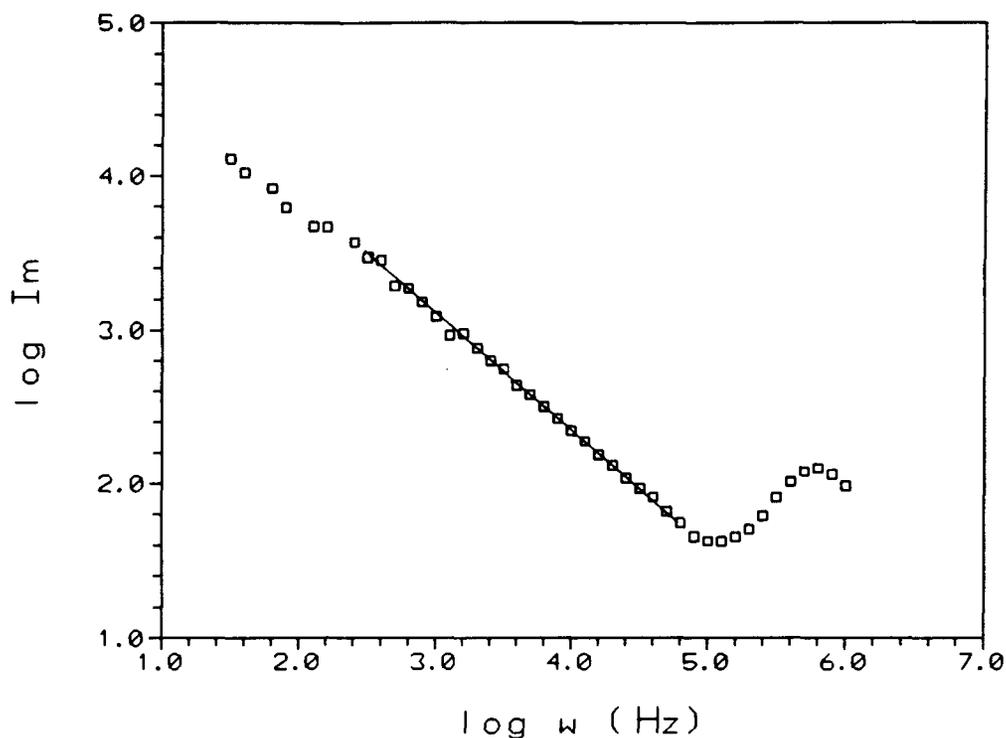
[TU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	T <sub>dep.</sub> (°C)	d (μm)	E <sub>a</sub> (eV)
0.50	70	0.10	0.82
0.75	70	0.10	0.85
1.00	70	0.08	0.85
1.50	70	0.09	0.81
2.00	70	0.09	0.84

**Tabla 45 :**  $E_a$  calculadas a partir de medidas de conductividad en función de la temperatura, para una serie de muestras de ZnS obtenidas en baños con diferentes temperaturas de depósito.

T <sub>dep.</sub> (°C)	[TU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	d (μm)	E <sub>a</sub> (eV)
60	1.5	0.09	0.83
70	1.5	0.09	0.81
80	1.5	0.08	0.85

se encuentra que el logaritmo de la parte imaginaria de la impedancia varía linealmente con el logaritmo de frecuencia aplicada con una pendiente de -0.8 en un intervalo de 100 - 10<sup>5</sup> Hz (Fig. 95). Esta pendiente coincide prácticamente con la que corresponde al circuito equivalente que se propuso para estas interfases (pendiente de -1), por lo que es de esperar un buen acuerdo entre el sistema en estudio y ese modelo, lo que nos permitirá determinar la variación de la capacidad de dicho sistema con la polarización aplicada.

Una vez encontradas las condiciones de trabajo (V entre -1.5 y 1.5 volts. vs. Ag/AgCl, W entre 100 y 10<sup>5</sup> Hz y una amplitud de 10 mV), se estudió cómo variaba la impedancia del sistema ZnS-AcH(1M)/Ac<sup>-</sup>(0.75M) para una muestra de 0.1 μm de ZnS preparada en condiciones estándar sobre un substrato conductor de vidrio/SnO<sub>2</sub>, aplicando una frecuencia de 50 kHz, encontrando que para esa frecuencia la interfase ZnS-electrolito no se comportaba como una barrera Schottky, ya que era insensible al potencial aplicado. Se repitió el experimento a una frecuencia de 15 kHz, encontrando que la interfase mostraba una cierta variación de la parte imaginaria de la impedancia mientras la parte real (que en el circuito equivalente propuesto coincide con la resistencia del electrolito) se mantenía constante

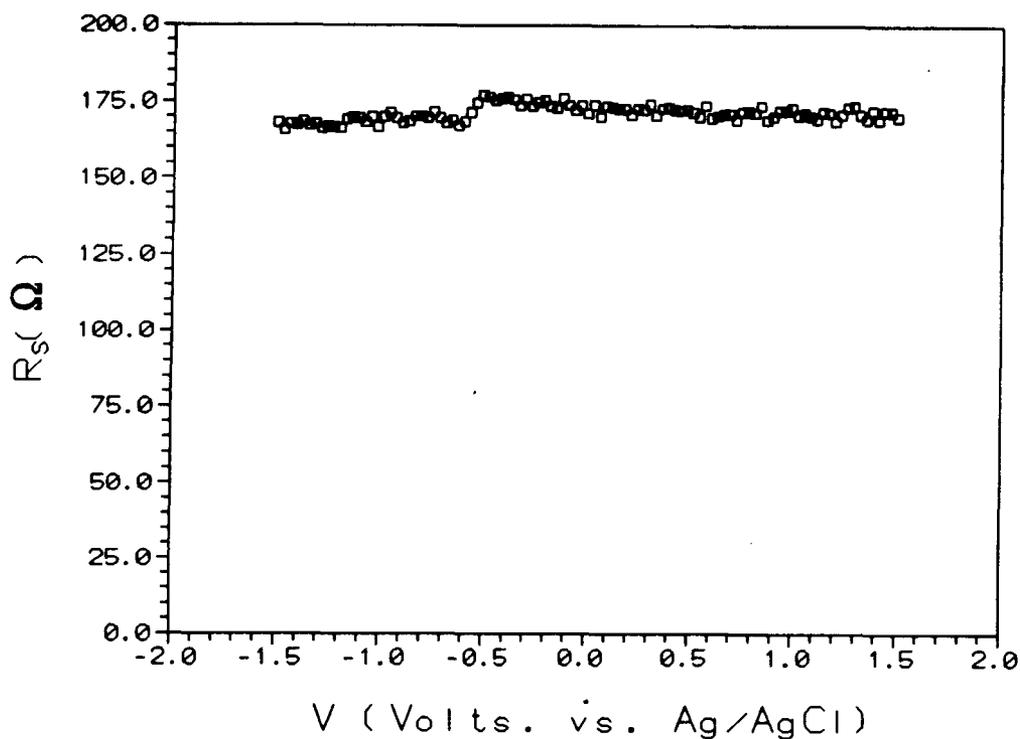


**Fig. 95 :** Variación del logaritmo de la parte imaginaria de la impedancia con el logaritmo de la frecuencia aplicada, para una muestra de ZnS en contacto con una disolución AcH(1 M)/Ac<sup>-</sup>(0.75 M).

(Fig. 96) en torno a un valor de 175 Ω.

La Fig. 97 muestra la variación de  $C^{-2}$  con el potencial aplicado, medida en las condiciones ya expuestas, para una muestra estándar de ZnS de 0.1 μm. Tal como ya se observó en el caso de las películas de CdS, también ahora aparecen tres zonas, correspondientes a acumulación, depleción y depleción profunda de la zona de carga espacial del semiconductor. En la zona de depleción, en la que se debe cumplir el modelo de Mott-Schottky, se encuentra, efectivamente, que  $C^{-2}$  es lineal con la polarización aplicada, con una pendiente positiva. El signo de la pendiente indica que el semiconductor es tipo n (los portadores mayoritarios son electrones).

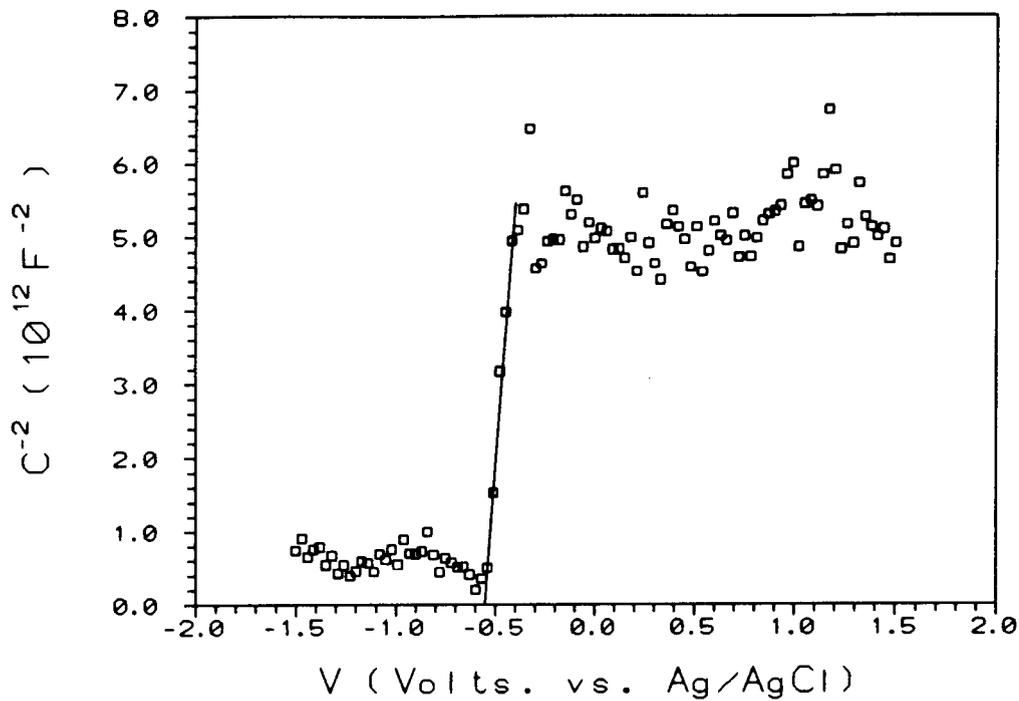
De la pendiente del ajuste lineal por mínimos cuadrados en esa región se calcula, utilizando un valor de 8.3 para la constante dieléctrica del ZnS <sup>(246)</sup>, una densidad neta de



**Fig. 96 :** Evolución de la parte real de la impedancia de la interfase ZnS-electrolito ( $R_s$ ) frente a la variación del potencial aplicado.

donadores de  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , unas 1000 veces mayor que el encontrado para CdS. Este valor relativamente alto de  $N_D$  unido al carácter n del material concuerda con la interpretación hecha del comportamiento de  $\sigma_D$  con la temperatura y justifica el desplazamiento del nivel de Fermi hasta en torno a 0.8 eV por debajo de la banda de conducción. Por otra parte, al compararlo con los bajos valores de la conductividad en oscuridad y la ausencia de fotosensibilidad, se puede concluir que la densidad de defectos en el material es muy elevada, dando lugar a unas movilidades y tiempos de vida de los portadores muy bajos. Esto concuerda con la pobre cristalinidad encontrada que, evidentemente, da lugar a la presencia de una gran densidad de defectos. Estos defectos serán los responsables del valor de  $N_D$  y de la posición del nivel de Fermi, más que las posibles desviaciones estequiométricas, que no se han encontrado en este material.

La extrapolación del ajuste a  $C = 0$  da como resultado un valor del  $V_{fb}$  de -0.55 volts. vs Ag/AgCl.



**Fig. 97 :** Variación de  $C^{-2}$  en función del potencial aplicado, para una muestra estándar de ZnS de  $0.1 \mu m$  de espesor.

Tal como se comentó para CdS, en la zona de deplexión profunda el semiconductor se comporta como un dieléctrico puro y debe cumplirse que  $C_{sc} = \epsilon\epsilon_0/d$ . En este caso, para un valor de  $C_{sc}$ , en la zona de deplexión profunda, de  $0.016 F/cm^2$  se calcula un valor del espesor de la película ( $d$ ) de  $0.0046 \mu m$ , muy diferente del medido con el perfilómetro ( $0.1 \mu m$ ). Esto indica que al menos en la zona de potenciales muy positivos no se cumple el modelo propuesto.

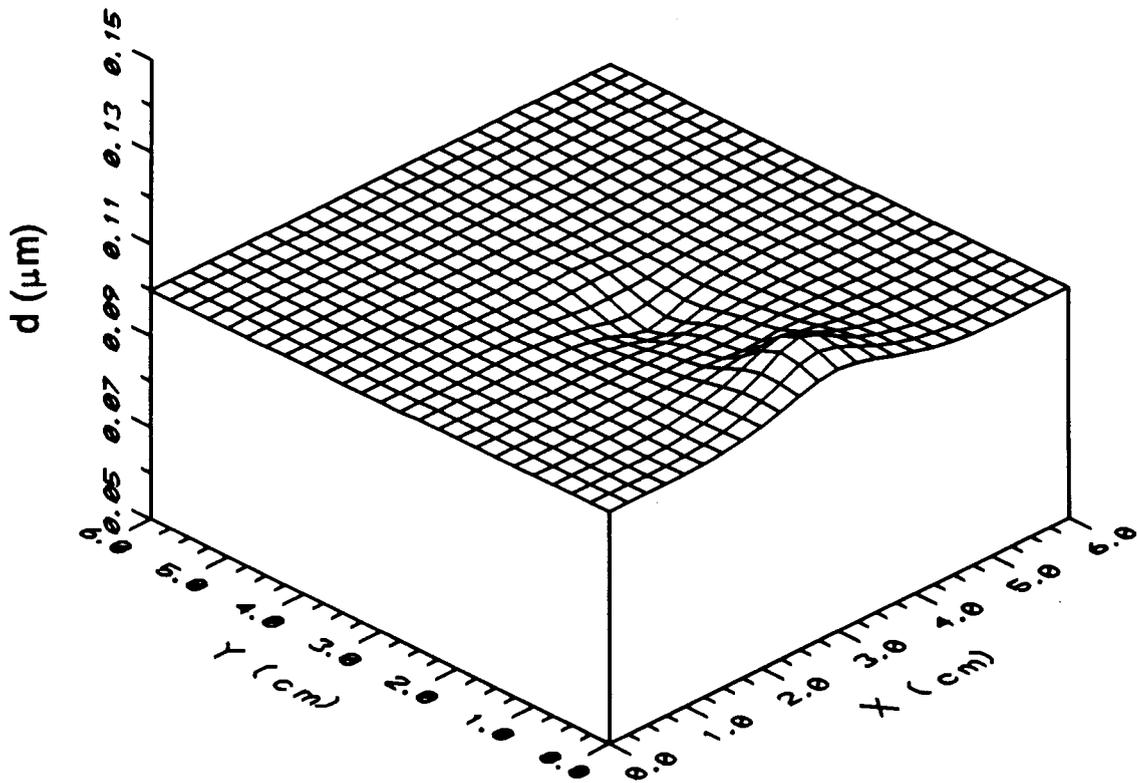
#### 3.4.4 Estudios de homogeneidad.

Tal como ya se indicó en el caso del CdS, el objetivo final de la preparación de estas películas delgadas de ZnS es la fabricación de células solares en tamaños adecuados para la fabricación de módulos solares, empleando estos materiales como capa ventana. Por ello, es muy importante la obtención de estas películas con una buena homogeneidad. En este caso, dado que el material no es fotosensible, se ha estudiado la variación a lo largo y ancho de muestras de  $6 \times 6 \text{ cm}^2$  de área del espesor, el valor del gap y la conductividad en obscuridad, como indicadores del grado de uniformidad de estos depósitos. La Fig. 98 muestra el mapa de espesor medido en una muestra preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.100 \mu\text{m}$ . En él se puede apreciar que en general las variaciones observadas a lo largo y ancho de las muestras son insignificantes. Así, el valor medio del espesor es de  $0.100 \mu\text{m}$  y la dispersión en torno a ese valor es menor de  $0.005 \mu\text{m}$ .

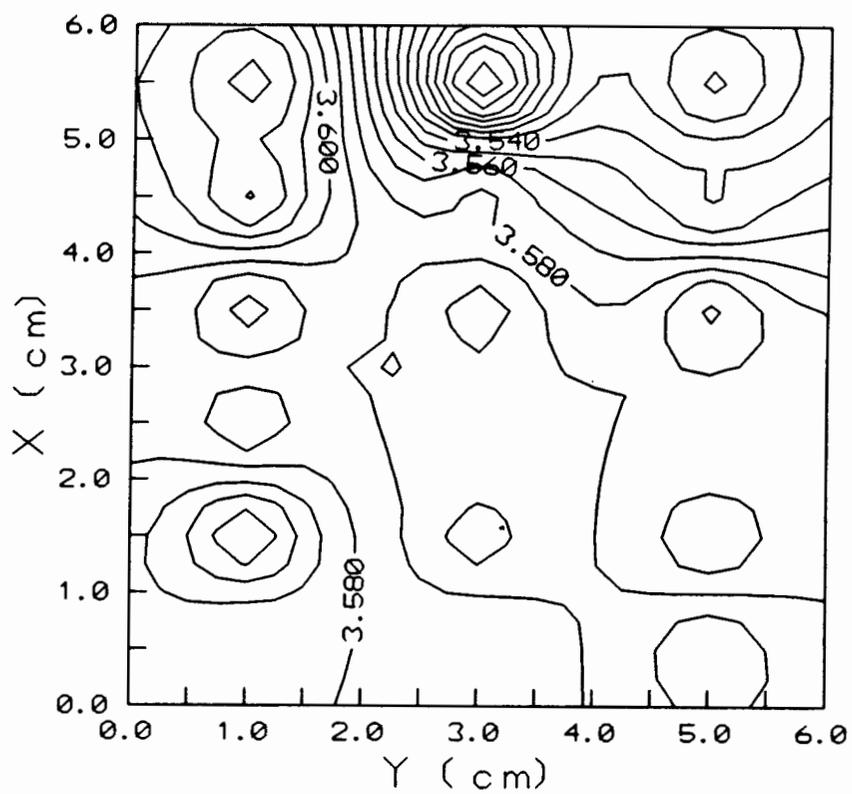
Otro tanto ocurre con el mapa topográfico de  $E_g$ , que con un valor medio de  $3.577 \text{ eV}$  presenta una dispersión en torno a ese valor de  $\pm 0.12 \text{ eV}$  (Fig. 99).

El mapa tridimensional de la conductividad en obscuridad de la misma muestra indica que los valores medidos en diferentes puntos oscilan entre  $1.01 \cdot 10^{-8}$  y  $4.05 \cdot 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ , lo que supone una dispersión muy pequeña teniendo en cuenta el orden de magnitud medido (Fig. 100).

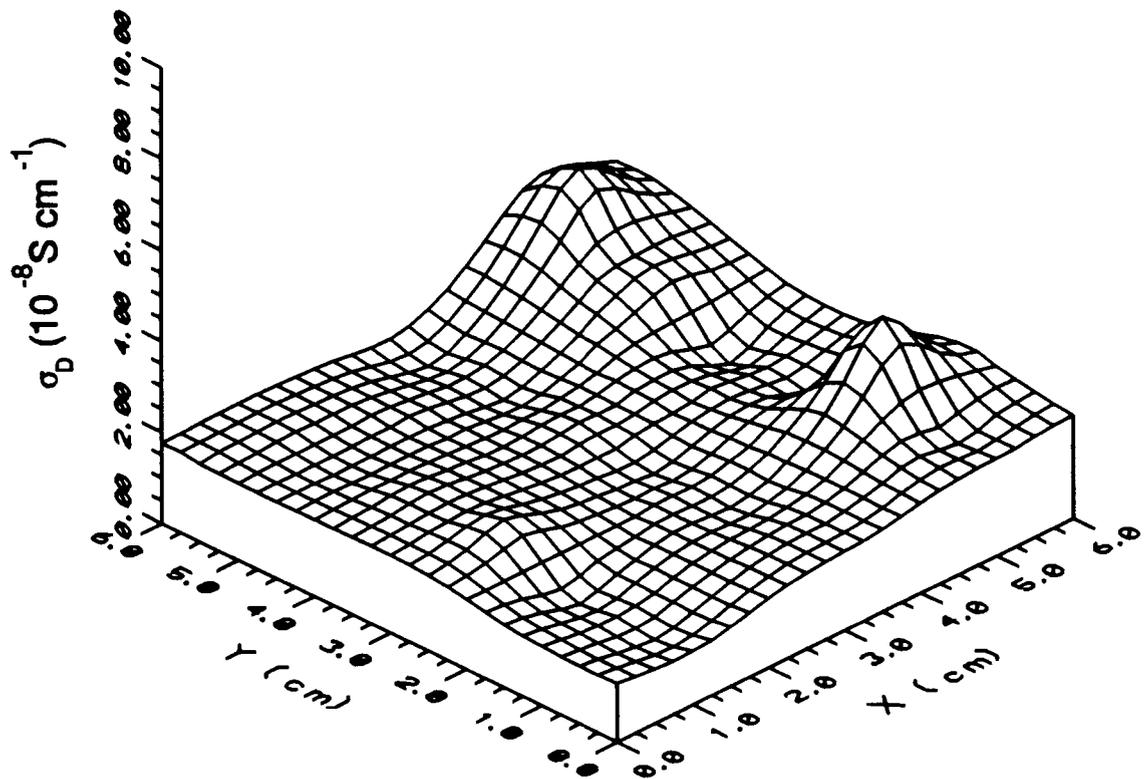
Estos resultados indican que es posible utilizar este método de depósito para obtener películas delgadas de ZnS en áreas suficientemente grandes para nuestro propósito, con un alto grado de uniformidad.



**Fig. 98** : Mapa tridimensional del espesor de una muestra de ZnS de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.10 μm.



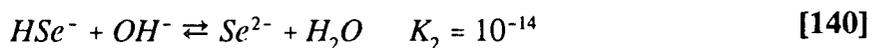
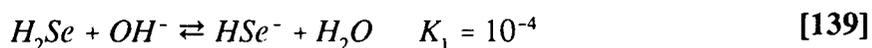
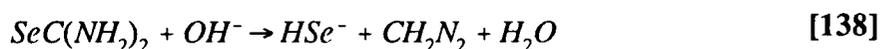
**Fig. 99** : Mapa topográfico del valor de  $E_g$  de una muestra de ZnS de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.10  $\mu$ m.



**Fig. 100 :** Mapa tridimensional de  $\sigma_D$  de una muestra de ZnS de  $36 \text{ cm}^2$  de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.10 \mu\text{m}$ .

### 3.5 Depósito químico de ZnSe.

En este caso, los precursores de  $Zn^{2+}$  y  $Se^{=}$  serán  $ZnSO_4$  y  $SeC(NH_2)_2$  respectivamente. Por ello, el depósito químico de ZnSe se puede estudiar, desde el punto de vista puramente químico, a partir de las ideas expuestas para el depósito químico de ZnS, con la salvedad de la diferencia que existe entre la tiourea y el precursor de Se que se ha empleado en este caso, la selenourea. En general, las propiedades químicas de esta sustancia son prácticamente iguales a las de la tiourea <sup>(181)</sup>. Así, sus propiedades ácido-base son similares a las de la TU y, tal como se vio en el capítulo correspondiente a la preparación de CdS, no deben ser tenidas en cuenta en el intervalo de pH en que se va a trabajar (en el caso de la TU sólo se deben considerar las propiedades ácido-base de esa sustancia para  $pH > 15$  y  $pH < -1$ ). Otro tanto ocurre con la hidrólisis de la SU. Atendiendo a la siguiente secuencia de reacciones <sup>(181)</sup>:



se puede ver que la hidrólisis de la SU en medio básico da lugar a  $HSe^-$ , especie predominante en ese medio, que en exceso de  $OH^-$  proporciona una pequeña concentración de  $Se^{2-}$  libre. La diferencia respecto a la hidrólisis de la tiourea proviene de las diferencias entre los equilibrios ácido-base de  $H_2S$  y  $H_2Se$ . Si se comparan las constantes de disociación del  $H_2S$  (apartado 1.6.2) y el  $H_2Se$ , se observa que el  $H_2Se$  es un ácido algo más fuerte que el  $H_2S$ , por lo que el intervalo de pH en que predomina el  $HSe^-$  es algo más bajo que el intervalo en que predomina el  $HS^-$  y, por lo tanto, para pH iguales, la concentración de  $Se^{2-}$  que se obtiene es 1000 veces mayor que la que se obtendría de  $S^{2-}$ . No obstante, teniendo en cuenta el intervalo de pH de trabajo y las concentraciones de SU que se van a emplear, sigue siendo una concentración muy baja. Así pues, la diferencia más importante entre SU y TU proviene de las propiedades red-ox de la SU que dan lugar a que en disolución acuosa, en ausencia de algún agente antioxidante adecuado, se descomponga formándose selenio rojo coloidal <sup>(253)</sup>. Normalmente se evita esa descomposición utilizando ascorbato sódico o sulfito sódico como agentes antioxidantes <sup>(253)</sup>. En este caso, la presencia de sulfito sódico en una concentración igual a la de selenourea fue suficiente para garantizar la estabilidad de la disolución durante varias horas.

En lo que se refiere al  $Zn^{2+}$ , no parece necesario hacer ningún comentario adicional a todo lo que se estudió en el apartado correspondiente al depósito químico de ZnS.

Una vez hechas estas consideraciones, nos pareció que un buen punto de partida para el estudio del proceso de depósito era la composición y temperatura de baño estándar empleadas para la preparación de películas de ZnS. Por ello, teniendo en cuenta el fuerte carácter reductor de la hidracina <sup>(234)</sup>, se intentó llevar a cabo el depósito de películas de ZnSe en un baño análogo al estándar empleado para ZnS, sustituyendo la TU por la misma concentración de SU y sin añadir sulfito sódico. No obstante, se comprobó que la disolución

tomaba inmediatamente un color rojo intenso que indicaba que la presencia de hidracina no era suficiente para estabilizar la SU que se descomponía formándose selenio rojo.

A continuación se repitió el experimento en ausencia de hidracina y añadiendo una concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  igual a la de SU. En este caso no aparecía coloración roja en la disolución, que indicaría la descomposición de la SU, y tras unos dos minutos aparecía un precipitado inicialmente blanco, que a medida que se hacía más denso tomaba una tonalidad levemente parda. Al extraer los substratos del baño, tras unos 20 minutos, se observaba la formación de un depósito muy fino sobre ellos, que se desprendía a medida que se extraían los substratos del baño.

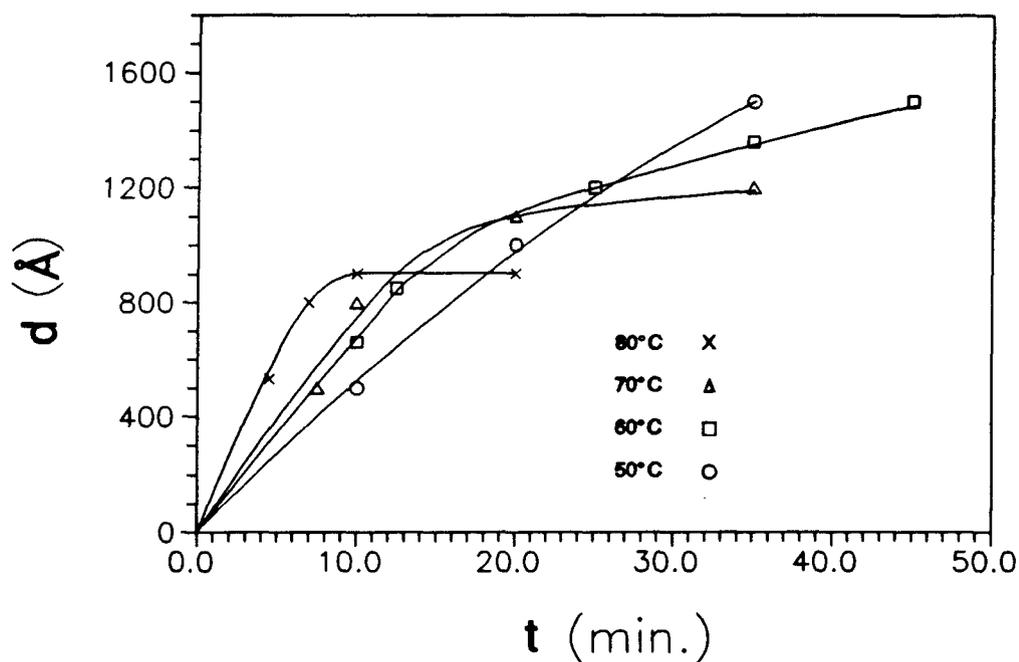
El siguiente paso fue repetir el intento anterior, pero ahora en presencia de la concentración de hidracina que se consideró óptima para el depósito de ZnS. El resultado fue similar al descrito en el párrafo anterior, en lo que a la observación visual del baño se refiere. Sin embargo, al extraer los substratos, transcurridos 20 minutos, sobre éstos aparecía un depósito de  $0.08 \mu\text{m}$  de espesor cuya composición y características ópticas coincidían con las de ZnSe. Este resultado indica que el papel fundamental de la hidracina, tal como se proponía en el capítulo correspondiente al ZnS, es facilitar la adsorción y agregación de las partículas que componen la película, actuando como agente surfactante.

Así, el baño de partida para el estudio de la cinética de depósito tenía las siguientes características:  $[\text{NH}_3]=1 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2]=3 \text{ M}$ ,  $[\text{ZnSO}_4]=2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{SU}]=3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_3]=3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $T = 60^\circ\text{C}$ .

### 3.5.1 Crecimiento de las películas.

Tal como se ha hecho hasta ahora, se va a estudiar en este apartado cómo evoluciona con el tiempo de depósito el espesor de las películas de ZnSe, obtenidas en un baño de la composición de partida, a diferentes temperaturas. La Fig. 101 muestra la mencionada variación para baños a 50, 60, 70 y 80 °C. Al igual que se vio en el estudio de CdS y de ZnS, también ahora aparecen dos regiones diferentes: una primera zona en que la variación del espesor es prácticamente lineal con el tiempo de depósito, en la que se va a poder determinar la velocidad inicial del proceso, y una segunda zona, que en el caso de  $T=50^\circ\text{C}$  sólo llega a insinuarse, en que el crecimiento se detiene, probablemente como consecuencia del agotamiento de los precursores debido más bien a la precipitación en la disolución que al depósito sobre los substratos. Por otra parte, se aprecia que el aumento de la temperatura produce un incremento de la velocidad inicial de crecimiento que se plasma en una pendiente más acusada en la región de crecimiento lineal. No obstante, esa influencia no es muy acusada.

A diferencia de lo observado en CdS y ZnS, ahora se ve claramente que pese al aumento de velocidad que se produce al aumentar la temperatura, el espesor terminal de los depósitos experimenta el efecto contrario, es decir, disminuye al aumentar la temperatura de depósito. Esto se ha atribuido a que el incremento de velocidad que experimenta la precipitación en la disolución al aumentar la temperatura del baño es mucho más acusado que el experimentado por la velocidad de depósito, dando lugar a un agotamiento de los precursores, tanto más rápido cuanto mayor es la temperatura del baño, y por lo tanto, más desfavorable para el depósito sobre los substratos en su competencia con el otro proceso que



**Fig. 101 :** Variación del espesor de las películas de ZnSe con el tiempo de depósito, preparadas a diferentes temperaturas.

está produciéndose al mismo tiempo (la precipitación en la disolución).

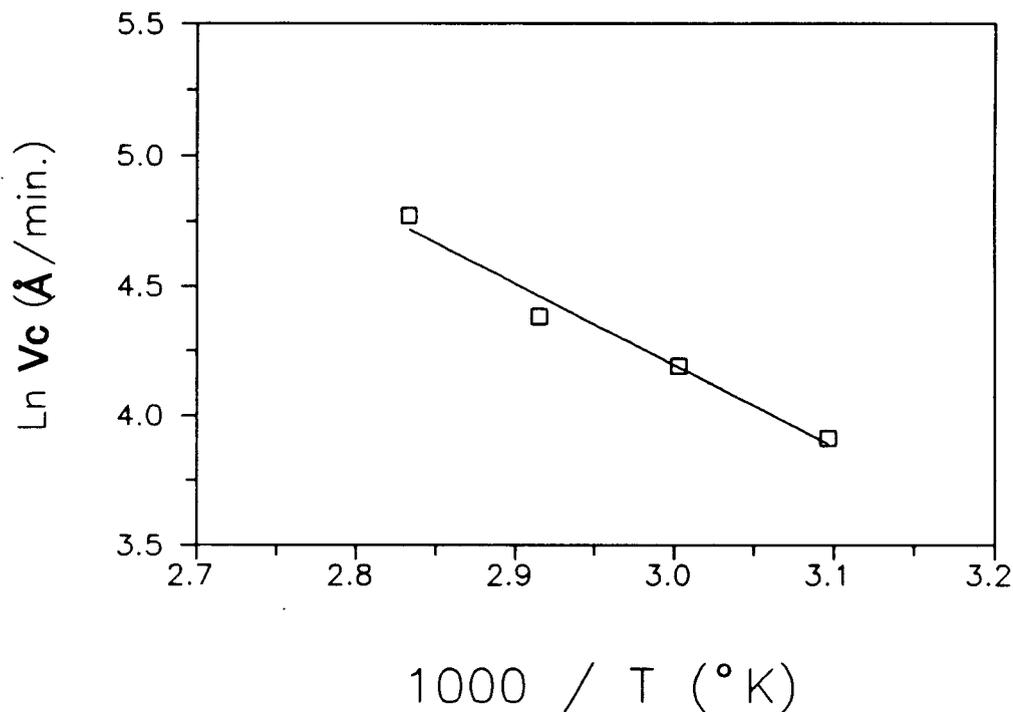
### 3.5.2 Influencia de la agitación.

Tal como se hizo en los otros casos, se ha estudiado la influencia de la velocidad de agitación del baño sobre la velocidad de crecimiento y las características de las películas obtenidas. En este caso tampoco se ha observado ninguna influencia sobre la velocidad de crecimiento, aunque, como en los otros casos, sí se ha observado que con agitaciones muy débiles o en ausencia de agitación, las películas eran ligeramente más delgadas y menos homogéneas. Esto se explica, de la misma forma que en el depósito de CdS y ZnS, como la consecuencia de la formación de una capa pulverulenta y muy poco adherente de ZnSe por la adhesión de partículas formadas en el baño de reacción. Esa capa, menos adherente, se desprende al limpiar suavemente los depósitos; no obstante, impide la formación de un depósito homogéneo y dificulta su crecimiento. Este efecto se evita, al igual que en los otros

casos, agitando moderadamente la disolución, lo que evita la adhesión de las partículas formadas en ella. A partir de una agitación moderada, un aumento de su intensidad no produce efecto alguno sobre el crecimiento de las películas. Así, se puede decir que también en este caso la velocidad de crecimiento es independiente de la agitación del baño, lo que indica que el proceso de depósito no está controlado por la difusión de los reactivos hasta el sustrato.

### 3.5.3 Influencia de la temperatura.

Tal como se puede ver en la Fig. 101, la velocidad de crecimiento de las películas está influenciada por la temperatura del baño. En la Fig. 102 aparece la representación del



**Fig. 102 :** Variación del logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnSe frente a  $1000/T$ .

logaritmo de la velocidad inicial de crecimiento de las películas, calculada en la zona de variación lineal con el tiempo de depósito de la Fig. 101, frente a  $1000/T$ . Como puede

verse, el comportamiento es lineal, lo que indica que la dependencia entre la velocidad de crecimiento y la temperatura es tipo Arrhenius. Por ello, tal como se hizo para el ZnS, se ha utilizado para expresar esa dependencia la expresión:

$$v_c = KA_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad [141]$$

donde K depende del resto de variables del proceso y es constante en tanto lo sean esas variables,  $A_o$  es el denominado factor preexponencial, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y  $E_a$  la energía de activación del proceso. De esta manera, se puede calcular la energía de activación del proceso de depósito a partir de la pendiente del ajuste lineal por mínimos cuadrados de los resultados de la Fig. 102. Hechos los cálculos correspondientes, se calcula un valor de  $E_a$  para el depósito químico de ZnSe sobre vidrio de 6.2 kcal./mol. Este valor es muy próximo al calculado para el ZnS, lo que parece indicar que el mecanismo de depósito de ZnSe es del mismo tipo que el de ZnS. Es decir, probablemente se trata de un mecanismo de agregación de las partículas coloidales formadas en el baño, más que de un mecanismo basado en la cristalización a partir de iones adsorbidos sobre el substrato como el que se encontró en CdS, que parece caracterizarse por una  $E_a$  sensiblemente mayor.

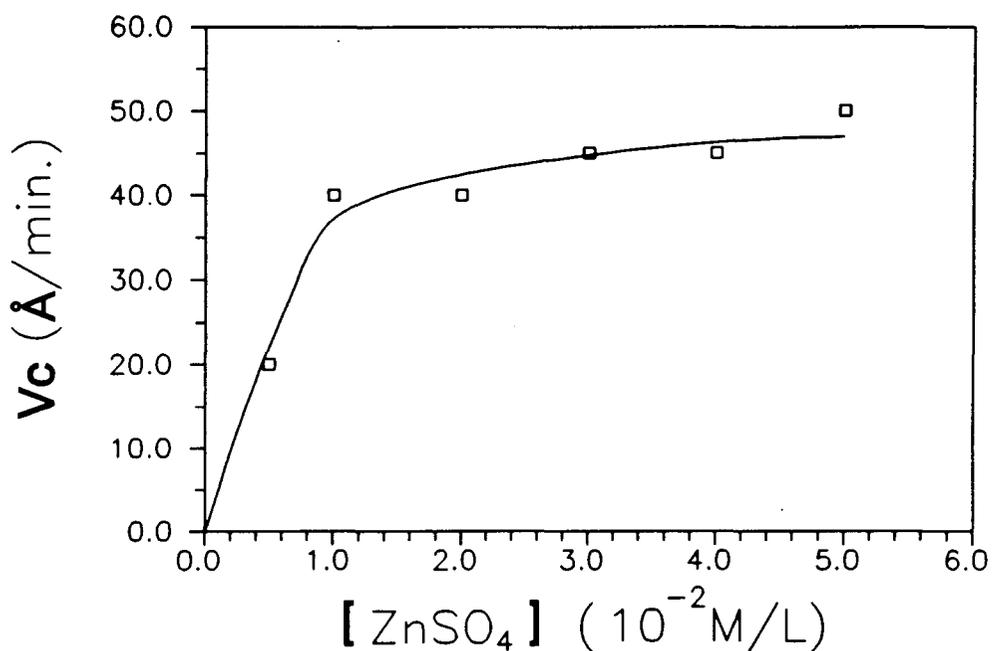
Siguiendo el mismo método de estudio utilizado para los otros materiales, a continuación se estudió la variación de la velocidad de crecimiento manteniendo constantes todas las condiciones de depósito, excepto la concentración de uno de los reactivos empleados.

### 3.5.4 Influencia de la concentración de cinc.

La Fig. 103 muestra la variación de la velocidad inicial de crecimiento de la películas de ZnSe al variar la concentración inicial de  $ZnSO_4$ , manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito en los valores ya mencionados de partida. En esa gráfica se ve claramente que sólo para concentraciones muy bajas de  $ZnSO_4$  existe alguna influencia de ese parámetro sobre la velocidad de crecimiento, mientras que una vez superada una mínima concentración, el proceso es insensible a la variación de la concentración de  $ZnSO_4$ . Este resultado indica un orden de reacción parcial respecto a la concentración de  $ZnSO_4$  que esencialmente vale 0. Este comportamiento es igual al que se observó para el depósito de ZnS.

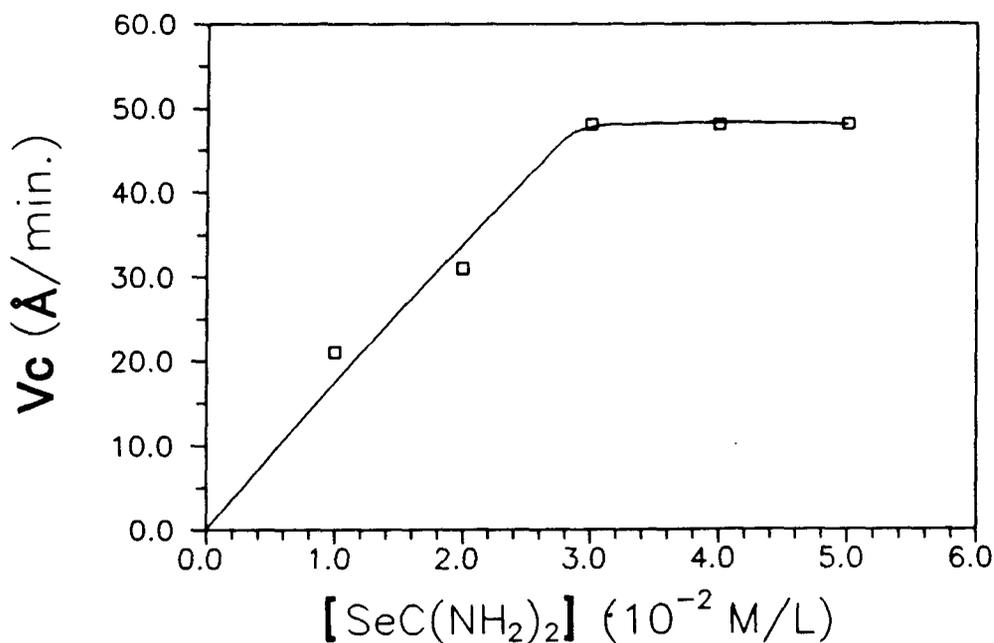
### 3.5.5 Influencia de la concentración de selenourea.

En este apartado se estudió cómo varía la velocidad inicial de crecimiento al variar la concentración de SU, manteniendo constantes el resto de las condiciones de depósito. El resultado aparece en la Fig. 104 donde puede verse una región inicial, en donde la velocidad de crecimiento aumenta al hacerlo la concentración de SU, y una segunda zona donde ya no se observa ninguna variación de la velocidad de crecimiento al aumentar [SU]. Este comportamiento es diferente del observado para la dependencia de la velocidad de crecimiento de las películas de ZnS, tanto con la concentración de  $ZnSO_4$  como con la de TU. También lo es respecto a esa misma dependencia con la concentración de  $ZnSO_4$  para las películas de ZnSe. En esos casos, la zona en que la velocidad de crecimiento mostraba



**Fig. 103 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnSe al variar la concentración inicial de ZnSO<sub>4</sub>, manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito.

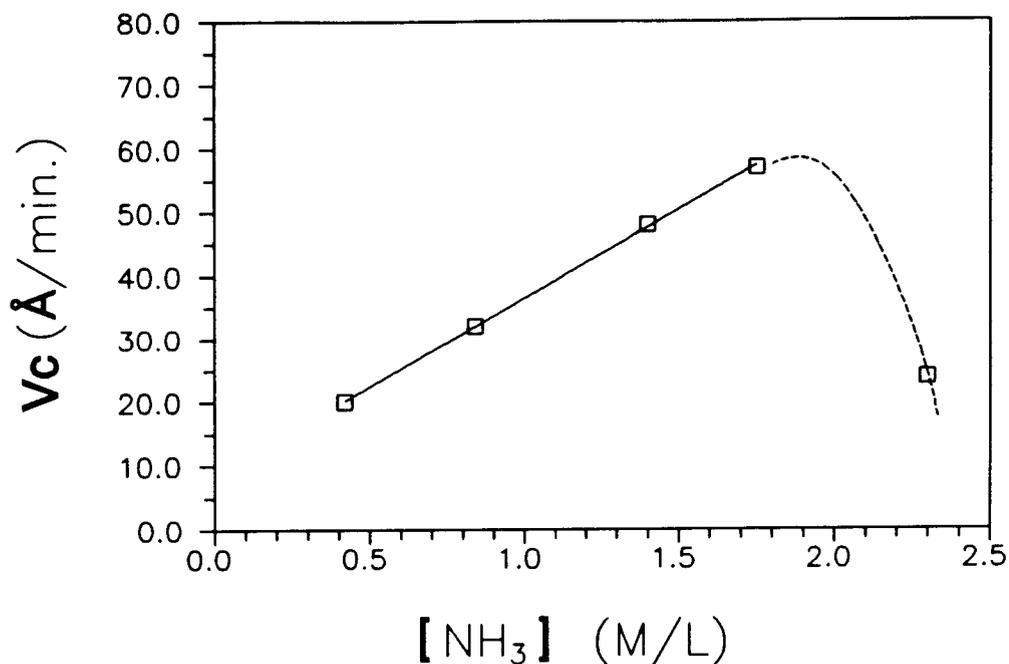
alguna variación con la concentración del precursor en cuestión era mucho más reducida, limitándose sólo a la región de muy bajas concentraciones. Por ese motivo se ha estudiado la variación del  $\log V_c$  en función del  $\log [SU]$ , encontrando que hasta  $[SU] = 3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  la velocidad inicial de crecimiento parece depender de la concentración de SU con un orden parcial de reacción de 0.7. Esto podría responder a un mecanismo del tipo propuesto para el CdS; no obstante, teniendo en cuenta que en el caso del ZnSe las velocidades iniciales de crecimiento son mucho menores que las que se alcanzan en el caso del CdS, que no se observa ninguna dependencia respecto a la  $[ZnSO_4]$  y que la energía de activación calculada indica que la etapa limitante de la velocidad del proceso no es una etapa química, no parece probable un mecanismo como el propuesto para el depósito de CdS sino más bien un mecanismo similar al observado para el ZnS.



**Fig. 104 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnSe al variar la concentración inicial de  $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ , manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito.

### 3.5.6 Influencia de la concentración de amoníaco.

A continuación se mantuvieron constantes todas las condiciones de depósito y se varió la  $[\text{NH}_3]$ . El resultado de esa variación aparece en la gráfica de la Fig. 105. Como puede verse, aparecen dos regiones a un lado y otro de una  $[\text{NH}_3]$  que puede considerarse óptima. Para concentraciones de amoníaco menores de 1.7 M la velocidad de crecimiento crece prácticamente de forma lineal con el aumento de la concentración. Para concentraciones superiores a 1.7 M el resultado es impreciso (por ello se ha utilizado una línea discontinua en la gráfica), ya que a partir de esa concentración se forman depósitos gruesos, pulverulentos y poco adherentes, de características diferentes a los que se habían obtenido hasta esa concentración, y propiedades ópticas considerablemente peores, con una transparencia mucho menor (la T% disminuye en torno a un 30%). No obstante, debajo de



**Fig. 105 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnSe al variar la concentración inicial de NH<sub>3</sub>, manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito.

esos depósitos gruesos y pulverulentos se encuentra una película más delgada de ZnSe de características similares a las obtenidas en concentraciones de amoníaco menores. Por ello, mediante una limpieza enérgica realizada con un baño de ultrasonidos, se eliminaron los depósitos superiores en las muestras preparadas con una concentración 2.3 M de NH<sub>3</sub> y se midió el espesor de los depósitos que había por debajo. El resultado fue una aparente disminución de la velocidad de crecimiento de la película. No obstante, la presencia del depósito pulverulento superior y el medio empleado para su eliminación daban lugar a que la película que había por debajo fuera poco homogénea, lo que hacía difícil una buena medida de espesores. A pesar de ello y aunque con una precisión muy limitada, sí parece producirse una clara disminución de la velocidad de depósito a partir de una cierta concentración de amoníaco.

Este comportamiento es similar al encontrado en la formación de las películas de ZnS. Asumiendo un mecanismo de depósito similar, es decir, a través de la agregación de

partículas coloidales formadas en la disolución, también la explicación de este efecto será la misma. Un aumento de la concentración de amoníaco va acompañado por el aumento de la concentración de  $\text{NH}_4^+$ , que favorece la agregación de esas partículas al adsorberse en su superficie, anulando la carga superficial negativa que es habitual en sulfuros y seleniuros metálicos <sup>(170)</sup>. No obstante, el incremento de la concentración de  $\text{NH}_3$  da lugar a una disminución de la concentración de  $\text{Zn}^{2+}$  libre, lo que va en contra del efecto anterior. Por ello, al aumentar la concentración de amoníaco, la velocidad de crecimiento aumenta mientras es predominante el efecto que ejerce el incremento de la concentración de  $\text{NH}_4^+$ , y deja de hacerlo cuando el que predomina es el efecto contrapuesto ejercido por el aumento de la concentración de  $\text{NH}_3$ , algo que sólo ocurre cuando la  $[\text{NH}_3]$  es tan grande que la  $[\text{Zn}^{2+}]$  baja hasta el nivel visto en el estudio de  $V_c([\text{ZnSO}_4])$ , en que existe una disminución de la  $V_c$  al disminuir la  $[\text{ZnSO}_4]$  por debajo de un valor crítico.

### **3.5.7 Influencia de la concentración de hidracina.**

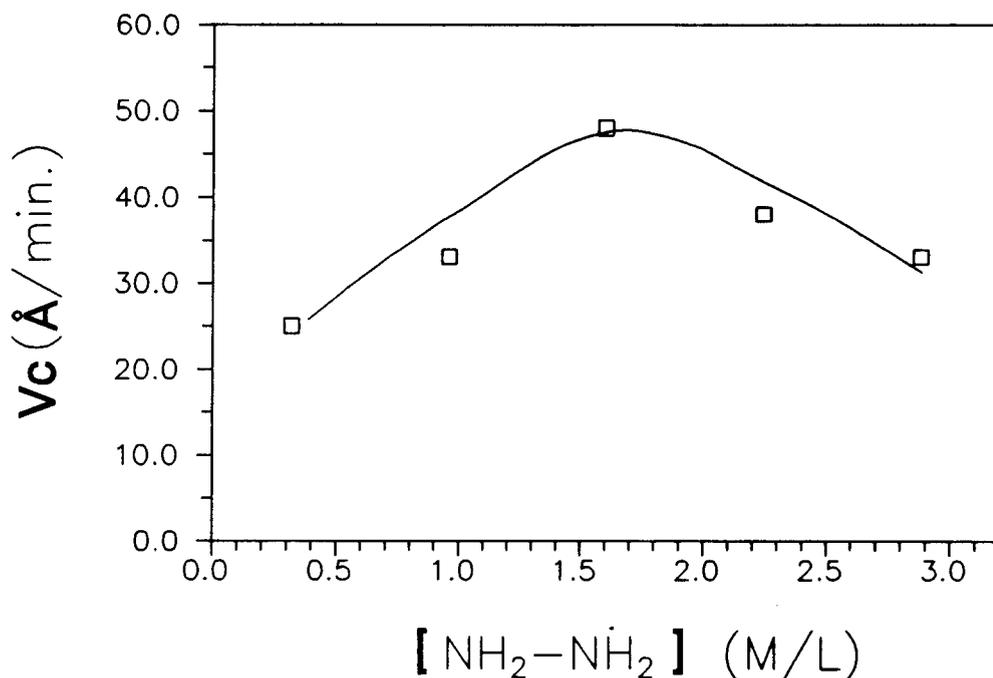
El resultado de la variación que experimenta la velocidad de crecimiento de las películas de ZnSe al variar la concentración de hidracina, manteniendo constantes el resto de las condiciones de depósito, se presenta en la Fig. 106. El resultado es similar al encontrado en la formación de películas de ZnS, con la presencia de una concentración óptima en torno a la cual cualquier variación en la concentración de hidracina produce una disminución de la velocidad de depósito. Este comportamiento, que es típico de agentes surfactantes <sup>(249,251)</sup>, unido a que, como se comentó al principio de este apartado, la ausencia de hidracina daba lugar a la formación de depósitos no adherentes, apoya la hipótesis propuesta en el caso del depósito de ZnS en el sentido de que la hidracina actúa disminuyendo de alguna manera la barrera de potencial que existe para la agregación de las partículas coloidales.

No se pudo realizar un estudio similar para la variación del pH, ya que cualquier pequeña variación de éste daba lugar a la inhibición del proceso de depósito, o al menos a la formación de depósitos demasiado delgados y poco homogéneos. Este efecto concuerda con la conocida gran sensibilidad de los procesos de floculación y agregación de coloides frente a la variación del pH <sup>(228,248-249)</sup>.

Todos estos resultados indican que la formación de películas delgadas de ZnSe en baño químico se produce por el mecanismo conocido por "cluster by cluster", basado en la agregación de partículas coloidales formadas en la disolución, que es la etapa que limita la velocidad del proceso. Por ese motivo, que provoca la casi total insensibilidad de la velocidad del proceso a las variaciones de las concentraciones de precursores, no se han podido determinar parámetros cinéticos que permitan dilucidar qué etapas se producen previamente a la agregación de partículas coloidales.

### **3.6 Caracterización de las películas delgadas de ZnSe.**

Tal como ya ocurrió con los depósitos de ZnS, la dificultad para obtener depósitos suficientemente gruesos y homogéneos fuera de las condiciones óptimas de preparación nos impidió estudiar la posible influencia que sobre las propiedades del material puedan tener las variaciones del pH, la  $[\text{NH}_3]$  y la  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2]$ , por lo que el estudio de la influencia de las condiciones de depósito sobre las propiedades del material se limitó a la variación de la

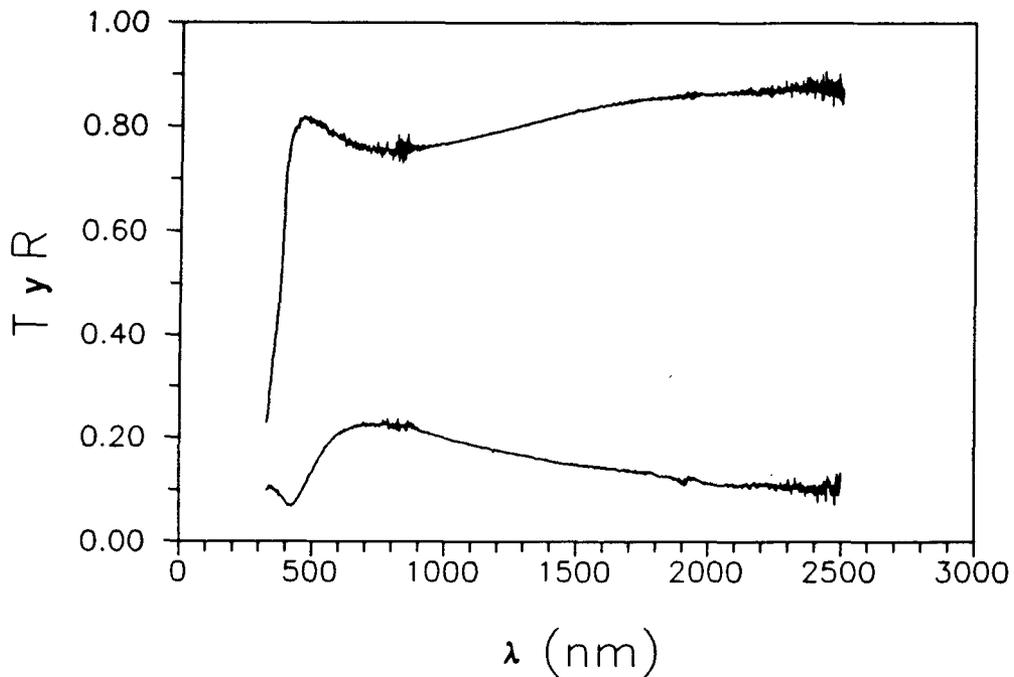


**Fig. 106 :** Variación de la velocidad inicial de crecimiento de las películas de ZnSe al variar la concentración inicial de  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ , manteniendo constantes el resto de condiciones de depósito.

relación  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$  y la temperatura, manteniendo el resto de variables en las condiciones óptimas; éstas son:  $[\text{NH}_3] = 1.4 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2] = 1.6 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 11.65$  y agitación moderada. Por otra parte, en los casos en que se habla de condiciones estándar, nos referimos a esas mismas condiciones, a las que se añaden unas concentraciones fijas de SU y  $\text{ZnSO}_4$  de  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y una temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

### 3.6.1 Caracterización óptica.

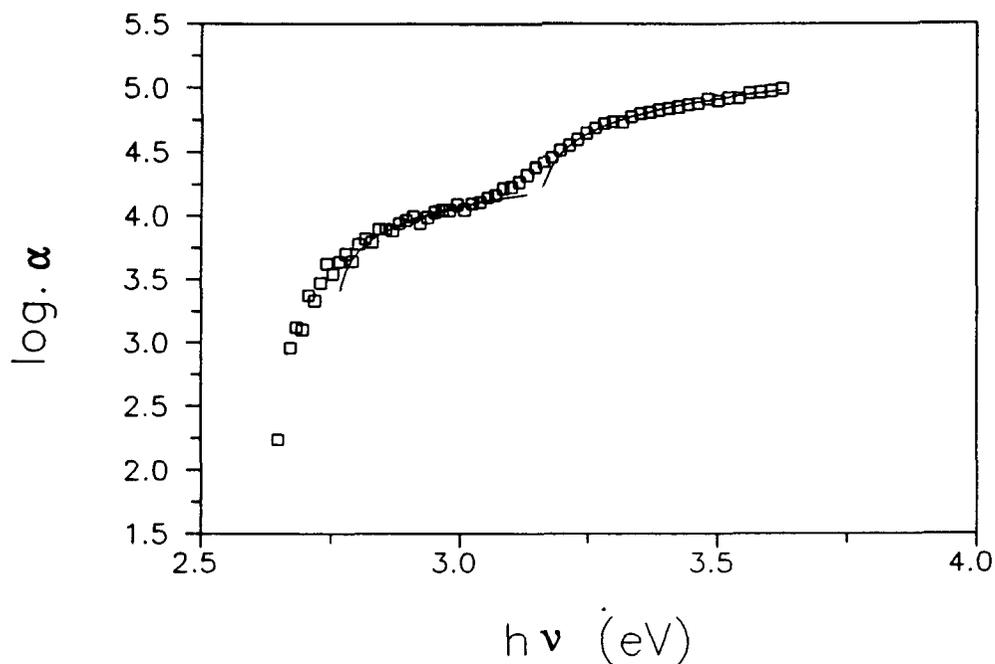
La Fig. 107 muestra los espectros de transmisión y reflexión de una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar, con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ . En esa figura se pueden destacar la presencia de un borde de absorción muy abrupto, una alta transparencia ( $> 80\%$ ) para energías por debajo del borde de absorción y ausencia de absorción en el infrarrojo cercano (baja densidad de portadores libres). También hay que señalar la ausencia de



**Fig. 107 :** Espectros de transmisión y reflexión de una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar, con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

máximos y mínimos de interferencia, lo que impidió el cálculo del índice de refracción del material.

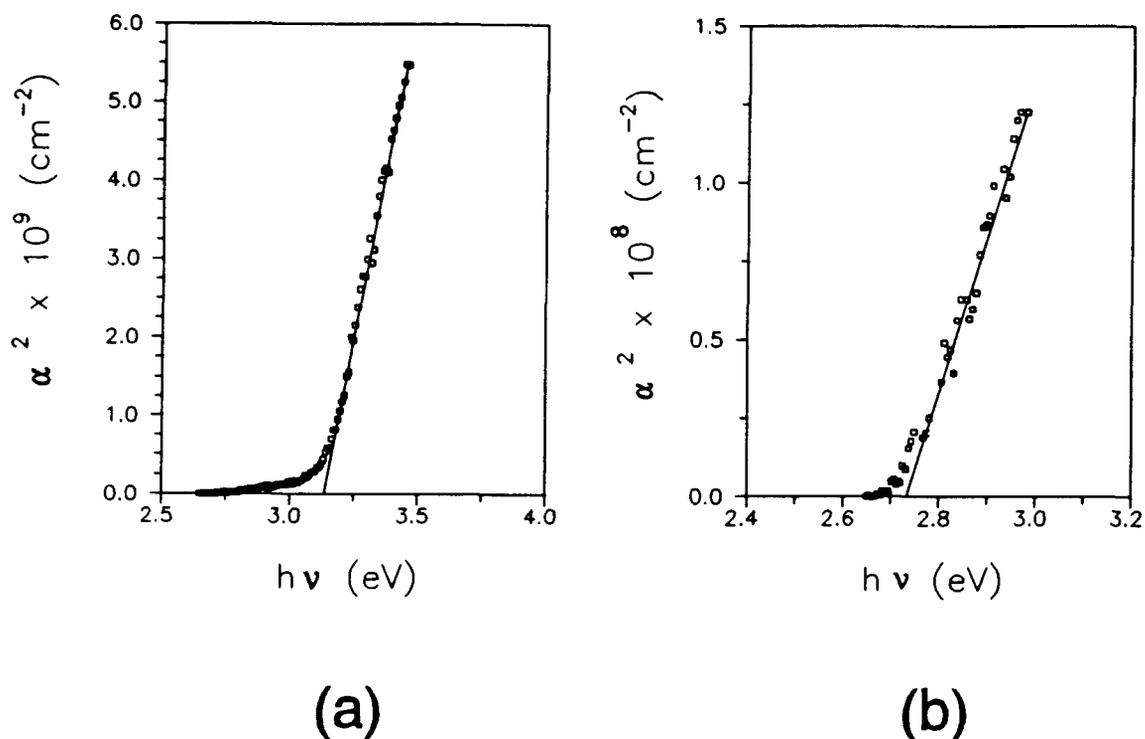
A partir de esos espectros se calculó, por el procedimiento habitual, la variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con la energía del haz incidente. En la Fig. 108 se ha representado el logaritmo de  $\alpha$  frente a  $h\nu$  para la muestra de la figura anterior. El rasgo más destacable es la presencia muy clara de dos hombros que parecen indicar que se producen dos transiciones ópticas. Esto se aprecia mejor en las Fig. 109 a y b, donde se ha representado el cuadrado de  $\alpha$  frente a  $h\nu$  dividiendo el espectro en dos intervalos de energía: por encima de  $3.0 \text{ eV}$  (a) y por debajo de  $3.0 \text{ eV}$  (b). Tal como se ha dicho, se ve claramente que se producen dos transiciones ópticas a energías diferentes. En ambas transiciones se cumple que  $\alpha^2$  varía linealmente con la energía incidente, lo que indica que ambas transiciones son directas, pudiéndose calcular el valor de  $E_g$  de ambas mediante la extrapolación a  $\alpha=0$  del ajuste lineal de las dos gráficas. Se calcula de esta forma unos



**Fig. 108 :** Variación del  $\log \alpha$  frente a  $h\nu$ , para la misma muestra de la figura anterior.

valores de  $E_{g1}=2.72$  eV y  $E_{g2}=3.15$  eV. La primera transición corresponde claramente con el gap fundamental del ZnSe, y la naturaleza directa de esa transición indica que en este caso la cristalinidad del material no es tan baja como la que se encontró para ZnS. La segunda transición no corresponde a la presencia de alguna otra sustancia, sino que se debe al desdoblamiento de la banda de valencia por efecto de interacción spin-órbita, que permite una segunda transición óptica, tal como predice la estructura de bandas que se calcula para este material cuando se tiene en cuenta dicho efecto <sup>(21,109-111)</sup>. El desdoblamiento ( $\Delta_o$ ) calculado de esta manera toma un valor de  $\Delta_o=0.4$  eV. Así, se predicen para el ZnSe dos transiciones ópticas a energías de  $E_o=2.70$  eV y  $E_o+\Delta_o=3.10$  eV, que están en muy buen acuerdo con los que se han encontrado en estos depósitos de ZnSe.

A continuación se va a estudiar el efecto que sobre las propiedades ópticas del material pueda tener la variación de las condiciones de depósito.



**Fig. 109 :** Representaciones de  $\alpha^2$  frente a  $h\nu$  para energías:  $h\nu > 3.0$  eV (a) y  $h\nu < 3.0$  eV (b), para una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar, con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

### 3.6.1.1 Influencia de la relación $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$ en el baño sobre $E_g$ y $\alpha(h\nu)$ .

La Tabla 46 muestra los valores de  $E_o$  y  $E_o + \Delta_o$  calculados para una serie de muestras preparadas en baños en los que se varió la relación  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$ . Como puede apreciarse, no existe una variación importante de estas magnitudes, tan sólo quizás una leve tendencia a aumentar la transición a energías más altas al aumentar la proporción relativa de SU. La Fig. 110 muestra cómo varía el  $\log \alpha$  frente a  $h\nu$  para las muestras de la tabla anterior con relaciones  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$  de 0.33, 1.00, 1.66 y 2.00. No se aprecia ninguna diferencia importante entre estas gráficas, indicando que la variación de la relación  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$  en el baño no afecta a las propiedades ópticas de la película de ZnSe obtenida.

**Tabla 46 :** Valores de  $E_o$  y  $E_o + \Delta_o$  de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, a 60 °C, en los que se varió la relación  $[SU]/[ZnSO_4]$ .

$[SU]/[ZnSO_4]$	$d$ ( $\mu m$ )	$E_o$ (eV)	$E_o + \Delta_o$ (eV)
0.33	0.10	2.73	3.12
0.66	0.10	2.73	3.10
1.00	0.12	2.70	3.11
1.33	0.13	2.70	3.10
1.66	0.12	2.68	3.14
2.00	0.11	2.71	3.15

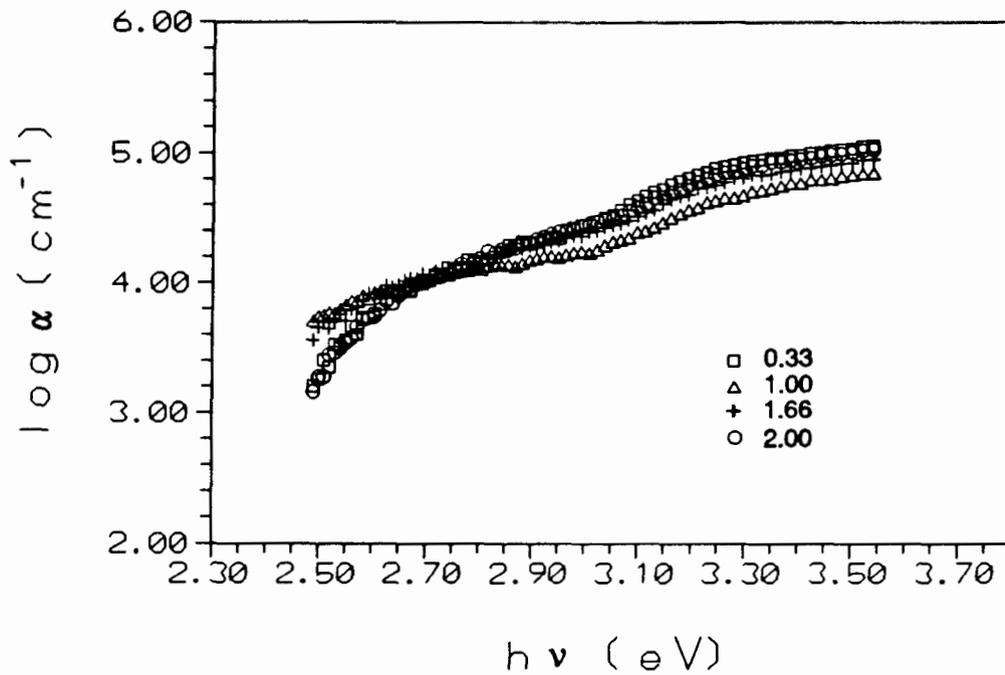
### 3.6.1.2 Influencia de la temperatura del baño sobre $E_g$ y $\alpha$ ( $h\nu$ ).

La Tabla 47 presenta los valores de  $E_o$  y  $E_o + \Delta_o$  calculados para una serie de películas

**Tabla 47 :** Valores de  $E_o$  y  $E_o + \Delta_o$  de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, en los que se varió la temperatura.

T (°C)	$d$ ( $\mu m$ )	$E_o$ (eV)	$E_o + \Delta_o$ (eV)
50	0.11	2.71	3.13
60	0.10	2.73	3.11
70	0.10	2.70	3.14
80	0.08	2.71	3.11

de ZnSe preparadas en idénticas condiciones, salvo la temperatura del baño que se varió entre 50 y 80 °C. De nuevo no se aprecia ninguna variación en esas magnitudes como consecuencia de variar la temperatura de depósito. La Fig. 111 muestra el logaritmo de  $\alpha$  en función de la energía incidente, para las muestras de ZnSe de la Tabla 47. En este caso sí se observa que para las temperaturas más altas, la densidad de defectos en el material disminuye, como lo indica la disminución de las absorciones sub-gap. Este efecto es, en este caso, contrario al observado en CdS y ZnS, donde el aumento de la temperatura de depósito daba lugar a un incremento de la densidad de defectos y el correspondiente aumento de las absorciones sub-gap.



**Fig. 110 :** Representación del  $\log \alpha$  frente a  $h\nu$ , para una serie de muestras preparadas en baños con diferentes relaciones  $[SU]/[ZnSO_4]$  (0.33, 1.00, 1.66 y 2.00).

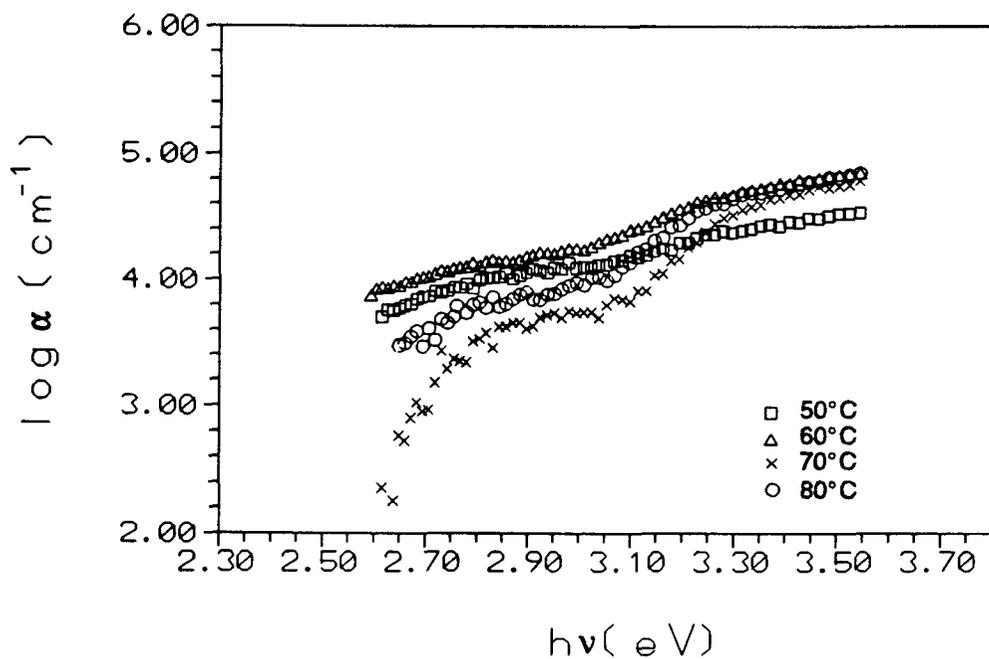
Se puede decir como resumen de este estudio, que la variación de las condiciones de depósito influye muy levemente sobre las propiedades ópticas del material, cuya transparencia y valores de  $E_0$  y  $E_0 + \Delta_0$  no varían, observándose tan sólo un incremento de la densidad de defectos en el material al disminuir la temperatura de depósito.

### 3.6.2 Estructura y composición de las láminas de ZnSe.

Al igual que en los casos anteriores, se dividió este estudio según las diferentes técnicas utilizadas para llevarlo a cabo.

#### 3.6.2.1 Difracción de rayos X.

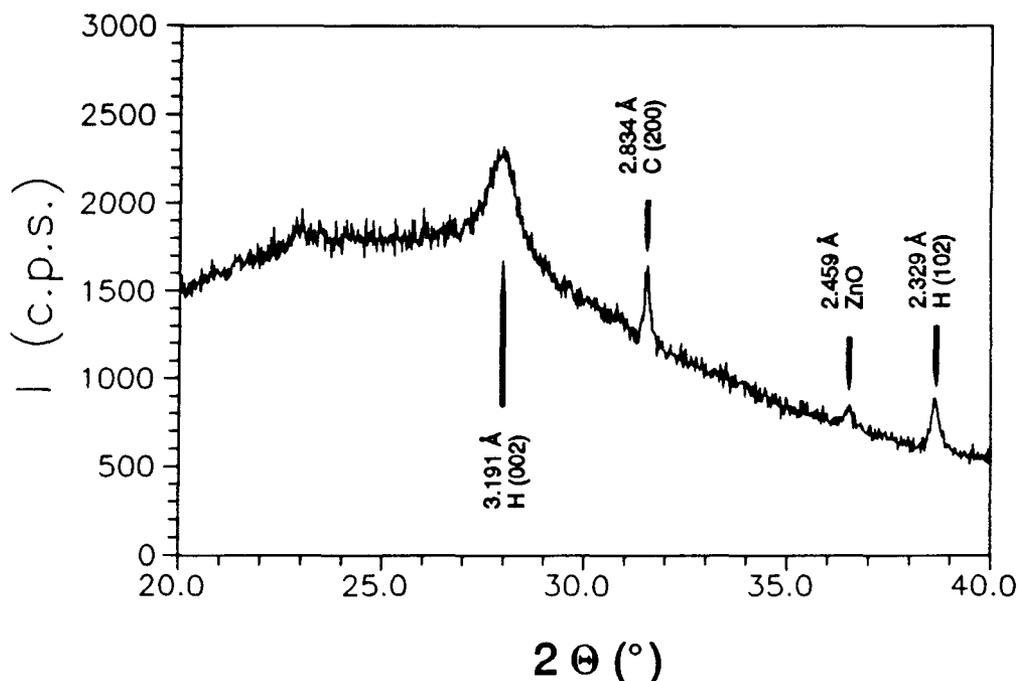
La difracción convencional de rayos X no dio resultado alguno. Por ello, dado que no era posible obtener películas más gruesas debido a que al realizar varios depósitos



**Fig. 111 :** Representación del  $\log \alpha$  frente a  $h\nu$ , para una serie de muestras preparadas en baños idénticos, en los que se varió la temperatura de depósito entre 50 y 80°C.

sucesivos las películas se desprendían, se recurrió a la difracción de rayos X con ángulos de incidencia rasantes.

La Fig. 112 muestra el difractograma obtenido de esta forma para una muestra preparada en condiciones estándar. La identificación de los picos de difracción que aparecen en la figura se hizo según las fichas ASTM-JCPDS nums. 15-105 y 5-0522 del ZnSe hexagonal y cúbico respectivamente y la ficha n° 5-0664 del ZnO hexagonal. Según estas fichas, los picos que aparecen para espaciados intercrystalinos de 3.191 Å y 2.329 Å corresponden a los planos (002) y (102) del ZnSe hexagonal respectivamente, el pico que aparece para un espaciado de 2.834 Å corresponde al plano (200) del ZnSe cúbico y el pico que aparece para un espaciado de 2.459 Å al plano (100) del ZnO hexagonal (sobre la figura se ha señalado la identificación de estos picos; la H indica estructura hexagonal y C estructura cúbica).



**Fig. 112 :** Difractograma de rayos X obtenido mediante el sistema de ángulos de incidencia rasantes para una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar.

En este caso el difractograma revela que las películas tienen un grado de cristalinidad mayor que el que se encontró para ZnS. Sin embargo, la presencia de varios picos de ZnSe hexagonal y cúbico, que indican que el crecimiento no se produce con una orientación preferente (en contra de lo visto en el CdS) concuerda con la hipótesis de un crecimiento mediante la agregación de partículas coloidales que, obviamente, se orientan al azar. A pesar de ello, las intensidades relativas de los picos correspondientes a una y otra estructura indican que predomina la estructura hexagonal. Por otra parte, la presencia de una fase minoritaria de ZnO, como indica la presencia de un pico de baja intensidad correspondiente a dicha fase, deberá ser confirmada mediante alguna de las técnicas de análisis empleadas.

#### 3.6.2.2 Microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones y EDAX.

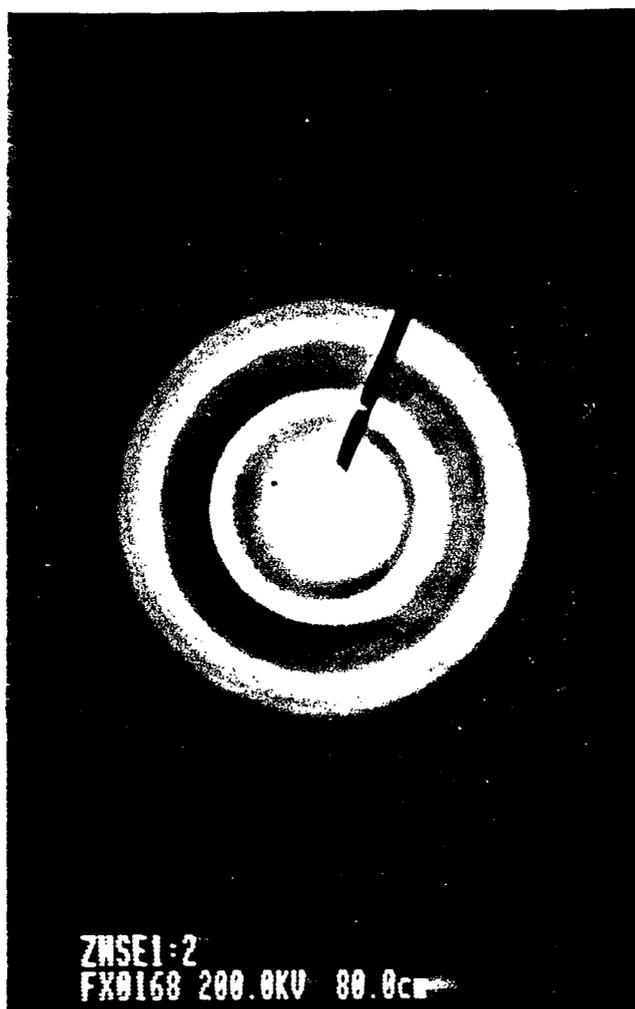
Este estudio sólo se realizó sobre una serie de muestras preparadas en condiciones estándar. La Fig. 113 presenta la micrografía de TEM de una muestra de ZnSe preparada



Fig. 113 : Micrografía de TEM de una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar.

en condiciones estándar, con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ . Como puede verse claramente, los depósitos se componen de una serie de estructuras globulares formadas por un aglomerado de microcristales de aspecto acicular. De esta figura se extraen dos importantes conclusiones: primero, la presencia de estructuras globulares formadas por agregados microcristalinos, que son similares a las estructuras que se observaron en la formación de películas de ZnS y parecen deberse a un mecanismo de depósito a través de la agregación de partículas coloidales formadas en el baño de reacción; en segundo lugar, los microcristales con forma de aguja son característicos del ZnSe con estructura hexagonal <sup>(40)</sup>, lo que confirma que ésta es la fase en que mayoritariamente cristalizan estas partículas.

La Fig. 114 muestra el diagrama de difracción de electrones obtenido con la muestra



**Fig. 114 :** Diagrama de difracción de electrones de una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar.

de la figura anterior. Como puede verse, el diagrama se compone de anillos difusos que son característicos de muestras de baja cristalinidad (obsérvese en la Fig. 113 que la talla de los

microcristales que componen las estructuras globulares es inferior a 10 nm).

Siguiendo el procedimiento habitual para la identificación de esos anillos, se midieron sus radios y se calcularon los espaciados intercrystalinos que les correspondían. La Tabla 48

**Tabla 48** : Radios de los anillos del diagrama de difracción de electrones de la figura anterior, espaciado intercrystalino calculado e identificación más probable de esos espaciados.

R (cm)	d (Å)	Identificación
1.37	3.437	(100) H
1.97	2.391	(102) H
2.30	2.047	(220) C
2.45	1.922	(110) H
2.65	1.777	(112) H (311) C

presenta los resultados de ese cálculo y la identificación más probable para los espaciados intercrystalinos calculados. Estos resultados no permiten detectar la presencia de ZnO. Por otra parte, sí está clara la presencia de una mezcla de ZnSe hexagonal y cúbico, como lo demuestran los anillos correspondientes a espaciados de 3.437 Å, 2.391 Å y 1.922 Å, que sólo pueden ser atribuidos a ZnSe hexagonal y el anillo que aparece para un espaciado de 2.047 Å, que sólo puede ser atribuido a la estructura cúbica del ZnSe. El resto de los anillos no permiten dilucidar la proporción relativa de una y otra estructura que se encuentran en estos depósitos, ya que pueden ser atribuidos a una y otra estructura indistintamente.

A partir de la identificación se pueden calcular los parámetros de red para ambas estructuras cristalinas, empleando las ecuaciones que ya fueron expuestas en el apartado correspondiente al CdS. De esta manera se calculan los siguientes valores de los parámetros de red: para la estructura hexagonal,  $c_0=6.65$  Å y  $a_0=3.97$  Å, que están en muy buen acuerdo con los datos de la bibliografía <sup>(41)</sup> ( $c_0=6.53$  Å y  $a_0=3.99$  Å); para la estructura cúbica se calculó  $a_0=5.78$  Å, que también está en muy buen acuerdo con los datos bibliográficos <sup>(42)</sup> ( $a_0=5.67$  Å).

Estos resultados indican que el material depositado por este método presenta una baja cristalinidad (pequeñas tallas cristalinas) y se compone de una mezcla de fases (hexagonal y cúbica).

A continuación se realizó el análisis de una serie de 10 muestras preparadas en idénticas condiciones, mediante EDAX, para poder usar esas muestras como patrones para XRF. El resultado obtenido de promediar el resultado de esas 10 determinaciones es el siguiente:  $\langle \text{Zn} \rangle = 52.05$  % átomos y  $\langle \text{Se} \rangle = 47.95$  % átomos. Estos valores indican

que las muestras preparadas en condiciones estándar presentan una estequiometría con un pequeño defecto de átomos de azufre.

### 3.6.2.3 Estudio de la composición mediante XRF.

La Tabla 49 muestra los resultados de la determinación de la composición, mediante XRF, de una serie de muestras de ZnSe preparadas en iguales condiciones, salvo la relación

**Tabla 49 :** Composición, determinada mediante XRF, de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, a 60 °C, en los que se varió la relación [SU]/[ZnSO<sub>4</sub>].

[SU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	d (μm)	Se % at.	Zn % at.
0.33	0.10	46.0	54.0
0.66	0.10	46.4	53.6
1.00	0.12	47.9	52.1
1.33	0.13	47.8	52.2
1.66	0.12	47.7	52.3
2.00	0.11	47.8	52.2

[SU]/[ZnSO<sub>4</sub>]. Como puede verse, prácticamente no se produce ninguna variación, indicando que la composición del baño, dentro del intervalo en que se ha hecho este estudio, no influye en la composición de las películas.

La Tabla 50 muestra los resultados de la determinación de la composición de una

**Tabla 50 :** Composición, determinada mediante XRF, de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, en los que se varió la temperatura.

T (°C)	d (μm)	Se % at.	Zn % at.
50	0.11	45.5	54.5
60	0.10	47.9	52.1
70	0.10	46.7	53.3
80	0.08	47.3	52.7

serie de muestras de ZnSe preparadas en iguales condiciones, salvo la temperatura del baño.

De nuevo se observa que la composición de los depósitos no varía al hacerlo la temperatura del baño, indicando la nula sensibilidad de esta magnitud frente a las condiciones de preparación de las películas.

#### 3.6.2.4 Estudio de la microtopografía de las películas de ZnSe mediante SEM.

Las Fig. 115 a y b muestran las micrografías de SEM de dos muestras de ZnSe preparadas en condiciones estándar con espesores de  $0.1 \mu\text{m}$  (a) y  $0.14 \mu\text{m}$  (b). Como puede apreciarse en esas micrografías, los depósitos son continuos y compactos, mostrando unas formaciones globulares empaquetadas que parecen compuestas de partículas más pequeñas. Esto es similar a lo que se observó mediante microscopía de transmisión de electrones. Por otra parte, hay que señalar que se observa un mayor empaquetamiento de las estructuras globulares al aumentar el espesor de la película, acompañado de un aumento del tamaño de las micropartículas que componen esos agregados.

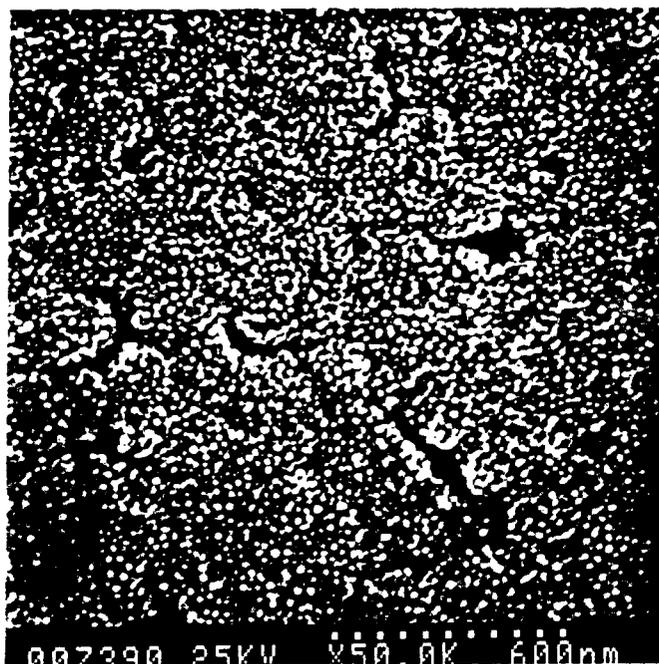
Las Fig. 116 a - d presentan las micrografías de SEM de una serie de muestras preparadas en idénticas condiciones, en baños en los que se varió la relación  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$  (0.66 (a), 1.00 (b), 1.66 (c) y 2.00 (d)). Al igual que en las micrografías anteriores, se observa un depósito continuo, que cubre totalmente el sustrato, y está compuesto de un aglomerado de estructuras globulares formadas por micropartículas empaquetadas formando esos agregados. Tanto el empaquetamiento y el diámetro de esos glóbulos, como el tamaño de las micropartículas que los componen, muestran una total insensibilidad a la composición del baño de depósito.

Las Fig. 117 a - d presentan las micrografías de SEM de una serie de muestras preparadas en baños de idéntica composición, en los que se varió la temperatura. En este caso aparecen de nuevo unos depósitos continuos y compactos, que están formados por el aglomerado de esos agregados ya mencionados anteriormente. Sin embargo, se observa que las micropartículas que forman esos agregados presentan mayor tamaño a las temperaturas de depósito más altas (especialmente en el caso de  $80^\circ\text{C}$ ). Esto concuerda con la aparente mejora de la cristalinidad que se apreció mediante medidas ópticas, revelándose como una marcada disminución de las absorciones sub-gap en las muestras depositadas a  $80^\circ\text{C}$ . Este resultado se opone a lo que se había observado con anterioridad en la evolución de las propiedades ópticas y el tamaño de grano cristalino en CdS y ZnS.

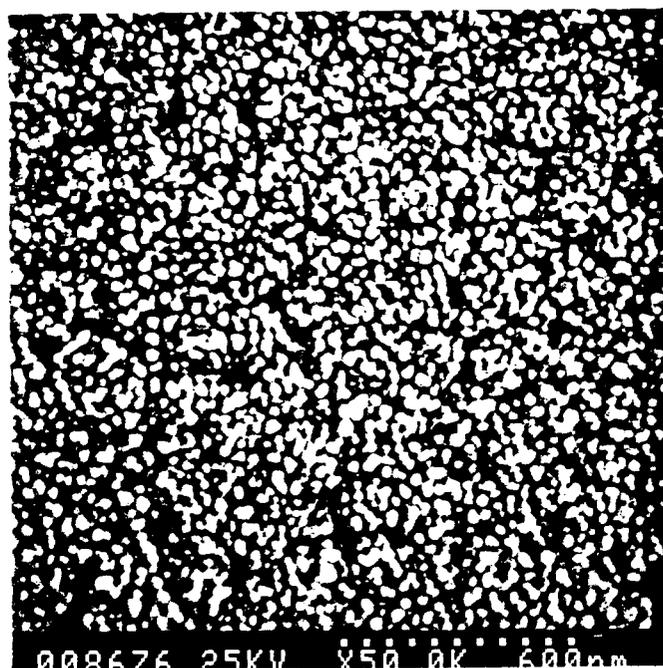
Como resumen, se puede decir que los depósitos están formados por el aglomerado de unas estructuras compuestas por micropartículas de diámetro inferior a  $10 \text{ nm}$ . La presencia de este tipo de estructuras concuerda con el mecanismo de depósito que se ha propuesto para la formación de estos depósitos. Por otra parte, se ha observado que, en contra de lo que ocurría en CdS y ZnS, un aumento de la temperatura de depósito va acompañado de una disminución de la densidad de defectos en el material, que probablemente es debida al aumento del tamaño de grano y la consiguiente disminución de la densidad de fronteras de grano.

#### 3.6.2.5 Estudio de la composición superficial y uniformidad de las películas de ZnSe mediante XPS.

Tal como se vio en el estudio de la estructura de estos depósitos mediante difracción

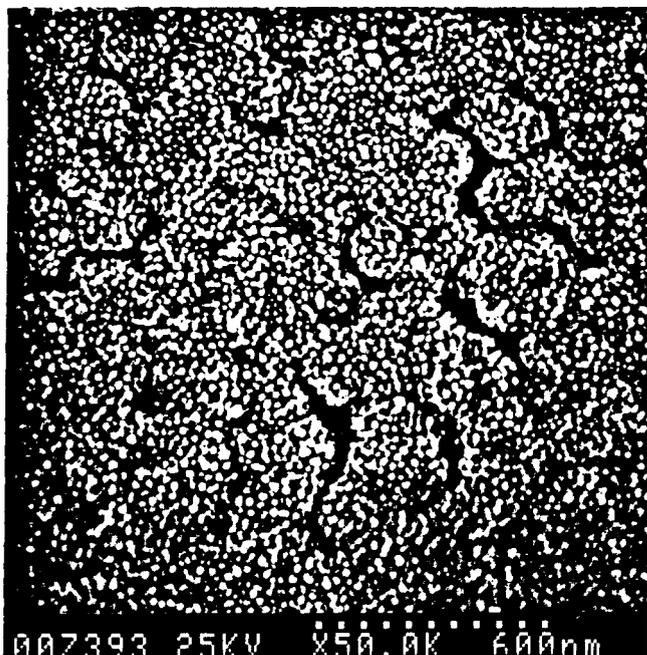


( a )

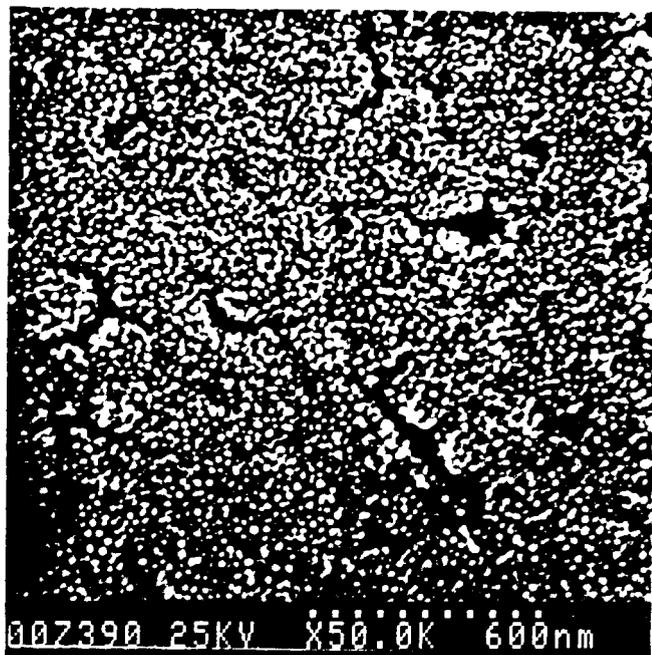


( b )

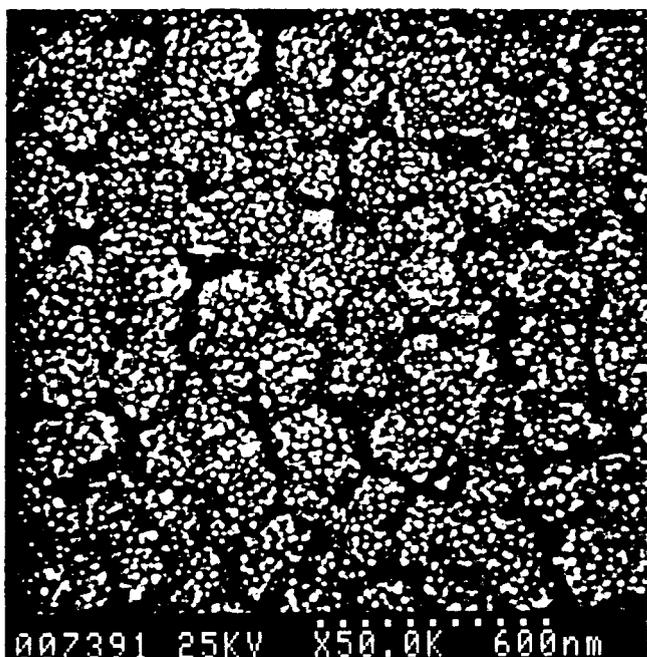
**Fig. 115** : Micrografías de SEM de dos muestras de ZnSe preparadas en idénticas condiciones, con espesores diferentes: (a)  $0.10 \mu\text{m}$  y (b)  $0.14 \mu\text{m}$ .



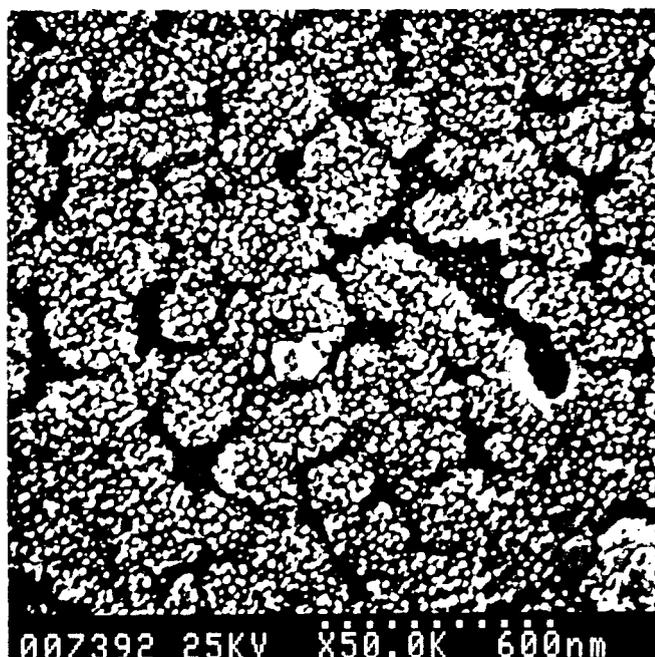
(a)



(b)



(c)

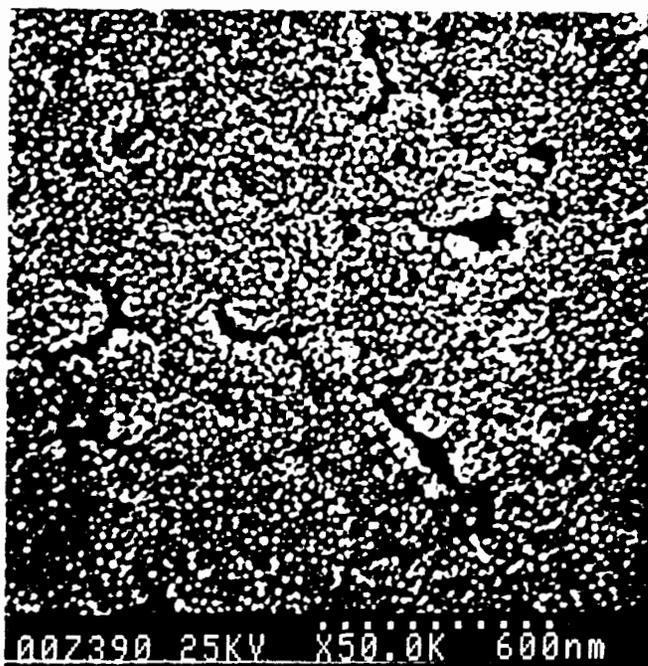


(d)

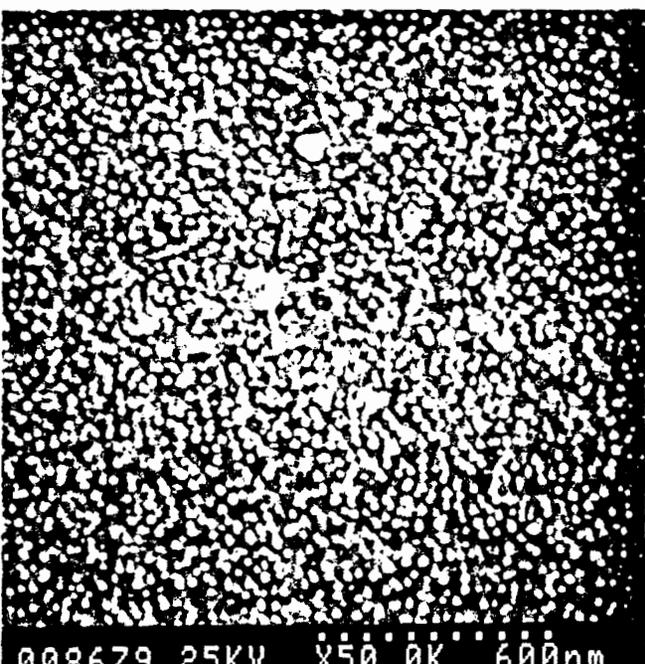
Fig. 116 : Micrografías de SEM de una serie de muestras de ZnSe preparadas en idénticas condiciones, con relaciones  $[SU]/[ZnSO_4]$  de: 0.66 (a), 1.00 (b), 1.66 (c) y 2.00 (d).



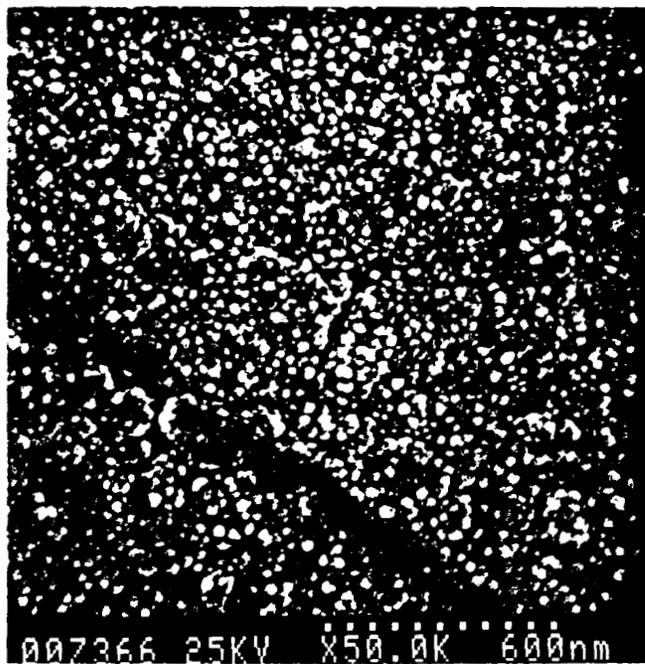
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 117 : Micrográficas de SEM de una serie de muestras de ZnSe preparadas en baños de idéntica composición, a diferentes temperaturas (50°C (a), 60°C (b), 70°C (c) y 80°C (d)).



condiciones estándar, con un espesor de 0.1  $\mu\text{m}$ . Resalta, en primer lugar, la ausencia de picos de silicio, lo que indica que la película recubre completamente el sustrato de vidrio. También hay que señalar la presencia de un importante pico de oxígeno cuyo origen debe estudiarse, así como un pico de carbono que probablemente corresponde a contaminación ambiental. El análisis de los diferentes picos del espectro ha permitido cuantificar el porcentaje de átomos de diferentes elementos que aparecen en la zona analizada.

Ese análisis se resume en la Tabla 51. En ella se observa la presencia de una pequeña concentración de átomos de Na, que probablemente provienen de la contaminación de este

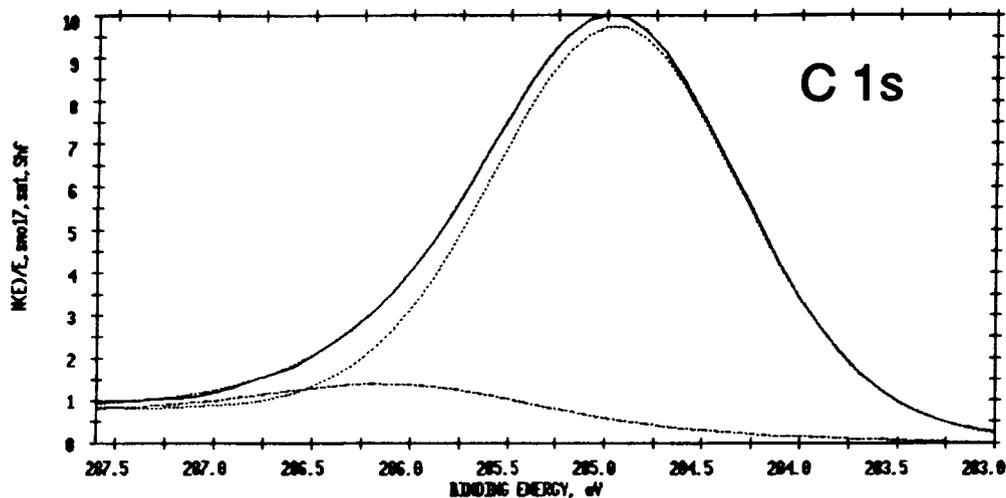
**Tabla 51** : Cuantificación en % atómico, de los diferentes elementos detectados en la superficie de la muestra estándar de ZnSe de 0.1  $\mu\text{m}$  de espesor. Aparece indicado el pico utilizado para realizar la cuantificación.

Elemento	Nivel	% atómico
Na	1s	1.9
Zn	2p <sub>3/2</sub>	10.2
O	1s	34.0
C	1s	42.4
Se	3d	11.5

elemento presente en el amoníaco. La Fig. 119 presenta los picos C1s y O1s y la correspondiente deconvolución de dichos picos. A partir de esa deconvolución se ha identificado que el pico C1s está compuesto por dos picos centrados en 286.1 y 284.9 eV, que corresponden a C en grupos C-O (9 % del carbono total) y grupos C-C y C-H (91 % del carbono total) respectivamente. Por su parte, el pico correspondiente a O1s se compone de tres contribuciones: la primera es un pico centrado en 532.2 eV, que corresponde a oxígeno en grupos C-O y en sulfito sódico de la disolución y que representa un 18 % del total de átomos de oxígeno; la segunda contribución es un pico centrado en 531.2 eV, que corresponde a OH<sup>-</sup>, parece deberse a oxidación superficial, y supone un 45 % de los átomos de oxígeno; por último, aparece un pico centrado en 530.4 eV, que puede corresponder a oxígeno en ZnO o SeO<sub>2</sub>, este pico supone un 37 % del total de átomos de oxígeno, es decir, un 12.6 % del total de átomos en la superficie de la muestra.

La Fig. 120 presenta los picos Zn2p<sub>3/2</sub> y Se3d y la correspondiente deconvolución de dichos picos. A partir de esta deconvolución se puede ver que el pico Zn2p<sub>3/2</sub> es un solo pico centrado en 1021.8 eV, que puede corresponder indistintamente a ZnO y ZnSe; así, la transición Auger L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> del Zn se desdobra en dos contribuciones en 987.9 eV y 989.7 eV, que corresponden a ZnO y ZnSe respectivamente. Esta transición Auger no permite cuantificar qué proporción de Zn se encuentra de una forma o de otra, pero sí ha permitido confirmar la presencia de ambas especies. Los picos Se3d se componen de dos

ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=6.70 min  
 FILE: sample.2401 MUESTRA ZnSe: ANALISIS SUPERFICIAL.  
 SCALE FACTOR= 0.520 k c/s, OFFSET= 0.306 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=6.70 min  
 FILE: sample.2401 MUESTRA ZnSe: ANALISIS SUPERFICIAL.  
 SCALE FACTOR= 0.653 k c/s, OFFSET= 11.093 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N

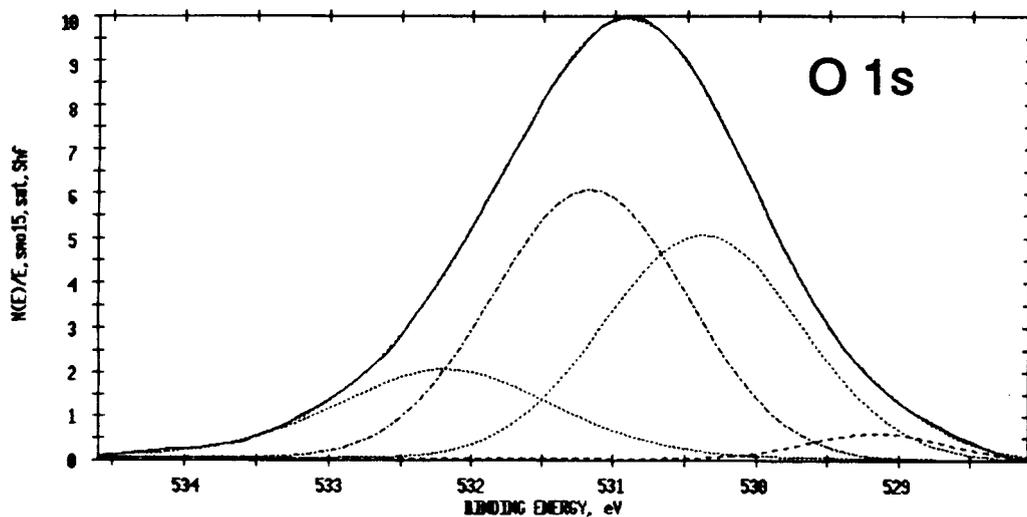
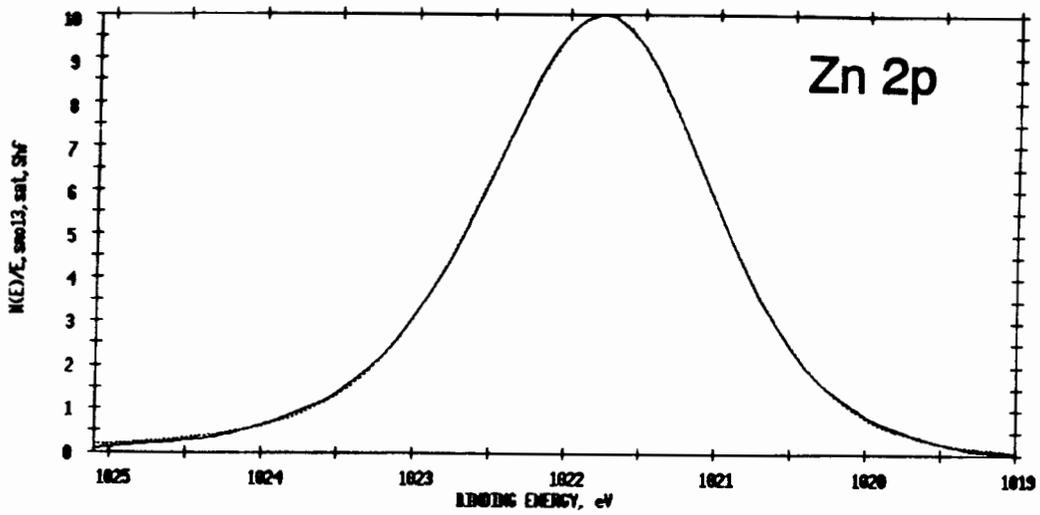


Fig. 119 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a C1s y O1s.

ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=10.05 min  
 FILE: sample.242n1 MUESTRA ZnSe: ANALISIS SUPERFICIAL  
 SCALE FACTOR= 1.205 k c/s, OFFSET= 14.432 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=10.05 min  
 FILE: sample.246e1 MUESTRA ZnSe: ANALISIS SUPERFICIAL  
 SCALE FACTOR= 0.190 k c/s, OFFSET= 1.463 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N

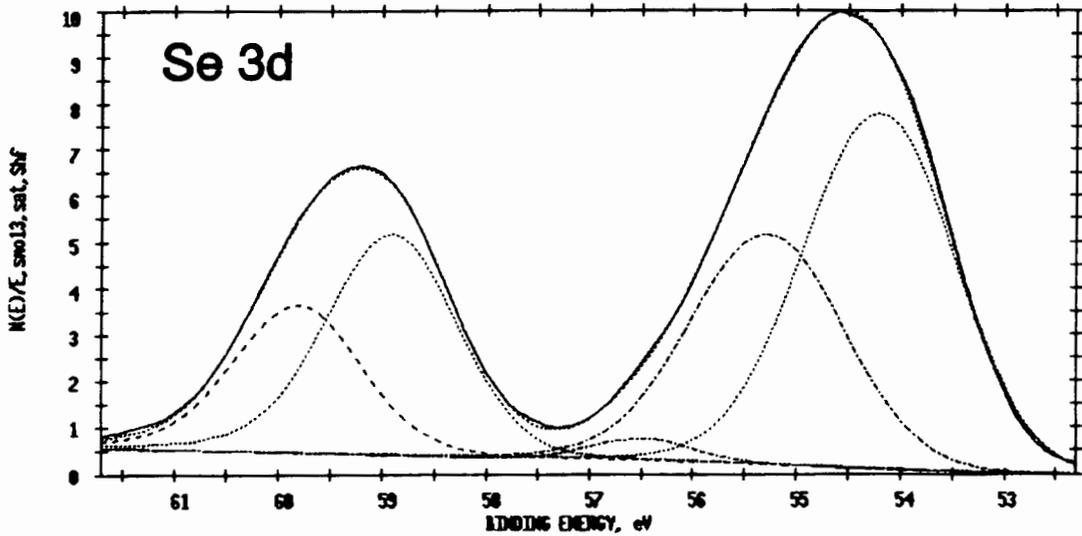


Fig. 120 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a  $Zn2p_{3/2}$  y  $Se3d$ .

contribuciones, una que corresponde a  $\text{SeO}_2$  (36 % de los átomos de Se) y otra a  $\text{ZnSe}$  (64 % de los átomos de Se). De estas proporciones se calcula que un 7.4 % de los átomos de la muestra son átomos de Se en  $\text{ZnSe}$ , y comparando esto con el 10.2 % de átomos que corresponden a Zn, parece claro que una vez sustraído ese 7.4 % que debe encontrarse en forma de  $\text{ZnSe}$  nos queda que un 2.8 % de los átomos detectados son átomos de Zn en exceso. No obstante, ese exceso se encuentra probablemente compensado por la ocupación de las vacantes de Se por átomos de oxígeno formando  $\text{ZnO}$ , cuya presencia está confirmada aunque no pudo cuantificarse.

Estos resultados se resumen diciendo que en la muestra, tal como se extrae del baño de reacción, se encuentra una pequeña contaminación de Na y una importante contaminación de C y O. Por otra parte, en la superficie de la muestra se detecta un leve exceso de átomos de Se respecto a la estequiometría 1:1, aunque parece deberse a que aproximadamente una tercera parte de los átomos de Se se encuentran en forma de  $\text{SeO}_2$ . También está claro que una parte de los átomos de Zn se encuentran formando  $\text{ZnO}$ , aunque es difícil cuantificar exactamente esta especie.

La Fig. 121 muestra el espectro completo de XPS de una muestra preparada en condiciones estándar, con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ , tras someterla a un leve decapado mediante "sputtering" con  $\text{Ar}^+$  (las características de este decapado ya se describieron en el apartado correspondiente al estudio de las películas de  $\text{CdS}$ ). Destaca la importante reducción de los picos O1s y C1s, indicando que ambos elementos se encuentran preferentemente en la superficie. La Tabla 52 muestra el resultado de la cuantificación de los elementos presentes

**Tabla 52 :** Cuantificación en % atómico, de los diferentes elementos detectados en la muestra estándar de  $\text{ZnSe}$  de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor, tras un leve decapado. Se han indicado los picos utilizados para esta cuantificación.

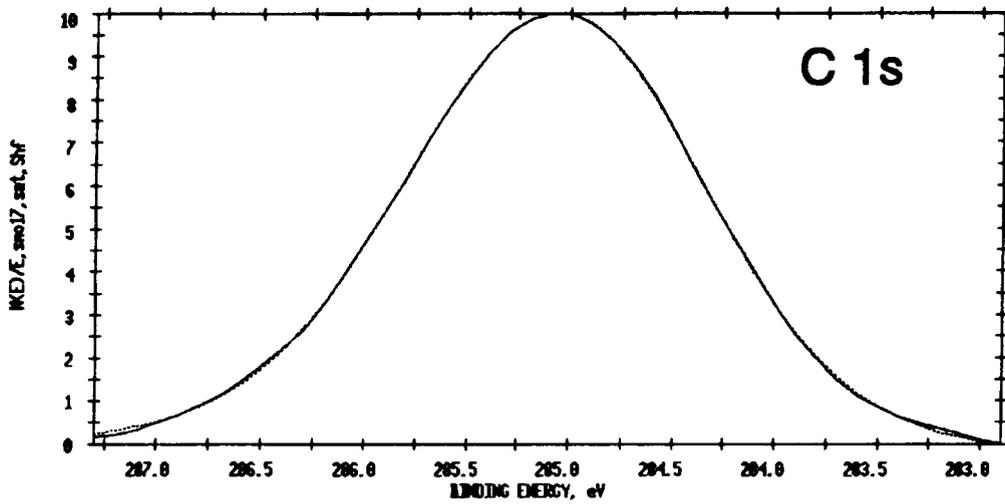
Elemento	Nivel	% atómico
Na	1s	2.8
Zn	$2p_{3/2}$	23.8
O	1s	32.9
C	1s	22.7
Se	3d	17.8

en la superficie de la muestra decapada. Destaca el aumento de la proporción relativa de átomos detectados que corresponden a Zn y Se.

La Fig. 122 presenta los picos C1s y O1s y la correspondiente deconvolución de dichos picos, tras el decapado de la muestra. En esa figura se observa que el pico C1s corresponde exclusivamente a carbono en grupos C-C y C-H de contaminación (un solo pico



ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=13.40 min  
FILE: sample.2701 MUESTRA ZnSe: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 0.222 k c/s, OFFSET= 9.264 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N



ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACQ TIME=10.05 min  
FILE: sample.2701 MUESTRA ZnSe: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 0.529 k c/s, OFFSET= 10.835 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 N

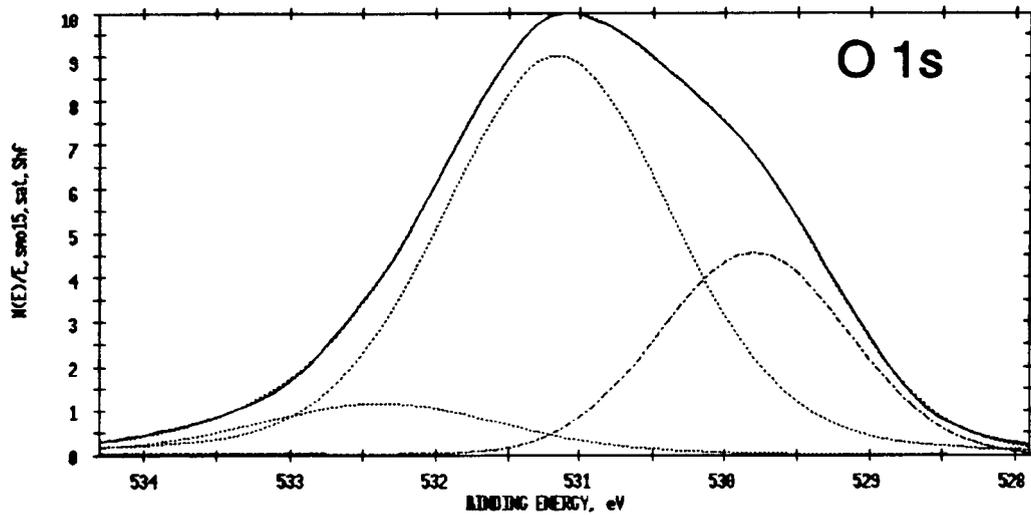
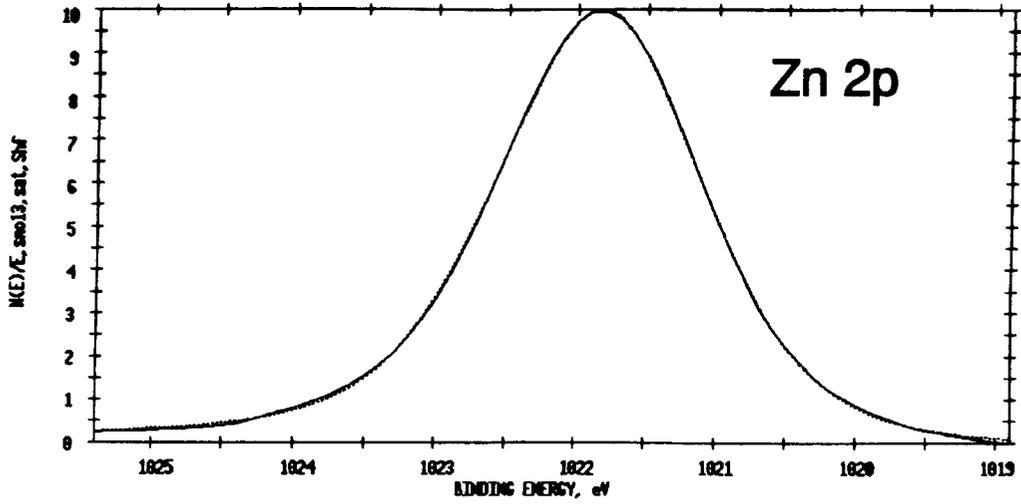


Fig. 122 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a C1s y O1s, tras el decapado superficial.

ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACR TIME=6.70 min  
FILE: sample.27Zn1 MUESTRA ZnSe: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 2.633 k c/s, OFFSET= 14.504 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 H



ESCA CURVE FIT 11/23/93 ANGLE= 45 deg ACR TIME=10.05 min  
FILE: sample.27Se1 MUESTRA ZnSe: ANALISIS A 2.5 nm.  
SCALE FACTOR= 0.327 k c/s, OFFSET= 1.533 k c/s PASS ENERGY= 35.750 eV Mg 300 H

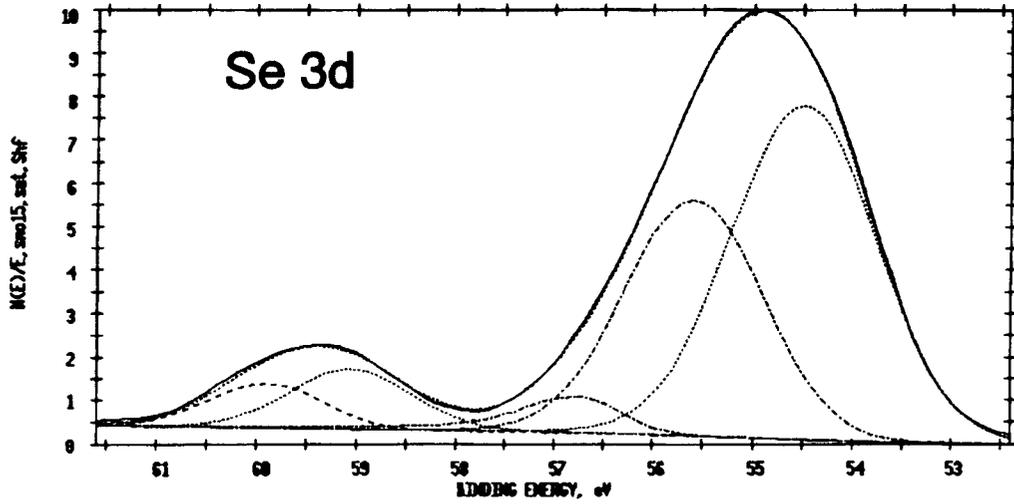


Fig. 123 : Espectro y deconvolución gaussiana de los picos correspondientes a  $Zn2p_{3/2}$  y  $Se3d$ , tras el decaído superficial de la muestra.

de Se (es evidente la fuerte reducción de la concentración de esta sustancia en la muestra al decapar ésta); la segunda contribución es un pico centrado en 54.5 eV, que corresponde a ZnSe y representa el 87 % de los átomos de Se, un 15.5 % de todos los átomos detectados. Al comparar esa proporción de átomos de Se, que corresponden a ZnSe, con la concentración de átomos de Zn en la muestra, resulta evidente un exceso de Zn, un 8.3 % del total de átomos detectados. No obstante, ese exceso parece estar compensado por la formación de ZnO como lo demuestra que un 8.3 % de todos los átomos que se detectaron correspondían a oxígeno en ZnO o SeO<sub>2</sub>. Así, puesto que un 2.3 % de los átomos detectados son átomos de Se en SeO<sub>2</sub>, está claro que un 4.6 % de los átomos detectados serán de oxígeno en SeO<sub>2</sub> y un 3.7 % serán átomos de oxígeno en ZnO, con lo que se calcula que el exceso de átomos de Zn no compensados por formación de ZnO es de un 4.6 % del total de átomos detectados en la muestra.

Como resumen de todo este análisis, se puede decir que un suave decapado de la superficie de la muestra da lugar a una importante reducción del carbono y el oxígeno detectados, que se concentra especialmente en la reducción de carbono en grupos C-O y de oxígeno en ZnO y SeO<sub>2</sub>; esto indica que ambos óxidos se concentran preferentemente en la superficie de la muestra. Por otra parte, en lo que se refiere al ZnSe, se observa la presencia de un defecto de átomos de Se que está parcialmente compensado por la ocupación de las vacantes de Se por átomos de O, a pesar de lo cual sigue habiendo un exceso de átomos de Zn. La normalización al 100 % del Zn y Se que no se encuentra formando ZnO y SeO<sub>2</sub> conduce a una estequiometría de un 44 % de átomos de Se y un 56 % de átomos de Zn, es decir, un claro exceso de Zn. Este resultado es bastante parecido al que se obtuvo mediante XRF, aunque el exceso de Zn es algo más marcado.

### **3.6.3 Propiedades eléctricas de las láminas de ZnSe.**

Hay que señalar que las muestras de ZnSe no mostraron fotosensibilidad bajo ninguna de las fuentes de iluminación probadas (ambiente, halógena y xenon). Esto indica, teniendo en cuenta la ausencia de dopado intencionado y la anchura del gap de este material, que estas muestras presentan una alta densidad de defectos, lo que coincide con lo observado en las muestras de ZnS y concuerda con la hipótesis de un mecanismo de depósito basado en la agregación de partículas coloidales formadas en el baño de reacción.

También se debe comentar que estas muestras no mostraron un comportamiento Mott-Schottky al ponerlas en contacto con ninguno de los electrolitos probados ( tampón AcH (1M) / AcNa (0.75 M), KCl (1M) y NaOH (0.1 M)), lo que impidió el estudio del comportamiento C-V de las mismas y por lo tanto, no se pudo determinar la densidad neta de portadores ni el carácter del semiconductor. No obstante, teniendo en cuenta que no se realizó un dopado intencionado y que por medio de medidas de XRF y XPS se detectó un defecto de átomos de Se, sólo se puede esperar conductividad tipo n en los depósitos de ZnSe obtenidos por este método.

#### 3.6.3.1 Conductividad en obscuridad.

También en este caso se empleó el sistema de medida de dos puntas, ya que como en los casos anteriores, se esperaba que las películas de ZnSe obtenidas por este método, sin un dopado intencionado, presentaran una baja conductividad eléctrica.

La Tabla 53 presenta las conductividades medidas en una serie de muestras de ZnSe preparadas en las mismas condiciones, salvo la relación [SU]/[ZnSO<sub>4</sub>] en el baño. Se observa

**Tabla 53 :** Conductividad en obscuridad de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, a 60 °C, en los que se varió la relación [SU]/[ZnSO<sub>4</sub>].

[SU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	T <sub>dep.</sub> (°C)	d (μm)	σ <sub>D</sub> (10 <sup>-9</sup> Scm <sup>-1</sup> )
0.33	60	0.10	1.14
0.66	60	0.10	4.19
1.00	60	0.12	3.03
1.33	60	0.13	2.44
1.66	60	0.12	3.43
2.00	60	0.11	2.84

que efectivamente, la σ<sub>D</sub> es en todos los casos muy baja (10<sup>-9</sup>-10<sup>-8</sup> Scm<sup>-1</sup>), no observándose variaciones significativas que puedan ser atribuidas al cambio de composición del baño de preparación.

La Tabla 54 muestra las conductividades medidas en una serie de muestras de ZnSe

**Tabla 54 :** Conductividad en obscuridad de una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, en los que se varió la temperatura.

T (°C)	[SU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	d (μm)	σ <sub>D</sub> (10 <sup>-9</sup> Scm <sup>-1</sup> )
50	1.00	0.11	4.44
60	1.00	0.10	3.82
70	1.00	0.10	3.58
80	1.00	0.08	4.83

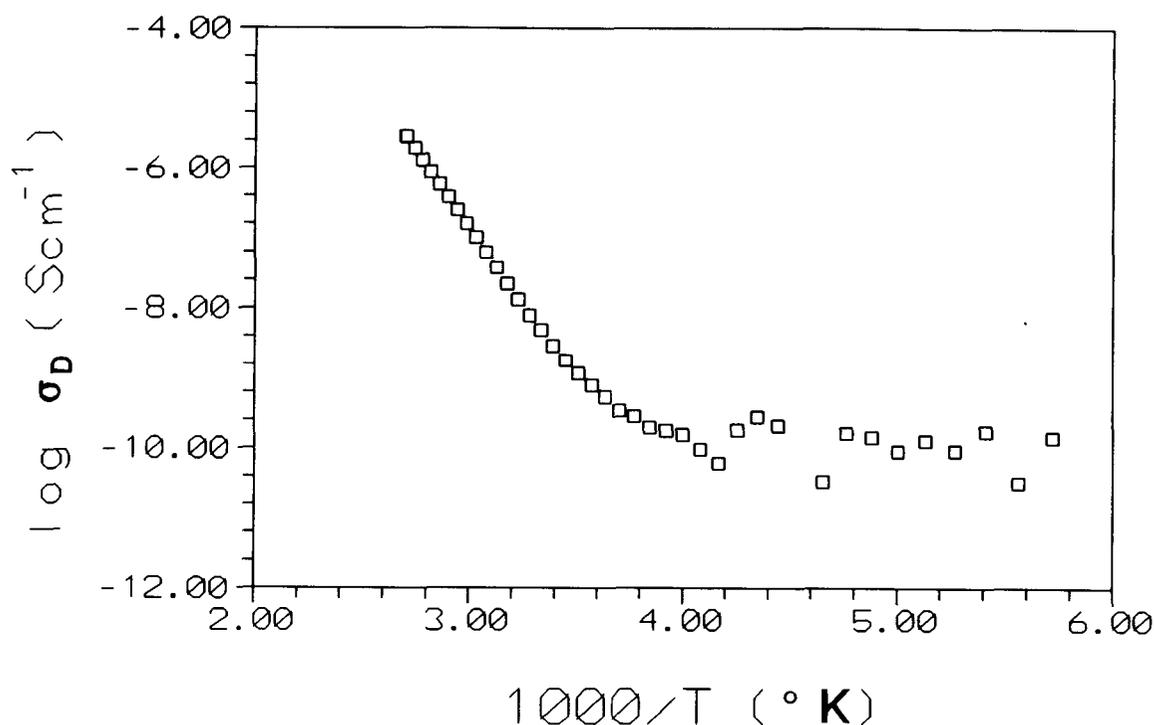
preparadas en baños de idéntica composición, en los que se varió la temperatura de depósito. De nuevo se obtienen valores de σ<sub>D</sub> en el intervalo 10<sup>-9</sup>-10<sup>-8</sup> Scm<sup>-1</sup>, no apreciándose variación alguna al variar la temperatura del baño.

Estos resultados indican que, como ya se esperaba, en ausencia de dopado intencionado, estas muestras con un gap elevado que además no mostraron fotosensibilidad,

son muy poco conductoras. Por otra parte, no se ha observado ninguna influencia de las condiciones de preparación sobre  $\sigma_D$ .

### 3.6.3.2 Conductividad en oscuridad en función de la temperatura.

También en este caso el objetivo de este tipo de medidas es intentar identificar los mecanismos de conducción eléctrica que predominan en estas películas de ZnSe. En primer lugar es importante estudiar la variación del logaritmo de la conductividad en función de  $1/T$ , para intentar identificar los posibles diferentes intervalos de predominio de unos y otros mecanismos de conducción, lo que debe reflejarse como cambios de pendiente en la representación gráfica del logaritmo de  $\sigma_D$  frente a  $1000/T$ . La Fig. 124 presenta esa gráfica;



**Fig. 124 :** Variación del  $\log \sigma_D$  frente a  $1000/T$  para una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

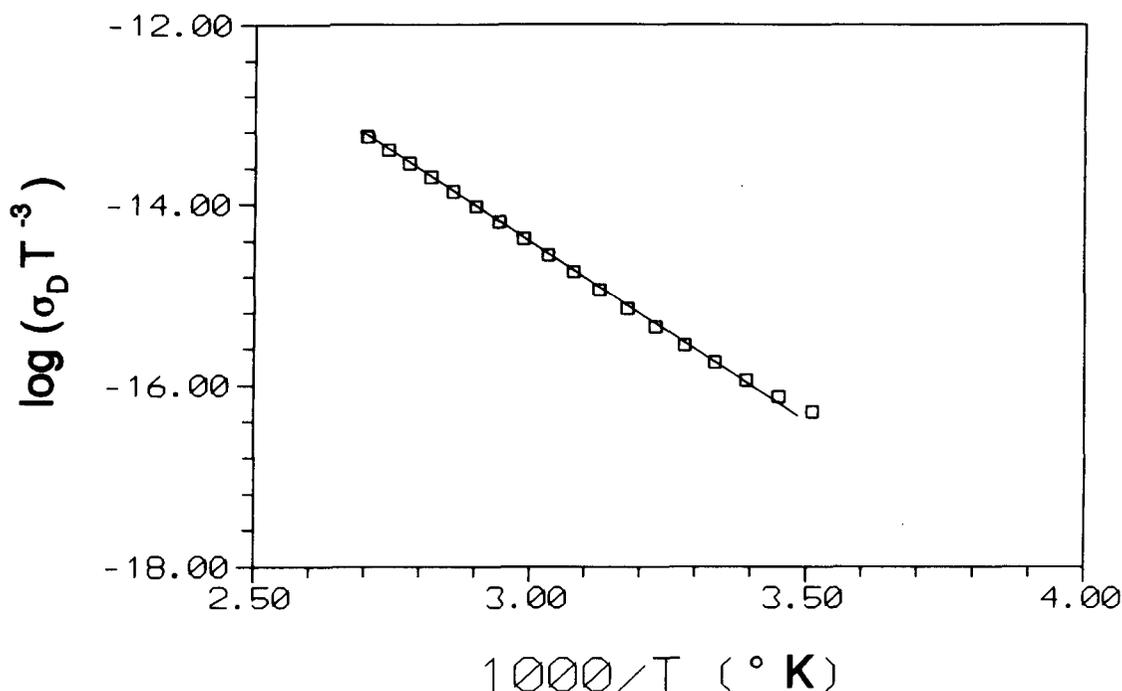
en ella se observan dos intervalos de temperatura con comportamientos bien diferenciados. Para temperaturas inferiores a  $5$  ó  $10^{\circ}\text{C}$  aparece una región en que la conductividad no varía

prácticamente con la temperatura; ese comportamiento corresponde a un mecanismo de conducción no activado térmicamente. Dicho comportamiento ya se observó en el caso del ZnS y ahora, al igual que se hizo entonces, se atribuye a una conducción mediante el desplazamiento de electrones (ya que se supone un material tipo n) entre estados localizados. Para que ese desplazamiento se produzca se debe superar, mediante efecto túnel (mecanismo no activado térmicamente), una cierta barrera de potencial que existirá entre esos estados. A temperaturas por encima de esos 5 ó 10°C el comportamiento es muy diferente, observándose un importante incremento de la conductividad al aumentar la temperatura. Este tipo de comportamiento es característico de la conducción en estados extendidos, por lo que se ha aplicado ahora el mismo modelo que se utilizó para CdS y ZnS, que, suponiendo una energía de activación de la movilidad de los portadores muy baja e independiente de la conductividad del material, y un mecanismo intragranular de dispersión de portadores tal que la movilidad intragranular es proporcional a  $T^{3/2}$ , supone que se puede calcular el valor de la suma de la energía de activación de portadores y la energía de activación de la movilidad de esos portadores ( $E_a + q\phi_B$ ) a partir de la pendiente de la representación del  $\log(\sigma_D/T^3)$  frente a  $1/T$  (toda esta discusión se hizo en detalle en el apartado correspondiente al CdS). Por otra parte, dado que los valores habitualmente encontrados de  $q\phi_B$  son muy bajos, esencialmente lo que se calcula a partir de la pendiente de esa representación es la energía de activación de portadores. En la Fig. 125 se ha hecho esa representación para el intervalo de temperaturas en que se supone que se cumple este modelo ( $T > 5^\circ\text{C}$ ). En ella se ve cómo la variación de  $\log(\sigma_D/T^3)$  con  $1000/T$  es lineal, lo que confirma la validez del modelo. Por otra parte, se calcula un valor de  $E_a$  de 0.79 eV. Este valor tan alto nos hace suponer que el mecanismo de conducción predominante es a través de la excitación térmica de portadores desde la banda de valencia a la banda de conducción, y que esa energía de activación corresponde a la posición del nivel de Fermi por debajo de la banda de conducción (las desviaciones estequiométricas observadas indican que el material es tipo n).

Todos estos cálculos se repitieron en muestras preparadas en baños de diferente composición (Tabla 55), en los que se observa que no existe ninguna influencia apreciable

**Tabla 55** :  $E_a$  calculada para una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, a 60 °C, en los que se varió la relación  $[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$ .

$[\text{SU}]/[\text{ZnSO}_4]$	$T_{\text{dep.}} (^\circ\text{C})$	$d (\mu\text{m})$	$E_a (\text{eV})$
0.33	60	0.10	0.78
0.66	60	0.10	0.78
1.00	60	0.12	0.79
1.33	60	0.13	0.82
1.66	60	0.12	0.78
2.00	60	0.11	0.82



**Fig. 125 :** Variación del  $\log(\sigma_D T^{-3})$  frente a  $1000/T$  para una muestra de ZnSe preparada en condiciones estándar con un espesor de  $0.1 \mu\text{m}$ .

de la composición del baño de depósito sobre el valor de  $E_a$ . Los resultados correspondientes a la variación de la temperatura del baño muestran un comportamiento idéntico (Tabla 56). Esto, suponiendo adecuado el modelo propuesto, indica que la posición del nivel de Fermi no cambia, de la misma manera que no lo hacía la estequiometría de las muestras como consecuencia de variar la composición o la temperatura del baño. Tengáse en cuenta que solamente la presencia de desviaciones estequiométricas puede dar lugar a variaciones de la posición del nivel de Fermi, ya que no se ha realizado un dopado intencionado de las muestras. Por otra parte, esa posición del nivel de Fermi, bastante alejado del borde de la banda de conducción, unida a la probablemente alta densidad de defectos, concuerdan con las bajas conductividades medidas en estas muestras a temperatura ambiente.

**Tabla 56 :**  $E_a$  calculadas para una serie de muestras preparadas en baños de iguales características, en los que se varió la temperatura.

T (°C)	[SU]/[ZnSO <sub>4</sub> ]	d (μm)	$E_a$ (eV)
50	1.00	0.11	0.77
60	1.00	0.10	0.79
70	1.00	0.10	0.78
80	1.00	0.08	0.83

### 3.6.4 Estudios de homogeneidad de las películas de ZnSe.

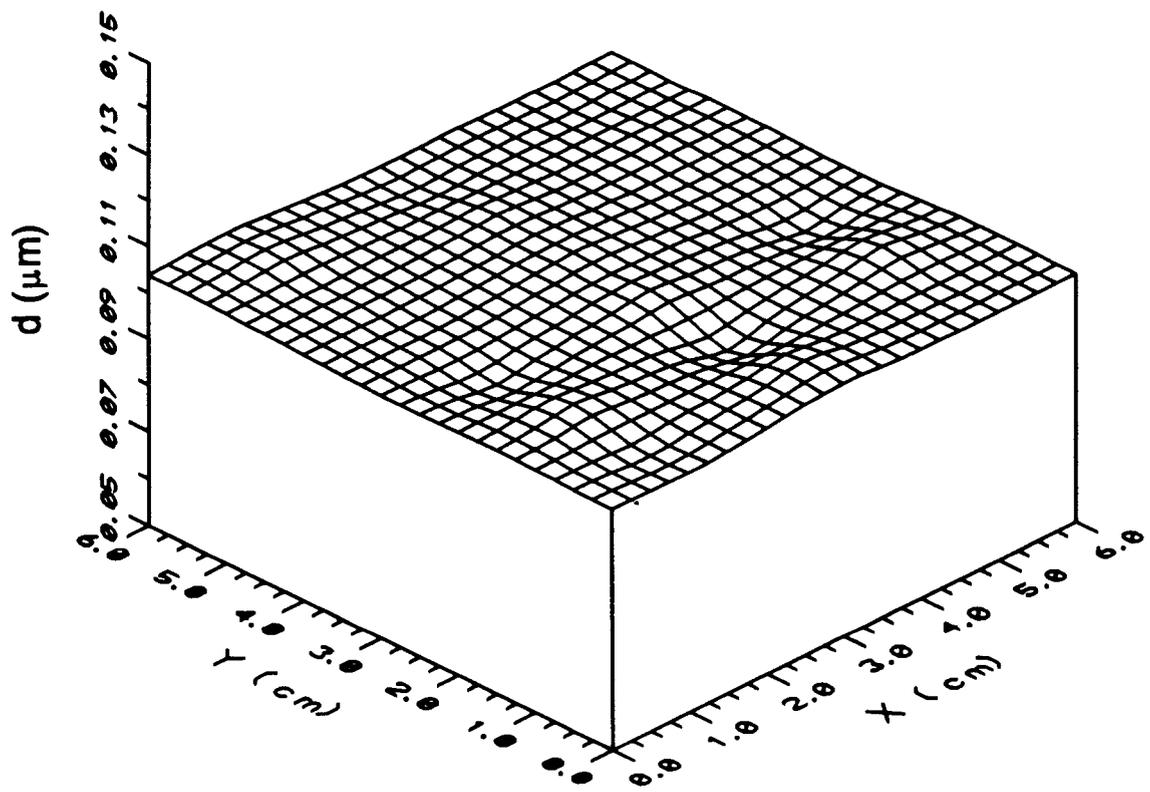
Tal como ya se indicó en el caso del CdS y el ZnS, el objetivo final de la preparación de estas películas delgadas de ZnSe es también la fabricación de células solares en tamaños adecuados para la fabricación de módulos solares en los que se emplee este material como capa ventana. Por ello es muy importante conocer el grado de homogeneidad de estas películas. En este caso, dado que el material no es fotosensible, se ha estudiado la variación a lo largo y ancho de muestras de 6 x 6 cm<sup>2</sup> de área del espesor, la energía de la primera y la segunda transiciones ópticas que presenta este material y la conductividad en obscuridad, como indicadores del grado de uniformidad de estos depósitos.

La Fig. 126 muestra el mapa de espesor medido en una muestra preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.100 μm. En él se puede apreciar que en general las variaciones observadas a lo largo y ancho de las muestras son muy pequeñas, siendo los valores máximo y mínimo medidos 0.105 μm y 0.099 μm respectivamente, y el valor medio 0.103 μm.

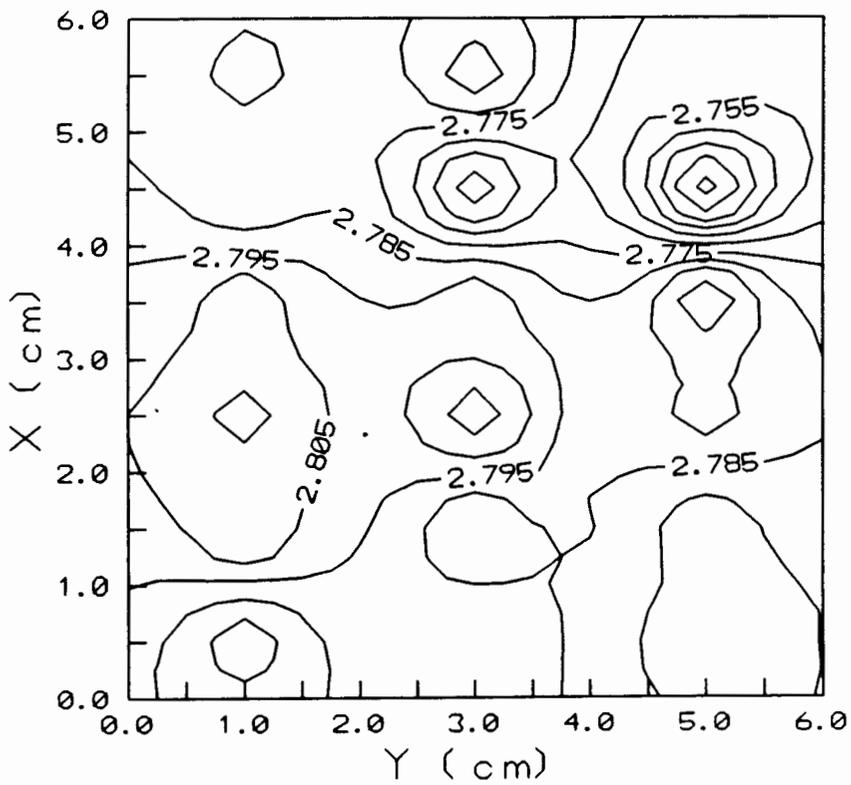
Otro tanto ocurre con el mapa topográfico de  $E_o$  (Fig. 127), que con un valor medio de 2.781 eV, presenta una dispersión en torno a ese valor inferior a  $\pm 0.070$  eV. La uniformidad es incluso mayor en el caso de la segunda transición óptica, como puede verse en el mapa topográfico de la Fig. 128. En dicho mapa se encuentra que el valor medio es de 3.137 eV y la dispersión en torno al valor medio es de  $\pm 0.020$  eV.

La Fig. 129 presenta un mapa tridimensional de la conductividad en obscuridad de la misma muestra. Los valores medidos oscilan entre  $3.05 \cdot 10^9$  y  $4.80 \cdot 10^9$  Scm<sup>-1</sup>, lo que supone una dispersión muy pequeña teniendo en cuenta el orden de magnitud medido.

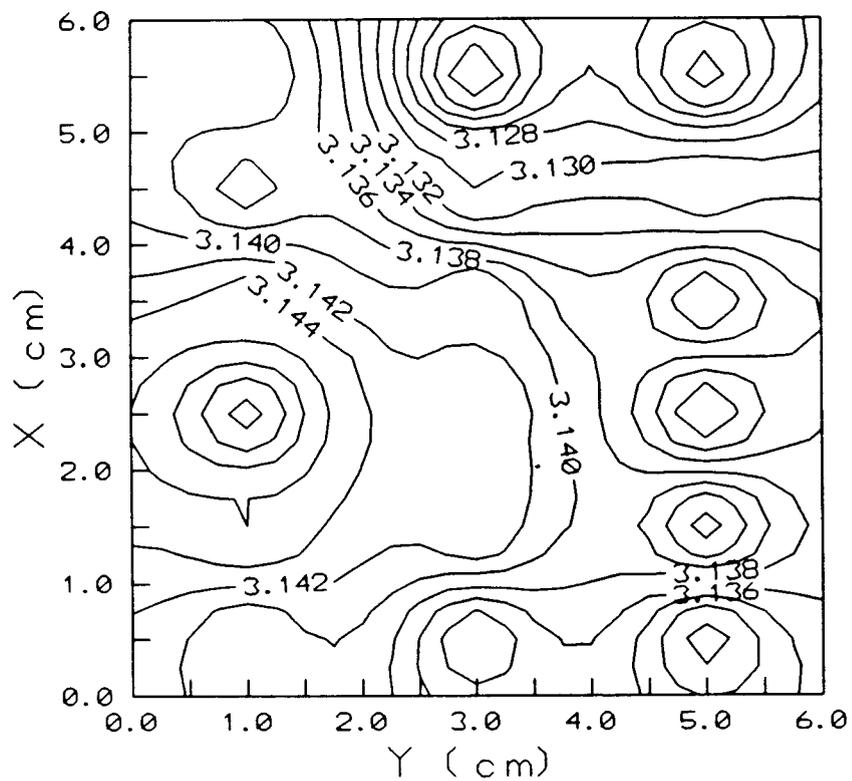
Estos resultados indican que es posible utilizar este método de depósito para obtener



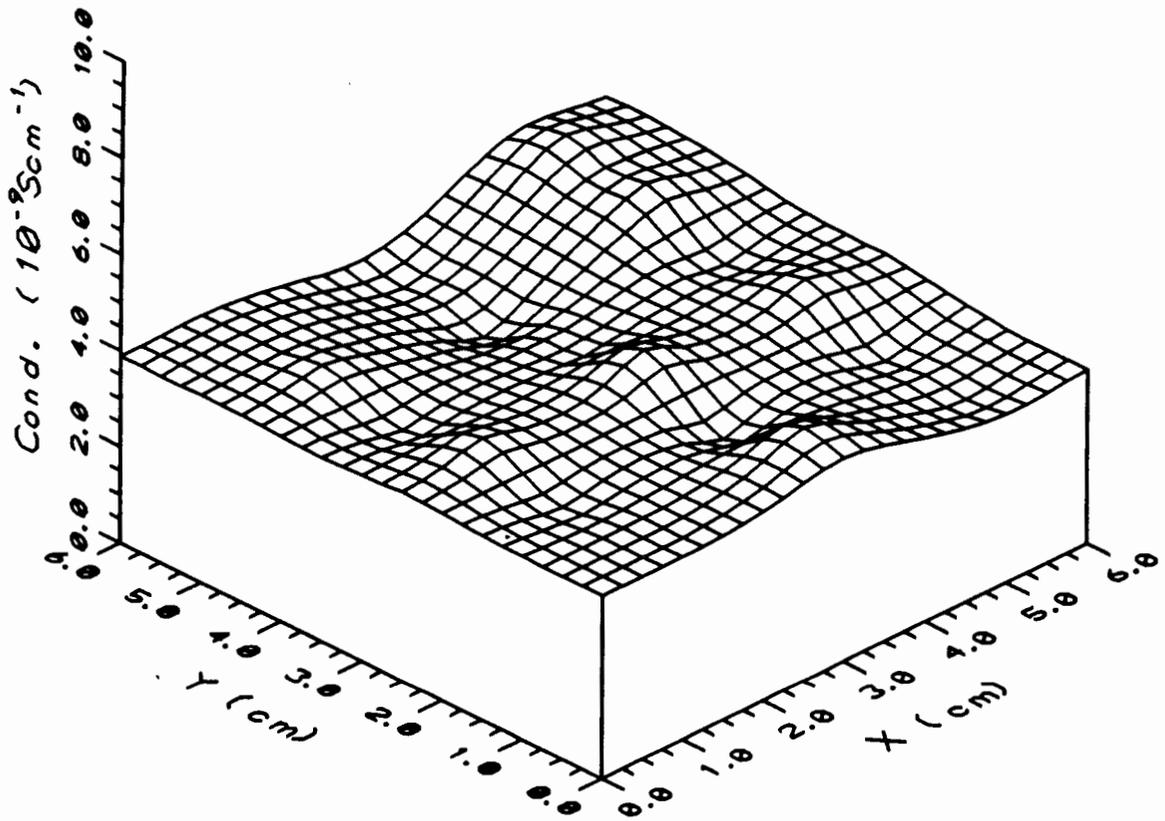
**Fig. 126 :** Mapa tridimensional del espesor de una muestra de ZnSe de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de 0.10 μm.



**Fig. 127 :** Mapa topográfico del valor de  $E_0$  de una muestra de ZnSe de  $36 \text{ cm}^2$  de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.10 \mu\text{m}$ .



**Fig. 128 :** Mapa topográfico del valor de  $E_0 + \Delta_0$  de una muestra de ZnSe de 36 cm<sup>2</sup> de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esmerado de 0.10  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 129 :** Mapa tridimensional de  $\sigma_D$  de una muestra de ZnSe de  $36 \text{ cm}^2$  de área, preparada en condiciones estándar, con un espesor esperado de  $0.10 \mu\text{m}$ .

películas delgadas de ZnSe en áreas suficientemente grandes para nuestro propósito, con un alto grado de uniformidad.

### 3.7 Depósito químico de aleaciones ZnS-CdS .

#### 3.7.1 Estudio del mecanismo de crecimiento de las películas

Una vez estudiado el depósito químico de CdS y ZnS por separado, queda claro que en el caso del depósito de aleaciones de ZnS-CdS las diferencias respecto al depósito químico de los compuestos binarios provienen de la presencia simultánea de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Así pues, es evidente que un baño adecuado para realizar el depósito de este tipo de aleaciones debe tener una composición intermedia entre las de los baños empleados para el depósito de los binarios. No obstante, no hay que olvidar que el mecanismo de depósito de uno y otro binario son muy diferentes, siendo el depósito de CdS sensiblemente más rápido que el de ZnS. Por ello, es de esperar que las condiciones de depósito más favorables sean más parecidas a las óptimas para el depósito de ZnS que a las del depósito de CdS. Por otra parte, hay que indicar que las fuentes de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  serán, respectivamente,  $\text{CdSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$ , las mismas utilizadas para preparar los compuestos binarios.

Como primer paso en este estudio, se definió el valor de  $X_B$ :

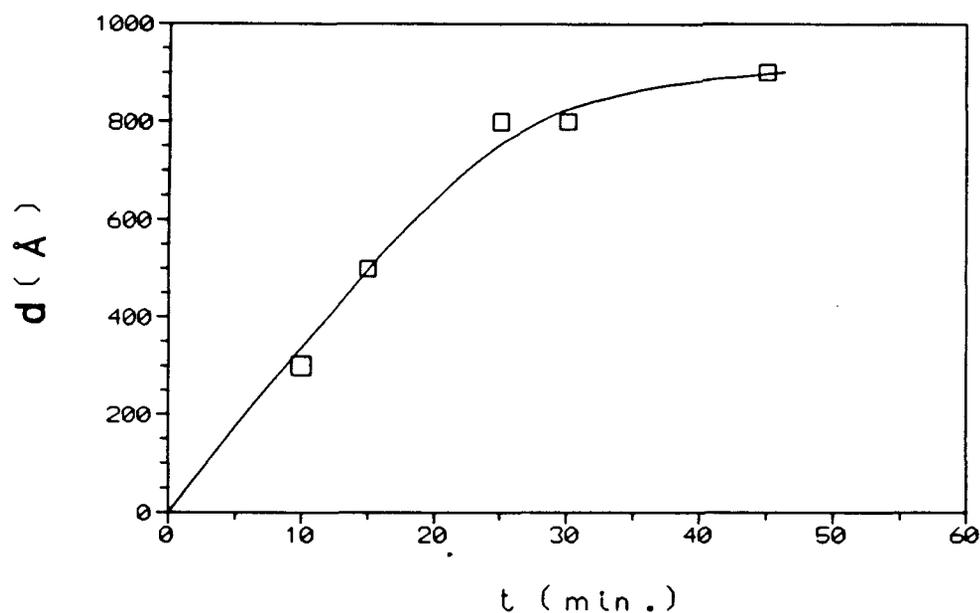
$$X_B = \frac{[\text{ZnSO}_4]}{[\text{CdSO}_4] + [\text{ZnSO}_4]} \quad [142]$$

que expresa la relación de concentraciones de uno y otro catión en el baño de reacción. A continuación se probó un baño de composición y temperatura iguales a las óptimas para CdS, es decir:  $[\text{NH}_3]=1.68 \text{ M}$ ,  $[\text{TU}]=3.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{CdSO}_4]+[\text{ZnSO}_4]=2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $X_B=0.5$  y  $T_{\text{dep}}=60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados fueron depósitos cuya composición y propiedades ópticas coincidían prácticamente con las estándar de las películas de CdS.

El siguiente paso fue probar un baño de composición igual a la óptima para el depósito de ZnS, añadiendo  $\text{CdSO}_4$  para obtener un valor de  $X_B$  de 0.5, es decir:  $[\text{NH}_3]=1.0 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2]=3.0 \text{ M}$ ,  $[\text{TU}]=3.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{CdSO}_4]+[\text{ZnSO}_4]=2.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $X_B=0.5$  y  $T_{\text{dep}}=70 \text{ }^\circ\text{C}$ . El resultado fue que no se conseguía disolver totalmente el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  que se formaba al añadir  $\text{CdSO}_4$  a la disolución antes de añadir el  $\text{ZnSO}_4$  y la TU. Por este motivo se deshechó este baño.

Una vez comprobados los baños óptimos para el depósito de los binarios, se intentaron varias composiciones intermedias (incluyendo variaciones en el valor de  $[\text{CdSO}_4]+[\text{ZnSO}_4]$  y  $[\text{TU}]$ ). Después de diferentes pruebas se encontró que en baños de composición y temperatura:  $[\text{NH}_3]=1.4 \text{ M}$ ,  $[\text{NH}_2\text{-NH}_2]=2.2 \text{ M}$ ,  $[\text{TU}]=7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{CdSO}_4]+[\text{ZnSO}_4]=5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  y  $T_{\text{dep}}=70 \text{ }^\circ\text{C}$ , se obtenían depósitos de características ópticas aparentemente intermedias entre las de CdS y ZnS, que mostraban un aspecto bastante uniforme, aunque eran menos especulares y adherentes que los depósitos de los binarios. Así se fijaron esas condiciones de preparación como condiciones estándar para el depósito de estas aleaciones, y a partir de ahí el estudio del crecimiento de las películas se realizó variando únicamente el valor de  $X_B$ .

Este estudio se ciñó exclusivamente a comparar las velocidades iniciales de crecimiento y los espesores terminales al variar  $X_B$ . La Fig. 130 muestra la variación del



**Fig. 130 :** Variación del espesor con el tiempo de depósito para una muestra de CdS-ZnS preparada en condiciones estándar, sobre vidrio, con un valor de  $X_B = 0.5$ .

espesor con el tiempo de depósito para una película de CdS-ZnS preparada en condiciones estándar, con un  $X_B=0.5$ . Como puede apreciarse en esa figura, la evolución del espesor con el tiempo es similar a la vista hasta ahora para CdS, ZnS y ZnSe, presentando una región de crecimiento casi lineal y una segunda región de saturación de ese crecimiento, la cual es debida, como ya se indicó en los otros casos, al agotamiento de los precursores como consecuencia de la precipitación que tiene lugar en el baño. Este comportamiento se repitió para todos los valores de  $X_B$ , variando levemente de un caso a otro la pendiente de la zona de crecimiento lineal y el espesor terminal. En la zona de crecimiento lineal se calculó la velocidad inicial de crecimiento ( $V_c$ ). La Tabla 57 muestra los valores calculados de  $V_c$  y el espesor terminal medido en todos los casos, para un tiempo de depósito de 45 minutos. Se debe señalar en este punto que el crecimiento se detiene para tiempos de depósito en torno

**Tabla 57 :** Velocidades iniciales de crecimiento y espesores terminales de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en condiciones estándar, variando el valor de  $X_B$ .

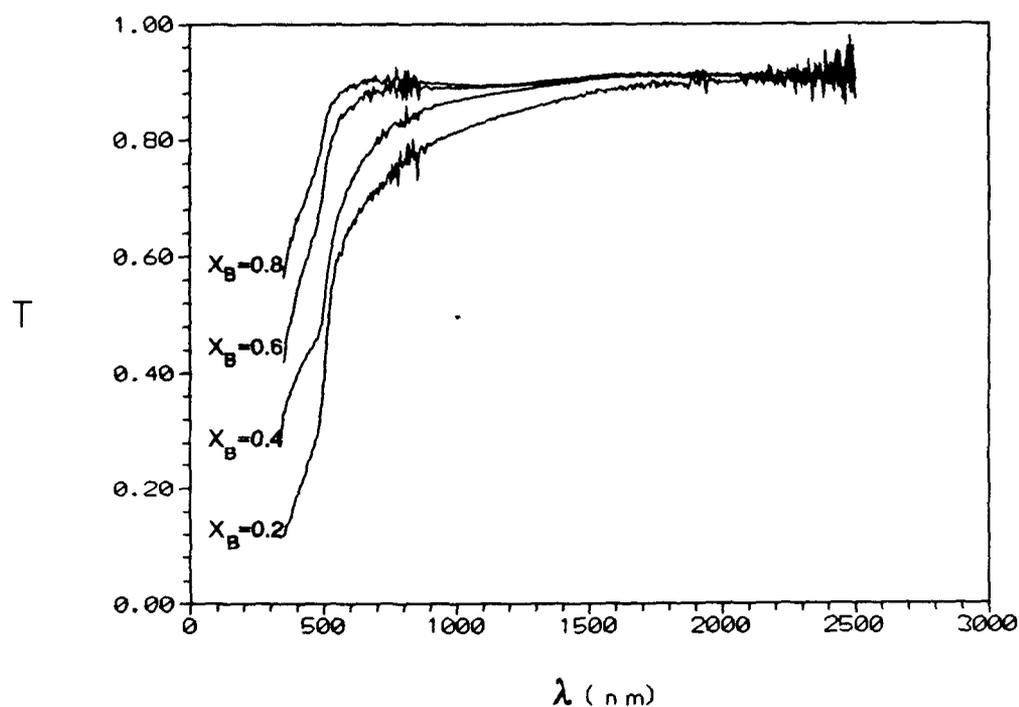
$X_B$	$V_c$ (Å/min.)	$d_{\text{terminal}}$ ( $\mu\text{m}$ )
0.0	30	0.100
0.1	27	0.095
0.2	30	0.100
0.3	25	0.090
0.4	28	0.090
0.5	27	0.090
0.6	30	0.090
0.7	30	0.100
0.8	22	0.080
0.9	25	0.085
1.0	25	0.080

a 30 minutos en todos los casos. Los resultados de la Tabla 57 indican que tanto la velocidad inicial de crecimiento, como el espesor terminal de las muestras, no dependen de la relación  $X_B$  en el baño, sino del mecanismo de depósito predominante que depende del resto de condiciones de depósito. Esto es especialmente claro para las muestras preparadas con un valor de  $X_B = 0.0$  (ausencia de  $\text{ZnSO}_4$  en el baño) cuyo comportamiento es similar al que se observa en los demás casos y bastante diferente del que se observaba en el depósito de CdS en condiciones óptimas y en ausencia de hidracina. De hecho, las muestras de CdS preparadas en el baño estándar de depósito de CdS-ZnS tenían un aspecto diferente al observado en las muestras preparadas en el baño óptimo para depósito de CdS, teniendo las primeras un aspecto más pulverulento y menos especular que las segundas, aunque, como se verá más adelante, las propiedades ópticas eran similares. Así pues, teniendo en cuenta que tanto las velocidades iniciales de crecimiento como los espesores terminales obtenidos para estas muestras en las condiciones de depósito estándar eran muy similares a los que se obtuvieron en los depósitos estándar de ZnS, parece evidente que el mecanismo de depósito que predomina en el depósito de películas de CdS-ZnS es similar al propuesto para el depósito de ZnS, que se suponía a través de la agregación de partículas coloidales formadas en el baño.

### 3.8 Caracterización de las películas delgadas de CdS-ZnS.

#### 3.8.1 Caracterización óptica.

En este apartado se va a estudiar la variación de las propiedades ópticas de estos depósitos al variar  $X_B$ , en particular se va a estudiar cómo influye ese parámetro sobre  $\alpha(h\nu)$  y  $E_g$ . Para llevar a cabo este estudio se realizaron los espectros de transmisión y reflexión de una serie de muestras preparadas con diferentes valores de  $X_B$  en un intervalo de longitudes de onda entre 330 y 2500 nm. A partir de estos espectros se calculó, por el procedimiento habitual, el valor del coeficiente de absorción óptica y su evolución con la energía del haz incidente. La Fig. 131 muestra los espectros de transmisión de cuatro



**Fig. 131 :** Espectros de transmisión de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con diferentes valores de  $X_B$  y espesores entre 0.09 y 0.10  $\mu\text{m}$ .

muestras preparadas en baños estándar con valores de  $X_B = 0.2, 0.4, 0.6$  y  $0.8$ . Estos espectros tienen un aspecto similar a todos los vistos hasta ahora, observándose un borde de

absorción muy abrupto y la ausencia de absorciones en el infrarrojo cercano, lo que indica una densidad de portadores libres muy baja. En lo que se refiere a la influencia de  $X_B$ , se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda menores (energías mayores) al aumentar el contenido de cinc en el baño de reacción. Esto parece indicar la incorporación gradual de cinc a las aleaciones CdS-ZnS, con el correspondiente aumento de la anchura del gap.

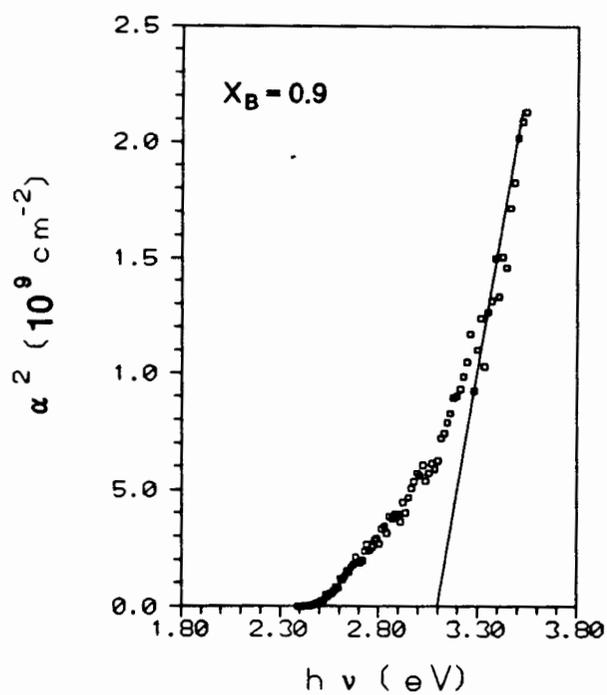
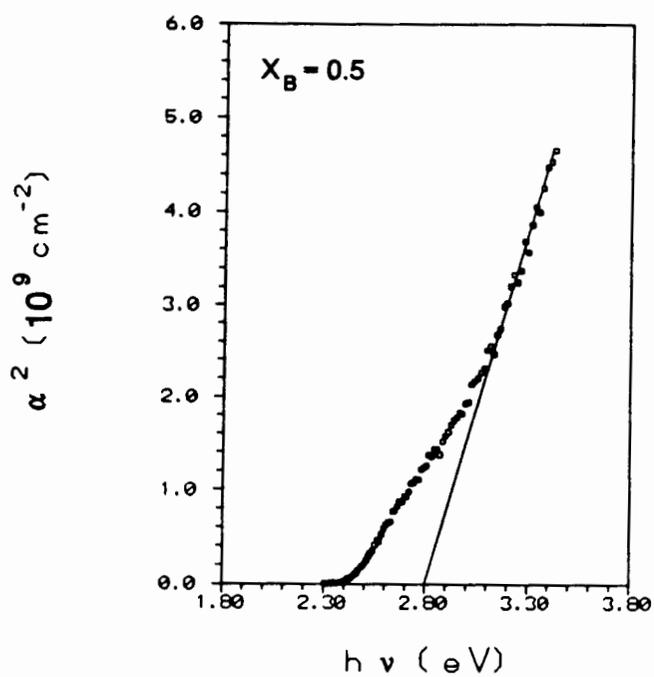
En la Fig. 132 se han representado los cuadrados de los coeficientes de absorción óptica frente a  $h\nu$  para dos muestras de CdS-ZnS preparadas en condiciones estándar, con  $X_B = 0.5$  y  $0.9$ . Como puede verse, existe en ambos casos una zona donde la variación de  $\alpha^2$  es lineal con la variación de la energía del haz incidente; esto indica que la transición óptica que se produce es directa. Este mismo comportamiento se observó en todas las muestras estudiadas. Así, se calculó para diferentes valores de  $X_B$  el valor del gap (como la extrapolación del ajuste lineal de  $\alpha^2(h\nu)$  a  $\alpha^2 = 0$ ). Los resultados se han resumido en la Tabla 58, en la que se presentan también los valores de  $X_f$  que se define como:

**Tabla 58 :**  $E_g$  y  $X_f$  calculados para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con diferentes relaciones  $X_B$ .

$X_B$	$E_g$ (eV)	$X_f$
0.0	2.45	0.00
0.1	2.53	0.09
0.2	2.59	0.15
0.3	2.66	0.22
0.4	2.70	0.25
0.5	2.77	0.30
0.6	2.80	0.35
0.7	2.85	0.40
0.8	2.98	0.50
0.9	3.1	0.60
1.0	3.6	1.00

$$X_f = \frac{Zn (\% at.)}{Cd (\% at.) + Zn (\% at.)} \quad [143]$$

y expresa la proporción en % atómico de uno y otro catión presentes en la película. Para calcular esa composición se utiliza la ecuación empírica <sup>(116-122)</sup>:



**Fig. 132** : Representación de  $\alpha^2$  frente a  $h\nu$  para dos muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con  $X_B = 0.5$  y  $0.9$ .

$$E_g = E_g(X_f=0) + 0.9X_f + 0.3X_f^2 \quad [144]$$

que relaciona el gap de la aleación con la composición de ésta.

Los resultados que aparecen en la Tabla 58 coinciden con los que varios autores han presentado para este tipo de aleaciones obtenidas por este método <sup>(117-197)</sup>. No obstante, un análisis más atento de la Fig. 132 indica que además de esa zona lineal a energías altas, también hay otra zona lineal con diferente pendiente a energías más bajas. Esto parece corresponder a la presencia de otra transición óptica diferente. Al repetir para esa zona lineal de más bajas energías, el cálculo del gap para la otra posible transición óptica, se obtuvieron los resultados que aparecen en la Tabla 59. El valor calculado para esa primera transición óptica, que se llamará  $E_{g1}$ , está comprendido (salvo en el caso de ausencia de  $\text{CdSO}_4$  en el

**Tabla 59 :**  $E_g$  calculado en la región de bajas energías para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar en los que se varió  $X_B$ .

$X_B$	$E_{g1}$ (eV)
0.0	2.45
0.1	2.41
0.2	2.38
0.3	2.43
0.4	2.42
0.5	2.46
0.6	2.42
0.7	2.40
0.8	2.49
0.9	2.50
1.0	-

baño) entre 2.38 y 2.50 eV. Este valor coincide con el gap del CdS (dentro de una dispersión aceptable), lo que parece indicar la presencia de esta sustancia como fase independiente en estos depósitos.

Asumir la presencia de CdS como fase independiente en los depósitos de CdS-ZnS requiere un replanteamiento de la interpretación de las propiedades ópticas del material. Así, suponiendo la coexistencia de al menos dos sustancias semiconductoras con coeficientes de absorción óptica y gaps diferentes, se reinterpreto el coeficiente de absorción óptica de estos

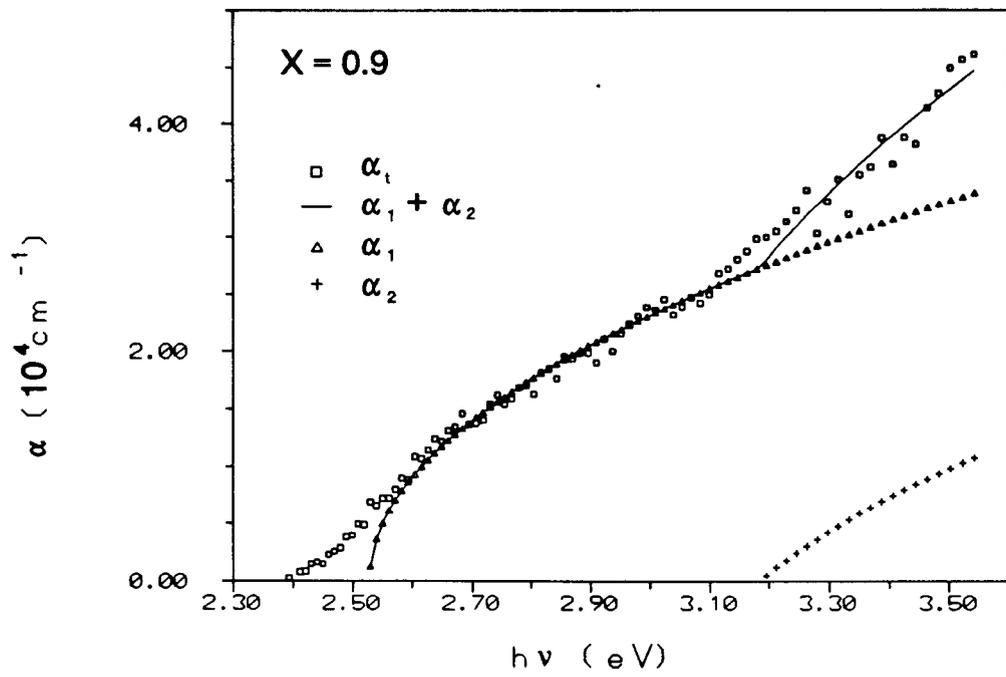
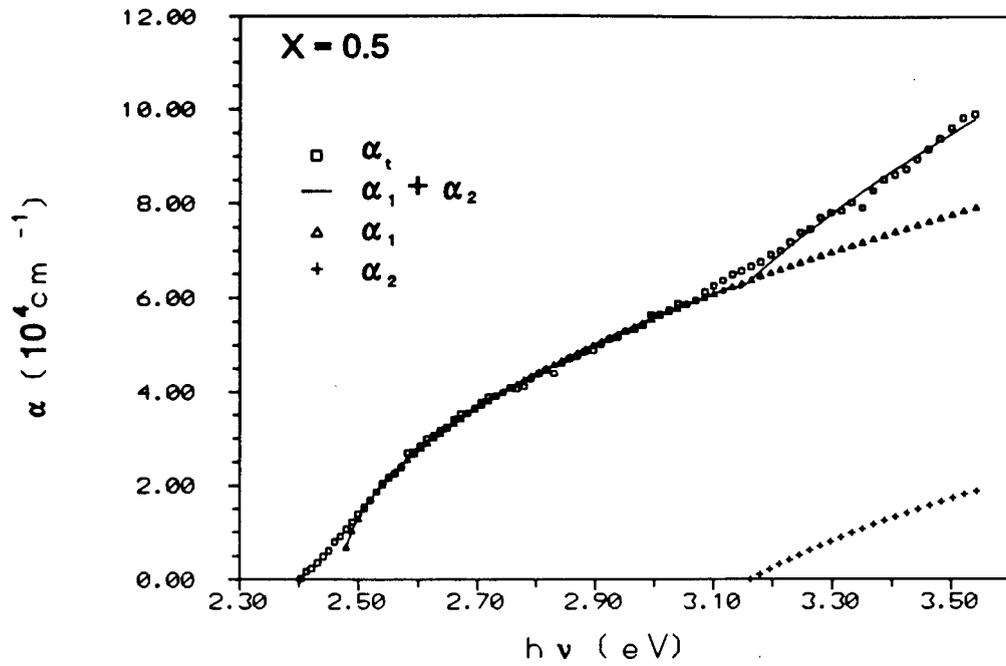
depósitos según el modelo propuesto por Basol y col. <sup>(254)</sup> para bicapas CdTe/CdS. Según ese modelo, el coeficiente de absorción óptica global ( $\alpha$ ) se puede interpretar como la convolución de dos regiones: una, a bajas energías, donde  $\alpha$  coincide con el coeficiente de absorción óptica de la sustancia que absorbe a más baja energía ( $\alpha_1$ ) y mientras no lo hace la otra sustancia, y una segunda zona, a energías mayores, en que  $\alpha$  es la suma de  $\alpha_1$  y el coeficiente de absorción óptica de la sustancia que absorbe a partir de energías mayores ( $\alpha_2$ ). Así, la forma correcta de calcular  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  es la siguiente: en la región de bajas energías, visto que:

$$\alpha_1^2 = A_1 (h\nu - E_{g1}) \quad [145]$$

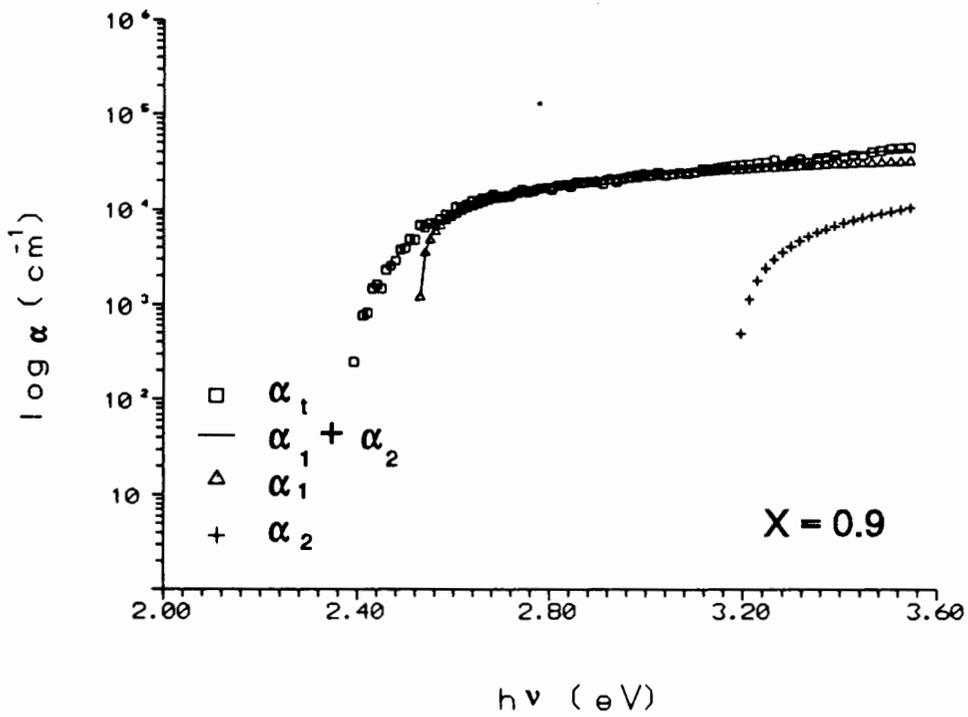
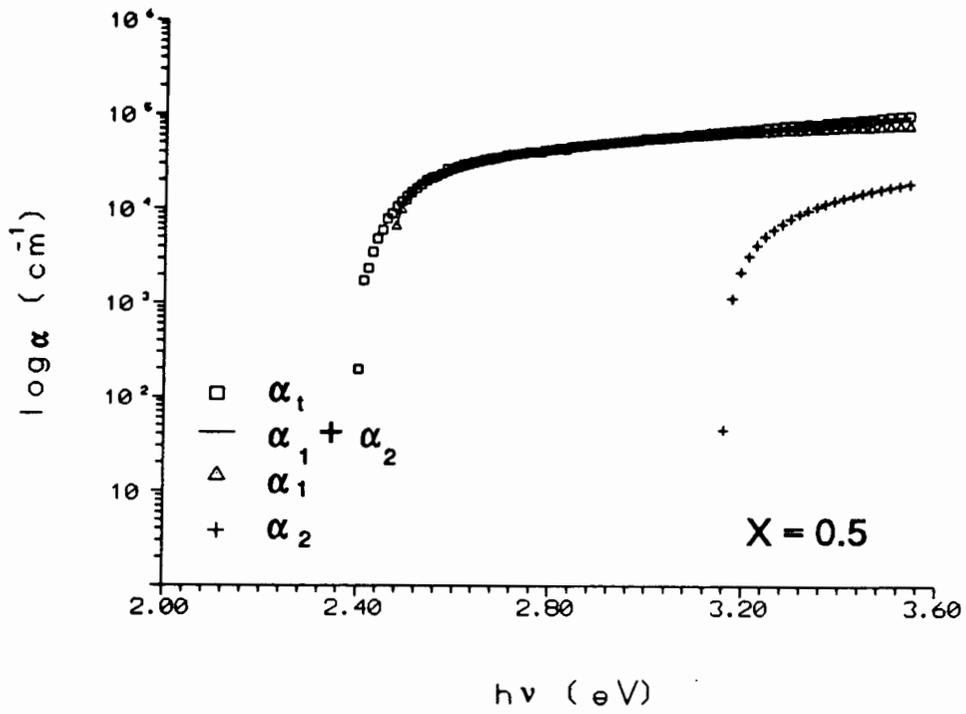
donde  $E_{g1}$  es, como ya se ha indicado, el gap de la sustancia que absorbe a menor energía y  $A_1$  una constante relacionada con las masas efectivas asociadas con las bandas involucradas en la transición óptica,  $E_{g1}$  y  $A_1$  se calculan a partir del ajuste lineal por mínimos cuadrados de la representación de  $\alpha_1^2$  frente a  $h\nu$  en la región de bajas energías. Una vez calculados  $E_{g1}$  y  $A_1$ , se genera, a partir de ellos, un  $\alpha_1$  extrapolado a todo el intervalo de energías y se calcula  $\alpha_2$  como  $\alpha - \alpha_1$ . En la Fig. 133 se han representado los valores de los coeficientes de absorción óptica,  $\alpha$  (calculado a partir de los espectros de T y R),  $\alpha_1$  (calculado a partir de la transición óptica a más baja energía),  $\alpha_2$  (calculado a partir del ajuste de  $\alpha - \alpha_1$ ) y  $\alpha_1 + \alpha_2$ . Como puede verse, se produce un excelente acuerdo entre el valor de  $\alpha$  calculado a partir de los datos experimentales de T y R y los valores de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  calculados suponiendo la validez del modelo ya explicado. La Fig. 134 representa en forma logarítmica los resultados de la figura anterior; en ella se aprecia mejor la presencia de las dos transiciones ópticas mencionadas.

Una vez calculado  $\alpha_2(h\nu)$  y suponiendo que la segunda transición óptica era directa, como parecía evidente a partir de la Fig. 132, se calculó el valor de  $E_{g2}$  (gap de la transición a energías mayores) a partir del ajuste lineal, por mínimos cuadrados, de la representación de  $\alpha_2^2$  frente a  $h\nu$ . Los resultados obtenidos para muestras preparadas en baños con diferentes valores de  $X_B$ , así como la composición de la aleación CdS-ZnS responsable de esa segunda transición óptica, calculada a partir de la ecuación [144], se presentan en la Tabla 60. Como puede verse, en todos los casos, salvo en los binarios puros, le corresponde a la segunda transición un gap en torno a 3.22 eV, que corresponde a una aleación CdS-ZnS de composición  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ .

Así pues, según el análisis de las propiedades ópticas del material depositado, parece que salvo en el caso de los  $X_B = 0.0$  y  $1.0$ , en todos los casos se encuentran presente CdS y  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , no observándose la aparición de una fase intermedia de composición gradual.



**Fig. 133** : Valores de  $\alpha_t$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_1 + \alpha_2$  calculados para dos muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar, con  $X_B$  de 0.5 y 0.9.



**Fig. 134 :** Valores de  $\log \alpha_t$ ,  $\log \alpha_1$ ,  $\log \alpha_2$  y  $\log (\alpha_1 + \alpha_2)$  calculados para dos muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar, con  $X_B$  de 0.5 y 0.9.

**Tabla 60 :**  $E_{g2}$  y  $X_f$  calculados para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con diferentes relaciones  $X_B$ .

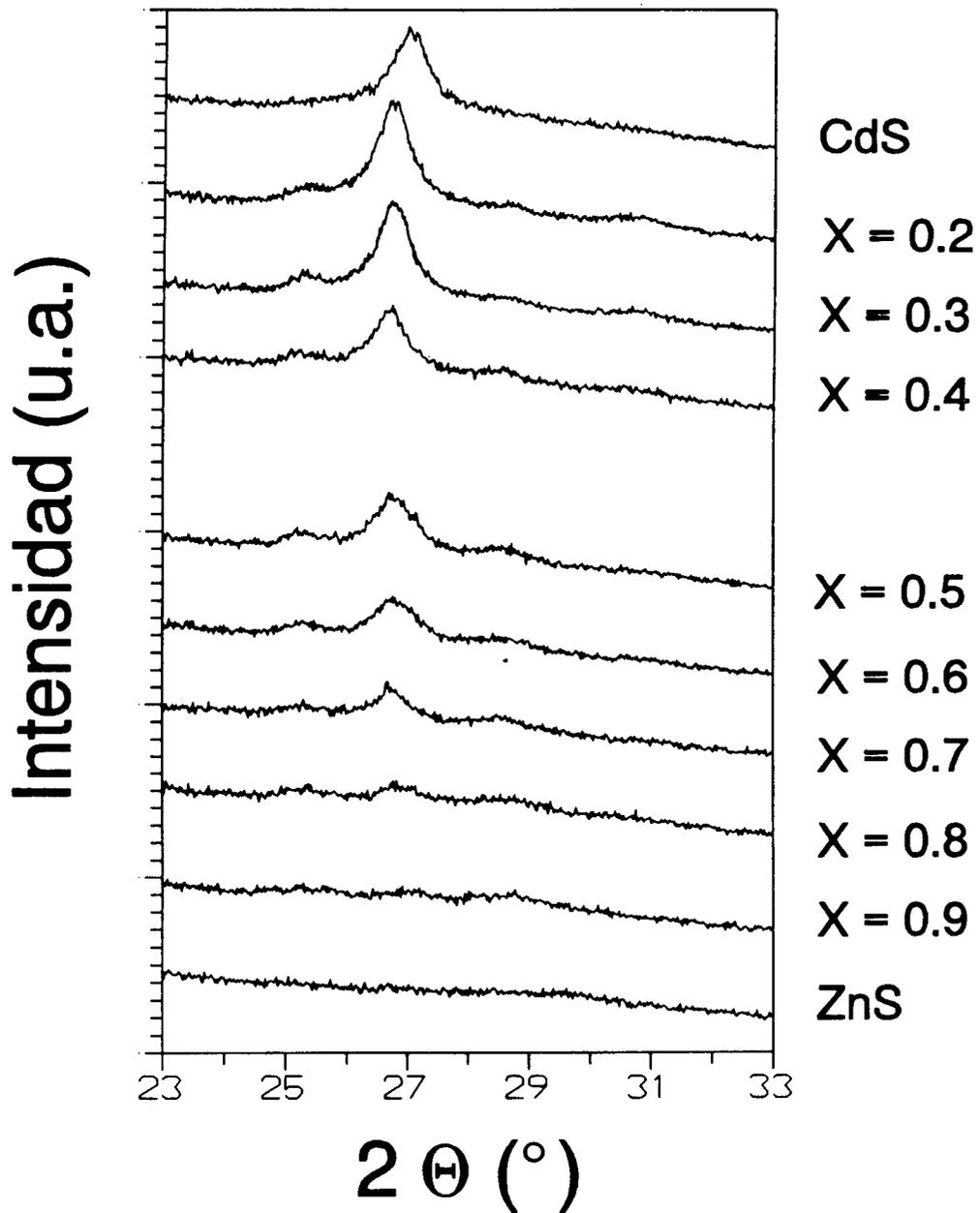
$X_B$	$E_{g2}$ (eV)	$X_f$
0.0	2.45	0.00
0.1	3.20	0.68
0.2	3.26	0.72
0.3	3.21	0.69
0.4	3.22	0.69
0.5	3.24	0.71
0.6	3.20	0.68
0.7	3.20	0.68
0.8	3.23	0.70
0.9	3.26	0.72
1.0	3.60	1.0

### 3.8.2 Estructura y composición de las láminas de CdS-ZnS.

#### 3.8.2.1 Difracción de rayos X.

En este caso el estudio de difracción de rayos X sólo se realizó mediante la técnica de ángulos de incidencia rasante, ya que la difracción convencional no dio ningún resultado para películas compuestas de un solo depósito, y depósitos sucesivos daban lugar a películas poco homogéneas y muy poco adherentes. La Fig. 135 muestra los diagramas de difracción obtenidos para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar en los que se varió  $X_B$ . En esa figura se observa que para el caso de CdS puro aparece un pico centrado en un ángulo  $2\theta=26.8^\circ$  ( $d=3.33 \text{ \AA}$ ) que, tal como se vio en el capítulo correspondiente al CdS, corresponde al plano (002) del CdS hexagonal. A medida que se introduce  $\text{ZnSO}_4$  en el baño de reacción, se observa que la presencia de ese pico correspondiente a CdS se mantiene con una intensidad decreciente, hasta desaparecer totalmente para un valor de  $X_B$  entre 0.8 y 0.9. No se observa ningún otro pico que justifique la presencia de alguna otra sustancia con la cristalinidad suficiente para dar picos de difracción de rayos X.

Por lo tanto, se concluye de este estudio la presencia de CdS puro en los depósitos de CdS-ZnS al menos hasta un  $X_B$  de 0.8. Este resultado confirma las impresiones obtenidas del análisis de las propiedades ópticas de estos depósitos.



**Fig. 135 :** Difractogramas obtenidos mediante la técnica de ángulos de incidencia rasante, para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con diferentes  $X_B$ .

### 3.8.2.2 Estudio de la composición de los depósitos de CdS-ZnS mediante XPS.

Se prefirió esta técnica de análisis, frente a la que se había empleado para este tipo de determinaciones anteriormente (XRF combinado con EDAX), por la dificultad de obtener patrones adecuados mediante EDAX para utilizarlos en XRF (se comentará esa dificultad en el capítulo correspondiente a EDAX).

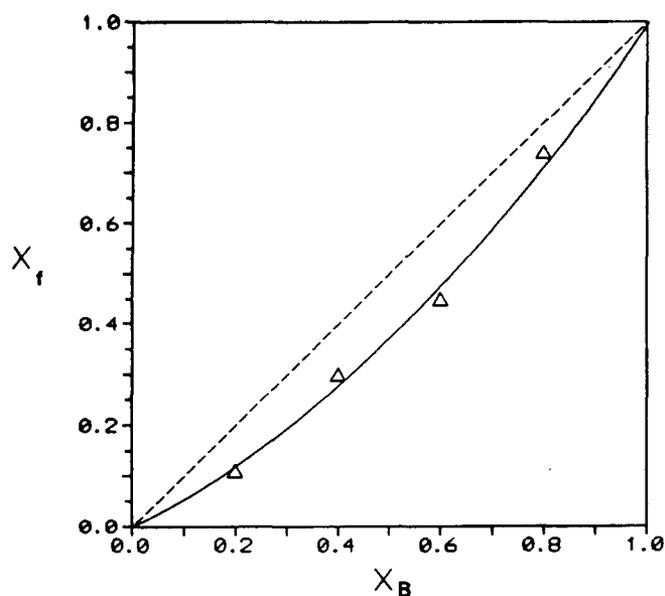
Es conveniente comentar en este momento que el análisis mediante XPS es muy selectivo en profundidad, pero puede catalogarse como una técnica de análisis integral en lo que a la extensión del área analizada se refiere, en este caso unos 4 mm<sup>2</sup>, lo que impide diferenciar heterogeneidades laterales.

Las muestras analizadas mediante XPS fueron muestras preparadas en baños estándar con  $X_B$  de 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0. El análisis se realizó tras un suave decapado superficial de unos 25 Å. Tras ese decapado, las muestras presentaban aún una pequeña fracción de sodio, carbono y oxígeno de contaminación, así como una fracción de oxígeno en CdO o ZnO (en torno al 6 - 8 % del total de átomos detectados en todos los casos), no siendo posible distinguir si se trataba de uno u otro compuesto. Por ello se sustrajo ese porcentaje de la suma del porcentaje de átomos de cinc y cadmio presentes. No se observó la presencia de átomos de azufre en otras especies que no fueran CdS o ZnS. El resultado de la cuantificación atómica en % tras los cálculos correspondientes, así como el valor de  $X_f$  determinado mediante XPS, aparecen en la Tabla 61. En ella se puede observar que las muestras presentan en general un leve defecto de átomos de azufre, similar al observado en

**Tabla 61 :** Cuantificación de los resultados de XPS, expresada en % atómico, para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar, con  $X_B$  de 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0.

$X_B$	Zn (% at.)	Cd (% at.)	S (% at.)	$X_f$
0.0	-	52.1	47.9	0.00
0.2	5.9	48.0	46.1	0.11
0.4	14.3	36.9	48.8	0.28
0.6	24.1	28.4	47.5	0.46
0.8	38.7	12.2	49.1	0.76
1.0	51.5	-	49.5	1.00

los binarios puros. En la Fig. 136 se han representado los valores de  $X_f$  calculados a partir de los resultados de XPS, frente a  $X_B$ . Como puede apreciarse, la relación  $X_f$  determinada mediante XPS es muy similar a la relación  $X_B$ , presentando sólo una leve desviación del comportamiento lineal. Este resultado indica que pese a la presencia de al menos dos fases diferentes (CdS y Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S), según se vio a partir de las propiedades ópticas, se puede



**Fig. 136 :** Representación gráfica de  $X_f$  determinado mediante XPS frente a  $X_B$ .

controlar la proporción de Zn y Cd presentes en el depósito a partir de la relación  $X_B$  del baño.

Por otra parte, si se suponen los depósitos formados únicamente por  $CdS + Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , se tiene que la composición atómica de los depósitos vendrá dada por:

$$Cd_{1-x_f}Zn_{x_f}S = \beta_1 CdS + \beta_2 Cd_{0.3}Zn_{0.7}S \quad [146]$$

donde  $\beta_1$  y  $\beta_2$  están comprendidos entre 0 y 1 y expresan la proporción de una y otra sustancia presentes en la muestra. En ese caso, el máximo contenido de cinc se produciría cuando  $\beta_1=0$  y tendría un valor de  $X_f=0.7$ . Esto evidentemente no se cumple, puesto que como puede verse en la Tabla 61, cuando  $X_B=0.8$  ya se supera ese límite de  $X_f=0.7$ . El motivo más probable para este desacuerdo es que, además de esas dos fases independientes ( $CdS$  y  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ ), también se forme una fracción de  $ZnS$  hasta completar la estequiometría

determinada por XPS, aunque esa sustancia no se detectó mediante las medidas ópticas ya que la absorción óptica por parte del ZnS tiene lugar a unas energías en que se ve enmascarada por la fuerte absorción resultante de la suma de la absorción debida a las otras dos sustancias presentes.

### 3.8.2.3 Estudio de la microtopografía de los depósitos de CdS-ZnS mediante SEM.

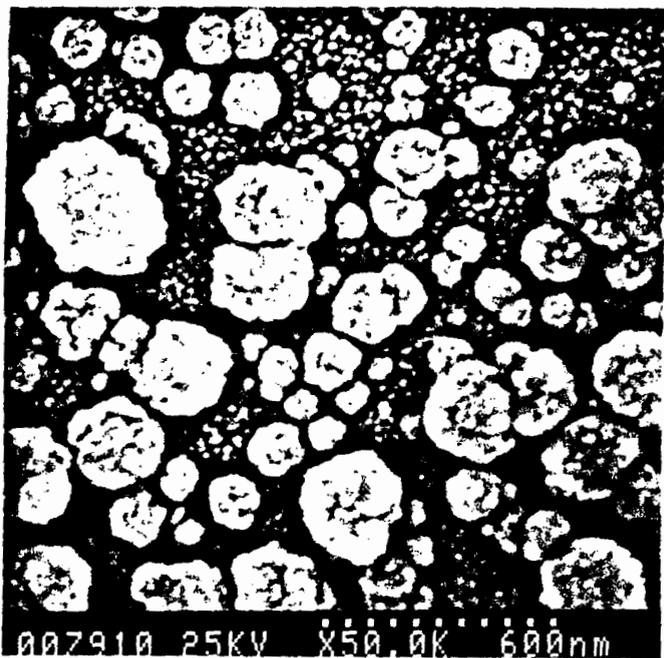
Las Fig. 137 a - d presentan las micrografías obtenidas mediante SEM en cuatro muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con  $X_B$  de 0.2, 0.6, 0.9 y 0.97. Como puede verse, las películas cubren totalmente el sustrato y están compuestas de una mezcla de dos estructuras diferentes. Se observa claramente la presencia de una fina estructura que tapiza totalmente el sustrato y una serie de agregados gruesos distribuidos por la superficie de los depósitos. La densidad de agregados gruesos disminuye al aumentar el contenido de cinc en el baño de preparación, al mismo tiempo que su diámetro aumenta. Al comparar estos depósitos con los correspondientes a los binarios puros preparados en condiciones estándar (ver capítulos correspondientes), parece bastante claro que la estructura fina que tapiza la superficie se asemeja mucho a la encontrada en los depósitos de ZnS. Sin embargo, no se aprecia ninguna similitud aparente entre los granos gruesos presentes en los depósitos de CdS-ZnS y alguna de las estructuras presentes en los depósitos de los binarios puros.

### 3.8.2.4 Estudio de la estructura y composición de los depósitos de CdS-ZnS mediante TEM, ED y EDAX.

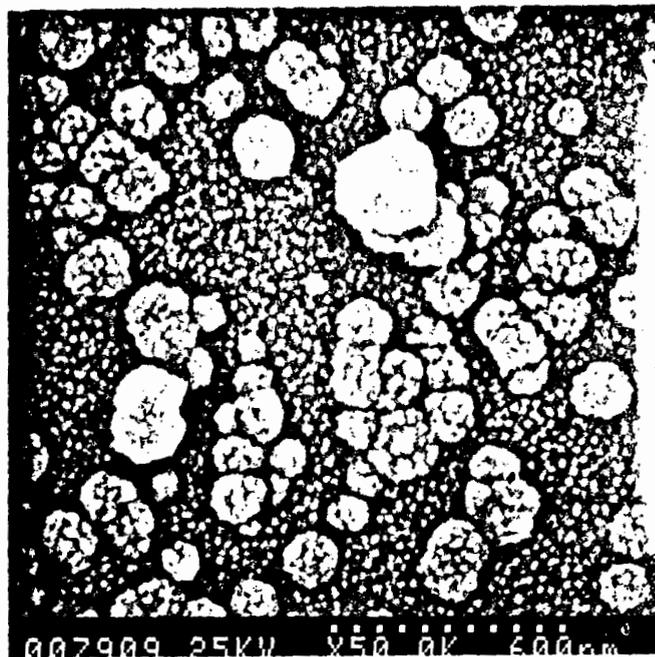
Después de comprobar mediante SEM la presencia de dos estructuras diferentes en los depósitos de CdS-ZnS, era muy importante intentar identificar el origen de esas dos estructuras. Esto es algo que nos permite hacer la microscopía de transmisión asociada con difracción de electrones y EDAX, ya que permite estudiar de forma localizada cada una de las estructuras presentes.

Al mirar las imágenes que se obtenían mediante TEM, se apreciaba la presencia de una serie de estructuras gruesas distribuidas por la superficie del sustrato, y en algún caso se llegaba a detectar la estructura fina que se había visto mediante SEM. El aspecto de las estructuras gruesas era el de granos compactos recubiertos de una capa menos compacta, que a medida que iba aumentando el contenido de cinc del baño de preparación iba aumentando de grosor. En las Fig. 138 a - d se muestran las micrografías de TEM de dos muestras preparadas en baños con  $X_B$  de 0.5 y 0.8. En las Fig. 138 a y b se pueden ver los granos compactos de aspecto regular, muy parecidos a los que se encontraron en los depósitos de CdS, y los granos más finos que cubren el sustrato. Un mayor detalle de las Fig. 138 a y b se muestra en las Fig. 138 c y d; en ellas se ve cómo esos granos gruesos están recubiertos de una fina capa con una estructura menos compacta. Las Fig. 139 a - d muestran una vista general y un mayor detalle de dos muestras preparadas en baños con  $X_B$  de 0.9 y 0.93. En ellas se ve cómo la capa exterior, menos densa, aumenta de grosor y cómo en algunos casos en que esos granos están próximos, éstos se funden a través de esa capa exterior. Por otra parte, se observa que la densidad de granos gruesos disminuye al aumentar  $X_B$ , lo que va acompañado de un aumento del diámetro de esos granos debido al aumento de la capa exterior.

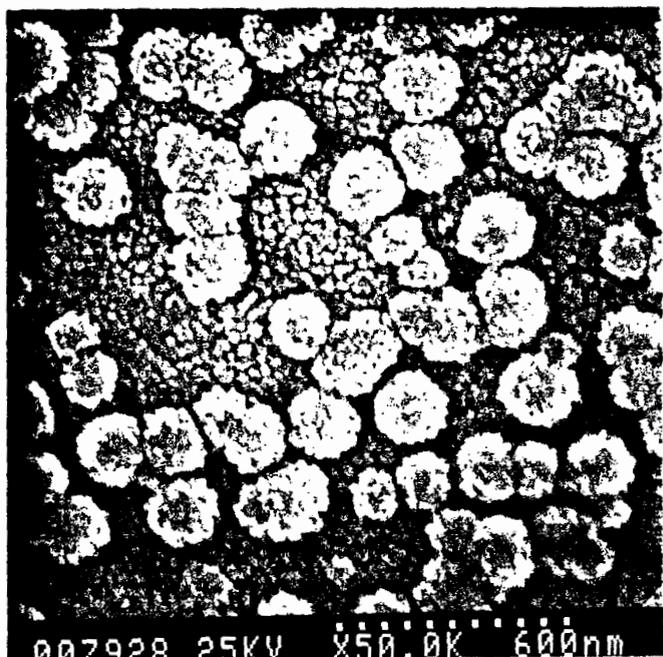
El aspecto de estas micrografías indica que las estructuras gruesas vistas mediante



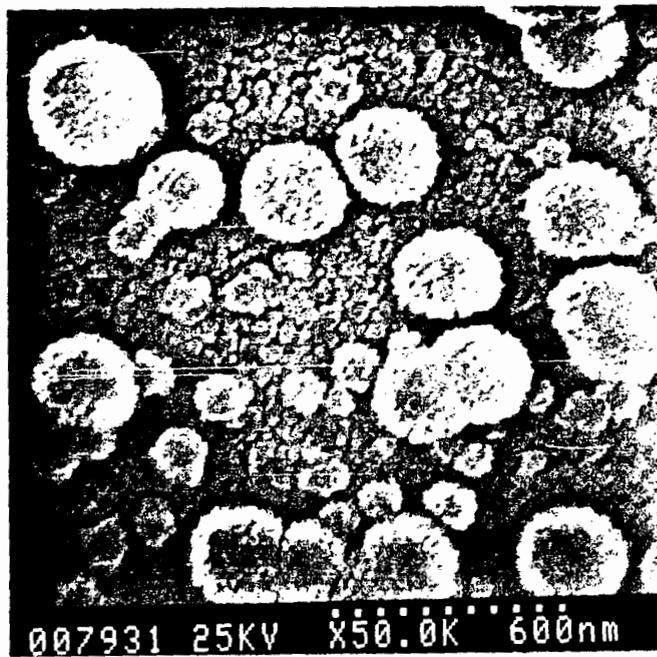
(a)



(b)

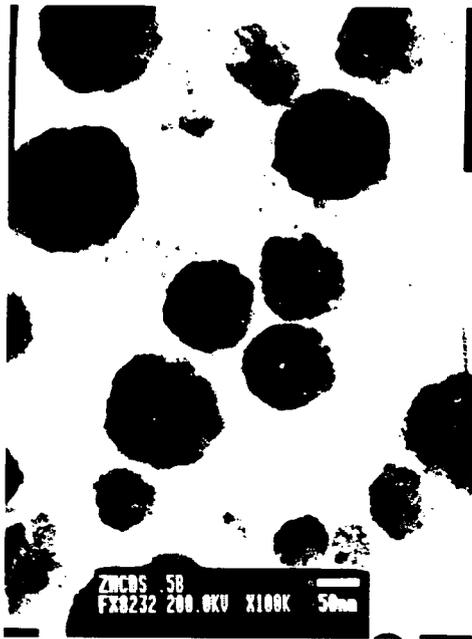


(c)



(d)

**Fig. 137** : Micrografías de SEM de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños estándar con  $X_B = 0.2$  (a),  $0.6$  (b),  $0.9$  (c) y  $0.93$  (d).



(a)



(b)



(c)

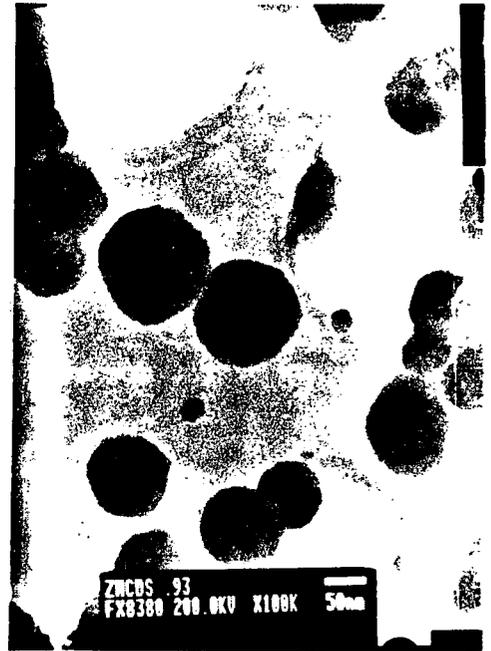


(d)

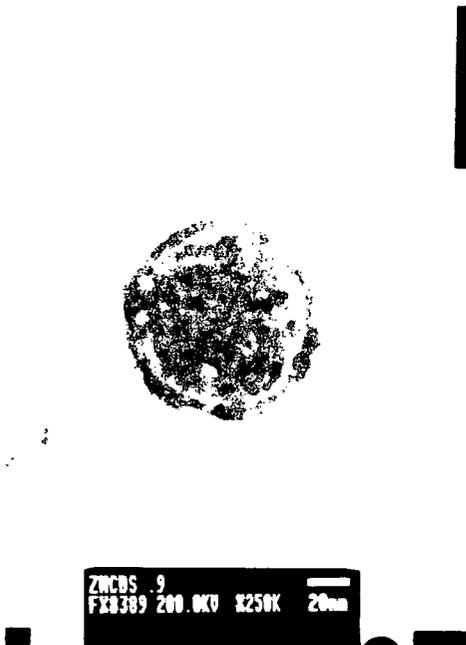
Fig. 138 : Micrografías de TEM de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños de  $X_B$  de 0.5 (a y c) y 0.8 (b y d).



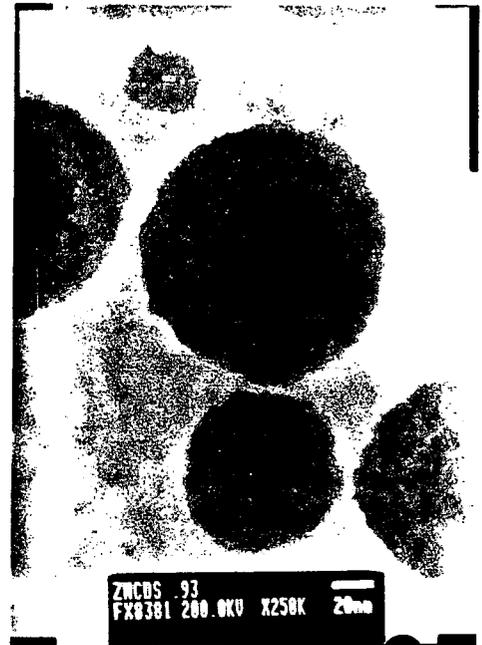
(a)



(b)



(c)



(d)

**Fig. 139** : Micrografías de TEM de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños de  $X_b$  de 0.9 (a y c) y 0.93 (b y d).

SEM son estos mismos granos, que se componen de un núcleo compacto de aspecto regular, muy similares a los granos encontrados en los depósitos de CdS, que está rodeado de una capa menos densa con estructura diferente.

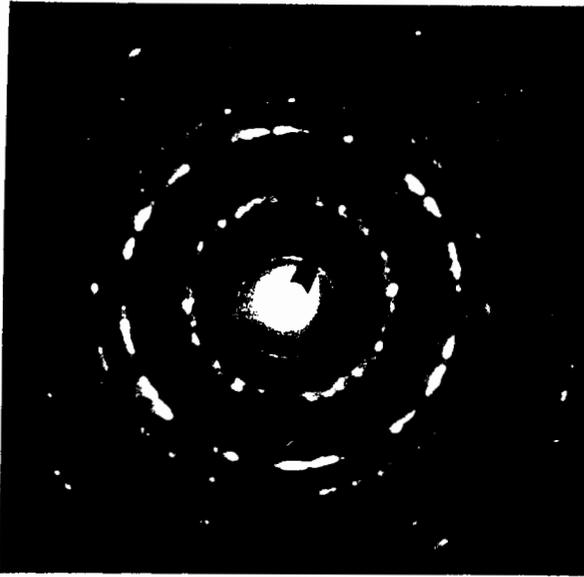
La difracción de electrones, tanto de un área más general, como cuando se centró en grupos de granos gruesos, reflejó la presencia de una serie de anillos que indicaban la naturaleza policristalina de las muestras. Las Fig. 140 a - d presentan los diagramas de difracción de varias muestras preparadas con  $X_B = 0.2$  (a), 0.4 (b), 0.6 (c) y 0.8 (d). Como puede verse, no hay prácticamente ninguna variación de unos diagramas a otros, observándose en todos los casos que los anillos más intensos tienen prácticamente el mismo radio. Por otra parte, tal como puede verse, esos anillos se componen de una serie de puntos, tal como ocurría con el CdS, lo que es un indicio de la buena cristalinidad de los granos que originan esa difracción. La Tabla 61 muestra los espaciados interplanares calculados a partir de los diagramas de difracción de electrones de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas

**Tabla 62** : Espaciado interplanar calculado a partir de los diagramas de difracción de electrones para una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas con diferentes  $X_B$ .

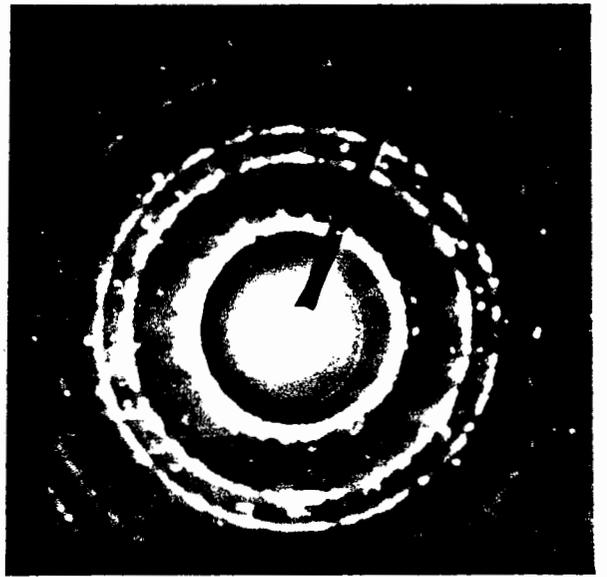
$X_B$	$d_1(\text{Å})$	$d_2(\text{Å})$	$d_3(\text{Å})$	$d_4(\text{Å})$
0.0	3.49	2.05	1.88	1.74
0.2	3.49	2.09	-	1.81
0.4	3.49	2.09	1.96	1.81
0.6	3.49	2.09	1.96	1.81
0.8	3.49	2.05	1.88	1.74
1.0	3.14	1.92	1.62	-

con diferentes  $X_B$ . También se han incluido los espaciados correspondientes a los anillos más intensos de los binarios puros. Como puede verse claramente, no se produce una variación gradual entre los espaciados correspondientes a uno y otro binario, sino que las muestras preparadas en condiciones intermedias presentan unos espaciados que coinciden casi totalmente con los del CdS puro. De hecho, en el caso de  $X_B=0.8$ , los espaciados calculados son idénticos a los que se calcularon para CdS. Esto parece indicar que en todos los casos intermedios sólo se detecta la presencia de CdS policristalino y que la pequeña diferencia en los valores de  $d$  es debida al efecto de la matriz. Por otra parte, la coincidencia de los espaciados de las muestras de CdS-ZnS con los de CdS puro indica que el CdS presente en los depósitos de CdS-ZnS tiene estructura hexagonal, tal como se vio para CdS. La ausencia de difracciones correspondientes a ZnS o algún compuesto intermedio se debe probablemente a la baja cristalinidad y cantidad de las posibles especies presentes.

Como ya se comentó al estudiar la composición de estas muestras mediante XPS, no fue posible utilizar el análisis mediante EDAX para obtener patrones para la determinación



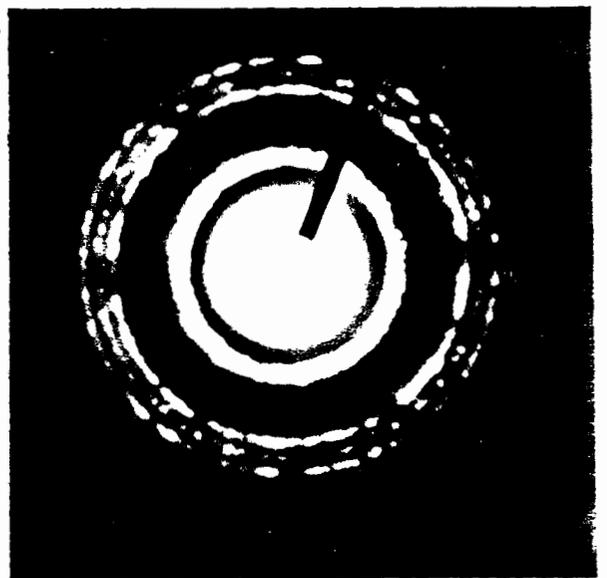
(a)



(b)



(c)

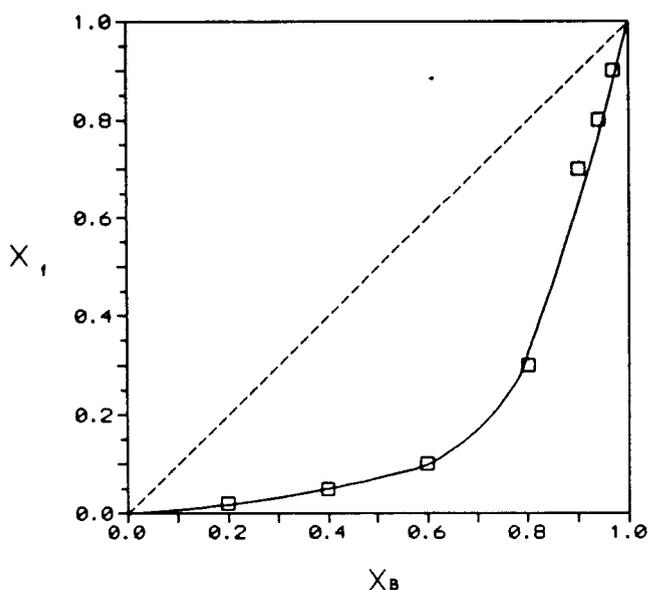


(d)

**Fig. 140** : Diagramas de difracción de electrones de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños con  $X_B = 0.2$  (a),  $0.4$  (b),  $0.6$  (c) y  $0.8$  (d).

de la composición mediante XRF. La razón es que las muestras no eran homogéneas en composición, sino que presentaban zonas ricas en Cd (los granos gruesos) y zonas en las que predominaba el Zn (el resto de la superficie de las muestras). El análisis de zonas suficientemente amplias de las muestras como para tener una composición promedio, daba lugar a la aparición de picos muy intensos de níquel de la rejilla de soporte del substrato, que enmascaraban los resultados. Por este motivo, se utilizó el análisis mediante EDAX para estudiar la diferencia entre los granos gruesos y el resto de la superficie de las muestras de CdS-ZnS.

El análisis de zonas en las que no había granos gruesos indicaba la presencia exclusivamente de ZnS de estequiometría similar a la estándar encontrada en los depósitos de ZnS puro y sólo trazas de Cd. En los granos gruesos se encontró la presencia de Cd, Zn y S. La Fig. 141 muestra cómo varía  $X_f$ , determinado mediante EDAX en los granos



**Fig. 141** : Variación de  $X_f$ , determinado mediante EDAX, en los granos gruesos de los depósitos de CdS-ZnS al variar la relación  $X_b$  en el baño de preparación.

gruesos, al variar el valor de  $X_B$ . No obstante, se debe tener en cuenta que los datos de esta figura son sólo orientativos, debido a la dificultad para seleccionar exclusivamente granos gruesos al realizar el análisis. Como puede apreciarse, el contenido de Zn en esos granos es mucho menor que el contenido global de Zn de los depósitos, según se vio por XPS, y se produce una incorporación gradual de ese elemento a los granos gruesos al aumentar el contenido de Zn del baño.

El análisis global de todos los resultados nos ha conducido a la siguiente interpretación: los depósitos se componen de una mezcla de CdS (como lo indican los resultados de las medidas ópticas, XRD y ED), ZnS (según se ha visto mediante EDAX) y  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (según los resultados de medidas ópticas). Estas especies se distribuyen en los depósitos de la siguiente forma: la película fina y compacta que cubre los substratos observada por SEM, se compone, tal como lo revela el análisis por EDAX, exclusivamente de ZnS; los granos gruesos están formados por un núcleo de CdS, como lo indica la difracción de electrones, y una capa externa de  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ . A esta conclusión se llega ante la evidencia de que los granos gruesos contienen CdS puro y Zn en alguna forma, así como de que en esos granos se encuentran dos fases diferentes, una interna compacta, similar a los granos vistos en los depósitos de CdS, y una externa menos densa, que también es distinta de la que forma la película que cubre los substratos de forma continua, que según parece se compone de ZnS. Dado que se ha detectado por medidas ópticas la presencia de la fase intermedia  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$ , además de CdS y ZnS, parece evidente que esta especie debe encontrarse sobre los núcleos de CdS. Existen en la literatura evidencias de un crecimiento similar. Abrahams y Buiocchi <sup>(255)</sup> encontraron que al provocar la precipitación homogénea de CdS y ZnS conjuntamente en disolución acuosa, se formaban unas partículas gruesas formadas por un núcleo denso de CdS puro, una región intermedia de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  de composición indeterminada y una capa exterior de ZnS puro, que presentaba una estructura menos densa que el núcleo de CdS.

Llegados a este punto hay que preguntarse porqué  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  y no cualquier otra fase intermedia o simplemente una composición intermedia gradual. La justificación se apoya en razones cristalográficas. Aunque no se ha podido obtener por este método (CBD) una composición continua entre CdS y ZnS, sí se han obtenido monocristales de estas aleaciones por otros métodos, comprobándose que salvo en el intervalo de composiciones extremadamente ricas en Zn ( $X > 0.9$ ), estas aleaciones cristalizan con estructura wurtzita <sup>(119)(256)(257)(258)</sup>. Por otra parte, en monocristales en los que la composición se había determinado de forma extremadamente precisa, se comprobó que la estructura cristalina de estas aleaciones siguen la ley de Vegard de forma ideal <sup>(259)</sup>, de manera que los parámetros de red  $c$  y  $a$  evolucionan con la composición de la aleación según:

$$c = 6.7168 - 0.4597 X \quad [147]$$

$$a = 4.1370 - 0.3165 X \quad [148]$$

Por otro lado, se sabe que la estructura tipo wurtzita se basa en la interpenetración de dos redes hexagonales compactas (hcp) desplazadas una de otra una distancia de  $(3/8)^{1/2} \cdot a_0$ , donde  $a_0$  es la distancia del vecino más próximo en la red hcp. Así, la estructura global debe tener una relación ideal  $c_0/a_0 = 1.633$  (22), de manera que cualquier distorsión de esa relación ideal

da lugar a un aumento de la energía de red <sup>(257-259)</sup>. A partir de las ecuaciones [147], [148] se puede calcular que la relación  $c/a$  en estas aleaciones varía con la composición según:

$$\frac{c}{a} = 1.6238 + 0.01376 X \quad [149]$$

que alcanza esa razón ideal justo para  $X=0.7$ . Así, parece evidente que son razones de estabilidad las que justifican que sean esas tres fases ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ ) y no otras las que se forman.

Sabido todo esto y conocidos los mecanismos de depósito de los binarios, se puede proponer que los depósitos de  $\text{CdS-ZnS}$  se forman siguiendo una secuencia de pasos. Primero se formará  $\text{CdS}$ , cuya velocidad de formación es más rápida, hasta que la concentración disminuye a un nivel en que la velocidad baja lo suficiente para que empiece a incorporarse  $\text{Zn}$  formando  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  sobre los granos de  $\text{CdS}$  existentes, y por último, cuando se ha consumido prácticamente todo el  $\text{Cd}^{2+}$  en el baño, empieza a formarse  $\text{ZnS}$ , que se consume más tarde como consecuencia de la menor velocidad de formación. Esta secuencia explica la presencia de granos gruesos dispersos en el depósito, cuya densidad disminuye al disminuir el contenido de  $\text{Cd}^{2+}$  en el baño, ya que se alcanzará antes el punto en que empieza a formarse  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$  sobre los granos de  $\text{CdS}$ , y el número de estos granos será menor. También se explica así que la capa de exterior de los granos gruesos sea más voluminosa a medida que disminuye el contenido de  $\text{Cd}^{2+}$  en el baño, ya que al haber menos granos, esa especie se reparte entre menos centros y su volumen aumentará. Por último, la formación de  $\text{ZnS}$  después de la formación de los granos gruesos justifica la presencia de una capa continua y de grano fino que cubre la superficie del sustrato entre esos granos, de características muy similares a las encontradas en los depósitos de  $\text{ZnS}$ .

### 3.8.3 Características eléctricas de las láminas de $\text{CdS-ZnS}$ .

En este caso la caracterización eléctrica se limitó al estudio de la conductividad de los depósitos preparados en baños con diferentes valores de  $X_B$ . Por otra parte, hay que señalar que sólo mostraron fotosensibilidad los depósitos de  $\text{CdS}$  puro (con un factor de fotosensibilidad en torno a  $10^3$ ), mientras el resto de composiciones no daban lugar a muestras fotosensibles a pesar de la evidente presencia en ellas de  $\text{CdS}$ . La Tabla 63 presenta las conductividades medidas en una serie de muestras preparadas en baños con diferentes valores de  $X_B$ . Como puede verse, se produce una disminución gradual de la conductividad al aumentar el contenido de  $\text{Zn}^{2+}$  del baño, tomando valores entre los estándar de los binarios puros. Esta disminución es gradual hasta un valor de  $X_B$  de 0.4 a partir del cual la conductividad no disminuye y alcanza un valor similar al de los depósitos de  $\text{ZnS}$ . La razón parece encontrarse en la estructura de los depósitos. Cuando la densidad de granos gruesos, que contienen  $\text{CdS}$ , es muy alta, estos granos se encuentran en contacto de manera que la conducción eléctrica se produce mayoritariamente a través de granos de  $\text{CdS}$ , más conductores, separados por una capa fina de  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ , menos cristalina y menos conductora, que da lugar a una disminución de la conductividad respecto a la de  $\text{CdS}$  puro y a la desaparición de la fotoconductividad por recombinación de los pares fotogenerados en la fase menos conductora. A medida que aumenta el espesor de esa capa disminuye la conductividad. Finalmente se llega a un punto en que los granos gruesos están tan separados que la conducción eléctrica se produce mayoritariamente a través de la película de  $\text{ZnS}$ , por

**Tabla 63 :** Conductividad en obscuridad de una serie de muestras de CdS-ZnS preparadas en baños con diferentes valores de  $X_B$ .

$X_B$	$d_{\text{terminal}} (\mu\text{m})$	$\sigma_D(10^{-8} \text{ Scm}^{-1})$
0.0	0.100	410.0
0.1	0.095	122.0
0.2	0.100	30.8
0.3	0.090	19.6
0.4	0.090	2.7
0.5	0.090	3.1
0.6	0.090	3.9
0.7	0.100	3.8
0.8	0.080	3.5
0.9	0.085	1.9
1.0	0.080	2.2

lo que se alcanzan conductividades similares a las de ZnS puro.

### 3.9 Aplicación de estos materiales a dispositivos CIS/VENTANA/ZnO .

Aunque no se ha realizado un estudio exhaustivo de la aplicación de estos materiales (CdS, ZnS, ZnSe y  $Cd_{1-x}Zn_xS$ ) a dispositivos del tipo CuInSe<sub>2</sub>/Ventana/ZnO, sí se han estudiado las características de una serie de dispositivos fabricados con estos materiales como ventana y utilizando para ello unos materiales de referencia como son: CuInSe<sub>2</sub> evaporado sobre sustratos conductores de vidrio/Mo que nos proporcionó el Institut für Physikalische Elektronik (IPE) de Stuttgart y ZnO preparado en nuestro laboratorio por "Sputtering" <sup>(204)</sup>, a 25°C a partir de un blanco de ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 % en peso), con un espesor de 0.7 - 0.8 μm, una transmitancia ≥ 80 % y una conductividad en torno a 35 Ω/□.

En todos los casos la fuente de iluminación empleada para la caracterización de estos dispositivos fue un simulador que contiene cuatro lámparas halógenas, que a unas ciertas distancia e intensidad de corriente nos proporcionan una densidad de potencia de 100 mW/cm<sup>2</sup>.

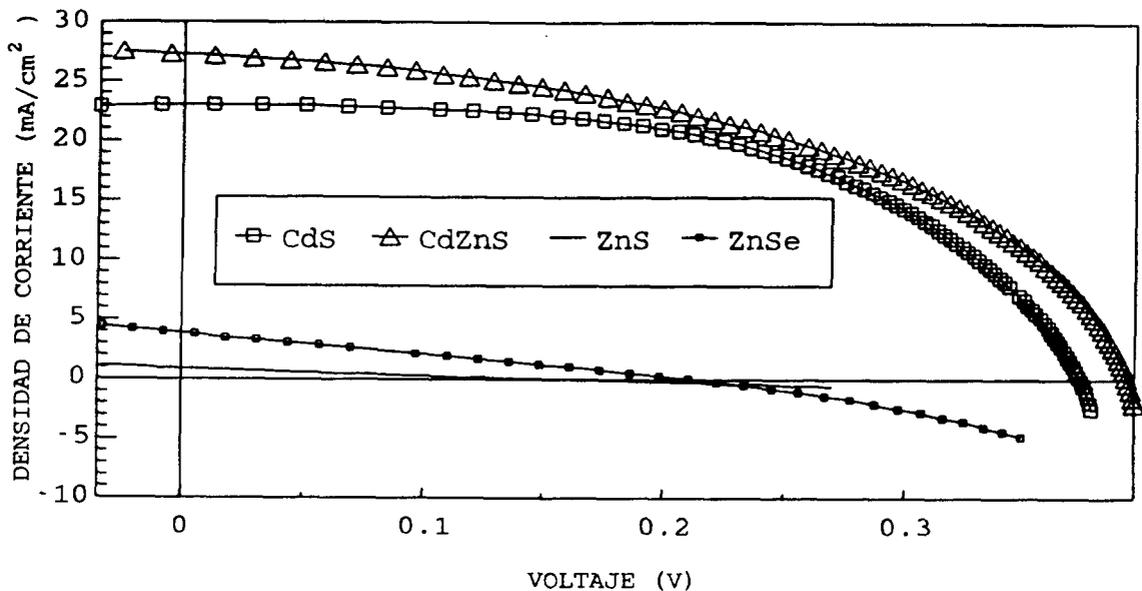
En primer lugar se estudió la aplicación, como capa ventana, de cada uno de los materiales preparados en un dispositivo de las características mencionadas. En el caso de las películas de CdS-ZnS, a pesar de no formarse una aleación del tipo  $Cd_{1-x}Zn_xS$ , se utilizó una composición del baño con  $X_B=0.3$ , que según los datos de XPS, da lugar a depósitos con una relación  $X_T=0.2$  que, en el caso de que se formase  $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ , sería la composición más adecuada para ser utilizada con CIS como absorbente, según se desprende de los valores relativos de la afinidad electrónica y los parámetros de red <sup>(9-10)</sup>.

La Fig. 142 muestra las curvas I-V de una serie de dispositivos preparados utilizando como ventana cada uno de los diferentes materiales estudiados. Se emplearon en todos los casos espesores en torno a 0.08 μm para la capa ventana. La Tabla 64 presenta los parámetros característicos de los dispositivos de la figura anterior. Como puede verse, se

**Tabla 64** : Parámetros característicos de los dispositivos de la figura anterior. Jsc es la corriente de cortocircuito, Voc el potencial de circuito abierto, FF el factor de llenado y Ef. la eficiencia de conversión.

Ventana	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	Área (cm <sup>2</sup> )	Ef. (%)
CdS	23.0	375	0.545	0.27	4.67
CdS-ZnS	27.3	392	0.479	0.27	5.11
ZnS	0.9	159	0.246	0.36	0.03
ZnSe	3.9	212	0.259	0.32	0.21

obtienen dispositivos aceptables en el caso de CdS y CdS-ZnS, y dispositivos muy pobres en los otros dos casos. No es de extrañar la mala calidad de los dispositivos con ZnS y ZnSe,



**Fig. 142 :** Curvas características I-V de una serie de dispositivos CIS/VENTANA/ZnO preparados con diferentes materiales ventana con espesores de aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$ .

ya que estos dos materiales presentaron conductividades muy bajas y nula fotoconductividad. No obstante, la evidencia de actividad fotovoltaica (especialmente los Voc) es un resultado prometedor, que indica que con un tratamiento adecuado para aumentar la conductividad de estos dos materiales (tratamientos térmicos, introducción de impurezas de carácter donador en el baño de preparación,...), podrían ser utilizados para este tipo de aplicación. Hay que resaltar también que, dentro de lo pobre de estos dos resultados, es mejor el resultado obtenido en el caso del ZnSe, a pesar de que las conductividades son similares, lo que probablemente se debe al mejor ajuste de la afinidad electrónica de este material con el CIS que la del ZnS <sup>(10)</sup>.

En el caso de los dispositivos de CdS y CdS-ZnS se obtienen resultados muy prometedores. Hay que resaltar que, pese a no formarse una aleación del tipo  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ , se obtiene un resultado mejor en ese caso, debido probablemente al mayor intervalo energético de transparencia de este material frente al CdS, que debe compensar la peor

conductividad de los depósitos de CdS-ZnS, que es evidente si se atiende al peor factor de forma que presenta el dispositivo fabricado con este material y que es un indicio de una mayor resistencia serie,  $R_s$  (parámetro característico de los dispositivos fotovoltaicos), en dicho dispositivo.

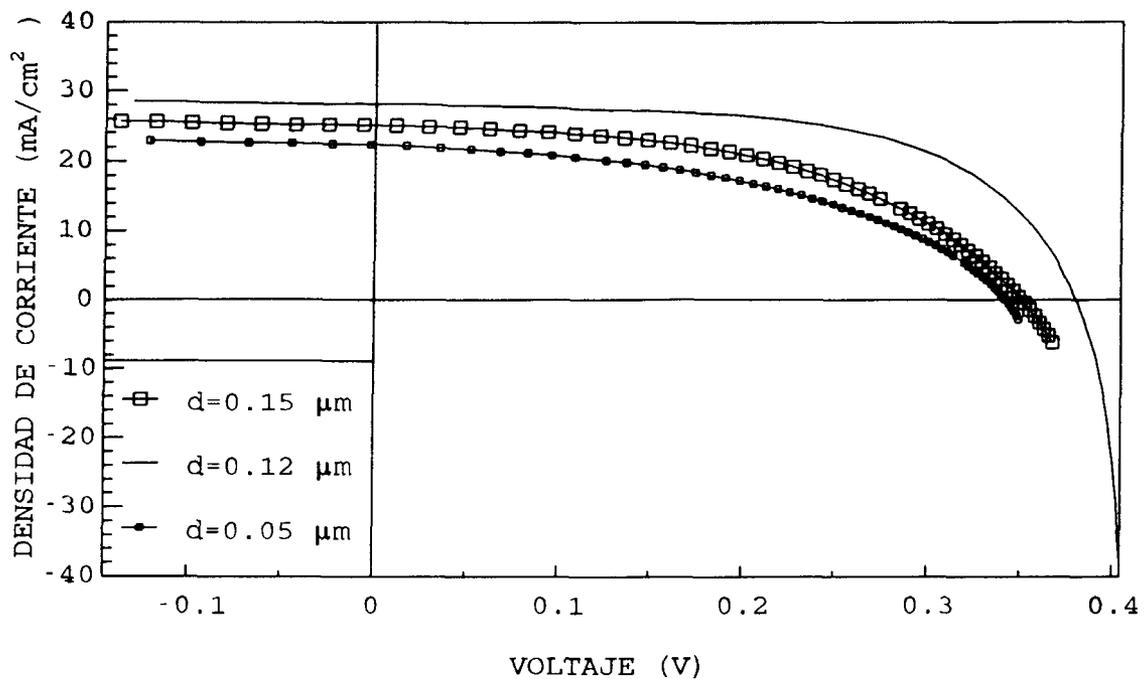
Una vez comprobado que todos estos materiales presentan actividad fotovoltaica en este tipo de dispositivos y que el material más prometedor de todos ellos es el CdS, se intentó optimizar las características de la capa de CdS para mejorar las características del dispositivo. Así, dado que el espesor de la capa va a ser el factor determinante en el compromiso que debe alcanzarse entre las características: buen recubrimiento (para evitar el contacto directo CIS-ZnO), conductividad y transparencia, para optimizar el dispositivo, se estudió a continuación cómo influía el espesor de la capa de CdS sobre las características del dispositivo.

La Fig. 143 muestra las curvas I-V medidas en tres dispositivos con capa ventana de CdS con diferentes espesores. En la Tabla 65 se han presentado los parámetros característicos de una serie de dispositivos con ventana de CdS de diferente espesor. Como puede verse, se

**Tabla 65 :** Parámetros característicos de una serie de dispositivos con ventana de CdS de diferente espesor.

d ( $\mu\text{m}$ ) CdS	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	Área (cm <sup>2</sup> )	Ef. (%)
0.050	22.4	342	0.460	0.29	3.52
0.075	23.0	375	0.545	0.27	4.67
0.100	27.7	374	0.507	0.24	5.24
0.120	28.7	380	0.604	0.16	6.59
0.150	25.1	351	0.496	0.27	4.37

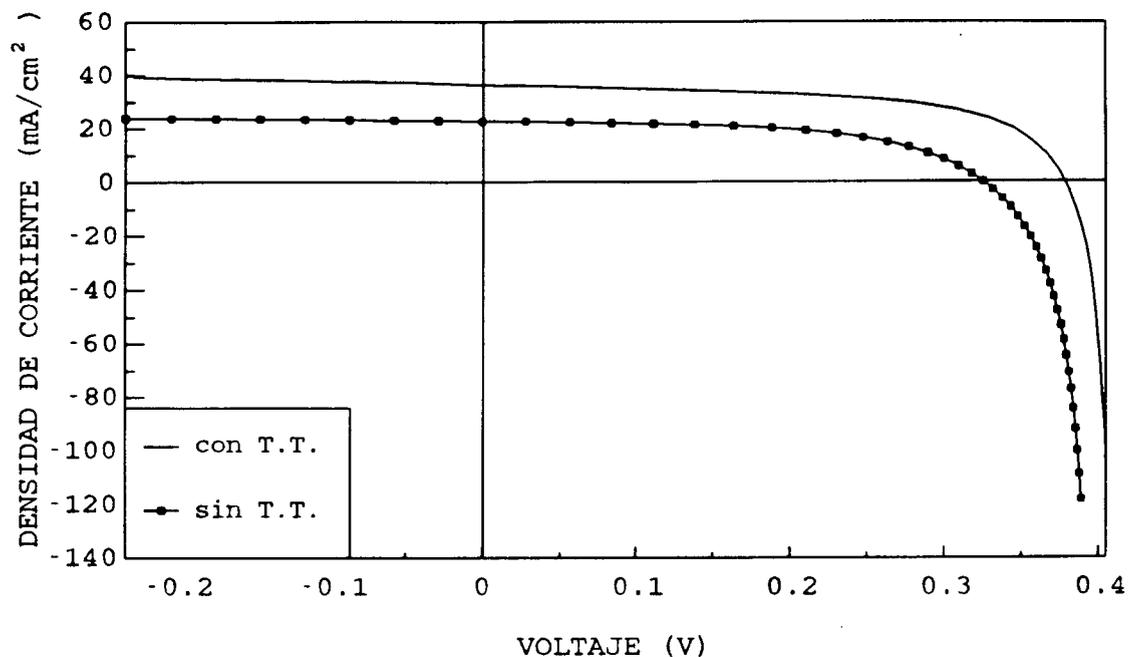
produce una progresiva mejora de estos parámetros al aumentar el espesor de la ventana, hasta alcanzar un espesor óptimo a partir del cual las características de los dispositivos vuelven a empeorar. Este comportamiento se debe a que sobre un sustrato de CIS, el recubrimiento por parte de la película de CdS no es tan continuo como sobre sustratos de vidrio, debido a la mayor rugosidad del primero. Esto da lugar a que cuando el recubrimiento no es completo, hay zonas donde se produce un contacto directo entre el ZnO y el CIS a través de las cuales se producen microcortocircuitos. A medida que aumenta el espesor de la película de CdS aumenta la resistencia serie en el dispositivo y disminuye la transparencia de la capa ventana, factores que deberían empeorar las características del dispositivo; sin embargo, predomina el efecto beneficioso que ejerce la mejora del recubrimiento y la consecuente disminución del número de microcortocircuitos. Una vez que el recubrimiento del CIS por parte de la película de CdS es completo, el aumento del



**Fig. 143 :** Curvas características I-V de una serie de dispositivos CIS/CdS/ZnO preparados con diferentes espesores de la capa de CdS.

espesor de ésta produce un empeoramiento de las características del dispositivo.

Tal como se adelantó al principio, no es el objetivo de este trabajo el estudio de este tipo de dispositivos. No obstante, sabiendo el efecto beneficioso que sobre las uniones CIS-CdS producen los tratamientos térmicos, se probó el efecto que sobre estos dispositivos ejercía un tratamiento de este tipo. Así, se comprobó que el mejor tratamiento era someter el dispositivo a un calentamiento a  $200^{\circ}\text{C}$  al aire, comprobándose que temperaturas mayores llegaban a destruir el dispositivo. Por otra parte, se comprobó que el efecto del tiempo de tratamiento era progresivo hasta un límite en torno a 40 minutos. La Fig. 144 muestra las características I-V de un dispositivo con capa ventana de CdS de  $0.1 \mu\text{m}$  de espesor, tal como se obtuvo y tras someterlo a un recocido a  $200^{\circ}\text{C}$ , al aire, durante 43 minutos. Los parámetros característicos de estas figuras se resumen en la Tabla 66. Como puede verse tanto en la tabla como en la figura, este tratamiento da lugar a una importante mejora de las características de dispositivo, en el que se ha duplicado la eficiencia.



**Fig. 144 :** Curvas características I-V de un dispositivo CIS/CdS/ZnO antes y después de someterlo a un recocido a 200°C, al aire, durante 43 minutos.

**Tabla 66 :** Parámetros característicos de un dispositivo con ventana de CdS de 0.1  $\mu\text{m}$  de espesor, antes y después de someterlo a un recocido a 200°C, al aire, durante 43 minutos. T.T. indica tratamiento térmico.

T.T.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (mV)	FF	Área (cm <sup>2</sup> )	Ef. (%)
sin T.T.	23.4	328	0.539	0.09	4.15
con T.T.	36.4	377	0.612	0.09	8.42

Todos estos resultados confirman la validez de este método de preparación de semiconductores II-VI para aplicaciones fotovoltaicas, a la vez que abren un importante campo de trabajo en el perfeccionamiento del proceso de depósito químico, dirigido a mejorar su rendimiento para evitar la generación de residuos; así como a la incorporación de sustancias en el baño que aporten impurezas eléctricamente activas a los depósitos, o tratamientos térmicos posteriores, para mejorar sus características eléctricas y ópticas.

#### **4. CONCLUSIONES.**



#### 4 CONCLUSIONES :

1.- Se ha llevado a cabo el estudio del proceso de depósito químico de películas delgadas de CdS, ZnS, ZnSe y aleaciones de CdS-ZnS, así como la caracterización estructural, óptica y eléctrica de los materiales obtenidos y su aplicación como capas ventana en dispositivos del tipo : CIS/Ventana/ZnO.

Conclusiones relativas al depósito de CdS.

2.- Se ha encontrado que el depósito químico de CdS se produce mediante un proceso del tipo "ión por ión", para el que se ha propuesto un mecanismo químico que justifica la ecuación de velocidad determinada experimentalmente. En dicho mecanismo tiene especial relevancia la adsorción de los precursores sobre la superficie del sustrato, mediante la formación de un complejo metaestable  $(\text{Cd}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{SC}(\text{NH}_2)_2)$ , cuya descomposición es la etapa limitante del proceso.

3.- Se ha comprobado que las películas de CdS así obtenidas presentan una buena cristalinidad, con una estructura tipo wurtzita y una orientación preferencial con el eje c perpendicular al sustrato. Su composición coincide prácticamente con la estequiometría teórica, observándose un leve defecto de átomos de azufre; los datos de XPS revelan la presencia de una pequeña fracción de CdO.

4.- Se ha encontrado que estas películas presentan características ópticas similares a las de los monocristales del mismo material. La conductividad medida en este material es baja, en torno a  $10^{-7}\text{Scm}^{-1}$ , y presenta una fotoconductividad elevada. Las medidas de conductividad en función de la temperatura han mostrado que el nivel de Fermi se sitúa prácticamente en el centro del gap. Se ha detectado la presencia de estados localizados en el gap, que coinciden energéticamente con los que se encuentran en monocristales de CdS como consecuencia de las vacantes de azufre.

5.- La medida de impedancia electroquímica ha permitido demostrar el carácter n del material, así como evaluar la densidad neta de portadores, en torno a  $10^{16}\text{cm}^{-3}$ . Este valor da lugar al comportamiento prácticamente intrínseco del material.

Conclusiones relativas al depósito de ZnS.

6.- Se ha encontrado que el depósito químico de películas delgadas de ZnS se produce mediante la agregación de partículas coloidales formadas en el baño de reacción, de lo que es un indicio evidente la baja energía de activación calculada para este proceso.

7.- Se ha determinado que los depósitos de ZnS presentan la estructura cristalina zinc-blenda, aunque el grado de cristalinidad es muy bajo. La composición de estas películas coincide prácticamente con la estequiometría teórica, aunque los datos de XPS indican la presencia de una mínima proporción de ZnO.

8.- Se ha determinado que, como consecuencia de la baja cristalinidad de estos depósitos, la transición óptica que se produce es indirecta, en lugar de directa que es lo que predice la estructura de bandas calculada para monocristales de este material.

9.- Se ha comprobado la baja conductividad de este material, en torno a  $10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ , y la ausencia de fotoconductividad. Esto, unido al valor de la densidad neta de portadores, en torno a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , que se determinó mediante medidas de impedancia electroquímica, indica la presencia de una densidad de defectos muy elevada, lo que concuerda con la baja cristalinidad que presenta.

#### Conclusiones relativas al depósito de ZnSe.

10.- Se ha encontrado que el depósito químico de ZnSe se produce mediante la agregación de partículas coloidales formadas en el baño de reacción, lo que concuerda con el bajo valor calculado para la energía de activación de este proceso.

11.- Se ha comprobado que los depósitos de ZnSe así obtenidos están compuestos por una mezcla de ZnSe cúbico y hexagonal, presentando una cristalinidad muy baja. Su composición coincide prácticamente con la teórica. No obstante, mediante XPS, se ha comprobado la presencia de una pequeña proporción de ZnO en el seno de los depósitos, así como una importante concentración de  $\text{SeO}_2$  en la superficie de éstos.

12.- Se ha encontrado que los depósitos de ZnSe presentan características ópticas similares a las que presentan monocristales de este material, detectándose una segunda transición óptica a una energía que corresponde con la que predice la estructura de bandas calculada para monocristales de ZnSe, como consecuencia del desdoblamiento de la banda de valencia por interacción spin-órbita.

13.- Se ha comprobado la baja conductividad del material y su nula fotoconductividad, lo que es una consecuencia de la baja cristalinidad de estos depósitos, que da lugar a la presencia de una elevada densidad de defectos.

#### Conclusiones relativas al depósito de CdS-ZnS.

14.- Se ha encontrado que el depósito de estas mezclas se produce mediante la combinación de los mecanismos que producen el depósito de CdS y ZnS, de forma que primero se produce la formación de núcleos cristalinos de CdS sobre los que se forma una fase intermedia y finalmente se deposita ZnS.

15.- Se ha demostrado que la composición de estos depósitos varía proporcionalmente con la composición del baño de reacción. No obstante, no se forma una aleación del tipo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  sino una mezcla de CdS, ZnS y  $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ . La presencia del compuesto intermedio con esa composición es consecuencia de la mayor estabilidad cristalográfica que presenta frente a aleaciones con cualquier otra composición.

16.- Se ha demostrado que las propiedades optoelectrónicas de estos depósitos se explican atendiendo a la presencia de esa mezcla de fases, así como a su distribución en la película.

## Conclusiones relativas a la aplicación de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos.

17.- Los estudios de homogeneidad para depósitos de grandes superficies han permitido comprobar que es posible obtener, por este método, películas delgadas de estos materiales con un grado de homogeneidad y una superficie adecuados para los requisitos que se deben cumplir para la fabricación de módulos fotovoltaicos.

18.- Se ha comprobado que la utilización de CdS en dispositivos fotovoltaicos da lugar a buenas eficiencias de conversión, tal como ya se conocía. Otro tanto ocurre con las mezclas de CdS-ZnS, pese a haberse comprobado que no se forman aleaciones ternarias sino una multifase. Sin embargo, la utilización de ZnS y ZnSe dio lugar a resultados muy pobres, que indican la necesidad de tratamientos posteriores al depósito de dichos materiales que produzcan una mejora de sus características eléctricas.



## **5. REFERENCIAS.**



## **5 REFERENCIAS :**

1. " La célula solar. Fundamentos de la conversión fotovoltaica". G. López Araujo, en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 2. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
2. E. Becquerel. C. R. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
3. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G. L. Pearson. J. Appl. Phys. 25 (1954) 676.
4. "Células solares para aplicaciones espaciales". A. M. Gras y T. J. Gómez, en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Caps. 8 y 9. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
5. "Células mono y policristalinas. Fabricación y situación actual". A. Cuevas, en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 3. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
6. "Células de alto rendimiento". A. Cuevas en "Fundamentos, Dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 4. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
7. "Introducción a las células y sistemas de concentración". J. C. Miñano en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 10. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
8. "Polycrystalline silicon technology requirements for photovoltaic applications". J. R. McCormik. in " Materials processing, theory and practice". Vol. 5. Elsevier Science Publishers B. V. 1985, Amsterdam.
9. A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube. "Fundamentals of Solar Cells. Photovoltaic Solar Energy Conversion". Acad. Press. New York, 1983.
10. S.J. Fonash. "Solar Cells Device Physics". Acad. Press. New York, 1981.
11. "Células y módulos de silicio amorfo". M.T. Gutierrez en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 5. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
12. K. Miyachi, N. Ishiguro, T. Miyashita, N. Yanagawa, H. Tanaka, M. Koyama, Y. Ashida and N. Fukuda. Proc. 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Harwood Academic Publishers. Montreux, 1992, p. 88.
13. D.L. Staebler and C.R. Wronsky. Appl. Phys. Lett. 31 (1977) 292.
14. "Materiales policristalinos de lámina delgada". J. Herrero y C. Guillén en "Fundamentos, dimensionado y aplicaciones de la energía solar fotovoltaica". Cap. 7. Ed. CIEMAT, 1992, Madrid.
15. T.L. Chu, S.S. Chu, J. Britt, G. Chen, C. Feredikes, N. Shultz, C. Wang, C.Q. Wu and H.S. Ullal. Proc. 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Hawood Academic Publishers (1992) 988.

16. L. Stolt and M. Bodegard. Proc 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Harwood Academic Publishers (1992) 120.
17. S.M. Sze. " Physics of semiconductor devices". John Wiley & Sons. New York, 1981.
18. T.L. Chu and S.S. Chu. Progress in Photovoltaics : Res. and Appl. 1 (1993) 31.
19. L.L. Kazmerski, F.R. White, M.S. Ayagari, Y.J. Juang and R.P. Patterson. J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 65.
20. D.L. Feucht. J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 57.
21. " Data in science and technology : Semiconductors other than group IV elements and III-V compounds". Ed. O. Madelung. Springer - Verlag . New York, 1992.
22. A.R. West. " Solid state chemistry and its applications". John Wiley & Sons. New York, 1984.
23. C. Kittel. " Introduction to solid state physics". 6th. ed. John Wiley & Sons. New York, 1986.
24. R.H. Bube. " Electrons in solids". Academic Press. New York, 1981.
25. Ficha ASTM JCPDS 6-0341.
26. Ficha ASTM JCPDS 10-454.
27. I. Kaur, D.K. Pandya and L. Chopra. J. Electrochem. Soc. 127(4) (1980) 943.
28. A. Mondal, T.K. Chaudhuri and P. Pramanik. Sol. Ener. Mat. 7 (1985) 431.
29. S. Bhushan and S.K. Sharma. Crys. Res. Technol. 27(4) (1992) 555.
30. Y.Y. Ma and R.H. Bube. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1430.
31. L.M. Fraas and Y. Ma. J. Crys. Growth. 39 (1977) 1430.
32. Ficha ASTM JCPDS 5-0492.
33. Ficha ASTM JCPDS 5-0566.
34. Y.M. Gao, P. Wu, J. Bagliot, K. Dwight and A. Wold. Mat. Res. Bull. 24 (1989) 1251.
35. P.D. Pike, H. Cui, K. Dwight, A. Wold, T.N. Blanton, A.A. Wernberg and H.J. Gysling. Thin Solid Films. 224 (1993) 221.
36. R. Ortega-Borges D. Lincot and J. Vedel. 11th. E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Harwood Academic Publishers (1992) 862.
37. T. Maruyama and T. Kawaguchi. Thin Solid Films. 188 (1990) 323.

38. A. Fuh, R.P. Gallinger, P. Schuster, J. Adolph and O. Caporaletti. *Thin solid Films*. 207 (1992) 202.
39. J.M. Doña and J.Herrero *J. Electrochem. Soc.* 141(1) (1994) 205.
40. Y.S Park and F.L. Chan. *J. Appl. Phys.* 36(3) (1965) 800.
41. Ficha ASTM JCPDS 15-105.
42. Ficha ASTM JCPDS 5-0522.
43. G.N. Chaudhari, S. Manorama and V.J. Rao. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 25(1992) 862.
44. P. Pramanik and S. Biswas. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 350.
45. K.V. Shalimova. "Física de los semiconductores". Ed. Mir, Moscú, 1975.
46. L.C. Allen. " Interpolation scheme for energy bands in solids". *Phys. Rev.* 98 (1955) 993.
47. J.C. Phillips. " Energy band interpolation schemes based on a pseudopotential". *Phys. Rev.* 112 (1958) 685.
48. R.A. Smith. " Semiconductors". 2nd ed. Cambridge University Press. London, 1979.
49. R.H. Bube. "Photoconductivity of solids". John Wiley & Sons. New York, 1960.
50. I. Mártil, G. González and F. Sánchez-Quesada. *Thin Solid Films*. 114 (1984) 327.
51. S. Kolhe, S.K. Kulkarni, M.G. Takwale, B.R. Marathe and V.G. Bhide. *Sol. En. Mat.* 15 (1987) 189.
52. R.W. Buckley, B. Cotier, K. Dixon, T. Gallager and N. Goddard. 10th. E.C. Solar Energy Conf. Kluwer ed. Lisboa (1991) 584.
53. A.S. Baranski, M.S. Bennet and W.R. Fawcet. *J. Appl. Phys.* 54(11) (1983) 6390.
54. J.M.Doña and J. Herrero. *J. Electrochem. Soc.* 139(10) (1992) 2810.
55. P.K. Nair and M.T.S. Nair. *Solar Cells*. 22 (1987) 103.
56. W.J. Danaher, L.E. Lyons and G.C. Morris. *Sol. En. Mat.* 12 (1985) 137.
57. H. Uda, S. Ikegami and H. Sonomura. *Jap. J. Appl. Phys.* 29(1) (1990) 30.
58. I. Mártil, G. González, F. Sánchez-Quesada. *Sol. En. Mat.* 12 (1985) 345.
59. H.G. Valyomana, K.P. Vijaykumar and C. Purushothaman. *J. Mat. Sci. Lett.* 9 (1990) 1025.
60. L. Escosura, E. García-Camarero, F. Arjona and F. Rueda. *Solar Cells*. 11 (1984) 211.



61. S. Kolhe, S.K. Kulkarni, A.S. Nigavekar and S.K. Sharma. *Sol. En. Mat.* 10 (1984) 47.
62. E. Bertran, A. Lousa, M. Varela, M.V. García-Cuenca and J.L. Morenza. *Sol. En. Mat.* 17 (1988) 55.
63. N. Romeo, A. Bosio and V. Canevari. *Solar Cells.* 22 (1987) 23.
64. E. Fatas, P. Herrasti, F. Arjona and E. García-Camarero. *J. Electrochem. Soc.* 134(11) (1987) 2799.
65. C.D. Lokhande and S.H. Pawar. *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 1295.
66. L.P. Deshmukh, A.B. Palwe and V.S. Sawant. *Sol. En. Mat.* 20 (1990) 341.
67. L.P. Deshmukh, A.B. Palwe and V.S. Sawant. *Sol. En. Mat.* 24 (1990) 1.
68. S.N. Sahu and S. Chandra. *Solar Cells.* 22 (1987) 163.
69. S. Bhushan and S.K. Sharma. *Appl. Phys. Lett.* 57(9) (1990) 884.
70. S. Bhushan and D. Thakur. *J. Mat. Sci.: Mat. in Electronics.* 3 (1992) 35.
71. R. Young and H. Kitai. *J. Electrochem. Soc.* 139(9) (1992) 2673.
72. H. Murray and A. Tossier. *Thin Solid Films.* 22 (1974) 37.
73. T. Tsuruta, M. Doyama, M. Seno and S. Fujita. *New Functionality Materials, Vol. A.* p. 287 (1993).
74. T. Muranoi. *J. Crys. Grwth.* 115 (1991) 679.
75. T. Muranoi. *J. Crys. Growth.* 117 (1992) 1059.
76. J. Simpson, S.Y. Wang, H. Stewart, J. Wallace, S.A.J. Adams, I. Haucksson, K.A. Prior and B.C. Cavenett. *J. Electronic. Mat.* 22(5) (1993) 431.
77. T. Muranoi, M. Hirose, M. Razip, T. Akasaka and K. Onho. *J. Electronic Mat.* 22(5) (1993) 505.
78. S.N. Shive. "Semiconductor devices". Chap. 16. D. Van Nostrand Company, Inc. New Jersey, 1959.
79. P.K. Nair, J. Campos and M.T.S. Nair. *Semicond. Sci. and Technol.* 3 (1988) 134.
80. V.Z. Bolvoshenko, D. Djouadi, V.A. Kasiyan and D.D. Nedeoglo. *Phys. Stat. Solidi (a).* 133 (1992) 121.
81. E.H. Rhoderick and R.H. Williams. "Metal - Semiconductor Contacts". 2nd edition, Oxford University Press. Oxford, 1988.
82. P. Blood and J.W. Orton. *Rep. Prog. Phys.* 41 (1978) 158.

83. P. Blood. *Semicond. Sci. Technol.* 1 (1986) 7.
84. W. Shottky. *Naturwiss.* 26 (1938) 843.
85. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy. "Modern Electrochemistry". Vol. II. Plenum Press. New York, 1970.
86. H. Gerischer en "Recent advances in electrochemistry". Vol. I. Ed. P. Delahay. Interscience Publ. Nex York, 1961.
87. V.A. Myamlin and Y.V. Pleskov. "Electrochemistry of semiconductors". Plenum Press. New York, 1967.
88. Y.V. Pleskov and Y.Y. Gurevich. "Semiconductors photoelectrochemistry". Consultants Bureau. New York, 1986.
89. S.R. Morrison. "Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes". Plenum Press. New york, 1980.
90. R.M. Noyes. *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 513.
91. F. Lohman. *Z. Naturforsch.* 22 a (1967) 843.
92. S. Trasatti. *J. Electroanal. Chem.* 52 (1974) 313.
93. A.J. Bard and L.R. Faulkner." Electrochemical methods. Fundamentals and applications". John Wiley & Sons. New York, 1980.
94. D. Lincot and J. Vedel. 10th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference. Kluwer ed. Lisboa (1991) 931.
95. D. Lincot and R. Ortega-Borges. *J. Electrochem. Soc.* 139(7) (1992) 1880.
96. S.Y. Wang, F. Haran, J. Simpson, H. Stewart, J.M. Wallace, K.A. Prior and B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.* 60(3) (1992) 344.
- 97.S.Y. Wang, J. Simpson, K.A. Prior and B.C. Cavenett. *Appl. Phys. Lett.* 72(11) (1992) 5311.
98. J. Quin, J.M. de Puydt, H. Cheng and M.A. Haase. *Appl. Phys. Lett.* 59 (1991) 2992.
99. T.S Moss. "Optical properties of semiconductors". Cap. 15. Butterworths Scientific Publications. London, 1959.
100. J.I. Pankove. "Optical processes in semiconductors". Dover Publications, Inc. New York, 1975.
101. A.K. Arora and A. Mansingh. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 24 (1991) 1462.

102. C. Natarajan, M. Sharon, C. Lévy-Clement and M. Neumann-Spallart. *Thin Solid Films*. 237 (1994) 118.
103. J.H. Wohlgemuth, D.E. Brodie and P.C. Eastman. *Can. J. Phys.* 54 (1976) 785.
104. N.F. Mott and E.A. Davis. " *Electronic processes in non-crystalline materials*". Clarendon Press. Oxford, 1971.
105. J. Tauc, A. Abraham, L. Pajasova, R. Grigorivici and A. Vaucu. *Proc. of Delft. Conf. on Non Cryst. Solids*. Amsterdam, 1964, p 606.
106. D. Beaglehole and M. Zaretova. *J. Non-crystalline Solids*. 4 (1970) 272.
107. J. Stucke. *J. Non-Cryst. Solids*. 4 (1970) 1.
108. H.M. Brown and D.E. Brodie. *Can J. Phys.* 50 (1972) 2502.
109. J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*. 14(2) (1976) 556.
110. S. Adachi and T. Taguchi. *Phys. Rev. B*. 43(12) (1991) 9569.
111. Y.D. Kim, S.L. Cooper, M.V. Klein and B.T. Jonker. *Appl. Phys. Lett.* 62(19) (1993) 2387.
112. X.K. Zhao and J.H. Fendler. *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3716.
113. P.E. Lippens and M. Lannoo. *Phys. Rev. B*. 41(9) (1990) 6079.
114. G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker and P. Motisuke. *Phys. Rev. B*. 36(8) (1987) 4215.
115. V.A. Fedorov, V.A Ganshin and Y.N. Korkishko. *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 59.
116. R.S. Feigelson, A. N'Diaye, S.Y. Yim and R.H. Bube. *J. Appl. Phys.* 48(7) (1977) 3162.
117. G.K. Padam, G.L. Maholtra and S.U.M. Rao. *J. Appl. Phys.* 63(3) (1988) 770.
118. G. Gordillo. *Solar Ener. Mat. and Solar Cells*. 25 (1992) 41.
119. D.W. Ballentyne and B. Ray. *Physica*. 27 (1961) 337.
120. L.C. Burton and T.L. Hench. *Appl. Phys. Lett.* 29(9) (1976) 612.
121. K.T. Ramakrishna-Reddy and J.P. Reddy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1002) 1345.
122. R. Noufi, J. Tuttle, D. Albin, M. Contreras, J. Carapella, A. Mason and A. Tennat. *Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialist conf. Las Vegas, 1991*, p. 1105.
123. Y.P. Feng, K.L. Teo, M.F. Li, H.C. Poon, C.K. Ong and J.B. Xia. *J. Appl. Phys.* 74(6) (1993) 3948.

124. F. Tepehan and N. Özer. *Solar Energy Mat. and Solar Cells.* 30 (1993) 353.
125. F.A. Pizzarello. *J. Appl. Phys.* 35(9) (1964) 2730.
126. J. Dressner and F.V. Shallcross. *J. Appl. Phys.* 34(8) (1963) 2390.
127. A.L. Dawar, P.K. Shishodia, G. Chauhan, A. Kumar and P.C. Mathur. *Thin Solid Films.* 201 (1991) L1.
128. A. Haque, A.E. Dixon and D.E. Brodie. *Can. J. Phys.* 65 (1987) 1015.
129. I. Spanulescu, I. Secareanu, N. Baltateanu, I.Z. Abdi and T. Khalass. *Thin Solid Films.* 143 (1986) 1.
130. J. Szot and D. Haneman. *Solar Energy Mat.* 11(4) (1984) 289.
131. A.L. Dawar, P.K. Shishodia, G. Chahuan, A. Kumar and P.C. Mathur. *J. Mat. Sci. Lett.* 9 (1990) 547.
132. Y. Kashiwaba, I. Kanno and T. Ikeda. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) 1170.
133. J.B. Yoo, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube. *Solar Cells.* 31 (1991) 171.
134. A. Dhar, S. Chaudhuri and A.K. Pal. *J. Mat. Sci.* 26 (1991) 4416.
135. H. Murray and A. Tossier. *Thin Solid Films.* 36 (1976) 247.
136. H. Murray and A. Tossier. *Thin Solid Films.* 17 (1973) 75.
137. H. Murray and A. Tossier. *Thin Solid Films.* 24 (1974) 165.
138. Y. Matsuura and M. Miyagi. *Appl. Phys. Lett.* 61(14) (1992) 1622.
139. K. Wasa and S. Hayakawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* 12 (1973) 408.
140. K. Wasa and S. Hayakawa. "Handbook of sputter deposition technology. Principles, technology and applications". Cap. 5, pag. 245. Noyes publications. New Jersey, 1992.
141. J.M. Blocher, Jr. "Chemical vapor deposition" in "Deposition technologies for films and coatings: Developments and applications". Cap. 8. Noyes Publications. New Jersey, 1982.
142. T.J. Coutts. *Thin Solid Films.* 90 (1982) 451.
143. A.K. Berry, P.M. Amirtharaj, J. Du, J,L Boone and D.D. Martin. *Thin Solid Films.* 219 (1992) 153.
144. A. Yoshikawa, H. Oniyama, S. Yamaga and H. Kasai. *J. Crys. Growth.* 95 (1989) 572.

145. A. Yoshikawa, T. Okamoto, H. Yasuda, S. Yamaga and H. Kasai. *J. Cryst. Growth*. 101 (1990) 86.
146. D. Walsh, K. Mazuruk, M. Benzaquen and P. Weissfloch. *Semicond. Sci. Technol.* 3 (1988) 116.
147. M.Y. Yeh, C.C. Hu, G.L. Lin and M.K. Lee. *Thin Solid films*. 215 (1992) 142.
148. T.L. Chu, S.S. Chu, J. Britt, C. Ferekides and C.Q. Wu. *J. Appl. Phys.* 70(5) (1991) 2688.
149. S Yamaga and A. Yoshikawa. *J. Cryst. Growth*. 117 (1992) 353.
150. F.A. Kröger. *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 2028.
151. E. Fatás, P. Herrasti, F. Arjona, E. García-Camarero and M. León. *J. Mat. Sci. Lett.* 5 (1986) 583.
152. E. Fatás, P. Herrasti, F. Arjona, E. García-Camarero and J. Medina. *Electrochimica Acta*. 32(1) (1987) 139.
153. G.C. Morris and R. Vanderveen. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*. 27 (1992) 305.
154. M. Krebs and K.E. Heusler. *Electrochimica Acta*. 37(8) (1992) 1371.
155. G. Hodes, I.D.J. Howell and L.M. Peter. *J. Electrochem. Soc.* 139(11) (1992) 3136.
156. T. Edamura and J. Muto. *Thin Solid Films*. 235 (1993) 198.
157. A. Darkowski and A. Grabowski. *Solar Energy Mat.* 23 (1991) 75.
158. G.C. Morris and R. Vanderveen. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*. 26 (1992) 217
159. L. Escosura, E. García-Camarero, F. Arjona and F. Rueda. *Solar Cells*. 11 (1984) 211.
160. S. Kolhe, S.K. Kulkarni, M.G. Takwale and V.G. Bhide. *Solar Energy Mat.* 13(3) (1986) 203.
161. J. Ebothe, P. Chartier and H.N. Cong. *Thin Solid Films*. 138 (1986) 1.
162. K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor. *Physics of Thin Films*. 12 (1982) 167.
163. M. Dahraoui and J. Vedel. *Thin Solid Films*. 170 (1989) 171.
164. O.M. Hussain, P.S. Reddy, B.S. Naidu, S. Uthanna and P.J. Reddy. *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 690.
165. H.L. Kwok. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 16 (1983) 2377.
166. S. Fu, T. Wu and M. Houng. *Solar Energy Mat.* 12(4) (1985) 309.

167. I. Jiménez, P. Salvador and F. Decker. *Thin Solid Films*. 127 (1985) 305.
168. I. Jiménez, J. González-Velasco and P. Salvador. *J. Electroanal. Chem.* 189 (1985) 363.
169. I.J. Ferrer and P. Salvador. *J. Appl. Phys.* 66(6) (1989) 2568.
170. F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno y J. Hernández Méndez. " *Química analítica cualitativa*". 11<sup>a</sup> ed. Edit. Paraninfo, Madrid, 1983.
171. S. Licht, F. Forouzan and K. Longo. *Anal. Chem.* 62 (1990) 1356.
172. S. Licht, K. Longo, D. Peramunage and F. Forouzan. *J. Electroanal. Chem.* 318 (1991) 111.
173. G.A. Kitaev, S.G. Mokrushin and A.A. Uritskaya. *Colloid Jour. USSR.* 27(1) (1965) 38.
174. G.A. Kitaev, A.A. Uritskaya and S.G. Mokrushin. *Colloid Jour. USSR.* 27(3) (1965) 317.
175. A.A. Uritskaya, G.A. Kitaev and S.G. Mokrushin. *Colloid Jour. USSR.* 27(5) (1965) 654.
176. G.A. Kitaev, A.A. Uritskaya and S.G. Mokrushin. *Russ. J. Phys. Chem.* 39(8) (1965) 1101.
177. A.B. Lundin and G.A. Kitaev. *Inorg. Mat. USSR.* 1(12) (1965) 1905.
178. G.A. Kitaev, G.M. Fontanov and A.B. Lundin. *Inorg. Mat. USSR.* 3 (1977) 424.
179. G.M. Fontanov and G.A. Kitaev. *Russ. J. Inorg. Chem.* 14(3) (1969) 322.
180. G.A. Kitaev and T.S. Terekhova. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15(1) (1969) 25.
181. G.A. Kitaev and T.P. Sokolova. *Russ. J. Inorg. Chem.* 15(2) (1970) 167.
182. L. Stolt, J. Hedström, J. Kessler, M. Ruckh, K. Velthaus and H. Schock. *Appl. Phys. Lett.* 62(6) (1993) 597.
183. A.S.N. Murthy and K.S. Reddy. *J. Power Sources.* 13 (1984) 159.
184. R.C. Bhardwaj, C.M. Jadhav and M.M. Taquikhan. *Solar Cells.* 12 (1984) 371.
185. P.K. Nair, M.T.S. Nair and J. Campos. *Solar Ener. Mat.* 15 (1987) 441.
186. P.K. Nair M.T.S. Nair, J. Campos and L.E. Sansores. *Solar Cells.* 22 (1987) 211.
187. P.K. Nair and M.T.S. Nair. *Solar Cells.* 22 (1987) 103.
188. P.K. Nair and M.T.S. Nair. *Solar Energ. Mat.* 15 (1987) 431.

189. M.T.S. Nair, P.K. Nair and J. Campos. *Thin Solid Films*. 161 (1988) 21.
190. P.J. Sebastian, J. Campos and P.K. Nair. *Thin Solid Films*. 227 (1993) 190.
191. N. Khare. *Jour. Power Sources*. 24 (1988) 121.
192. T.L. Chu, S.S. Chu, N. Schultz, C. Wang and C.Q. Wu. *J. Electrochem. Soc.* 139(9) (1992) 2443.
193. B.R. Lanning and J.H. Armstrong. *Int. J. Solar. Energ.* 12 (1992) 247.
194. S. Bhushan and S.K. Sharma. *Crys. Res. Technol.* 27(4) (1992) 555.
195. D. Lincot, R. Ortega-Borges and M. Froment. *Phil. Mag. B.* 68(2) (1993) 185.
196. D. Lincot and R. Ortega-Borges. *J. Electrochem. Soc.* 140(12) (1992) 3464.
197. G.K. Padam, S.U.M. Rao and G.L. Maholtra. *Proc. of the 19th IEEE PV Conf.* 1988, p.1591.
198. J.M. Doña and J. Herrero. *Proc. of the 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conference.* Harwood Academic Publishers. 1993, p. 917.
199. P.K. Nair and M.T.S. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) 239.
200. C.D. Lokhande. *Mat. Chem. Phys.* 28 (1991) 145.
201. G.N. Chaudhuri, S. Manorama and V.J. Rao. *Thin Solid Films*. 208 (1992) 243.
202. G.N. Chaudhari, S. Manorama and V.J. Rao. *J. Phys. D : Appl. Phys.* 25 (1992) 862.
203. R.R. Potter. *Solar Cells*. 16 (1986) 521.
204. M<sup>a</sup> Ángeles Martínez. "Preparación y caracterización de láminas delgadas de ITO, ZnO y Al:ZnO para aplicaciones fotovoltaicas" Cap. 3, pag. 182. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1994.
205. W.N. Shafarman and R.W. Birkmire. *Proc. 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (1989) 1515.
206. H.W. Schock. *Proc. JOULE II - EURO CIS II 4th Contractors Meeting*, p. 117. Madrid, 1993.
207. R.H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel and H.W. Schock. *10th EC Photovoltaic Solar Energy Conf.* Kluwer Academic Publishers, Lisboa (1991) p. 1415.
208. J. Beom-Yoo, A.L. Fahrenbruch and R.H. Bube. *J. Appl. Phys.* 68(9) (1990) 4694.

209. D. Lincot, R. Ortega-Borges, J. Vedel, M. Ruckh, J. Kessler, K.O. Velthaus, D. Hariskos and H.W. Shock. 11th EC Photovoltaic Solar Energy Conf. Harwood Academic Publishers. Montreux (1992) p. 870.
210. J. Kessler, K.O. Velthaus, M. Ruckh, R. Laichinger, H.W. Schock, D. Lincot, R. Ortega-Borges and J. Vedel. Proc. of 6th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf. New Delhi (1992) p. 1005.
211. A.E. Delahoy, J. Britt and Z. Kiss. NREL Report num. TP-413-5334. 1993, p. 33.
212. " Analysis of crystalline powders by X-ray diffraction". A.J. Erbez. Lectura 3 del Curso " Analisis de materiales: Emisión de rayos x, electrones e iones". Instituto de ciencia de materiales de Sevilla. Junio de 1991.
213. H.E. Gobel, en: " Analytical techniques for semiconductor materials and process characterization". Eds. B.O. Kobelsen, D.V. McCaughan y W. Vandervorst, PV 91-11, pags. 238-260, The Electrochemical Society Series, Pennington, NJ (1990).
214. B.E.P. Beeston, R.W. Horne and R. Markham. "Electron diffraction and optical diffraction techniques", A.M. Glauert ed. Cambridge, 1972.
215. " Electronic Microscopy (SEM and TEM)". C. Real Pérez. Lectura 2 del Curso " Analisis de materiales: Emisión de rayos x, electrones e iones". Instituto de ciencia de materiales de Sevilla. Junio de 1991.
216. " X-ray Analysis". J.L. Pérez Rodríguez. Lectura 5 del Curso " Analisis de materiales: Emisión de rayos x, electrones e iones". Instituto de ciencia de materiales de Sevilla. Junio de 1991.
217. G. A. N. Connell and A. Lewis. Phys. Stat. Sol. (b). 60 (1973) 291.
218. K. L. Chopra and S. K. Bahl. Phys. rev. B. 1 (1970) 2545.
219. O.S. Heavens. " Optical properties of thin solid films". Ed. Dover, New York (1965).
220. J. Aranda, J.L. Morenza, J. Esteve and J.M. Codina. Thin Solid Films, 120 (1984) 23.
221. A.M. Goodman. Appl. Opt. 17 (1978) 2779.
222. G. Lubberts, B.C. Burkey, F. Moser and E.A. Trabka. J. Appl. Phys. 52 (1981) 6870.
223. "Optics". E. Heecht and A. Zajac. Addison-Wesley Publishing Company. Massachusetts, 1974.
224. J. Kragten. "Atlas of metal - ligand equilibria in aqueous solution". E. Horwood (1978).
225. G. Charlot and B. Tremillon. " Les reactions chimiques dans les solvants et les sels fondus". Gauthier-Villars Ed. Paris, 1963.

226. " Química de las disoluciones: Diagramas y cálculos gráficos". S.V. Perez. Ed. Alhambra. Madrid, 1985.
227. S. Vicente Pérez, J.S. Durand y M.D. Alvarez. An. Quim. 88 (1992) 683.
228. " The formation and properties of precipitates". A.G. Walton. Ed. R.E. Krieger Publishing Company. Huttington, N.Y., 1979.
229. " Fisicoquímica". 2ª ed. G.W. Castellan. Addison-Wesley Iberoamericana. Méjico, 1983.
230. "Cinética y dinámica molecular de las reacciones químicas elementales". A. González-Ureña. Ed. Alhambra. Madrid, 1985.
231. G.A. Kitaev, Y.N. Makurin and V.I. Dvoinin. Russ. J. Phys. Chem. 50 (1976) 1828.
232. N.D. Betenekov, V.P. Medvedev, A.S. Zhukovskaya and G.A. Kitaev. Sov. Radiochem. 20 (1978) 524.
233. P.C. Rieke and S.B. Bentjen. Chem. Mater. 5 (1993) 43.
234. "Química Inorgánica", 2ª ed. E. Gutiérrez Rios. Ed. Reverté, Barcelona, 1985.
235. " Principles of biochemistry". A.L. Lehninger. Worth ed. New York, 1982.
236. " Química Orgánica", 2ª ed. R.T. Morrison y R.N. Boyd. Fondo Educativo Interamericano, Méjico, 1985.
237. R.D. Rauh. " Cadmium chalcogenides", chap. 6 in : " Semiconductor electrodes". Ed. H.O. Finklea. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam, 1988.
238. M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro and E.A. Meyers. J. Appl. Phys. 75(3) (1994) 1557.
239. W.M. Riggs and M.J. Parker. " Surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy". In: " Methods of surface analysis". A.W. Czanderna Ed. Elsevier Scientific Publishing Company Inc. New York, 1984.
240. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis and J.F. Moulder. " Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy". G.E. Muilemberg Ed. Perkin-Elmer Corp. Physical Electronic Division. USA, 1979.
241. I. Mártil. " Propiedades eléctricas de películas delgadas de CdS producidas por pulverización R.F.". Cap. IV, pp. 177-181. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1982.
242. R.L. Petritz. Phys. Rev. 104 (1956) 1508.
243. L.L. Kazmerski. " Electrical properties of polycrystalline semiconductor thin films". Chap. 3 of " Polycrystalline and amorphous thin films and devices". Ed. L.L. Kazmerski.

Academic Press, N. Y., 1980.

244. K.H. Nicholas and J. Woods. Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 783.

245. U. Buget and G.T. Wright. Brir. J. Appl. Phys. 16 (1965) 1457.

246. S.B. Sharma, S.C. Sharma, B.S. Sharma and S.S. Bedi. J. Phys. Chem. Solids. 53(2) (1992) 329.

247. " Colloid Science". Cap. V - VII. J.Th. Overbeek. Ed. H.R. Kruyt. Elsevier Publishing Company. N.Y., 1952.

248. "Foundations of colloid science". Vol. I. R.J. Hunter. Clarendon Press. Oxford, 1987.

249. " Fundamentals of interface and colloid science". J. Lyklema. Academic Press. San Diego, 1993.

250. "Surface electrochemistry. A molecular approach". J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan. Plenum Press. N.Y., 1993.

251. " Surfactants as phosphating additives. Some experiences". T.S.N. Sankaranarayanan and M. Subbaiyan. in "Surface engineering". Vol. I: Fundamentals of Coatings. Ed. P.K. Datta and J.S. Gray. Royal Society of Chemistry Special Publication. Cambridge, 1993.

252. R.H. Bube and E.D. Lind. Physical Review, 110(5) (1958) 1040.

253. R.A. Zingaro and D.O. Skovlin. J. Electrochem. Soc. 111(1) (1964) 42.

254. S.S. Ou, O.M. Stafsudd and B.M. Basol. J. Appl. Phys. 55(19) (1984) 3796.

255. M.S. Abrahams and C.J. Buiocchi. J. Electrochem. Soc. 135(6) (1988) 1578.

256. E.A. Davis and E.L. Lind. J. Phys. Chem. Sol. 29 (1968) 79.

257. G.A. Jeffrey, G.S. Parry and R.L. Mozzi. J. Chem. Phys. 25(5) (1956) 1024.

258. F. Keefer and A.M. Portis. J. Chem. Phys. 27(3) (1957) 675.

259. P. Cherin, E.L. Lind and E.A. Davis. J. Electrochem. Soc. 117(2) (1970) 233.

