

CAPÍTULO 6

DEPOSITO POR BAÑO QUÍMICO

Fecha de aceptación: 02/05/2025

Dainet Berman Mendoza

Universidad de Sonora. Departamento de Investigación en Física. Blvd. Luis Encinas y Rosales, Hermosillo, Sonora, México

RESUMEN

Una de las aplicaciones importantes de los semiconductores es en forma de películas delgadas. Para ello la técnica más prometedora es CBD. Este método se ha utilizado desde 1869 y su implementación es relativamente simple, permite depositar películas delgadas de diferentes semiconductores con elevada adherencia, no requiere grandes cantidades de energía, no requiere atmósfera especial, es de bajo costo, la temperatura de depósito es baja y es posible obtener películas con amplias áreas, homogéneas y de buena calidad. Esta técnica consiste en una solución acuosa donde se genera una reacción química controlada a una temperatura estable, dicha reacción produce moléculas suspendidas del material que se quiere depositar. En la solución, se introduce el sustrato, y a medida que se lleva a

cabo la reacción química, las moléculas empiezan a adherirse al sustrato formando la película delgada en éste. Con este método se obtienen películas bastante uniformes. Es posible depositar y crecer películas delgadas semiconductoras de compuestos inorgánicos sobre un substrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una disolución. Se parte de la adición consecutiva en un contenedor de las disoluciones acuosas de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica.

INTRODUCCIÓN

El método de fabricación de películas delgadas por baño químico o CBD (Chemical Bath Deposition), por sus siglas en inglés, es probablemente el procedimiento más simple para fabricar películas delgadas, dicho método consiste en la mezcla de diferentes reactivos en una

solución acuosa, la cual se coloca a una temperatura estable, (generalmente entre 50°C y 100°C) para acelerar la reacción. El sustrato se coloca dentro del recipiente donde se lleva a cabo la reacción, y a medida que se forman las moléculas del material que se quiere depositar, éstas se van adhiriendo al sustrato, formando la película delgada.

Por otro lado, por la misma simplicidad del método CBD, podemos decir que, los pasos necesarios para el depósito de las películas delgadas en el sustrato son solo dos, de manera general. El primer paso sería la formación, en suficiente cantidad, de las moléculas del material que se quiere depositar; el segundo paso, la adhesión de este material al sustrato. Sin embargo, por la poca complejidad que presenta este método, son pocas las variables que podemos modificar para producir cambios en las películas delgadas que se van a depositar, pero esas variables son fundamentales, y en ocasiones, llegan a ser críticas para que se dé un depósito adecuado.

En otras palabras, en el depósito por CBD, no basta con mezclar reactivos que contengan los elementos que queremos depositar y con el simple hecho de agregarlos en una solución, que se combinen los átomos para formar las moléculas del compuesto exacto para nuestra película; depende de nosotros dar las condiciones ideales en la solución para que esa formación del compuesto se pueda dar, ya sea controlando el pH, la complejación, la solubilidad y la temperatura.

En el CBD, la manera como se controla la solución acuosa, y se convierte en el ambiente ideal para que haya formación del compuesto que queremos depositar es, en primer lugar, eligiendo algunos de los diferentes reactivos que aportan los átomos para el compuesto de la película, y ya seleccionados, calcular la concentración; posteriormente, se elige la temperatura a la que se realiza el baño químico. Con estas variables, se pueden obtener diferentes parámetros en las películas delgadas o, en el peor de los casos que no haya depósito en el sustrato o ni siquiera reacción entre los componentes de la solución.

Como se mencionó en el párrafo anterior, hay cuatro parámetros que debemos tomar en cuenta antes de hacer un depósito por CBD, para seleccionarlos debemos contestar las preguntas; ¿Qué reactivos voy a mezclar?, ¿En qué cantidad y en qué concentración cada uno de ellos?, y por último, ¿A qué temperatura pondré el baño químico? Pero para responder estas preguntas, debemos entrar al mundo de la química para definir algunos conceptos que nos ayuden con las respuestas.

Primeramente, debemos conocer el concepto de potencial de hidrógeno (pH), que se define como, el negativo del logaritmo de la concentración de iones de hidrógeno en una solución, es decir, $pH = -\log[H^+]$, donde denotamos $[H^+]$ como concentración de iones de hidrógeno, y para el resto del capítulo, denotaremos con corchetes las concentraciones. De una manera más cuantitativa, podemos mencionar que el pH define el nivel de acidez de una sustancia; si el pH es 7, se considera una sustancia neutra, pero si el pH está en un nivel entre 1 y 7, se considera una sustancia ácida, es decir, con una alta concentración de iones H^+ .

Por otro lado, si el pH está en un nivel entre 8 y 14, la sustancia se considera básica, esto se debe, a que existe una relación constante K_w , llamada *producto iónico del agua*, entre la concentración de iones de hidrógeno e iones de hidroxilo (OH^-), la cual se define como $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (para una temperatura de 25°C), por lo tanto, si $[\text{H}^+]$ disminuye, como en el caso del pH entre 8 y 14, entonces $[\text{OH}^-]$ aumenta; es por eso, que para ese nivel de pH, la sustancia se considera básica.

El pH es importante, ya que la mayoría de las reacciones químicas para CBD deben estar en un nivel de pH entre 9 y 12, sin embargo, cuando agregamos un reactivo que contiene un metal, como los metales hidratados, la solución se vuelve ácida, lo que no es adecuado para la reacción química que esperamos, por lo tanto, es necesario agregarle una solución básica, para nivelar el pH. La solución que se agrega es el llamado buffer, o solución tampón, cuyo propósito es que la solución del CBD tenga un pH adecuado para la reacción química.

En general, las soluciones que actúan como buffer son una combinación de ácidos débiles o bases con su respectiva sal. En los procesos de CBD, el amonio es muy utilizado como solución tampón, sin embargo, se obtienen mejores resultados si en vez de usar amonio puro, se mezcla éste, con alguna sal de amonio.

Otro concepto fundamental para entender el proceso de CBD es el producto de solubilidad, el cual lo podemos definir como un valor constante, que como su nombre lo indica, nos da la solubilidad de una sal en una solución acuosa, y está definido por K_{sp} . Para obtener el K_{sp} de un compuesto formado por $M_aX_b \leftrightarrow aM^{n+}bX^{m-}$, el K_{sp} se obtiene como $K_{sp} = [M^{n+}]^a[X^{m-}]^b$, en otras palabras, si una sal es disuelta en agua, el K_{sp} nos indica la cantidad de iones que son disueltos para llegar a la saturación.

La importancia del producto de solubilidad en CBD recae, en que el K_{sp} nos da una idea de qué cantidad de iones debemos tener en la solución, antes de que empiecen a precipitarse, lo cual no es adecuado para el depósito de las películas. Esto se debe a que el K_{sp} puede deducirse de las energías libres de la formación de los compuestos involucrados, por lo tanto, puede obtenerse como una variable termodinámica que, en la mayoría de los casos, nos ayudará a predecir cuándo ocurrirá la precipitación.

Ahora que hemos llegado al punto de la precipitación, tenemos que mencionar otro compuesto que nos ayuda a evitar este fenómeno en el CBD, el complejante. Dado que muchas reacciones usan como intermediarios los hidroxilos, la concentración de éstos en la solución es de gran importancia, pero en ocasiones, puede ocurrir que la formación de hidróxidos del metal, produzca una precipitación casi instantánea de esos hidróxidos, lo cual evitaría la formación del compuesto que queremos depositar.

EL complejante tiene como funciones la de ligar a los metales, para que éstos no se precipiten; así como también, la de disolver la formación de hidróxidos del metal, todo esto con el fin de evitar la precipitación y puedan quedar suspendidos para la formación del compuesto que se va a depositar. Por otro lado, la estabilidad de los compuestos

complejantes depende de la temperatura, por lo que es necesario aumentar la temperatura de la solución para que realicen sus funciones de mejor manera.

Con lo descrito en esta sección, se debe entender de una manera más clara, el por qué en el CBD, hay que mezclar una serie de compuestos, para lograr la formación de moléculas que solo tienen dos o tres átomos diferentes (Robles, et.al., 1997).

La técnica de depósito por baño químico se basa en la precipitación controlada de un compuesto insoluble en solución acuosa o no acuosa, generalmente alcalina, por medio de la liberación lenta de iones metálico (Chowdhury, et.al., 1998). En un inicio se parte de varias soluciones acuosas separadas, por lo general: una contiene un compuesto que aporta los iones metálicos, otra contiene la fuente de iones no metálicos, otra contiene un agente acomplejante y una última proporciona los aniones OH⁻, que le permiten regular el pH. Luego se introducen cada una de las soluciones en un mismo recipiente hasta obtener en una solución acuosa las sales de los elementos del compuesto que se desea formar. Posteriormente el sustrato donde se requiere la formación de la película es sumergido en la solución al mismo tiempo que esta es sometida a un proceso de calentamiento, agitación o ambos simultáneamente. En la solución incluyendo la superficie del sustrato comienza a ocurrir una reacción química que permite la formación de la película. La temperatura a la cual se mantiene la solución, la velocidad con la cual es agitada y la concentración de cada uno de los elementos son los parámetros del depósito y los que a su vez determinan las propiedades físicas, estructurales, eléctricas y ópticas de las películas.

DESARROLLO

La fabricación de las películas se lleva a cabo mediante la técnica de depósito por baño químico. Esta es una técnica sencilla de depósito, es muy barata y puede ser hecha a la escala que sea requerida. Este proceso de baño químico consiste en una o más sales de un metal Mⁿ⁺, una fuente para el calcogenuro X(X=S, Se, Te), un agente acomplejante y en algunas ocasiones un buffer que proporcione un balance del pH de la solución, todo en una solución acuosa. El depósito ocurre en 4 pasos generales que son:

1. Equilibrio entre el agente acomplejante y el agua.
2. Formación y disociación de los complejos iónicos del metal.
3. Hidrólisis del calcogenuro.
4. Formación del sólido.

Durante el tercer paso, los cationes del metal son expulsados de la solución acuosa (se solidifican) por el elemento no metálico deseado, que es proporcionado por la hidrólisis del material calcogenuro, formando la película sólida. Este paso es sumamente sensible al pH de la solución y a la temperatura de la misma, también es sensible a los efectos catalíticos de algunas partículas sólidas que puedan estar presentes en la solución. Todo esto influye en la razón de depósito de la película sobre el substrato elegido.

El principio básico de este método para la formación de la película deseada $M_m X_n$ (paso 4) consiste en que el incremento de la concentración de X^{m-} del paso 3 provoca que el producto iónico $[M^{n+}]^m [X^{m-}]^n$ exceda la solubilidad del producto de los dos materiales. Durante el paso 2 la formación de iones de metal permite el control de la velocidad de formación de hidróxidos de metal sólidos, esto compite contra el paso 4. Estos dos pasos, entonces, determinan la composición, taza de crecimiento, microestructura y topografía de las películas resultantes (Pawar, et.al., 2011).

Para llevar a cabo el proceso del baño químico se utiliza por lo general un depósito con agua, donde el agua esté en constante circulación y a una temperatura constante y regulable. En este recipiente con agua se coloca un vaso de precipitado que contiene la solución acuosa que dará lugar a la reacción del material deseado y por supuesto los substratos sobre los que se pretende fabricar la película. El arreglo de este equipo puede ser comercial o hecho a medida siempre y cuando cumpla con los requisitos de seguridad del laboratorio en el que se trabaje y también que tenga un método preciso de controlar la temperatura del agua. Para este trabajo se utilizó el arreglo presentado en la siguiente figura.



Figura 1. Equipo de CBD fabricado a medida.

En la figura 2 se observa el esquema del equipo de CBD utilizado.

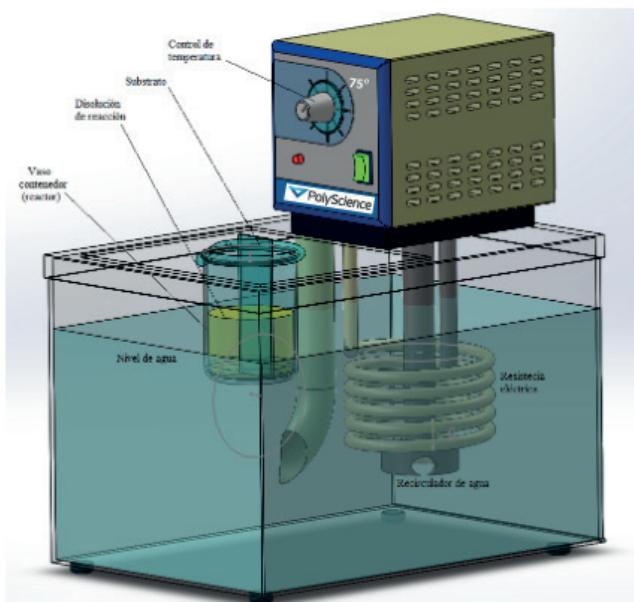


Figura 2. Sistema de Deposito por Baño Químico

El sustrato es sumergido en esta disolución y a la vez la disolución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película. Con las concentraciones de los elementos en la disolución en la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película delgada.

Los elementos que forman esta solución consisten de un compuesto que aporte los iones metálicos, uno que proporcione enlaces OH para regular el pH, un agente acomplejante y una fuente de iones no metálicos (Barman, et.al., 2008). Esta última fuente debe hidrolizarse para liberar el ion que participa en la reacción, lo cual se lleva a cabo en un medio alcalino o ácido, dependiendo del compuesto. Por otra parte, se sabe que los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en una disolución acuosa los iones metálicos siempre se encuentran libres, por lo que el ligante tiene la función de atrapar estos iones metálicos en la disolución de reacción para que así se produzca una liberación lenta y gradual de ellos. Debido a lo anterior, se produce una reacción controlada entre el ion metálico y el no metálico, generándose un material que se deposita sobre el substrato (esto ocurre al elevar continuamente la temperatura de la solución acuosa). En el caso contrario, si no estuviera presente el ligante, existiría una alta concentración de iones metálicos libres en la disolución de reacción y rápidamente reaccionarían con los iones no metálicos, obteniéndose un precipitado rápido del producto sin dar cabida a la formación de una película adecuada sobre el substrato (Castillo, et.al., 1998; Guillen, et.al., 1998; Borisikhina, et.al., 1961).

El CBD involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina, contenida en un vaso de precipitado. Esta solución se forma por diferentes componentes químicos: una fuente de iones metálicos (comúnmente una sal), una de iones no-metálicos o calcogenuros (Silicio y Selenio, principalmente), un agente complejante el más usado es el NH₃ y una fuente de iones hidroxilo (OH). La película se formará en los substratos de vidrio que se encuentren sumergidos en la solución. La técnica de Baño químico CBD, de siglas en inglés (Chemical Bath Deposition), es de fase líquida está basada en una precipitación controlada por lo regular sobre un substrato, mediante reacciones que se dan en una disolución normalmente acuosa con condiciones específicas. El grado de complejidad de este método se lleva en la selección adecuada de reactivos y de las condiciones adecuadas para que pueda llevarse a cabo esta reacción. Producto de Solubilidad (Kps) Se conoce como la solubilidad de un compuesto, a la máxima cantidad del mismo; puede diluirse en un determinado volumen de disolvente y es dependiente de la temperatura. Cuando un soluto se disuelve, se rompe su red cristalina, venciendo las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los iones, para ello es necesario superar la energía de red que se consigue con la hidratación (atracción entre los iones y las moléculas de agua). En general, la energía de hidratación es menor que la energía de red, por lo que el proceso de disolución es casi siempre exotérmico, la relación entre los dos tipos de energía determina que un compuesto sea más o menos soluble. El producto de solubilidad, para un compuesto formado por iones A y B, está dado por la ecuación : $Am + Bn(s) \leftrightarrow mAn+(ac) + nBac m-$ Donde m y n son el número de iones. Mediante la ley de acción de las masas se obtiene de la ecuación: $Kc = (A n+)^m * (B m-)^n AnBm$ Como la concentración del sólido puro, permanece constante, la ecuación queda de la siguiente forma: $KC = (A n+)^m * (B m-)^n K$ Ya que Kc y K son constantes, el producto KC es constante. Por lo que la ecuación se convierte en la siguiente ecuación: $Kps = (A n+)^m * (B m-)^n$ Donde Kps es denominado al producto de solubilidad (puede también representarse por Ks o por Kps). Cuando la solución está sobresaturada se rompe el equilibrio iónico y se presenta la precipitación que produce que los iones y complejos aniónicos y catiónicos se depositen sobre el sustrato creando centros de nucleación. El producto de solubilidad es dependiente de la temperatura del baño químico, el tipo de solvente y el tamaño de complejo presente en la solución. En sistemas reales, los valores de Kps pueden variar en unas pocas unidades donde su dependencia está relacionada con la fuerza iónica entre los constituyentes de la solución (Moya Forero, 2012). Las constantes Kps pueden ser calculadas teóricamente usando las energías libres de formación de las especies involucradas en el equilibrio de la disolución. La mayoría de los compuestos semiconductores (entre ellos los calcogenuros) son muy insolubles, por lo que extremadamente bajas concentraciones de iones libres conducirán una alta sobresaturación y una precipitación homogénea. Por esta razón es indispensable la formación de complejos con los iones metálicos presentes en la solución.

Formación de un complejo estable con iones-complejos

La existencia de complejos y los enlaces existentes en la formación de los complejos, son formados a través de los conceptos que extendió Lewis de los ácidos y las bases. Un ácido de Lewis es cualquier entidad química receptora de electrones y una base de Lewis es cualquier entidad química donadora de electrones, donde las reacciones de ambas producen la formación de iones complejos. Un ion complejo es la especie formada que se une en forma directa al ion metálico central, M, con una especie neutra o con carga negativa, capaz de donar uno o más pares de electrones. Las especies coordinadas con el ión central como el NH₃, se denominan ligando o agentes de formación de complejos. Los ligandos pueden ser iones o moléculas neutras y todos tienen la propiedad común de contener electrones no compartidos que pueden donar al ión central que contienen orbitales d vacíos del complejo. Obteniéndose la ecuación: $Mm+ + nL \leftrightarrow MLn m+ 25$.

Parámetros de deposición

Estos parámetros pueden contralarse por medio de la química del baño es decir, la naturaleza de la sal, la fuente del ion metálico debe tener una alta solubilidad en agua, el tipo de agente acomplejante, que debe ser estable a ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ión metálico, el pH, ya que el depósito llega a ser afectado por pequeñas variaciones de éste parámetro. La temperatura, su efecto se encuentra en la velocidad de la reacción de la solución, así como en la adhesión de la película, el tiempo, ya que es relacionado con el espesor de la película, generalmente hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento de la película, la naturaleza del substrato, desde la limpieza del mismo ya que puede o no afectar para la homogénea deposición de la película.

Proceso de Crecimiento

De acuerdo a los grupos de investigación dedicados al tema, coinciden que el proceso de CBD se lleva a cabo en cuatro diferentes etapas: a) Incubación, es cuando los reactivos llegan al equilibrio químico, es decir cuando algunos compuestos se disocian y otros se complejan. b) Nucleación, se da cuando el substrato se cubre por una capa de núcleos de precipitado de hidróxido del metal, que va a funcionar como una superficie que da lugar al crecimiento de la película semiconductora. c) Crecimiento, que es el aumento relativamente rápido del espesor de la película. Cuando se da el crecimiento de la película sobre el substrato existen diferentes procesos como: nucleación, formación de islas, coalescencia, formación de canales, poros y cubrimiento capa a capa. En estos procesos los complejos que se forman en la solución son adsorbidos sobre la superficie del substrato produciendo reacciones e intercambio de iones. La formación de la película delgada se

lleva a cabo cuando el producto iónico (PI), excede el producto de solubilidad (PS) (Kitaev, et.al., 1965; Nasr, et.al., 2006). El mecanismo que da inicio a la formación de una película delgada por el método CBD es el proceso de nucleación el cual ocurre tanto en la fase homogénea como heterogénea (Chamorro, et.al., 2010). La función de los complejantes en la solución es la liberación controlada de los iones sobre la superficie, en esta primera etapa se generan y forman núcleos o centros de nucleación. El proceso de nucleación es dividido en dos categorías: nucleación homogénea y nucleación heterogénea. La nucleación en fase homogénea forma el compuesto en forma de polvo, que por gravedad se deposita en el fondo del sistema de reacción (precipitado), mientras que la nucleación en fase heterogénea permite que se forme la película sobre la superficie del substrato; estos dos procesos pueden ocurrir simultáneamente y compiten entre sí pero la formación de una película debe favorecer el proceso en la fase heterogénea controlando la velocidad del crecimiento del sólido. Para que ocurra la formación de una película delgada, primero son formados los centros de nucleación que se dan por la adsorción de iones (mecanismo ion by ion) o moléculas del sólido (mecanismo cluster-cluster) en la superficie del substrato, luego se da el proceso en la fase heterogénea, un crecimiento a muy baja velocidad produce superficies lisas y viceversa. Los substratos Para que un material pueda ser utilizado como substrato debe cumplir ciertas características como: insolubilidad en agua, resistencia mecánica y alta estabilidad térmica, también se debe considerar la disponibilidad y el precio del material. Los más usados para el depósito de películas policristalinas son vidrio, obleas de silicio, algunos cerámicos y también se han utilizado materiales orgánicos como teflón (politetrafluoroetileno o PTFE), pet (politereftalato de etileno, pc (policarbonato).

CONCLUSIONES

El método de baño químico es un método de depósito de películas delgadas sencillo, fácil de implementar, escalable y muy económico. Este método permite depositar materiales compuestos con propiedades eléctricas interesantes y con aplicaciones en un gran número de dispositivos electrónicos. Entre los materiales que se pueden mencionar están, el Óxido de Zinc, Sulfuro de Cadmio, Sulfuro de Plomo, Seleniuro de Plomo, entre otros. Esta técnica se utiliza ampliamente para desarrollar materiales con potenciales aplicaciones en el desarrollo de Celdas solares debido a la facilidad de escalamiento que presenta, permitiendo con esto la producción de materiales con áreas muy grandes, todo lo contrario, a la alta escala de integración que se utiliza en dispositivos electrónicos. Los sistemas de depósito por baño químico actualmente se presentan como una alternativa interesante y cada vez más controlable para el depósito de películas delgadas con aplicaciones en el área de dispositivos electrónicos.

REFERENCIAS

- Barman, J., Borah, J. P., & Sarma, K. C. (2008). Effect of pH variation on size and structure of CdS nanocrystalline thin films. *Chalcogenide Lett.*, 5(11), 265-271.
- Castillo, S. J., Sotelo-Lerma, M., Neyra, I. A., Ortúño, M. B., Ramírez-Bon, R., & Espinoza-Beltrán, F. J. (1998). Effects of reaction temperature on the physical properties of chemically deposited CdS films. *Trends and New Applications of Thin Films*, 287, 343-346.
- Chamorro, W., Mesa, F., Hurtado, M., & Gordillo, G. (2010, September). Study of structural and morphological properties of ZnS films deposited on Cu₃Bi₂S₃. In *25th European photovoltaic solar energy conference and exhibition (pp. 6-10)*.
- Chowdhury, A., Chowdhury, J., Pal, P., & Pal, A. J. (1998). Light-emitting diodes from molecularly thin porphyrin derivative: Effect of molecular packing. *Solid state communications*, 107(12), 725-729.
- Guillén, C., Martínez, M. A., & Herrero, J. (1998). Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters. *Thin solid films*, 335(1-2), 37-42. [7] Borisikhina, V. I., Skrylev, L. D., & Mokrushin, S. G. (1961). EMULSION METHOD OF EXTRACTING COLLOIDAL MIXED URANYL FERROCYANIDE FROM ITS HYDROSOLS. *Kolloid. Zhur.*, 23.
- Kitaev, G. A., Uritskaya, A. A., & Mokrushin, S. G. (1965). ZnO/CdS/CuInSe₂ photovoltaic cells fabricated using chemical bath deposited CdS buffer layer. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 39, 1101.
- Moya Forero, M. M. (2012). PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CAPAS NANOESTRUCTURADAS DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICA (Doctoral dissertation, Universitat Politècnica de València).
- Nasr, T. B., Kamoun, N., Kanzari, M., & Bennaceur, R. (2006). Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin solid films*, 500(1-2), 4-8.
- Pawar, S. M., Pawar, B. S., Kim, J. H., Joo, O. S., & Lokhande, C. D. (2011). Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Current Applied Physics*, 11(2), 117-161.
- Robles, M., Tagüeña-Martínez, J., & Del Rio, J. A. (1997). Effective conductivity of chemically deposited ZnO thin films. *Thin solid films*, 293(1-2), 320-326.