

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y CINÉTICA DE
DENSIFICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS
PARA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS

Que para obtener el grado académico de:
MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

ING. ALEJANDRO LÓPEZ MORENO

Directora:

Dra. Alicia Vera Marquina

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



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

Agradecimientos

Requirió tiempo, dedicación y esfuerzo culminar este trabajo sin embargo, todo lo que ha sucedido en este recorrido me ha enseñado mucho. La tesis significa una etapa más de mi vida académica concluida pero representa más que sólo lo que yo he invertido y sacrificado para culminarla.

Agradezco profundamente a mis asesoras Dra. Alicia Vera Marquina y Dra. Ana Lilia Leal Cruz por su paciencia y guía en la unificación de todos los datos obtenidos así como en la estructuración de esta tesis. Además de ayudarme en apreciar el fantástico mundo de la nanotecnología, la teoría y su aplicación dentro de la electrónica y la química de materiales, en las habilidades críticas y analíticas que tanto se esforzaron en inculcarnos porque la necesitaremos en un futuro.

Al Dr. Ignacio Zaldivar Huerta por haberme recibido en el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) asesorándome y ayudándome a conseguir los equipos necesarios para hacer las caracterizaciones. Al Dr. Predro Rosales Quintero por permitirme utilizar los laboratorios de microelectrónica de INAOE.

Agradezco al técnico de laboratorio Armando Hernández Flores quien me asistió en todo el proceso dentro del laboratorio de microelectrónica.

A mi amada esposa quien ha estado conmigo a lo largo de este arduo trabajo, que a pesar de que no es su área de estudio hacía lo posible por entender cada una de mis palabras. Por la paciencia y el cariño que me otorga cada día de nuestras vidas. Por ese empujoncito que me daba en ocasiones cuando necesitaba para redactar y yo no me sentía inspirado. Que me aconsejaba cuando ya no podía ver más allá de mis narices.

A mis padres que me han dado todo y que han estado ahí desde siempre apoyándome, aconsejándome y brindándome toda herramienta que he requerido, animándome a cada paso del camino.

Agradezco a CONACyT, la Universidad de Sonora y al Instituto de Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica por permitir que este trabajo fuese posible, por proveer los recursos financieros y humanos.

Contenido

CAPITULO 1. INTRODUCCION	5
1.1 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	5
1.2 HIPÓTESIS	8
1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS	8
1.3.1 <i>Objetivo general</i>	8
1.3.2 <i>Objetivos específicos</i>	8
1.4 ORGANIZACIÓN DEL DOCUMENTO.....	8
CAPITULO 2. PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE CDS	10
2.1 INTRODUCCIÓN	10
2.2 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO.....	10
2.2.1 <i>Deposito por Baño Químico (CBD)</i>	12
2.2.2 <i>Evaporación Térmica en vacío</i>	14
2.3 RESISTENCIA DE CONTACTO	15
2.4 TRATAMIENTO TÉRMICO.....	16
2.5 SINTERIZACIÓN	17
2.5.1 <i>Características de la sinterización</i>	17
2.5.2 <i>Etapas de la sinterización</i>	18
2.5.3 <i>Probables mecanismos de transferencia de material en la sinterización</i>	18
2.5.4 <i>Contracción o cambio dimensional</i>	19
2.5.5 <i>Densificación y porosidad</i>	20
CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
3.1 INTRODUCCIÓN	22
3.2 ESPECTROSCOPÍA.....	22
3.2.1 <i>Espectroscopía UV-Visible</i>	23
3.2.2 <i>Ancho de banda prohibida (Band Gap)</i>	25
3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	26
3.4 ESPECTROSCOPÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	27
3.5 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	30
3.5.1 <i>Principios fundamentales de microscopía electrónica de barrido</i>	31
3.6 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).....	32
3.6.1 <i>Diferentes modos de funcionamiento</i>	33
3.7 RESISTIVIDAD.....	34
3.7.1 <i>Método de 4 Puntas</i>	35
3.8 PROCESO DE DENSIFICACIÓN	36
CAPITULO 4 MATERIALES Y PROCESAMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CDS	38
4.1 INTRODUCCIÓN	38
4.2 CARACTERÍSTICAS DEL SULFURO DE CADMIO.....	38
4.3 FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS MEDIANTE BAÑO QUÍMICO.	41
4.4 MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS	44

4.5 PROCESO QUÍMICO DEL CDS	45
4.5.1 CdS con glicina como agente acomplejante y buffer pH 11	46
4.6 USO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	46
4.7 CINÉTICA DE REACCIÓN.	47
4.7.1 Mecanismos de reacción.....	48
4.7.2 Variación de la energía en el transcurso de una reacción	48
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1 INTRODUCCIÓN	51
5.2 EQUIPO UTILIZADO	51
5.3. ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DE CDS	52
5.3.1 Difracción de Rayos X.....	52
5.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	58
5.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)	60
5.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	61
5.3.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	63
5.4 PROPIEDADES ÓPTICAS Y LA BANDA PROHIBIDA.....	68
5.4.1 Transmitancia	68
5.4.2 Absorbancia	70
5.4.3 Band gap.....	72
5.5 PROPIEDADES ELÉCTRICAS , RESISTIVIDAD Y RESISTENCIA ELÉCTRICA.	75
5.5.1 Resistividad	75
5.5.2 Corriente contra voltaje	78
5.6 DENSIFICACIÓN	80
6. CONCLUSIONES	87
6.1 TRABAJO A FUTURO	87
REFERENCIAS	88
APENDICE DE TABLAS.....	92
APENDICE DE IMAGENES	93

CAPITULO 1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes y justificación

La era tecnológica moderna comenzó con la invención del transistor en 1947, cuando la electrónica de estado sólido nació. Desde esa fecha hemos sido testigos de un rápido desarrollo de la ciencia y la tecnología.

La necesidad de ahorrar peso y tamaño, para mejorar la velocidad en función de los dispositivos electrónicos, estimuló una intensa actividad de investigación con el propósito de llegar al campo de tamaño nanométrico. Al mismo tiempo el interés de todo el mundo se trasladó desde la electrónica hasta las más complejas aplicaciones optoelectrónicas. Teniendo en cuenta estas grandes tareas del siglo XXI, existe un gran interés en investigar nuevos materiales para desarrollar dispositivos electrónicos y optoelectrónicos con un alto rendimiento, desarrollados con técnicas sencillas y baratas. Se deben preparar nuevos materiales con nuevas propiedades. A partir de los años sesentas apareció un nuevo competidor en el mercado de los materiales con implicaciones en la óptica y la optoelectrónica: los materiales desordenados, amorfos o cristalinos. La ciencia del vidrio se ha ido desarrollando poco a poco y nuevos tipos de materiales han sido descubiertos. La primera de ellas fue la clase de calcogenuros, que son materiales que contienen uno o más elementos como son oxígenos, azufre, selenio y telurio [1].

Una de las principales propiedades de los materiales calcogenuros es su sensibilidad a la acción de la luz y otras radiaciones electromagnéticas. Por lo tanto, muchos de los efectos descubiertos en materiales calcogenuros se basan en el efecto o reacción ante la presencia de luz.

La optoelectrónica es el nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos. Los componentes optoelectrónicos son aquellos cuyo funcionamiento está relacionado directamente con la luz.

Los dispositivos optoelectrónicos se están utilizando con mayor frecuencia en la vida cotidiana para sensor la energía luminosa y transformarla en energía eléctrica. Entre estos dispositivos optoelectrónicos encontramos los fotodetectores, los cuales varían algún parámetro eléctrico en función de la luz. Como ejemplos de estos componentes están los fotodiodos, son diodos de unión PN cuyas características eléctricas dependen de la cantidad de luz que incide sobre la unión. El efecto fundamental bajo el cual opera un fotodiodo es la generación de pares electrón-hueco debido a la energía luminosa. Entre los dispositivos electrónicos con más avance en los últimos tiempos, en cuanto a desarrollo de nuevos materiales se encuentran las celdas solares.

Las celdas solares son dispositivos que producen electricidad al incidir luz, generalmente solar, sobre su superficie. Las celdas solares modernas están formadas por una unión semiconductor $p-n$ donde los electrones y huecos se difunden a través del semiconductor a dicha unión, en donde el campo eléctrico existente los desplaza a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios. Este fenómeno de producción de voltaje y corriente se conoce como efecto fotovoltaico [2 - 3].

La gran demanda de fuentes de energía promueve el creciente interés en buscar materiales versátiles y económicos así como métodos de síntesis para la fabricación de celdas solares de película delgada. Las propiedades de los materiales semiconductores y su calidad juegan un papel importante en la eficiencia de las celdas solares basadas en tecnología de películas delgadas. Entre los varios semiconductores de tipo n utilizados como materiales de ventanas en celdas solares de películas delgadas, el sulfuro de cadmio (CdS) es la pareja de heterounión más prometedora para el sulfuro de plomo (PbS) y el telururo de cadmio (CdTe) debido a sus excelentes propiedades [1]. CdS es un semiconductor de tipo n con una banda prohibida directa de 2.42 eV y absorción óptica apropiada en la región visible. Las películas delgadas de CdS se pueden obtener por diferentes técnicas, tales como: pulverización catódica [2], evaporación térmica [3, 4], método SILAR [5], pirólisis por pulverización [6, 7], y depósito por baño químico [8, 9]. El depósito por baño químico (CBD) es ampliamente utilizada para depositar películas

delgadas, porque es una técnica sencilla, económica, escalable y muy confiable. Además, por esta técnica se pueden producir películas delgadas con una calidad aceptable para los dispositivos optoelectrónicos. La técnica del CBD ya se ha utilizado para la preparación de diversas aleaciones de semiconductores en películas delgadas ($\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ y $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$) y compuestos (CdSe , CdTe , PbS , y CdS). El interés en la técnica CDB para depositar películas delgadas de semiconductores CdS se ha incrementado debido a las relativamente altas eficiencias logradas en películas delgadas para celdas solares, específicamente, estructuras basadas en $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}$ y CdTe [1, 10-13]. En el caso de las celdas solares de película delgada de CdTe , es posible identificar algunas ventajas atractivas, tales como: la más alta eficiencia teórica y los costos de fabricación más bajos inherentes. Además, tiene un coeficiente de temperatura superior y respuesta espectral, lo que resulta en una ventaja de rendimiento significativo en comparación con las estructuras solares de silicio cristalino convencional. En los últimos años, las estructuras fotovoltaicas comerciales de CdTe (First Solar®) han mostrado eficiencias superiores, generando hasta un 8% más de energía [14]. El último informe del récord mundial menciona una eficiencia de 19,4% [15] y su límite teórico es de cerca de 30%, teniendo enormes oportunidades de optimización a través del enriquecimiento de los procesos de fabricación y los materiales semiconductores, tales como: CdS [2, 10]. En ese sentido, el tratamiento térmico (recocido) después del depósito y las películas delgadas nanoestructuradas de CdS pueden ofrecer una condición para mejorar su rendimiento eléctrico y óptico [16]. En el presente trabajo, se investigaron los efectos del proceso de recocido en comportamientos estructurales, morfológicos y ópticos de películas delgadas nanoestructuradas de CdS . Las películas delgadas de CdS cristalinas con 112 nm de espesor fueron crecidas en sustratos de vidrio mediante la técnica del CBD a 70 °C durante 30 minutos. Después de eso, las películas de CdS fueron recocidas en atmósfera de nitrógeno y se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD), perfilometría, microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía de fuerza atómica (AFM), y espectroscopia UV-Visible.

Sin embargo, la fabricación de todos estos dispositivos optoelectrónicos, requiere parámetros específicos que muy pocas veces son reportados o son celosamente guardados por las compañías que realizan su propia investigación, la tasa de densificación es un factor impotante si se quiere utilizar un material ya que nos indica de que manera es afectado por

tratamientos térmicos post-depósito a los que es sometida la película, especialmente importante para celdas solares al igual que los cambios ópticos que pueda generar debido a cambios de fase u organización microestructural del material. Así también, los tratamientos térmicos influyen en propiedades eléctricas, cuyo factor es sumamente importante para la confiabilidad de los dispositivos electrónicos y que muy pocas veces son publicados.

1.2 Hipótesis

La utilización de tratamientos térmicos en ambiente de nitrógeno en películas delgadas de CdS , mejorará sus propiedades físicas, ópticas y eléctricas para su utilización como material de ventana en dispositivos optoelectrónicos.

1.3 Objetivos de la tesis

1.3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del proceso de recocido en el comportamiento estructural, morfológico, óptico y eléctrico de películas de sulfuro de cadmio que permita su aplicación como un material de ventana en celdas solares y en general para dispositivos optoelectrónicos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar películas de sulfuro de cadmio utilizando el método de depósito por baño químico, utilizando glicina como agente complejante.
- Realizar tratamiento térmico (annealing) a las películas de CdS para estudiar su comportamiento.
- Realizar un estudio de cinética de densificación y evolución microestructural.
- Presentar un estudio del comportamiento estructural, morfológico, óptico y eléctrico de las películas de CdS.

1.4 Organización del documento

En el capítulo 2 se describen algunas técnicas de crecimiento de películas delgadas utilizadas, así como la técnica de depósito de contactos. En el capítulo 3 se describen las

técnicas de caracterización que se emplearon para estudiar el comportamiento del CdS. En el capítulo 4 se mencionan los materiales utilizados así como el proceso de fabricación de películas delgadas de CdS. Los materiales, equipos y el proceso químico del CdS utilizados también son mencionados en este capítulo. En este capítulo también se presenta el uso del tratamiento térmico pos-proceso y el procedimiento experimental de síntesis del material. En el capítulo 5 se presentan los resultados de los depósitos de películas delgadas, así como las diferentes pruebas para su caracterización; al final del capítulo se muestran los resultados de las pruebas eléctricas y el análisis de densificación. Por último, en el capítulo 6, se muestran las conclusiones de este trabajo, así como el trabajo a futuro que se puede realizar.

CAPITULO 2. PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DE CdS

2.1 Introducción

En la actualidad, el uso de semiconductores para desarrollar dispositivos optoelectrónicos ha tenido un gran avance, no sólo por las propiedades internas de éstos, también por la existencia de técnicas de crecimiento muy sofisticadas, las cuales permiten fabricar películas delgadas de muy alta calidad y excelentes características.

Las películas delgadas son estructuras sólidas las cuales confinan los portadores de carga (electrones) en dos dimensiones. Por otro lado, la película delgada es la base sobre la que se crecen distintos materiales específicos (metales u óxidos) sobre áreas seleccionadas de la película, para obtener finalmente el micro-dispositivo. Su espesor va de unos pocos nanómetros a aproximadamente diez micrómetros. Las aplicaciones de estas capas delgadas son tantas que han propiciado un rápido avance en el desarrollo de nuevos procesos de depósito de películas. La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido, basados todos ellos en materiales cuya estructura se conforma por depósito de una película delgada. En este capítulo se presentan los procesos que se utilizaron para la fabricación de películas delgadas de CdS. Se presenta la técnica de crecimiento utilizada, el tratamiento térmico, evaporación para depositar contactos de titanio así como el proceso de sinterización .

2.2 Técnicas de crecimiento

Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, fase cristalina, morfología, orientación, espesor y micro estructura, son controladas por las condiciones de

depósito y del método empleado, por ejemplo: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, la química, etc. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de un material producto de un proceso de crecimiento, algunos ejemplos de propiedades esperadas como: tamaño de grano, efectos cuánticos, espesor, orientación cristalina, cambios en la resistividad, efectos de tensión, entre otros. Los procesos para la fabricación de películas delgadas se pueden dividir en dos grandes grupos: procesos físicos, donde el material que se deposita ya está creado y sólo es transportado al sustrato por diferentes mecanismos físicos; y los procesos químicos, donde el proceso de depósito involucra una reacción química para crear el material que formará la película delgada [1].

En la figura 2.1 se puede observar cómo se dividen los procesos de depósito tanto químicos como físicos. La técnica utilizada en este trabajo de tesis para el depósito de películas delgadas de CdS es la técnica de Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés). La figura 2.1 esquematiza los procesos de depósito de películas delgadas[2]

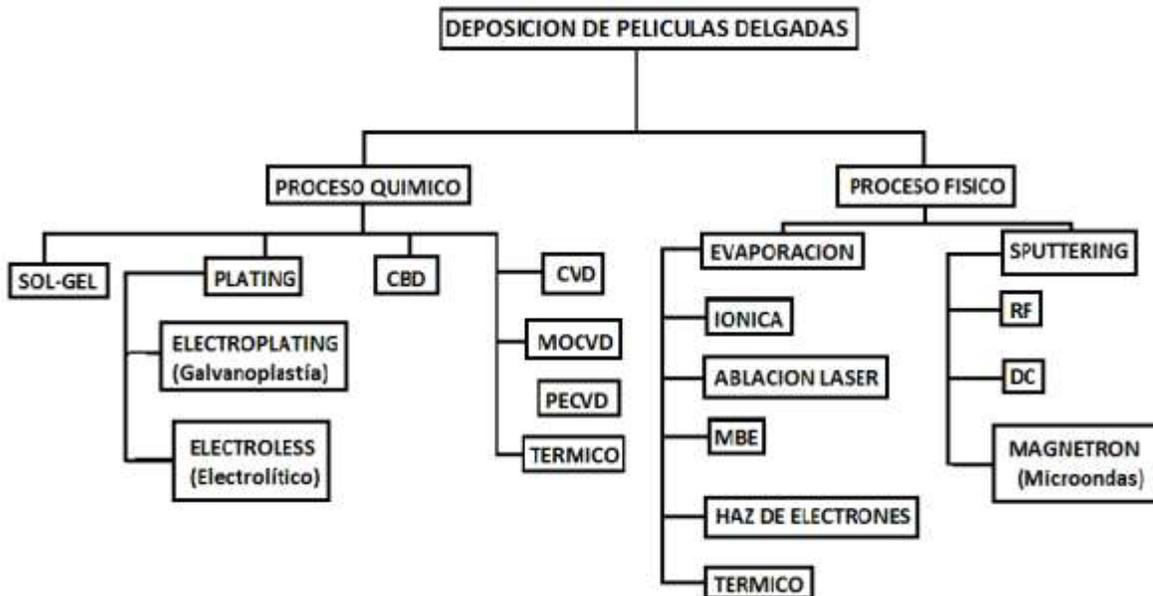


Figura 2.1 Esquematización de los procesos de depósito de películas delgadas

2.2.1 Deposito por Baño Químico (CBD)

El método de depósito por baño químico es uno de los métodos de bajo costo para depositar películas delgadas y nanomateriales, ya que no depende de un equipo caro y es una técnica para preparar materiales y películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Es posible escalar este método al tamaño que se requiera a un bajo costo. Se utiliza para preparar películas semiconductoras delgadas de calcogenuros. [3- 4-5].

El método CBD consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la solución reaccionante. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un “agente acomplejante” y una fuente de iones calcogenuro. Cuando los compuestos iónicos se disuelven en agua, se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo:



Donde M representa al ión metálico de valencia n y A el agente acomplejante, $M(A)^{n+}$ se denomina ión complejo. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación (1). Esta constante de equilibrio se denomina constante de estabilidad del ión complejo. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente, debemos escoger un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo con el metal, con un valor alto de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenuros producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido que los compuestos depositados son

altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de éstos en la mezcla de reacción, y por el principio del producto de solubilidad [6] se tendría una precipitación espontánea y no gradual. Otro factor que se debe considerar en CBD es la disponibilidad de “núcleos” sobre la superficie del sustrato. Para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, ésta debe contener núcleos. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se absorben en la superficie y se combinan con otras especies absorbidas formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o seleniuro formando una capa inicial de metal-calcogenuro. El depósito de la película ocurre por condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial [2].

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de depósito tales como: las cualidades químicas del baño, temperatura y naturaleza del sustrato.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y, en aplicaciones electrónicas, puede servir como aislante. Para que un material se utilice como un sustrato debe tener suficiente resistencia mecánica, alta estabilidad térmica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. Su superficie debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además, debe considerarse la disponibilidad y precio del material a utilizarse como sustrato.

En la figura 2.2 se muestra el arreglo experimental utilizando el método CBD.

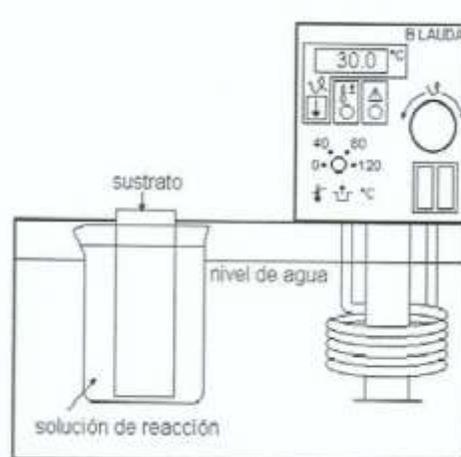


Figura.2.2 Arreglo experimental de la técnica de crecimiento por CBD**2.2.2 Evaporación Térmica en vacío**

La técnica de depósito por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar.

El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente [6].

Este método incluye sublimación cuando el sólido pasa directo a fase vapor y vaporización cuando se pasa de líquido a vapor. El vapor se expande dentro de la cámara que contiene al sustrato, y posteriormente se condensa en el sustrato que se mantiene a menor temperatura.

La comprensión de la teoría del proceso de evaporación se basa en la teoría cinética de los gases. Para entender mejor este principio nos basamos en lo escrito por Glang en el “handbook of thin film technology” [2].

Un material se evapora libremente desde una superficie cuando el material en fase vapor deja la superficie sin colisionar con átomos de la misma. La tasa de vaporización libre de la superficie es proporcional a la presión de vapor y está dada por la ecuación de vaporización de Hertz-Knudsen (ver ecuación 2) [2].

$$\frac{dN}{dt} = C (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}}(p^* - p) \text{ sec}^{-1} \quad (2.2)$$

donde:

$\frac{dN}{dt}$ = número de átomos evaporados por cm^2 superficie.

C = constante que depende de los grados de libertad de rotación en el líquido y vapor.

P^* = presión de vapor del material a una temperatura T .

P = presión de vapor sobre la superficie.

k = constante de Boltzman.

T = temperatura absoluta.

$m = \text{masa de las especies evaporadas.}$

La tasa máxima de evaporación se consigue cuando $p=0$ y $C=1$. En la evaporación en vacío la tasa real de vaporización será de $1/3$ a $1/10$ de la tasa máxima, debido a las colisiones en el vapor encima de la superficie, la contaminación superficial y otros efectos [7]

Un punto importante en el proceso de vaporización térmica es la fuente utilizada para calentar el material a evaporar.

Las fuentes más simples para producir vapor son las fuentes térmicas. El método utilizado en este trabajo de tesis para el depósito de los contactos fue, calentamiento por resistencia. Esta técnica es la más común para vaporizar materiales por debajo de los 1500°C , mientras que el haz de electrones se usa para vaporizar materiales por encima de los 1500°C [9]. La manera de evaporar materiales por debajo de los 1500°C es pasando una corriente a través del material, es decir por medio de una fuente resistiva [10].

Este tipo de calentamiento suele ser de bajo voltaje (<10 volts) y una alta corriente (mayor a varios cientos de amperes). Es generalmente mejor incrementar lentamente la corriente que repentinamente subir a máxima potencia. Es también importante tener un buen contacto térmico entre la superficie caliente de la fuente y el material que se desea evaporar.

2.3 Resistencia de contacto

La resistencia de contacto es el aporte a la resistencia total de un material debido al contacto imperfecto en las interfaces entre materiales.

Son casos típicos, las terminales de contacto y conexiones en ingeniería eléctrica, donde la existencia de un contacto irregular puede hacer que se mida un valor distinto al esperado, de acuerdo a los materiales y longitud de conductor empleado. La resistencia de contacto depende así de las condiciones de medida, a diferencia de la resistencia intrínseca que es una propiedad inherente del material medido.

La resistencia de contacto depende de:

- el estado del desgaste de los terminales o puntas de medida;
- la cantidad de óxido sobre las superficies de contacto;

- la suciedad de las superficies;
- los materiales de las superficies de contacto. El oro, plata y paladio se caracterizan por su baja resistencia de contacto.

En la figura 2.3 se ilustra un diagrama del proceso de evaporación.

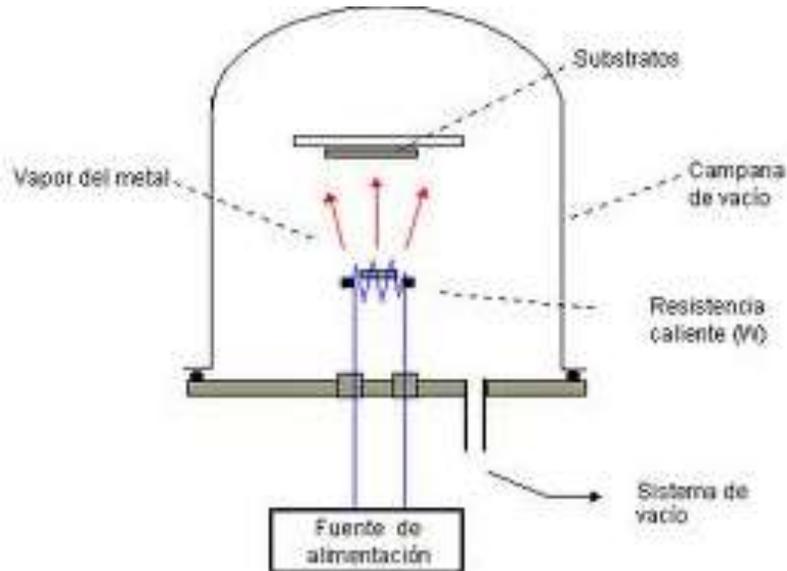


Figura 2.3. Diagrama evaporación térmica.

Fuente: <http://www.icmm.csic.es>

2.4 Tratamiento Térmico

Es un proceso que comprende el calentamiento de los metales o aleaciones en estado sólido a temperaturas definidas, manteniéndolas durante cierto tiempo, seguido de un enfriamiento (existen distintos tipos) con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas, especialmente su dureza, resistencia y elasticidad

Las características mecánicas de un material dependen tanto de su composición química como de la estructura cristalina que tenga. Los tratamientos térmicos modifican esa estructura cristalina sin alterar la composición química, dando a los materiales características concretas mediante un proceso de calentamiento y enfriamiento sucesivo hasta conseguir la estructura cristalina deseada.

Entre estas características se encuentran:

- Resistencia al desgaste
- Tenacidad
- Mecanizabilidad
- Dureza

En este trabajo de tesis, el tratamiento térmico aplicado, da lugar a dos cosas:

- Cambio de fase cristalina
- Relajamiento de la película delgada.
- Densificación de la película delgada.

2.5 Sinterización

Es un proceso de transporte de materia, activado por la temperatura en una masa de polvos o en un compuesto poroso, en el que disminuye la superficie específica por el crecimiento de contacto entre partículas, contrayéndose el volumen de porosidad, cambiando la geometría de los poros [17]

También se define como el tratamiento térmico de partículas individuales o de un cuerpo poroso con o sin aplicación de presión externa, en el cual, algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificadas por la reducción en la entalpía libre, en el sentido de las del sistema sin porosidad. Respecto a este quedan retenidas las suficientes fases sólidas para asegurar la estabilidad de la forma. [18]

Otra forma de definirla podría ser la cohesión por la acción combinada del calor y la temperatura [19]

2.5.1 Características de la sinterización

Sus características esenciales son:

- Reducción de la entalpía libre del sistema que representa la fuerza motriz del proceso de sinterización debido a : [18]

- Disminución del área específica debido a la iniciación y/o crecimiento de los contactos
- Reducción del volumen de poros y de su superficie.
- Eliminación de los estados de no equilibrio de la red.
- La existencia de la fase líquida solamente en el grado en que deja tras de sí una parte sólida esencial [18]

El objetivo primordial de la sinterización es la eliminación de la porosidad. Un material sinterizado tiene importantes propiedades análogas al material compacto sin porosidades, incluso se pueden conseguir materiales prácticamente exentos de porosidades, evitando el crecimiento del grano demasiado rápido y grueso.

Mediante la reacción de sinterización se consigue una igualación de presiones de vapor, o la supresión de las zonas que contienen exceso de vacantes como resultado del desplazamiento de átomos.

2.5.2 Etapas de la sinterización

Se distinguen tres etapas durante la misma: [17]

1. Crecimiento de los cuellos de enlace
2. Densificación y crecimiento de grano.
3. Fase final con espacio de poros cerrado

Durante la primera fase ocurre una disminución de energía, sin apenas cambio dimensional. En la segunda fase se produce una red coherente de poros, lo que provoca que sea la etapa donde se produce un mayor cambio dimensional y la mayor parte de la densificación. En la última etapa los poros aislados adquieren una esfericidad cada vez mayor, produciéndose una mayor densificación, y una disminución de la porosidad en la mayoría de los casos.

2.5.3 Probables mecanismos de transferencia de material en la sinterización

1. **Mecanismo de adherencia:** Aparece en cualquier tipo de contacto , aunque su relevancia no es destacable , esceptuando en el caso de sinterización por impacto. [18]

2. **Restauración y recristalización:** Son capaces de producir un proceso de sinterización por sí solas, pero tienen importancia porque aparecen en polvos con grandes deformaciones y también durante el crecimiento del grano
3. **Proceso de evaporación y re condensación:** Es un proceso que puede llegar a ser el dominante durante la sinterización en algunos casos, aunque el problema que tiene es que no produce contracción alguna.
4. **Proceso de difusión superficial:** Produce el redondeo de las superficies externas e internas de los poros, apareciendo preferentemente a bajas temperaturas debido a la baja energía de activación que requiere. Al producirse no provoca ni densificación ni contracción de poros.
5. **Proceso de difusión por límites de granos:** Este mecanismo implica la existencia de contracción, aunque esta no puede ser explicada solamente por la aplicación del mismo.
6. **Proceso de difusión merced a un mecanismo de vacantes:** Controla los procesos de difusión en función de la disposición geométrica de las fuentes y de los sumideros de vacantes.

2.5.4 Contracción o cambio dimensional

Durante un proceso de sinterización se produce la llamada contracción (shrinkage en inglés) o cambio dimensional, que consiste en la contracción de la pieza. Para que se produzca, en teoría, los límites de grano deben ser sumideros más importantes del flujo de vacantes aunque se han observado casos en los que se ha producido contracción en ausencia de límites de granos.

Debido a la complicada geometría de las partículas y a la disposición de los poros resultantes de forma irregular y al mayor estado de actividad existente en los polvos reales con respecto a los de los modelos, la predicción teórica de la contracción y propiedades del sinterizado en función de la temperatura, el tiempo, la densidad en verde, etc. se hace prácticamente imposible. Para aproximarnos en las predicciones teóricas en la realidad, se han ido exponiendo una serie de modelos y fórmulas, resultado de estudios experimentales.

2.5.5 Densificación y porosidad

Junto con el cambio dimensional, durante la sinterización se producen dos importantes fenómenos que son la densificación y la eliminación de la porosidad. Estos dos van asociados, es decir, al disminuir la porosidad aumenta la densidad.

Características generales de la densificación:

- La mayor parte de la densificación se produce al comenzar el desplazamiento del límite intergranular a partir del puente de enlace, es decir, desde el momento en que es posible que se produzca el crecimiento de grano a través de las partículas individuales de los polvos.
- El acortamiento de las trayectorias de la difusión al sumidero más próximo o al canal de cortocircuito es de efecto decisivo en la densificación.
- Los factores numéricos de la ecuación de densificación dependen solamente hasta un pequeño grado, de la forma de los granos.
- La energía de activación para el crecimiento de grano es la misma que la de la densificación, pero no tiene nada que ver con la del material sin porosidad.
- El crecimiento de grano y la densificación se controlan mutuamente.[19]
- La densidad total aumentará con la densidad en verde, aunque la densidad en verde aumenta con el tamaño de las partículas y esto hace disminuir la densidad final, luego hay que elegir entre mayor densidad en verde o menor tamaño de grano, dando mejores resultados de densidad un grano menor. [20]
- En caso de que haya varios tamaños de partículas distintos, bajas temperaturas y tiempos cortos de sinterización, la densidad en verde es dominante a la hora de obtener la densidad final. Si el tiempo es largo o la temperatura es alta, entonces lo fundamental es el tamaño de grano.
- Las densidades mayores se obtienen a mayor tiempo de sinterización y mayor temperatura.
- La densificación puede inhibirse en caso de que haya un crecimiento excesivo de granos, que ocurra una separación de los límites de grano con los poros o que se produzca un aumento del tamaño de los poros.
- La densificación es más rápida cuanto menor es el tamaño del grano.

- Si hay inertes en el polvo, se disminuye la densificación y aumenta el tiempo de sinterización.

La porosidad debe disminuir siempre, aunque hay casos que hay que evitar, en los que ésta puede aumentar, los cuales son:

- Cuando se produce un fundido o reacción de elementos, al calentar a la temperatura de sinterización.
- Cuando hay gas retenido.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1 Introducción

La parte principal de este trabajo de tesis se centra en investigar el comportamiento estructural, morfológico, óptico y eléctrico de películas delgadas nanoestructuradas de CdS. Para realizar la caracterización estructural y morfológica se utilizó difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), Microscopía de fuerza atómica Para la caracterización óptica se utilizó espectroscopía UV-Visible y para la caracterización eléctrica se utilizó el sistema de caracterización corriente vs. Voltaje. En este capítulo se presentan las técnicas de caracterización utilizadas.

3.2 Espectroscopía

La espectroscopia estudia la interacción entre la radiación y la materia. Se ocupa por tanto del estudio de los espectros: la forma de obtenerlos, la forma de medirlos y su aplicación al análisis químico.

El espectro se define como una representación gráfica de la distribución de intensidades de la radiación electromagnética emitida o absorbida por la materia, en función de la longitud de onda de dicha radiación. Los espectros son debidos a transiciones entre estados de energía característicos de la materia.

3.2.1 Espectroscopía UV-Visible

La Espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm.

Un espectrómetro es el equipo que se utiliza para medir la absorción o transmisión de luz de una muestra. Consta de las siguientes partes:

- **Fuente de luz:** suele ser una lámpara que emite una luz (por incandescencia de un filamento) policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.
- **Sistema óptico:** a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- **Compartimiento muestra:** es donde se coloca la muestra, con un espesor conocido, normalmente disuelta y en una cubeta de 1cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática.
- **Sistema óptico:** recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda.
- **Detector:** recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

Para realizar el espectro de una muestra determinada se conecta la fuente de luz policromática y a través del sistema óptico se va irradiando la muestra con luz en un intervalo de longitud de onda (λ) y detectando cuánta de esa luz incidente es transmitida por la muestra a cada λ .

Cuando la radiación electromagnética atraviesa una capa transparente de un sólido, líquido o gas, interacciona con ella dando lugar a fenómenos de transmisión, dispersión y absorción de la radiación. A causa de este último proceso pueden ser eliminadas selectivamente ciertas frecuencias, de modo que la radiación emergente ya no es continua.

En estos casos la energía electromagnética se transfiere a los átomos o moléculas de la muestra y como resultado estas partículas pasan del estado de más baja energía (estado

fundamental) a estados de mayor energía o estados excitados. Así, para que se produzca absorción de radiación, la energía del fotón excitante ($E = h\nu$, y según el valor de ν hablaremos de radiación IR, Visible-UV o rayos X) debe igualar la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de la especie absorbente. Como estas diferencias de energía son únicas para cada especie, un estudio de las frecuencias de radiación absorbidas con un instrumento adecuado, ofrece un medio de caracterizar a los constituyentes de una muestra.

Las dos leyes fundamentales que rigen el comportamiento de la fracción de radiación absorbida al pasar a través de la materia son la ley de Lambert que se refiere al espesor de muestra y al efecto sobre la radiación que se absorbe, y la ley de Beer que está relacionada con el efecto de la concentración de la muestra sobre la absorción.

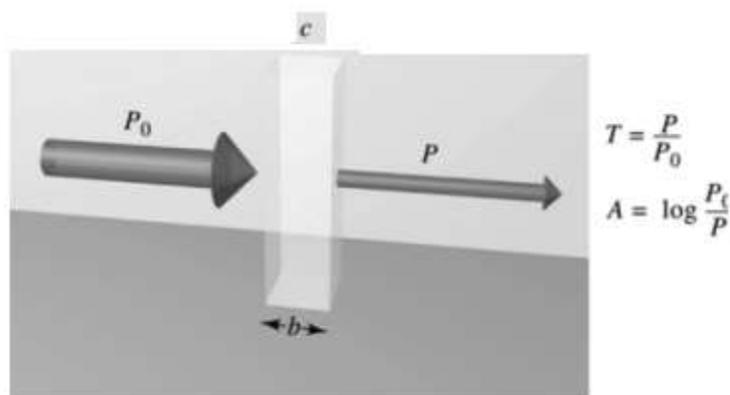


Figura 3.1. Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

La figura 3.1 permite ver un haz de radiación paralelo antes y después de pasar por una muestra de espesor b que contiene una solución absorbente de concentración c , teniendo lugar la atenuación de la intensidad de la radiación; ($P_0 > P$) como consecuencia de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes.

En esta figura se presentan también las magnitudes de uso más frecuente en espectroscopia. La transmitancia es el porcentaje de luz que pasa a través de una muestra. Lo que hace a todo esto fácil de aplicar, es la conversión de esa información de porcentaje de transmitancia en una función logarítmica conocida como absorbancia (o densidad óptica).

Transmitancia (T) es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución,

$$T = P/P_0 \quad (3.1)$$

Absorbancia (A) es La Ley de Beer-Lambert

$$A = -\log_{10}T = -\log(P/P_0) \quad (3.2)$$

3.2.2 Ancho de banda prohibida (Band Gap)

El ancho de banda prohibida está directamente relacionado a la afinidad electrónica, la función de trabajo y el nivel de fermi, pero comúnmente se le conoce como la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Se le denota generalmente como E_g y es el parámetro que determina las características eléctricas de los materiales. [21] Típicamente, una gráfica de Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (energía de la luz) en la abscisa y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/r}$ en la ordenada. El cálculo del band gap puede ser obtenido por medio de la relación de Tauc [22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (3.3)$$

La cual indica que existe una relación entre el nivel de energía y la longitud de onda de una fuente emisora de fotones. Aquí, α es el coeficiente de absorción particular del material y que se define por la ley de Beer-Lambert como $\alpha(\nu)=(2.303/d)A$ (donde d es el grosor del sustrato y A la absorbancia), $h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la energía de banda prohibida o band gap y r es el coeficiente de transición.

Los valores de r pueden ser: $r=1/2$ para transiciones directas permitidas, $r=2$ para transiciones indirectas permitidas, $r=3/2$ para transiciones directas prohibidas y $r=3$ para transiciones indirectas prohibidas. Dado que la transición de la muestra es directa, se utiliza en este experimento $r = 1/2$.

3.3 Difracción de rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción de rayos X es la técnica más utilizada para la caracterización de materiales, originalmente se utilizó para examinar la estructura cristalina de muestras de polvo. El instrumento de caracterización es llamado comúnmente difractómetro de rayos X. Este fenómeno de difracción de rayos X es explicado por la ley de Bragg. Esta ley consiste en que cuando radiaciones electromagnéticas u ondas de partículas subatómicas, con longitudes de onda comparables a los espacios interatómicos, impactan una muestra cristalina se dispersan en forma especular y a partir de esto se crea interferencia constructiva. Para estructuras cristalinas, las ondas son dispersadas por redes planas separadas por la distancia interplanar d . La diferencia en trayectorias entre 2 ondas en interferencia constructiva es dada por $2d\text{Sen}\theta$, donde θ es el ángulo de dispersión. Esto lleva a la ley de Bragg que describe la condición de interferencia constructiva entre 2 planos cristalográficos sucesivos (h , k y l , según la notación de Miller) de la red cristalina.

$$2d\text{Sen}\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

Donde n es un número entero determinado por orden dado y λ es la longitud de onda. El objetivo de este método es medir la intensidad de la difracción (dada por la ley de Bragg) en función de un ángulo de difracción (2θ). Este ángulo de difracción no debe ser confundido con el ángulo entre el rayo incidente y la muestra, este ángulo es el que se genera entre el rayo incidente y el plano cristalográfico que genera la difracción. Este ángulo (2θ) comparado con la intensidad obtenida es lo que permite identificar de qué compuesto se trata. Las gráficas obtenidas presentan una serie de picos de intensidad (conocidos como picos de Bragg) correspondientes a diferentes planos cristalográficos. Esto significa que identifica diferentes fases o compuestos hechos de los mismos elementos químicos mas no identifica el material cristalino a partir de los elementos químicos que lo componen. [23] En la figura 3.2, se muestra la configuración de un sistema XRD.

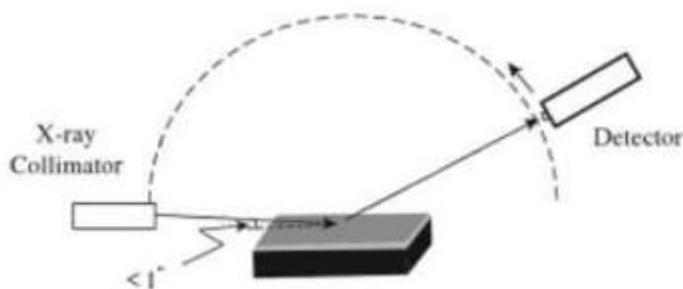


Figura 3.2. Configuración estándar de un sistema de XRD.

3.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS ó ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.

Para la interfase bidimensional sólido/vacío, la superficie del sólido se puede definir como la capa atómica más externa. En la práctica, esta capa no es estable con el tiempo y sufre diversas reacciones físico químicas con la atmósfera que la rodea. Así, una “superficie real” consistiría en una capa de reacción contaminada (a menudo por óxidos) de unos 5-10 nanómetros (nm) de espesor, con una rugosidad más o menos pronunciada. Esta capa, relativamente estable a temperatura ambiente, constituye la “superficie práctica”.

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura:

$$EB = h\nu - EK - W \quad (3.4)$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, EK la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función de trabajo del espectrómetro y EB , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es

necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo.

Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así, átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de ligadura llamado desplazamiento químico.

En la figura 3.3 se presenta un espectro XPS. En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas.

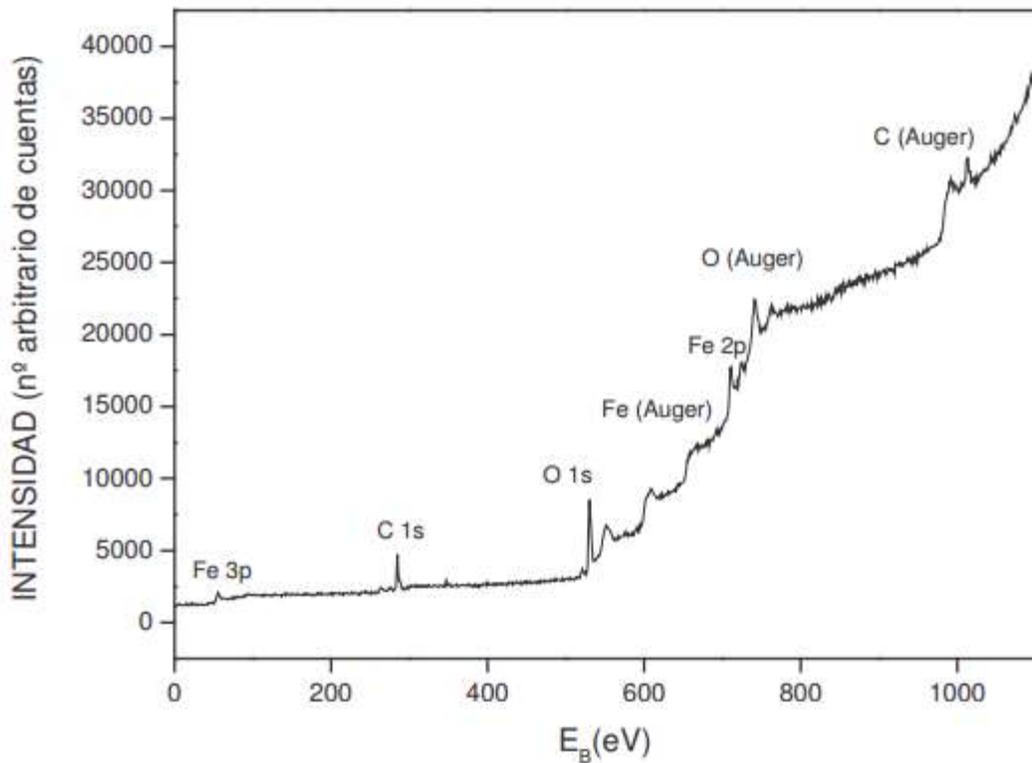


Figura 3.3 Espectro general XPS de superficie

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10 \%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones derivadas.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos.

La parte central del equipo lo constituye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10- torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en

distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

La fuente de rayos X más utilizadas son las que emplean ánodos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr.

La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1 – 2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido utiliza un haz de electrones enfocados para generar una variedad de señales en la superficie de especímenes sólidos. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra, revelan información de la muestra, incluyendo su morfología externa (textura), composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que componen la muestra. En la mayoría de las aplicaciones, la información es recolectada sobre un área seleccionada de la superficie de la muestra y una imagen bidimensional es generada, la cual muestra variaciones espaciales en estas propiedades. Áreas que van de aproximadamente 1cm a 5 micras de ancho pueden ser mostradas en el modo de escaneo, utilizando técnicas convencionales de SEM (magnificación que va de 20X a aproximadamente 30,000X, resolución espacial de 50 a

100nm). El SEM es también capaz de realizar análisis de localidades puntuales seleccionadas en la muestra. Este acercamiento es especialmente útil en estudios cualitativos o semi-cualitativos, determinando la composición química (utilizando espectroscopía de energía dispersiva o por sus siglas en inglés EDS) estructura cristalina y orientaciones cristalinas (utilizando difracción de electrones retrodispersados (Electron Backscatter Diffraction (EBSD)).

3.5.1 Principios fundamentales de microscopía electrónica de barrido

Los electrones acelerados en el SEM portan cantidades significativas de energía cinética, y esta energía es disipada a medida que una variedad de señales son producidas por las interacciones electrón-muestra cuando los electrones inciden y son desacelerados en la muestra sólida. Estas señales incluyen electrones secundarios (los cuales producen las imágenes SEM), los electrones retrodispersados (backscattered electrons, BSE), electrones refractados por retrodispersión (EBSD que son utilizados para determinar estructuras cristalinas y orientaciones de los materiales), fotones (rayos X característicos que son utilizados para análisis elemental y rayos X continuos) luz visible y calor. Los electrones secundarios y electrones retrodispersados son utilizados para muestreo de imágenes: electrones secundarios son más importantes para mostrar la morfología y topografía en la muestra e ilustrar contrastes en composición de muestras multifase. La generación de rayos X es producida por colisiones inelásticas de los electrones incidentes con electrones en órbitas discretas (coraza) de los átomos en la muestra. A medida que los electrones excitados regresan a niveles de energía más bajos, producen rayos X de longitud de onda fija.

Funcionamiento:

Se aceleran los electrones en un campo eléctrico, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial de 1000 a 30000 volts. Los electrones acelerados salen del cañón y se enfocan mediante la lente condensadora y la lente objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de esta manera induce en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (así aumentando la resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra.

Los electrones dispersados son capturados por un detector con el cual se genera la imagen de la muestra. Se puede ver en la figura 3.4 un esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

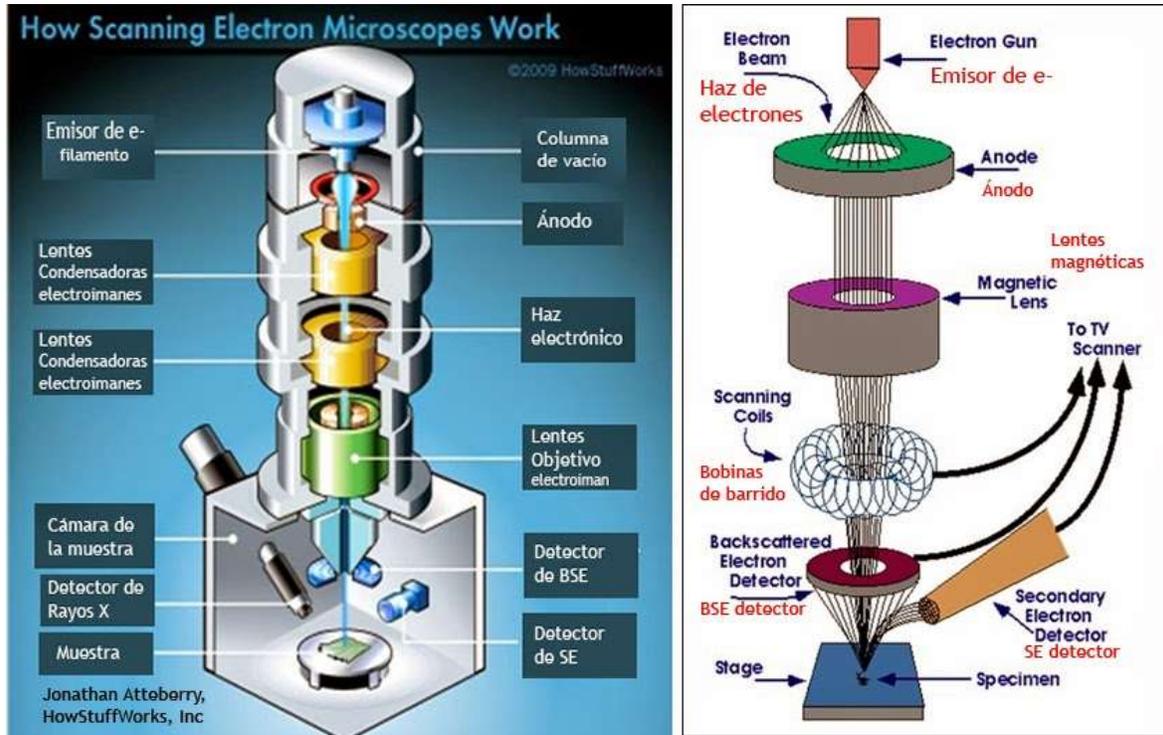


Figura 3.4 esquema general del microscopio electrónico de barrido

3.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método para medir la topografía de una superficie a escala micrométrica y nanométrica. El microscopio de fuerza atómica sondea la superficie de una muestra con una punta afilada de un par de micrones de largo y menos de 100 \AA de diámetro. La punta está situada en el extremo libre de un cantiléver de aproximadamente 100 a 200 \mu m de largo. La fuerza entre la punta y la superficie causan que el cantiléver se doble. Un detector mide la deflexión del cantiléver y la forma como la punta escanea la superficie de la muestra. La resolución del instrumento es de menos de 1 nm y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces, además, esta técnica proporciona imágenes tridimensionales que permiten cuantificar la profundidad y morfología de las muestras. La figura 3.5 muestra un esquema del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

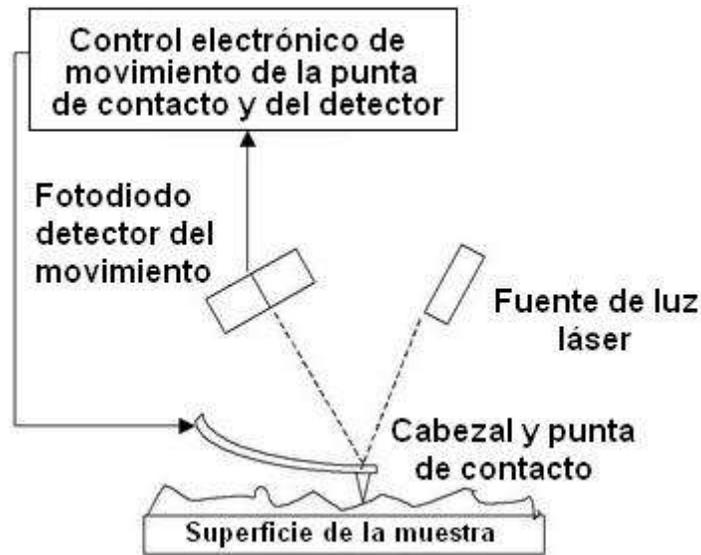
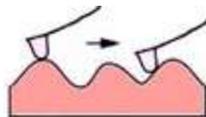


Figura 3,5 Esquema Microscopio de fuerza atómica

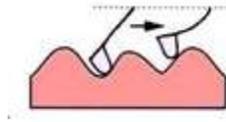
El microscopio, puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En la modalidad de imagen, la superficie es barrida en el plano de la superficie por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra, provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión.

3.6.1 Diferentes modos de funcionamiento

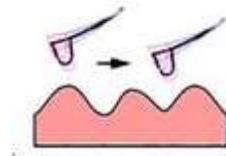
MODO DE CONTACTO: Este modo de barrido requiere retroalimentación, de manera que la repulsión entre el listón y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.



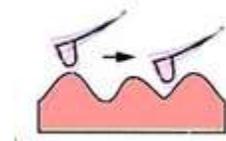
MODO DE ALTURA CONSTANTE: En este modo de barrido la altura del cantiléver se mantiene constante durante el barrido. Se mide la flexión del listón. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.



MODO SIN CONTACTO: Este modo de barrido requiere retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el listón (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el listón y la muestra.



MODO DINAMICO: Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantiléver (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.



3.7 Resistividad

La resistividad en películas delgadas es uno de los parámetros más importantes en el estudio de las mismas, ya que permite conocer su desempeño eléctrico y compararlo con materiales ya conocidos. La resistividad o resistencia eléctrica específica de un determinado material ρ medida en $\Omega\cdot m$ se representa por

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (3.5)$$

Donde R es la resistencia en ohms, S la sección transversal en m^2 y l la longitud en metros. El valor de la resistividad describe el comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica, un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que un valor bajo indica que es un buen conductor.

3.7.1 Método de 4 Puntas

Este método ilustrado en la Figura 3.6 [24-25] hace uso de dos circuitos vinculados (exterior e interior). Por el circuito se hace circular la corriente mientras que por el circuito interior la corriente prácticamente no circula. Debido a la alta resistencia que aporta el voltímetro. La tensión medida por el voltímetro será entonces:

$$V^+ = \varepsilon_1 + i^+R - \varepsilon_2$$

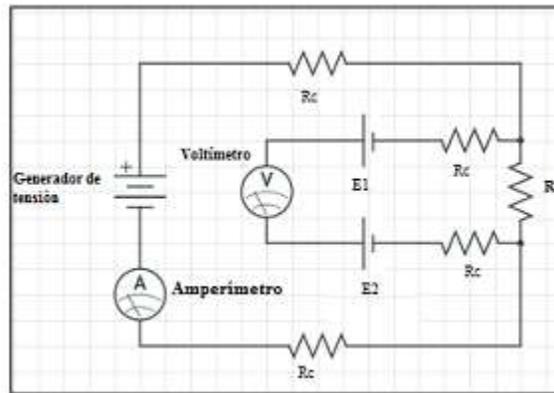


Figura 3.6 Circuito que ejemplifica el método de medición de resistencia de cuatro puntas.

R_c son las resistencias de los cables, $E1$ y $E2$ son las tensiones generadas por los potenciales de contacto entre distintos materiales. R es la resistencia de interés.

Donde cada ε representa la tensión de cada potencial de contacto en las uniones.

Al invertirse la corriente se obtiene:

$$-V^- = \varepsilon_1 - i^-R - \varepsilon_2 \quad (3.6)$$

Restando las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$V^+ + V^- = (i^+ + i^-)R \quad (3.7)$$

Los valores de tensión y corriente indicados en las ecuaciones anteriores son valores absolutos, lo que indica en los instrumentos de medición. Entonces tomando la diferencia de los potenciales medidos, se puede anular el efecto de los potenciales de contacto:

$$R = \frac{V^+ + V^-}{i^+ + i^-} \quad (3.8)$$

Para la medición de la resistividad de una muestra de geometría simple:

Se debe de considerar el área transversal y la diferencia de potencial entre dos puntos que se encuentran a una distancia L por lo que la ecuación sería:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.9)$$

$$\Delta V = i\rho \frac{L}{A} \quad (3.10)$$

Con las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\rho = \frac{A \Delta V}{L i} = \frac{A V^+ + V^-}{L i^+ + i^-} \quad (3.11)$$

2.7.2 Resistencia por cuadro

Calcular la resistencia por cuadrado. Esto es igual a la resistividad dividida por el espesor del metal. En forma simbólica es:

$$RSQ = \frac{\text{Rho}}{t} \quad (3.12)$$

Donde Rho es la resistividad y t es el espesor.

3.8 Proceso de densificación

La sinterización es el control de la densificación y el crecimiento de grano. La densificación es el acto de reducción de la porosidad, en otras palabras, hacerlo más denso.

El crecimiento de grano es el proceso del movimiento de los límites de grano y maduración Ostwald, que es un fenómeno observado en soluciones sólidas o soles líquidos, que describe el cambio no homogéneo en la estructura al paso del tiempo., para aumentar el tamaño de grano. Muchas propiedades se benefician de alta densidad relativa y de tamaño de grano pequeño. Por ello, ser capaces de controlar estas propiedades durante el procesamiento es de gran importancia técnica.

Para que la densificación ocurra rápidamente es esencial tener :

- una cantidad de fase líquida que sea grande en tamaño,
- casi una completa solubilidad del sólido en el líquido y
- mojabilidad del sólido por el líquido.

La fuerza detrás de la densificación es derivada de la presión capilar de la fase líquida localizada entre las partículas sólidas finas. Cuando la fase líquida moja las partículas sólidas, cada espacio entre las partículas se convierte en capilar en el cual una presión capilar substancial es desarrollada.

La densificación requiere presión capilar constante donde material de transferencia solución-precipitado no producirá la densificación. Para una densificación más profunda se necesitan movimiento adicional de las partículas mientras ocurre el crecimiento y cambio de forma en los granos.

El encogimiento resultará cuando el líquido se deslice entre las partículas e incrementa la presión en los puntos de contacto cuando que el material se aleje de las áreas de contacto, forzando a los centros de partículas que se acerquen entre ellos.

La sinterización en los materiales de fase líquida involucra una fase sólida de grano fino para crear la presión capilar proporcional necesaria para su diámetro y la concentración líquida también debe crear la presión capilar requerida en su rango, si no es así el proceso se detendrá. La tasa de vitrificación es dependiente del tamaño de poro, la viscosidad y la cantidad de fase líquida presente aumentando la viscosidad general de la composición.

CAPITULO 4 MATERIALES Y PROCESAMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS

4.1 Introducción

El objetivo principal de este trabajo es presentar las características de las películas delgadas de CdS, las cuales fueron sintetizadas mediante la técnica CBD, para esto, se fabricó una cantidad considerable de películas delgadas sobre sustrato de vidrio Corning®. Además se realizaron diversas combinaciones de los reactivos con el fin de encontrar la mejor formulación y el mejor procedimiento para obtener películas semiconductoras, que operarán activamente en los esquemas optoelectrónicos.

En este capítulo se listan los materiales y los equipos utilizados en esta investigación. Se describe el proceso químico y de fabricación del sulfuro de cadmio, el tratamiento térmico y el método de limpieza utilizado antes y después de depositar el CdS. Además se hace énfasis en el uso de tratamiento térmico post-proceso (annealing) con el fin de obtener el análisis de la cinética de densificación.

4.2 Características del sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor fotosensible tipo n. Tiene una baja resistividad en luz y una alta resistividad en oscuridad [13], una alta fotoconductividad y un alto coeficiente de absorción [14]. Se ha reportado que el CdS tiene un band gap de 2.41 eV en bulto para su fase cúbica y 2.3 eV para su fase hexagonal [15-16] como estándar aunque su valor puede cambiar de acuerdo a los tamaños del grosor de la película delgada, tamaño de los granos, su método de crecimiento, es decir, su estructura morfológica [27-28]. Se

encuentra usualmente en dos formas cristalinas, las cuales son cúbica (zinc-blende) y hexagonal (wurtzite) [27].

El sulfuro de cadmio ha tenido aplicaciones en diodos emisores de luz (LEDs) de diversos colores como azul, verde y rojo, con un tiempo de vida limitado. En celdas solares fabricadas con CdS en conjunto de telururo de cadmio (CdTe) [29] o Cu(In,Ga)(Se,S) (conocido como CIGS) se utiliza como una capa de buffer que reduce la recombinación entre electrones y huecos para mejorar la eficiencia. También se usa como una capa de ventana de tipo n [30], y recientemente en el material Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) [31] con el mismo propósito, siendo este material más barato y no tóxico. Así también, se utiliza en transistores de capa delgada (thin film transistor, TFT) [32-34].

Haciendo un recuento de las diferentes propiedades que son reportadas en la literatura podemos mencionar las siguientes:

- **Estructura:** Los cristales de CdS generalmente se presentan en dos tipos de estructura; la estructura zincblenda la estructura que más se presenta por CBD, con una coordinación geométrica en tetraedro, (inciso a) de la Figura 4.1). La otra estructura que también puede presentarse por CBD, pero generalmente se obtiene al realizar un tratamiento térmico a la estructura zincblenda, es la estructura wurtzite con coordinación geométrica en tetraedro (inciso b) de la Figura 4.1). Generalmente, las películas delgadas de CdS, presentan una combinación de dos estructuras cristalinas, zincblenda y wurtzite, ya que la estructura en la película delgada depende de muchas variables, como el sustrato, el acomplejante, entre otras.
- **Orientación:** La orientación cristalina, al igual que la estructura, depende de muchas variables en la solución y del sustrato, sin embargo hay una orientación preferente para cada estructura cristalina de CdS, la (111) para zincblenda y la (002) para wurtzite. Aún con esta preferencia, en la fabricación por CBD, no es muy común obtener películas con estructura muy homogénea, pero por métodos de crecimiento de ion por ion, se pueden obtener mejores resultados. En la figura 4.1, se puede observar 2 estructuras cristalinas del CdS.

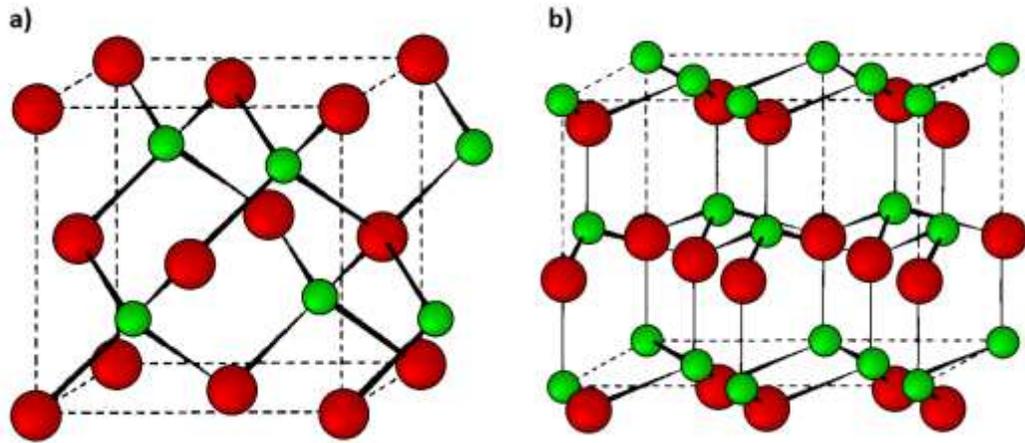


Figura 4.1 Estructuras cristalinas de CdS: a) Zinblendita y b) Wurtzita; en las dos figuras, la esfera grande representa el átomo de cadmio y la esfera pequeña, el átomo de azufre.

- Propiedades ópticas:** En las películas de CdS, se ha estudiado principalmente la transmitancia óptica, el CdS se utiliza como capa de ventana en las celdas fotovoltaicas, por lo tanto, la transparencia es importante, y esta depende del grosor, estructura de la película y el bandgap. Otra propiedad óptica que se ha estudiado es la fotoluminiscencia, pero los resultados han sido variados, ya que las películas que se obtienen, generalmente están formadas por granos de diferentes tamaños de cristal, y esto genera diferentes picos de luminiscencia, aunque el más común es de color rojo, aproximadamente en 1.8eV, también se han reportado picos verdes, amarillos e, inclusive, en infrarrojo. [35-36]
- Propiedades eléctricas y fotoconductividad:** En lo referente a resistividad eléctrica, se han reportado valores muy variados, desde $10^9 \Omega\text{-cm}$ hasta $15 \Omega\text{-cm}$ y debido a su alta resistividad, es común que presenten una fotoconductividad grande, también se ha reportado cambios de resistividad de hasta aproximadamente 10^9 por el efecto de fotoconductividad [8].

4.3 Fabricación de películas delgadas mediante baño químico.

El sulfuro de cadmio es fabricado por diferentes métodos como: depósito por baño químico (CBD) ,SILAR, electro-deposito, método por rocío , método de precipitación química , método de coprecipitación , técnica de evaporación térmica (al vacío) [20]. Algunos métodos muestran características similares en el crecimiento de la películas, siendo el tiempo de crecimiento, el tratamiento térmico y los materiales los que determinan las características del material.

El método por baño químico, es un método de bajo costo, bajas temperaturas y fácilmente escalable, comparado con métodos que requieren el uso de un ambiente en vacío y altas temperaturas, lo cual es conveniente para la fabricación de dispositivos como las celdas solares..

El método de fabricación de películas delgadas por depósito por baño químico, por sus siglas en inglés (CBD), 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:

- El primer paso es 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 así como una buena adhesión al sustrato.

En otras palabras, en el depósito por CBD, no basta con mezclar reactivos que contengan los elementos que queremos depositar y agregarlos en una solución. Para que se

combinen los átomos que formarán las moléculas del compuesto exacto para nuestra película; depende de nosotros en ajustar las condiciones ideales en la solución para que esa formación del compuesto se pueda dar, ya sea controlando el pH, la complejación, la temperatura y/o la solubilidad.

En el CBD, la manera como se controla la solución acuosa, y se convierta en el ambiente ideal para que haya formación del compuesto que queremos depositar es, en primer lugar, elegir algunos de los diferentes precursores para el compuesto de la película, 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 no se realice reacción entre los componentes de la solución.

También, 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 $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$ (Para una temperatura de $25^\circ C$), por lo tanto, si $[H^+]$ disminuye, como en el caso del pH entre 8 y 14, entonces $[OH^-]$ 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 básico para que se efectúe la reacción, 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

llamada buffer, o solución amortiguadora, 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 amortiguadora, sin embargo, se obtienen mejores resultados si en vez de utilizar 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 $M_aX_b \leftrightarrow aM^{n+}bX^{m-}$, entonces 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.

En este punto de la precipitación, tenemos que mencionar otro compuesto que ayuda a evitar este fenómeno en 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 estos 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 [8].

4.4 Materiales y equipos utilizados

El material utilizado fue:

- Nitrato de cadmio – $\text{Cd}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Peso molecular (P.M.) de 308.47. El material es de la marca Fermont.
- Tiourea – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. P.M. de 76.12 con una pureza de 99.9%, de la marca Productos Químicos Monterrey, S.A.
- Glicina – $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$. P.M. de 75.07 con una pureza de 98.5%, de la marca Faga Lab.
- Cloruro de amonio – NH_4Cl . P.M. de 53.49 con una pureza del 99.9%, de la marca Fermont.
- Hidróxido de amonio ACS – NH_4OH . P.M. de 36.05, con una pureza del 29%, de la marca Fermont.
- Agua des-ionizada – de la empresa Comercial Química del Noroeste.

Los equipos utilizados fueron:

- Un baño maría de la marca Polyscience, para el depósito por baño químico.
- Un limpiador ultrasónico modelo VGT-16vo seti, para la limpieza de las películas.
- Un horno de vacío, de la marca Blue M, para el tratamiento térmico.

4.5 Proceso químico del CdS

A continuación se muestran las ecuaciones químicas que describen el proceso en el cual toma lugar la precipitación del sulfuro de cadmio sobre el sustrato.



La reacción homogénea para el crecimiento de CdS en la superficie de la muestra en un ambiente de amoníaco mientras sucede la reacción del nitrato de cadmio con tiourea, se muestra en las ecuaciones 13, 14 y 15. En esta secuencia los iones de S²⁻ son liberados por la hidrólisis alcalina de la tiourea y los iones de Cd²⁺ son liberados por la disociación de los correspondientes complejantes aminoácidos. Cuando el producto de la concentración de la liberación de los iones de S²⁻ y Cd²⁺ excede la solubilidad del CdS, la precipitación del CdS toma lugar.

La reacción heterogénea para el crecimiento del CdS propuesto aquí se muestra a continuación:

1. Absorción reversible de las especies dihidroxo-cadmio



2. Absorción de tiourea por la formación de un complejo meta-estable con las especies absorbidas de dihidroxo-cadmio



3. Formación de CdS y regeneración del sitio por la descomposición del complejo meta-estable



4.5.1 CdS con glicina como agente acomplejante y buffer pH 11

Las películas delgadas de CdS fueron depositadas sobre sustratos de vidrio Corning® mediante la técnica de CDB. Antes del depósito de CdS, los sustratos de vidrio fueron limpiados en un baño ultrasónico usando lavados sucesivos con acetona, y agua desionizada; con el propósito de eliminar las impurezas de la superficie del sustrato. Después de eso, los sustratos de vidrio se secaron y se colocaron en un vaso de precipitados que contiene la solución de producto químico utilizado para el depósito de las películas. Las soluciones químicas se prepararon en un vaso de precipitados de 80 mL de capacidad por adiciones secuenciales de 31 mL de agua desionizada, 4 mL de 0.1 M de nitrato de cadmio tetrahidratado , 5 mL de glicina 0.1 M (ligante) , 2 mL de NH₄Cl/MH₄OH (buffer pH 11), y 5 mL de 1 M de tiourea . De aquí, se añadió agua desionizada a cada solución hasta llegar a 60 mL, como volumen total. El proceso de depósito de películas delgadas de CdS se llevó a cabo en un baño térmico a 70 °C por 30 minutos, sin agitación. Después de eso, las películas fueron recocidas en un horno bajo atmósfera de nitrógeno controlado a cuatro temperaturas diferentes (100, 150, 200, y 250°C) por 30, 60, 90 y 120 minutos. Durante el tratamiento térmico de las películas de CdS, el gas de nitrógeno de ultra alta pureza (UHP - N₂) se alimentó para remover el oxígeno de la cámara y se mantuvo ligeramente por encima de la presión atmosférica con el propósito de evitar la transformación de fase de CdS a CdO. De aquí, se prepararon muestras como fueron depositadas y recocidas para sus caracterizaciones estructurales, morfológicas, y ópticas y eléctricas.

4.6 Uso del tratamiento térmico

El uso del tratamiento térmico sirve para mejorar las propiedades de los materiales semiconductores. El tratamiento térmico a diferentes temperaturas prueba que es necesario un estudio individual del mismo tratamiento, ya que una temperatura baja puede ayudar a mejorar el material con mayor éxito que una temperatura alta (13), usualmente los vuelve más cristalinos (50). Usualmente ocurre un cambio en la estructura morfológica, el tamaño cristalográfico y modificaciones composicionales del material que llevan a cambios en la absorbancia, transmitancia y de igual manera, cambios en las características eléctricas.

En este caso se realizó el tratamiento térmico post proceso (annealing) de 100, 150 200 y 250 °C a las películas de CdS con glicina y NH₄C1/NH₄OH (buffer pH 11).

4.7 Cinética de reacción.

La cinética química estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos a través de los cuales éstas se producen. La velocidad de reacción es la velocidad con la que desciende la concentración de un reactivo o aumenta la de un producto en el curso de una reacción

$$\begin{array}{ccc} \text{Reactivos} & \text{--->} & \text{Productos} \\ v = \frac{-d[\text{Reactivos}]}{dt} = \frac{+d[\text{Productos}]}{dt} & & (4.7) \end{array}$$

La velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos, la concentración de los reactivos, la temperatura y los catalizadores.

Ley de velocidad, del estudio experimental de la cinética de una reacción química, se deduce su ley de velocidad, que es una ecuación que expresa la velocidad en función de las concentraciones de las sustancias que toman parte de la reacción y que normalmente tiene la forma:

$$v = k[\text{Reactivos}]^x \quad (4.8)$$

El orden de reacción con respecto a un reactivo es el exponente de su término de concentración en la ley de velocidad. El orden de reacción global es la suma de los exponentes de todos los términos de concentración

Ecuación de velocidad integrada. Para calcular la concentración de reactivo que quedará transcurrido un tiempo o el tiempo necesario para que determinada cantidad de reactivo se consuma, es útil integrar la ecuación de velocidad. La vida media $t_{1/2}$, de un

reactivo es el tiempo necesario para que su concentración pase a ser la mitad del valor inicial.

4.7.1 Mecanismos de reacción

Teoría de colisiones. Esta teoría deriva de la teoría cinético-molecular, propone que para que pueda producirse una reacción química entre átomos, iones o moléculas es preciso que estos experimenten primeramente colisiones. Según esta teoría, la velocidad de reacción dependerá de:

- La frecuencia de los choques (concentración, estado de los reactivos, temperatura (velocidad)).
- La frecuencia de los choques con orientación adecuada (naturaleza de los reactivos).
- La frecuencia de los choques con energía suficiente para llegar al estado de transición (temperatura).

La mayoría de las reacciones transcurren por mecanismos de varias etapas llamadas reacciones elementales. La ecuación de una reacción elemental indica la molecularidad (número de partículas que colisionan) de los reactivos implicados en el choque que produce la reacción.

Molecularidad y orden de reacción. Se puede predecir que la ley de velocidad para una reacción elemental viene dada por el producto de la constante de velocidad por las concentraciones de los reactivos en esa etapa. Es decir, en una reacción elemental, orden y molecularidad coinciden.

Mecanismo y ley de velocidad. La etapa determinante de la velocidad en un mecanismo es la reacción elemental más lenta, pues gobierna la velocidad de reacción global. De esta forma, se puede saber si un mecanismo propuesto para una reacción es o no coherente con la ley de velocidad experimental.

4.7.2 Variación de la energía en el transcurso de una reacción

Teoría del estado de transición. Esta teoría vincula la cinética y la termodinámica de una reacción. Para reaccionar, las moléculas necesitan distorsionarse formando un

complejo activado. La energía de activación, E_a es la energía que deben absorber los reactivos para alcanzar el estado activado (figura 4.2)

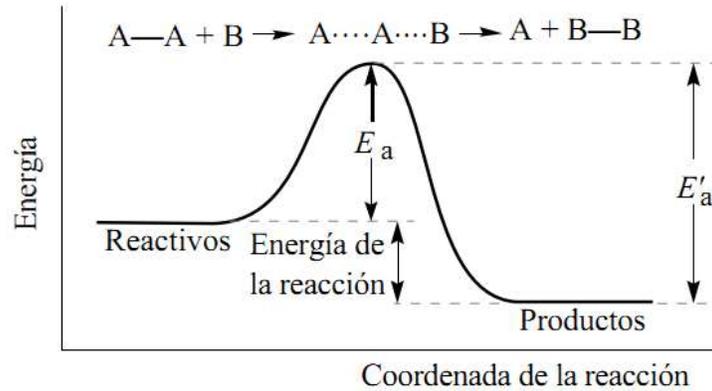


Figura 4.2 Diagrama de energía para una etapa de reacción.

La energía de los reactivos viene dada por la parte izquierda de la barrera, mientras que la de los productos por la derecha. La cima de la barrera representa la energía del complejo activado. La energía de activación para el proceso es E_a mientras que E'_a es la energía de activación del proceso inverso (Productos \rightarrow Reactivos). Obsérvese que la energía total de la energía de activación es $E_a - E'_a$, que para la reacción representada corresponde a un proceso exotérmico.

En una reacción de varias etapas, cada una tiene su complejo activado y su barrera de activación

Ecuación de Arrhenius. La velocidad de una reacción aumenta al elevar la temperatura. Mediante observaciones experimentales, Arrhenius obtuvo una relación matemática entre la constante de velocidad y la temperatura:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.9)$$

Donde A es una constante que depende de la reacción (Figura 4.3). La teoría de las colisiones, permite deducir teóricamente la ecuación de Arrhenius y darle un sentido físico. La ecuación de Arrhenius puede escribirse también en forma logarítmica:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \quad (4.10)$$

Una reacción se dice que muestra un comportamiento de Arrhenius cuando la gráfica $\ln k$ frente a $(1/T)$ es una línea recta cuya pendiente es negativa e igual a E_a . No todas las reacciones muestran un comportamiento de Arrhenius, aunque muchas si lo demuestran en ciertos rangos de temperatura

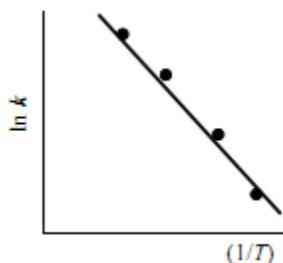


Figura 4.3, Gráfica de $\ln k$ frente a $(1/T)$ para reacciones que muestran el comportamiento de Arrhenius.

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Introducción

Los estudios morfológicos y cristalográficos de películas delgadas de CdS fueron realizadas por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), perfilometría y microscopía de fuerza atómica (AFM).

El comportamiento óptico de las películas de CdS fueron evaluadas por espectroscopia UV-Visible. Los valores de band gap fueron calculados por aproximación usando la gráfica de Tauc [21-22].

Las mediciones se llevaron a cabo para todas las películas con diferentes condiciones de depósito y tiempo de recocido 30,60,90 y 120 minutos y de temperaturas de 100, 150, 200 y 250°C.

5.2 Equipo utilizado

El estudio cristalográfico por difracción de rayos X de ángulo razante se llevó a cabo en un equipo de Empyrean PANalytical diffractometer operado a 45kV y 40mA utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ (longitud de onda 1.5406 Å) los análisis se lograron por la técnica de ángulo razante utilizando un ángulo de incidencia de 0.5°. Los patrones de difracción de rayos X fueron escaneados en el rango de 30 a 75° de 2θ . El escalon del análisis fue de 0.02° y 1s por escalón en modo continuo. El análisis cualitativo fue llevado a cabo utilizando el software X'pert High Score Plus versión 4.1 a través de la comparación experimental con los patrones de difracción estandar proveido por la ICDD PDF-2 plus database (ICDD International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA)

La caracterización estructural se llevó a cabo en un equipo SEM Hitachi TM3000 provisto de un dispositivo de Burker XFlash MINSVE EDS. El análisis SEM se llevó a

cabo bajo condiciones ambientales a un voltaje de aceleración de 15 keV. Además, la composición química elemental se determinó por EDS y estos resultados se confirmaron por XPS. Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Perkin - Elmer PHI5100 con doble fuente (Al / Mg). El análisis de superficie de las películas (como fue depositado y recocido) se llevó a cabo en un microscopio de fuerza atómica AFM Veeco - 3100. El espesor de las películas delgadas CdS obtenidas se midieron mediante un perfilómetro Bruker modelo DektakXT. El estudio óptico de las películas se realizó mediante espectroscopia utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer UV/Visible Lambda 19 en el intervalo de longitud de onda de 300-800 nm.

La caracterización eléctrica se realizó mediante el depósito metalizaciones de titanio. El equipo utilizado fue un analizador de parámetros de dispositivos semiconductores Keithley 2400

5.3. Estructura cristalina y propiedades morfológicas de CdS

5.3.1 Difracción de Rayos X

En las siguientes figuras se muestran las reflexiones obtenidas mediante XRD de ángulo razante, en las cuales se puede observar que están presentes fases polimorfas de CdS que a medida que cambia la temperatura del tratamiento térmico se obtiene un desfase en las reflexiones, esto es ocasionado por el cambio de fase que sufre el CdS depositado al ser sometido a temperaturas superiores a los 200°C [39] que va de estar predominantemente en fase cúbica en las muestras de 100 y 150 °C a ser predominante la fase hexagonal para las muestras de 250°C , siendo la de 200°C transitoria entre las dos fases. El pico predominante está localizado en 26.457 de 2θ correspondiente al plano cristalográfico (111) de la fase cúbica de CdS (PDF 01-089-0440, cadmium sulfide (CdS), syn;cúbica , $a=b=c=5.8304\text{Å}$, 26.457°, 43.886°, 51.976°) y el pico 28.401 de 2θ correspondiente al plano cristalográfico (101) de la fase hexagonal de CdS (PDF 01-001-0783, cadmium sulfide (CdS) Greenockite, syn; hexagonal, $a=b=4.1420\text{Å}$ $c=6.7240\text{Å}$, 25.064°, 26.668°, 28.401°, 43.917°). En todas las películas de CdS fabricadas podemos confirmar que ambas fases de CdS se encuentran presentes, sin embargo, el tratamiento térmico sobre las películas nanoestructuradas de CdS tuvo un efecto de reorganización de los átomos de CdS en la

superficie del sustrato lo que causó que, la abundancia de la fase cúbica se redujera y diese lugar al aumento de la presencia de la fase hexagonal [37].

Los parámetros relevantes para las películas delgadas de CdS con estructuras cristalinas cúbica (sin recocido) y hexagonal (recocidas) se presentan en la tabla 5.1.

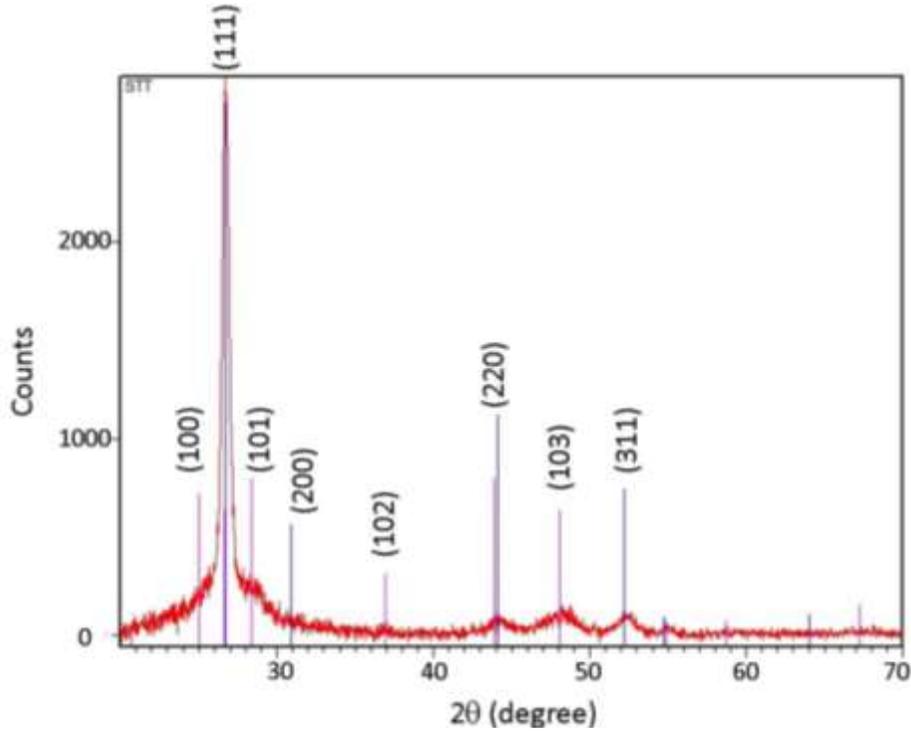


Figura 5.1, Difractograma de muestras sin tratamiento térmico

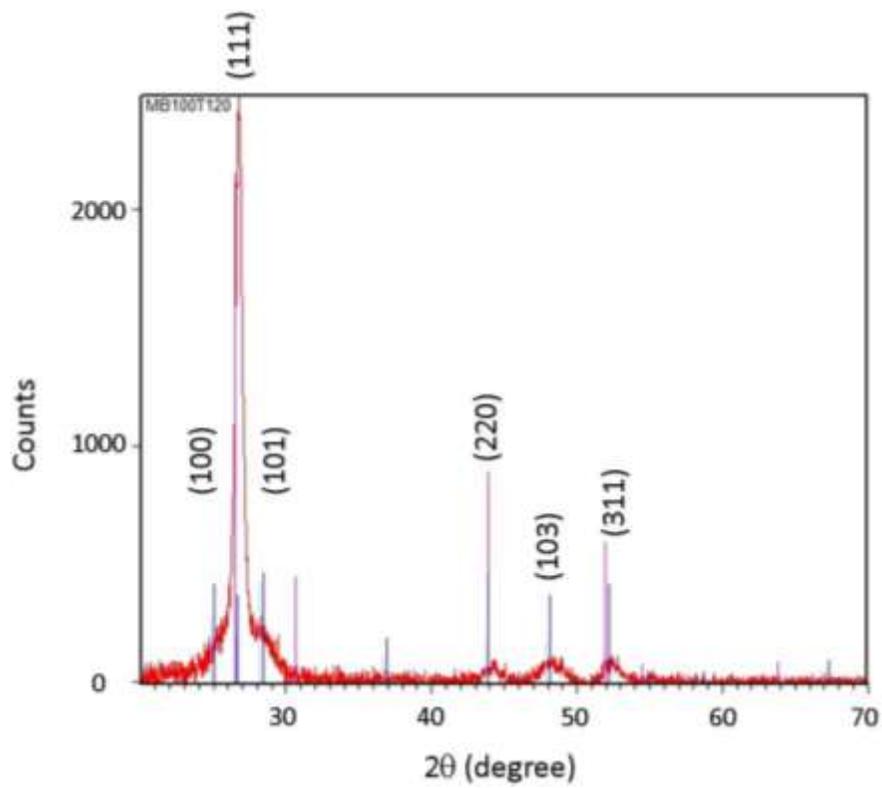


Figura 5.2, Difractograma de muestras tratadas 100 °C

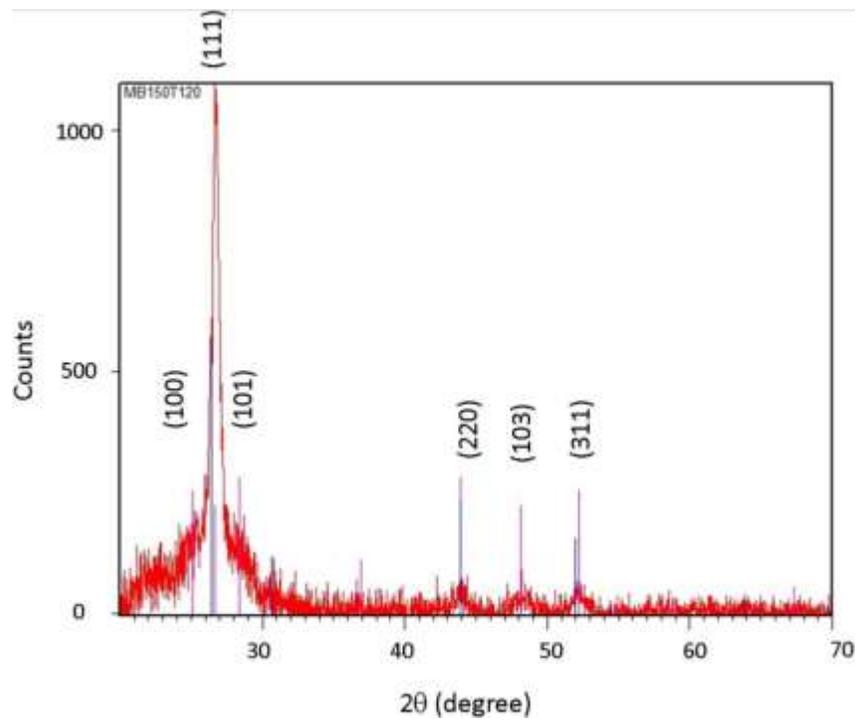


Figura 5.3, Difractograma de muestras tratadas 150 °C

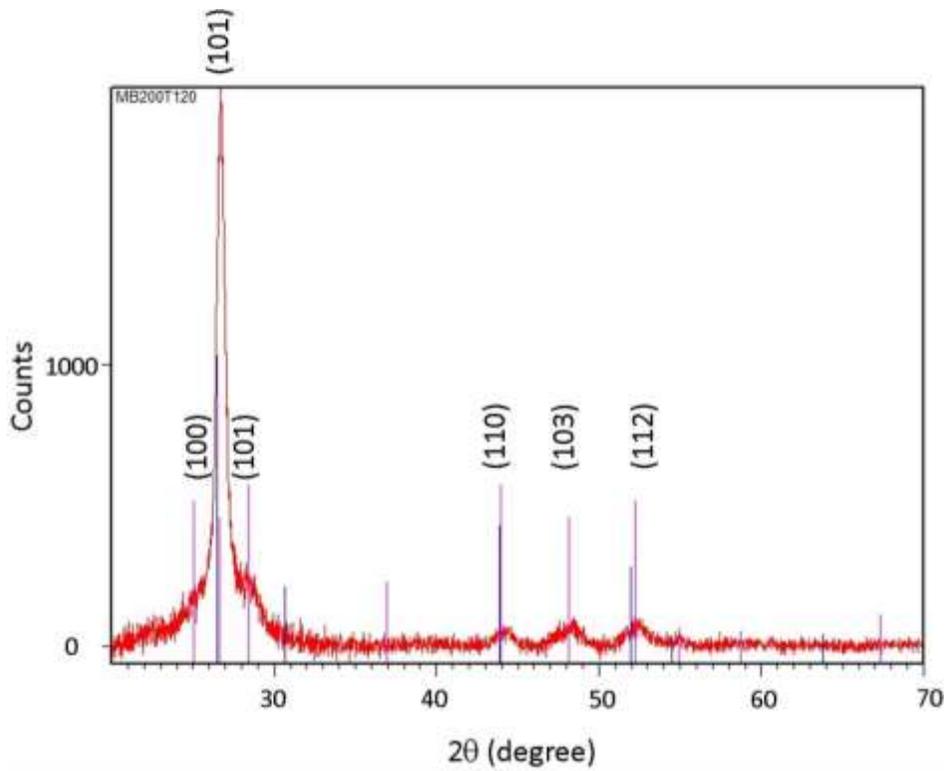


Figura 5.4, Difractograma de muestras tratadas 200 °C

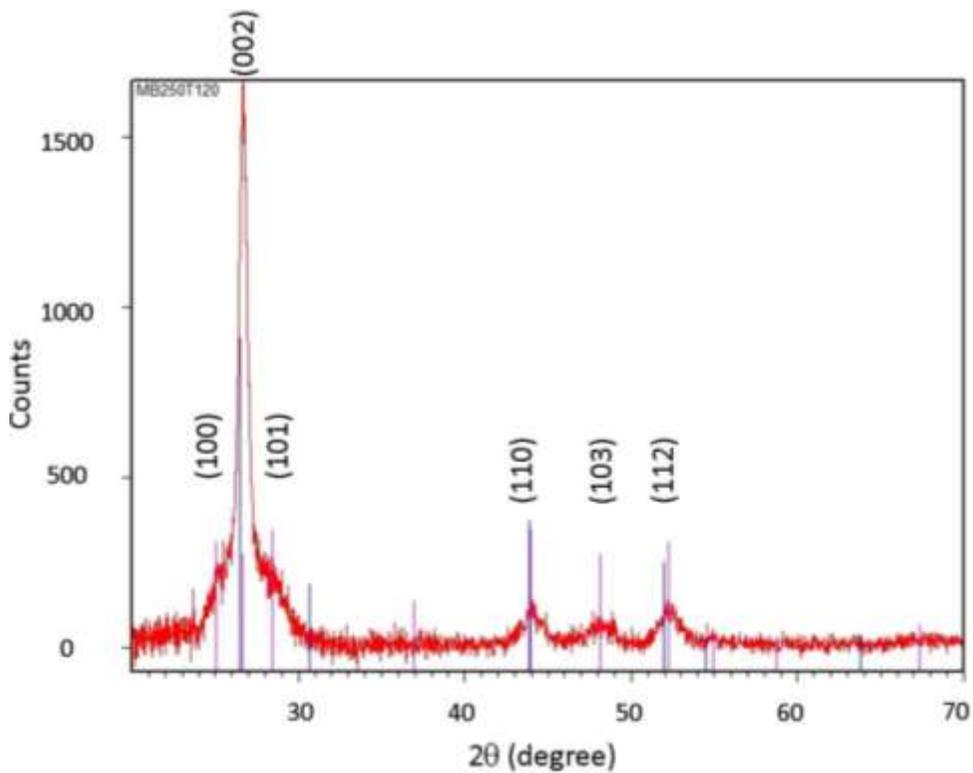


Figura 5.5, Difractograma de muestras tratadas 250 °C

La figura 5.6 muestra los patrones de difracción de rayos X representativos y comparativos obtenidos para las películas delgadas de CdS como fue depositado y recocido hasta 250 °C.

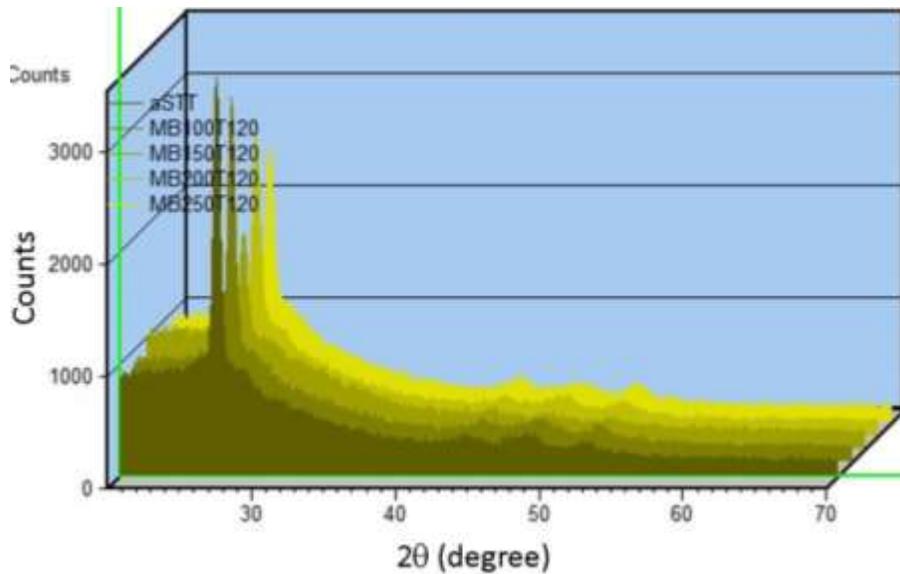


Figura 5.6, difractogramas en 3 dimensiones de muestras sin tratamiento y muestras tratadas a 100, 150, 200 y 250 °C

Tabla 5.1. Parámetros estructurales relevantes para películas de CdS con y sin recocido

Parámetro	Películas CdS sin recocido		Películas CdS recocido a 250°	
	Teórica	Calculada	Teórica	Calculada
Formula	CdS	CdS	CdS	CdS
Formula masa (g/mol)	144.480	144.470	144.480	144.471
Densidad (g/cm ³)	4.870	4.872	4.826	4.807
Volumen de la celda (Å ³)		196.934		99.780
Porosidad :				
Espacio lleno (%)		58.210		47.67
Espacio vacío (%)		41.790		52.33
Sistema cristalino	Cubico	Cubico	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial (no.)	F43m	F43m	P63mc	P63mc
Parámetros de red:				
a (Å)	5.820	5.818	4.140	4.124
b (Å)	5.820	5.818	4.140	4.124
c (Å)	5.820	5.818	6.720	6.705
Alpha (°)	90	90	90	90
Beta (°)	90	90	90	90
Gamma (°)	90	90	120	120

Al contrario a las obras de otros autores [16, 18] las evidencias encontradas en las condiciones experimentales consideradas para este estudio no son suficientes para confirmar la formación de la fase cúbica de CdS en muestras recocidas a 250 °C. Dado que los picos principales a 26.457 ° y 30.643 ° de 2θ para las CdS polimorfo cúbico no son visibles, la presencia de CdS polimorfo cúbico se descartó para muestras recocidas a 250 °C. Este comportamiento se explica como: (a) La cantidad de esta fase está probablemente por debajo los límites de detección (menos de 0.5%) de la técnica de difracción de rayos X [26], y (b) es posible considerar que las condiciones de procesamiento (utilizando glicina como agente complejante) promuevan la formación selectiva de fases en CdS. De acuerdo con los trabajos anteriormente citados [16,27,37], está claro que una transición de fase de cúbica a hexagonal existe durante el proceso de recocido. Este cambio se puede corroborar por el desplazamiento del pico medio a 26.50° de 2θ correspondiente al plano (111) de la fase cúbica de CdS para películas sin recocido a 26.66° de 2θ para películas recocidas. La última posición mencionada en 2θ corresponde al plano cristalográfico (002) de la fase hexagonal de CdS. Se ha reportado [4,28] que CdS puede mostrar una orientación preferencial en ese plano cristalográfico cuando es depositado por baño químico y recocido. Además, se observa claramente que la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico principal aumenta como una función de la temperatura, y es asociado con el incremento del tamaño del cristal en películas de CdS.

El diámetro promedio de las partículas de cristal de las muestras de CdS cristalinas fueron calculadas usando la fórmula de Debye-Scherrer [26], dada por:

$$t = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \quad (5.1)$$

Donde t es el diámetro de la partícula de cristal, λ es la longitud de onda de rayos X usado ($\text{Cu} = 1.54\text{\AA}$), B es ancho-completo a la mitad-máxima (radianes) y θ es el ángulo de dispersión.

La medición del tamaño de la partícula promedio de las películas delgadas cristalinas de CdS a partir de patrones de XRD por la fórmula de Debye- Scherrer indican que las películas delgadas de CdS como fueron depositadas y recocidas están formadas por cristalitas nanométricos de 13.87 y 22 nm respectivamente. Esos resultados muestran que el aumento del tamaño del cristal se activa térmicamente y es directamente proporcional a la temperatura de recocido. Este comportamiento puede ser explicado por el engrosamiento de

los pequeños cristales con alta reactividad que es estimulado a temperaturas relativamente altas (250 °C).

5.3.2 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Análisis cualitativos y cuantitativos para películas nanoestructuradas de CdS (sin recocido y con recocido) se realizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) se presenta en la figura 5.7 y la Tabla 5.2 respectivamente. Además, se presentan los estados de oxidación química para Cd y S.

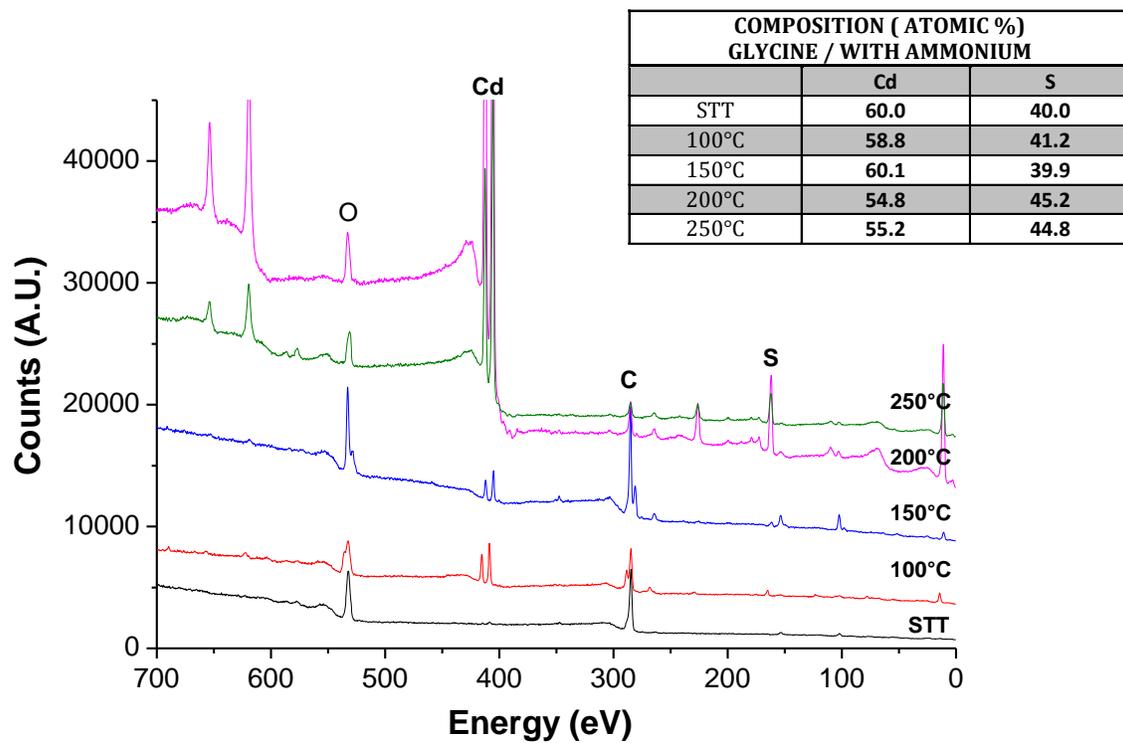


Figura 5.7. XPS of different CdS films

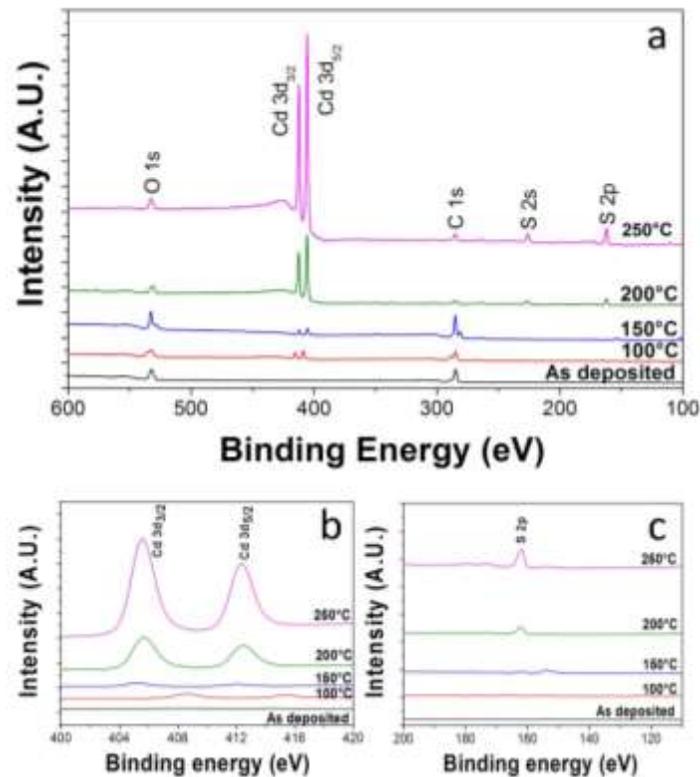


Figura 5.8. Resultados XPS de películas nanoestructuradas de CdS como fueron depositadas y con recocido a diferentes temperaturas: (a) los espectros de estudio, (b) espectros de energía Cd 3d y (c) espectros de energía S 2p.

En la figura 5.8, los espectros XPS (a) para las películas delgadas de CdS como fueron depositadas y recocidas a diferentes temperaturas (100, 150, 200 y 250 °C) confirman la presencia de Cd y S en las películas. También, el espectro de energía Cd 3d indica que la energía de enlace de los picos Cd 3d_{5/2} y Cd 3d_{3/2} son 405 y 411.7 eV, respectivamente. Mientras que, los espectros de energía de enlace S 2p muestran que la energía de enlace S 2p es 162 eV. Esos valores de la energía de enlace están directamente relacionados con la existencia de fase CdS [27]. El análisis cuantitativo por XPS correspondientes a películas de CdS se presenta en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Composición química de películas de CdS determinadas por XPS

Temperatura de recocido	Cd (% Atómico)	S (% Atómico)
Como fue depositado	60.0	40.0
100 °C	58.8	41.2
150 °C	60.1	39.9
200 °C	54.8	45.2
250 °C	55.2	44.8

El análisis químico cualitativo por XPS de las películas de CdS como fue depositado y recocido, muestran que el tratamiento de recocido tiene un efecto notable sobre la composición de los depósitos de CdS, de la siguiente manera: La fase CdS de películas como fue depositada presenta la siguiente fórmula química $Cd_{0.6}S_{0.4}$. Entonces, se cambian a $Cd_{0.55}S_{0.45}$, cuando la temperatura de recocido aumenta a 250 °C. Estos cambios pueden atribuirse a la formación estequiométrica de CdS en las películas depositadas y la eliminación de fases volátiles presentes en las películas y el reactivo restante utilizado como precursores para su síntesis.

5.3.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

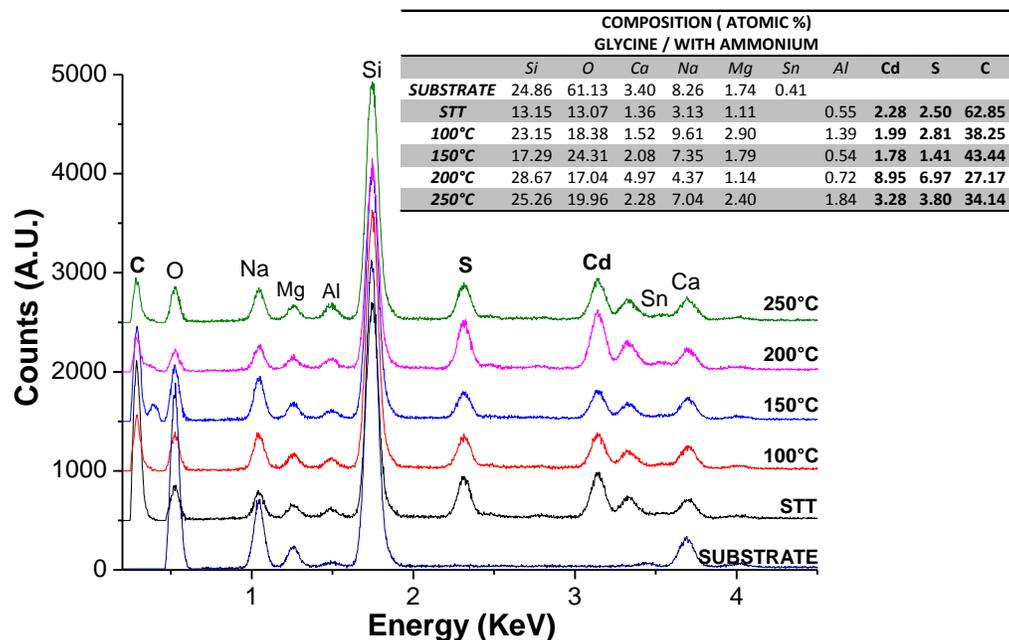


Figura 5.9. EDS of different CdS films

5.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las siguientes imágenes corresponden a micrografías típicas de SEM de películas nanoestructuradas de CdS como fueron depositadas y después de tratamiento térmico a 100, 150, 200 y 250°C

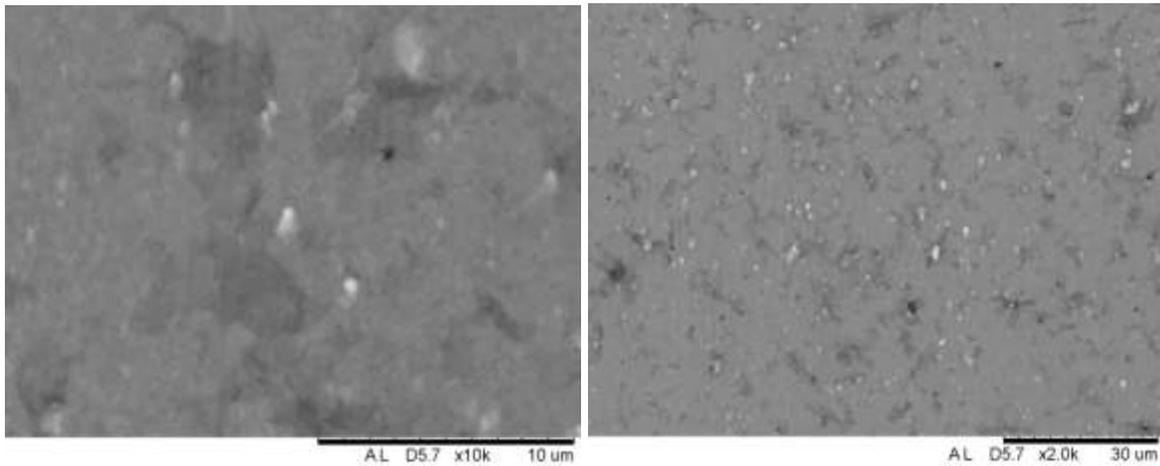


Figura 5.10 Imágenes de SEM para películas delgadas nanoestructuradas de CdS sin tratamiento térmico. de 10 μm (izquierda) y 30 μm (derecha).

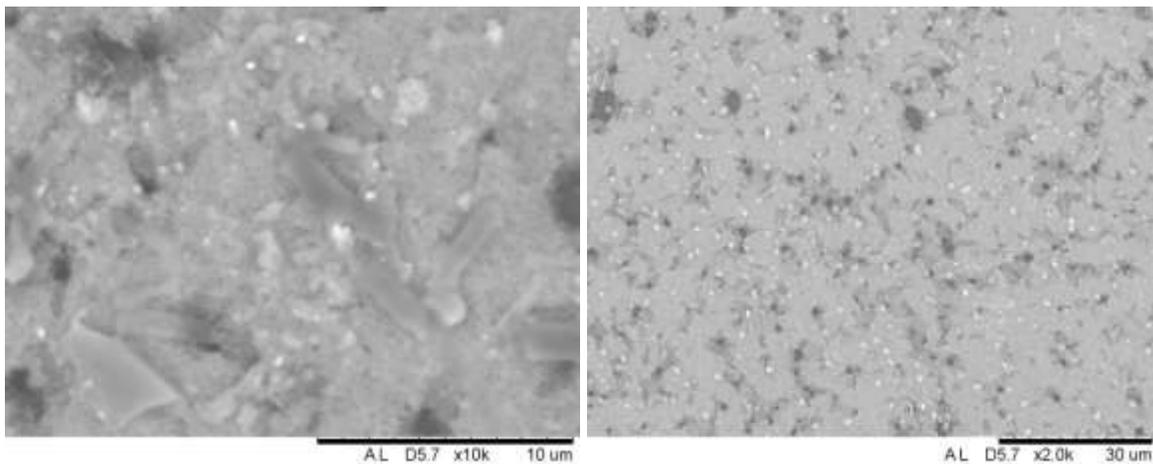


Figura 5.11 Imágenes de SEM para películas delgadas nanoestructuradas de CdS con tratamiento térmico a 100°C. de 10 μm (izquierda) y 30 μm (derecha).

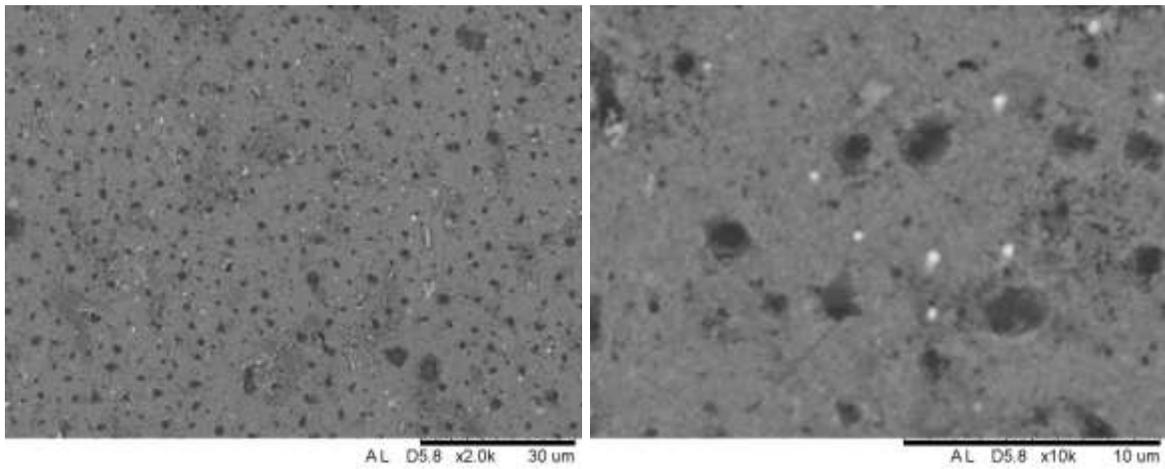


Figura 5.12 Imágenes de SEM para películas delgadas nanoestructuradas de CdS con tratamiento térmico a 150°C. de 10 µm (izquierda) y 30 µm (derecha).

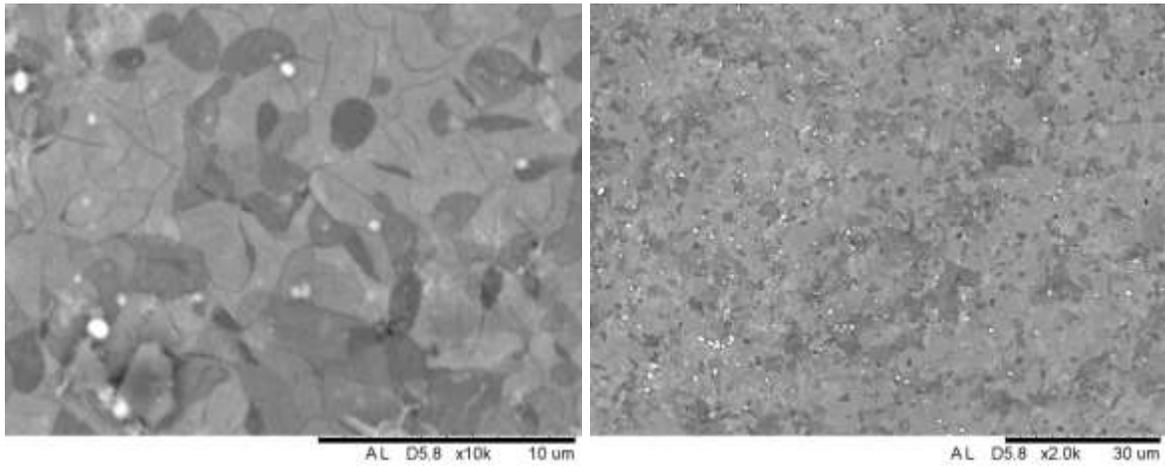


Figura 5.13 Imágenes de SEM para películas delgadas nanoestructuradas de CdS con tratamiento térmico a 200°C. de 10 µm (izquierda) y 30 µm (derecha).

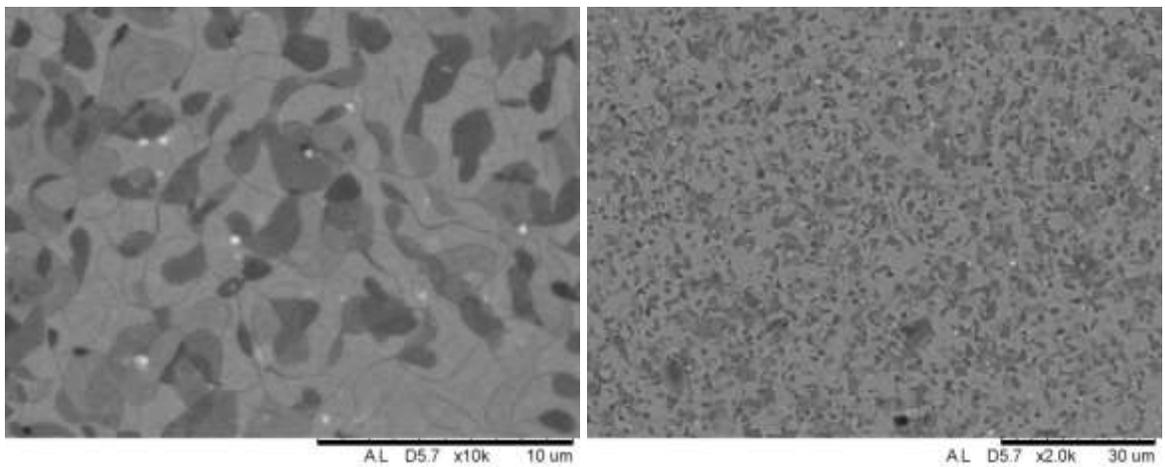


Figura 5.14 *Imágenes de SEM para películas delgadas nanoestructuradas de CdS con tratamiento térmico a 250°C. de 10 μm (izquierda) y 30 μm (derecha).*

De acuerdo a las figuras anteriores, la superficie de las películas de CdS muestra variaciones de estructura en función de la temperatura. Se observa que la morfología y el tamaño del grano presentan cambios, teniendo características porosas las muestras sin tratamiento, 100°C y 150°C así como depósitos más compactos en los casos de 200°C y 250°C. La evolución microestructural de las películas de CdS se puede describir como:

Muestra sin tratamiento térmico:

Depósitos granulares con composición química de Cd y S de 48 y 52 por ciento atómico (AT. %), respectivamente.

- Muestras con tratamiento térmico a 100°C:
Corresponden a una mezcla de depósitos granulares y laminados con 41 y 59 At. % de Cd y S respectivamente.
- Muestras con tratamiento térmico a 150°C:
Presentan estructuras particulares, alta porosidad y contienen 56 y 44 At % de Cd y S respectivamente.
- Muestras con tratamiento térmico a 200°C
Estructuras granulares compactas y bien definidas, contienen 56 y 44 At. % de Cd y S respectivamente
- Muestras con tratamiento térmico a 250°C
Presentan estructuras granulares compactas y bien definidas con menos cantidad de puntos brillantes y contienen 46 y 54 At. % de Cd y S respectivamente.

5.3.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La figura 5.15 y la figura 5.16 muestra imágenes representativas de AFM de las películas nanoestructuradas de CdS obtenidas por AFM y utilizando el software WSxM en resolución de 1μm y 10μm [38].

Los resultados de AFM nos muestran la evolución microestructural que sufren las muestras de CdS al ser sometidas a tratamiento térmico a distintas temperaturas (100, 150, 200 y 250°C) variando la exposición de tiempo al tratamiento térmico (30,60,90 y 120

min). La figura 5.20 y la figura 5.21 proporcionan un panorama general de los grados de rugosidad (raíz cuadrática media, también llamado RMS) para las muestras con resolución de $1\mu\text{m}$ y rugosidad promedio de las muestras de $10\mu\text{m}$.

Las gráficas de rugosidad nos sirven para comprender que está sucediendo a nivel microestructural comparando los datos obtenidos con las imágenes de AFM. Podemos observar para las muestras de 100°C disminuye su rugosidad inicial debido a un reacomodo de los átomos en la película delgada disminuyendo su rugosidad y posteriormente como los granos comienzan a crecer por efecto de la temperatura dando también a un reacomodo de las partículas en la película delgada ocasionando un incremento en la rugosidad. Para el caso de 150°C la muestra exhibe el comportamiento similar al de las muestras de 100°C sin embargo la velocidad con la que sucede es mayor, tenemos un reacomodo atómico y posteriormente un crecimiento de grano en la película. En el caso de 200°C el comportamiento es más interesante, ya que la glicina utilizada en la síntesis comienza a volatizarse por efecto de la temperatura, así empujando los átomos de CdS de la película hacia el exterior, ocasionando un aumento en la rugosidad simultáneamente en el proceso de densificación. En las películas recocidas a 250°C , a los 30 minutos, la glicina ha sido removida de la película por efecto de la temperatura [35]. El aumento en la rugosidad en las películas también puede asociarse a la reorganización de los cristalitas y la densificación de las películas de CdS dando como resultado, películas más compactas a mayor temperatura y tiempo que sean sometidas.

Esto se puede observar en las gráficas 5.15 y 5.16.

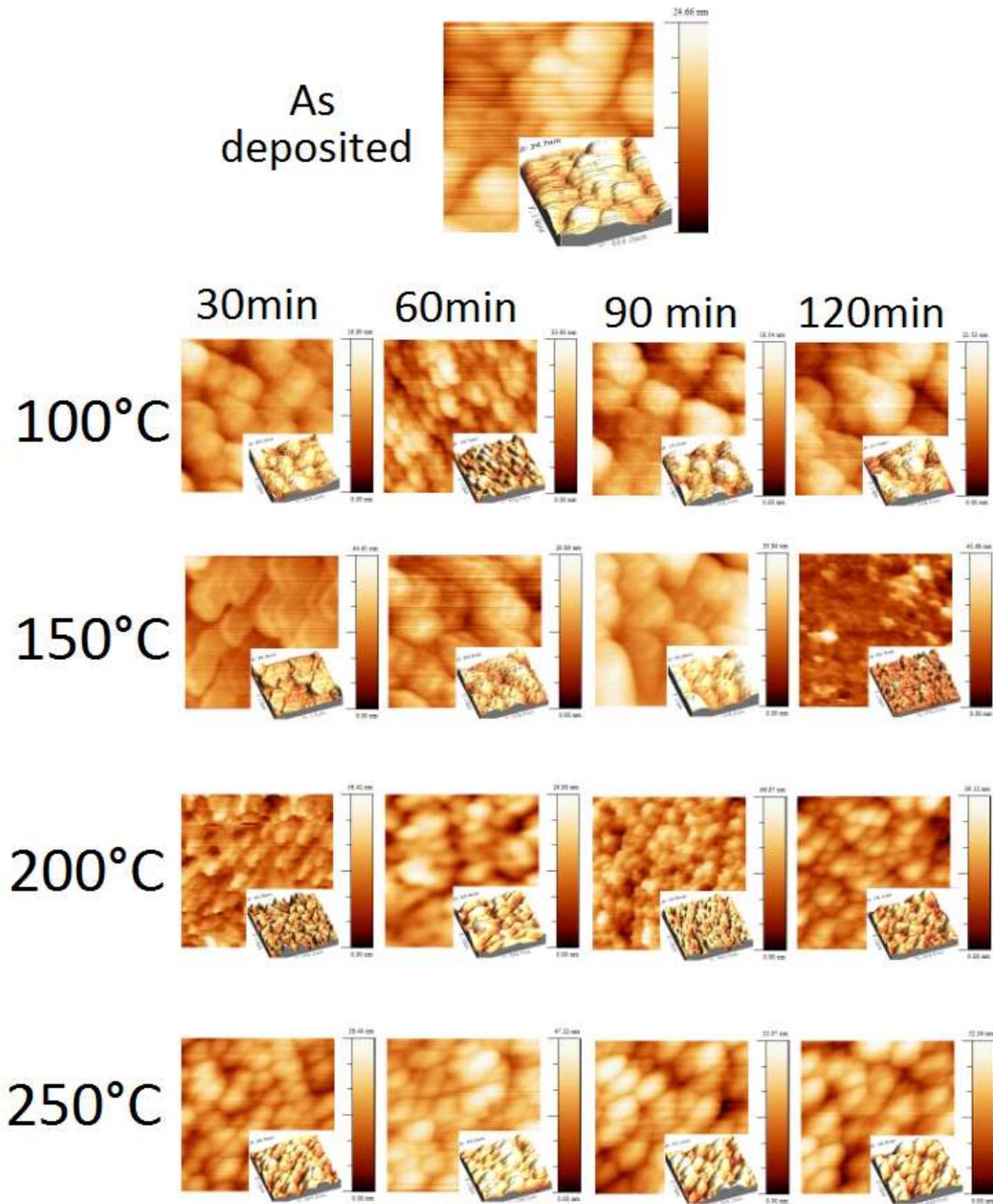


Figura. 5.15 Imágenes representativas de películas nanoestructuradas de CdS obtenidas mediante AFM y el software WSxM, las película que se muestran son como fueron depositadas, y con tratamiento térmico a 100, 150, 200 y 250°C durante 30,60,90 y 120 minutos en una atmósfera de nitrógeno. Resolución 1 μ m. El error asociado con la medición de rugosidad es de ± 0.6 nm

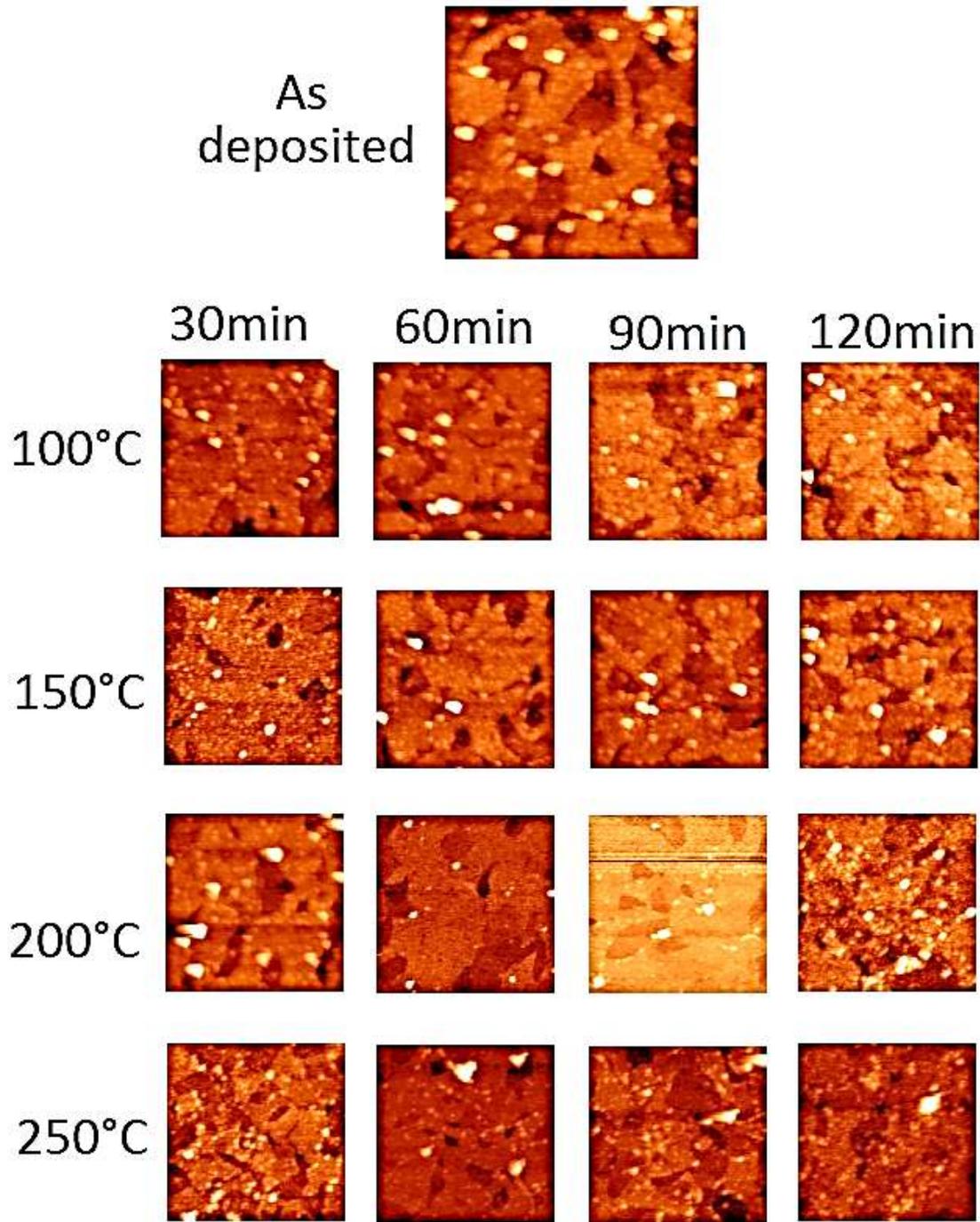


Figura. 5.16 Imágenes representativas de películas nanoestructuradas de CdS obtenidas mediante AFM y el software WSxM, las películas que se muestran son como fueron depositadas, y con tratamiento térmico a 100, 150, 200 y 250°C durante 30,60,90 y 120 minutos en una atmósfera de nitrógeno. Resolución 10µm. El error asociado con la medición de rugosidad es de ± 0.6 nm

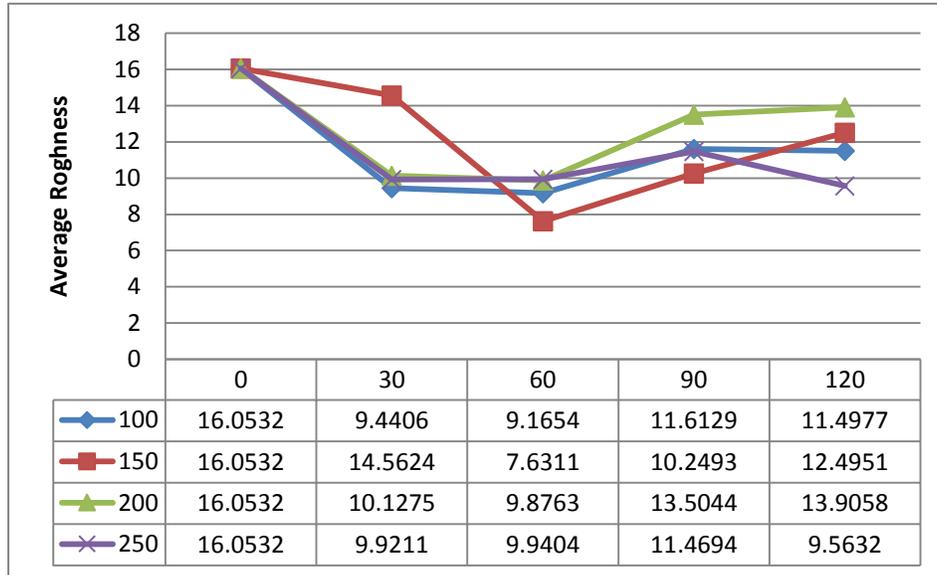


Figura 5.17 Gráfica de rugosidad promedio de las películas nanoestructuradas de CdS

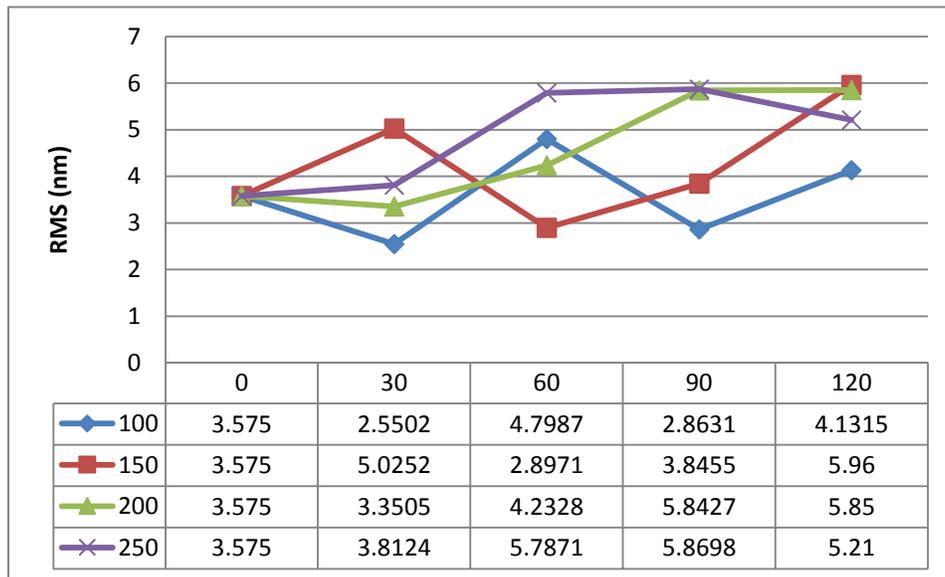


Figura 5.18 Gráfica de Rugosidad cuadrada promedio de las películas nanoestructuradas de CdS

5.4 Propiedades ópticas y la banda prohibida

Las películas de CdS presentan adherencia adecuada al sustrato de vidrio Corning®. Se realizaron mediciones de perfilometría (figura 5.19) para obtener el espesor de las películas. El valor promedio del espesor de las películas fue de 118 nm para películas como fueron depositadas y recocidas a 100, 150, 200, y 250 °C, respectivamente a tiempos de 30, 60, 90 y 120 minutos en atmósfera de nitrógeno. Como era de esperar, los tratamientos térmicos tienen efecto notable en los espesores de película. Por otro lado, el comportamiento óptico es evidentemente afectado por el tratamiento térmico. En las siguientes imágenes se muestran los espectros de transmitancia óptica, seguido de los espectros de absorbancia de las películas nanoestructuradas de CdS y finalmente las gráficas de T_{auc} donde se obtiene el band gap óptico

5.4.1 Transmitancia

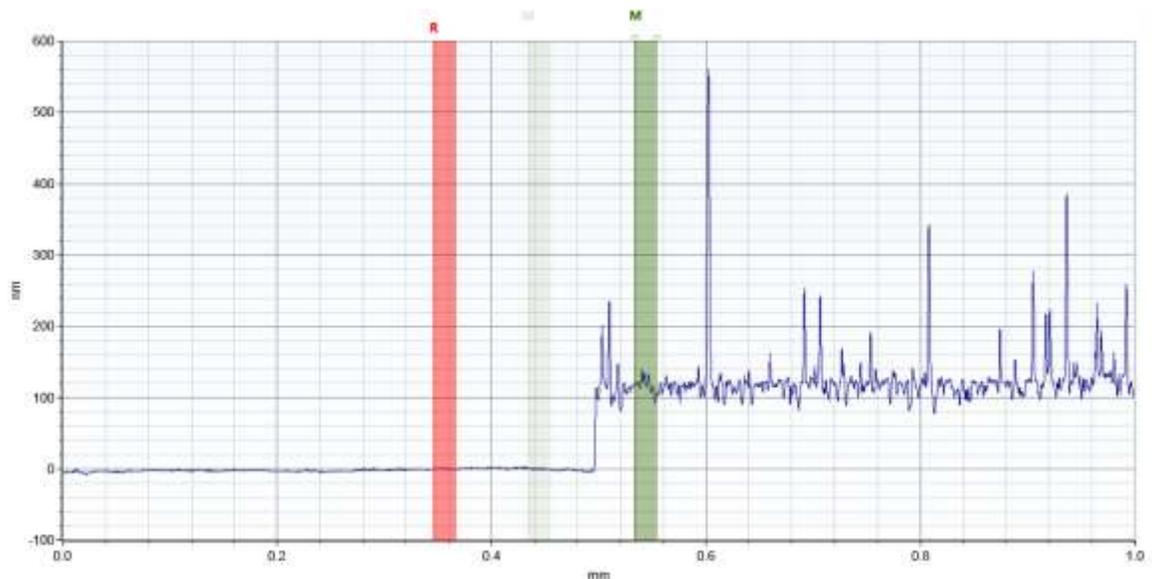


Figura 5.19 Gráfica de perfilometría de muestra de CdS

Las gráficas de transmitancia de las películas delgadas fabricadas se muestran en las siguientes figuras

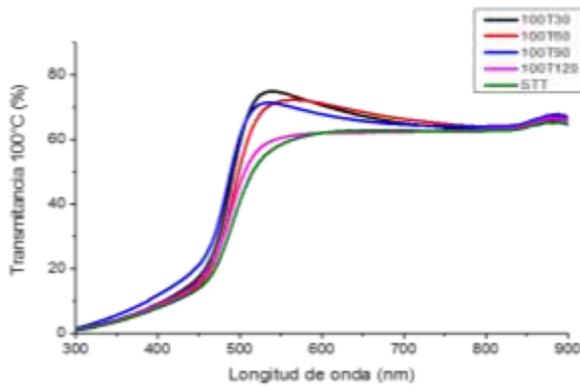


Figura 5.20 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico de 100°C a distintos tiempos de tratamiento.

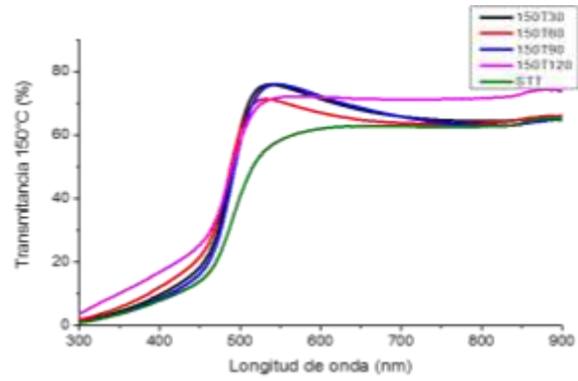


Figura 5.21 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico de 150°C a distintos tiempos de tratamiento.

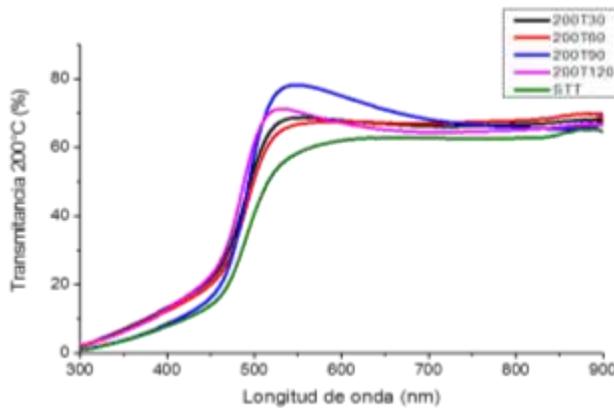


Figura 5.22 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico de 200°C a distintos tiempos de tratamiento

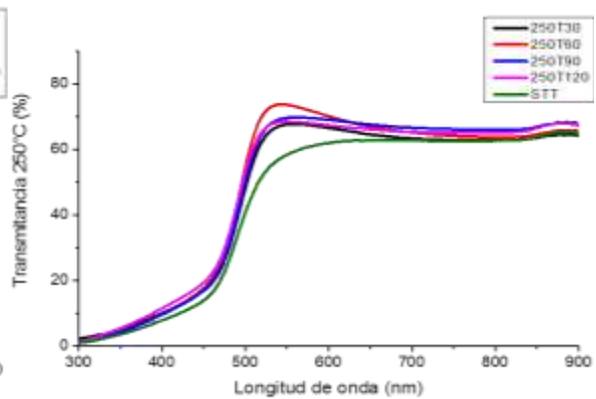


Figura 5.23 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico de 250°C a distintos tiempos de tratamiento

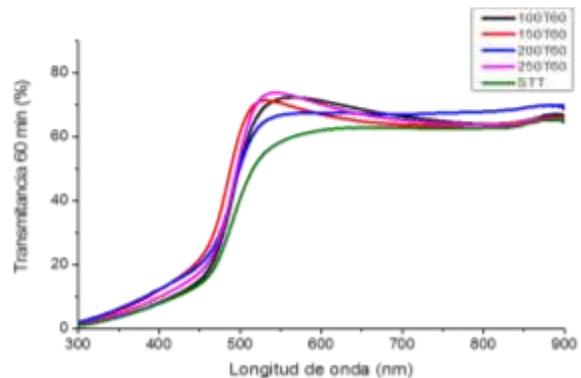
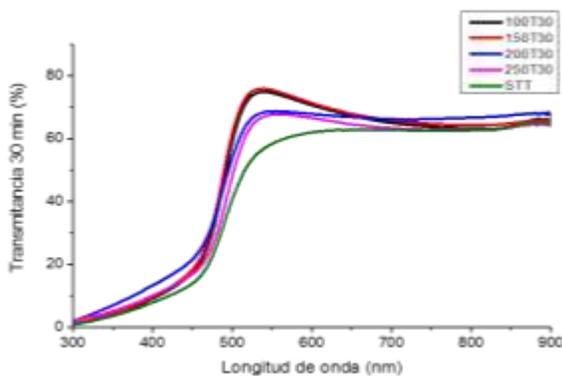


Figura 5.24 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico durante 30 min a distintas temperaturas.

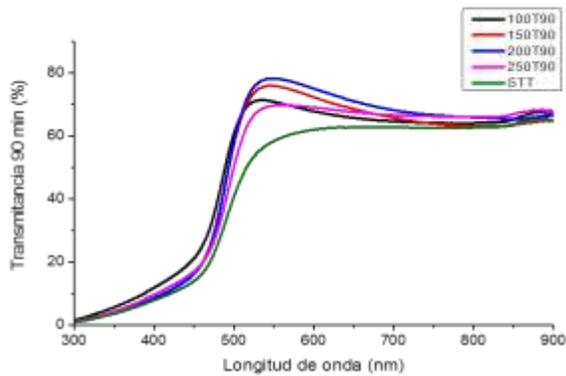


Figura 5.25 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico durante 60 min a distintas temperaturas.

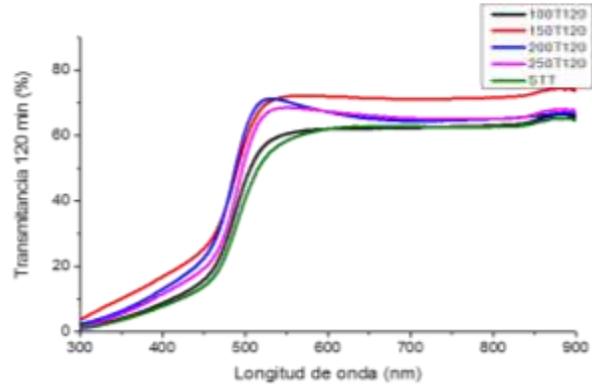


Figura 5.26 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico durante 90 min a distintas temperaturas.

Figura 5.27 Espectros de transmitancia de muestras de CdS con tratamiento térmico durante 120 min a distintas temperaturas.

Las curvas de transmisión para todas las películas depositadas presentan buena respuesta en el espectro del visible con valores de 60% al 80% en el intervalo de 500 a 800nm. Películas con el mismo comportamiento se han sugerido para la aplicación de celdas solares con una eficiencia relativamente alta. Dado que bajo esta condición, mayor cantidad de luz puede penetrar en la región activa de las celdas solares [13].

5.4.2 Absorbancia

De la misma forma, los espectros de absorbancia para películas de CdS revelan que el intervalo de absorción para todas las muestras es 500 a 800 nm, este comportamiento está de acuerdo con otros estudios [24-26]

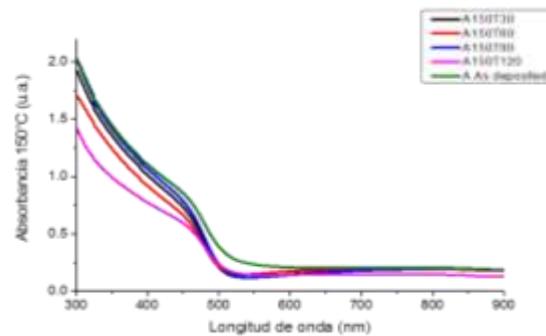
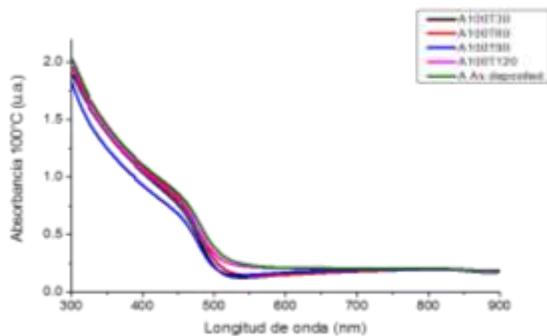


Figura 5.28 Espectro de absorbancia para

Figura 5.29 Espectro de absorbancia para

muestras con tratamiento térmico de 100°C a diferentes temperaturas.

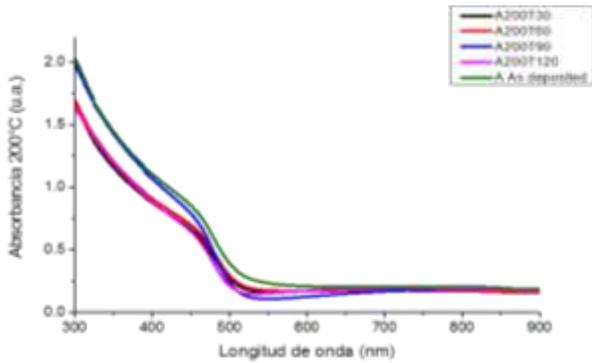


Figura 5.30 Espectro de absorbancia para muestras con tratamiento térmico de 200°C a diferentes temperaturas.

muestras con tratamiento térmico de 150°C a diferentes temperaturas.

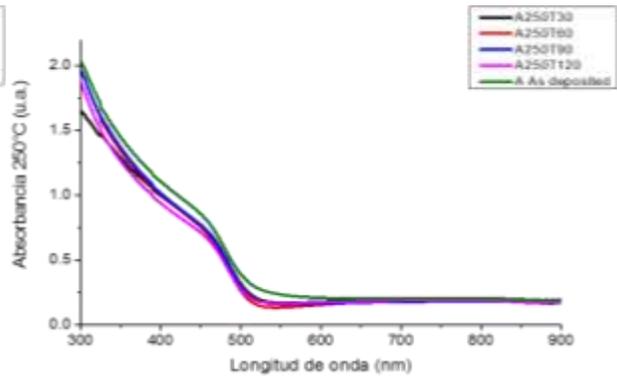


Figura 5.31 Espectro de absorbancia para muestras con tratamiento térmico de 250°C a diferentes temperaturas.

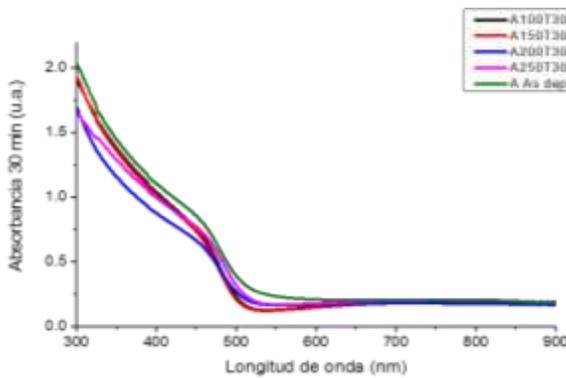


Figura 5.32 Espectros de absorbancia para muestras con duración del tratamiento térmico de 30 min a distintas temperaturas.

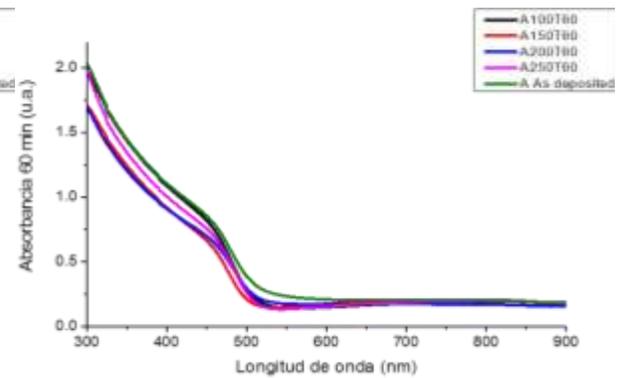


Figura 5.33 Espectros de absorbancia para muestras con duración del tratamiento térmico de 60 min a distintas temperaturas.

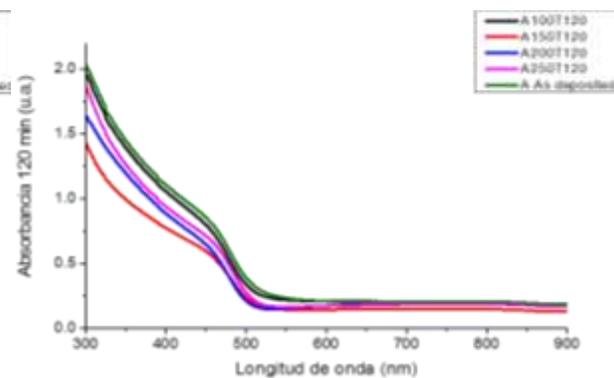
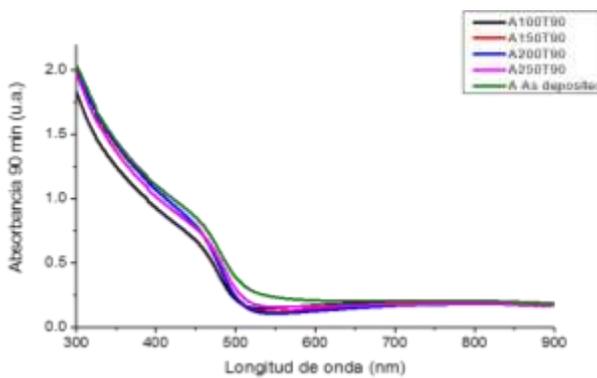


Figura 5.34 Espectros de absorbancia para muestras con duración del tratamiento térmico de 90 min a distintas temperaturas.

Figura 5.35 Espectros de absorbancia para muestras con duración del tratamiento térmico de 120 min a distintas temperaturas.

5.4.3 Band gap

La banda prohibida directa (E_g) se puede determinar utilizando la relación de Tauc dado por [21-22]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (5.2)$$

Donde A es una constante, α es el coeficiente de absorción, y $h\nu$ es la energía del fotón. La intercepción con el eje X de la gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ corresponde al band gap óptico

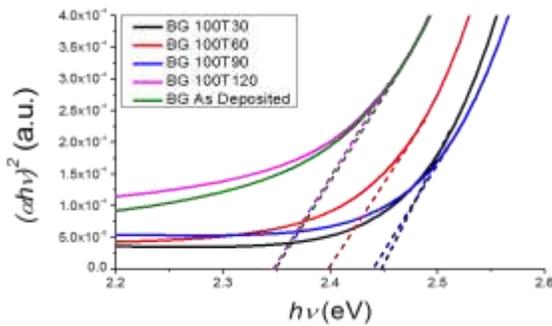


Figura 5.36 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico de 100° C a diferentes tiempos de tratamiento.

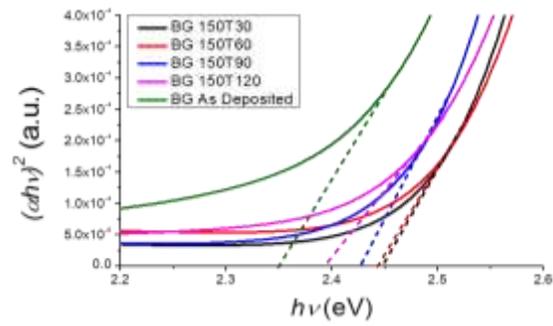


Figura 5.37 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico de 150° C a diferentes tiempos de tratamiento.

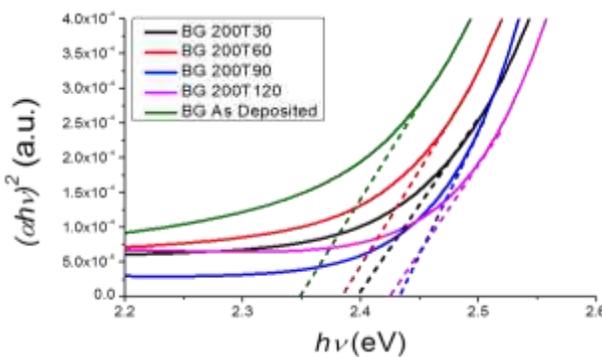


Figura 5.38 Gráfica de tauc para muestras

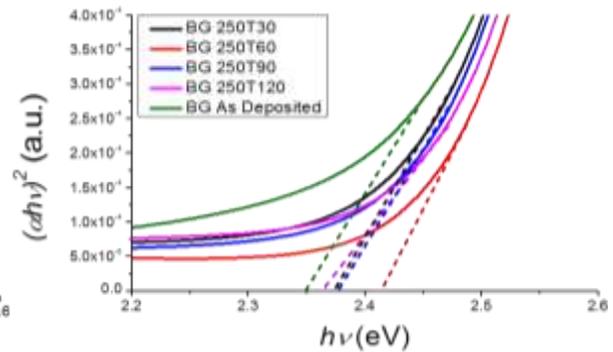


Figura 5.39 Gráfica de tauc para muestras

de CdS con tratamiento térmico de 200° C a diferentes tiempos de tratamiento.

de CdS con tratamiento térmico de 250° C a diferentes tiempos de tratamiento.

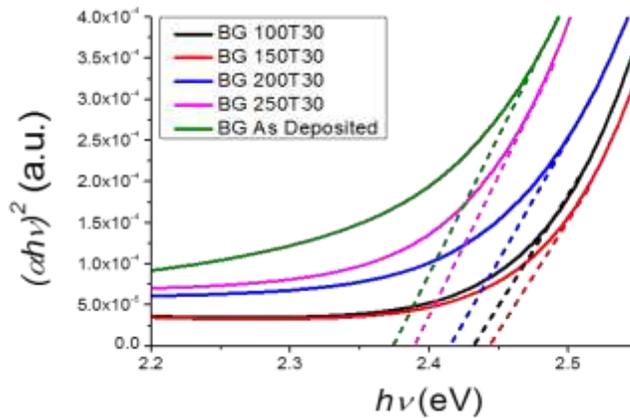


Figura 5.40 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico durante 30 minutos a distintas temperaturas.

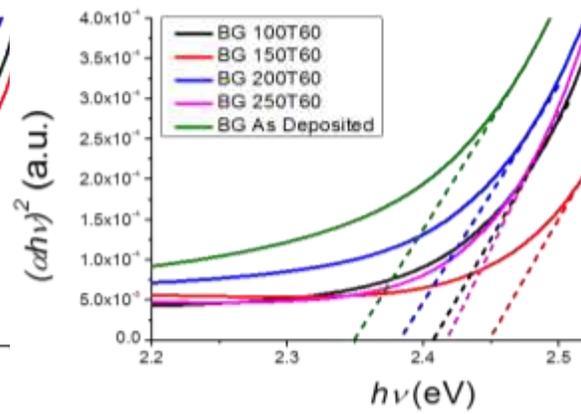


Figura 5.41 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico durante 60 minutos a distintas temperaturas.

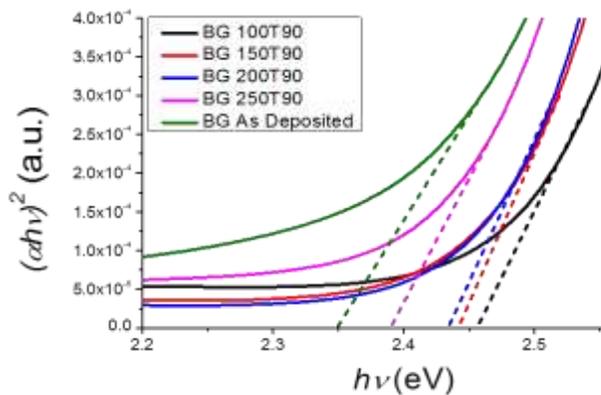


Figura 5.42 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico durante 90 minutos a distintas temperaturas.

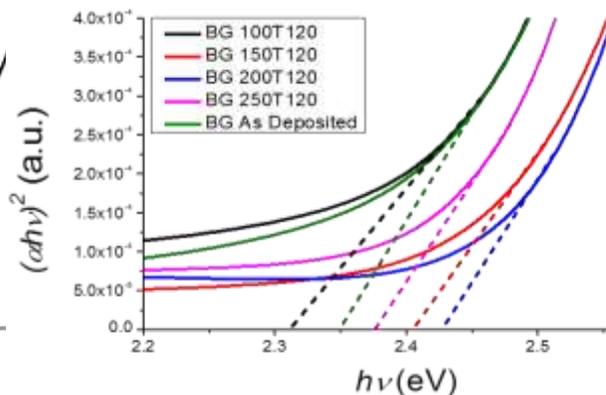


Figura 5.43 Gráfica de tauc para muestras de CdS con tratamiento térmico durante 120 minutos a distintas temperaturas.

Los valores de band gap óptico obtenido a partir de los datos experimentales se pueden observar en la tabla 5.3 y graficados en la figura 5.44.

Tabla 5.3. Band gap óptico como función de la temperatura y el tiempo

	Band gap experimental (eV)			
	100	150	200	250
0	2.35	2.35	2.35	2.35
30	2.447	2.448	2.397	2.373
60	2.398	2.443	2.433	2.414

90	2.44	2.427	2.384	2.376
120	2.347	2.393	2.424	2.363

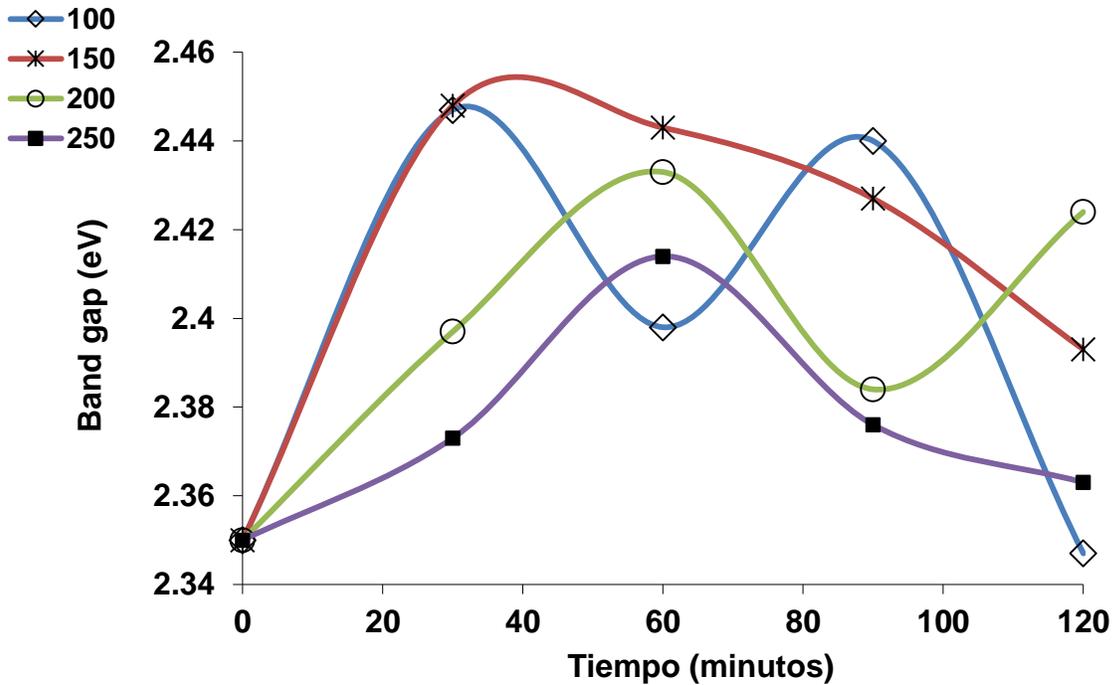


Figura 5.44 Band gap obtenido de todas las muestras del estudio.

De acuerdo con la caracterización óptica, las películas sin recocido presentan un band gap de 2.35 eV y después de tratamiento de recocido, el band gap de las películas se puede modificar en el rango de 2.347 a 2.448 eV incrementando la temperatura de recocido desde 100 hasta 250 °C, respectivamente. De aquí, el cambio de los valores de band gap puede estar ocurriendo por varias razones, la rugosidad toma un papel importante en esto, la glicina al estar en la película o salir de ella modifica la superficie por la que la luz visible y ultravioleta pasa además, la reorganización de los átomos debido al cambio de fase o al simple relajamiento de los átomos es lo que ocasiona que se desfase el valor del band gap.

Las propiedades estructurales y ópticas de CdS recocidas fabricadas por CBD, sus valores de banda prohibida y la relativamente alta transmitancia en la región visible, permite sugerir las películas depositadas como material de ventana eficiente para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

5.5 Propiedades eléctricas , resistividad y resistencia eléctrica.

5.5.1 Resistividad

Utilizando el equipo de 4 puntas provisionado por el Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE) que mediante la acción mecánica de incidir las puntas con el material sin contactos se obtiene un valor en V con el cual se puede obtener la resistencia y por lo tanto la resistividad. Ya que las puntas se encuentran separadas a una distancia fija y la corriente fue estable. A 45pA. El grosor de los contactos fue de 2000 Å .El esquema de los contactos sobre la película delgada de CdS se puede observar en la figura 5.45.

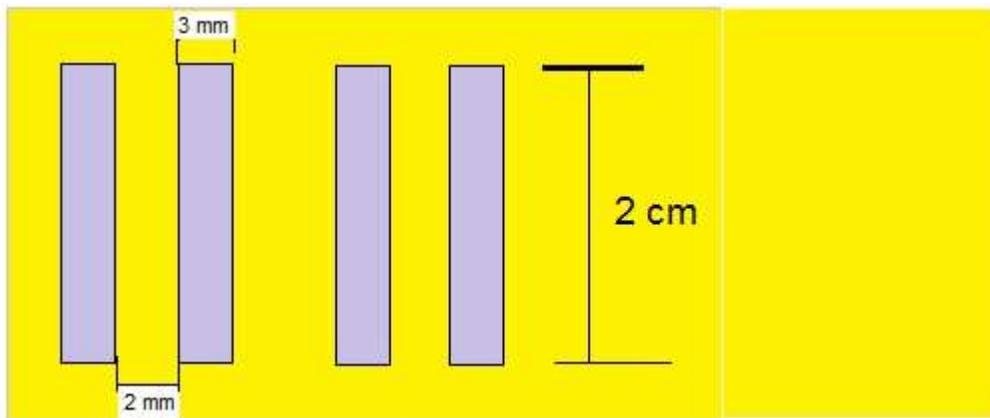


Figura 5.45 Esquema de la película delgada de CdS con los contactos ya depositados.

La resistividad para películas sin tratamiento térmico: $1.21E+10\Omega m^2$ no se encuentra graficada debido a que es un solo valor.

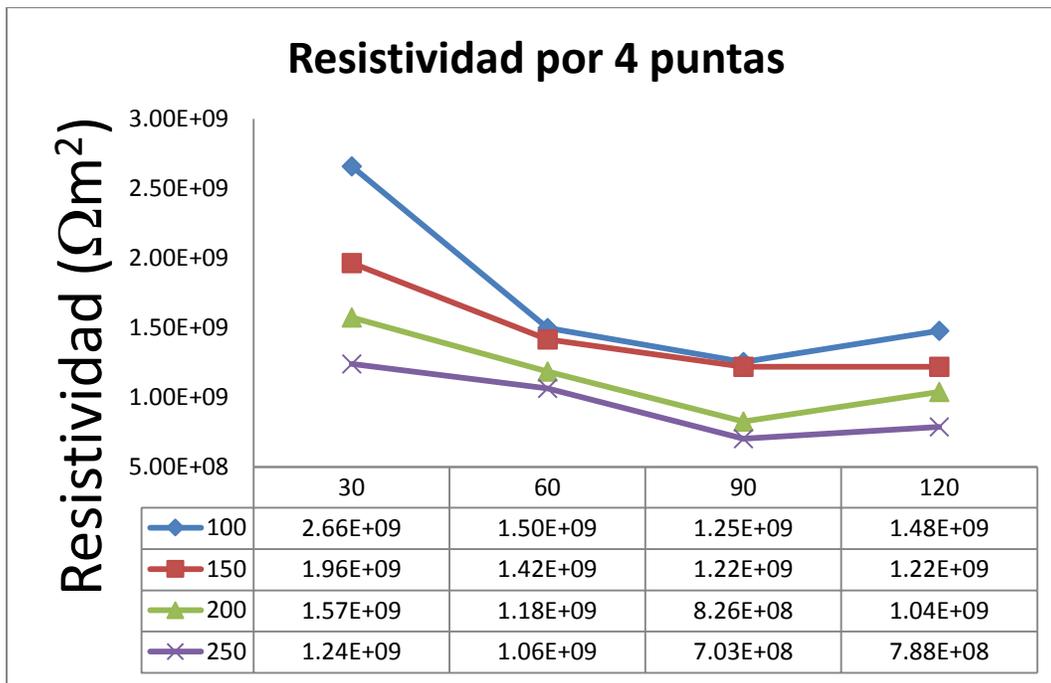


Figura 5.46 Grafica de resistividad obtenida por el método de 4 puntas

Podemos observar en la figura 5.46 en base a los resultados obtenidos mediante el equipo de medición de 4 puntas que la resistividad para todos los casos disminuye hasta los 90 minutos de recocido donde a partir de ahí, aumenta aunque no tan significativamente. O para el caso de 150°C se mantiene prácticamente igual. Los valores van desde los 7×10^8 hasta los $2.66 \times 10^9 \Omega m^2$, los cuales se asemejan a otros estudios experimentales de películas delgadas de CdS [39]

La resistividad calculada para películas sin tratamiento térmico : $8.49E+07\Omega m^2$

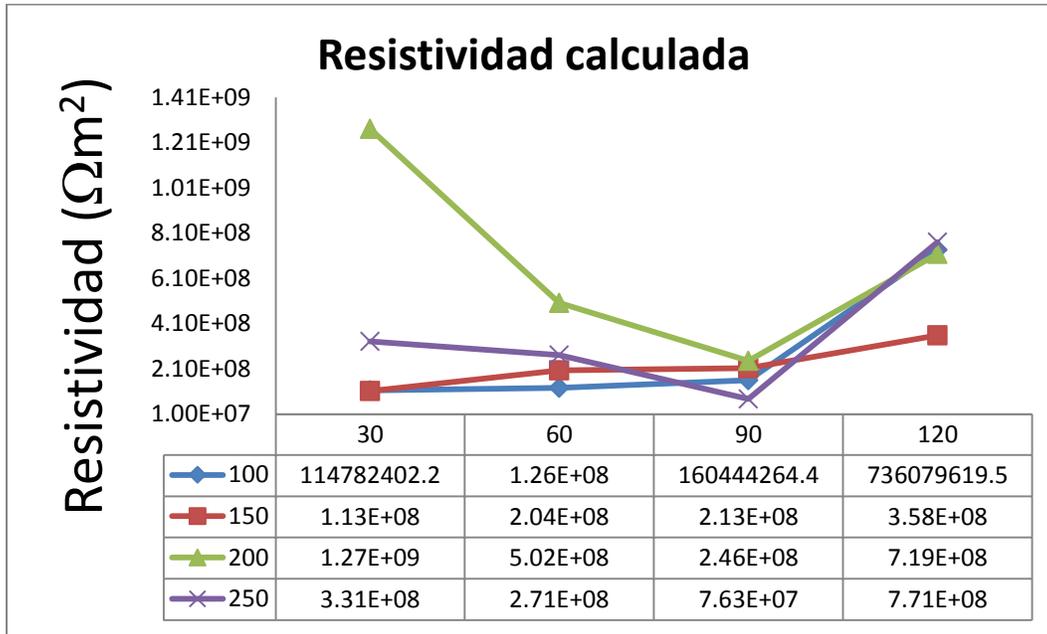


Figura 5.47 Gráfica de resistividad de muestras de películas nanoestructuradas de CdS calculado a partir de la resistencia por cuadro

Sin embargo, para la resistividad calculada,[40] se puede ver como la resistividad se comporta similar al caso de las obtenidas por el método de 4 puntas sin embargo no se puede observar la misma tendencia de comportamiento, esto se puede atribuir a cualquier efecto causado por los contactos depositados sobre la película delgada, como la resistividad del material depositado o de la zona de interacción entre el material estudiado (CdS) y el material de contacto.

5.5.2 Corriente contra voltaje

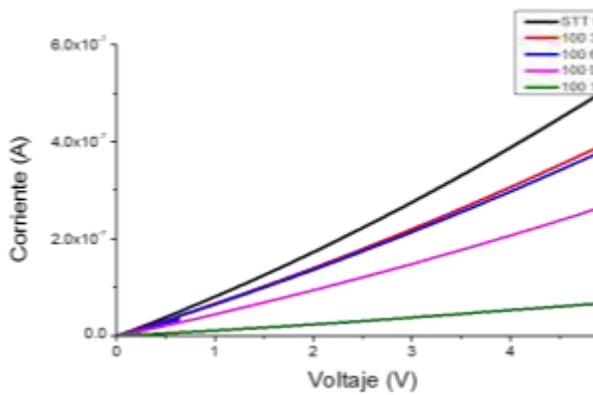


Figura 5.48 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico de 100°C a distintos tiempo de tratamiento.

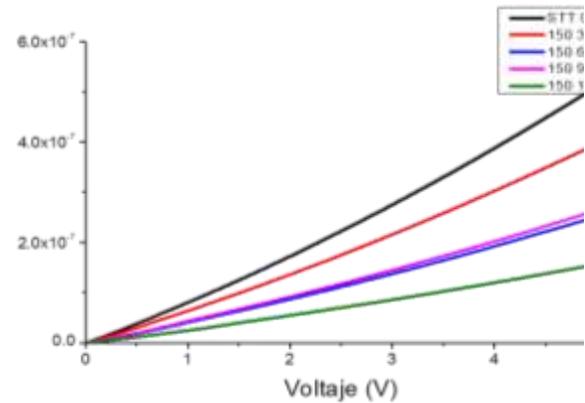


Figura 5.49 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico de 150°C a distintos tiempos de tratamiento.

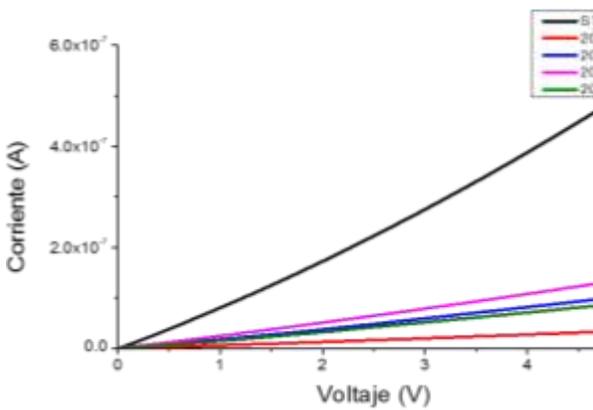


Figura 5.50 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico de 200°C a distintos tiempos de tratamiento.

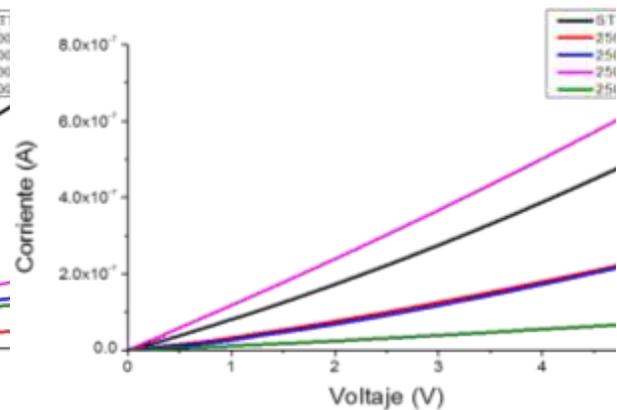


Figura 5.51 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico de 250°C a distintos tiempos de tratamiento.

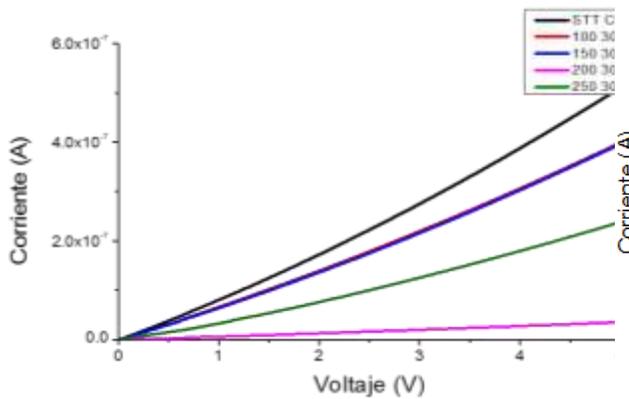


Figura 5.52 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico durante 30 minutos a distintas temperaturas.

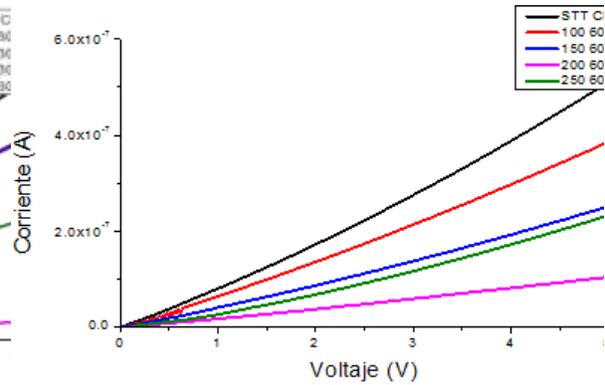


Figura 5.53 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico durante 60 minutos a distintas temperaturas.

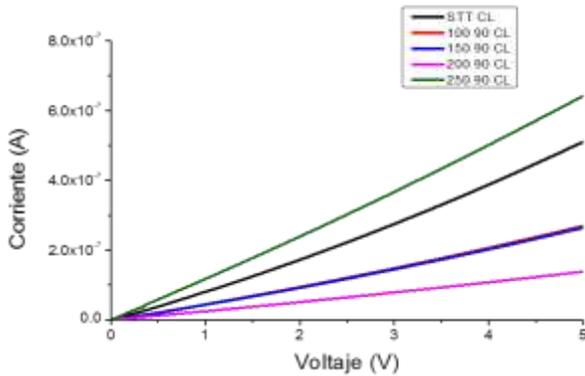


Figura 5.54 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico durante 90 minutos a distintas temperaturas.

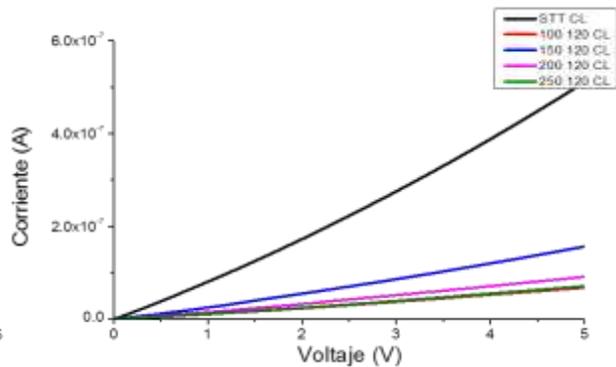


Figura 5.55 Mediciones IV para películas delgadas de CdS con tratamiento térmico durante 120 minutos a distintas temperaturas.

El comportamiento eléctrico de las películas nanoestructuradas de CdS sometidas a un barrido de 0 a 5 V entregan buena respuesta al estímulo, sin embargo no todas tienen un comportamiento lineal, el cual puede atribuirse a algunos factores:

El contacto de titanio, altera el resultado desfavorablemente es decir, no hace buen contacto.

- Ruido en el equipo de medición.
- Que exista óxido en la película delgada o en el metal.
- Que no haya una buena adherencia entre el contacto y la película.

5.6 Densificación

La tabla 5.4 muestra los valores experimentales del espesor de las películas creadas.

Tabla 5.4 Espesor experimental de las películas delgadas nanoestructuradas de CdS

ESPESOR EXPERIMENTAL (nm)				
	100	150	200	250
0	118	118	118	118
30	112.395	110.37	106.45	102.53
60	109.32	107.05	103.68	100.74
90	106.79	103.94	100.385	96.83
120	104.2375	100.14	91.945	83.75

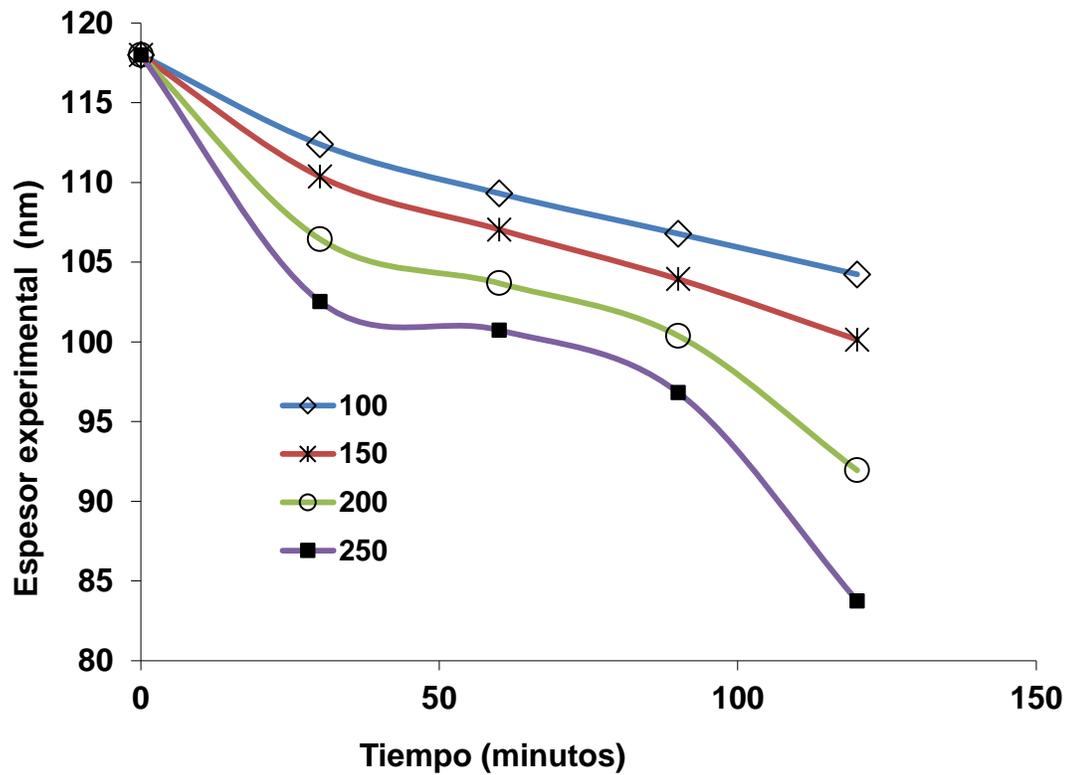


Figura 5.56 Gráfica comparativa de espesores de películas nanoestructuradas de CdS Sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 100, 150, 200 y 250 °C por 30, 60,90 y 120 minutos.

Tabla 5.5 Volúmen experimental de las películas delgadas nanoestructuradas de CdS

VOLUMEN EXPERIMENTAL (cm³)

	100	150	200	250
0	1.18E-05	1.18E-05	1.18E-05	1.18E-05
30	1.12E-05	1.10E-05	1.06E-05	1.03E-05
60	1.09E-05	1.07E-05	1.04E-05	1.01E-05
90	1.07E-05	1.04E-05	1.00E-05	9.68E-06
120	1.04E-05	1.00E-05	9.19E-06	8.38E-06

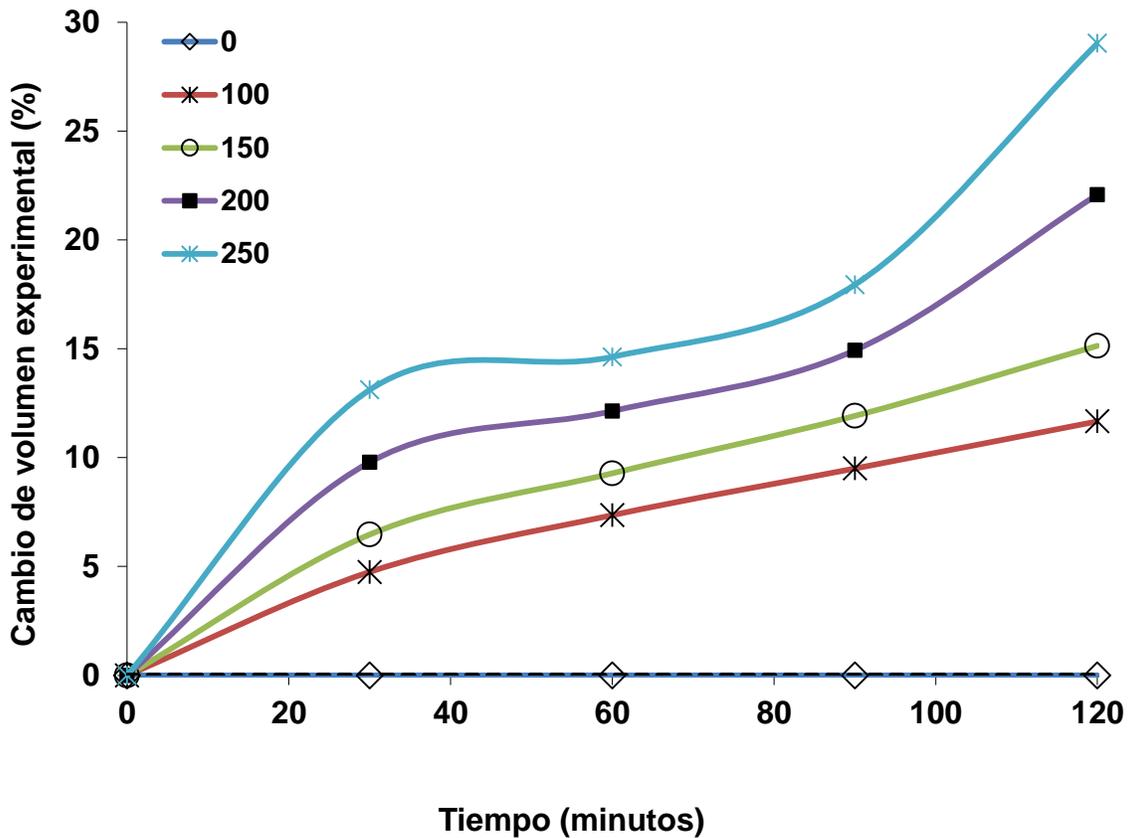


Figura 5.57 Gráfica comparativa de los cambios de volumen experimentales de películas nanoestructuradas de CdS Sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 100, 150, 200 y 250 °C por 30, 60,90 y 120 minutos.

De la ecuación de arrhenius

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{TR}} \tag{5.3}$$

Donde:

k(T): constante cinética (dependiente de la temperatura)

A: factor preexponencial o factor de frecuencia. Indica la frecuencia de las colisiones.

Ea: energía de activación, expresada en J/mol.

R: constante universal de los gases. Su valor es 8,3143 J·K⁻¹·mol⁻¹

T: temperatura absoluta [K]

Al aplicar logaritmo a toda la ecuación, esta puede ser escrita de tal forma que podamos tenerlo en el formato y=mx+b:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5.4)$$

Obtenemos los siguientes datos:

Log DE

	0	100	150	200	250
0	0	0	0	0	0
30	0	2.050747	2.042851	2.027146	2.010851
60	0	2.0387	2.029587	2.015695	2.003202
90	0	2.028531	2.016783	2.001669	1.98601
120	0	2.018024	2.000608	1.963528	1.922985

Log Velocidades

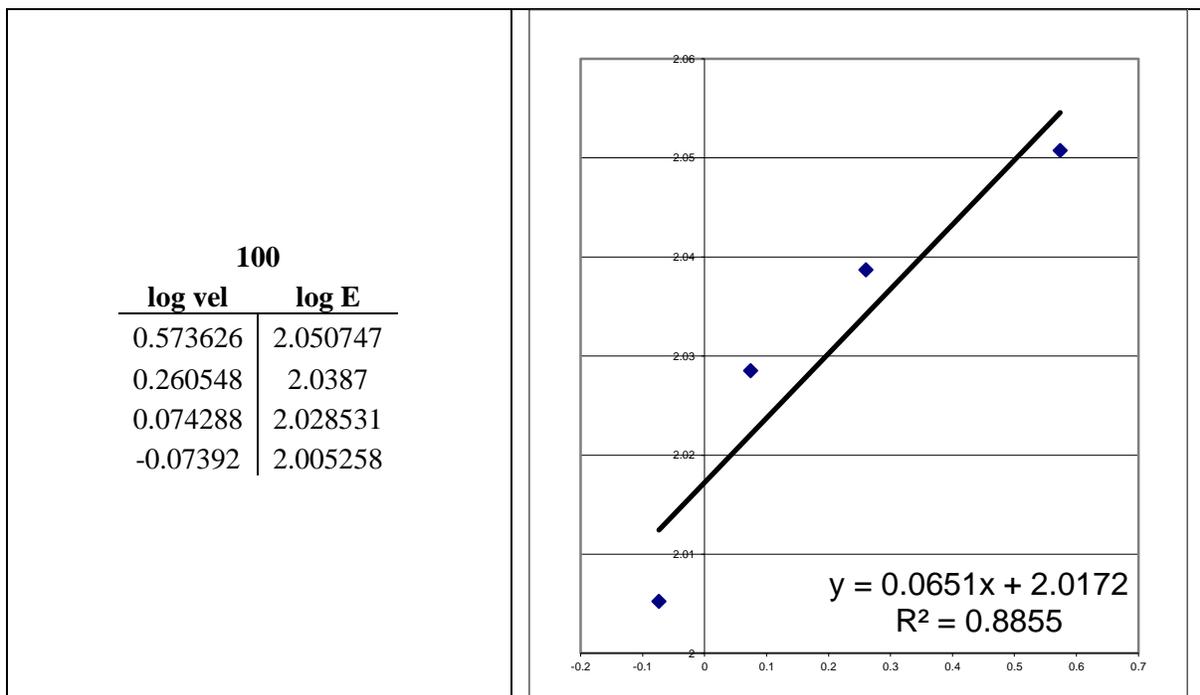
	0	100	150	200	250
0	0	0	0	0	0
30	0	0.573626	0.56573	0.556303	0.548185
60	0	0.260548	0.251435	0.237544	0.226058
90	0	0.074288	0.06254	0.055128	0.047586
120	0	-0.07392	-0.07857	-0.08796	-0.09769

Velocidades vs Tiempo

	0	100	150	200	250
0	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
30	0	3.74650	3.67900	3.60000	3.53333
60	0	1.82200	1.78417	1.72800	1.68290
90	0	1.18656	1.15489	1.13534	1.11580
120	0	0.84348	0.83450	0.81667	0.79857

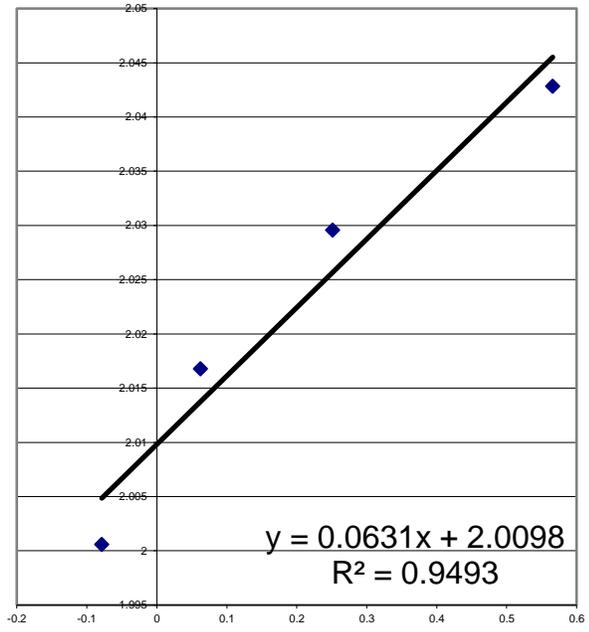
Obteniendo los valores anteriores, podemos graficar el logaritmo de la velocidad de reacción contra el logaritmo del espesor de la película, entregándonos 4 puntos por cada una de las temperaturas, a estas gráficas les hacemos una aproximación, la cual nos arroja en la ecuación que se encuentra en cada una de las gráficas, la R^2 o coeficiente de correlación nos indica que tan buena es nuestra aproximación, entre más cercana sea a 1 mejor.

Log velocidad vs Log E



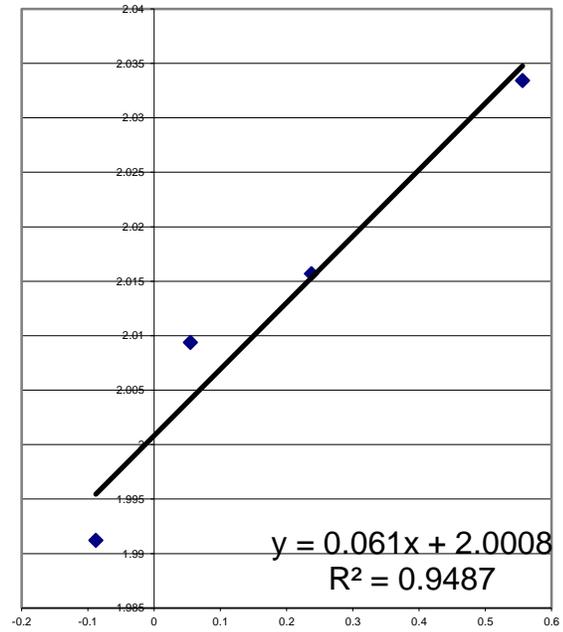
150

log vel	log E
0.56573	2.042851
0.251435	2.029587
0.06254	2.016783
-0.07857	2.000608



200

log vel	log E
0.556303	2.033424
0.237544	2.015695
0.055128	2.00937
-0.08796	1.991226



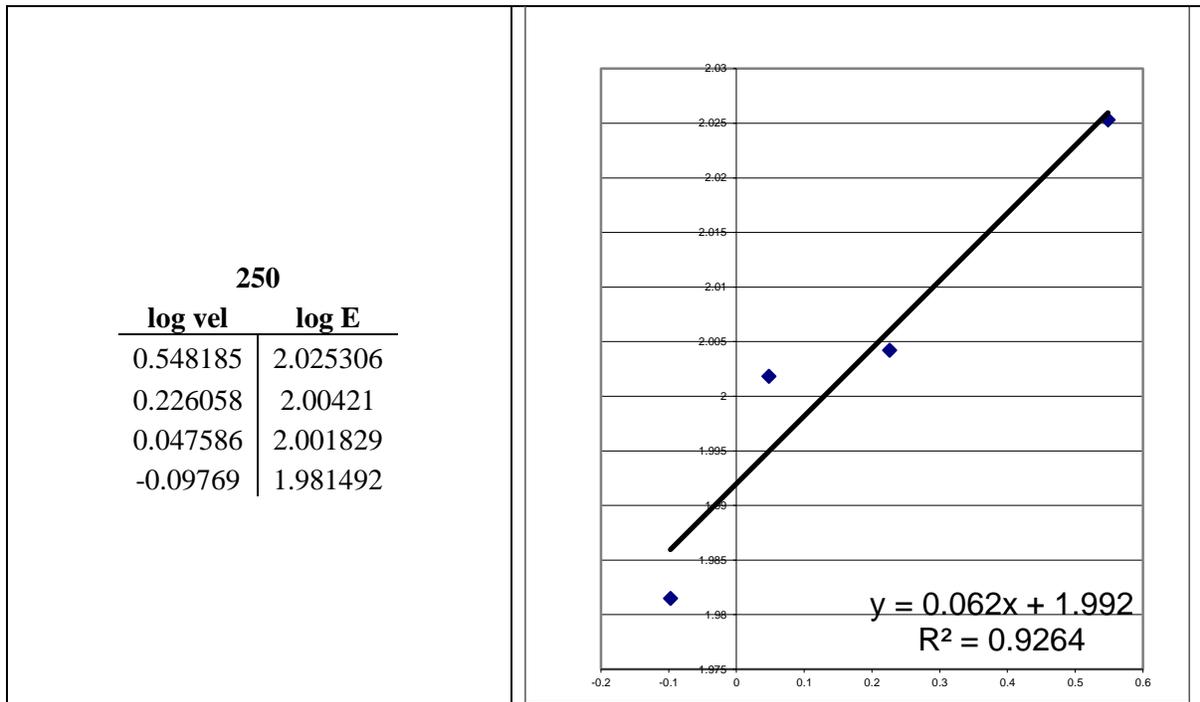


Figura 5.58 Gráficas de log velocidad de densificación vs log de espesor para películas CdS con tratamiento térmico a 100, 150, 200, 250°C y sus respectivas ecuaciones de velocidad para todas las muestras del estudio

Ecuaciones de velocidad de reacción (segundo orden)

100°C	$y = 0.0651x + 2.0172$	$R^2 = 0.8855$
150°C	$y = 0.0631x + 2.0098$	$R^2 = 0.9493$
200°C	$y = 0.061x + 2.0008$	$R^2 = 0.9487$
250°C	$y = 0.062x + 1.992$	$R^2 = 0.9264$

Como se puede observar en las ecuaciones, el valor de R^2 o valor de correlación es superior a 0.90 lo cual nos indica que la utilización de una ecuación de segundo orden para nuestro estudio es bastante aceptable como aproximación.

Despejando la energía de activación de la ecuación de Arrhenius, podemos resolver para cada una de las ecuaciones anteriores, graficarlas y realizar una aproximación, de la cual obtendremos el valor de la pendiente y de la ecuación $y=b + mx$ obtendremos la siguiente igualdad, la cual despejaremos para obtener el valor de la energía de activación (Figura 5.59).

Donde:

k es la constante de velocidad

A es la constante de integración

(factor pre-exponencial o de frecuencia)

Ea es la energía de activación

T es la temperatura en K

R la constante de los gases (1.987 cal/K mol)

$$m = \frac{Ea}{R} \quad \therefore \quad Ea = mR \quad (5.4)$$

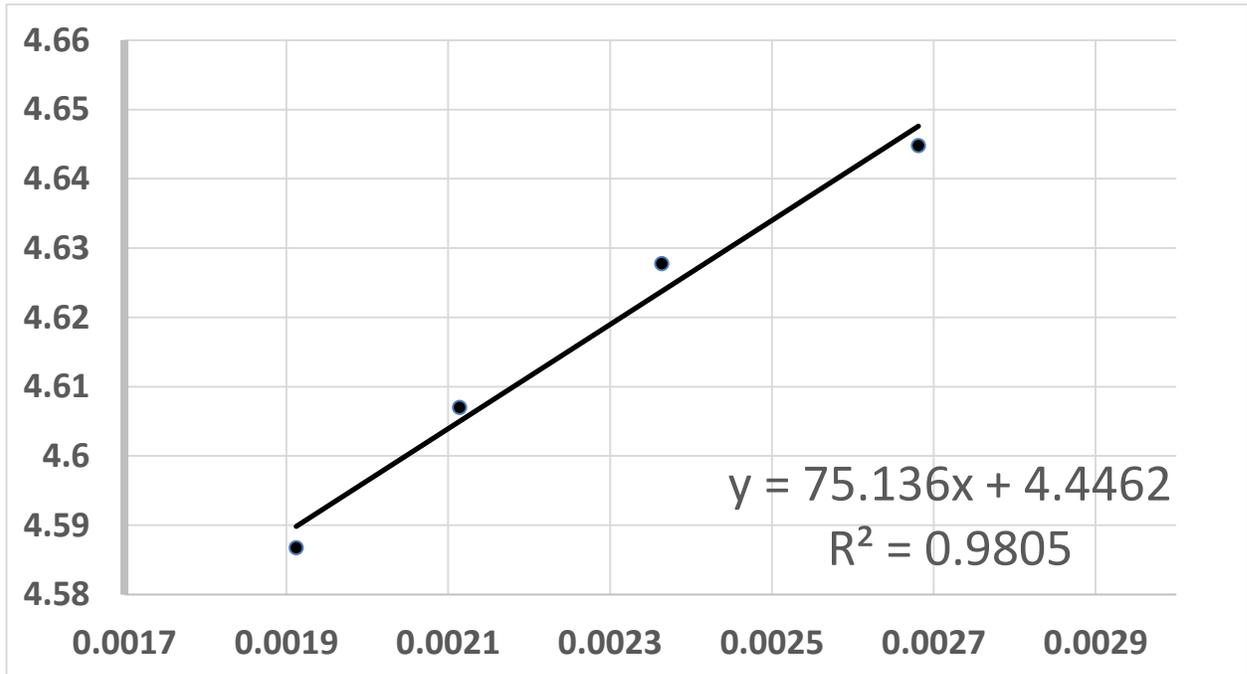


Figura 5.59 Gráfica de energía de activación (Ea)

$$\begin{aligned} y &= 75.136 x + 4.4462 \\ \ln(k) &= m \left(\frac{1}{T} \right) + A \\ m &= Ea/R \end{aligned}$$

Ea: 43.09 Kcal/mol (180.30 KJ/mol)

6. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar películas delgadas de sulfuro de cadmio utilizando el método de depósito por baño químico y glicina como agente acomplejante obteniendo películas muy homogéneas.

Se realizó tratamiento térmico a las películas de CdS con el cual se logró reducir la porosidad de las muestras, remover el material excedente que no reaccionó, así como modificar su estructura cristalina de cúbica a hexagonal.

Se logró la densificación de las películas al ser recocidas a bajas temperaturas alcanzando un índice de densificación de hasta 64% y se pudo dilucidar la evolución microestructural mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas. Obteniendo que la E_a es de 43.08Kcal/mol y el proceso de densificación es de orden fraccionario (0.06).

Se determinó mediante difracción de rayos X el cambio de fase cúbica a fase hexagonal y la disminución de la porosidad de las muestras al ser sometidas a tratamiento térmico. Los cambios en la banda prohibida del material oscilaron entre 2.347 a 2.448 y el comportamiento eléctrico resultante debido a las modificaciones en la red cristalina de las muestras.

6.1 Trabajo a futuro

Emplear la película delgada en un dispositivo optoelectrónico de heterounión.

Realizar experimentos con un material tipo p adecuado para CdS y elaborar una celda solar o un diodo.

Estudio de distintos contactos para optimizar el desempeño del dispositivo que se proponga.

REFERENCIAS

1. J. N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernandez, G. Santana-Rodriguez, and A. A.-C. Readigos, "Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82, 263–268 (2004).
2. G. Perez-Hernandez, J. Pantoja-Enriquez, B. Escobar-Morales, D. Martinez-Hernandez, L. Diaz-Flores, C. Ricardez-Jimenez, N. Mathews, and X. Mathew, "A comparative study of CdS thin films deposited by different techniques," *Thin Solid Films* 535, 154–157 (2013).
3. Z.-X. Yang, W. Zhong, Y. Deng, C.-T. Au, and Y.-W. Du, "Design and synthesis of novel single-crystalline hierarchical CdS nanostructures generated by thermal evaporation processes," *Cryst. Growth Des.* 11, 2172–2176 (2011).
4. H. Derin and K. Kantarli, "Structural and optical characterization of the thermally evaporated cadmium sulfide thin films," *Surface and Interface Analysis* 41, 61–68 (2009).
5. M. Kundakci, A. Ates, A. Astam, and M. Yildirim, "Structural, optical and electrical properties of CdS, Cd thin films grown by SILAR method," *Physica E* 40, 600–605 (2008).
6. S. J. Ikhmayies and R. N. Ahmad-Bitar, "Characterization of the SnO_{0.5}In_{0.5}S and In₂S₃:F/CdS:In structures prepared by the spray pyrolysis technique," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 878–883 (2010).
7. E. Bacaksiz, M. Tomakin, M. Altunbas, M. Parlak, and T. C. Olakoglu, "Structural, optical and magnetic properties of Cd_{1-x}CoxS thin films prepared by spray pyrolysis," *Physica B: Physics of Condensed Matter* 403, 3740–3745 (2008).
8. S. Mishra, A. Ingale, U. N. Roy, and A. Gupta, "Study of annealing-induced changes in CdS thin films using X-ray diffraction and raman spectroscopy," *Thin Solid Films* 516, 91–98 (2007).
9. S. Tec-Yam, R. Patiño, and A. I. Oliva, "Chemical bath deposition of CdS films on different substrate orientations," *Current Applied Physics* 11, 914–920 (2011).

10. L. Kosyachenko and T. Toyama, "Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 120, 512–520 (2014).
11. K. Ravichadran and P. Philominathan, "Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications," *Solar Energy* 82, 1062–1066 (2008).
12. R. Mendoza-Perez, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, and O. Vigil-Galan, "CdTe solar cell degradation studies with the use of CdS as the window material," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 79–84 (2009).
13. A. S. Obaid, M. A. Mahdi, Z. Hassan, and M. Boluoudina, "Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell," *Superlattices and Microstructures* 52, 816–823 (2012).
14. "First solar series 3 black plus pv module," <http://www.firstsolar.com/Home/Technologies-and-Capabilities/PV-Modules/First-Solar-Series-3-Black-Module> (2014). First Solar, Inc.
15. "Our cadmium telluride (CdTe) thin film technology," <http://www.firstsolar.com/Home/Technologies-and-Capabilities/PV-Modules/First-Solar-Series-3-Black-Module/CdTe-Technology> (2014). First Solar, Inc.
16. H. Metin and R. Esen, "Annealing studies on CBD grown CdS thin films," *Journal of Crystal Growth* 258, 141–148 (2003).
17. Thümmeler, F.; Oberacker, R.(1993), *Introduction to Powder Metallurgy*, ISBN 978-0-901716-26-2
18. F.ThümmelerandR.Oberacker *El proceso de sinterización*.
19. J.R.MacEwan.*J. Amer. Ceram. Soc.*, 45 (1962).
20. Randall M. German (1996), *Sintering Theory and Practice*, ISBN: 978-0-471-05786-4
- 21 S. M. Sze, Kwok K. Ng, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley-Interscience, New Jersey (2007).

22. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductor* (Plenum Press, New York, 1976).
23. Yang Leng, “Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods” John Wiley & Sons (Asia), Singapore (2008), p. 45.
24. F.M. Smits, Measurement of sheets resistivities with a four-point probe – The Bell System Technical Journal, Pag.711-718, may 1958.
25. A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown, and W. J. Geerts “A laboratory on the four-point probe technique,” *Am. J. Phys.* 72, 149 (2004).
26. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray diffraction* (Prentice Hall, Notre Dame, Indiana, 2001), 3rd ed
27. R. Ram´irez-Bon, N. C. Sandoval-India, and F. J. Espinoza-Beltr´an, “Structural transition of chemically deposited CdS films on thermal annealing,” *Journal of Physics: Condensed Matter* 9, 10051–10058 (1997).
28. O. Zelaya-Angel, L. Hern´andez, O. de Melo, J. J. Alvarado-Gil, R. Lozada-Morales, C. Falcony, H. Vargas, and R. Ramirez-Bon, “Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing,” *Vacuum* 46, 1083–1085 (1995).
29. J. Han, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, J. Schaffner, C. Fan, K. Zhao, A. Klein, and W. Jaegermann, “Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 816–820 (2011).
30. A. S. Obaid, Z. Hassan, M. A. Mahdi, and M. Bououdina, “Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition,” *Solar Energy* 89, 143–151 (2013).
31. A. S. Obaid, M. A. Mahdi, Z. Hassan, and M. Bououdina, “Characterization of nanocrystalline PbS thin films prepared using microwave-assisted chemical bath deposition,” *Materials Science in Semiconductor Processing* 15, 564–571 (2012).

32. S. A. J. Jassim, A. A. R. A. Zumaila, and G. A. A. AlWaly, "Influence of substrate temperature on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films deposited by thermal evaporation," *Results in Physics* 3, 173–178 (2013).
33. M. Islam, M. Hossain, M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M. Karim, K. Sopian, and N. Amin, "Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques," *Energy Procedia* 33, 203–213 (2013).
34. R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar, D. Krishnamoorthi, and C. Sankar, "The effect of annealing temperature on structural and optical properties of undoped and Cu doped CdS thin films," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 123, 1098–1102 (2012).
35. V. Ya. Yablokov, I. L. Smel'tsova, I. A. Zelyaev, S. V. Mitrofanova *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, Volume 79, Number 8, Page 1704
36. R Lozada-Morales, O Zelaya-Angel, G Torres-Delgado, Photoluminescence in cubic and hexagonal CdS films, *Applied Surface Science*, Volumes 175–176, 15 May 2001, Pages 562-566, ISSN 0169-4332,
37. O Zelaya-Angel, L Hernandez, O de Melo, JJ Alvarado-Gil, R Lozada-Morales, C Falcony, H Vargas, R Ramirez-Bon, Band-gap shift in CdS: phase transition from cubic to hexagonal on thermal annealing, *Vacuum*, Volume 46, Issues 8–10, August–October 1995, Pages 1083-1085, ISSN 0042-207X
38. I. Horcas, R. Fern´andez, J. M. G´omez-Rodr´iguez, J. Colchero, J. G´omez-Herrero, and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments* 78,013705 (2007).
39. R Demir, F Gode, Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline CdS thin films grown by chemical bath deposition method, *Chalcogenide Letters*, Vol 12, No 2, February 2015 p 43-50
40. Dieter K. Schroder (2015), *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd Edition, ISBN: 978-0-471-73906-7

Apendice de tablas

TABLA 5.1. PARÁMETROS ESTRUCTURALES RELEVANTES PARA PELÍCULAS DE CDS CON Y SIN RECOCIDO	56
TABLA 5.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PELÍCULAS DE CDS DETERMINADAS POR XPS	60
TABLA 5.3. BAND GAP ÓPTICO COMO FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA Y EL TIEMPO	73
TABLA 5.4 ESPESOR EXPERIMENTAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS	80
TABLA 5.5 VOLÚMEN EXPERIMENTAL DE LAS PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS	81

APENDICE DE IMAGENES

FIGURA 2.1 ESQUEMATIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS	11
FIGURA.2.2 ARREGLO EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA DE CRECIMIENTO POR CBD.....	14
FIGURA 2.3. DIAGRAMA EVAPORACIÓN TÉRMICA.	16
FIGURA 3.1. ATENUACIÓN DE UN HAZ DE RADIACIÓN POR UNA SOLUCIÓN ABSORBENTE.....	24
FIGURA 3.2. CONFIGURACIÓN ESTÁNDAR DE UN SISTEMA DE XRD.....	27
FIGURA 3.3 ESPECTRO GENERAL XPS DE SUPERFICIE	28
FIGURA 3.4 ESQUEMA GENERAL DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	32
FIGURA 3,5 ESQUEMA MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA	33
FIGURA 3.6 CIRCUITO QUE EJEMPLIFICA EL MÉTODO DE MEDICIÓN DE RESISTENCIA DE CUATRO PUNTAS. 35	
FIGURA 4.1 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE CDS: A) ZINCBLENDA Y B) WURTZITE; EN LAS DOS FIGURAS, LA ESFERA GRANDE REPRESENTA EL ÁTOMO DE CADMIO Y LA ESFERA PEQUEÑA, EL ÁTOMO DE AZUFRE.	40
FIGURA 4.2 DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA UNA ETAPA DE REACCIÓN.	49
FIGURA 4.3 , GRÁFICA DE LN K FRENTE A (1/T) PARA REACCIONES QUE MUESTRAN EL COMPORTAMIENTO DE ARRHENIUS.	50
FIGURA 5.1, DIFRACTOGRAMA DE MUESTRAS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO	53
FIGURA 5.2, DIFRACTOGRAMA DE MUESTRAS TRATADAS 100 °C.....	54
FIGURA 5.3, DIFRACTOGRAMA DE MUESTRAS TRATADAS 150 °C.....	54
FIGURA 5.4, DIFRACTOGRAMA DE MUESTRAS TRATADAS 200 °C.....	55
FIGURA 5.5, DIFRACTOGRAMA DE MUESTRAS TRATADAS 250 °C.....	55
FIGURA 5.6, DIFRACTOGRAMAS EN 3 DIMENSIONES DE MUESTRAS SIN TRATAMIENTO Y MUESTRAS TRATADAS A 100, 150, 200 Y 250 °C.....	56
FIGURA 5.7. XPS OF DIFFERENT CDS FILMS.....	58
FIGURA 5.8. RESULTADOS XPS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS COMO FUERON DEPOSITADAS Y CON RECOCIDO A DIFERENTES TEMPERATURAS: (A) LOS ESPECTROS DE ESTUDIO, (B) ESPECTROS DE ENERGÍA CD 3D Y (C) ESPECTROS DE ENERGÍA S 2P.	59
FIGURA. 5.9. EDS OF DIFFERENT CDS FILMS	60
FIGURA 5.10 IMÁGENES DE SEM PARA PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO. DE 10 MM (IZQUIERDA) Y 30 MM (DERECHA).....	61
FIGURA 5.11 IMÁGENES DE SEM PARA PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100°C. DE 10 MM (IZQUIERDA) Y 30 MM (DERECHA).	61
FIGURA 5.12 IMÁGENES DE SEM PARA PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 150°C. DE 10 MM (IZQUIERDA) Y 30 MM (DERECHA).	62
FIGURA 5.13 IMÁGENES DE SEM PARA PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 200°C. DE 10 MM (IZQUIERDA) Y 30 MM (DERECHA).	62
FIGURA 5.14 IMÁGENES DE SEM PARA PELÍCULAS DELGADAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 250°C. DE 10 MM (IZQUIERDA) Y 30 MM (DERECHA).	63
FIGURA. 5.15 IMÁGENES REPRESENTATIVAS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS OBTENIDAS MEDIANTE AFM Y EL SOFTWARE WSXM, LAS PELÍCULA QUE SE MUESTRAN SON COMO FUERON DEPOSITADAS, Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100, 150, 200 Y 250°C DURANTE 30,60,90 Y 120 MINUTOS EN UNA ATMÓSFERA DE NITRÓGENO. RESOLUCIÓN 1MM. EL ERROR ASOCIADO CON LA MEDICIÓN DE RUGOSIDAD ES DE ± 0.6 NM	65
FIGURA. 5.16 IMÁGENES REPRESENTATIVAS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS OBTENIDAS MEDIANTE AFM Y EL SOFTWARE WSXM, LAS PELÍCULA QUE SE MUESTRAN SON COMO FUERON DEPOSITADAS, Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100, 150, 200 Y 250°C DURANTE 30,60,90 Y 120	

MINUTOS EN UNA ATMÓSFERA DE NITRÓGENO. RESOLUCIÓN 10MM. EL ERROR ASOCIADO CON LA MEDICIÓN DE RUGOSIDAD ES DE ± 0.6 NM	66
FIGURA 5.17 GRÁFICA DE RUGOSIDAD PROMEDIO DE LAS PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS	67
FIGURA 5.18 GRÁFICA DE RUGOSIDAD CUADRADA PROMEDIO DE LAS PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS.....	67
FIGURA 5.19 GRÁFICA DE PERFILOMETRÍA DE MUESTRA DE CDS	68
FIGURA 5.20 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 100°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.	69
FIGURA 5.21 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 150°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	69
FIGURA 5.22 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 200°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	69
FIGURA 5.23 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 250°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	69
FIGURA 5.24 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 30 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.25 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 60 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.26 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 90 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.27 ESPECTROS DE TRANSMITANCIA DE MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 120 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.28 ESPECTRO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 100°C A DIFERENTES TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.29 ESPECTRO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 150°C A DIFERENTES TEMPERATURAS.	70
FIGURA 5.30 ESPECTRO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 200°C A DIFERENTES TEMPERATURAS.	71
FIGURA 5.31 ESPECTRO DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 250°C A DIFERENTES TEMPERATURAS.	71
FIGURA 5.32 ESPECTROS DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON DURACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE 30 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.....	71
FIGURA 5.33 ESPECTROS DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON DURACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE 60 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.....	71
FIGURA 5.34 ESPECTROS DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON DURACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE 90 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.....	72
FIGURA 5.35 ESPECTROS DE ABSORBANCIA PARA MUESTRAS CON DURACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE 120 MIN A DISTINTAS TEMPERATURAS.....	72
FIGURA 5.36 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 100° C A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	72
FIGURA 5.37 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 150° C A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	72
FIGURA 5.38 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 200° C A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	72
FIGURA 5.39 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 250° C A DIFERENTES TIEMPOS DE TRATAMIENTO.....	72
FIGURA 5.40 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 30 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	73

FIGURA 5.41 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 60 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	73
FIGURA 5.42 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 90 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	73
FIGURA 5.43 GRÁFICA DE TAUC PARA MUESTRAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 120 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	73
FIGURA 5.44 BAND GAP OBTENIDO DE TODAS LAS MUESTRAS DEL ESTUDIO.	74
FIGURA 5.45 ESQUEMA DE LA PELICULA DELGADA DE CDS CON LOS CONTACTOS YA DEPOSITADOS.	75
FIGURA 5.46 GRAFICA DE RESISTIVIDAD OBTENIDA POR EL MÉTODO DE 4 PUNTAS.....	76
FIGURA 5.47 GRÁFICA DE RESISTIVIDAD DE MUESTRAS DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS CALCULADO A PARTIR DE LA RESISTENCIA POR CUADRO	77
FIGURA 5.48 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 100°C A DISTINTOS TIEMPO DE TRATAMIENTO.	78
FIGURA 5.49 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 150°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.	78
FIGURA 5.50 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 200°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.	78
FIGURA 5.51 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DE 250°C A DISTINTOS TIEMPOS DE TRATAMIENTO.	78
FIGURA 5.52 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 30 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	79
FIGURA 5.53 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 60 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	79
FIGURA 5.54 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 90 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	79
FIGURA 5.55 MEDICIONES IV PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO DURANTE 120 MINUTOS A DISTINTAS TEMPERATURAS.	79
FIGURA 5.56 GRÁFICA COMPARATIVA DE ESPESORES DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100, 150, 200 Y 250 °C POR 30, 60,90 Y 120 MINUTOS.	80
FIGURA 5.57 GRÁFICA COMPARATIVA DE LOS CAMBIOS DE VOLUMEN EXPERIMENTALES DE PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE CDS SIN TRATAMIENTO TÉRMICO Y CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100, 150, 200 Y 250 °C POR 30, 60,90 Y 120 MINUTOS.....	81
FIGURA 5.58 GRÁFICAS DE LOG VELOCIDAD DE DENSIFICACIÓN VS LOG DE ESPESOR PARA PELÍCULAS CDS CON TRATAMIENTO TÉRMICO A 100, 150, 200, 250°C Y SUS RESPECTIVAS ECUACIONES DE VELOCIDAD PARA TODAS LAS MUESTRAS DEL ESTUDIO.....	85
FIGURA 5.59 GRÁFICA DE ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (EA).....	86