



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

**Innovación y desarrollo no convencional de películas de PbSe  
para aplicación en celdas solares infrarrojas y dispositivos  
optoelectrónicos.**

Tesis de Grado de Maestría en Ciencias (Física)

**Presenta:**

***L.F. José Antonio Heredia Cancino***

**Director:**

Dr. Ramón Ochoa Landín

**Co-Director**

Dr. Santos Jesús Castillo

Hermosillo, Sonora. 07 de Julio de 2014

# 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

De nuevo primeramente a **Dios** por darme la capacidad de salir adelante sobre los retos que me propongo y lo más importante salud a toda mi familia.

## **A CONACyT:**

Por brindar la oportunidad de ser aceptado en su programa de becas, por haberme apoyado económicamente en el intercambio para realizar la estancia de investigación en Argentina y mi formación profesional.

## **A mi Esposa:**

Gracias a sus palabras de aliento y amor pudimos terminar este gran paso que damos juntos, sobre todo cuando me encontraba en Argentina y duramos tiempo separados, siempre estuvo ahí para reforzar la confianza, seguridad y mantener la concentración de aprovechar al máximo ese lapso de tiempo para crecer profesionalmente. Te amo y vamos por el Doctorado que falta el Posdoctorado también.

## **A mi Familia:**

Les comparto este logro más que he alcanzado gracias al tiempo que me dedicaron para enseñarme a ser una persona de bien y trabajadora. Sus esfuerzos se ven reflejados y se seguirán viendo a través de la descendencia que han creado.

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

Le agradezco la confianza que puso en mí para seguir adelante con mi formación profesional, su tiempo, paciencia y flexibilidad. Es muy satisfactorio el trabajo que hemos venido realizando, sobre todo los resultados que se han tenido en el laboratorio, ¡vamos por más resultados y gracias por todo!

**A mi Co-Director de tesis:**

Las enseñanzas y las experiencias compartidas contribuyeron a mi formación profesional que da pie al carácter científico, sobre todo el trabajar con las mínimas herramientas e instalaciones para alcanzar una productividad envidiable para muchos. Gracias por su respaldo y mantenerme las puertas abiertas.

**Al coordinador del posgrado:**

El respaldo del Dr. Mario Flores fue de suma importancia para cumplir con los objetivos del programa, la estancia de investigación, los trámites para apoyos económicos, su disponibilidad y todo lo que hizo por el posgrado es realmente admirable. Gracias por su entrega.

**Al personal administrativo del posgrado:**

Se les agradece rotundamente su cordialidad, disponibilidad e interés por ayudarnos a los estudiantes del posgrado, las facilidades y atenciones otorgadas por ustedes ha sido intachable. De verdad muchas gracias a ustedes.

**A mis co-tutores de Argentina:**

Para la Dra. Silvia Urreta y el Dr. Luis Fabietti por que la estancia de investigación realizada con ustedes fue un éxito total, me traje conmigo grandes experiencias, conocimiento y amigos, que sin duda alguna es algo inolvidable, gracias por abrir las puertas de su laboratorio y la amabilidad que los caracterizó. Les estaré muy agradecido por siempre.

**A mis amigos:**

Especialmente a mis compañeros de posgrado Abraham, Selene, Ramiro y Gregorio, fue una lucha a muerte con el arduo trabajo que realizamos los primeros semestres que logramos salir adelante, ya alcanzamos esta cima, nos faltan otras que están en puerta pero gracias a esta que pasamos las demás serán lo de menos. Por último gracias también a todos los amigos que siempre han estado ahí y principalmente a mi Fisioterapeuta Edwin Gálvez que me rehabilitó después de un pequeño accidente que tuve, mis más sinceros respetos y agradecimiento. Y a un nuevo amigo que compartió un tiempo muy importante conmigo durante mi estancia en Argentina y dio su apoyo todo el tiempo, gracias Henry.

# CONTENIDO

Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tablas.....	ix

## CAPÍTULO I

### I. Introducción

I.1. Antecedentes .....	1
I.2. Seleniuro de Plomo (PbSe).....	1
I.2.1. Futura aplicación del PbSe para producir energía renovable.....	4
I.3. Técnica utilizada para la síntesis de películas de PbSe.....	11
I.4. Estructura de tesis.....	12
I.5. Objetivo General.....	13
I.6. Objetivos Particulares.....	13

## CAPÍTULO II

### II. Marco teórico

II.1. Método de Depósito por Baño Químico (DBQ) .....	14
II.1.1. Introducción .....	14
II.1.2. Generalidades del método .....	14
II.1.3. Constante del producto de solubilidad .....	14
II.1.4. Compuestos utilizados como fuentes de iones plomo y sus intermediarios para la deposición de la película precursora.....	15
II.1.5. Formación y constante de estabilidad ( $K_f$ ) de complejos .....	17
II.1.6. Crecimiento de películas delgadas por DBQ .....	19
II.1.7. Aspectos generales de la nucleación y la adhesión .....	19
II.1.8. Crecimiento Ion por Ion .....	21
II.1.9. Crecimiento por formación de hidróxidos .....	23
II.1.10. Influencia del sustrato en los procesos de Nucleación y Crecimiento.....	25
II.1.11. Cinética del DBQ.....	27

II.2. Intercambio iónico.....	29
II.3. Semiconductores .....	31
II.4. La unión p-n.....	33
II.4.1. La unión p-n abrupta en equilibrio.....	33
II.4.2. La unión p-n bajo polarización.....	38

## CAPÍTULO III

### III. Técnicas de caracterización

III.1. Difracción de rayos-X .....	43
III.1.1. Aplicaciones de la difracción de los rayos-X .....	45
III.2. Microscopio electrónico de barridos (MEB) .....	45
III.2.1. Origen de los rayos-X.....	48
III.2.2. Origen de los electrones secundarios (ES) .....	49
III.3. Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ER y ET) .....	51
III.3.1. Ecuaciones de Maxwell y constantes ópticas .....	51
III.3.2. Absorción Óptica .....	54
III.3.3. Reflexión y Transmisión de la luz .....	55
III.3.4. Reflexión y Transmisión por una capa delgada .....	58
III.3.5. Modelo de Lorentz .....	61
III.4. Absorción óptica en los semiconductores .....	63
III.4.1. Absorción intrínseca de la luz en transiciones directas .....	64

## CAPÍTULO IV

### IV. Materiales y métodos

IV.1. Introducción .....	68
IV.2. Material y equipo utilizado para la síntesis de películas de plumbonacrita mediante la técnica de DBQ .....	69
IV.3. Preparación de iones selenio.....	71
IV.4. Elaboración de la película de PbSe por intercambio iónico.....	72
IV.5. Síntesis de la Película de CdS libre de amonio.....	72
IV.6. Elaboración de la heteroestructura CdS/PbSe.....	73

## **CAPÍTULO V**

### **V. Resultados experimentales y discusiones**

V.1. Difractogramas de Rayos-X.....	75
V.2. Espectros de absorción óptica .....	80
V.2.1. Banda de energía prohibida.....	83
V.3. Microscopio Electrónico de Barrido.....	85
V.4. Calculo de la resistividad coplanar de las películas de PbSe.....	90
V.5. Aplicación de las películas de PbSe: Dispositivo optoelectrónico con respuesta electrónica del tipo diodo y aspiración a celda solar con absorción en el infrarrojo...90	
V.5.1. Síntesis y caracterización del dispositivo optoelectrónico del tipo ITO/CdS/PbSe.....	91

## **CAPÍTULO VI**

### **VI. Conclusiones y perspectivas**

VI.1. Conclusiones .....	95
VI.2. Perspectivas.....	96
VI.3. Impacto.....	96

<b>VII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>97</b>
-------------------------------	-----------

## Lista de Figuras

Figura 1.A Estructura de una celda solar de películas delgadas.....	4
Figura 2.1.8.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion.....	22
Figura 2.1.9.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos.....	24
Figura 2.1.11.A Curva característica de la variación del espesor con el tiempo de depósito.....	27
Figura 2.2 Estados de energía de los electrones.....	33
Figura 2.3.1 A) Unión <i>p-n</i> gradual y B) Unión <i>p-n</i> abrupta.....	34
Figura 2.3.1.C Semiconductores tipo- <i>p</i> y tipo- <i>n</i> antes del contacto.....	34
Figura 2.3.1.D Diagrama de bandas de energía después del contacto.....	35
Figura 2.3.1.E Distribución de carga espacial.....	36
Figura 2.3.1.F Esquema del diodo <i>p-n</i> y el perfil del voltaje interconstruido.....	37
Figura 2.3.2.A Perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, perfil del potencial en equilibrio, polarización directa y polarización inversa del diodo <i>p-n</i> .....	39
Figura 2.3.2.B Grafica I - V rectificadora y altamente no lineal del diodo <i>p-n</i> .....	42
Figura 3.1.A Diagrama esquemático del difractómetro de rayos-X.....	43
Figura 3.1.B Difracción de rayos-X en un cristal.....	44
Figura 3.2.A Diagrama esquemático del microscopio de barrido.....	47
Figura 3.2.B Diagrama esquemático de la interacción de un haz de electrones con una muestra.....	47
Figura 3.2.1.A Nomenclatura de las líneas en el espectro de rayos-X.....	48
Figura 3.2.2.A Distribución de energía de los electrones emitidos de la muestra.....	50
Figura 3.3.3.A Vectores de las ondas planas incidentes, reflejada y transmitida.....	56
Figura 3.3.3.B Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida perpendiculares al plano de incidencia.....	57
Figura 3.3.3.C Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida paralelos al plano de incidencia.....	57
Figura 3.3.4.A Placa delgada de espesor <i>d</i> situada entre dos medios infinitos.....	59
Figura 3.3.4.B Múltiples reflexiones y transmisiones en las interfaces 1-2 y 2-3.....	60
Figura 3.4.1.A Absorción intrínseca para transiciones de entre bandas directas.....	64
Figura 3.4.1.B Transiciones directas.....	65

Figura 3.4.1.C La prolongación de la recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida $E_g$ para transiciones directas permitidas.....	67
Figura 5.1.A. DRX de la película PbSe con 30 minutos en iones $Se^{-2}$ .....	76
Figura 5.1.B. DRX de la película PbSe con 60 minutos en iones $Se^{-2}$ .....	76
Figura 5.1.C. DRX de la película PbSe con 90 minutos en iones $Se^{-2}$ .....	77
Figura 5.1.D. En esta Figura se muestra los DRX de la película precursora de plumbonacrita inmersa en la solución de iones selenio en diferentes tiempos de inmersión: 30, 60 y 90 minutos, respectivamente, a excepción de la parte inferior donde se ilustra el DRX de la plumbonacrita, mostrando como referencia los cambios estructurales del material.....	79
Figura 5.2.A Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 30 minutos.....	80
Figura 5.2.B Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 60 minutos.....	81
Figura 5.2.C Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 90 minutos.....	81
Figura 5.2.D Espectros de absorción de las tres películas de PbSe en diferentes tiempos.....	82
Figura 5.2.1.A Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 30 min.....	83
Figura 5.2.1.B Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 60 min.....	84
Figura 5.2.1.C Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 90 min.....	84
Figura 5.3.A Imagen de MEB de la película precursora de plumbonacrita.....	85
Figura 5.3.B Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 30 minutos en la solución de iones Se.....	86
Figura 5.3.C Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 60 minutos en la solución de iones Se.....	86
Figura 5.3.D Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 90 minutos en la solución de iones Se.....	87
Figura 5.3.E Las partes de esta Figura exhiben la evolución de la morfología en la superficie correspondiente con los diferentes tiempos de inmersión en la solución de iones Se. a) Película precursora, b) 30, c) 60 y d) 90 minutos, respectivamente.....	89

Figura 5.3.F Imagen de MEB de la sección transversal de la película precursora.....	89
Figura 5.4.A Composición de la heteroestructura del dispositivo optoelectrónico realizado.....	92
Figura 5.4.B Grafica de I vs V sobre la muestra de ITO/CdS/PbSe con un solo tratamiento térmico (CdS).....	93
Figura 5.4.C Grafica de I vs V sobre la muestra de ITO/CdS/PbSe con ambos tratamientos térmicos (CdS y CdS/PbSe).....	93

## Lista de tablas

Tabla 1. Reactivo directos para la formación de la plumbonacrita.....	16
Tabla 2. Reactivo directos para la elaboración de los iones selenio.....	29
Tabla 3. Compuestos propuestos que aparecen durante la transición de fase de plumbonacrita a PbSe. ....	77
Tabla 4 Muestra la $\rho$ coplanar de las películas de PbSe en oscuridad.....	90

# CAPÍTULO I

## Introducción

### I.1 Antecedentes

El aumento en la población y el calentamiento global dan lugar a nuevos horizontes para la innovación de materiales necesarios para facilitar y/o dar comodidad a los requerimientos de sus clientes potenciales, la producción de dispositivos optoelectrónicos para la fabricación de electrodomésticos, equipos de investigación, equipos para medir calidad de distintos materiales o procesos, entre otros, pero aún más allá de lo anterior está la parte más importante de la innovación y el desarrollo tecnológico, el cual se deben de hacer sinergia con los países de primer mundo para lograr el repunte y su máximo esplendor en el uso de energía renovables, cuya relevancia en estos años alcanzo un gran auge para encontrar una solución integral que contemple la eficiencia y la eficacia, de tal manera, que las fuentes de energía no renovables queden lejos de un segundo plano y sean considerados como una reserva para un futuro. Entre las propuestas que se encuentran hoy en día son producir celdas solares con la mayor eficiencia posible, misma que hasta el momento se encuentran en un 44.4% [1], las cuales se han estado estudiando más a fondo en esta última década, investigando e innovando técnicas para recrear celdas solares, las cuales van desde técnicas como CBQ, CVD, PVD, Electro-deposición, Deposición por láser pulsado, métodos epitaxiales, entre otras, siendo las anteriores las de mayor relevancia en los artículos de investigación publicados por las revistas de prestigio [2-9].

### I.2 Seleniuro de Plomo (PbSe)

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

Este semiconductor existe en la fase cubica centrada en las caras (FCC por sus siglas en Inglés) (Clausthalita), tiene una constante de red  $a = 6.1240 \text{ \AA}$ , esta fase es comúnmente encontrada y conocida como rocas de sal, debido a la simetría observada. El ancho de banda de energía de prohibida (band gap por sus siglas en Inglés) del PbSe en bulto es 0.27 eV a 300 K, su movilidad electrónica es de  $1400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Tiene una masa molecular de 286.16 g/mol, posee una densidad promedio de  $8.27 \text{ g/cm}^3$ , su punto de fusión es de 1078 °C [11].

La producción de películas delgadas de PbSe se remonta desde la década de los 50's, específicamente en la segunda guerra mundial (WWII), los prototipos que se crearon tenían como destino proyectos de fines bélicos, de los cuales destacaban las municiones inteligentes para rastrear blancos a partir de la generación de calor, ya que el calor expide radiación infrarroja misma que es detectada por los dispositivos que fueron creados con la tecnología referida al PbSe. Una de las grandes razones por la que se dejó de investigar en el PbSe fue que en el tiempo de la WWII solamente existía el método de CBQ, obteniendo muestras no uniformes y con reacciones poco controladas, debido a estos resultados no satisfactorios para la comunidad científica se optó por disminuir las investigaciones, ya que no se comprendía correctamente la parte física del proceso CBQ para la formación de estas películas, es decir, que no podían explicar el porqué de las variaciones en los resultados [12-15]. Para la década de los 60's las investigaciones para obtener muestras de PbSe decrecieron notablemente a un número de aplicaciones muy delimitadas y así siguió los próximos 30 años, donde el principal uso e investigación se realizaba en los Estados Unidos de América. A la fecha se sigue sin comprender la física que envuelve el proceso, debido a que son varias cuestiones químicas que se deben de considerar para analizar con detalle todo lo que ocurre, sin embargo, en los últimos 15 años se han retomado por completo los intereses en crear películas de PbSe ahora con otros métodos que innovan la calidad de las películas para aplicaciones muy específicas, dichos métodos son costosos como se había mencionado anteriormente, de esta manera se realiza una investigación para crear películas de PbSe que tengan una buena morfología y calidad uniforme mediante el método de CBQ con una formulación completamente nueva, la cual no se encuentra reportada en la literatura y es totalmente distinta a las múltiples formas de elaborarla.

El gran interés en este semiconductor ha crecido en la última década en la comunidad científica y en la industria por su aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [16-19].

Entre varias sus aplicaciones como fotodetector se encuentran las siguientes:

- Análisis de gas
- Análisis de la llamas
- Espectroscopia infrarroja
- Procesos industriales y control de calidad:
  - vidrio
  - plástico
  - petroquímico
  - automotor
  - ferrocarril
  - carbón
  - acero
- Detección de puntos calientes
- Alta velocidad de imágenes por infrarrojos:
  - Turbo jet de combustión
  - fallas eléctricas
  - Soldadura (láser, arco, etc.)
  - Punto caracterización láser
  - clasificación de desechos
  - industria de alimentos
- Detección de incendios
- Control ambiental
- Defensa
  - Sistemas pasivos de orientación atencional de infrarrojos
  - Sistemas de protección activa
  - Espoletas de proximidad
  - Detección para el uso de francotiradores

Además de las aplicaciones anteriores las películas delgadas de PbSe pueden ser usadas para la elaboración de celdas solares (CS) infrarrojas como material absorbedor y puede tener diferentes capas ventanas, como es el caso del sulfuro de cadmio (CdS), Sulfuro de Zinc (ZnS), entre otros, por lo tanto es útil como material tipo p para la unión p-n de las CS como se muestra en la siguiente Figura 1. [20]

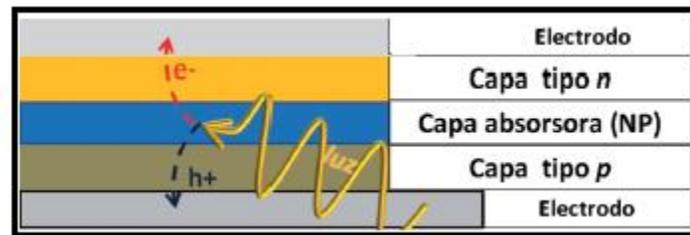


Figura 1.A Estructura de una celda solar de películas delgadas

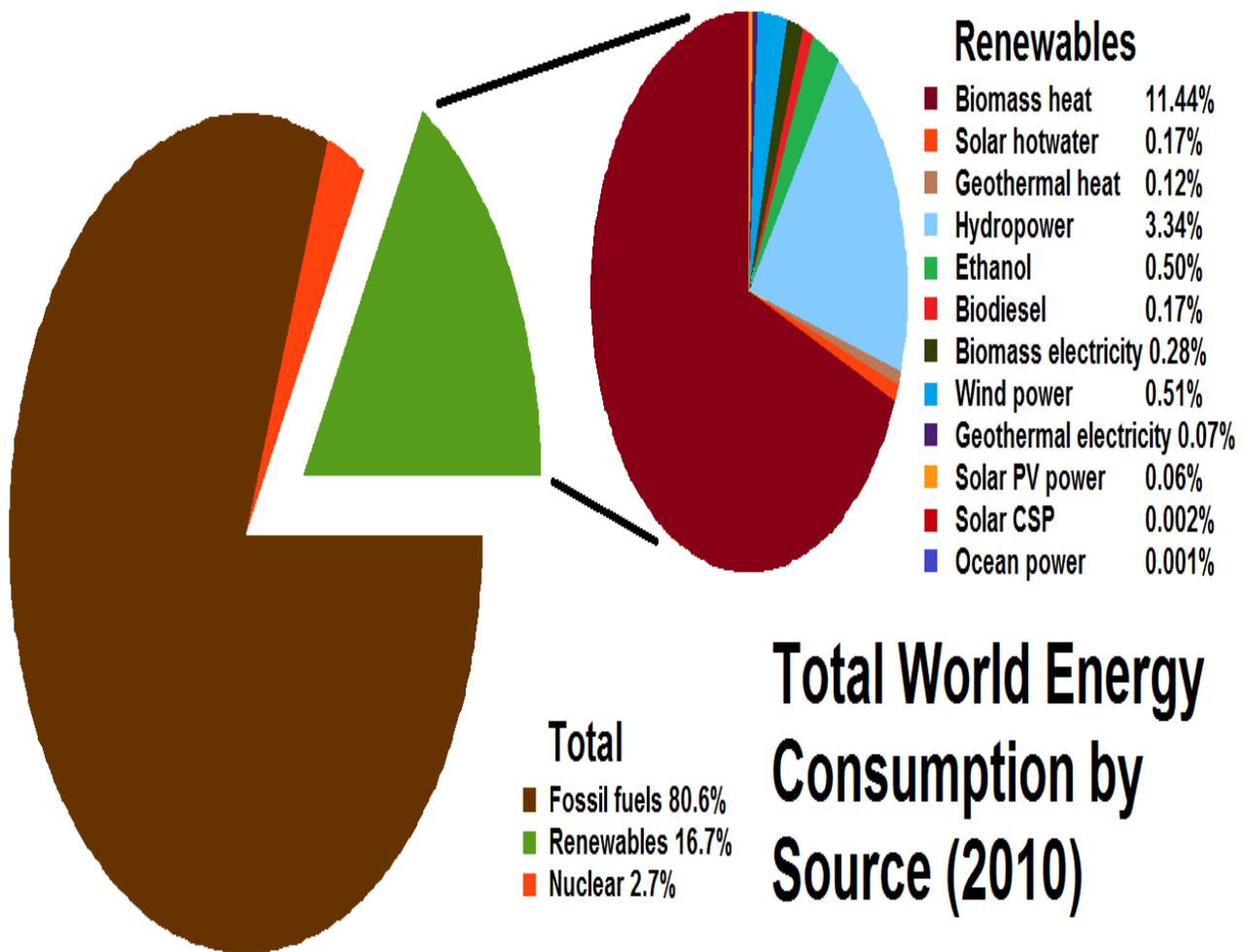
Actualmente los artículos de investigación se han enfocado en el crecimiento de películas delgadas de PbSe por el proceso de CBQ y PVD a través de diferentes formulaciones, del punto de vista especialmente del CBQ estas fórmulas tienen en común que para obtener el PbSe se realizan todas las reacciones en un solo proceso, basados sobre un sistema que contiene sal de plomo, amonio y fuente de iones selenio [21-22]. Es bien sabido que el amoniaco es sumamente toxico y se ha buscado eliminarlo de los procesos de CBQ para evitar riesgos en la producción industrial principalmente.

### **I.2.1 Futura aplicación del PbSe para producir energía renovable**

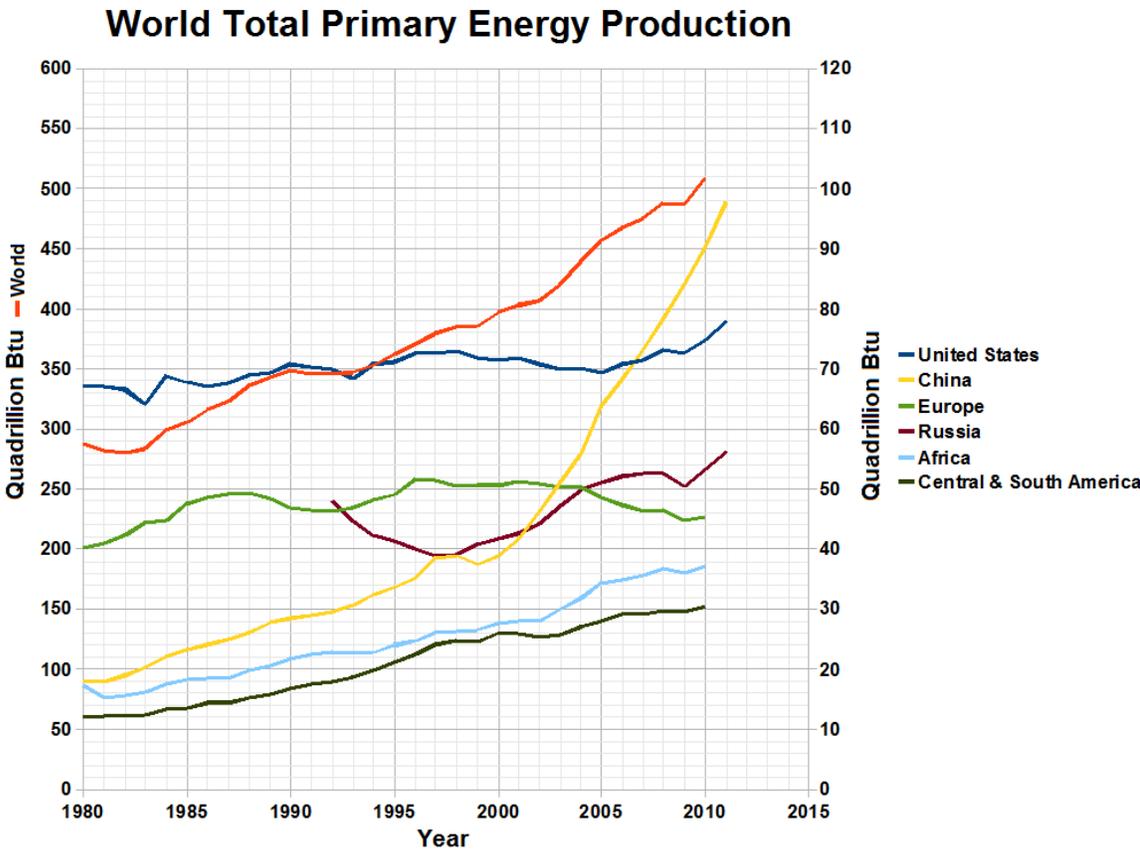
Respecto a la aplicación como material absorbedor del PbSe para su integración en celdas solares infrarrojas; se menciona a continuación de forma descriptiva los antecedentes de las energías disponibles para convertir en energía eléctrica y una reseña histórica sobre las celdas solares

## Energías disponibles y consumo energético mundial

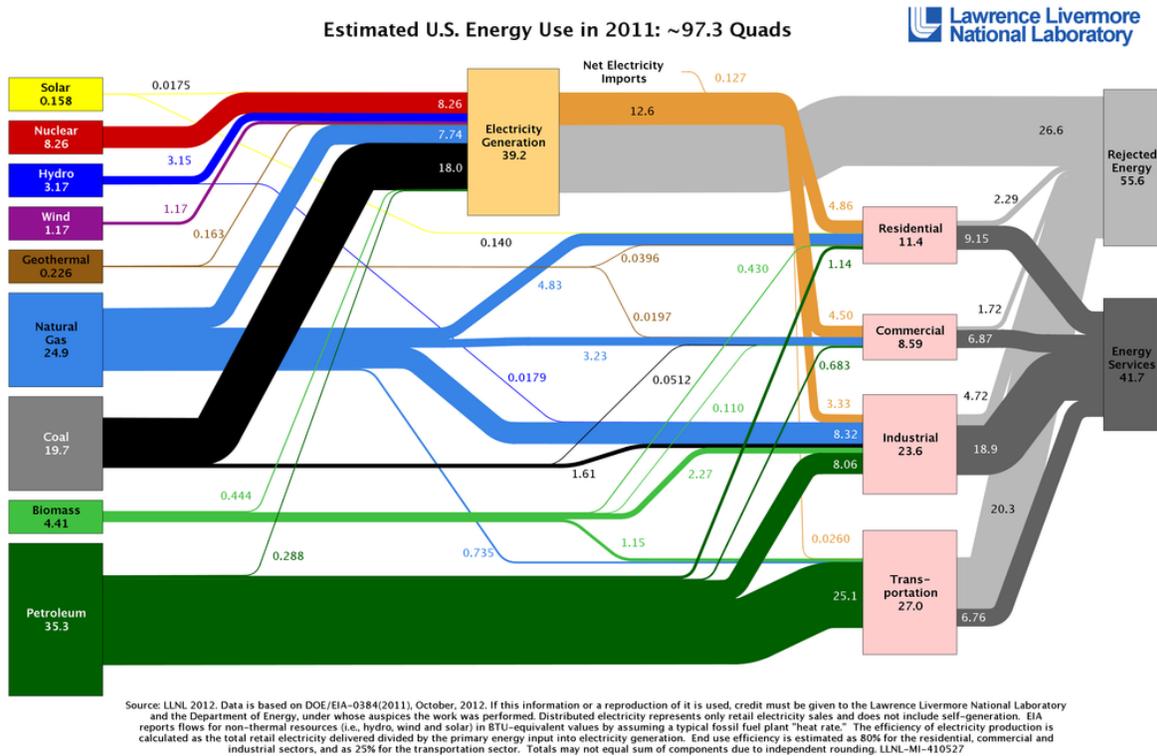
Desde hace unas cuantas décadas atrás se ha optado por encaminar a las nuevas generaciones en la creación de conciencia para el uso de los recursos naturales, mismos que han tenido efecto de manera interesante, debido a que cada vez es más grande la cantidad de personas que se encuentran informándose sobre la adquisición de dispositivos electrónicos de menor consumo energético y sobre todo la forma de generar su propia energía. A continuación se muestra un gráfico de los diferentes tipos de energías disponibles y que son usados actualmente para la producción de energía eléctrica



En esta otra gráfica se observa el desarrollo de la producción de la energía total del mundo, durante la década de los 80's el consumo de los países no desarrollados era bastante inferior a los de primer mundo y manteniéndose con un gran margen hasta la actualidad, con la gran diferencia de la nueva potencia mundial, en este caso China, la cual ha estado desarrollándose tecnológicamente para alcanzar un crecimiento económico uniforme en su país, mientras que las potencias de todos los tiempo se encuentran casi en una producción constante, con pocas variaciones.



Por otra parte en la siguiente Figura se ilustra como un país potencia como los Estados Unidos de América (USA) distribuye el uso de su energía producida mediante las diferentes energías disponibles, sirva este ejemplo para comprender el deficit de la producción de energías renovables y la enorme dependencia energetica de los hidrocarburos.



## Celdas solares

Para la aplicación de las celdas solares es necesaria la producción de tecnologías que permitan facilitar, ahorrar y eficientar el proceso fotovoltaico que gobierna a estos dispositivos. Tal aplicación tiene bastantes usos que se utilizan en la vida diaria, no solo el sustituir la energía eléctrica producida a través de las grandes plantas generadoras, sino el poder reproducir y crear tecnología capaz de suministrar en sitio su propia planta generadora de energía eléctrica para independizar la conexión alámbrica manual hacia una fuente de energía (la infraestructura eléctrica comercial), como ejemplos de las tecnologías que se pueden crear se encuentran: automóviles eléctricos, satélites, equipos electrodomésticos portátiles, iluminación

inalámbrica a través de redes comerciales, repetidoras de radio en lugares sin fácil acceso y un sin fin de aplicaciones.

Históricamente el gran interés en los dispositivos fotoeléctricos se remonta a las aplicaciones espaciales iniciadas en la década de 1950. En 1958 los primeros dos satélites de la humanidad fueron lanzados al espacio. Uno fue el Sputnik III, un satélite soviético y el otro fue el Avangard I, un satélite norteamericano. Ambos satélites emplearon como fuente de energía la primera batería solar producida empleando silicio monocristalino, esto represento la primera aplicación de las celdas solares. Esta fue la culminación de un gran esfuerzo de investigación tanto teórica como experimental que empezó con el descubrimiento del efecto fotovoltaico (EFV) por el físico francés Edmund Becquerel en el año 1839 [23].

Ahora las investigaciones han avanzado impresionantemente, hasta el punto de complementar a través de la teoría y con cálculos simulados para conocer los factores predeterminantes que interaccionan directamente con la eficiencia de la celda solar. Actualmente en el mercado de las celdas solares para uso residencial e industrial se encuentran principalmente las del tipo de Silicio y de menor cantidad del tipo CdTe.

Tan conocido es el efecto fotovoltaico que rige a una celda solar que se podría ser considerada como una analogía, como ejemplo un radio que recibe una señal, en este caso esa señal sería la luz visible o lo que actualmente están intentando en captar todo el espectro de radiación solar que llega a la superficie terrestre. Esta analogía de la celda solar como un radio que interpreta una señal consiste de tres partes, una antena que colecta la señal (el espectro de radiación solar) sobre movimientos ondulatorios de electrones sobre el material de la antena, la segunda parte es una tipo válvula electrónica que atrape a los electrones como si ellos fueran expulsados al final de la antena y la última parte, un sintonizador que amplifique a los electrones de una frecuencia seleccionada. Es posible intentar realizar una celda solar al igual que la analogía, ya que los materiales necesarios para elaborar este dispositivo pueden ser sintonizables, es decir, que se puede elegir ciertas propiedades específicas.

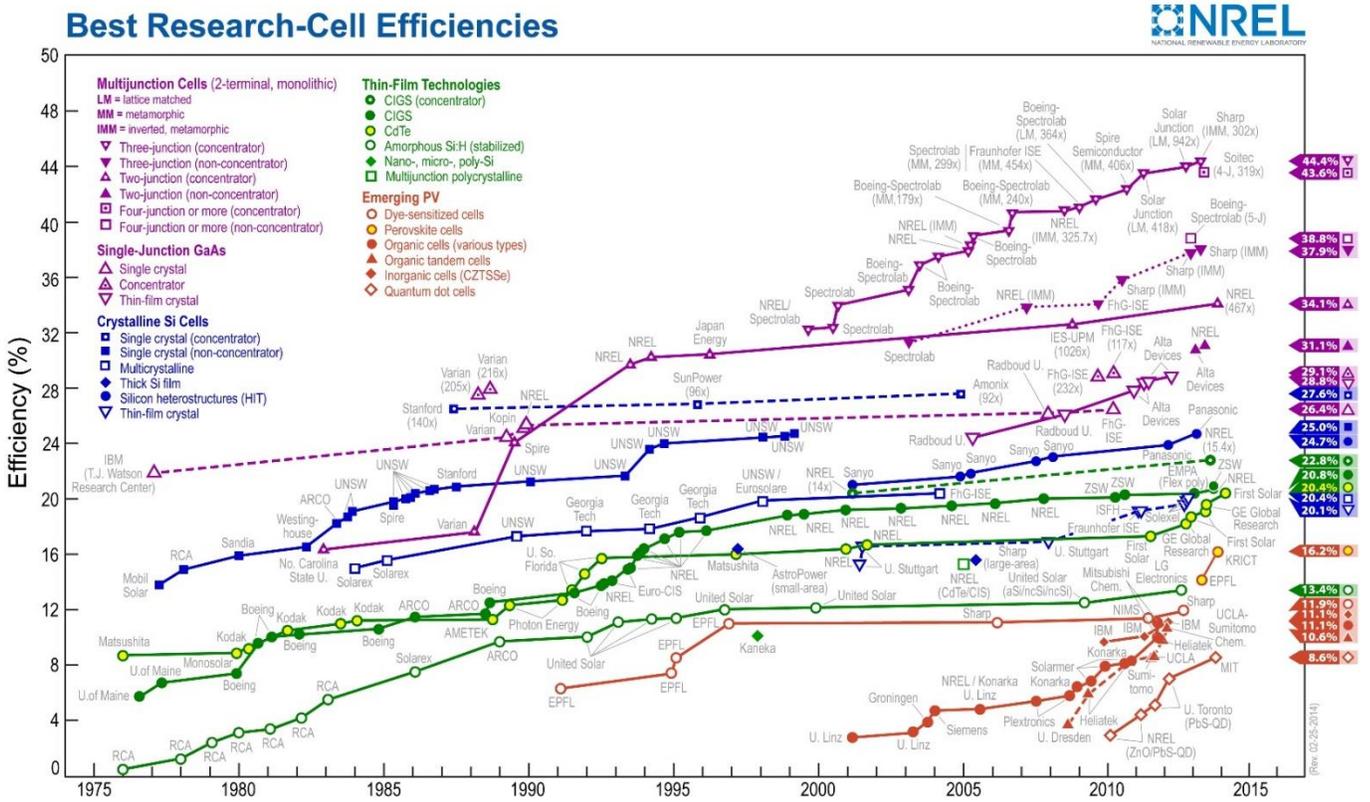
Una de estas propiedades es la banda de energía prohibida (band gap) la cual es la energía necesaria que necesita un electrón que se encuentra en la banda de valencia para pasar a la banda de conducción, esta band gap es característica de cada material, por tal motivo se han desarrollado muchas investigaciones en encontrar materiales con los valores más cercanos a la teoría. De cierto modo la gran mayoría del mercado solar-eléctrico esta hecho de dispositivos basados en silicio, en este tipo de celdas solares, el silicio actúa como la antena (o donador de electrones) y la válvula electrónica (como se planteó en la analogía). El silicio es casi el material más ideal para utilizarse en las celdas solares, ya que está ampliamente disponible, es relativamente barato y principalmente porque tiene un band gap que es ideal para la digerir la radiación solar. Algunas de sus más importantes desventajas es el costo por producir silicio en materia prima (bulk), muchos intentos se han hecho por tratar de reducir o eliminar el uso del silicio en celdas solares, además de la desventaja anterior el silicio es frágil y es necesario protegerlo, aplicar soportes, etc.

### **Límite de eficiencia de celdas solares.**

De acuerdo al límite teórico de Shockley–Queisser la mayoría de la eficiencia teórica de las celdas solares es debido a la diferencia entre la energía del band gap y el fotón solar. Cualquier fotón con mayor energía que la banda gap puede causar fotoexcitación, pero en el caso de que cualquier energía este por arriba o más allá del band gap se pierde esa energía. Considerando que el espectro solar contiene; solo una pequeña porción es azul de la luz que alcanza la superficie terrestre, pero estos fotones tienen tres veces más energía que los que la parte roja. El band gap del silicio es 1.1 eV, por arriba del rojo, así que en este caso la energía contenida en el azul no es aprovechada en las celdas solares de silicio. Si se modificara el band gap del silicio para absorber el azul se capturaría ahora esos fotones más energéticos, pero se perdería la oportunidad de atrapar los fotones de menor energía que forman la mayoría del espectro solar incidente en la superficie de la tierra.

Análisis numéricos han demostrado que una celda solar perfecta de una sola capa debe tener un band gap de 1.13 eV, casi el band gap del tiene el silicio, según la teoría esta celda solar podría alcanzar una potencia máxima de conversión de 33.7

%, donde la radiación infrarroja y de mayor energía no se aprovecha. Para el caso de celdas solares de dos capas, una capa debe de tener una band gap de 1.64 eV y la otra de 0.94 eV, alcanzando una máxima eficiencia teórica de 44%. Una celda solar de tres capas debería tener ajustados los band gap entre cada una de sus capas de la siguiente manera; una 1.83 eV, otra 1.16 eV y 0.71 eV desarrollando una eficiencia del 48%. Un cálculo de una celda solar de “capas infinitas” podría alcanzar una eficiencia de 64%.



## **Celdas solares infrarrojas**

La investigación en las celdas solares ha dado un llamado de atención impresionante en el punto de vista particular de México, principalmente en la región desértica del norte, misma que el estado de Sonora posee una inmensa extensión territorial capaz de percibir una de las mayores cantidades de radiación solar en el mundo por su similitud con el desierto del Sahara, uno de los lugares más calientes del mundo y con mayor cantidad de recepción de radiación solar del planeta, brinda una gran oportunidad de desarrollo tecnológico en este rubro para el país, que desde hace unos años está buscando convertirse en un país de primer mundo.

La radiación infrarroja no es captada actualmente en su totalidad por las celdas solares existentes, sin embargo, se busca desarrollar materiales que puedan absorber esta radiación para poder convertirla también en electricidad, se estima que el 20% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre es infrarroja y que no puede ser utilizada[24].

Cómo se mencionó anteriormente el seleniuro de plomo tiene un band gap capaz de absorber el infrarrojo y pudiera ser un material prometedor para ser utilizado en celdas solares infrarrojas en un futuro cercano, además no solamente puede estar constituida como una CS infrarroja de dos capas, si no que puede ser utilizada para aplicación de las tipo “tándem”, siendo esta la última capa absorbedora que atrape el resto de la radiación que no fue captada por las demás capas, como ejemplo una celda solar conformada por ITO/SnO<sub>2</sub>/CdS/CdTe/PbSe, siendo esto de gran interés y de suma importancia el desarrollar películas de PbSe.

### **I.3 Técnica utilizada para la síntesis de películas de PbSe**

En este trabajo, se elaboraron películas delgadas de PbSe por CBQ, donde las películas procesadas por CBQ fueron introducidas en una disolución rica en iones Selenio para realizar por intercambio iónico el compuesto PbSe, ambas técnicas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio de la marca Corning. Las películas de PbSe fueron caracterizadas y se obtuvieron sus propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas.

La formulación elaborada por CBQ es distinta a las reportadas en la literatura, difiere en la obtención de los iones selenio, debido a que primero se realiza una película de plumbonacrita  $[\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_6]$  a base acetato de plomo, trietanolamina, rongalita, hidróxido de sodio, buffer y agua desionizada, después se realiza un proceso distinto para la preparación de los iones selenio y se sumerge la película de plumbonacrita para realizar un intercambio iónico y hacer la conversión a PbSe, los tiempos en que sumergió la película de plumbonacrita en los iones selenio fueron 30, 60 y 90 minutos respectivamente para observar su comportamiento.

### **I.4 Estructura de la tesis**

En este capítulo se presentaron algunos antecedentes sobre los problemas tecnológicos de la actualidad y su desarrollo a través del tiempo, se introdujo un historial sobre las celdas solares y sobre el tema central de las películas delgadas de PbSe: se mencionaron sus propiedades, características y perspectivas más conocidas así como algunas de sus aplicaciones, además se plantearon los objetivos a alcanzar en este trabajo. En el segundo capítulo se presentan la técnica de baño químico, así como la teoría de los semiconductores. En el capítulo tres se estudian las bases de las técnicas de caracterización a las cuales serán sometidas las muestras procesadas, se analizan características ópticas, eléctricas, estructurales y morfológicas. En el cuarto capítulo se listan las formulaciones usadas y materiales utilizados para las disoluciones que se utilizan para la elaboración de las películas delgadas semiconductoras de PbSe. En el quinto capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos y las discusiones de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones generadas y las perspectivas.

## **I.5 Objetivo general**

Sintetizar y caracterizar películas de PbSe elaboradas por DBQ e intercambio iónico

## **I.6 Objetivos particulares**

- Obtener películas de PbSe mediante depósito por DBQ e intercambio iónico
- Caracterizar la estructura cristalina de las películas de PbSe elaboradas mediante difracción de rayos X (DRX).
- Obtener la morfología de las películas de PbSe elaboradas con microscopía electrónica de barrido.
- Obtener los espectros de Absorción de las películas de PbSe elaboradas para calcular la banda de energía prohibida.
- Obtener la resistencia eléctrica coplanar de las películas de PbSe elaboradas con el fin de calcular la resistividad eléctrica.

## CAPÍTULO II

### Marco teórico

#### II.1 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ)

##### II.1.1 Introducción

Cuando se habla de un depósito químico se entiende como el depósito de películas más o menos delgadas sobre un sustrato sólido mediante un sistema de reacciones que tiene lugar en una disolución, casi siempre acuosa, en condiciones específicas. La complejidad del método radica justamente en la selección adecuada de los reactivos, así como de las condiciones en que se lleva a cabo la reacción. En esta sección se describirán los principios químicos en lo que se basa el funcionamiento del DBQ [25-26].

##### II.1.2 Generalidades del Método

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

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

##### II.1.3 Constante del Producto de Solubilidad

Se conoce que todos los materiales son más o menos solubles en algún disolvente; siendo el agua el disolvente universal. La solubilidad de las sustancias de moderada a gran solubilidad en este disolvente suele expresarse a través del *Coefficiente de Solubilidad, que se define como la masa en gramos de soluto anhidro que se disuelve, a una temperatura dada*

en 100 gramos de agua. Sin embargo, en el caso de las sustancias menos solubles esta definición carece de sentido ya que las masas disueltas en esta cantidad de disolvente son de órdenes menores que los microgramos. Entonces se hace necesario introducir el concepto de **Constante del Producto de Solubilidad** el cual se define de la siguiente manera: *Es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio*, esto con el fin de evaluar cuantitativamente la solubilidad de tales sustancias muy poco solubles.

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



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

$$K_{ps}\text{PbSe} = [\text{Pb}^{2+}_{(ac)}] [\text{Se}^{2-}_{(ac)}] \quad (2.II)$$

Para el PbSe a temperatura ambiente la  $K_{ps} \approx 10^{-38}$  a 300 °K [27]. Este valor es extremadamente bajo, de lo que se deduce que el PbSe es un material muy poco soluble, y por tanto, por muy pequeñas las concentraciones de las sales que contengan a los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  que se mezclen, su producto alcanza el valor indicado, con lo que de inmediato el equilibrio (2.I) se desplaza hacia la izquierda, precipitando incontroladamente el PbSe. Es obvio que no se pueden preparar disoluciones de sales simples de los iones  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Se}^{2-}$  cuyas concentraciones sean tales que su  $Q$  no sea superior al valor de  $K_{ps}$  del PbSe, por lo que se hace necesario encontrar vías de disminuir estas concentraciones en disolución.

En el caso de los iones metálicos, esto se logra generalmente por formación de compuestos complejos con sustancias que se agregan en el sistema a tal fin. Como formadores de

complejos para el PbSe se han empleado el **amoniac**, **ácido tartárico** y **citrate de sodio**, este último utilizado en este trabajo para evitar el uso de sustancias nocivas a la salud, los primeros dos mencionados se encuentran entre los más comúnmente utilizados.

#### **II.1.4 Compuestos utilizados como fuente de iones plomo y sus intermediarios para la deposición de la película precursora.**

Como primer paso se realiza una película de plumbonacrita  $[Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6]$  la cual llamaremos “precursora”, para a partir de ahí obtener la película de PbSe a través de un intercambio iónico entre el selenio y los hidróxidos, carbonatos y óxidos de plomo que se encuentran en la película precursora.

**Fuente de ion plomo:** Para la obtención del ion plomo se ha utilizado acetato de plomo  $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$  en nuestro trabajo como fuente para de los iones  $Pb^{+2}$ .

La ecuación 2.III representa el estado del  $[Pb(C_2H_3O_2)_2]$  en solución acuosa.



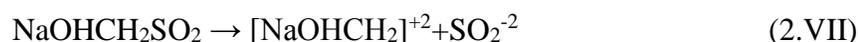
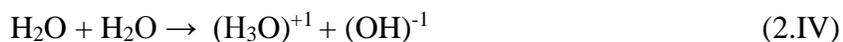
La ecuación 2.III implica que todo el Pb está disponible en forma ionizada, de tal forma que se producen las siguientes reacciones que dan lugar a la plumbonacrita.

De modo que los intermediarios directos en el procedimiento de la elaboración de la plumbonacrita son los siguientes reactivos:

<i>Reactivo</i>	<i>Formulación Química</i>
Acetato de plomo	$Pb(CH_3COO)_2$
Hidróxido de sodio	$Na(OH)$
Rongalita	$Na(HOCH_2SO_2)$

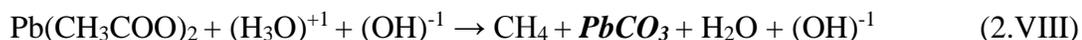
**Tabla 1. Reactivo directos para la formación de la plumbonacrita**

Primeramente se describen las formas ionizadas de los reactivos en las siguientes ecuaciones:

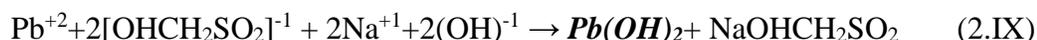


De tal forma que el mecanismo de reacción es el siguiente:

1. Usando 2.IV y la formulación del acetato de plomo:



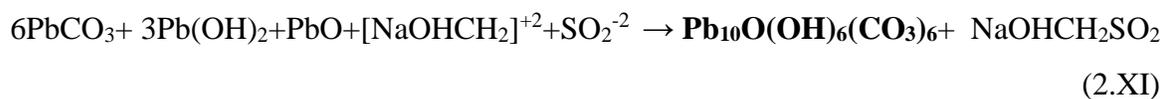
2. De 2.III, 2.V y 2.VI sigue:



3. Ahora de 2.III y 2.V:



4. Por último se obtiene:



A través del mecanismo de reacción antes descrito es como se da lugar a la plumbonacrita por la técnica de DBQ [28].

## II.1.5 Formación y constantes de estabilidad ( $K_f$ ) de complejos

La formación de complejos tiene lugar cuando un átomo, generalmente metálico, tiene orbitales de alta energía desocupado e interactúa con una especie química que tiene electrones libres, o sea, no comprometidos en ningún enlace con otros átomos, que puede donar o compartir con el átomo metálico. El Plomo tiene la estructura electrónica siguiente

[Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup> 6p<sup>2</sup>. Cuando se forma el ion Pb<sup>2+</sup> se remueven los dos electrones 6p<sup>2</sup>, quedando entonces este orbital **p** disponible para aceptar electrones de otra especie que actúe como donante electrónico, como es el caso del amoniaco (:NH<sub>3</sub>), cuya estructura electrónica presenta un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. Entonces se forma un nuevo enlace entre el ion cadmio y el amoniaco que da lugar a la formación de una especie compleja o complejo, simplemente. Este proceso en equilibrio se lleva a cabo de la siguiente manera:

**El hidróxido de amonio** (NH<sub>4</sub>OH) es una disolución acuosa cuyo equilibrio de ionización es descrito de la siguiente forma:



Esta solución alcalina está constituida por amoniaco (NH<sub>3</sub>), iones amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), iones hidroxilo (OH<sup>-</sup>) e hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH). La función del NH<sub>4</sub>OH además de proveer el NH<sub>3</sub> que sirve como agente complejante al Pb, proporciona iones hidroxilos al igual que el NaOH para la formación del Pb(OH)<sub>2</sub> como indica la ecuación 2.IX.

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



Conforme transcurre la reacción, y de acuerdo con la  $K_f$ , el NH<sub>3</sub> atrapa y libera los iones Pb<sup>+2</sup> regulando con esto su concentración en la solución de crecimiento.

Como todo proceso de equilibrio químico, el proceso (2.XIII) de formación del complejo amonio es reversible, por lo que si un agente externo hace disminuir la concentración de ion Pb<sup>2+</sup> en la disolución, según el principio de Le Chatelier, el complejo se destruye gradual y controladamente para mantener una concentración de Pb<sup>2+</sup> en el equilibrio que satisfaga el valor de su constante. De esta manera, el complejo

amonio se convierte en un reservorio de liberación controlada de iones plomo libres para participar en la formación de la plumbonacrita.

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

### **II.1.6 Crecimiento de Películas Delgadas por DBQ**

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

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

### **II.1.7 Aspectos Generales de la Nucleación y la Adhesión**

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

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

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

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

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

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

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

agregado de las mismas partículas, lo que se traduce en una mayor energía superficial y por tanto, en un mayor potencial de adhesión a una superficie con la que se pone en contacto.

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

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

### **II.1.8 Crecimiento ion por ion**

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

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

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

las películas. Una prueba de ello es que se pueden obtener películas razonablemente bien adheridas sobre sustratos aparentemente inertes tales como ciertos polímeros, y hasta sobre teflón, bien conocido por ser un material inerte e hidrófobo.

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

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

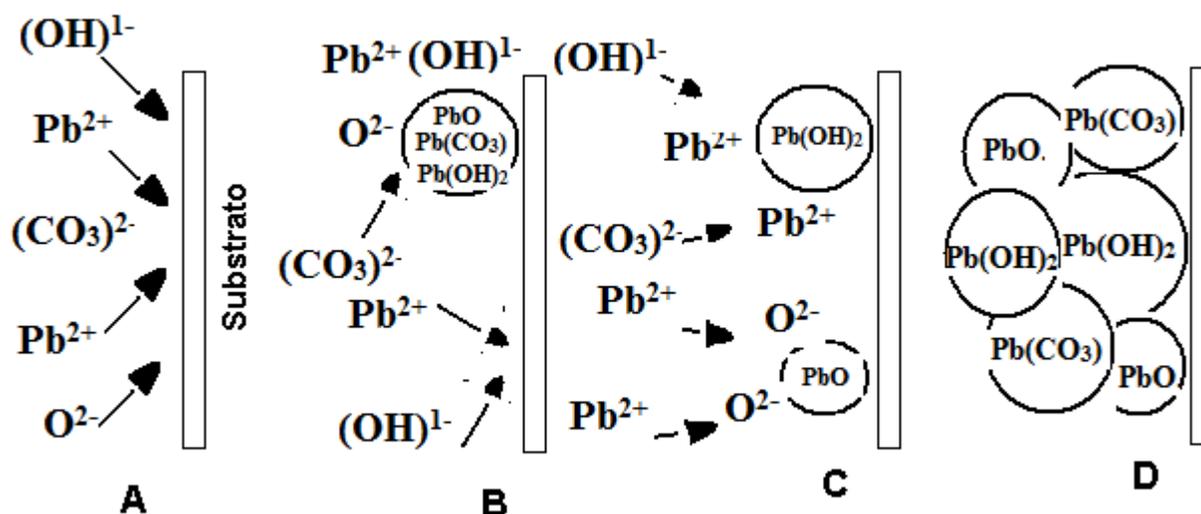


Figura 2.1.8.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. A: Difusión de los iones  $Pb^{2+}$  y los demás iones participantes ( $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $(OH)^{1-}$ ) hacia el sustrato. B: Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(CO_3)$  y/o  $PbO$ . C: Crecimiento de los núcleos de  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(CO_3)$  y  $PbO$  por adsorción de los iones presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. D: Crecimiento continuo de los cristales, los que se adhieren unos a otros por fuerzas de Van der Waals.

## II.1.9 Crecimiento por formación de hidróxidos

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

En este caso, la etapa inicial del proceso es la adhesión de las partículas sólidas del hidróxido a la superficie, lo cual se logra mediante las interacciones de Van der Waals ya mencionadas. El hidróxido se transforma por reacción química en la plumbonacrita debido al intercambio de hidróxidos para alcanzar el equilibrio junto con los iones  $(\text{CO}_3)^{2-}$  y  $\text{O}^{2-}$ , formándose un depósito primario de clusters de plumbonacrita. En la medida que procede la reacción de transformación del  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  para dar lugar al  $\text{Pb}(\text{CO}_3)$  y al  $\text{PbO}$ , se van adhiriendo a la superficie libre o a las ya depositadas, nuevas partículas del material.

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

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

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

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

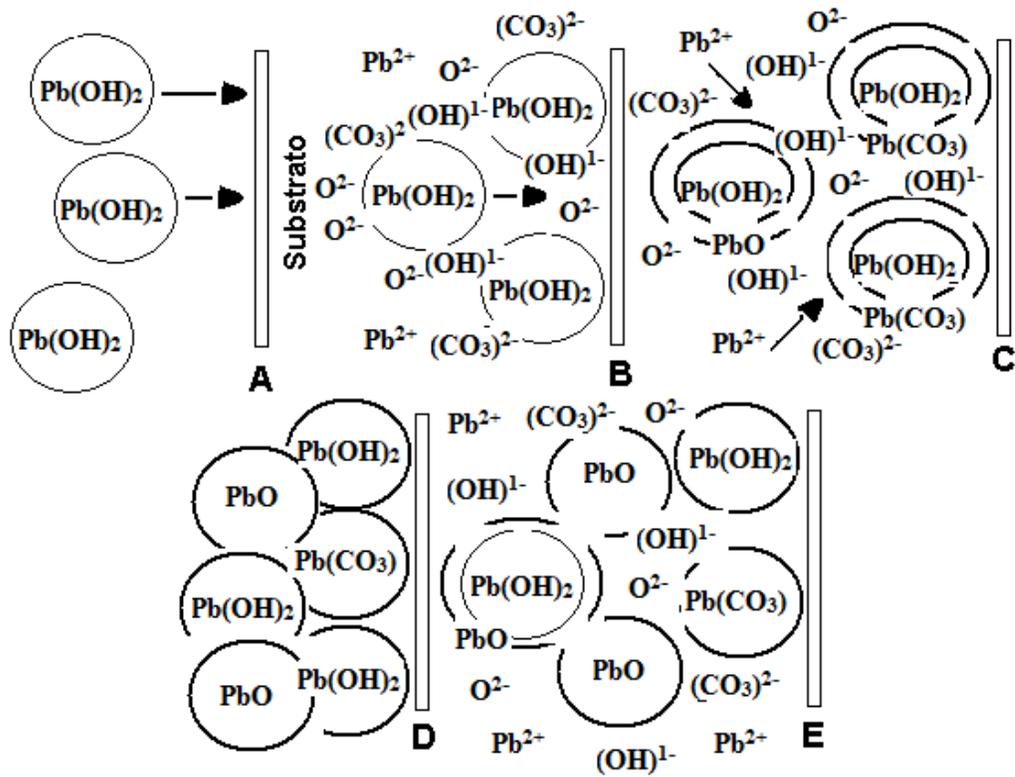


Figura 2.1.9.A Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. A: difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. B: reaccionan con los iones participantes  $(CO_3)^{2-}$  y  $O^{2-}$  produciendo el cambio parcial del  $Pb(OH)_2$  en  $Pb(CO_3)$  y/o  $PbO$ . C: esta reacción ocurre tanto en las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. D: la reacción continúa hasta que la parte del hidróxido se convierte en  $Pb(CO_3)$  y/o  $PbO$ . E: las partículas  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(CO_3)$  y/o  $PbO$  así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de  $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$ , pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.

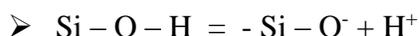
Existe una diferencia esperable entre el tamaño de cristales que se obtiene mediante cada tipo de proceso. En el crecimiento por vía de hidróxidos, como el depósito inicial está determinado por clusters de tamaño dado, la transformación hacia la plumbonacrita no cambia apreciablemente el tamaño del cristal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

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

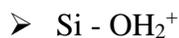
## II.1.10 Influencia del sustrato en los procesos de nucleación y crecimiento

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

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



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



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

Debemos llamar la atención en este punto acerca de la preparación del sustrato para el crecimiento, en particular en lo que se refiere al lavado de los mismos. Puede entenderse

que no es recomendable efectuar lavados ácidos de los sustratos vítreos, ya que estos neutralizan los grupos terminales – OH y al hacerlo se está eliminando una de las principales posibilidades de que se establezcan atracciones entre el sustrato y los iones metálicos.

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

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

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

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

## II.1.11 Cinética del DBQ

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

En la mayoría de los casos, se observa un período de inducción al inicio del proceso durante el cual no se produce crecimiento, luego una región aproximadamente lineal que corresponde con el pleno proceso de crecimiento y posteriormente una región de saturación o terminación, en la cual no hay más crecimiento.

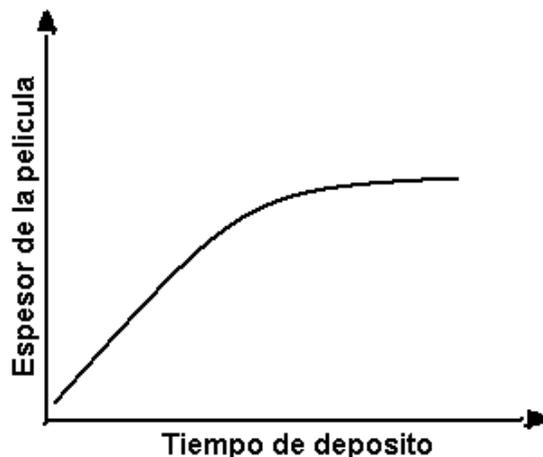


Figura 2.1.11.A Curva característica de la variación del espesor con el tiempo de depósito.

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

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

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

Las películas obtenidas por DBQ pueden llegar a alcanzar espesores de varios cientos de nanómetros, aunque en algunos casos hasta micrómetros. Como un ejemplo particular, en el caso de la plumbonacrita forma una película de 3.5  $\mu\text{m}$ , la cual es visible al ojo humano.

## II.2 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso químico donde se realiza un intercambio entre iones que se encuentran en un mismo medio y la causa principal para proliferar el intercambio es la constante de estabilidad del compuesto a formar, ya que rige la más magnitud, es decir, el compuesto que se obtendrá de los iones que se encuentran en el medio deberá obedecer al principio de mínima energía que la naturaleza sigue.

Bajo este proceso se espera obtener la película de PbSe en conjunto con el DBQ, donde la película precursora de plumbonacrita será la fuente de iones plomo, donde al interactuar con una solución de iones selenio se impondrá un intercambio iónico entre los iones carbonatos, hidroxilos y óxidos que contiene la plumbonacrita con los iones selenio.

Antes de mostrar las reacciones involucradas del intercambio iónico entre la película precursora y los iones selenio, se ilustra a continuación los reactivos para la reacción de reducción del selenio metálico ( $\text{Se}^0$ ) en  $\text{Se}^{-2}$ :

<i>Reactivo</i>	<i>Formulación Química</i>
Rongalita	$\text{Na}(\text{HOCH}_2\text{SO}_2)$
Hidróxido de amonio	$\text{NH}_4(\text{OH})$
Selenio metálico	$\text{Se}^0$

Tabla 2. Reactivo directos para la elaboración de los iones selenio

Por lo tanto, se sabe que el hidróxido de amonio en una solución acuosa se puede disociar en:



Ahora de la ecuación (2.V) y de (2.XIV):



Es importante mencionar que las reacciones de reducción se basan en la ganancia de electrones en un elemento o compuesto que participa en la reacción, debido a un donante de

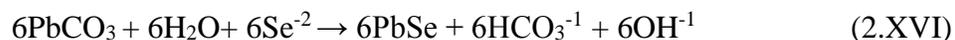
electrones que interactúa en la reacción. En este caso, el oxígeno proveniente del ion hidroxilo se separa para unirse al ion negativo proveniente de la ronalita para completar el estado de oxidación 6+ que tiene el azufre, que es donde se unirá este oxígeno, sin embargo, este oxígeno proviene del hidróxido de amonio de tal forma que trae consigo 8 electrones a diferencia de los 6 electrones que normalmente trae en su última capa, de modo que no es tan estable y no se encuentra en su estado de mínima energía por lo que opta por separarse del ion hidroxilo para unirse al azufre y durante esa unión al azufre el oxígeno debe liberar 2 electrones para tener capacidad de aceptar los 2 electrones del azufre y así lograr su estabilidad con el ion negativo de la ronalita ahora con un SO<sub>3</sub> en vez de SO<sub>2</sub>, donde esos 2 electrones liberados son aceptados por el Se<sup>0</sup> y se realiza su reducción para estar en su estado ionizado, el cual es el objetivo de obtener Se<sup>-2</sup> en esta reacción.

Una vez producidos los iones selenio, se introduce la película precursora a la solución para dar lugar a las siguientes reacciones:

Como se mostró anteriormente en (2.XI) la formulación de la película precursora:



Por lo tanto analizando la reacción por partes con la interacción de iones selenio, tenemos que:



Resultando finalmente:



### II.3. Semiconductores

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

Podemos obtener una comprensión cualitativa de las diferencias entre los conductores, los aisladores y los semiconductores remitiéndonos a la Figura 2.2, la cual muestra los estados de energía que pueden representar típicamente a los electrones en los semiconductores, los aisladores y los conductores. Los electrones tienen energías permitidas que son discretas o cuantizadas, pero que se agrupan en bandas. Dentro de las bandas, los estados de energía permitida, que están tan juntos entre sí que son virtualmente continuos, pueden estar ocupados o desocupados. Entre las bandas existe una banda de energía, la cual no contiene estados que un electrón individual pueda ocupar. Un electrón puede saltar de un estado ocupado a otro desocupado. A temperaturas ordinarias, la distribución de la energía interna proporciona la fuente de energía necesaria para que los electrones salten a estados más elevados.

La Figura 2.2.A muestra las bandas que pueden caracterizar a un semiconductor, como el silicio. A una temperatura muy baja, la banda de valencia está completamente ocupada, y la banda de conducción está completamente vacía. A temperaturas ordinarias, existe una pequeña probabilidad de que un electrón de uno de los estados ocupados en la banda inferior tenga la energía suficiente para saltar la banda prohibida a uno de los estados vacíos en la banda superior. La probabilidad de tal salto depende de la distribución de energías, la cual, de acuerdo a la ecuación  $f(E) = 1/(1 + e^{(-\Delta E/KT)})$ , incluye al factor  $e^{(-\Delta E/KT)}$ , en donde  $\Delta E$  es la banda prohibida. Si  $\Delta E = 0.7$  eV (típica del silicio) y  $KT = 0.025$  eV a temperatura ambiente, el factor exponencial es de  $7 \times 10^{-13}$ . Si bien este es un número pequeño, existen tantos electrones disponibles en un trozo de silicio (alrededor de  $10^{23}$  por gramo) que un número razonable (aproximadamente  $10^{11}$  por gramo) están en la banda

superior. En esta banda pueden moverse fácilmente desde el estado ocupado al estado vacío y contribuir a la capacidad de un semiconductor de transportar una carga eléctrica.

La Figura 2.2.B muestra bandas de energía típicas de un aislador, tal como el cloruro de sodio. La estructura de banda es muy parecida a la de un semiconductor, con la banda de valencia ocupada y la banda de conducción vacía. La diferencia principal radica en el ancho de la banda prohibida de energías, el cual es del orden de 3 eV o más. Esta diferencia relativamente pequeña hace una diferencia enorme en el factor exponencial que da la probabilidad de que un electrón adquiriera la energía suficiente para saltar a través de la banda prohibida. En un aislador a temperatura ambiente, el factor  $e^{(-E/KT)}$  es típicamente de  $2 \times 10^{-35}$ , de modo que en un gramo de material ( $10^{23}$  átomos) existe una probabilidad insignificante a temperaturas ordinarias de que incluso un solo electrón esté en la banda de conducción en donde se movería libremente. La diferencia principal entre los semiconductores y los aisladores radica en la relación entre la banda prohibida de energías y  $KT$ . A temperatura muy baja, un semiconductor se convierte en aislador, mientras que a temperaturas lo suficientemente elevadas, un aislador podría convertirse en un semiconductor.

La Figura 2.2.C ilustra las bandas de energía que representan a un conductor. La banda de valencia, que es la banda más elevada ocupada por electrones, está ocupada sólo parcialmente, de modo que los electrones tienen muchos estados vacíos a los cuales pueden saltar fácilmente. Un campo eléctrico aplicado puede inducir a los electrones a realizar estos pequeños saltos y contribuir a una corriente en el material. Esta facilidad de movimiento de los electrones es lo que hace del material un conductor. Una diferencia entre los conductores y los semiconductores está en sus coeficientes de temperatura de la resistividad.

La vibración de las corazas de iones alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red es un factor esencial en la resistividad de los metales. Puesto que este efecto aumenta con la temperatura, la resistividad de los metales aumenta con la temperatura. El mismo efecto naturalmente ocurre con los semiconductores, pero queda aminorado por un efecto mucho mayor que disminuye la resistividad al aumentar la temperatura. Conforme aumenta la temperatura, más electrones adquieren la energía suficiente para ser excitados a través de la

banda prohibida de energías hacia la banda de conducción, aumentando la conductividad y disminuyendo la resistividad.



Figura 2.2.A

Figura 2.2.B

Figura 2.2.C

Figura 2.2 Estados de energía de los electrones. Fig 2.2.A semiconductores, Fig 2.2.B aisladores y Fig 2.2.C conductores.

## II.4 La unión $p-n$

### II.4.1 La unión $p-n$ abrupta en equilibrio

La unión  $p-n$  es la frontera metalúrgica que separa a una región de tipo- $p$  de otra tipo- $n$ , las cuales existen simultáneamente en un dispositivo semiconductor, el cual puede ser un diodo rectificador, transistor bipolar, transistor de efecto de campo, dispositivo MOS, etc., y es una de las de mayor importancia en la electrónica de estado sólido.

El método más común para formar una unión  $p-n$  en un monocristal es mediante la difusión de impurezas, y en un dispositivo de película delgada mediante la deposición de un material tipo  $n$  sobre uno tipo  $p$ , aunque la descripción de ambos se puede efectuar de la misma forma. Dependiendo de la forma en que cambia la distribución de impurezas entre las regiones tipo- $p$  y tipo- $n$ , la unión puede ser considerada como abrupta cuando el perfil de impurezas en la unión es tipo escalón (Figura 2.3). En este caso, una región tipo- $p$  que contiene una concentración uniforme de impurezas aceptoras ( $N_a$ ) es adyacente a una región tipo- $n$  que contiene una concentración uniforme de impurezas donadoras ( $N_d$ ).

La unión puede ser gradual cuando las concentraciones  $N_a$  y  $N_d$  son funciones de la posición a lo largo de la unión, es decir,  $N_a$  disminuye gradualmente conforme se aproxima a la unión desde el lado tipo- $p$ , mientras  $N_d$  aumenta gradualmente conforme se acerca a la unión por el lado tipo- $n$ , ambas cantidades se hacen iguales en la unión (Figura 2.3.A).

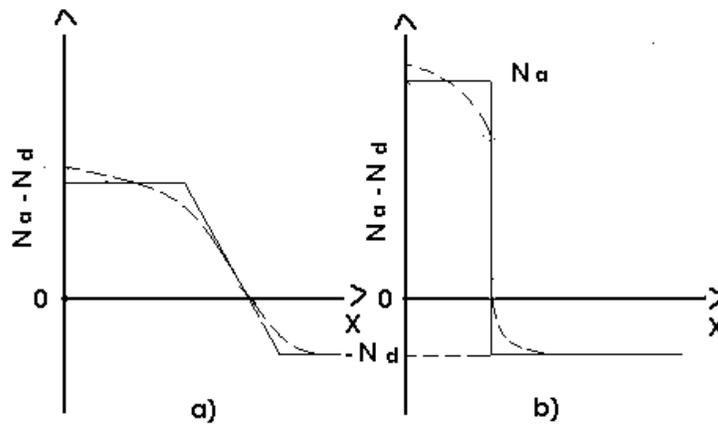


Figura 2.3.1 A) Unión  $p-n$  gradual y B) Unión  $p-n$  abrupta.

Analizaremos matemáticamente la unión  $p-n$  abrupta ya que describe aceptablemente lo que ocurre en la unión de dos películas semiconductoras una tipo- $n$  y la otra tipo- $p$ .

Supongamos que una unión  $p-n$  abrupta se forma instantáneamente cuando mediante algún mecanismo un semiconductor homogéneo tipo- $p$  es unido a un semiconductor homogéneo tipo- $n$  para formar un dispositivo semiconductor. Antes de que los materiales sean unidos para formar la unión  $p-n$ , el nivel de Fermi está cerca del fondo de la banda de conducción en el material tipo- $n$  y cerca del tope de la banda de valencia en el material tipo- $p$  como se muestra en la Figura 2.3.C.

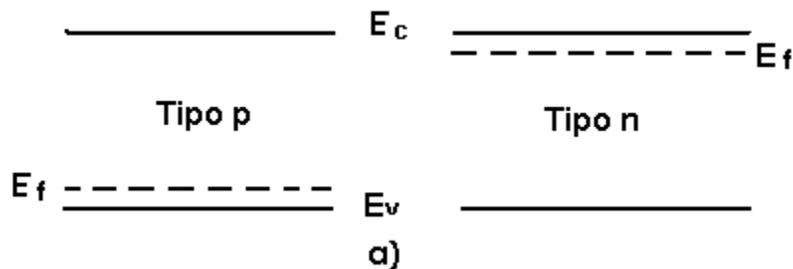


Figura 2.3.1.C Semiconductores tipo- $p$  y tipo- $n$  antes del contacto.

Cuando ambos materiales se unen, el nivel de Fermi en equilibrio debe ser constante, condición que se alcanza cuando los huecos del lado-*p* se difunden hacia el lado-*n* debido a que hay una cantidad mucho mayor de huecos en el lado-*p*. Simultáneamente, los electrones del lado-*n* se difunden hacia el lado-*p* por razones similares. El diagrama de bandas de energía de la unión *p-n* en equilibrio se muestra en la Figura 2.3.D.

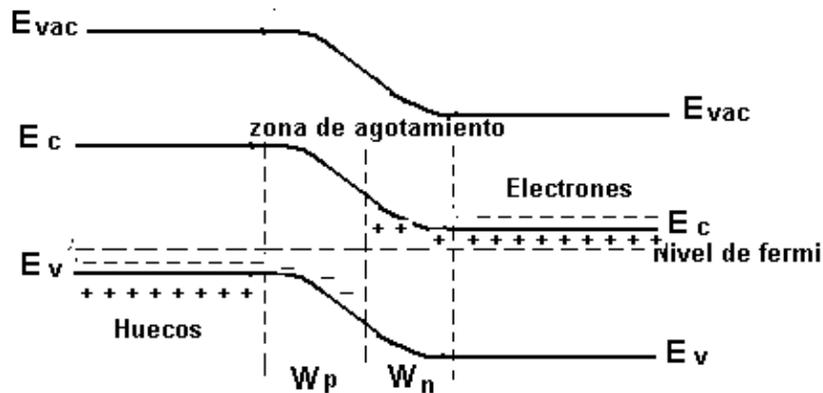


Figura 2.3.1.D Diagrama de bandas de energía después del contacto.

La transferencia de electrones y huecos deja atrás iones donadores  $N_d^+$  en el lado-*n* y aceptores  $N_a^-$  en el lado-*p* sin compensar, por lo cual se forma una **región de carga espacial**, lo cual se ilustra en la Figura 2.3.1.E. Esta región de carga espacial establece un campo eléctrico debido a los iones donadores y aceptores no compensados que fueron dejados atrás por la difusión de electrones y huecos. Este campo eléctrico está dirigido para balancear la tendencia difusiva de los portadores de carga. Bajo condiciones de equilibrio térmico, la deriva es igual a la difusión de portadores, por lo que el flujo neto de portadores es cero. De esta forma, se requiere la distribución de carga mostrada en la Figura 2.3.1.E para establecer el campo necesario que permita tener este balance.

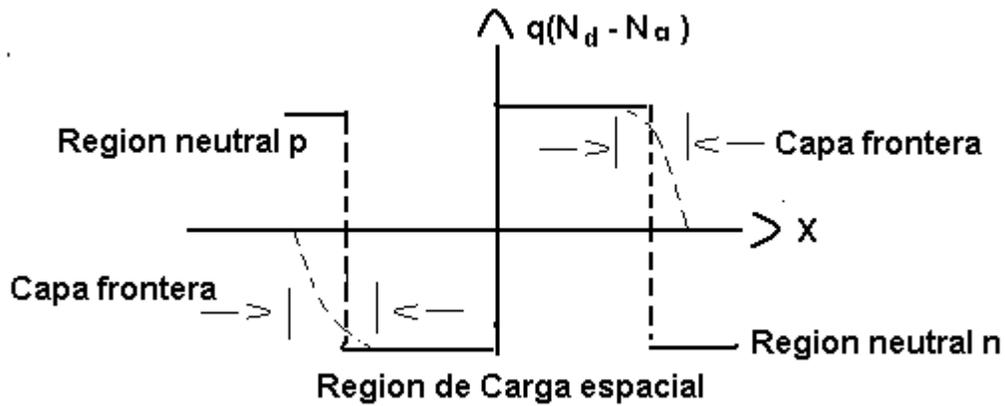


Figura 2.3.1.E Distribución de carga espacial.

Con el fin de comprender las propiedades del diodo (**palabra usada para una unión p-n**), identificaremos en primer lugar todos los componentes presentes que fluyen en el dispositivo. Existe la corriente de deriva electrónica y corriente de difusión electrónica, así como las corrientes de deriva de huecos y de difusión de huecos. Cuando no se tiene polarización aplicada, estas corrientes se cancelan entre si individualmente. Consideremos estos componentes de corriente. La densidad de corriente de huecos es:

$$J_p(x) = e[\mu_p p(x)E(x) - D_p dp/dx] = 0 \quad (2.XIV)$$

donde  $e$ ,  $\mu_p$ ,  $D_p$ ,  $p(x)$  son la carga del electrón, movilidad de los huecos, coeficiente de difusión de los huecos y densidad de los huecos respectivamente. La razón entre  $\mu_p$  y  $D_p$  está dada por la relación de Einstein:

$$D_p/\mu_p = k_B T/e = V_T \quad (2.XV)$$

Donde  $V_T$  definido como **voltaje térmico**, toma el valor de **25.8 mV a 300 K**.

Tenemos de la ecuación (2.XIV), para una corriente neta de cero:

$$(1/V_T) E(x) = (1/p(x)) dp(x)/dx \quad (2.XVI)$$

o, en términos del gradiente de potencial ( $E = -dV/dx$ ), mediante la relación de Einstein:

$$(-1/V_T) dV(x)/dx = (1/p(x))dp(x)/dx \quad (2.XVII)$$

Denotemos como  $V_p$  y  $V_n$  los potenciales en el lado  $p$  neutral y el lado  $n$  neutral, respectivamente, como se ilustra en la Figura 2.3.F.

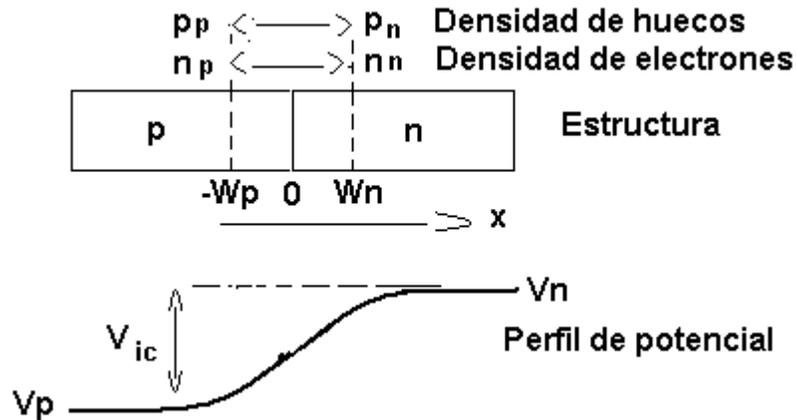


Figura 2.3.1.F Esquema del diodo  $p-n$  y el perfil del voltaje interconstruido.

Al integrar desde el extremo izquierdo hasta el lado derecho de la estructura  $p-n$  obtenemos:

$$(-1/V_T) \int dV = \int dp/p \quad (2.XVIII)$$

Donde  $p_p$  y  $p_n$  son las densidades de huecos en las regiones neutras de tipo  $p$  y tipo  $n$ . obtenemos, después de la integración:

$$-(1/V_T)(V_n - V_p) = \ln(p_n/p_p) \quad (2.XIX)$$

De este modo, el potencial de contacto, o **potencial interconstruido**,  $V_{ic} = V_n - V_p$  es:

$$V_{ic} = V_T \ln(p_p/p_n) \quad (2.XX)$$

Aplicando los mismos argumentos a las corrientes de deriva y difusión de los electrones obtenemos:

$$V_{ic} = V_T \ln(n_n/n_p) \quad (2.XXI)$$

Donde  $n_n$  y  $n_p$  son las densidades electrónicas en las regiones de tipo  $n$  tipo  $p$ . La ley de acción de masa nos dice que:

$$n_n p_n = n_p p_p = n_i^2 \quad (2.XXII)$$

Podemos escribir las siguientes expresiones equivalentes:

$$p_p/p_n = \exp(V_{ic}/V_T) = n_n/n_p \quad (2.XXIII)$$

En esta relación  $V_{ic}$  es el voltaje interconstruido en ausencia de cualquier polarización externa.

## II.4.2 La unión $p$ - $n$ bajo Polarización

Cuando se aplica un potencial externo a través de las regiones  $p$  y  $n$ , el equilibrio entre las corrientes de deriva y difusión se pierde y se presentará un flujo de corriente eléctrica en el semiconductor. Como la resistencia de la región de carga espacial debido a la ausencia de portadores de carga libres es mucho mayor que las de las regiones neutras, la caída de voltaje ocurre prácticamente en la región de carga espacial y en las regiones neutras es despreciable. La magnitud de la corriente de conducción depende fuertemente de la polaridad del voltaje aplicado. En la Figura 2.3.2.A mostramos los perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, el perfil del potencial y los perfiles de las bandas en equilibrio, polarización directa y polarización inversa del diodo  $p$ - $n$ . En el modo de polarización directa,  $V_f$ , el lado  $p$  se encuentra a un potencial positivo con respecto al lado  $n$ . En el caso de la polarización inversa, el lado  $p$  se halla a un potencial negativo  $-V_r$  con respecto al lado  $n$ .

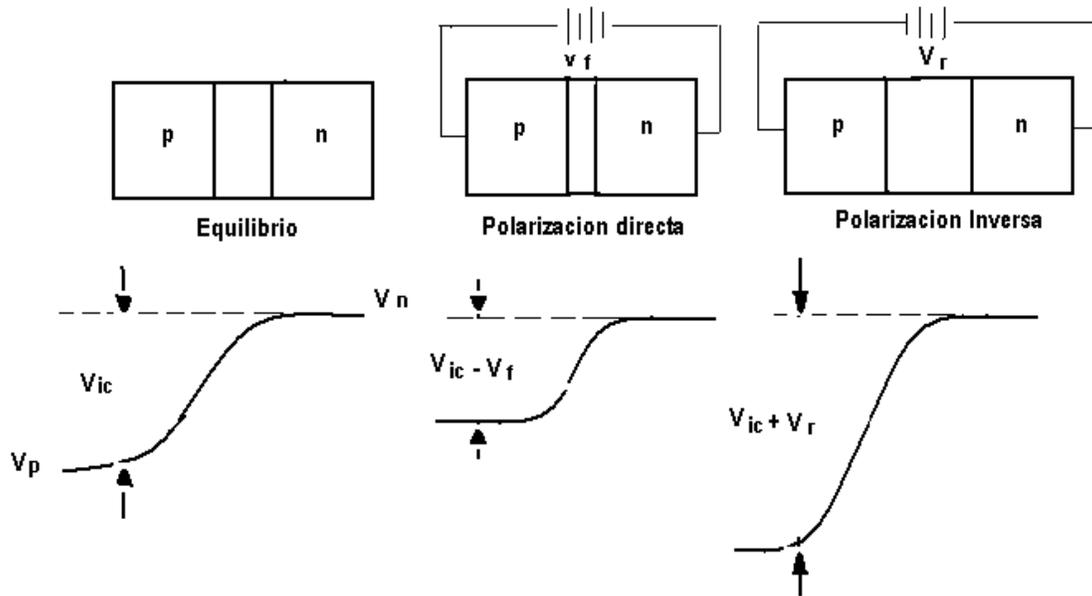


Figura 2.3.2.A Perfiles esquemáticos de la región de agotamiento, perfil del potencial en equilibrio, polarización directa y polarización inversa del diodo *p-n*.

En el caso de la polarización directa, la diferencia de potencial entre el lado *n* y el lado *p* es ( $V_f$  se toma con un valor positivo)

$$V_{Tot} = V_{bc} - V_f \quad (2.XXIV)$$

mientras que para el caso de polarización inversa es ( $V_r$  se toma con un valor positivo)

$$V_{Tot} = V_{bc} + V_r \quad (2.XXV)$$

Las ecuaciones para el perfil de campo eléctrico, perfil de potencial y anchura de agotamiento que hemos calculado en la sección previa son directamente aplicables excepto que  $V_{bc}$  se reemplaza por  $V_T$ . De este modo bajo condiciones de polaridad inversa, la anchura de agotamiento y el campo eléctrico pico en la unión disminuyen. En polaridad directa, el voltaje aplicado reduce la altura de la barrera de potencial de la unión *p-n*, aumentando la difusión de electrones del lado-*n* al lado-*p* y de huecos en sentido opuesto. En la región neutra del lado-*n*, se establece un campo eléctrico momentáneo debido a la carga positiva asociada a los huecos inyectados los cuales son neutralizados por electrones en exceso que

arrastra el campo reestableciendo así la neutralidad de carga espacial. Sin embargo, existe un campo pequeño en la región con portadores en exceso, el cual actúa tanto sobre portadores mayoritarios como minoritarios. Como la densidad de portadores mayoritarios  $n_n$  es mucho mayor que la de portadores minoritarios  $p_n$ , el efecto del campo sobre portadores mayoritarios es muy fuerte, pero su efecto sobre portadores minoritarios es despreciable. Como los portadores mayoritarios son pasivos y su función es solo neutralizar el campo introducido por los portadores minoritarios, puede despreciarse el efecto de todos los portadores mayoritarios, y en la región con portadores inyectados los portadores minoritarios son el único tipo de portadores presente los cuales son transportados por difusión en la región neutra.

En presencia de la polarización aplicada, bajo las suposiciones de cuasi-equilibrio, la misma matemática empleada en el caso de equilibrio conduce a las condiciones:

$$P(-W_p)/p(W_n) = \exp\{(V_{ic}-V)/V_T\} \quad (2.XXVI)$$

Supongamos que la inyección de portadores móviles es pequeña de modo que las densidades de portador mayoritario estén esencialmente sin cambio, es decir,  $p(-W_p) = p_p$ . Al tomar la razón de las ecuaciones 2.XXIII y 2.XXVI obtenemos ( $V$  tiene un valor positivo para polarización directa y un valor negativo para polarización inversa):

$$p(W_n)/p_n = \exp(V/V_T) \quad (2.XXVII)$$

Esta ecuación sugiere que la densidad de portador minoritario de huecos en el borde de la región de agotamiento del lado  $n$  puede ser drásticamente incrementada si se aplica una polarización directa. Por el contrario, en la polarización inversa, esta inyección se reduce también de manera drástica. Esto es sólo una consecuencia de la distribución de huecos descrita por una distribución de Boltzmann.

Una consideración similar da, para los electrones inyectados como una función de la polarización aplicada:

$$n(-W_p)/n_p = \exp(V/V_T) \quad (2.XXVIII)$$

Los portadores en exceso inyectados a través de las regiones de agotamiento son:

$$\Delta p_n = p(W_n) - p_n = p_n \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXIX)$$

$$\Delta n_p = n(-W_p) - n_p = n_p \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXX)$$

Debido a que los portadores minoritarios en exceso que se introducen decaerán en la región mayoritaria debido a la recombinación con los portadores mayoritarios. El decaimiento está dado simplemente por las longitudes de difusión apropiadas ( $L_p$  para huecos;  $L_n$  para electrones). Así las densidades de portador de los portadores minoritarios fuera de la región de agotamiento son:

$$\delta p(x) = \Delta p_n \exp\{-(x-W_n)/L_p\} \quad x > W_n \quad (2.XXXXI)$$

$$\delta n(x) = \Delta n_p \exp\{(x + W_p)/L_n\} \quad x < -W_p \quad (2.XXXXII)$$

La corriente de difusión debida a los huecos en el material tipo  $n$  es:

$$I_p(x) = -eAD_p d(\delta p(x))/dx = eA(D_p/L_p) \delta p(x) \quad x > W_n \quad (2.XXXXIV)$$

La corriente de huecos inyectada en el lado  $n$  es proporcional a la densidad de huecos en exceso para un punto particular. La corriente total de huecos inyectada en el lado  $n$  está dada por la corriente en  $x = W_n$ :

$$I_p(W_n) = eA(D_p/L_p)p_n \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXXV)$$

En forma semejante, la corriente total de electrones inyectada en la región del lado  $p$  está dada por:

$$I_n(-W_p) = eA(D_n/L_n)n_p \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXXVI)$$

De este modo la corriente total puede ser obtenida simplemente mediante la adición de la corriente de huecos inyectada a través de  $W_n$  y la corriente de electrones inyectada a través de  $-W_p$ . La corriente de diodo es entonces:

$$I(V) = eA[D_p p_n / L_p + D_n n_p / L_n] \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXXVII)$$

$$I(V) = I_o \{ \exp(V/V_T) - 1 \} \quad (2.XXXXVIII)$$

La ecuación 2.XXXVII describe las características ideales corriente-voltaje de la unión *p-n* la cual se ilustra en la Figura 2.3.2.B, y recibe el nombre de **ecuación del diodo**.  $I_o$  recibe el nombre de **corriente de saturación inversa**.

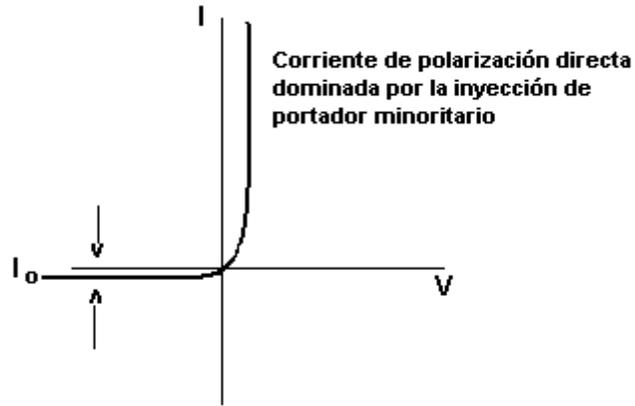


Figura 2.3.2.B Grafica I - V rectificada y altamente no lineal del diodo *p-n*.

# CAPÍTULO III

## Técnicas de caracterización

### III.1 Difracción de rayos-X

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

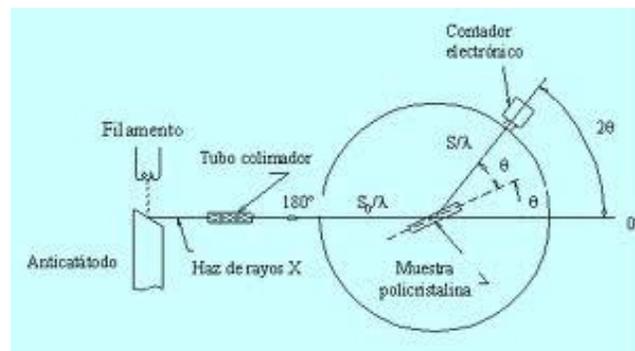


Figura 3.1.A Diagrama esquemático del difractómetro de rayos-X

Según este experimento, la diferencia de trayectoria para reflexiones sucesivas sería igual a un número entero de longitudes de ondas de los rayos X. Sin embargo esta diferencia de trayectoria, de acuerdo con la Figura 3.1.B, es  $2d\text{Sen}\theta$ , en donde  $d$  es el espaciamiento entre planos atómicos adyacentes y  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente. Por lo tanto, los haces fuertemente difractados deben propagarse fuera del cristal en direcciones para las que se satisface la ecuación de Bragg.

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

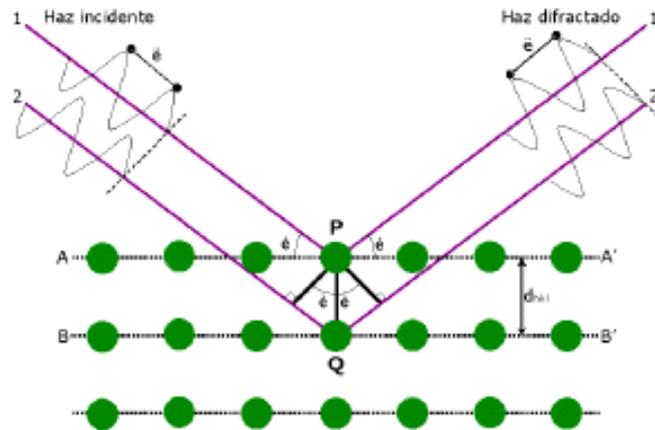


Figura 3.1.B Difracción de rayos-X en un cristal

La ecuación anterior es conocida como la Ley de Bragg, nos permite calcular las distancias entre las familias de planos atómicos,  $d$ , que conforman la red cuando se conocen los ángulos donde ocurren difracciones y la longitud de onda de los rayos X. Los ángulos de incidencia que no cumplan con la ecuación anterior tendrán una interferencia destructiva.

Por lo tanto al someter a un material en forma de polvo fino a un experimento de difracción de rayos X, estos serán dispersados en diferentes direcciones por los diferentes planos cristalinos a los cuales Miller denominó índices de Miller y estableció un procedimiento para determinarlos geométricamente denotándolos por  $(h, k, l)$ , quedando estos orientados en un ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Se producirá un haz difractado a un ángulo  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En el difractómetro un detector de rayos X

detectara los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz dando un patrón característico de difracción. Conociendo la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å, línea K $\alpha$  del cobre) podemos determinar las distancias interplanares y la identidad de los planos que causan dicha difracción.

### **III.1.1 Aplicaciones de la difracción de rayos-X**

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

### **III.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

Esta técnica nos da una medida de conocer el estado de agregación de los monocristales formados. La morfología de las películas de seleniuro de plomo fue tomada con un microscopio electrónico de barrido marca XL 30 ESEM Phillips propiedad del CINVESTAV Querétaro.

La invención de todos los tipos de microscopios tienen un origen común en la necesidad de ver detalles más pequeños de lo que el ojo humano es capaz de resolver. Los primeros instrumentos desarrollados para este propósito, fueron los microscopios ópticos, que van desde una simple lupa, hasta un microscopio compuesto. Sin embargo, aún en el mejor instrumento óptico, la resolución está limitada a la longitud de onda de la luz que se utilice, que en este caso es la luz violeta, cuya longitud de onda es de aproximadamente 400nm; por lo tanto los detalles más pequeños que pueden resolverse, deberán estar separado no menos de esta longitud. En términos de amplificación, esto quiere decir que no podemos

amplificar más de 1000 veces. Una salida inmediata a esta limitante de resolución, es utilizar alguna radiación de longitud de onda más corta que la de la luz violeta. Los candidatos inmediatos son los rayos-X, que se caracterizan por una longitud de onda del orden de 0.15nm; desafortunadamente éstos tienen la gran desventaja de ser absorbidos rápidamente por lentes de vidrio y de no poder ser desviados por lentes magnéticas, además de los cuidados que tendría que tener el operador. Otra posibilidad es aprovechar el comportamiento ondulatorio de los electrones acelerados por alguna diferencia de potencial. Sea el caso, por ejemplo, de electrones acelerados en un campo de 100,000 voltios que presentan comportamiento ondulatorio con una longitud de onda de 3.7pm, lo que en principio permitiría tener un aparato que resolviera detalles del mismo orden, lo cual es más de lo que necesitamos para resolver detalles atómicos, puesto que los átomos en un sólido están separados en un orden de 0.2nm. Sin embargo, en la práctica, detalles inherentes a la técnica de observación (como volumen de producción de electrones secundarios para el SEM). En el caso del SEM, la resolución puntual es del orden de 1nm y en el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), del orden de 0.15nm. En términos de amplificación, podemos decir que el SEM amplifica hasta 200,000 veces, y el TEM 2, 000,000 de veces.

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

### Microscopio electrónico de barrido (MEB)

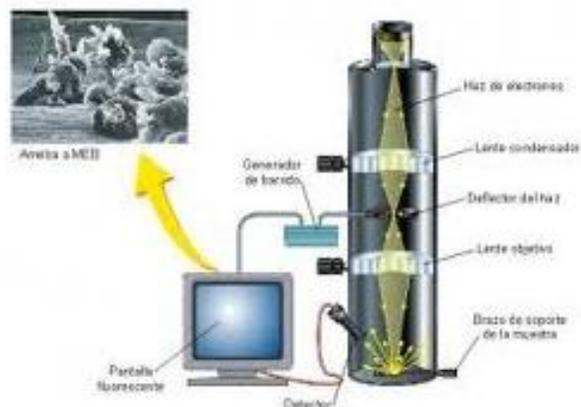


Figura 3.2.A Diagrama esquemático del microscopio de barrido

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

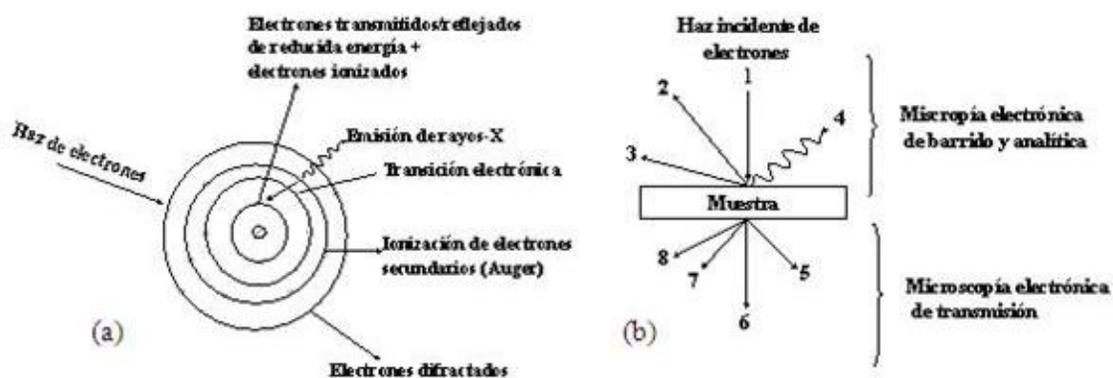


Figura 3.2.B Diagrama esquemático de la interacción de un haz de electrones con una muestra

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

### III.2.1 Origen de los rayos-X

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

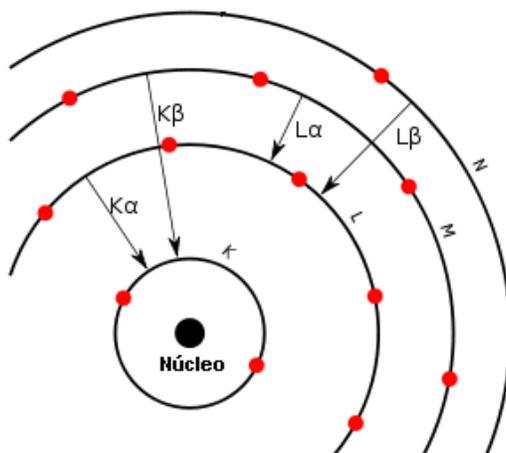


Figura 3.2.1.A Nomenclatura de las líneas en el espectro de rayos-X

En la Figura 3.2.1.A se ilustra la nomenclatura común en esta técnica, suponiendo que tenemos un átomo de cuatro capas bien definidas, **K**, **L**, **M** y **N** (la nomenclatura de capas es heredado de la física atómica). Si el hueco inicial se produce en la capa **K**, y el electrón que la ocupa desciende de la capa **L**, la radiación que se produzca se llamará “línea **K $\alpha$** ”; si el electrón baja de la capa **M**, la radiación se llamará “línea **K $\beta$** ”. Si el hueco inicial se produce en la capa **L**, y se llena por un electrón de la capa **M**, entonces tendremos la “línea **L $\alpha$** ”; y si el electrón baja de la capa **N**, entonces será la “línea **L $\beta$** ” y así sucesivamente. En realidad el proceso es más complicado que esto, ya que las capas no son únicas y tiene subniveles. Por lo tanto, es común hablar de la línea **K $_1$** , **K $_2$** , etc.

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

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

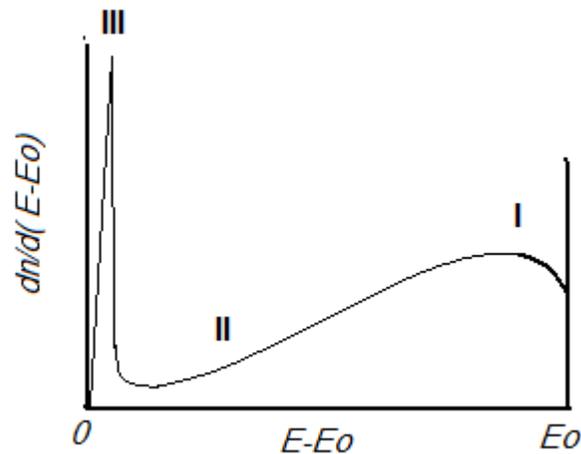
Donde **E** es la energía del rayo-X característico, **Z** es el número atómico, y **c $_1$**  y **c $_2$**  son constante para un tipo de línea, digamos **K $_1$** .

### III.2.2 Origen de los Electrones Secundarios (ES)

Si la distribución de energía de todos los electrones emitidos desde una muestra es medida entre el rango de **0** a **E $_0$** , se obtiene una curva como se muestra en la Figura 3.2.2.A.

La región I (joroba amplia) corresponde a los electrones que han perdido menos del 40% de su energía incidente debido a la dispersión inelástica. Para blancos con número atómico intermedio y grande, la mayoría de los electrones retrodispersados se encuentran en esta joroba. Una pequeña fracción del haz de electrones pierde más del 40%, después de escapar de la muestra, estos electrones en el extremo de la distribución II. Si la región II fuera extrapolada a energía cero, esta fracción de electrones tendría un decrecimiento suave a energía cero. Sin embargo, para energías muy bajas, aproximadamente 50eV, el número de electrones emitidos desde la muestra se incrementan agudamente a un nivel mucho más grande que la contribución de los retrodispersados extrapolados a estas energías. El incremento de los electrones emitidos los cuales forman la región III de la gráfica 3.2.2.A, es debido al proceso de emisión de ES. Los ES son definidos como esos electrones

emitidos desde la muestra con una energía menor que 50 eV. Los ES son producidos como resultados de interacciones entre el haz de electrones y los electrones de conducción débilmente ligados. La interacción entre el haz de electrones y los electrones de la banda de conducción resulta en la transferencia de unos pocos electrón-voltio de energía a los electrones de la banda de conducción.



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

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

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

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

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

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

### **III.3 Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ER y ET)**

#### **III.3.1 Ecuaciones de Maxwell y constantes ópticas [29]**

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

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

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

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

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

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

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

Aplicando el rotacional a la ecuación 3.I obtenemos:

$$\vec{\nabla}_x(\vec{\nabla}_x \vec{E}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \bullet \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} \quad (3.V)$$

Haciendo uso de la ecuación 3.IV obtenemos:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

usando la siguiente relación conocida como identidad de Maxwell

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

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

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

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

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

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

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

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

Según la ley de Lambert-Beer a intensidad de la onda se ve disminuida en la forma [30]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3.XVII)$$

donde  $I_0$  es la intensidad inicial de la luz incidente,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $x$  la profundidad de penetración. Dado que la intensidad de la onda es el cuadrado de la amplitud y utilizando la ecuación 3.XII podemos obtener:

$$I = E^2(x, t) = E_0^2 \exp(-2k\alpha x/c)$$

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

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

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

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

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

Esta expresión es de utilidad para interpretar datos experimentales desde el punto de vista de la mecánica cuántica, con el uso del formalismo de las transiciones interbandas [31].

### III.3.2 Absorción óptica

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

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

$$u = n_1 A_0 \omega / 2\pi c$$

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

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

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

Donde  $W(\omega)$  es el número de transiciones por unidad de tiempo por unidad de volumen inducidas por luz de frecuencia  $\omega$  [29]. Por lo tanto  $\eta\omega W(\omega)$  es la energía absorbida por unidad de volumen y tiempo, y el producto  $uc / n_1$ , de la densidad de energía por la velocidad de propagación en el medio es el flujo de energía.

### III.3.3 Reflexión y transmisión de la luz [32]

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

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

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

$$\theta_i = \theta_r$$

- La ley de refracción o la ley de Snell:

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

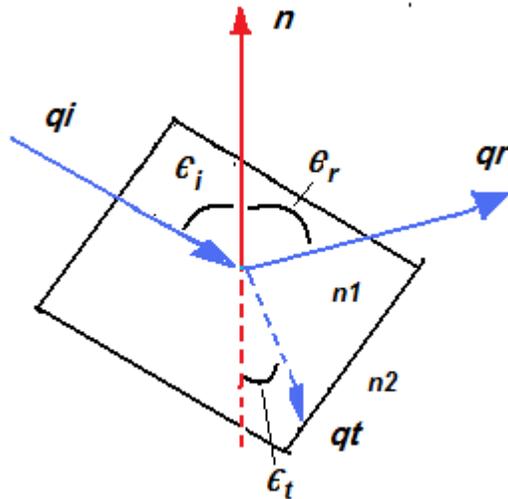


Figura 3.3.3.A Vectores de las ondas planas incidentes, reflejada y transmitida.

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

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

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

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

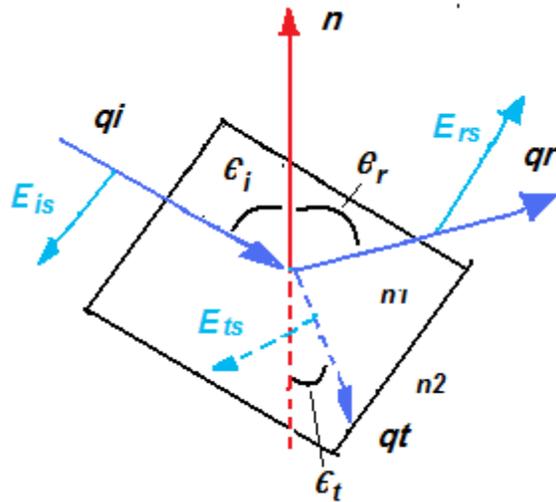


Figura 3.3.3.B Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida perpendiculares al plano de incidencia.

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

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

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

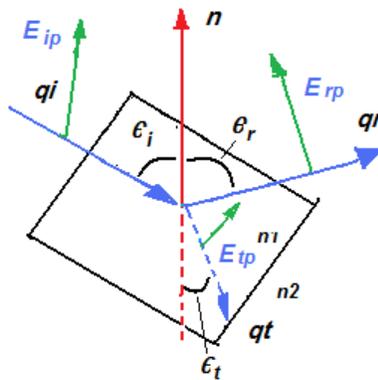


Figura 3.3.3.C Vectores de los campos eléctricos incidente, reflejada y transmitida paralelos al plano de incidencia

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

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

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

Se tiene las identidades:

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

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

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

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

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

### III.3.4 Reflexión y transmisión por una capa delgada [32]

Consideremos el caso de una placa de espesor  $d$  situada entre dos medios infinitos como en la Figura 3.3.4.A. Sean  $n_1, n_2, n_3$  los índices de refracción de los medios, suponiendo que el medio 2 es el único que puede ser absorbente. El problema consiste en determinar las amplitudes de las ondas reflejadas y transmitidas en términos de la onda incidente. Puesto

que los *coeficientes de Fresnel* son formalmente los mismos para materiales aislantes como absorbente, las expresiones que se obtengan son aplicables en ambos casos.

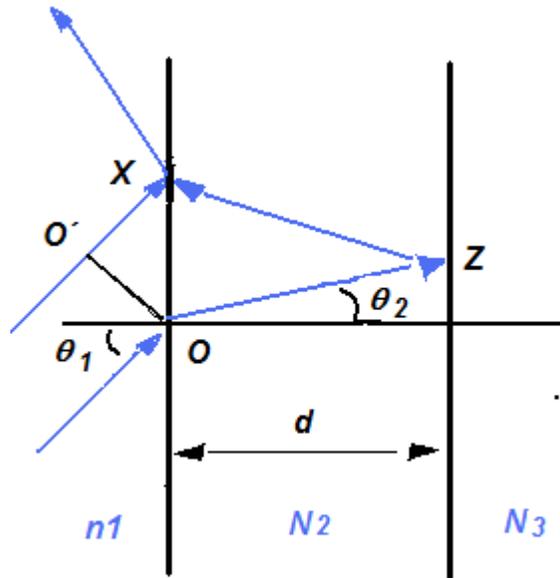


Figura 3.3.4.A Placa delgada de espesor  $d$  situada entre dos medios infinitos

Dos rayos incidentes perpendiculares al frente de ondas planas en el medio 1 chocan en la interface 1-2, uno de ellos es parcialmente reflejado en  $\mathbf{X}$ ; y el otro es parcialmente refractado en  $\mathbf{O}$ , parcialmente reflejado en la interface 2-3 en  $\mathbf{Z}$  y parcialmente refractado en  $\mathbf{X}$  al volver a emerger en el medio 1 combinándose así con el primer rayo. Debido a que la fase es la misma en los dos puntos del frente de onda  $\mathbf{O}$  y  $\mathbf{O}'$ , calculando la diferencia de fase ( $\beta$ ) entre las dos trayectorias  $\mathbf{O}'\mathbf{X}$  y  $\mathbf{OZ}\mathbf{X}$  obtenemos:

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

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

Para sumar todas las contribuciones a la amplitud total del coeficiente de reflexión  $r$ , se utilizan los *coeficientes de Fresnel* en cada una de las fronteras, tanto para reflexión  $r_{ij}$

como transmisión  $t_{ij}$ , así como el cambio de fase  $\beta$ . Lo anterior es aplicable a cada una de las polarizaciones  $s$  y  $p$ , por separado. La onda incidente (Figura 3.3.4.B) se refleja parcialmente en la interface 1-2, y parcialmente se transmite al medio 2 donde ejerce múltiples reflexiones en las interfaces 2-3 y 2-1, para regresar como onda reflejada al medio 1 y transmitirse al medio 2.

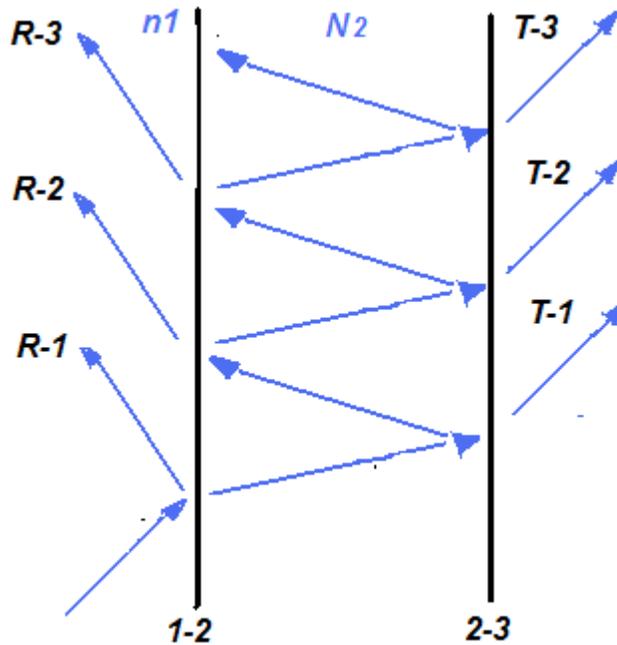


Figura 3.3.4.B Múltiples reflexiones y transmisiones en las interfaces 1-2 y 2-3.

De la Figura 3.3.4.B vemos que:

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

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

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

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

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

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

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

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

### III.3.5 Modelo de Lorentz [33]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (3.XXVII)$$

Utilizando la ecuación (3.XXX) obtenemos:

$$\vec{D} = (1 + 4\pi N\chi)\vec{E} \quad (3.XXVIII)$$

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

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.XXIX)$$

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

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.XXX)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3.XXXI)$$

### III.4 Absorción óptica en los semiconductores [30]

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

$$E' = E + \hbar\omega \quad (3.XXXII)$$

$$P' = p + \hbar\eta \quad (3.XXXIII)$$

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

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

### III.4.1 Absorción intrínseca de la luz en transiciones directa [30]

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

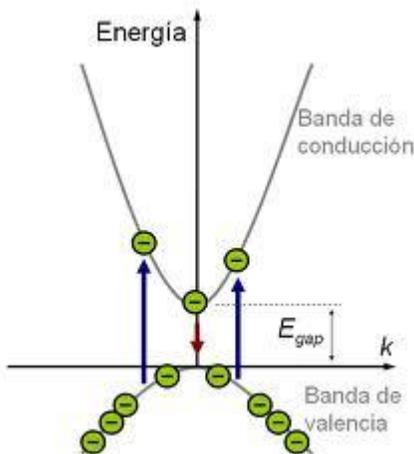


Figura 3.4.1.A Absorción intrínseca para transiciones de entre bandas directas.

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

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

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

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

o bien

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

La correlación 3.XXXIV o la 3.XXXV, llamada regla de selección para las transiciones electrónicas, indica que, durante la interacción del electrón del semiconductor con el campo de radiación sólo son posibles tales transiciones, para las cuales el vector de onda del electrón se conserva. Estas transiciones se han llamado **transiciones verticales o directas**.

Examinaremos la absorción intrínseca para transiciones directas entre bandas (**banda – banda**) de un semiconductor, cuya banda de conducción y la banda de valencia poseen simetría esférica. Supongamos que se producen transiciones de electrones desde un estado de valencia con vector de onda correspondiente al intervalo  $k$  hasta  $k+dk$  (Figura 3.4.1.B)

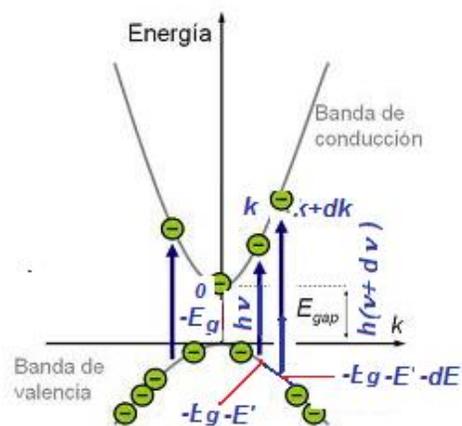


Figura 3.4.1.B Transiciones directas.

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

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

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

efectiva reducida del electrón y del hueco.

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

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

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

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

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

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

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

Por lo tanto:

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

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

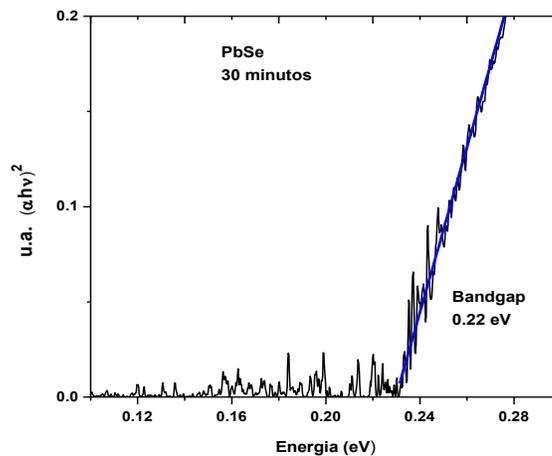
$$g(\nu) = \frac{2}{\pi^2} P(\nu)k^2 \frac{dk}{d\nu} = \frac{2(2m_r^*)^{3/2}}{\pi\hbar^2} P(\nu)(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.XXXXI)$$

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

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

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

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



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

# CAPÍTULO IV

## Materiales y Métodos

### IV.1 Introducción

Las formulas convencionales para producir películas semiconductoras de seleniuro de plomo (PbSe) utilizando la técnica deposito por baño químico (DBQ) reportadas en la literatura se basan principalmente en sales de Plomo como fuentes de iones Plomo ( $Pb^{2+}$ ), sales de Selenio como fuentes de iones ( $Se^{2-}$ ), agentes quelantes o complejantes y amoniaco como estabilizador de PH, es importante mencionar que el amoniaco es un compuesto muy toxico al medio ambiente. La temperatura del baño químico es regulada entre 25 °C y 80 °C, obteniendo así las películas de PbSe durante un solo proceso en lapsos de tiempos comprendidos desde 1.5 a 24 horas.

En este trabajo se elaboraron películas semiconductoras de PbSe tipo-p libre de amonio haciendo este proceso más amigable al medio ambiente. Estas películas de PbSe se depositaron sobre substratos de vidrio Corning. El proceso de formación de la película PbSe sobre substratos de vidrio Corning se llevó a cabo en dos pasos. El primer paso consistió en la deposición de una película de  $[Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6]$  (plumbonacrita) sobre substrato de vidrio Corning utilizando la técnica DBQ. El tiempo de formación de la película de plumbonacrita fue de 24 horas. En el segundo paso los substratos con la película de plumbonacrita se introdujeron variando el tiempo de intercambio iónico (30, 60 y 90 minutos) en una disolución de iones selenio, con el fin de que se lleve a cabo un intercambio iónico entre los iones óxidos, hidróxidos y carbonatos con los iones Selenio para que se forme finalmente la película de PbSe. Todas las películas semiconductoras de PbSe fueron caracterizadas y se estudiaron sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y eléctricas. Estas caracterizaciones mostraron que la película de PbSe con un tiempo de intercambio iónico de 60 minutos fue la mejor.

Con el fin de realizar una aplicación práctica de la película de PbSe en un dispositivo electrónico se elaboró una heteroestructura del tipo CdS/PbSe. Dicha heteroestructura se

depositó sobre un vidrio el cual contiene una película de óxido conductor transparente (ITO) y el conductor posterior utilizado fue plata, es decir, el dispositivo fue conformado de la siguiente manera Vidrio/ITO/CdS/PbSe/Plata.

En trabajos anteriores nuestro grupo ha estudiado profundamente y reportado en revistas internacionales investigaciones hechas sobre películas semiconductoras de Sulfuro de Cadmio (CdS). Es de conocimiento general que las películas de CdS es utilizada como una capa ventana en dispositivo fotovoltaicos del tipo CdS/CdTe.

Para la realización de dicha heteroestructura depositamos una película de CdS tipo-n de 100 nm de espesor sobre un substrato vidrio el cual contiene una película de ITO de 100 nm de espesor utilizando la técnica de DBQ. Esta película de CdS se elaboró con una formulación libre de amonio. Este dispositivo fue caracterizado eléctricamente y la curva I vs V mostro una curva característica del diodo p-n.

## **IV.2 Material y equipo utilizado para la síntesis de películas de plumbonacrita mediante la técnica de DBQ**

El hidróxido de carbonato de óxido de plomo fue descrito primeramente alrededor de 1889 por Heddle [34]. Este compuesto es comúnmente encontrado como un mineral en varios lugares alrededor del mundo, además la literatura reportaba a este compuesto en tipo polvo y no se encontraban reportes de películas delgadas de este compuesto hasta hace pocos años atrás que se comenzó a sintetizar y caracterizar.

Son varias técnicas que reproducen las películas delgadas de Plumbonacrita, entre ellas se encuentran Oxidación Autocatalítico, Sputtering, Pirolisis por pulverización y DBQ. La principal atención en generar películas delgadas de Plumbonacrita se enfoca en la técnica de DBQ, a causa de ser relativamente económico y escalable el crecer estas películas. La Plumbonacrita es característica de tener color blanco, posee una estructura hexagonal y un band gap de 3.4 eV.

Para la síntesis de la película de plumbonacrita se utilizó un equipo de baño de agua de temperatura controlada Lauda Brinkman, Ecoline REZZO para regular la temperatura de reacción en la elaboración de las películas de Plumbonacrita. Además de la cristalería necesaria para manipular los reactivos, la cual consta de vasos de precipitado, probetas, espátulas y por último una balanza de alta precisión.

Para la fabricación de dichas películas por DBQ se utilizaron los siguientes reactivos:

❖ **Acetato de plomo**,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , polvo.

Reactivo Baker 79.7%, PM = 228.34

❖ **Hidróxido de sodio**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cristales.

Reactivo Baker 99.1%, PM = 294.10

❖ **Trietanolamina**,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , líquido

Reactivo Baker 99%, PM = 149.19

❖ **Rongalita**,  $\text{NaHOCH}_2\text{SO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , polvo

Reactivo Baker 95%, PM = 154.12

❖ **Hidróxido de amonio**,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , líquido

Reactivo Baker 29%, PM = 35.05

La disolución elaborada para el crecimiento de películas Plumbonacrita, se forma a partir de la adición sucesiva en un vaso reactor de 100 ml de los siguientes reactivos:

- **5 ml de Acetato de Plomo, 0.5 M**
- **5 ml de Hidróxido de Sodio, 2M**
- **2 ml de Trietanolamina, 1M**
- **82 ml de agua desionizada.**
- **6 ml de Rongalita-Hidróxido de Amonio-H20, 1M**
- **5 gotas de buffer**

Inmediatamente después se sumerge 1 sustrato en el vaso reactor, después el vaso reactor se introduce en el equipo de baño térmico. La temperatura de reacción fue de 54 °C y el tiempo de depósito total fue de 24 horas, después de cumplir 2 horas en el vaso reactor se enjuagan con agua desionizada y se vuelven a sumergir hasta alcanzar las 24 horas. Al finalizar el tiempo de deposición se retiran los sustratos del vaso de reactor, estos son lavados con agua des-ionizada y secados con Nitrógeno.

Todas las películas presentaron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al sustrato, son de color blanco, tienen un espesor entre 3 y 5  $\mu\text{m}$  respectivamente.

### **IV.3 Preparación de iones selenio**

La disolución para obtener los iones selenio de formulación convencional se realiza tras la adición sucesiva en un vaso de precipitado de 50 ml los siguientes reactivos:

- **15 ml de Rongalita a 1M**
- **10 mg de Selenio en polvo**
- **15 ml de Hidróxido de amonio 2M**
- **15 ml de agua desionizada**

Resultando una disolución transparente de 45 ml, volumen suficiente para sumergir las películas de Plumbonacrita depositadas en los sustratos.

Sin embargo, esta formulación convencional presenta las siguientes desventajas:

- Solución muy agresiva
- Contiene amonio → tóxico
- Poca estabilidad de los iones
- Tiempo de reacción más lento

De modo que se realizaron muchas modificaciones a la fórmula sin obtener resultados, se incluyó un calentamiento de la solución para tratar de obtener los iones selenio, sin lograr el objetivo, hasta que se encontró una formulación que cumplió con las expectativas, la cual se muestra a continuación:

- **15 ml de Rongalita a 1M**
- **10 mg de Selenio en polvo**
- **Combinación X**

Los resultados obtenidos con la formulación nueva, han sido satisfactorios, de los cuales se anuncian sus ventajas:

- Solución muy amigable
- No contiene amonio → NO tóxico
- Completa estabilidad de los iones
- Tiempo de reacción más eficiente
- Solución más rica en iones

De este modo tanto la preparación de los iones selenio como la preparación de la película de PbSe se utiliza un método no convencional.

#### **IV.4 Elaboración de la película de PbSe por intercambio iónico**

La síntesis de la película de PbSe se llevó de la siguiente manera: Una vez realizada la disolución de iones Selenio en el vaso reactivo, se introdujo una película de Plumbonacrita por vaso reactivo con diferentes tiempos de intercambio iónico. Los tiempos de intercambio iónico fueron 20, 40 y 60 minutos respectivamente, después se retiraban del vaso reactivo y se secaban en el ambiente.

Todas las películas presentaron las siguientes características: Son homogéneas, presentan buena adherencia al substrato, son de color negro y tienen un espesor de 5µm aproximadamente.

#### **IV.5 Síntesis de la película de CdS libre de amonio**

El Sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor compuesto de banda directa de los grupos II-VI, con un valor de banda de energía prohibida en bulto y a temperatura ambiente de 2.42 eV. Gracias a que tiene una banda de energía prohibida ancha y buen coeficiente de transmisión óptica por lo que la luz lo atraviesa sin que se tenga apreciable pérdida de fotones es utilizado como capa ventana en CSPD. El CdS se presenta con la estructura hexagonal altamente estable  $\alpha$ -CdS de la Wurtzita, pero también se puede obtener en la fase cúbica metaestable  $\beta$ -CdS [35].

Para la deposición de películas de CdS libre de amonio por DBQ se utilizaron substratos de vidrio/ITO, y como contenedores de la reacción, vasos de precipitado de vidrio de 100 ml. Los substratos y los contenedores fueron previamente lavados con agua y jabón, inmediatamente después se enjuagaron con agua des-ionizada.

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

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

Reactivos:

- **Cloruro de cadmio hidratado**,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , cristales.  
Reactivo Baker 79.7%, PM = 228.34
- **Citrato de Sodio Hidratado**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , cristales.  
Reactivo Baker 99.1%, PM = 294.10
- **Hidróxido de Potasio**, KOH, perlas.  
Reactivo Baker, 89.13%, PM = 56.11
- **Buffer de Boratos, pH 10**
- **Tiourea**,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , cristales.  
Reactivo Baker 99.2%, PM = 76.12

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

#### **IV.6 Elaboración de la heteroestructura CdS/PbSe**

En este trabajo se elaboraron y caracterizaron dispositivos electrónicos de películas delgadas conformadas de la siguiente forma:

##### **Vidrio/OCT/CdS /PbSe/Ag**

La heterounión CdS/PbSe fue crecida en substratos comerciales de 2.5cm x 2.5cm cuya configuración está formada por vidrio recubierto por una capa de óxido conductor transparente (OCT). La película de OCT utilizada fue una película de ITO comercial de 250

nm de espesor y una resistencia de hoja de  $10 \Omega \cdot \text{cm}$ . La película de ITO se usó para proveer una resistencia eléctrica pequeña de contacto al CdS.

Se depositaron películas delgadas de CdS libre de amonio por DBQ sobre substratos comerciales previamente lavados con jabón, enjuagadas con agua desionizada y finalmente secados con nitrógeno. Todas las películas de CdS depositadas por DBQ son semiconductores tipo n y tiene un espesor de aproximadamente 100 nm. Las condiciones de reacción del baño químico para la deposición de las películas de CdS libre de amonio fue de 90 minutos a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , pasado este tiempo los substratos fueron retirados del reactor, e inmediatamente enjuagados con agua des-ionizada y secados con nitrógeno.

Sobre las películas de CdS obtenidas y antes del crecimiento del material absorbente, se realizó un tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$ . Este tratamiento consistió en introducir la película de CdS dentro de una disolución de  $\text{CdCl}_2$  al 0.3 M durante 30 minutos, dándole posteriormente un tratamiento térmico de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos en una atmósfera de aire.

Una vez hecho el tratamiento térmico con  $\text{CdCl}_2$  a las películas de CdS, se prosiguió a la deposición de la película de plumbonacrita de  $5 \mu\text{m}$  de espesor sobre el substrato formado por vidrio/ITO/CdS utilizando la técnica DBQ. Inmediatamente después de haber sido crecido la película de plumbonacrita, el sistema Vidrio/OCT/CdS /Plumbonacrita fue introducida en una disolución rica en iones selenio durante 60 minutos con el fin de que se lleve a cabo el intercambio iónico y se forme el sistema Vidrio/OCT/CdS/PbSe. Finalmente se colocó un contacto posterior de plata.

## CAPÍTULO V

### Resultados experimentales y discusiones

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los estudios hechos a las películas de PbSe elaboradas mediante DBQ y diferentes tiempos de intercambio iónico a través de la inmersión en la solución iones selenio.

#### V.1 Difractogramas de Rayos-X

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de películas de PbSe, sintetizadas mediante intercambio iónico en una solución de iones selenio con diferentes tiempos de inmersión: 30, 60 y 90 minutos, correspondientemente, con una temperatura ambiente (25 °C) para la reacción y elaboración de las películas a través del intercambio iónico.

Las Figuras 5.1 A, B, y C muestran los patrones de difracción en el rango de 20 a 80 ° de  $2\theta$  de las películas con los tres diferentes tiempos de inmersión, respectivamente. Como resultado de los DRX se obtiene la estructura cristalina del PbSe, la cual se identifica como Clausthalita cúbica, dictada por el patrón etiquetado con la ficha (PDF#65-0327), todas las películas de PbSe presentan una orientación preferencial con el plano de difracción (200) [36].

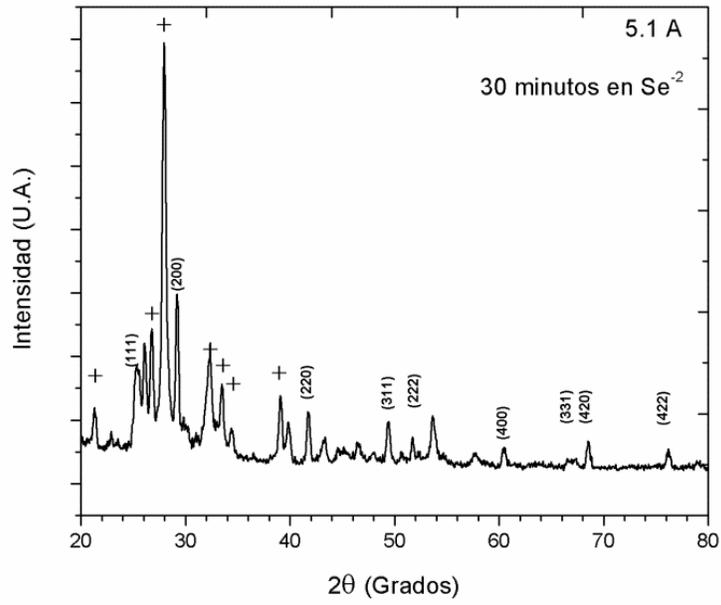


Figura 5.1.A. DRX de la película PbSe con 30 minutos en iones  $\text{Se}^{-2}$

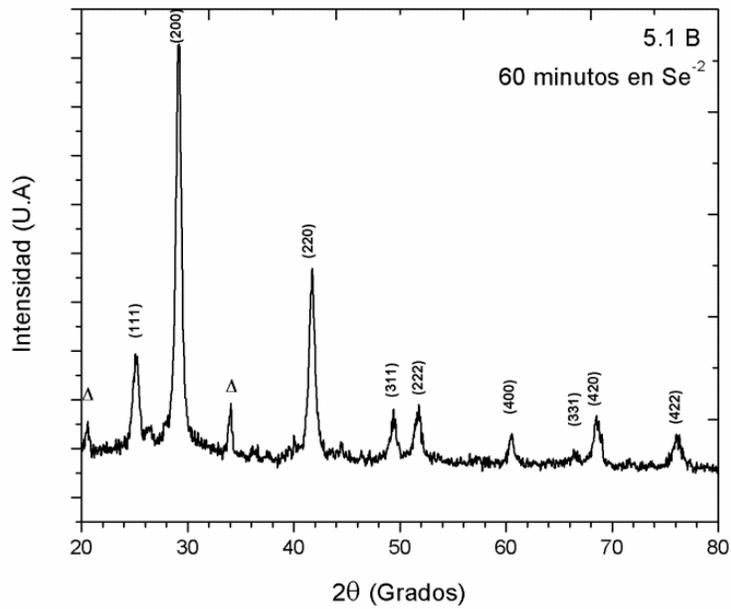
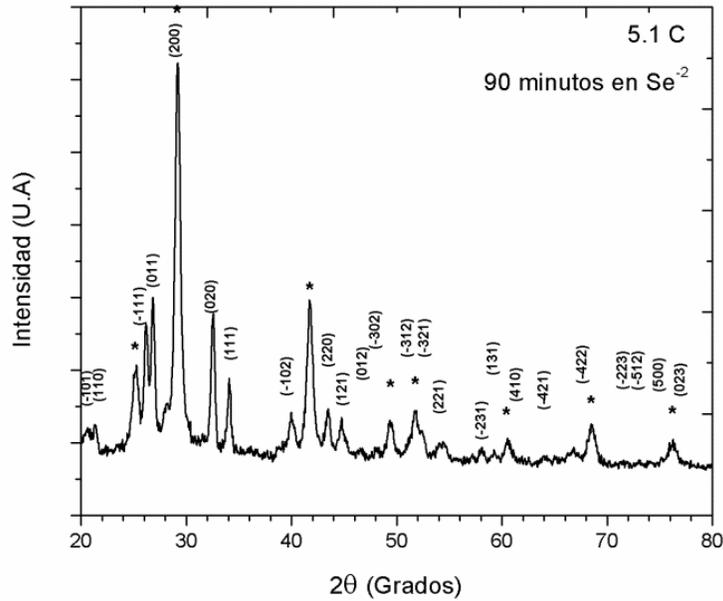


Figura 5.1.B. DRX de la película PbSe con 60 minutos en iones  $\text{Se}^{-2}$



**Figura 5.1.C. DRX de la película PbSe con 90 minutos en iones  $\text{Se}^{-2}$**

Se ilustra en la Figura 5.1 A el inicio del intercambio iónico que da pie a la conversión de la película precursora de plumbonacrita en PbSe, el patrón de DRX empieza a concordar con las características del PbSe en la fase clausthalita cúbica y otros compuestos indicados por (+) que podrían ser derivados de la transición de fase de la película precursora a PbSe, los patrones de etiquetas proponen candidatos para identificar a dichos compuestos, entre ellos se encuentran:

<b>Candidato propuesto</b>	<b>Patrón de etiqueta</b>
$\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	PDF# 39-0635
$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3) \cdot 2\text{OH}$	PDF# 37-0501
$\text{Pb}_3\text{OSeO}_3$	PDF# 19-0699

**Tabla 3. Compuestos propuestos que aparecen durante la transición de fase de plumbonacrita a PbSe**

Analizando el difractograma de la muestra de 30 minutos y sabiendo que al ingresar la película precursora en la solución de iones selenio se realiza el intercambio iónico entre los hidróxidos, óxidos y carbonatos que se encuentran ligados al plomo ( $\text{Pb}^{+2}$ ) por los iones selenios ( $\text{Se}^{-2}$ ) para dar inicio a la formación del PbSe, sin embargo, durante el tiempo que lleva el proceso, se pueden formar otros compuestos como los candidatos antes mencionados, esto suponiendo que durante el tiempo de inmersión de 30 minutos en el intercambio iónico no sea suficiente el tiempo para la difusión completa de los iones selenio hasta el interior de la película precursora, por tal posiblemente da pie a que aún sigan quedando iones plomo ligados  $\text{O}^{2-}$ ,  $2(\text{OH}^{1-})$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  con una nueva estequiometría, esto antes de alcanzar la difusión total de iones selenio y lograr la conversión completa a PbSe en el tiempo necesario.

Después la Figura 5.1 B muestra el difractograma de 60 minutos de inmersión, donde se obtiene un mejor resultado en la conversión de la película de PbSe, debido al aumento en las intensidades de los picos de difracción, lo cual casi ajusta completamente con el patrón de etiqueta de la clausthalita cúbica mencionado anteriormente, además que se observa que se redujeron los picos de difracción no pertenecientes a la clausthalita cúbica, mas empiezan a aparecer dos nuevos picos que al estudiarlos se encuentra que refieren a un inicio de una nueva fase llamada: Molibdenita monoclinica, la cual contiene  $\text{PbSeO}_3$  y se indica por ( $\Delta$ ) en el DRX.

Por otra parte, la Figura 5.1 C exhibe la muestra de 90 minutos que brinda un resultado interesante y que era de esperarse a raíz del DRX anterior de 60 minutos, en donde aparece un mayor aumento en las intensidades de casi todos los picos de difracción de la fase clausthalita cúbica, indicada por (\*), pero en particular en los planos (200) y (220), a su vez estos planos también refieren a la molibdenita monoclinica, además se aprecia un alza en la presencia de la molibdenita monoclinica, tal como se observó que iniciaba esa fase en la muestra de 60 minutos, esto propicia a suponer que durante mayor sea el tiempo a 60 minutos de inmersión en la solución de iones selenio, la película de PbSe empieza a oxidarse y a realizar un cambio de fase a Molibdenita monoclinica.

Una perspectiva más amplia acerca de la evolución sobre la transformación de la película precursora a PbSe se puede observar en la siguiente Figura 5.1.D:

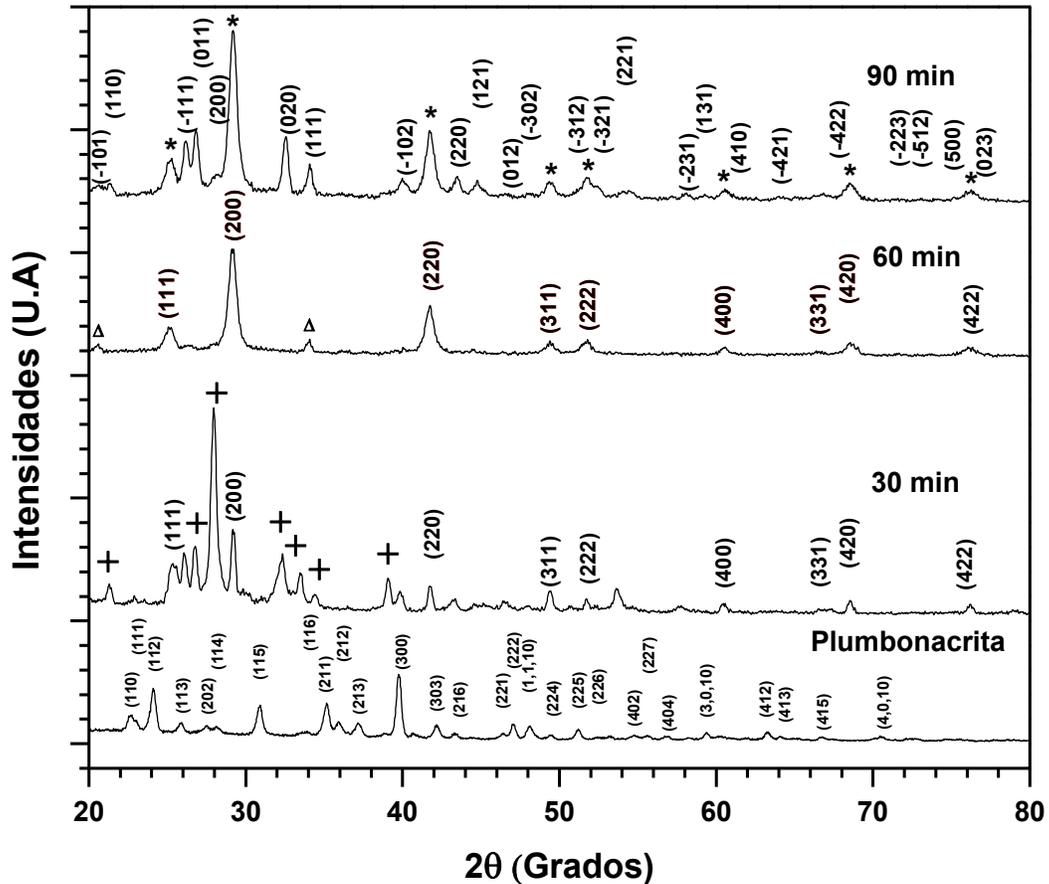


Figura 5.1.D. En esta Figura se muestra los DRX de la película precursora de plumbonacrita inmersa en la solución de iones selenio en diferentes tiempos de inmersión: 30, 60 y 90 minutos, respectivamente, a excepción de la parte inferior donde se ilustra el DRX de la plumbonacrita, mostrando como referencia los cambios estructurales del material

## V.2 Espectros de absorción óptica

Los espectros de absorción óptica (EAO) de las películas de PbSe realizadas a diferentes tiempos, se caracterizaron con un equipo JASCO, FT/IR-5300, el cual opera en el infrarrojo medio, precisamente en el rango del número de onda desde 400 hasta 4600  $\text{cm}^{-1}$ . Este equipo pertenece a la Universidad Tecnológica Nacional, Región Córdoba, Argentina. A continuación se muestran los EAO graficados en longitud de onda (nm) vs absorción en las siguientes Figuras 5.2 A, B, y C, respectivamente.

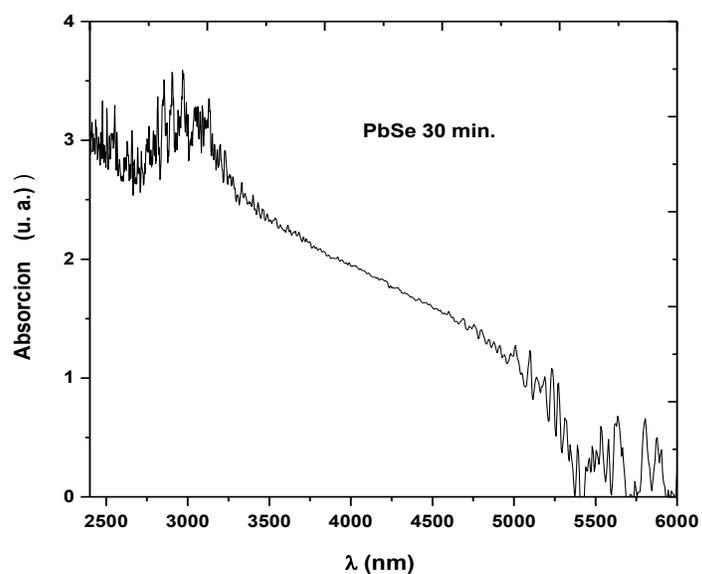
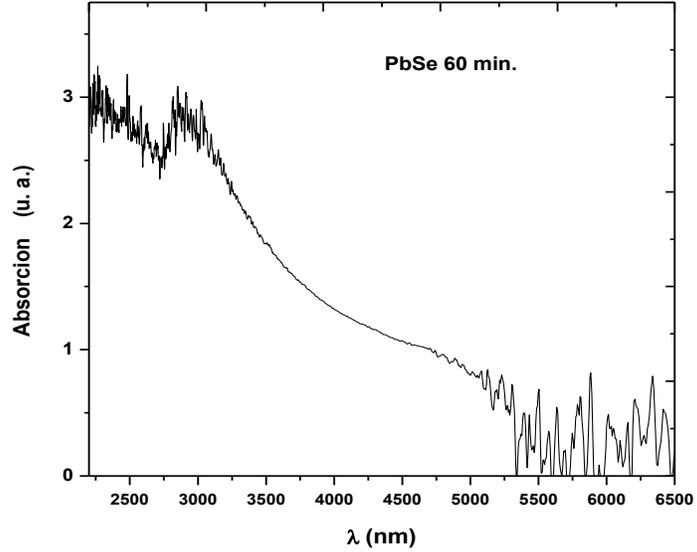
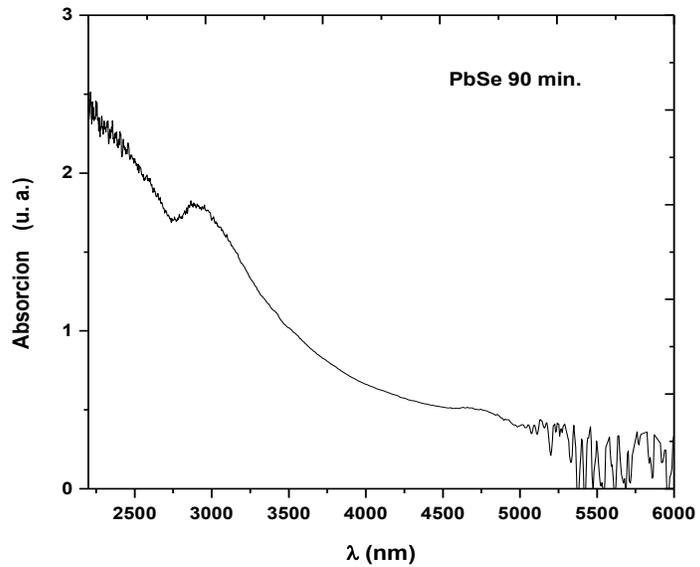


Figura 5.2.A Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 30 minutos.



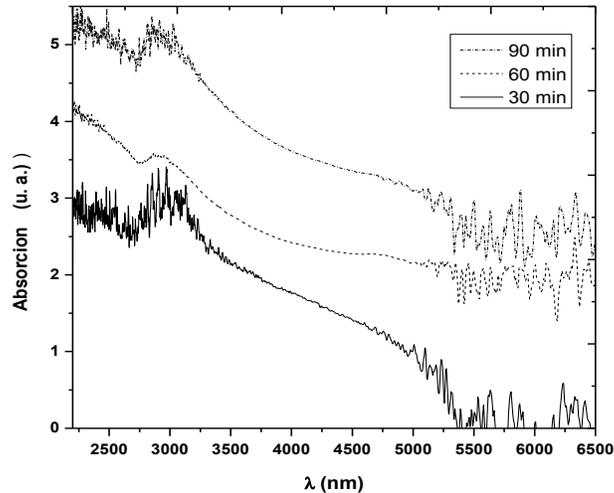
**Figura 5.2.B** Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 60 minutos



**Figura 5.2.C** Espectro de absorción óptica de la película de PbSe de 90 minutos.

Estos EAO fueron obtenidos considerando un sistema de dos capas (vidrio-PbSe), en el equipo de caracterización se calibró inicialmente con un sustrato de referencia (el mismo con el que están depositadas las películas de PbSe) para generar un EAO perteneciente al

sustrato y restar esos datos a las mediciones que se practiquen a las películas de PbSe para conocer objetivamente el EAO característico del material.



**Figura 5.2.D Espectros de absorción de las tres películas de PbSe en diferentes tiempos.**

En las tres Figuras se graficó en el intervalo de 2000-5500 nm, ya que ahí es donde se inicia a generar información relevante para esta caracterización. En la Figura 5.2.D se puede apreciar que las películas de PbSe comienzan a absorber alrededor del rango comprendido entre los 4500 – 5000 nm, yendo en aumento hasta llegar al límite del rango de medición del equipo (2173 nm), de este modo, se puede pesar que el material cumple parcialmente con uno de los principales requisitos para ser elaborado como capa absorbidora en la elaboración de celdas solares, tal como se ha venido mencionando en los capítulos anteriores. El rango donde inicia la absorción concuerda con lo reportado en la literatura y es consistente para realizar los cálculos de la banda de energía prohibida.

## V.2.1 Banda de energía prohibida

Los valores de  $E_g$  para todas las películas de PbSe fueron determinados de sus EAO. Para esto utilizamos el modelo de **absorción intrínseca de la luz para transiciones directas**. A continuación, se muestran las gráficas que se llevaron a cabo para calcular los valores de band gap:

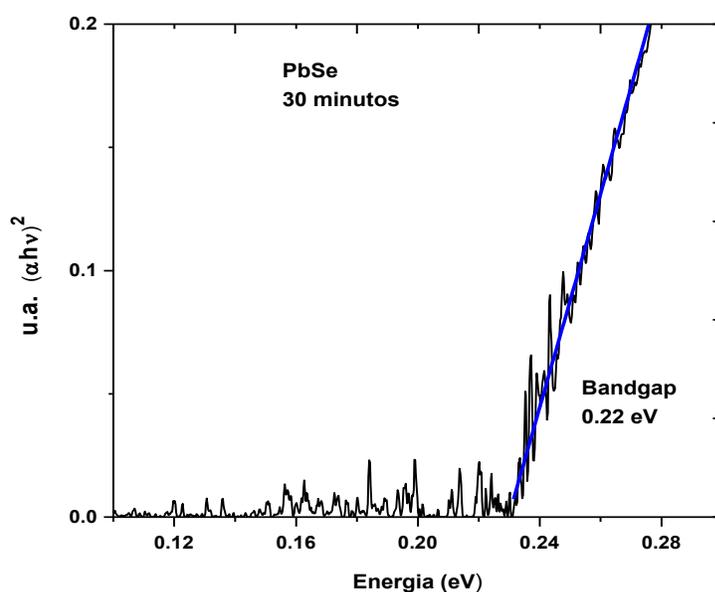


Figura 5.2.1.A Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 30 min.

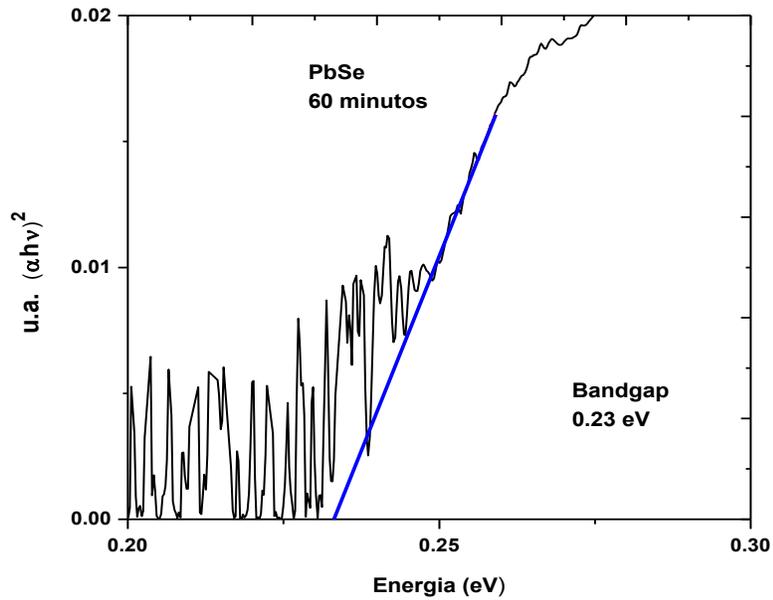


Figura 5.2.1.B Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 60 min.

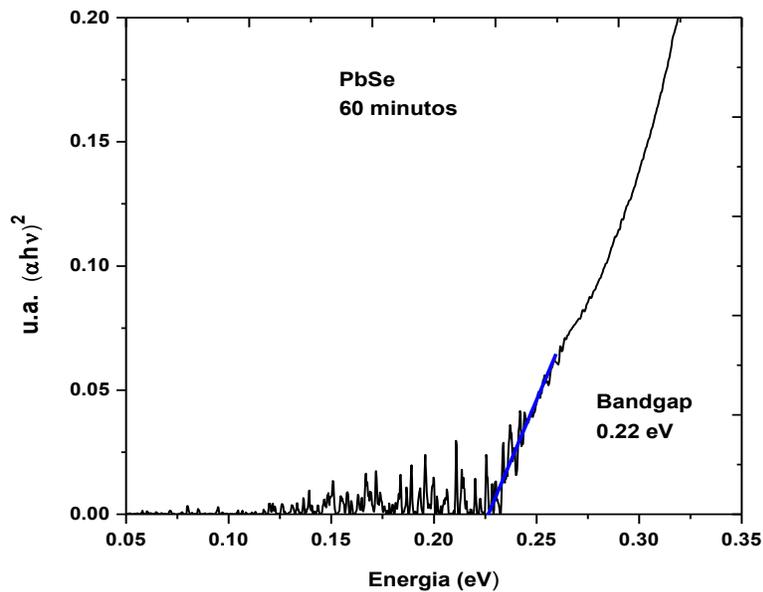


Figura 5.2.1.C Gráfica del modelo de la Absorción intrínseca de la luz para transiciones directas de la película de PbSe de 90 min.

Los valores obtenidos de  $E_g$  de las películas de PbSe se encuentran alrededor de 0.22 eV, cerca del reportado en “bulk” cuyo valor es 0.27 eV [37]. En otros casos donde el espesor de la película fue variado dadas las condiciones de crecimiento y el método para la elaboración de las películas de PbSe reportan valores de band gap diversos, entre los cuales se reportaron 0.25 – 0.33 eV para el caso de películas delgadas alrededor de los 100 nm [21,38].

### V.3 Microscopio Electrónico de Barrido

Las imágenes de MEB fueron caracterizadas a través del equipo MEB: XL 30ESEM PHILLIPS MICROSCOPE, mismo que se encuentra en el CINVESTAV unidad Querétaro. Se monitorearon las tres diferentes muestras en el equipo para conocer la morfología y observar el desarrollo del proceso que lleva de la película precursora a la película de PbSe durante los diferentes tiempos de inmersión en la solución de iones Se.

En las Figuras 5.3 A, B, C y D, se muestran las imágenes de MEB de la superficie de las muestras correspondientes a la película precursora, 30 minutos, 60 minutos y 90 minutos de inmersión en la solución de iones Se, respectivamente.

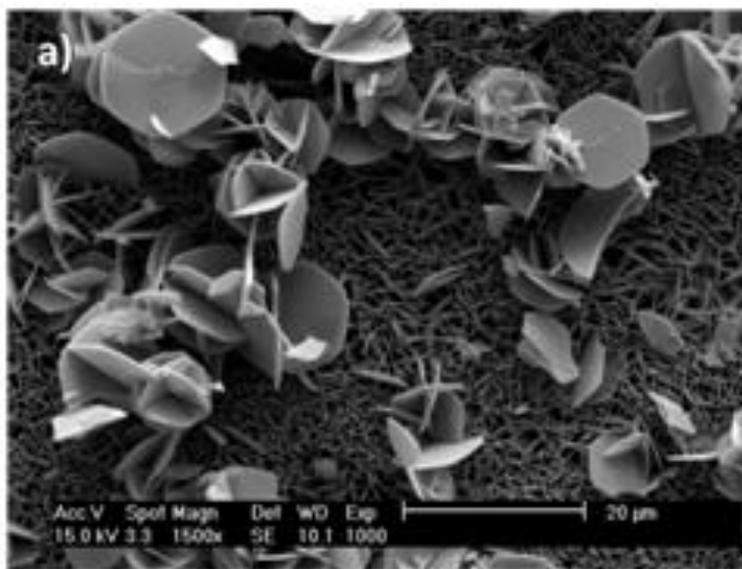


Figura 5.3.A Imagen de MEB de la película precursora de plumbonacrita.

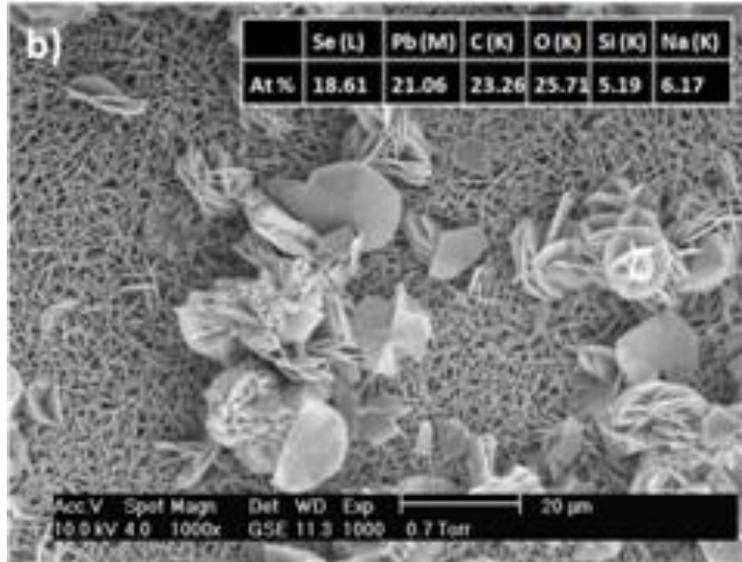


Figura 5.3.B Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 30 minutos en la solución de iones Se.

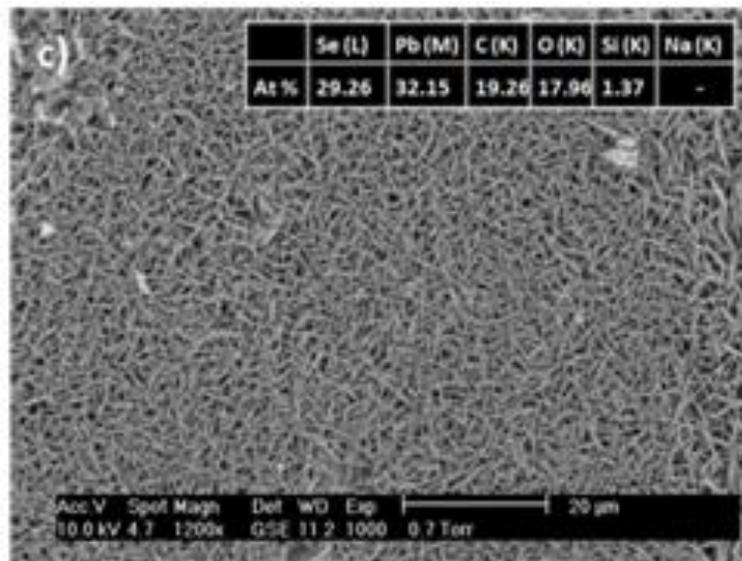
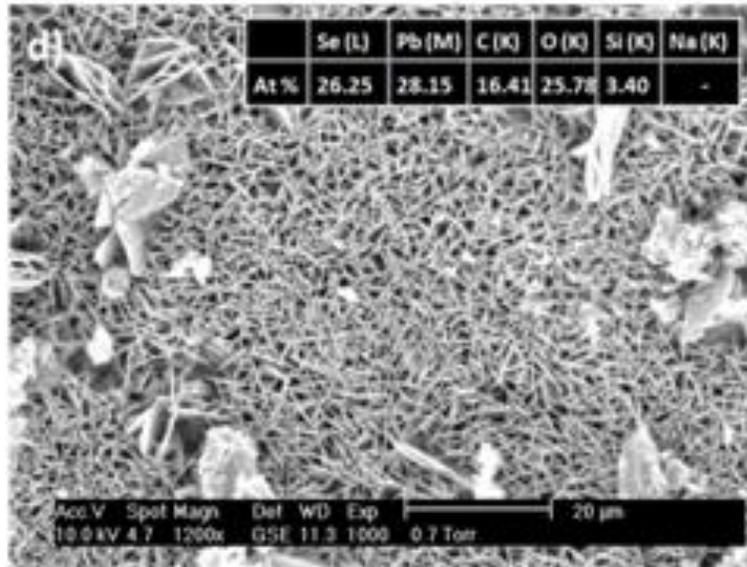


Figura 5.3.C Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 60 minutos en la solución de iones Se.



**Figura 5.3.D Imagen de MEB de la película de PbSe con tiempo de inmersión de 90 minutos en la solución de iones Se.**

En las imágenes de MEB también se puede observar el resultado del análisis EDS, que por sus siglas en Inglés Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, el cual muestra los porcentajes atómicos de los elementos químicos contenidos en cada una de las muestras de las películas de PbSe.

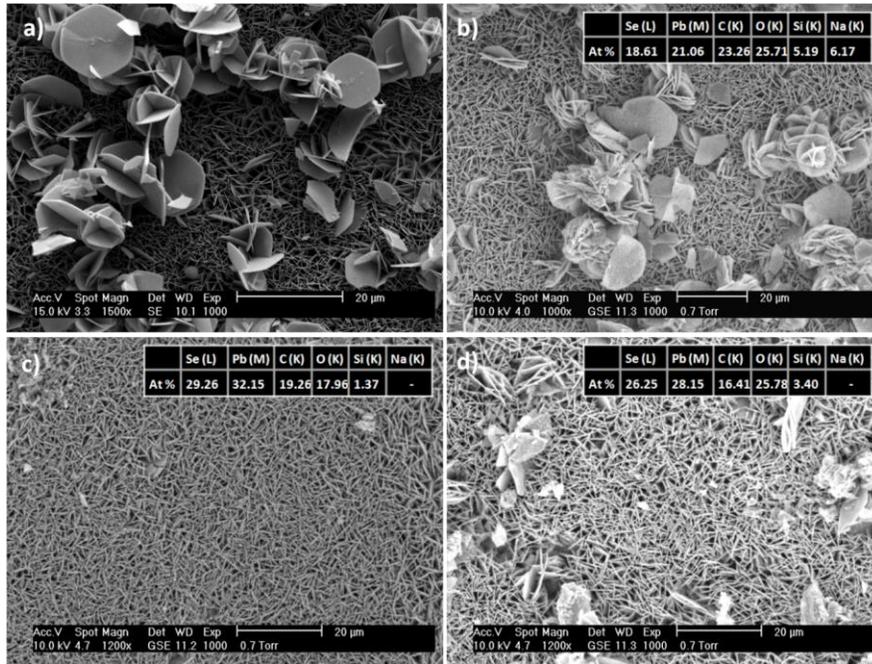
En la Figura 5.3.A correspondiente a la película precursora se aprecia la formación de muchas hojuelas hexagonales entrecruzadas, mismas que están superpuestas sobre la superficie del material de fondo, este fondo debería estar constituido por un muy buen acoplamiento de las hojuelas hexagonales entrecruzadas formando una red homogénea.

En la Figura 5.3.B referida a la película de PbSe con 30 minutos de inmersión en la solución de iones Se, es notable ver los efectos del intercambio iónico al pasar el tiempo de inmersión destinado. Al observar detalladamente, la porosidad regular del fondo parece contraerse un poco, además las hojuelas entrecruzadas se ven como si fueran atacadas por los iones Se, ya que se redujeron considerablemente. En la parte superior derecha de la Figura está el análisis EDS de la muestra, donde el porcentaje atómico de los elementos químicos presentes confirma la aparición de un intercambio iónico entre los iones  $Se^{-2}$  y

$Pb^{+2}$ , dicho porcentaje de PbSe se encuentra de forma parcial, ya que aún permanece restos importantes de la película precursora.

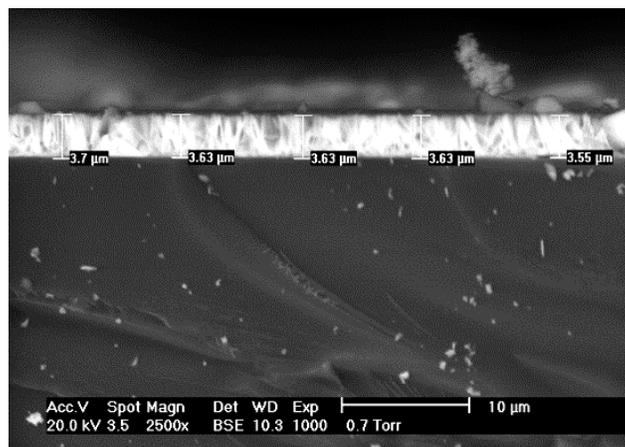
En la siguiente Figura 5.3.C de MEB se ilustra el resultado de la película de PbSe con 60 minutos, la descripción comparativa de la imagen indica que han desaparecido casi todas las hojuelas de la superficie, mientras que la morfología del fondo está todavía contraída, pero también existen algunas in-homogeneidades en la red. Por otra parte el análisis EDS revela resultados donde hay un notorio incremento en los porcentajes atómicos deseados, tanto para el selenio como para el plomo, sin embargo, la cantidad de oxígeno es menor que la muestra anterior de 30 minutos, pero se podría considerar que los niveles de oxígeno pudieran ser menor para tiempos de inmersión ligeramente menores a 60 minutos, esto debido a que los resultados de DRX mostraron inicios de rastros de óxidos que pertenecen a una nueva fase que aparece después en la película de mayor tiempo de inmersión (90 minutos).

La Figura 5.3.D que muestra la película de PbSe con 90 minutos indica la creación de una nueva morfología consistiendo de diferentes agregados en la superficie (o clúster) y un fondo más extendido, tal que acordando con los DRX ha sido formada una nueva fase, conocida como Molibdenita. Ahora visualizando los resultados del análisis EDS refleja en el porcentaje atómico un aumento en la cantidad de oxígeno y decrece la cantidad de plomo y selenio, significativamente.



**Figura 5.3.E** Las partes de esta Figura exhiben la evolución de la morfología en la superficie correspondiente con los diferentes tiempos de inmersión en la solución de iones Se.  
**a)** Película precursora, **b)** 30, **c)** 60 y **d)** 90 minutos, respectivamente.

Por otra parte, a través del MEB también se dedujo el espesor y la homogeneidad de la película precursora mediante el análisis de la sección transversal de la muestra. En la Figura 5.3.F se presenta la imagen de MEB de la sección transversal de la película precursora, de la cual se obtuvo el valor del espesor de la película alrededor de 3.63  $\mu\text{m}$ . De esta manera se supone que se mantiene ese espesor al momento de realizar el intercambio iónico con iones Se.



**Figura 5.3.F** Imagen de MEB de la sección transversal de la película precursora.

#### V.4 Calculo de la resistividad coplanar de las películas de PbSe

Se calculó la resistividad coplanar de todas las películas en oscuridad, utilizando la formula  $\rho = RS/d$ , aquí “R” es la resistencia calculada para el semiconductor PbSe, “S” es el área de la sección transversal de la película de PbSe y “d” es la distancia entre los dos electrodos. La resistencia fue medida con un multímetro de la marca FLUKE, debido a que la resistencia se encontró dentro de los parámetros de capacidad de medición del equipo. Los valores obtenidos de la resistividad de las películas se encuentra en la tabla 3, donde la muestra de 60 minutos es la que presenta menor resistividad eléctrica y se encuentra en el orden de magnitud reportado en la literatura de  $10^2 \Omega\text{-cm}$  [36].

Muestra	Área (cm <sup>2</sup> )	Distancia (cm)	$\rho$ ( $\Omega\text{-cm}$ )
30 min	1.27 E <sup>-3</sup>	0.2	43.23
60 min	1.27 E <sup>-3</sup>	0.2	23.25
90 min	1.27 E <sup>-3</sup>	0.2	30.78

Tabla 4 Muestra la  $\rho$  coplanar de las películas de PbSe en oscuridad.

#### V.5 Aplicación de las películas de PbSe: Dispositivo optoelectrónico con respuesta electrónica del tipo diodo y aspiración a celda solar con absorción en el infrarrojo.

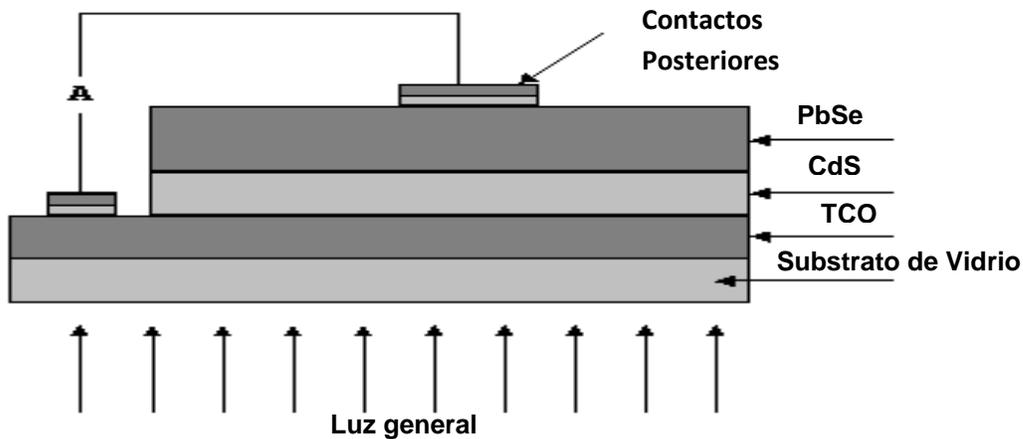
A continuación una breve descripción de la base del funcionamiento de las celdas solares y parte de la teoría de la unión p-n de materiales semiconductores donde se presenta un efecto fotovoltaico.

### **V.5.1 Síntesis y caracterización del dispositivo optoelectrónico del tipo ITO/CdS/PbSe**

La fabricación del dispositivo optoelectrónico tuvo como finalidad demostrar una aplicación tecnológica utilizada en la actualidad, la estructura de este dispositivo optoelectrónico comprendió en el uso de una película delgada de un óxido conductor transparente, en este caso ITO, empleado como contacto eléctrico para el funcionamiento electrónico del dispositivo optoelectrónico, después se optó por crecer sobre el ITO una película delgada de CdS, la cual tiene como características: espesor de 100 nm, conductor tipo **n**, banda de energía prohibida de 2.42 eV, elaborada a través de la técnica de DBQ y finalmente libre de amonio, para la construcción del dispositivo optoelectrónico y la estructuración de una unión P-N se añadió una película de PbSe tipo **p** de 5 μm de espesor sobre la película delgada de CdS por el método y el procedimiento descrito en este trabajo y por último se colocó un contacto de plata en la parte superior de la película de PbSe para completar el diseño del dispositivo optoelectrónico.

Durante el proceso de la estructuración se realizan una serie de tratamientos térmicos para mejorar las propiedades eléctricas, una vez depositada la película delgada de CdS se le realizó el tratamiento térmico del siguiente modo: primeramente sumergiéndola durante 30 minutos en una solución acuosa de cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ), misma que se encuentra disociada en iones  $\text{Cl}^{-1}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ , en la literatura bibliográfica se encuentran referencias que afirman y a su vez aún se desconoce si son los iones cloro o cadmio los que mejoran las propiedades eléctricas en las películas delgadas de CdS, inmediatamente después de haber cumplido el tiempo de inmersión se introduce en un horno en atmósfera de oxígeno durante 5 minutos a una temperatura de 250°C, dejando enfriar a temperatura ambiente, de tal forma el tratamiento térmico permite incrementar el dopaje tipo **n** en la película delgada de CdS y además se mejora la estructura cristalográfica del grano en todos los casos y así promover la mezcla entre la interface futura entre CdS/PbSe.

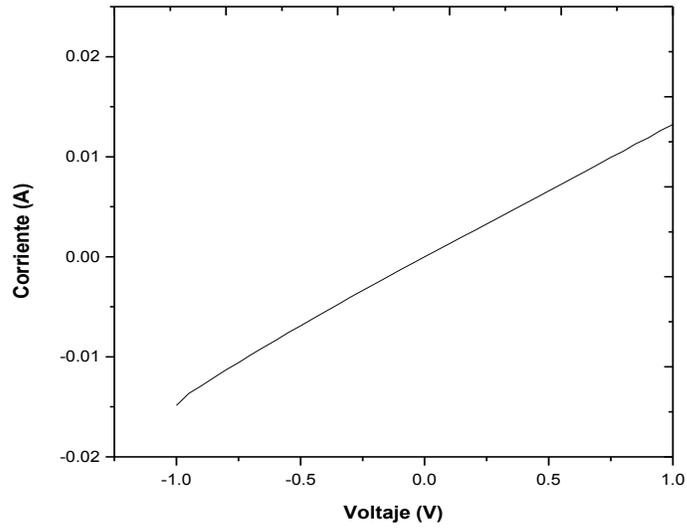
Para el caso de la película de PbSe deposita sobre la de CdS, se llevó a cabo un segundo tratamiento térmico con la finalidad de fomentar una heterounión más definida y homogénea: se ingresó la muestra en el horno a 250°C durante 5 minutos nuevamente en atmósfera de oxígeno y después se dejó enfriar a temperatura ambiente.



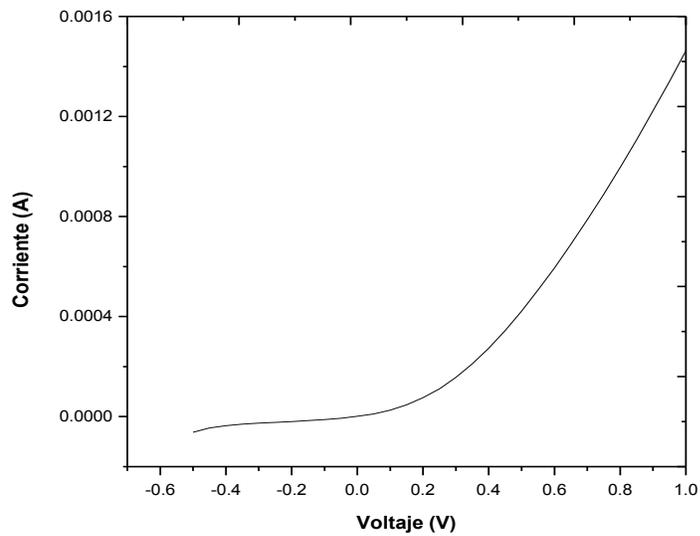
**Figura 5.4.A Composición de la heteroestructura del dispositivo optoelectrónico realizado.**

La respuesta tipo diodo obtenida de la aplicación del dispositivo optoelectrónico se caracterizó con un equipo del Dpto. de Electrónica de la Universidad de Sonora, tal equipo mide I vs V y grafica el resultado de la muestra a analizar. De esta manera se caracterizó la muestra en iluminación artificial habitual del lugar que se encuentra el equipo y se obtuvieron los gráficos para observar si presentan las curvas características de los dispositivos optoelectrónicos tipo diodos.

Cabe mencionar que para conocer de una manera más detallada el efecto tratamiento térmico en su intento de promover la heterounión se realizaron dos muestras para ser analizadas con el equipo de medición I vs V, una sin el segundo tratamiento térmico a la muestra (al estar depositada la película de PbSe sobre la de CdS) y otra con los dos tratamientos térmicos.



**Figura 5.4.B Grafica de I vs V sobre la muestra de ITO/CdS/PbSe con un solo tratamiento térmico (CdS).**



**Figura 5.4.C Grafica de I vs V sobre la muestra de ITO/CdS/PbSe con ambos tratamientos térmicos (CdS y CdS/PbSe)**

Como se puede observar en la Figura 5.4.B no se obtuvo la curva característica a la respuesta tipo diodo, esto se pudo deber a la falta del tratamiento térmico sobre la película de PbSe, el cual promueve la heterounión entre las interfaces de las películas CdS/PbSe, de tal modo que sin el tratamiento térmico no se obtiene la movilidad de electrones-huecos entre ambos semiconductores, es decir, se comporta como un elemento resistivo.

Por otra parte la Figura 5.4.C muestra la respuesta tipo diodo, que confirma la necesidad del tratamiento térmico una vez depositada la película de PbSe sobre el CdS (para este caso en particular), produciendo homogeneidad en la heterounión P-N del ahora dispositivo optoelectrónico.

# CAPITULO VI

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### VI.1 Conclusiones

- ❖ A partir de la película precursora plumbonacrita se logró obtener películas de PbSe, homogéneas y con buena adhesión al sustrato.
- ❖ Los DRX hechos a las películas de PbSe revelan que la muestra de 60 minutos de tiempo de inmersión en los iones selenio son las mejores definidas y presentan una estructura cúbica con una orientación preferencial en el plano (200).
- ❖ Los estudios ópticos realizados indican que el band gap fue encontrado alrededor de 0.22 eV, cerca del valor en “bulk” que es 0.27 eV.
- ❖ Las imágenes de MEB muestran que la morfología de la película de plumbonacrita está formada por obleas las cuales forman una figura tipo rosa del desierto, mientras en las películas de PbSe estas obleas van desapareciendo en el función del tiempo del intercambio iónico.
- ❖ La película precursora plumbonacrita es buen intermediario para la elaboración de películas de PbSe debido a su estabilidad, homogeneidad y su adhesión al sustrato, el cual garantiza un resultado favorable para la obtención de películas de PbSe.
- ❖ La estabilidad de la solución rica en iones  $\text{Se}^{2-}$  se logró mediante un análisis de las reacciones que se llevaban a cabo para ionizar al selenio metálico, de tal forma que se pudo obtener una solución totalmente amigable a la película precursora plumbonacrita para evitar su desprendimiento del sustrato.
- ❖ De la gráfica obtenida I vs V de la heterounión del tipo CdS/PbSe se puede observar que presenta el comportamiento tipo diodo con un voltaje de disparo de alrededor de 0.3 V en oscuro, la cual es buena señal que da pie al efecto fotovoltaico.

## **VI.2 Perspectivas**

- ❖ **Analizar las películas de PbSe con un dopaje de iones  $\text{Se}^{2-}$  y un tratamiento térmico, con la finalidad de estudiar algún efecto en la estructura cristalina, la morfología en la superficie, propiedades ópticas y eléctricas**
- ❖ **Elaborar una heterounión del tipo ITO/CdS/PbSe para analizar la interface y conocer la física que lleva de por medio para después realizar CSPD**
- ❖ **Experimentar con la obtención de celdas solares de tercera generación para aplicar el PbSe en una de las capas y buscar combinaciones que sean capaz de producir una eficiencia considerable**
- ❖ **Desarrollar CSPD del tipo ITO/CdS/CdTe/PbSe utilizando como capa absorbidora de infrarrojo las películas de PbSe y el resto como es utilizado comúnmente**
- ❖ **Desarrollar CSPD del tipo ITO/CdS/CdSe/PbTe utilizando solamente el método de baño químico y obteniendo el PbTe a partir de la película precursora plumbonacrita utilizada en este trabajo y una solución de iones  $\text{Te}^{2-}$**

## **VI.3 Impacto**

Esta investigación se publicará en una revista indexada y se espera presentar en la 6ta Conferencia Mundial en Conversión de Energía Fotovoltaica celebrada en Japón en Noviembre de 2014.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Greg Wilson and Keith Emery - National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO. Best Research-Cell Efficiencies
2. F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K.H. Lee, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 8103–8117
3. E.I. Rogacheva, O.N. Nashchekina, Y.O. Vekhov, M.S. Dresselhaus, S.B. Cronin, *Thin Solid Films* 423 (2003) 115–118.
4. A. Osherovl, M. Shandalovl, V. Ezersky, Y. Golan, *J. Cryst. Growth* 304 (2007)
5. 169–178.
6. Z. Dashevsky, A. Belenchuk, E. Gartstein, O. Shapoval, *Thin Solid Films* 461
7. (2004) 256–265.
8. F. Zhao, X. Lu, J.C. Keay, D. Ray, R. Singh, A. Majumdar, Z. Shi, *J. Cryst. Growth* 285 (2005) 54–58.
9. R.T. Rumianowski, R.S. Dygdala, W. Jung, W. Bala, *J. Cryst. Growth* 252 (2003) 230–235.
10. B. Wagner, N.B. Singh, S. McLaughlin, A. Berghmans, D. Kahler, D. Knuteson, *J. Cryst. Growth*
11. Vigil, Osvaldo, Martel, Andres, Picquart, Michel. *Física de Semiconductores* (Trillas, 2011)
12. R.L. Petritz, *Phys. Rev.* 104(6), 1508-1516 (1956)
13. J.N. Humphrey and W.W. Scanlon, *Phys. Rev.* 105 (6), 469-475 (1957)
14. Y. Yasuoka and M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 9 (5), 452-457 (1970)
15. H. Gobrecht, S. Seeck and M. Hofmann, *J. Phys. Chem. Solids* 29, 627-631 (1968)
16. T. K. Chaudhari, H. N. Acharya and B. B. Nayak, *Thin solid films*, 1981, 83, 169.
17. H. Wu, X. Mang, R. Salas and Jr. D.M.e Alister; *J. Vac. Sci. Technol.*, 1999, B 17, 1263
18. Dmitri V, Talapin, Christofer B. Murray. *Science*, 2005, 310, 86.
19. G. Vergara, R. Linares-Herrero, R. Gutierrez-Álvarez, et al. *SPIE*, 2011, 8012-146
20. Domingo I. García Gutiérrez, et al. *Ingenierías*, 2010, Vol. XIII, No. 49

21. Maqbul A. Barote<sup>1</sup>, Babasaheb D. Ingale<sup>1</sup>, et al. *Research Journal of Chemical Sciences*. Vol. 1(5), 48-51, Aug. (2011)
22. Ezenwa I. A. *Pelagia Research Library*, Advances in Applied Science Research, 2012, 3 (2):980-985
23. A. E. Becquerel, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 9, 561 (1839).
24. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE | Heidenhofstrasse 2 | 79110 Freiburg
25. G. Hodes, Chemical Solution Deposition of semiconductor films, Ed. Marcel dekker Inc, 2003, New York Cap. 2,3,6,7,8.
26. Raymond Chang, Química, (McGraw-Hill, México, 1981).
27. P.P. Hankare, S.D. Delekar, V.M. Bhuse. *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 505–508
28. T. Mendivil-Reynoso, A. G. Rojas-Hernández, R. Ochoa-Landín. *Chalcogenide Letters* Vol. 10, No. 1 Enero 2013
29. J. B. Marion y M. A. Heald, *Classical Electromagnetic Radiation* (Academic Press, New York 1980).
30. K. V. Shalimova, *Física de los Semiconductores* (Editorial MIR MOSCU 1975)
31. F. Basani, *Band Structure and Interband Transitions*, *Rendiconti della Scuola Internazionale “E. Fermi” Corso XXXIV*, Academic Press, 1966.
32. O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films* (Dover, New York 1965).
33. S. Adachi, *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles* (Kluwer Academic Press, Boston 1999).
34. Haacke, D.F. and Williams, P.A. *Stability of plumbonacrite*. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, (1981) 406.
35. Heredia Cancino, José Antonio. 2012. *Efecto del tratamiento térmico con cloruro de cadmio sobre películas de CdS libres de amonio*. (Tesis de Licenciatura). Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.
36. Maqbul A. Barote, Babasaheb D. Ingale, Rangrao V. Suryawanshi, et al, *Res. J. Chem Sci*, Vol. 2(1), 15-19, Jan. (2012)
37. G. Allan, C. Delerue, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 245321–245329.
38. D.W. Ma, C. Cheng. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 6595–6598