

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

BIBLIOTECA
D.I.F.U.S.- UNISON

**Elaboración y Caracterización de Películas Delgadas de CdS,
CdS:In, CdTe y CdS encapsulado en zeolitas, por la técnica de
Serigrafía**



**Que para obtener el Grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**Presenta:
MARIO FLORES ACOSTA**

Director de Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon

714063

Hermosillo, Son.,

Junio de 1999.

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

*Dedico la presente tesis, a quienes en pos
de los azares del destino, soportaron las
inclemencias de la vida. A ellos ... mi
esposa mis hijos.*

A mi madre, a la memoria de mi padre

*A mis dos familias. Flores Acosta y
López López*

A mis maestros de ayer

*Prof. Adalberto Robledo Escoto
C. Dr. Ramiro Ávila Godoy*

Mi más sincero agradecimiento a:

Dr. Rafael Ramírez Bon por dirigir el presente trabajo, quien además de su calidad científica es una gran persona.

Dra. Mérida Sotelo de Castillo por sus comentarios y sugerencias, y por su gran apoyo durante el desarrollo experimental.

C.Dr. Santos Jesús Castillo por sus oportunas asesorías.

P.M.C Gilberto González Boue por facilitarme parte de su equipo experimental.

Rev. Celerino León Lizárraga (mi tío Chelino).

A mis maestros del **CIFUS**.

Carlos Angel Mendez Peon por el diseño y construcción del dispositivo para el flujo controlado de nitrógeno.

A la **Universidad de Sonora** por su gran apoyo en mi superación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por su apoyo económico mediante la beca y del proyecto: Estudio de Películas Semiconductoras II-VI, con número de referencia 4989100-52000PE.

Al **Laboratorio de Investigación en Materiales del CINVESTAV** unidad Querétaro por las facilidades que me brindó al permitirme realizar la caracterización de mis muestras en sus instalaciones.

A todos aquellos que colaboraron en el presente trabajo sin recibir nada a cambio, ni siquiera una mención.

*Un especial agradecimiento para los jueces
que revisaron y corrigieron el presente trabajo*

*Dr. Rafael Ramírez Bon
Dr. Abraham Picos Vegas
Dr. Orlando Zelaya Angel
M. C. Angel Coronel Beltrán*

	Pag.
1 Introducción	3
2 Materiales semiconductores	6
2.1 Generalidades	6
2.1.2 Aplicaciones	11
2.2 Elaboración de películas delgadas	12
2.2.1 Evaporación térmica	13
2.2.2 Devastación ionica (Sputtering)	15
2.2.3 Epitaxia de haces moleculares (MBE)	17
2.2.4 Ablación láser	19
2.2.5 Deposición por Baño químico	22
2.2.6 Sol-Gel	26
2.3 Serigrafía	28
2.3.1 Aspectos físicos de la deposición por serigrafía	28
2.3.2 Procedimiento de deposición	29
2.3.3 Cualidades de la impresión	31
2.4 Sulfuro de Cadmio y Teluro de Cadmio	35
2.4.1 Propiedades físicas y químicas	35
2.4.2 Aplicaciones	39
2.5 Zeolitas	39
3 Preparación de muestras	45

	Pag.
3.1 Implementación de la técnica de serigrafía	45
4 Técnicas de caracterización	48
4.1 Difracción de rayos X	48
4.2 Absorción por reflexión difusa (RDA)	50
4.3 Resistividad eléctrica	53
4.4 Medición de espesores	55
5.- Resultados	56
5.1 Películas de sulfuro de cadmio	56
5.2 Películas de sulfuro de cadmio contaminado con indio	63
5.3 Películas de telururo de cadmio	69
5.4 Películas de CdS encapsulado en zeolitas	75
6.- Conclusiones y perspectivas	
6.1 Conclusiones	82
6.2 Perspectivas	84
Bibliografía	85

Capítulo 1

Introducción

La instrumentación requerida para el depósito, prueba y caracterización de las películas delgadas semiconductoras, ha llegado a ser un campo de investigación y desarrollo muy importante. La complejidad y el gran potencial de este tema, con sus muchas ramificaciones respecto a la selección de materiales y métodos de crecimiento, permiten el desarrollo de tópicos de investigación básica y aplicada. En algunos casos se llega a técnicas de una manera empírica y aún accidentalmente, con pocas esperanzas de dilucidar completamente el proceso involucrado.

La tecnología que involucra películas delgadas semiconductoras ha avanzado considerablemente en la últimas décadas. Su desarrollo es consecuencia de la creciente aplicación de materiales en forma de películas delgadas para su utilización en dispositivos ópticos y electrónicos.

Uno de los objetivos principales del grupo de investigadores del Laboratorio de Semiconductores del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, es el implementar técnicas de alta eficiencia y bajo costo en el equipo (en operación y mantenimiento) para la deposición o crecimiento de películas delgadas semiconductoras, principalmente del grupo II-VI de la tabla periódica. La primer técnica que este equipo de investigadores implementó fue la técnica de crecimiento por baño químico [1, 2], posteriormente, variando las condiciones experimentales fue posible obtener películas de buena la calidad de CuS [3], PbS[4], ZnO[5], CdS a

temperatura ambiente [6]. Incluso se lograron por esta técnica, bicapas de CdS/PbS [7]. A la par se trabajó en la técnica sol-gel [8] la cual es una técnica muy prometedora en cuanto a aplicaciones prácticas sobre superficies topológicamente complicadas y de extensión considerable. Y por supuesto, se implementó la técnica de deposición por serigrafía, objeto del presente trabajo.

El interés de lograr películas delgadas se debe a que la gran mayoría de las aplicaciones de los materiales semiconductores en la actualidad es en forma de películas delgadas. Uno de los objetivos fundamentales del trabajo de investigación en el campo de la producción de películas delgadas semiconductoras, es la obtención de grandes áreas cubiertas de capas uniformes a través de técnicas sencillas, prácticas, rápidas y de bajo costo. Entre los semiconductores con un alto potencial para la tecnología moderna, se encuentra el sulfuro de cadmio (CdS) y el telururo de cadmio (CdTe), los cuales tienen características muy importantes tales como propiedades fotoconductoras, ópticas, luminiscentes y eléctricas que los sitúan como materiales de gran utilidad en la tecnología actual de dispositivos tales como las celdas solares, sólo por mencionar un caso.

El objetivo principal del presente trabajo, es implementar la técnica de deposición por serigrafía para la elaboración de películas semiconductoras, de materiales tales como: sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de cadmio contaminado con indio (CdS:In), telururo de cadmio (CdTe) y sulfuro de cadmio encapsulado en zeolitas (F9-CdS-X) sobre sustratos de vidrio. La técnica de deposición por serigrafía consiste en hacer una pasta con el material deseado, mezclado con otros compuestos que le dan a la pasta propiedades especiales, como la de adherirse al sustrato. Los compuestos adicionales pueden ser eliminados posteriormente, mediante un tratamiento térmico adecuado. Al final se obtiene una película delgada

del material seleccionado sin contaminantes indeseables y con propiedades muy similares a las del polvo que les dio origen.

Este método presenta algunas ventajas con respecto a otros métodos, entre la que podemos mencionar las siguientes:

- i) bajo costo de fabricación
- ii) alto grado de control sobre desechos tóxicos generados
- iii) bajo costo del equipo de fabricación de las películas
- iv) alto grado de sencillez del método de crecimiento
- v) bajo costo de operación

Mediante esta técnica se han preparado películas delgadas de materiales tales como: CdSe [9], ZnCdS [10], CdS y CdTe [11] entre otros.

El presente trabajo está estructurado de la siguiente manera; En el capítulo 2 se presentan algunas generalidades de los materiales semiconductores así como sus aplicaciones principales, además se hace una breve descripción de algunas técnicas de crecimiento y deposición de películas delgadas, mencionando solamente sus principales características. En el capítulo 3 se dan las proporciones en la cual son mezclados los diferentes componentes para obtener la pasta para la fabricación de las películas delgadas, así como las condiciones en las que se dio el tratamiento térmico a cada tipo de material. En el capítulo 4 se hace una breve descripción de los fundamentos físicos sobre el funcionamiento del equipo usado para la caracterización de las muestras obtenidas. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos de los diferentes materiales trabajados en la presente tesis. Finalmente, en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y las posibles direcciones en las que se puede continuar el presente trabajo.

Capítulo 2

Materiales Semiconductores

2.1.1 Generalidades

Un material semiconductor es un material cuya alta resistencia disminuye con el incremento de la temperatura o la presencia de impurezas, son materiales con una capacidad de conducción intermedia entre los conductores y los dieléctricos. La existencia del fenómeno de semiconductividad se explica mediante consideraciones de la física cuántica. Los electrones, se encuentran en los semiconductores en dos estados posibles de energía: a temperaturas baja se distribuyen en la banda de valencia, en la que se encuentran fuertemente ligados a los átomos y presentan un comportamiento aislador; al incrementar la temperatura, algunos electrones alcanzan la banda de conducción. Entre ambas bandas existe un intervalo de energías prohibidas para los estados electrónicos. Los electrones de la banda de conducción se denominan portadores tipo *n*, y los de la banda de valencia, de tipo *p*. La unión de semiconductores *p-n* constituye un diodo, mientras que el modelo *p-n-p* forma un triodo, base en la fabricación de transistores.

La conducción eléctrica resulta de que la banda de conducción se encuentra parcialmente llena. En un aislante eléctrico, la banda de valencia está completamente llena y la banda de conducción esta completamente vacía y su banda de energías prohibidas (gap) es amplia por lo que es difícil hacer pasar a los electrones de valencia a la banda de conducción. En contraste, en un semiconductor la banda de energías prohibidas es pequeña por lo que sus electrones pueden ser excitados

fácilmente de la banda de valencia a la banda de conducción por la absorción de energía. Para que esta transición se lleve a cabo es necesario que dicha energía sea mayor o igual que la banda de energías prohibidas del semiconductor. Por lo tanto, conociendo el valor del "gap" es posible calcular la energía necesaria para que los electrones del semiconductor pasen de la banda de valencia a la banda de conducción [12-14].

En un material conductor sus propiedades ópticas y eléctricas son debidas fundamentalmente a que la banda de conducción está parcialmente llena. Por esta razón, se requiere sólo una cantidad despreciable de energía para promover sus electrones en la banda de conducción a niveles de mayor energía en la misma banda. Lo cual explica por qué los metales son buenos conductores [13,14].

Como ya se mencionó una de las formas de excitar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es aumentando la temperatura; en un conductor al aumentar la temperatura (energía) disminuye la capacidad de conducir la corriente eléctrica ya que la vibración de los átomos se acentúa a mayores temperaturas y esto tiende a romper el flujo de electrones. Así, el desplazamiento de los centros iónicos de sus posiciones en la red es mayor y los electrones se dispersan más, reduciendo la corriente neta al reducir su movilidad. En un material semiconductor al aumentar la temperatura, la energía térmica promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. El aumento de electrones libres en la banda de conducción explica el aumento en la capacidad de los semiconductores para conducir la corriente eléctrica a altas temperaturas. También dependerá del número de electrones libres para transportar la carga [12-14].

La energía entre la banda de conducción y la banda de valencia se denomina banda de energías prohibidas o gap, como se puede apreciar en la figura 2.1 donde se presentan las bandas de energía para los distintos tipos de materiales.

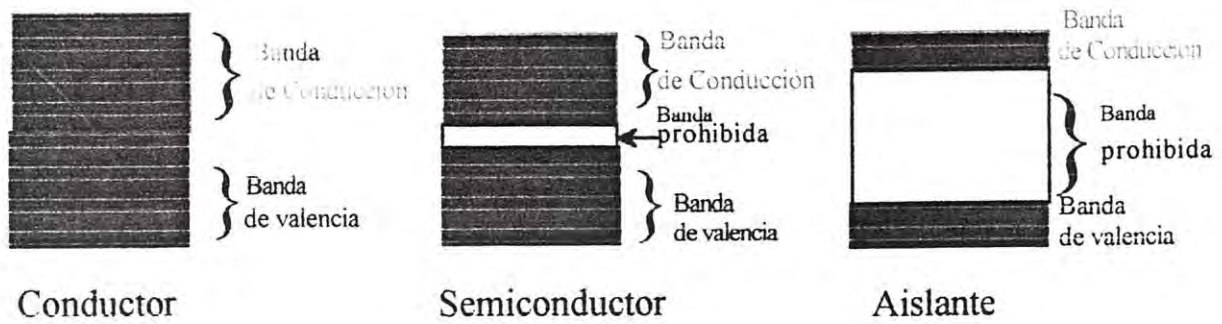


Fig. 2.1 Representación cualitativa de las bandas de valencia, conducción y prohibida en los diferentes materiales sólidos.

Vamos a examinar como se originan las bandas permitidas y prohibidas en un sólido. La idea fundamental es que un electrón en un cristal se mueve en una región de potencial periódicamente variable, en vez de hacerlo en un potencial constante

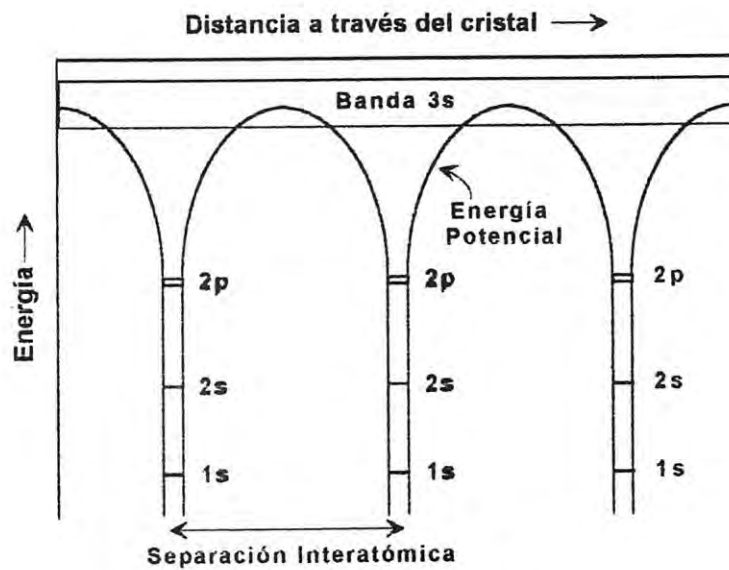


Fig No 2.2 .Energía potencial de un electrón en una ordenación periódica de iones positivos.

La longitud de onda de De Broglie λ de un electrón libre, de momento \mathbf{p} es $\lambda = h/p$ donde h es la constante de Planck. Es común tratar la situación de las ondas electrónicas en un cristal, sustituyendo λ por el número de onda K , ($K = 2\pi/\lambda$).

La ley de Bragg en función de K es $K = n\pi/(a \sin\theta)$. La reflexión desde las filas verticales de iones ocurre cuando la componente $K_x = n\pi/a$, de igual forma, la reflexión desde las filas horizontales ocurre cuando $K_y = n\pi/a$.

Si $K < \pi/a$; el electrón se puede mover libremente por la red en cualquier dirección.

Si $K = \pi/a$; el electrón no se puede mover en direcciones x o y , por difracción.

Si $K > \pi/a$; más se limitan las direcciones posibles de movimiento,

La región del espacio K que pueden ocupar los electrones de baja K sin ser difractados, recibe el nombre de primera zona de Brillouin. La segunda zona de Brillouin contiene electrones con $K > \pi/a$, que no se incluyen en la primera zona pero que tienen constante de propagación lo suficientemente pequeña para evitar la difracción por los conjuntos diagonales de planos atómicos.

El significado de las zonas de Brillouin se manifiesta cuando examinamos las energías de los electrones de cada zona. La energía de un electrón libre se relaciona con su momento \mathbf{p} de la siguiente manera; $E = p^2/2m$ y en función de su número de onda K , como $E = h^2 K^2/2m$. En la figura 2.3 se muestra como varía E con K en la dirección x .

En $K = \pi/a$ la energía tiene dos valores, el más bajo pertenece a la primera zona de Brillouin y el más alto a la segunda zona. El espacio definido entre las energías posibles entre la primera y la segunda zona de Brillouin, corresponde a la banda prohibida.

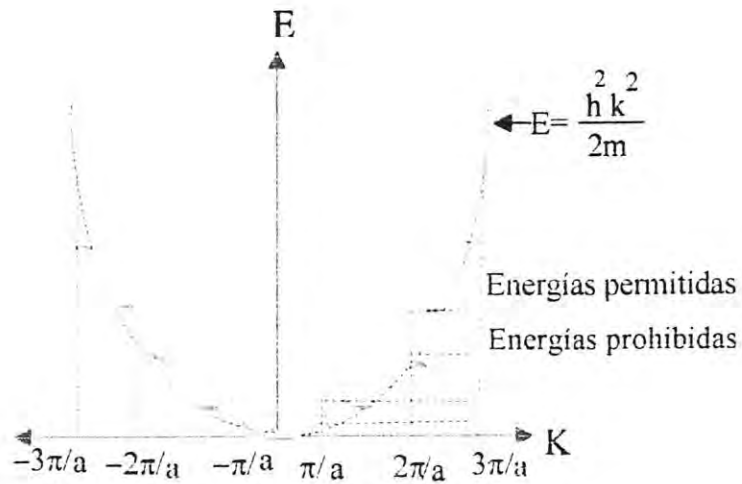


Fig. 2.3 Energía del electrón en función del número de onda K . La línea discontinua muestra como varía E con K para un electrón libre.

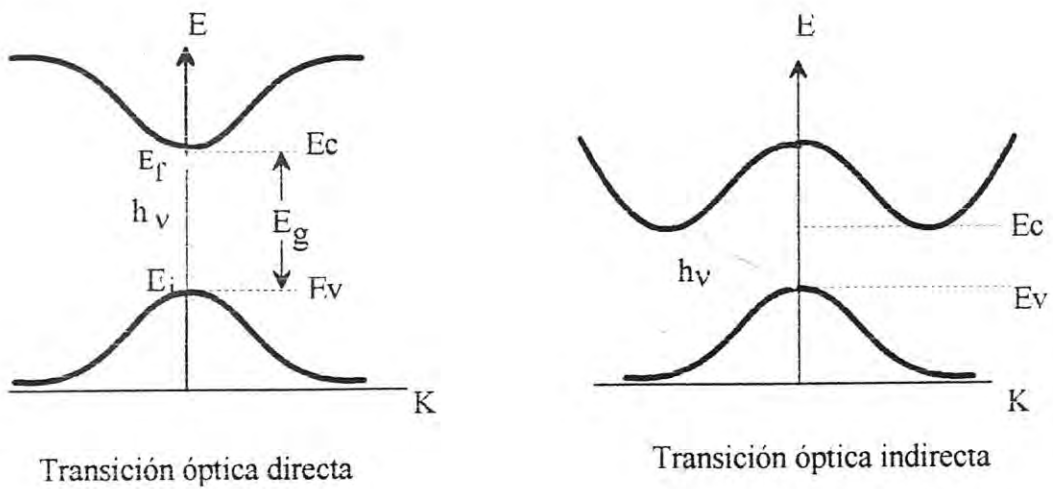


Fig.2.4 Transiciones ópticas

2.1.2 Aplicaciones

Los semiconductores han desempeñado un papel esencial en el espectacular auge de la electrónica. Tales materiales se presentan en estado natural, como el germanio y el silicio.

Semiconductor intrínseco, es aquel semiconductor en donde la promoción de electrones se da de la siguiente manera: A temperaturas altas los átomos que forman la matriz vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio. Estas vibraciones ocasionalmente confieren la suficiente energía a algunos de los electrones de los enlaces, facilitándolos para abandonarlo y moverse libremente dentro del cristal. Por ésta razón son denominados intrínsecos.

Semiconductor Extrínseco, en este tipo de semiconductores la generación de cargas es creada por la adición de ciertos tipos de impurezas, proceso conocido como impurificación o dopaje.

Los semiconductores pueden ser de tipo *n*, si la impureza aporta cargas negativas libres y cargas positivas fijas, y tipo *p* si ocurre lo contrario.

El transistor o triodo de cristal es un conjunto de tres semiconductores en contacto en el orden *pnp* o *npn*. Los cristales de los extremos están fuertemente dopados, al contrario de la región central, la cual es muy delgada. (la parte central recibe el nombre de base y las otras son el colector y el emisor)

Otra aplicación de los semiconductores la encontramos en las fotoceldas. Las fotoceldas son traductores fotoeléctricos, es decir, dispositivos que favorecen la transformación de un fenómeno luminoso en otro de naturaleza eléctrica y magnitud proporcional. Pueden ser de tres tipos: fotoemisivas, fotoconductoras y fotovoltaicas. En las células fotoemisivas o fototubos, el flujo luminoso determina la emisión de un haz de electrones por parte de un cátodo o electrodo negativo de plata, oro o

cobre. Los electrones, al aplicar una diferencia de carga también negativa, se aceleran mediante una diferencia de potencial y se recogen en un electrodo positivo o ánodo . El conjunto queda englobado en el interior de un tubo al vacío. Los fototubos de vacío se emplean en medidas fotométricas de precisión y los de gas en lectura de bandas sonoras de películas cinematográficas.

Las celdas fotoconductoras se sirven de las características de los semiconductores , de modificar su resistencia en función de la naturaleza del haz luminoso que incida sobre ellos. Al intercalar una celda fotoconductora en un circuito formado por una batería y una resistencia, la corriente eléctrica se modifica con el flujo luminoso.

Por último tenemos las celdas fotovoltaicas, las cuales bajo la influencia de la luz, actúan como generadores eléctricos y dan lugar a una corriente cuya intensidad está ligada a la del haz luminoso incidente.

2.2 Elaboración de Películas delgadas

Existen una gran cantidad de técnicas de crecimiento de materiales, y dentro de las diferentes técnicas existen variantes. En el presente trabajo mencionaremos solamente algunas generalidades de algunas técnicas, ya que un tratamiento completo queda fuera de los objetivos de la presente tesis. No existe un criterio definido para clasificar las técnicas de crecimiento, por ejemplo, podríamos clasificarlas de acuerdo con el estado de agregación en que se encuentran los precursores que serán depositados, según este modelo tendríamos técnica de *fase vapor, líquida y sólida* . Otra forma de clasificarlas es de acuerdo con el proceso termodinámico y desde este punto de vista tendríamos técnicas de equilibrio y las de no equilibrio. Y, una más, que es la que aquí se adoptará, es de acuerdo al proceso

de deposición: físico o químico. En el primer grupo tenemos: evaporación térmica, cañón de electrones, sputtering (devastamiento iónico), Epitaxia de Haces Moleculares (MBE), ablación láser, etc. En el segundo grupo tenemos las técnicas de sol-gel, baño químico y deposición por serigrafía, etc .

2.2.1 Evaporación Térmica

La evaporación térmica es la técnica más antigua de deposición de películas delgadas y es ampliamente usada aún en la actualidad para la deposición tanto de dieléctricos como de metales y aleaciones. En esta técnica, la generación de los reactivos se produce por vaporización (ya sea por ebullición, evaporación o sublimación) térmica del material, en un crisol previamente seleccionado de acuerdo a sus propiedades específicas, con la posterior condensación en el sustrato seleccionado. El proceso ocurre en condiciones completamente fuera del equilibrio termodinámico, de hecho el material a evaporar se encuentra a muy alta temperatura mientras las paredes de la campana de vacío se encuentran a temperatura ambiente. Rigurosamente no tiene sentido hablar por tanto de una presión en el sistema, dado que ésta será distinta en las diferentes regiones de la cámara de vacío, mucho menos durante el crecimiento de la película, por el hecho de existir un flujo del material evaporándose. No obstante, se utiliza el término de presión base, que es el valor indicado por un medidor de presión colocado convenientemente en la cámara, por medio de esta presión es posible medir la concentración de átomos y/o moléculas en el sistema así como determinar el flujo de partículas incidiendo sobre la superficie del sustrato. El vacío se logra por medio de dos bombas; una mecánica que hace un vacío primario de hasta 10^{-2} mbar ($1 \text{ bar} = 750 \text{ mm Hg}$) . y una difusora de aceite que logra un vacío de por lo menos 5×10^{-6} mbar.

mbar(1 bar = 750 mm Hg) . y una difusora de aceite que logra un vacío de por lo menos 5×10^{-6} mbar.

La corriente es suministrada por medio una fuente de corriente variable.

El espesor de la película depositada se controla por medio de una microbalanza con cristal de cuarzo o bien puede instalarse un monitor óptico. En la figura 2.5 se muestra un esquema de los componentes básicos de un equipo de evaporación térmica.

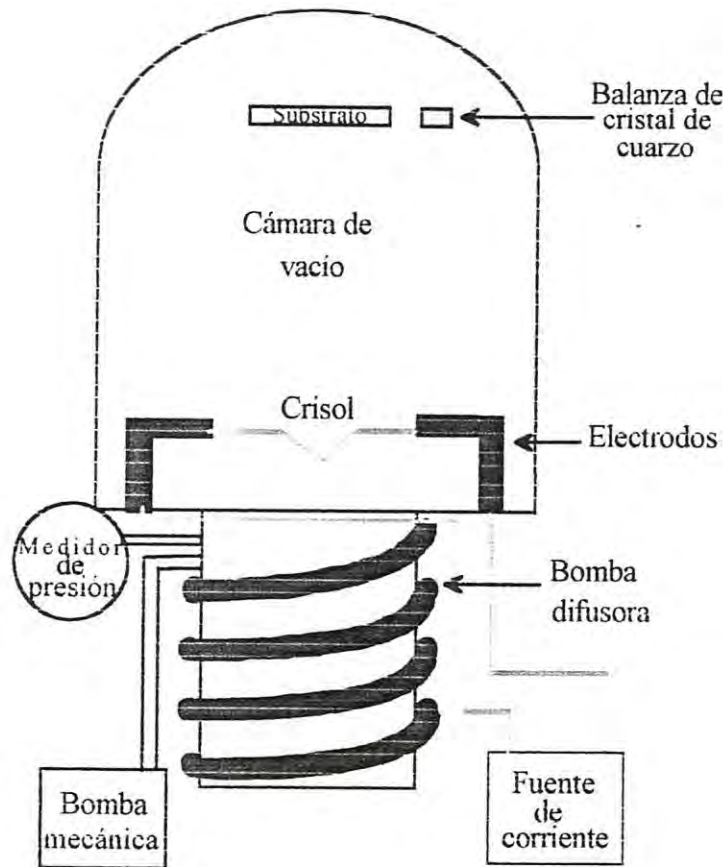


Fig. 2.5 Representación esquemática del equipo de evaporación por efecto Joule o evaporación térmica

2.2.2 Devastación iónica (Sputtering)

El uso del *Sputtering* con el propósito de crecimiento de películas siguió inmediatamente después de que se observara que la pared brillante de un tubo de descarga se cubriera con un depósito metálico en la región del electrodo negativo. Este descubrimiento se hizo hace más o menos un siglo, antes de las investigaciones de las descargas eléctricas en gases, y fue observado independientemente por Grove en 1852 y Plucker en 1858. Una de las primeras referencias de deposición por sputtering la hace Wrigth en 1877[15].

La técnica de erosión catódica por corriente directa (d.c sputtering), consiste en devastar una superficie (blanco) mediante el bombardeo de iones positivos de un gas inerte, acelerados por una polarización negativa del blanco, esta técnica es altamente efectiva cuando se trabaja con materiales conductores. Una variante es la técnica de erosión catódica por radiofrecuencia (r.f. sputtering) la cual es muy eficiente para crecer películas delgadas de materiales que por otros métodos resulta difícil, tales como óxidos y semiconductores altamente resistivos, además de materiales conductores. En este caso, el problema es que el blanco que inicialmente se encuentra a un potencial negativo, rápidamente se neutraliza con la carga positiva del bombardeo iónico, así que para sostener un bombardeo iónico sobre el blanco se hace necesario un voltaje de hasta 5 kV. La solución a este problema fue la aplicación alterna de un voltaje de polarización por radiofrecuencia. [16]

La erosión catódica es un proceso de transferencia de energía, en donde un ión incidente sobre el blanco produce un impulso primario sobre una partícula de la superficie. La partícula golpeada puede penetrar más en el material o ser expulsada violentamente. Las partículas expulsadas se depositan en el substrato, generando así

la película de alta homogeneidad y composición estructural semejante a la del blanco.

Se han desarrollado varios aparatos de *sputtering* en apoyo a las investigaciones del mecanismo de *sputtering* pero para la elaboración de películas el aparato más comúnmente usado es el que se muestra en la figura 2.6.

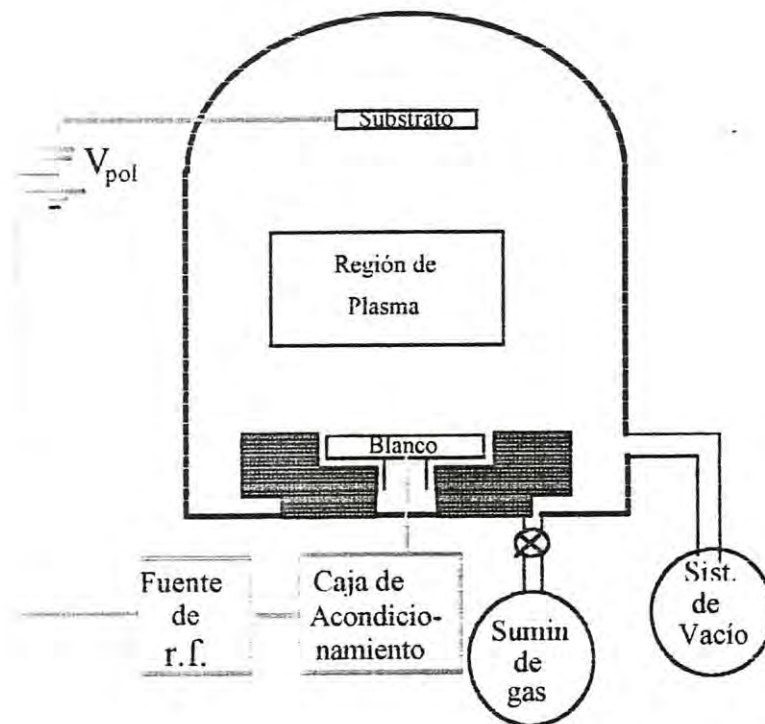


Fig. 2.6 Diagrama del sistema Sputtering por radiofrecuencia

2.2.3 Epitaxia de Haces Moleculares (MBE)

La epitaxia de haces moleculares es en principio una modificación de la técnica de evaporación térmica y la modificación fundamental es en el nivel de vacío. Para conseguir crecer capas puras con bajas velocidades de crecimiento es necesario un vacío elevado. Técnicamente este grado de vacío ($<10^{-8}$ torr; 1 torr = 1 mm Hg) se denomina ultra-alto vacío (UHV). El mismo se logra por medio de diferentes tipos de equipos como son bombas iónicas o turbomoleculares (no nos detendremos aquí en los detalles del funcionamiento de éstas). La presión base en una cámara MBE es del orden de 10^{-10} torr. La necesidad de este elevado vacío modifica substancialmente la construcción de la máquina con respecto a la evaporadora térmica. De hecho para alcanzar vacíos tan elevados, la cámara debe prepararse adecuadamente lo cual incluye además de la extrema limpieza de las diferentes partes, un adecuado proceso de calentamiento de todos los elementos para garantizar un adecuado degasamiento de todas las partes. Sin la realización de este proceso difícilmente se llegará a un vacío superior a 10^{-8} Torr. El mismo dura varios días y requiere energía y la ininterrupción del trabajo de la máquina. Por eso la construcción del sistema MBE debe tener en cuenta la posibilidad de introducir los substratos donde se crecerán las capas sin abrir al aire la cámara de vacío, sino pasando a través de cámaras intermedias. Por tanto deben ponerse reservas grandes de los diferentes materiales a evaporar de una sola vez en la cámara. Estos se colocan en las llamadas celdas de efusión y esto a su vez trae una complicación más que es la de aislar estas celdas unas de otras, pues no todas deberán calentarse en el mismo proceso y aún en el caso en que se calentaran, puede ocurrir que las temperaturas sean muy diferentes. Esto no es sencillo si tomamos en cuenta que entre unas celdas y otras hay apenas unos centímetros y entre ellas puede haber

diferencias de temperaturas de unos cientos de grados. Para ello las celdas se rodean con los llamados criopaneles por los cuales fluye N_2 líquido como material aislante. El N_2 cumple también la misión de proporcionar una superficie muy fría en el interior de la cámara en la zona entre las celdas donde el material tenderá a depositarse evitando la contaminación cruzada. .

La generación de los reactivos se produce por evaporación térmica de los elementos o los compuestos. El transporte hacia la superficie se produce por medio del haz molecular en presencia de un ultra-alto vacío. En MBE el número de moléculas que llega a la superficie es suficientemente grande y el crecimiento de la capa estará determinado por la rapidez con que éstas puedan incorporarse a la superficie. Vamos a analizarlo en detalle, inicialmente las moléculas que arriban a la superficie son físicamente absorbidas. Esto significa que son absorbidas sin que ocurra el enlace químico, o sea sin que haya transferencia de electrones. Estas moléculas quedarán ligadas al sólido por fuerzas del tipo de Van der Waals , la energía de enlace asociada con este tipo de interacción es muy baja y es por eso que muchos de estos átomos son a su vez reevaporados y no pasan a formar parte del cristal. Para que ocurra realmente la adsorción química, donde los átomos pasarán a ocupar lugares fijos dentro de la red cristalina, o sea reaccionan químicamente con el cristal deben cumplirse dos condiciones: que los átomos absorbido se agrupen formando ciertos conglomerados y que lleguen a determinadas posiciones del cristal donde es alta la probabilidad de la adsorción química. La técnica MBE posee grandes ventajas con respecto a otras. Entre ellas se destacan la alta pureza del material como consecuencia del alto vacío la perfección cristalina de los materiales crecidos debido al buen control que se obtiene y la baja temperatura de crecimiento. Buen control del espesor de las capas

2.2.4 Ablación Láser

El uso del láser es una herramienta adecuada y poderosa para la modificación y reestructuración de superficies y para la producción de películas delgadas. Existe una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos de la investigación científica: Tecnología de Películas Delgadas, Microelectrónica, Óptica, Telecomunicaciones, etc.

Experimentalmente la deposición de películas delgadas por ablación láser no es complicada. Sin embargo, a pesar de esta simplicidad, la interacción láser-sólido que conduce a los procesos evaporación/ablación es extremadamente compleja. La explicación teórica del mecanismo es multidisciplinaria e involucra procesos de equilibrio y de no equilibrio.

Conceptual y experimentalmente, la deposición por láser pulsado (DLP) es una técnica en extremo sencilla, quizás la más simple de las técnicas de crecimiento por métodos físicos de películas delgadas [17], en ella se emplea la radiación láser para vaporizar o devastar el material del blanco, el cual es depositado sobre el substrato, ubicado en el interior de la campana de vacío. Al impactar la radiación láser sobre la superficie del material sólido, la energía electromagnética es convertida primero en excitación electrónica y luego en energía térmica, y posiblemente mecánica, provocando consecuentemente la evaporación, ablación, excitación y formación de plasma.

Esta técnica de evaporación nace unos cuantos años después de la aparición del primer láser. El carácter de la interacción entre la radiación láser y los sólidos, depende de una serie de factores entre los que se encuentran la potencia del haz incidente, la duración del pulso y la longitud de onda del láser empleado, y por supuesto de las propiedades ópticas y termodinámica del sólido irradiado. Se han

utilizado varios tipos de láseres en estos trabajos, desde los de Rubí en etapas tempranas, hasta los de Nd:YAG como el que tenemos aquí en el DIFUS, en la actualidad se utilizan los láseres exímeros. Se ha trabajado en régimen continuo o pulsado y en un amplio rango de potencia y longitud de onda que van del infrarrojo lejano (láser TEA-CO₂ $\lambda = 10600$ nm) hasta el ultravioleta (láser exímero, $\lambda = 249$ nm).

En comparación con otras técnicas de evaporación en fase de vapor, la técnica de (DLP) es relativamente sencilla. No se requiere resistencia, ni cañón , ni electrodos de descarga pues la evaporación y formación de iones se produce utilizando radiación láser proveniente del exterior de la cámara de vacío. El aprovechamiento de la potencia consumida es más eficiente y localizado que en el calentamiento resistivo o por cañón electrónico, lo que incrementa los valores de la temperatura local alcanzables y reduce la radiación térmica emitida por la superficie del blanco. Tampoco se requieren recipientes para el material fuente. Esto tiene dos implicaciones principales: Disminuye la cantidad de impurezas y es posible evaporar materiales muy reactivo sin que reaccionen con recipientes que están a altas temperaturas.

Para la elaboración de películas delgadas por ablación láser es necesario un montaje como el que se muestra en la figura 2.7, donde el láser se coloca perpendicularmente frente a la tarjeta o pastilla del material con el cual deseamos trabajar, a una distancia de 70 cm, en el camino de la luz láser y a una distancia de 30 cm de la pastilla se coloca una lente convergente con el fin de reducir el área expuesta a la radiación láser. El substrato se coloca sobre una base giratoria (motor) frente a la pastilla, a una distancia de 2 cm formando un ángulo de 15° con respecto a la normal a la pastilla.

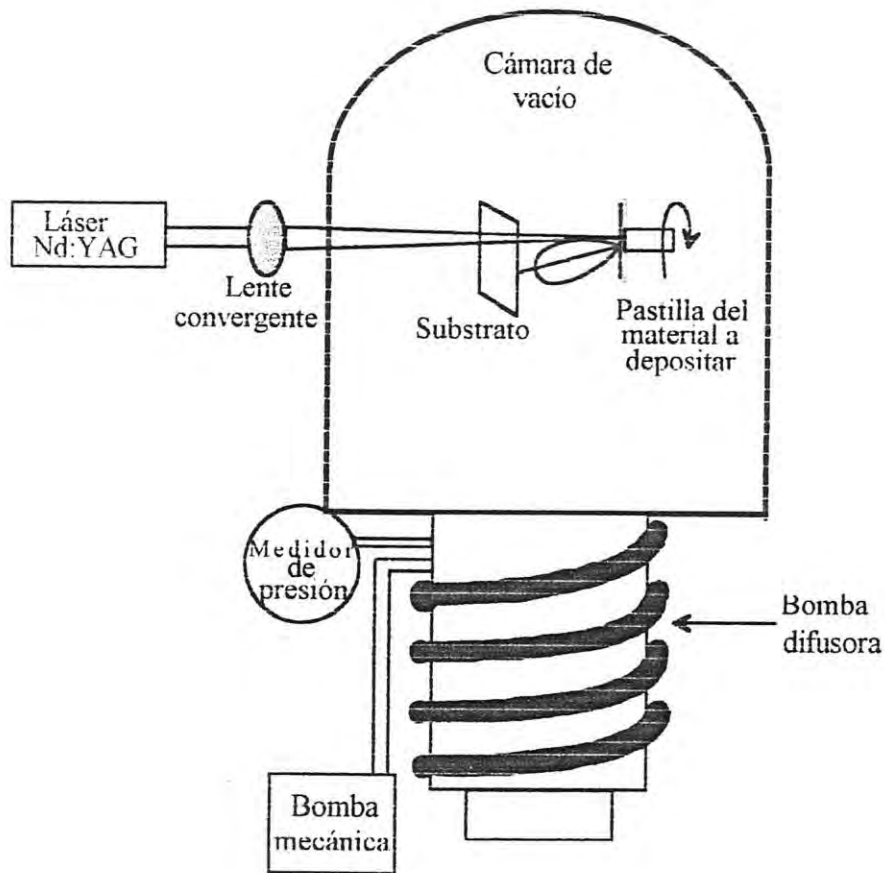


Fig. 2.7.- Representación esquemática del montaje para la elaboración de películas delgadas por ablación láser

2.2.5 Deposición por Baño químico

Es innegable la gran dificultad para adquirir equipo altamente especializado para el depósito controlado de películas delgadas semiconductoras, pues las limitantes económicas de nuestra Universidad son tan reales como la misma necesidad de adquirir dicho equipo. Estas limitantes han obligado al grupo de investigadores del Laboratorio de Semiconductores del CIFUS a implementar técnicas altamente efectivas y cuyo equipo necesario tiene muy bajos costos, tanto de adquisición como de mantenimiento, como lo son las técnicas de: *baño químico*, *sol-gel* y por supuesto, la de *serigrafía*.

La técnica de deposición por baño químico (DBQ) es una técnica de bajo costo que ha sido utilizada para depositar capas de diferentes materiales entre los cuales se encuentran CdS[1,6], PbS[4], ZnO[5] y CuS

Esencialmente la técnica DBQ consiste en provocar una reacción química controlada, a partir de una solución acuosa sobresaturada [18]. Debido a esto, las temperaturas son bajas, por debajo de la temperatura de ebullición del agua. A temperaturas tan bajas no es posible la obtención de monocristales, por tanto esta técnica es utilizada para el depósito de capas policristalinas.

Los primeros trabajos reportados datan desde 1910, y tratan fundamentalmente de la deposición de películas delgadas de PbS [19]. Los principios básicos de la deposición por baño químico de películas delgadas semiconductoras han sido presentadas por Chopra *et-al* [20], quienes inspiraron a muchos investigadores para iniciar su trabajo en esta área.

El número de materiales que pueden ser producidos por esta técnica pueden multiplicarse para los años venideros. Esto debido a la facilidad de producir películas de multicapas, los cuales al someterlos a tratamientos térmicos promueven

Una condición importante que se debe tener en cuenta es la disponibilidad de centros de nucleación sobre el sustrato. Estos centros se forman por la unión del hidróxido del metal sobre la superficie del sustrato. El grupo hidroxilo será sustituido por los iones no metálicos (S^{2-} , Se^{2-} , etc.) los cuales formarán la capa inicial del metal calcogénico [22].

Etapas para la formación de películas delgadas por DBQ

En el proceso de formación de una película delgada por deposición de baño químico, se distinguen cuatro etapas que caracterizan el desarrollo de la película, que son: incubación, formación de núcleos, crecimiento y etapa final [23].

Incubación. Durante este tiempo los diferentes equilibrios químicos se están estableciendo en la mezcla recién preparada.

Nucleación. En este período el sustrato sobre el cual será depositada la película del material semiconductor es cubierto inicialmente con una capa de hidróxidos del metal. Esta capa de hidróxidos es removida después por una de sulfuro que involucra sus respectivos iones sulfuro. La velocidad de formación de los núcleos es más alta cuando se encuentra la mezcla sobresaturada, esto significa un aumento en la velocidad del crecimiento de la película al mismo tiempo que se observa la presencia de partículas pequeñas.

Crecimiento. En este período los iones metálicos y del sulfuro presentes en la mezcla, se van depositando sobre la capa primaria del sustrato catalítico de sulfuro metálico y se va incrementando el grosor de la película.

Final. Durante este período se observa la formación de precipitado en forma de polvo fino del mismo material sobre la superficie de la película. El grosor de ésta ya no muestra incremento alguno y en algunos casos hay un desprendimiento de la película depositada sobre el sustrato.

La figura 2.8 muestra los componentes principales de la técnica DBQ

La deposición se realiza en un sustrato previamente seleccionado (generalmente vidrio) el cual es colocado en el baño a una temperatura definida y controlada.

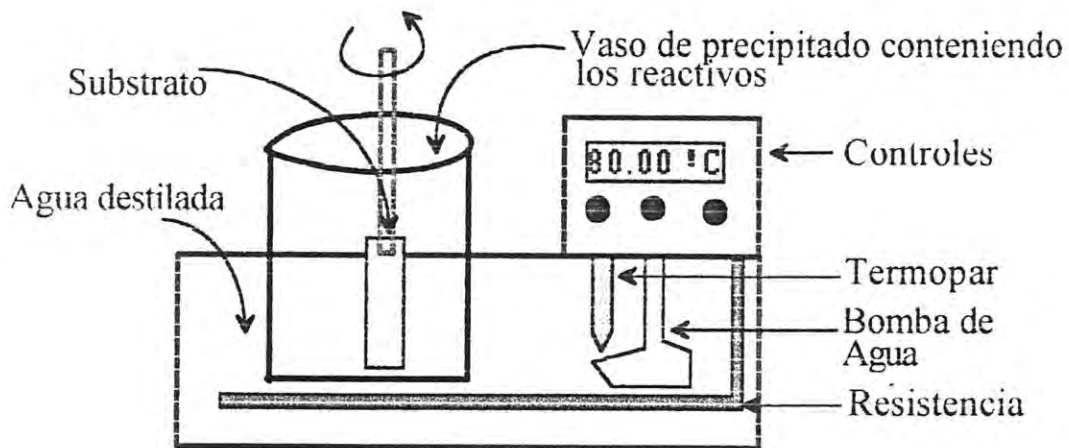


Fig. 2.8 Arreglo experimental de la técnica de crecimiento por DBQ

2.2.6 Sol-Gel

Un *sol* es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Se le da el nombre de proceso *sol-gel* [8,24] a cualquier proceso que involucre una solución o *sol* que experimente una transición de sol a gel. Una solución tiene una fase líquida, mientras que un sol es una suspensión estable de partículas coloidales. En la transición, la solución o sol se convierte en una masa rígida porosa. La transición *sol-gel* en este caso es no reversible. Se utilizan compuestos inorgánicos o metalorgánicos como precursores. Estos compuestos son hidrolizados y condensados en solventes acuosos para formar polímeros inorgánicos compuestos.

El primer paso es elegir el reactivo correcto [25]. El ortosilicato de tetraetilo (TEOS), es más frecuentemente utilizado de todos los alcóxidos de silicio disponibles, debido a que reacciona lentamente con el agua, llegando al equilibrio como un silanol complejo. El TEOS es un líquido incoloro, tiene una densidad de 0.9 g/cm³, es el producto de la reacción del SiCl₄ con el etanol, Si(OC₂H₅)₄, es fácil y seguro de manejar.

El proceso *sol-gel* es una técnica versátil, que permite la incorporación de metales u otros materiales en sus matrices. La introducción de metales en la matriz del vidrio por el proceso *sol-gel* tiene una fuerte influencia sobre las bandas de absorción en el visible. La coloración en este tipo de vidrios es producido por dos mecanismos; uno es el debido a la transición interatómica de átomos intersticiales influenciados por el campo ligante de los oxígenos vecinos [26], y por otra parte, a la absorción y dispersión de las partículas coloidales. Los metales de transición en matrices de sílice pueden producir un amplio espectro de colores dependiendo del tipo de átomo y del medio ambiente local en que ellos se encuentran [26]. En general, las dispersiones coloidales de metales presentan bandas de absorción en el

espectro visible [27,28]. El proceso *sol-gel* es utilizado para depositar recubrimientos vítreos sobre varios tipos de sustratos, tales como cerámicos, metales, vidrios, etc. Las propiedades físicas de los sustratos son ampliamente modificadas por el recubrimiento vítreo[24].

La obtención de recubrimientos con características específicas para ciertas aplicaciones se ha intensificado en los últimos años. Las técnicas que normalmente se utilizan para obtener este tipo de recubrimiento, son la evaporación térmica y la pulverización catódica (sputtering), las cuales de modo general presentan un alto costo y son de difícil aplicación a grandes áreas. Además, la preparación de recubrimientos dieléctricos químicamente estables, presenta algunas desventajas cuando se aplican utilizando las técnicas tradicionales. Entre estas desventajas se encuentran sus altos puntos de fusión, lo cual se traduce en razones de crecimiento muy bajas. La tendencia actual está dirigida al desarrollo de tecnologías que permitan resolver los problemas citados arriba. El proceso *sol-gel* es una tecnología recientemente reactivada que ha probado ser técnica y económicamente viable, para conseguir este tipo de recubrimientos. Cabe también resaltar en este punto las bondades que podrían hacer atractivo el proceso *sol-gel*, para algunas aplicaciones de interés. Por este proceso se pueden recubrir simultáneamente el interior o exterior de formas complejas. Además, los recubrimientos aplicados son de alrededor de un micrometro de espesor, logrando recubrir uniformemente grandes áreas con una buena adherencia. Adicionalmente, el equipo no es costoso y los recubrimientos pueden ser aplicados en diversos tipos de sustrato. La aplicación de los recubrimientos se logra a temperatura ambiente; aunque son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos.

2.3 La técnica de Serigrafía

La tecnología de elaboración de películas delgadas por la técnica de serigrafía ofrece una respuesta flexible y económica al problema de delineación del patrón de la rejilla sobre una celda solar, conjunto de interconexiones así como la misma película semiconductor. En este caso la pasta formada con el material deseado es impreso o depositado por el método convencional (en el sentido comercial de la impresión por serigrafía) sobre un substrato el cual puede ser conductor, semiconductor o dieléctrico. Posteriormente la película recibe un tratamiento térmico controlado para eliminar los residuos indeseables.

El capital de inversión, así como los costos de operación son sumamente bajos, tampoco es necesario ser un operador altamente calificado para aplicar esta técnica.

2.3.1 Aspectos físicos de la deposición por serigrafía

Para la aplicación de esta técnica de deposición, es necesario que el substrato reúna las siguientes características:

- * Superficie uniforme, permitiendo una adecuada adhesión.
- * Resistencia a las altas temperaturas (del orden de los 500 °C).
- * Alta resistencia mecánica.
- * Compatibilidad química con la película que se desea depositar.

En principio se puede usar alguna cerámica, tal como la alumina o la zirconia, pero los substratos de vidrio son apropiados para la deposición de películas semiconductoras, tienen alta pureza y reúnen las características antes mencionadas. La topología de la superficie del substrato juega un papel muy importante en la deposición por la técnica de serigrafía. Una superficie excesivamente lisa da como

consecuencia una mala adhesión de la película depositada. Mientras que una superficie demasiado rugosa, hace difícil reproducir el espesor de la capa. Los menores espesores posibles de obtener mediante esta técnica son de aproximadamente $1 \cdot 10^{-6}$ m.

En la mayoría de las veces, la tolerancia en el espesor, ancho y largo de la película depositada, tienen una variación de aproximadamente 10^{-6} m. Las dimensiones del sustrato varían de acuerdo a los requerimientos específicos o gustos personales. En nuestro caso usamos portaobjetos de 1 X 25 X 75 mm, de la marca WVR.

Como ya se dijo anteriormente, el sustrato debe ser compatible con las características del material a depositar, generalmente no hay problemas. Sin embargo, al preparar ciertos materiales para alguna aplicación específica, es recomendable considerar el coeficiente de dilatación superficial, ya que una diferencia considerable repercute en la adhesión y calidad de la película, llegando a producir deformaciones en la red cristalina[29].

2.3.2 Procedimiento de deposición

El procedimiento para la deposición por serigrafía, inicia con la limpieza del sustrato por medio de un ataque químico al sustrato con el fin de eliminar completamente los residuos de grasa y cualquier otra sustancia que pueda estar adherida, así como un lavado primario con agua y jabón, para posteriormente hacerlo con acetona y metanol en un limpiador ultrasónico. Al mismo tiempo se elabora una pasta del material deseado, mezclado con otras sustancias que favorecen la adherencia y la elección de una malla, tan fina como sea necesaria de acuerdo al patrón que se desee, en el presente trabajo se usó malla de Nylon de 120

hilos por pulgada. En la figura 2.9 se muestra un esquema ilustrativo del dispositivo usado para la aplicación de dicha técnica.

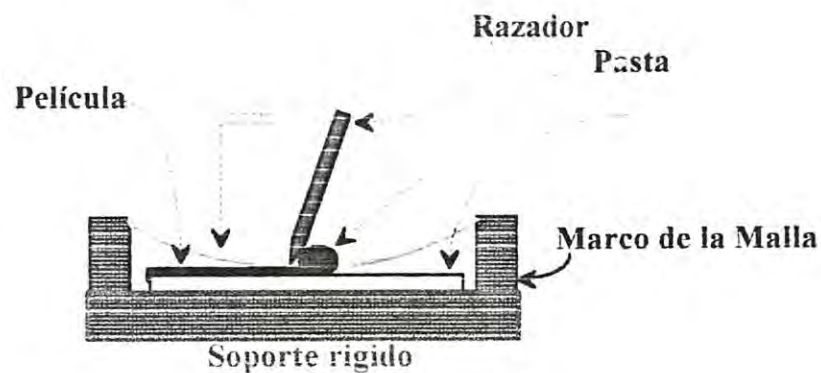


Fig. 2.9 Representación esquemática de la deposición por Serigrafía

El sustrato se coloca sobre una base firme, justamente debajo de la malla. El patrón sobre la malla se hace fotolitográficamente, de tal modo que la malla queda transparente únicamente en la región deseada, dependiendo de la forma que se quiera dar a la película depositada. y tomando un rizador flexible se oprime suavemente -aunque firme- la pasta formada por el material al mismo tiempo que se desliza sobre la malla formando un ángulo de 45° con respecto a la vertical, deflectando a la malla y haciendo contacto con el sustrato, forzando al material a través de la malla, enseguida se levanta la malla y queda una capa de material sobre el sustrato. El sustrato se deja a temperatura ambiente por aproximadamente 20 minutos para conseguir que el espesor de la película sea homogéneo.

El arreglo experimental para la deposición de películas por este método, consta de los siguientes componentes básicos.

- i) La malla montada en un marco rígido.
- ii) El sustrato montado sobre un soporte firme, el cual se controla manualmente.
- iii) rizador o espátula.

La pasta es aplicada manualmente con el rizador o espátula, sin embargo es posible diseñar un rizador automático en el cual se controle la presión sobre la malla así como la velocidad del rizador.

La malla puede ser de cualquier material, pero lo más recomendable es que sea de acero inoxidable o bien de nylon (malla comercial). La tensión de la malla depende de las dimensiones del marco, el diámetro de los hilos que la forman, así como la habilidad del tapicero que la monta.

2.3.3 Cualidades de la impresión

Las características de la pasta, así como su viscosidad y tensión superficial tienen una fuerte influencia sobre la calidad de impresión. Una característica importante de la película impresa es su espesor y el patrón de definición. Si se desea obtener una película delgada, deben observarse las siguientes recomendaciones :

- * Baja viscosidad de la pasta
- * Alta presión del rizador
- * Alta velocidad de rasado

Como es de esperarse, las capas gruesas se obtienen atendiendo el inverso de estos parámetros. Ahora, si nuestro objetivo es conseguir películas con espesor uniforme, debemos atender las siguientes sugerencias:

- * Velocidad constante del rizador
- * posición paralela entre substrato y malla
- * Cantidad suficiente de pasta sobre la malla
- * Viscosidad adecuada (punto de fluidez semejante al de la masa para hot cakes)

La definición del patrón puede estropearse por bordes desiguales, llenado insuficiente o lunares. Una mala impresión es consecuencia de:

- * Malla con sobreuso, generalmente, después de un uso de mas o menos 15 veces, las huellas de desgaste en la malla, son notables en la película.
- * Rizador desgastado no uniformemente.
- * Presión insuficiente del rizador
- * Substrato demasiado rugoso.

Los lunares en la película son causados por:

- * Áreas bloqueadas en la malla
- * Alta viscosidad en la pasta
- * Baja presión del rizador
- * Rizador muy blando o muy duro
- * Ángulo inadecuado de rasado
- * Alta velocidad del rasado.

La etapa final de la elaboración de una película delgada por la técnica de serigrafía, inicia justo después de la deposición y lo podemos resumir en cuatro pasos:

- i) Homogeneización de la pasta
- ii) Secado
- iii) Eliminación de residuos orgánicos
- iv) Tratamiento térmico

El patrón, inmediatamente después de la deposición consiste de una serie de puntos discretos de pasta, con la forma y dimensiones de los orificios de la malla. El substrato con la película depositado, debe colocarse en posición horizontal y protegido del polvo a temperatura ambiente durante algunos minutos para permitir

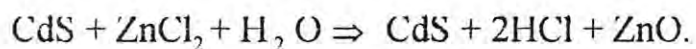
que el espesor de la capa se uniformice, el tiempo depende de las características de la pasta.

El secado se realiza a una temperatura de 120 °C durante 1 h. lo que permite eliminar los elementos volátiles. Un secado inadecuado repercute, en el mejor de los casos, en la aparición de ampollas y grietas superficiales, y en el peor, favorece reacciones indeseables las cuales dejan residuos difíciles y en ocasiones imposibles de eliminar. En nuestro caso, el secado inadecuado en las películas de CdS favorecían la formación de ZnO y CdO, el CdO tiene una alta conductividad eléctrica y se evapora arriba de los 700 °C [30]

Los materiales residuales presentes en la película después del secado se eliminan a mediana temperatura, aproximadamente 200 °C.

El tratamiento térmico, es el paso final en la elaboración de la película, con el se eliminan los residuos, además de favorecer la adhesión entre película y sustrato. Las propiedades importantes de la película delgada dependen de un tratamiento térmico adecuadamente controlado, tanto del gradiente de temperatura como de la estabilidad de la temperatura final y la atmósfera en que se da este tratamiento. En nuestro caso las películas de CdS y CdS:In fueron tratadas en presencia de un flujo de 2 litros por minuto de nitrógeno gaseoso, con un incremento de 1°C/min., temperatura final de 525 °C durante 2 h.

En este punto se hace necesario hacer algunos comentarios sobre la importancia que tiene esta última etapa de la fabricación de películas semiconductoras por la técnica de serigrafía. Podemos balancear la ecuación de la siguiente manera:



Si el tratamiento térmico es adecuado, en el lado derecho de la ecuación anterior, tenemos sulfuro de Cadmio, únicamente, que es nuestro objetivo.

Las reacciones químicas que ocurren durante el tratamiento térmico, pueden expresarse en forma muy general, de la siguiente manera:

Reactivos \longrightarrow Producto intermedio \longrightarrow Resultado final

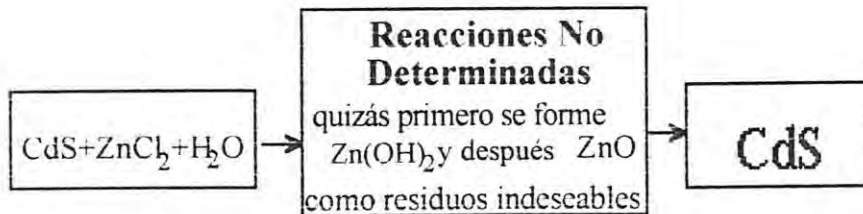


Fig. 2.10 Esquema cualitativo del proceso de reacción durante el tratamiento térmico

En este proceso existe un parámetro de suma importancia, el cual podríamos llamarle velocidad de reacción o bien razón de reacción, el cual etiquetaremos con "Rr", esta razón de reacción es función de: la concentración de los reactivos y de las propiedades específicas de los mismos así como tiempo, temperatura y atmósfera en que se lleva a cabo este tratamiento.

Para un material específico, la mayoría de estas variables son fijas, siendo el tiempo y la temperatura variables decisivas para el control de las reacciones. La razón de reacción se puede expresar por la siguiente relación

$$Rr = Ae^{-\frac{B}{T}} \quad 2.1$$

donde A y B son constantes arbitrarias y T es la temperatura. Estas reacciones que ocurren durante el tratamiento térmico pueden ser entre:

- * Los componentes de la mezcla.
- * La pasta y el substrato.
- * La pasta y su medio ambiente.

2.4 Sulfuro de Cadmio y Telururo de Cadmio

2.4.1 Propiedades físicas y químicas

Uno de los semiconductores de mayor interés es el CdS, que tiene un alto potencial para la tecnología moderna. Es un semiconductor binario del grupo II-VI. Entre las características físicas y químicas que tiene el CdS se encuentran las siguientes:

Es un material de color amarillo que se puede encontrar en forma de polvo o en películas delgadas, siendo esta última la forma que se estudió en este trabajo. Tiene un peso molecular de 144.47 g/mol, punto de fusión 1750°C, densidad de 4.82 g/cm³. Es insoluble en agua y soluble en ácido clorhídrico diluido, su estructura es cristalina cúbica centrada en las caras o hexagonal debido a la organización de los átomos de cadmio y azufre, siendo esta última la forma más estable de este compuesto. En la figura 2.10, vemos la geometría de estas estructuras. Tiene un ancho de banda prohibida (E_g), de 2.58 eV a 0 K y de 2.53eV a 300 K,

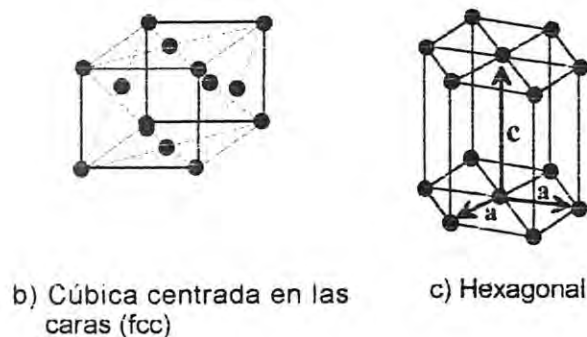


Fig. 2.11.- Estructura cúbica y hexagonal del CdS

Localización de los picos de difracción de rayos X característicos del sulfuro de cadmio en su estructura hexagonal

d [Å]	2θ	int	h k l
3.5851	24.8377	52	1 0 0
3.3598	26.5326	91	0 0 2
3.1638	28.2093	100	1 0 1
2.4519	36.6552	29	1 0 2
2.0705	43.7241	48	1 1 0
1.8998	47.8865	50	1 0 3
1.7931	50.9327	8	2 0 0
1.7627	51.8758	31	1 1 2
1.7325	52.8494	15	2 0 1
1.6799	54.6395	5	0 0 4
1.5819	58.3391	3	2 0 2
1.5213	60.9022	3	1 0 4
1.3998	66.8428	15	2 0 3
1.3654	68.7587	5	2 1 0
1.3207	71.4338	8	2 1 1
1.3045	72.4604	4	1 1 4
1.2586	75.5533	9	1 0 5

Tab. 2.1 Localización de los picos de difracción del CdS hexagonal
longitud de onda de rayos X, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$

El Teluro de Cadmio tiene un peso molecular de 240.01 g/mol, punto de fusión 1121°C, densidad de 5.85 g/cm³. Es un compuesto de los grupos II y VI usado para la conversión de energía luminosa a energía eléctrica ya que es de los

semiconductores cuya energía de banda prohibida coincide con la de los fotones de la luz visible. Su banda de energía prohibida (E_g) es de 1.5 eV, la cual casi corresponde con la del espectro de luz solar, la región visible del espectro se extiende de 350 nm hasta 750 nm. lo que corresponde a un intervalo de energías entre 1.65 y 3.5 eV, esto significa que fotones con energía de ese orden , excitan electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción..

El CdTe tiene estructura de banda tipo-transición-directa de modo que el coeficiente de absorción es grande para luz con longitud de onda por debajo del borde de absorción[31].

La absorción intrínseca o fundamental, está relacionada con las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción[32]. La transición directa quiere decir que el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción en la misma posición del vector de onda K del electrón.

En la tabla 2.2 se presenta la localización de los picos de difracción de rayos X característicos del CdTe en su estructura cúbica.

$d [\text{Å}]$	2θ	int	h k l
3.74	23.75	100	1 1 1
2.29	39.31	60	2 2 0
1.95	46.43	30	3 1 1
1.61	56.82	6	4 0 0
1.48	62.35	10	3 3 1
1.32	71.21	10	4 2 2
1.24	76.29	84	5 1 1

Tab. 2.2 Localización de los picos de difracción del CdTe Cúbico longitud de onda de rayos X, $\lambda = 1.542 \text{ Å}$

En la tabla 2.3 se presenta la localización de los picos de difracción de rayos X característicos del CdTe en su estructura hexagonal.

d [\AA]	2θ	int	h k l
3.98	22.319	90	1 0 0
3.75	23.707	100	0 0 2
3.52	25.281	80	1 0 1
2.73	32.716	30	1 0 2
2.29	39.222	100	1 1 0
2.11	42.717	80	1 0 3
1.99	45.425	75	2 0 0
1.91	47.331	25	2 0 1
1.75	52.068	16	2 0 2
1.55	59.429	40	2 0 3
1.49	62.027	25	2 1 0
1.46	63.588	25	2 1 1
1.40	66.654	30	1 0 5
1.32	71.214	30	3 0 0
1.28	73.660	30	2 1 3
1.24	76.154	20	0 0 6
1.19	80.350	20	1 0 6

Tab. 2.3 Localización de los picos de difracción del CdTe Hexagonal longitud de onda de $R_x = 1.542 \text{ \AA}$

2.4.2 Aplicaciones

La celda fotovoltaica de Cds/CdTe es considerada como uno de los tipos más promisorios de celda solares de alta eficiencia [11]

El CdTe es un material muy atractivo en la elaboración de celdas solares debido a su casi óptima banda de energía prohibida. El desempeño de películas delgadas de CdS/CdTe, es un modelo de celda solar sobre la que se está trabajando continuamente, en los últimos años se ha logrado, en estas celdas, una eficiencia superior a 15% [33,34]. Es bien conocido el hecho de que la unión CdS/CdTe juega un papel muy importante en la conversión fotovoltaica.

Por lo tanto, podemos decir que tanto el CdTe como el CdS son materiales altamente prometedores para producir celdas solares altamente eficientes y de bajo costo.

2.5 Zeolitas.

Los cristales son ordenaciones tridimensionales de átomos neutros. El cloruro de sodio (la sal de mesa), se compone de átomos de sodio con carga positiva (cationes) y de átomos de cloro con carga negativa (aniones). Hay, sin embargo, una clase singular de cristales que admiten y retienen no sólo moléculas pequeñas sino también moléculas grandes. Estos enigmáticos cristales son las **zeolitas**. Son una clase de Aluminosilicatos cristalinos con un esqueleto aniónico rígido que tiene canales y cavidades bien definidas, están constituidas por átomos de Silicio (Si), Aluminio (Al), Oxígeno (O) e Hidrógeno (H). Las cavidades también contienen cationes que pueden ser intercambiables como Sodio (Na), Potasio (K), Calcio (Ca), Bario (Ba) y Magnesio (Mg).

Durante los últimos treinta años los químicos han estado aprendiendo a darles los más diversos usos, en beneficio de la humanidad. Producción de gasolina más barata que petróleo crudo[35]; un espectacular y nuevo proceso para convertir metanol (alcohol de madera) en combustibles de alto octanaje, sin nitrógeno ni azufre. Las zeolitas permiten obtener gasolina más baratas al facilitar la destilación fraccionada de los hidrocarburos. Elaboración de fibras sintéticas más asequibles; métodos más baratos para el control de sustancias radiactivas y la remoción de sustancias nitrogenadas; y la producción de detergentes más energéticos, son algunas de las aplicaciones en que las zeolitas desempeñan un papel decisivo.

Con la invención de técnicas para sintetizar zeolitas en grandes cantidades en la forma sodio (es decir, con catión sodio), fue posible utilizarlas en la fabricación de detergentes en polvo, en los cuales sirven de intercambiadores de cationes para ablandar el agua dura que se utiliza para lavar ropa. Las propiedades de intercambio de cationes de las zeolitas se aprovechan también para eliminar desechos tóxicos de soluciones acuosas. Al tostar las zeolitas, éstas expulsan el agua que contienen y se vuelven verdaderamente huecas.

La historia de las zeolitas comenzó en 1756, cuando el barón A.F. Cronstedt, mineralogista sueco, notó que ciertos minerales burbujeaban y parecían hervir al ser calentados con una flama, motivo por el que los llamó zeolitas, del griego zein, hervir y lithos, piedra [35]. El burbujeo que Cronstedt vio era la liberación del agua embebida en los poros de los cristales. Más tarde, se estableció que las zeolitas se componían de átomos de silicio, aluminio y oxígeno que formaban tramas tridimensionales. Ya que la presencia de los átomos de aluminio imparte al sistema una carga negativa, las zeolitas contienen también cationes, que contrarrestan esa carga. En estas estructuras, un catión con una sola carga, como el de sodio (Na^+) o el de potasio (K^+), neutraliza el efecto de un átomo de aluminio, mientras que un

tener esencialmente la misma composición química pero estructuras disímiles, por haberse formado a temperaturas y presiones de vapor de agua diferentes.

En la figura 2.12, se muestra la estructura de las zeolitas sodalita, zeolitas A y faujasita. En todas ellas los anillos de las estructuras son abiertos.

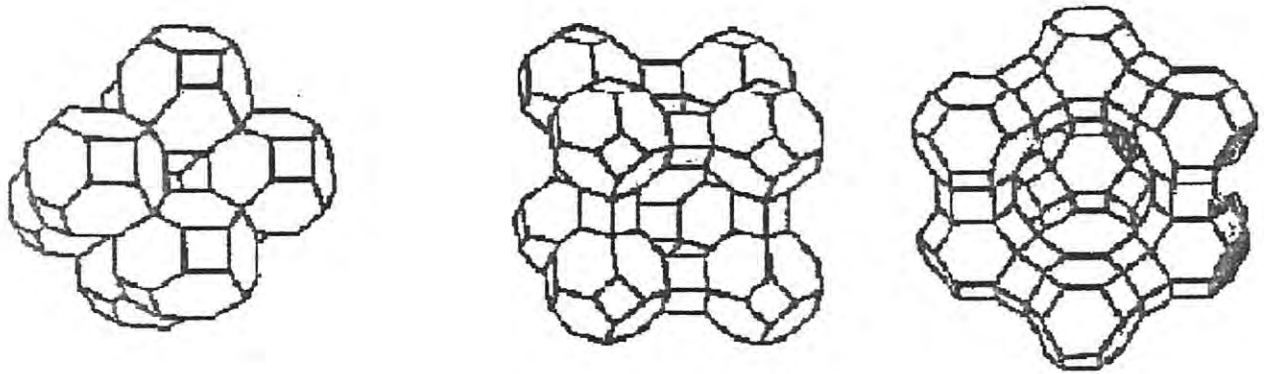
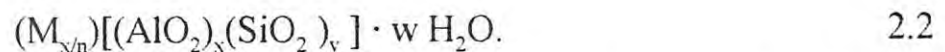


Fig. No 2.12 Tres modelos de zeolitas: sodalita, zeolita A y faujasita. En todas ellas los anillos de las estructuras son abiertos.

La fórmula general de la composición de una zeolita es:



Donde M son los cationes de valencia n, los cuales neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural, w es el número de moléculas de agua presentes en la estructura, x e y son la cantidad total de tetraedros. Existe una relación entre éstos (y/x) cuyo valor varía de 1 a infinito, por lo general se puede representar mediante la siguiente ecuación:

$$R = \frac{Si}{Al} \quad 2.3$$

Donde R es la razón entre el número de átomos de silicio y aluminio, y su valor es inversamente proporcional a la cantidad de aluminio presentes. Al haber mayor cantidad de átomos de aluminio se encontrarán un gran número de cationes intercambiables (sodio, potasio, calcio, etc.) ya que se origina una deficiencia de carga eléctrica local por tal motivo habrá un mayor intercambio iónico [36, 37].

En un principio la clasificación de las zeolitas fue en función de su apariencia externa, en la actualidad aún se hacen refinamientos y cambios en base a sus características estructurales y propiedades fisicoquímicas [36].

En la figura 2.13 se muestra de manera cualitativa, como se van uniendo los tetraedros para formar la estructura general de las zeolitas [38].

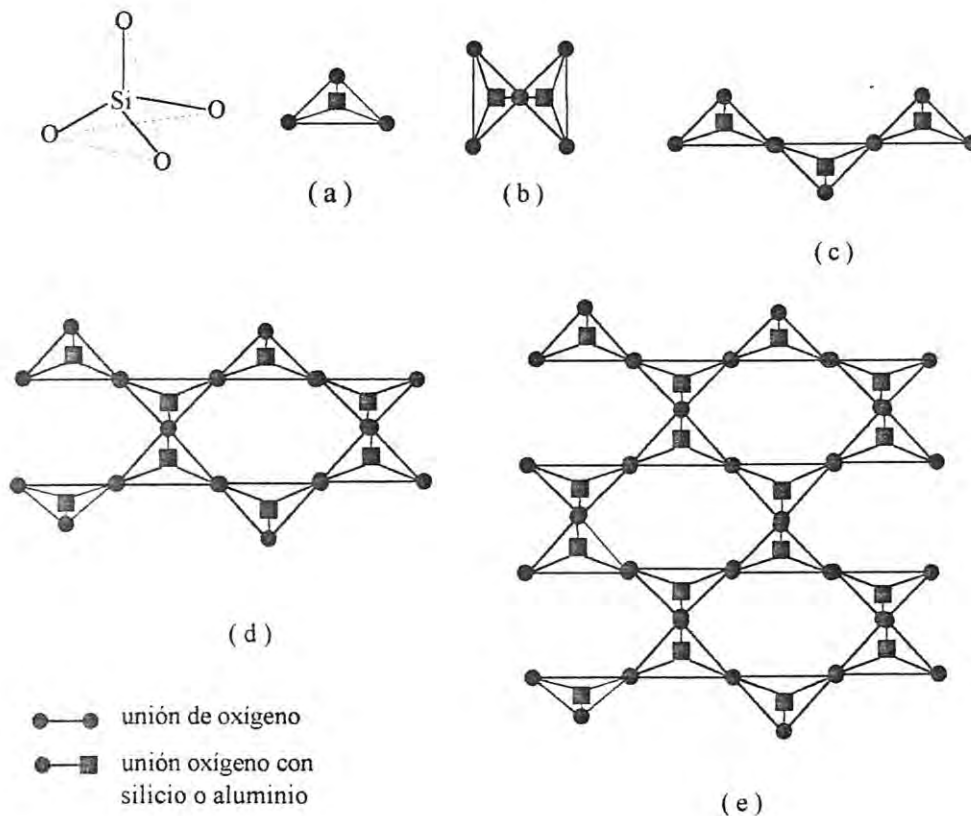


Figura 2.13 Diversas estructuras de silicatos.

En la figura 2.13 a) se muestra el tetraedro de Si o Al O_4 , en 2.13 b) anión disilicato, en 2.13 c) parte de una cadena sencilla infinita, en 2.13 d) parte de una cadena doble, y en 2.13 e) formación de ventanas o anillos en zeolitas.

Una de las características esenciales de las zeolitas es la capacidad que tienen de intercambiar iones, por lo que las zeolitas de tipo faujasitas pueden sustituir parte de los iones sodio que las acompañan por cationes de otro tamaño y carga, de esta manera se puede modificar considerablemente sus propiedades. [36,37]. Las zeolitas que se utilizaron en este trabajo fueron tratadas en el Departamento de investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, la caracterización en polvo está reportada ampliamente [39].

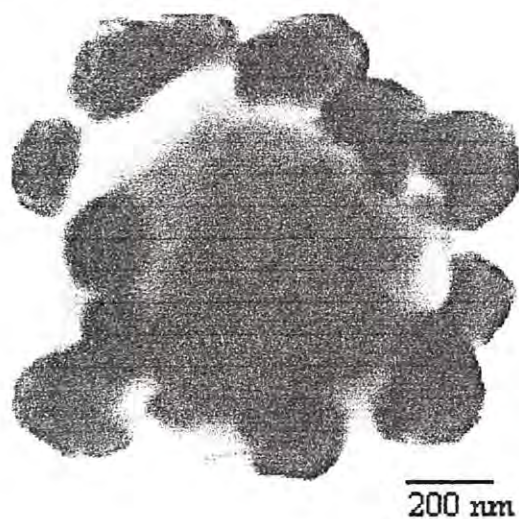


Fig 2.14 Fotografía de microscopía electrónica de transmisión de zeolita F9-CdS-70Cortesía de Dra. Mérida Sotelo (UNISON)

En la figura 2.14, se ven los detalles de las características morfológicas del CdS en las zeolitas para un polvo F9-CdS-70, se puede ver como emerge el CdS del interior de la zeolita. Este volumen sobresaliente de CdS, disminuye con la temperatura de reacción [39].

Capítulo 3

Preparación de muestras

La elaboración de las películas delgadas por serigrafía se inicia con la limpieza del sustrato, lavando con agua purificada y jabón en abundancia para quitar residuos de grasa y polvo, si el sustrato ha sido usado anteriormente, se le deberá hacer una limpieza previa con un ácido (dependiendo del material que tenga depositado) y después con una base para neutralizar los residuos del ácido (la base puede ser hidróxido de potasio). A partir de este momento los sustratos se pueden tocar únicamente con pinzas, posteriormente se le coloca en un recipiente con acetona el cual se coloca en un limpiador ultrasónico: Marca: Branson, Modelo: B-3200R-1, durante 3 horas. Esto es con el fin de eliminar completamente los residuos de grasa. Por último se le coloca en un recipiente con metanol y se coloca nuevamente en el vibrador ultrasónico durante 2 horas, para eliminar residuos de agua. Después de este proceso de limpieza, el sustrato es sacado del metanol y secado inmediatamente, con un chorro de gas nitrógeno a una presión de 400 psi.

3.1 Implementación de la técnica de serigrafía

Se debe tener presente que tanto el sulfuro de cadmio como el telururo de cadmio son materiales neurotóxicos, es decir son altamente contaminantes al contacto, por lo que se deben tomar todas las precauciones pertinentes desde el molido del material, tratamiento térmico y manejo de las películas obtenidas.

En primer lugar se debe moler muy bien el polvo en un mortero de ágata, antes de ser pesado.

En nuestro caso particular la pasta se hace con los materiales y cantidades que a continuación se describen:

900.00 mg de Sulfuro de cadmio	CdS	62.2 %
270.00 mg de Cloruro Zinc	ZnCl ₂ .	18.6 %
140.00 mg de agua destilada	H ₂ O	09.6 %
140.00 mg de Propilenglicol	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	09.6 %

Este último compuesto, se usa como diluyente para obtener el punto de fluidez deseado. Antes de pesar al sulfuro de cadmio, Es necesario molerlo hasta tener un polvo fino.

La pasta para las películas de sulfuro de cadmio contaminado con indio y telururo de cadmio se hacen, previa molienda, usando las mismas proporciones que se mencionan anteriormente para el sulfuro de cadmio.

La pasta para la elaboración de las películas de sulfuro de cadmio encapsulado en zeolitas, se prepara de la siguiente manera:

900.00 mg. de zeolita+CdS	F9;CdS	47.40 %
720.00 mg. de Cloruro Zinc	ZnCl ₂ .	37.90 %
140.00 mg de agua destilada	H ₂ O	07.35 %
140.00 mg de Propilenglicol	CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	07.35 %

Las películas obtenidas por este método son sometidas a un tratamiento térmico posterior.

El tratamiento térmico es el siguiente:

- i) De Temperatura ambiente hasta 120 °C el incremento es:
 - 2 °C/min. para la películas de CdS
 - 2 °C/min. para la películas de CdS:In

2 °C/min. para la películas de CdTe

1 °C/min. para la películas de F9:CdS

ii) 120 °C durante 2 horas, en una atmósfera normal (medio ambiente)

iii) De 120 °C a Temperatura final (T_f) el incremento de temperatura es:

5 °C/min. para la películas de CdS

5 °C/min. para la películas de CdS:In

5 °C/min. para la películas de CdTe

2 °C/min. para la películas de F9:CdS

La temperatura final es de:

525 °C para CdS en presencia de nitrógeno durante 2 h

525 °C para CdS:In en presencia de nitrógeno durante 2 h

325 °C para CdTe en presencia de nitrógeno durante 2 h

375°C para F9:CdS durante:

6 horas para zeolitas F9:CdS 30 en una atmósfera normal

12 horas para zeolitas F9:CdS 40 en una atmósfera normal

18 horas para zeolitas F9:CdS 50 en una atmósfera normal

28 horas para zeolitas F9:CdS 60 en una atmósfera normal

36 horas para zeolitas F9:CdS 70 en una atmósfera normal

Capítulo 4

Técnicas de caracterización.

4.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X (Rx) es una técnica ampliamente usada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos, a través de la difracción de fotones de Rx. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. Se utiliza para identificar las fases cristalinas de las muestras y para medir sus propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

En esta técnica, un haz de Rx, con longitud de onda entre 0.5 y 2 Å, se hace incidir en la muestra, tal y como se muestra en la figura 4.1, y son difractados por las fases cristalina de la muestra, de acuerdo a la ley de Bragg $2d\text{Sen}\theta=n\lambda$, donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina. Si la longitud de onda del fotones de Rx es comparable o mas pequeña que la constante de red ($\lambda < 2d$), resultan haces difractados en direcciones diferentes a la del haz incidente. La intensidad de Rx difractados se mide como una función del ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra [40]

La ley de Bragg representa la condición necesaria para que un plano contribuya a la difracción de Rx con longitud de onda λ , a un ángulo θ , medido desde la superficie de la muestra. La interferencia constructiva ocurrirá cuando $2d\text{Sen}\theta=n\lambda$.

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia d entre ellos. El instrumento utilizado para realizar este estudio se denomina difractor de rayos X. Un esquema, se muestra en la siguiente figura.

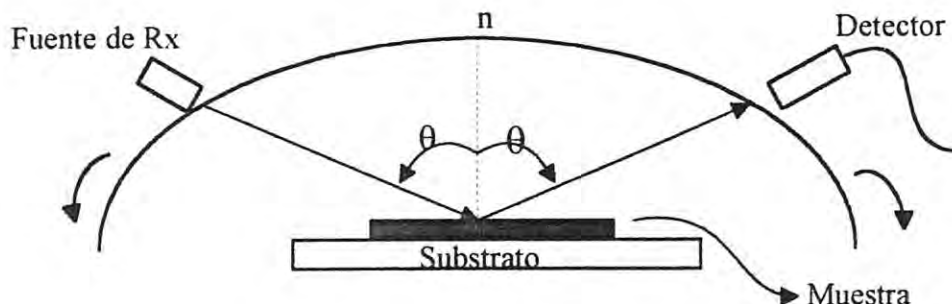


Fig. 4.1 Representación esquemática de un equipo de rayos X

Los espectros resultantes son muy específicos, son como una "huella digital" para cada material cristalino.

Una característica de esta técnica, y que a la par resulta una gran ventaja, es el hecho de que se requiere una mínima cantidad de material para llevar a cabo un análisis, ya que solamente se necesitan unos cuantos miligramos para obtener la información deseada de dicho material, además es una técnica no destructiva lo que nos permite recuperar la muestra que se estudió.

Los resultados que se presentan en este trabajo fueron obtenidos en un difractor de rayos X, el cual tiene las siguientes características:

Marca: Rigaku

Modelo: D/Max-2100

Serie: UD2761N

Las condiciones de trabajo (para estas muestras en particular) fueron las siguientes:

20 KV, 15 mA.

4.2 Absorción por reflexión difusa (RDA)

El modelo de reflectancia difusa de Kubelka-Munk se utiliza para obtener espectros de absorción óptica de materiales a partir de la reflectancia difusa[41].

Consideremos una muestra rugosa sobre la que incide un haz de luz monocromática. La reflexión especular ocurre de manera aleatoria en la superficie, debido a la topografía de la muestra. En general, la luz al interactuar con los granos de la muestra, pueden refractarse, transmitirse o reflejarse especularmente. Después de una combinación de estas interacciones, un haz neto de luz es devuelto de la muestra (backscattering). Este fenómeno se le llama reflectancia difusa y se caracteriza porque la dirección de los rayos es al azar. En la figura 4.2 se presenta un esquema de esta técnica.

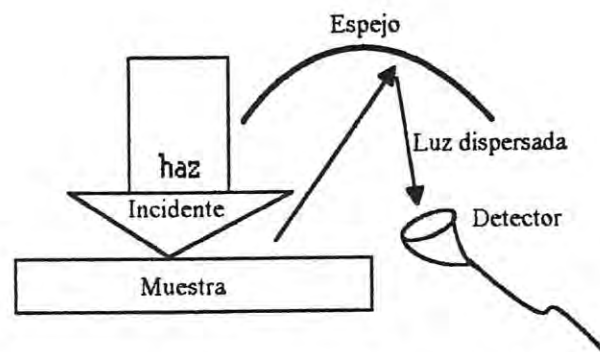


Fig No. 4.2 Representación esquemática del equipo de reflectancia difusa

Sea $I(\lambda)$ la intensidad del haz monocromático incidente y $J(\lambda)$ la intensidad del haz reflejado de manera difusa. La reflectancia difusa se define como:

$$R_d(\lambda) = \frac{J}{I} \quad 4.1$$

Variando la longitud de onda del haz incidente se obtiene un espectro de reflectancia difusa. Para obtener el espectro de absorción óptica de una muestra a partir del espectro de reflectancia difusa, al menos hasta un factor de escala, se han

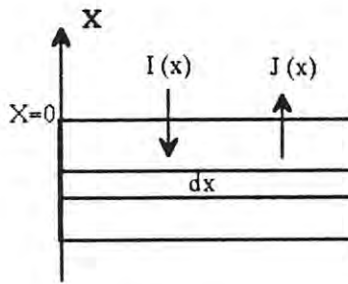
desarrollado algunos modelos aproximados, siendo el modelo de Kubelka-Munk uno de los más utilizados.

Modelo de Kubelka-Munk[42,43] Este modelo considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie, con la que tiene contacto, de manera que la luz no absorbida se refleja aleatoriamente en todas direcciones. Consideremos el flujo neto de luz que sigue la dirección del haz incidente, y la del flujo neto de luz que se dirige hacia afuera de la muestra. Supondremos que la muestra tiene un volumen regular de espesor d . Planteamos las ecuaciones de balance de flujo de energía óptica considerando que el material es absorbedor de la luz, con un coeficiente de absorción óptica k , y dispersor de luz, caracterizado por el parámetro S . El parámetro de dispersión S depende del tamaño de las partículas de polvo. En la dirección hacia dentro de la muestra, el cambio de la intensidad incidente con la penetración $-x$ (negativa porque se mide a partir de la superficie de la muestra) deberá disminuir por efecto de la luz absorbida por la muestra ($k \cdot I$) y por la dispersada ($S \cdot I$), y deberá incrementarse por efecto de la luz dispersada (J) que es dispersada por los granos de polvo en la dirección hacia adentro ($S \cdot J$). La primera ecuación de balance de flujo será:

$$-\frac{dI}{dx} = -(k + S)I + S \cdot J \quad 4.2$$

La intensidad de la luz dispersada J con la penetración x dentro del material deberá disminuir por efecto de la absorción ($k \cdot J$), por efecto también de la luz que es dispersada en la dirección de I ($S \cdot J$), y aumentará por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada ($S \cdot I$). La forma de la segunda ecuación de balance es:

$$\frac{dJ}{dx} = -(k + S)J + S \cdot I \quad 4.3$$



Intensidad de la luz dispersada con la penetración dentro del material

Podemos ver que sumando las dos ecuaciones obtenemos que el cambio con x de $(J-I)$, que es el flujo neto de energía en el punto x dentro de la muestra, es igual a $-k(I+J)$. Esta cantidad es la intensidad de luz total absorbida por el material por unidad de longitud.

Combinando las ecuaciones de flujo (4.1) y (4.3) podemos obtener la ecuación conocida como Ecuación de Riccati

$$\frac{dR_d}{dx} = S(R_d^2 - 2aR_d + 1) \quad 4.4$$

donde hemos definido el parámetro $a = 1 + k/S$. Para el caso particular en que el espesor de la muestra sea muy grande ($x \rightarrow \infty$), se obtiene:

$$R_{d\infty} = \lim R_d(x) = a - \sqrt{a^2 - 1} \quad 4.5$$

donde $R_{d\infty}$ es para una muestra infinitamente gruesa. Sustituyendo la definición de a en (4.5) y despejando K/S , se obtiene la conocida función de Kubelka-Munk

$$F(R_{d\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{d\infty})^2}{2R_{d\infty}} \quad 4.6$$

Calculando $F(R_{d\infty})$ a partir de los resultados de $R_{d\infty}(\lambda)$ se obtiene el espectro de absorción óptica del material. La escala vertical del espectro será en unidades arbitrarias, ya que por esta técnica no es posible obtener valores absolutos.

Los resultados presentados en este trabajo se obtuvieron con un espectrofotómetro de fibra óptica

marca: Ocean Optics

modelo: SD-2000

4.3 Resistividad eléctrica.

Dentro de las propiedades que son de importancia relevante para determinar la efectividad o utilidad de los compuestos semiconductores, se encuentran las propiedades eléctricas, y entre ellas, la resistividad (ρ) es uno de los parámetros más importantes, es una propiedad microscópica del material y no de una muestra especial del material. Se define para materiales isotrópicos[44], como:

$$\rho = \frac{E}{j} = \frac{V}{\frac{i}{A}} = R \frac{A}{l} \quad 4.7$$

donde: E, es la magnitud del campo eléctrico, j es la densidad de corriente, V es la diferencia de potencial, R es la resistencia, A el área de la muestra y l su espesor.

De acuerdo a este parámetro podemos clasificar los materiales como:

Metales	si ρ es del orden de	10^{-8} a 10^{-4} Ω -cm
Semiconductores	si ρ es del orden de	10^{-4} a 10^{10} Ω -cm
Dieléctricos	si ρ es mayor que	10^{10} Ω -cm

La simple determinación de la corriente eléctrica que fluye por un material al aplicárcele diferentes voltajes, nos da información de que tan resistivo es el material. El comportamiento más sencillo es el que cumple con la ley de Ohm ($I=V/R$) el cual corresponde a una línea recta cuando se gráfica corriente contra voltaje.

En la figura 4.3 se muestra un esquema del equipo, el cual fue usado para medir la resistividad de las películas semiconductoras del presente trabajo.

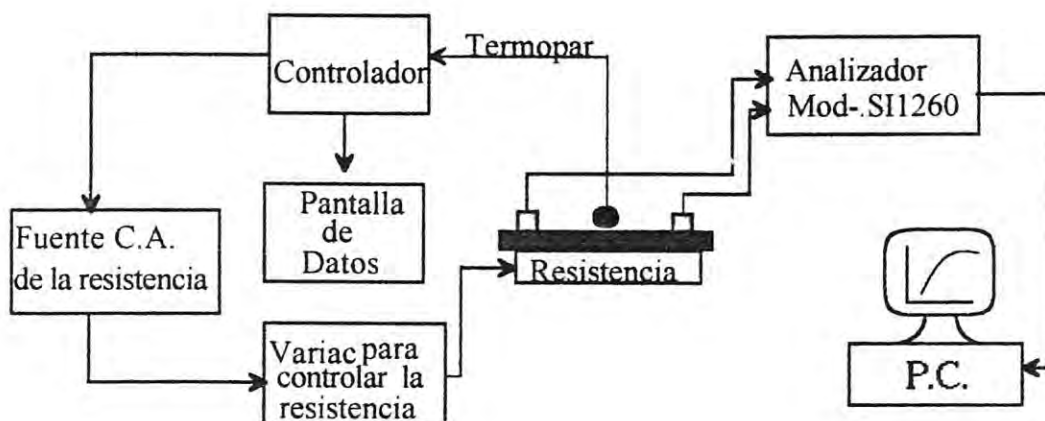


Fig. 4.3 Esquema del dispositivo usado para medir resistividad

Cabe mencionar que este equipo no es totalmente automático, y se debe seguir el siguiente procedimiento para la adquisición de datos; cuando el variac suministra -controladamente- corriente a la resistencia, esta empieza a calentar a la muestra y el impedanciómetro toma los valores de la resistividad. En la pantalla aparece el valor de la temperatura con incrementos de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, y el operador indica -mediante la opresión de un botón- al impedanciómetro que registre el valor de la resistividad, así se forma un archivo el cual puede ser leído por un programa para graficar. En nuestro caso se tomaron valores de resistividad cada $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. en el intervalo $[26 - 350\text{C}]$.

4.4 Medición de espesores

El espesor de las muestras fue medido con un Medidor Analógico de Espesores, Marca: Mitutoyo, el cual mide espesores entre 1 y 1000 μm . Un esquema de dicho aparato se muestra en la figura 4.4

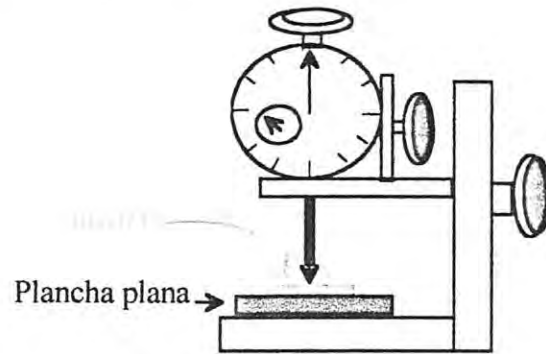


Fig. 4.4 .- Esquema del equipo para medir espesores

Capítulo 5

Resultados Experimentales

5.1 Películas de Sulfuro de Cadmio

Las películas de sulfuro de cadmio obtenidas resultaron opacas y de aspecto rugoso, con espesor entre 7 y 10 μm , color amarillo-anaranjado, bien adheridas al substrato, incluso a algunas de ellas se les sometió a un tratamiento de pulido con lija No.4000 y agua, hasta tener un aspecto liso y brillante.

En la gráfica 5.1 se muestra el espectro de difracción de rayos X (Rx) correspondiente al sulfuro de cadmio en polvo, el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada, en el eje x tenemos la variación en 2θ en grados y en el eje y tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. En este espectro podemos apreciar que los tres picos más intensos se encuentran ubicados en aproximadamente $2\theta=24.8^\circ$, $2\theta=26.5^\circ$ y $2\theta=28.2^\circ$. Comparando con la posición de los picos en este espectro con la posición de los picos en la tabla 2.1 concluimos que se trata de sulfuro de cadmio con estructura hexagonal (CdS-H). También se muestra el espectro de Rx de la película delgada obtenida, así como los índices de los planos cristalinos correspondientes a cada pico. En dicha figura podemos apreciar que los picos de difracción correspondientes a la película coinciden con los picos correspondientes al sulfuro de cadmio en polvo. No se aprecian picos de difracción correspondientes a otras fases cristalinas, por lo que podemos concluir que el tratamiento térmico posterior a la deposición eliminó los materiales diferentes al sulfuro de cadmio. En reportes anteriores [9] esto no se había podido

lograr ya que aparecían trazas de ZnO en los espectros de difracción de rayos X. Además se puede asegurar que en la estructura de la película, no existe una dirección preferencial en la formación de los cristales, pues la intensidad relativa de los picos de difracción es muy semejantes a las intensidades de los picos de difracción del polvo .

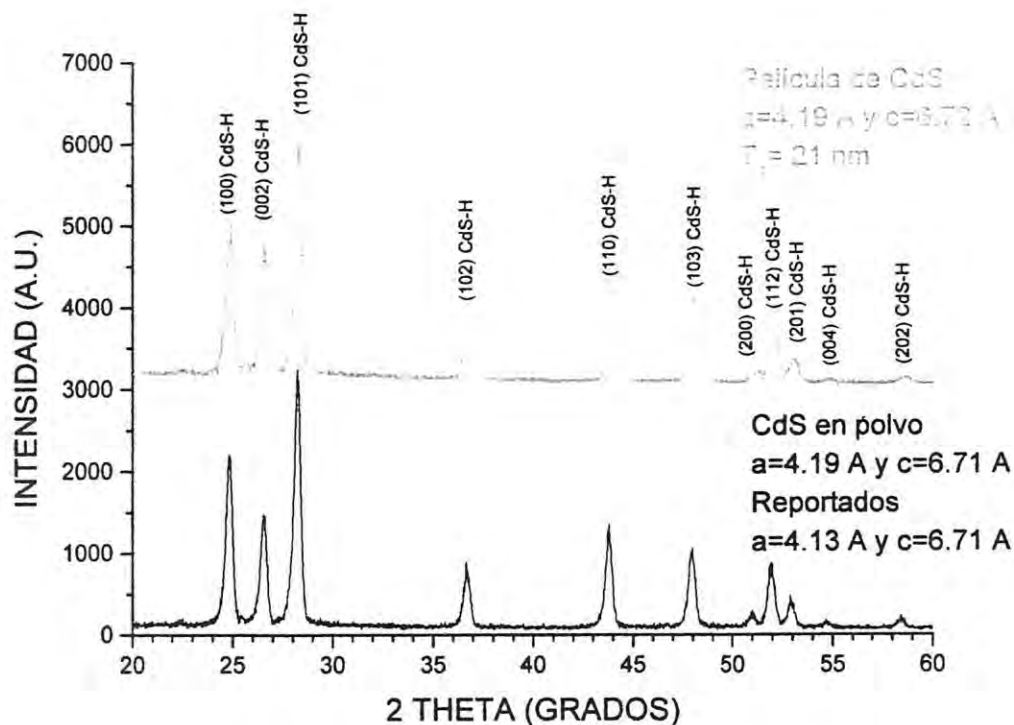


Fig. 5.1 Espectro de difracción de rayos X correspondiente al sulfuro de cadmio (CdS) en polvo y en película delgada

Las mediciones de difracción de rayos X también nos permiten calcular las constantes de red en las películas obtenidas. Para calcular el tamaño de la celda unitaria del CdS con estructura hexagonal nos auxiliamos de la figura 2.11, donde tenemos la base de una celda unitaria de un cristal con estructura hexagonal, en ella se muestra el plano 100 y el triángulo ABC. $AB=d_{100}$, el cual podemos conocer

auxiliándonos de la ley de Bragg, la ubicación del pico cuyos índices son 100 en $2\theta=24.83^\circ$

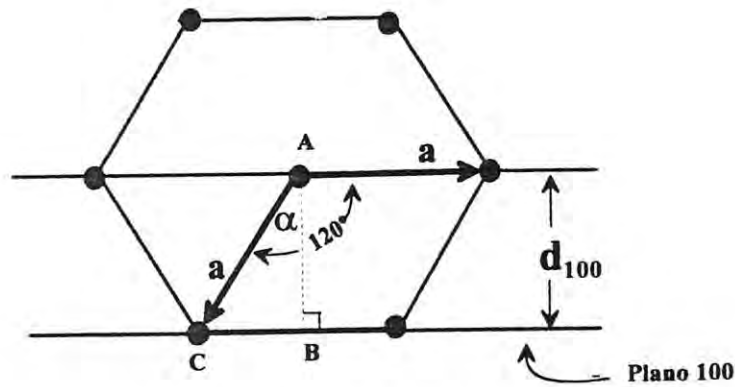


Fig. 2.11.- base de una celda unitaria de un cristal con estructura hexagonal

de la figura tenemos que $\alpha = 120 - 90 = 30^\circ$.

$$d_{100} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} = \frac{1.54\text{\AA}}{2\text{Sen}12.42} = 3.6 \text{\AA}$$

$$a = \frac{d_{100}}{\text{Cos}30} = \frac{3.6\text{\AA}}{0.866} = 4.19 \text{\AA}$$

Para calcular c, necesitamos el plano (001), como no lo tenemos en nuestro espectro, tomamos un múltiplo, en nuestro caso (002), el cual está ubicado en $2\theta=26.52^\circ$ y tiene una distancia interplanar de $d_{001}/2$.

$$d_{002} = \frac{1.54\text{\AA}}{2\text{Sen}13.26} = 3.36 \text{\AA}$$

entonces, $d_{001} = 6.72 \text{\AA} = c$

De modo que las constantes de red de nuestras películas obtenidas de sulfuro de cadmio con estructura hexagonal son: $a=4.19 \text{\AA}$, y $c=6.72 \text{\AA}$

Estos valores son muy aproximados a las constantes de red para el sulfuro de cadmio, reportados en la literatura $a=4.13 \text{ \AA}$ y $c=6.71 \text{ \AA}$ [48]. El hecho de que las constantes de red de la película sean muy similares a las del sulfuro de cadmio en volumen, nos dice que la red cristalina no sufrió deformaciones, es decir no se comprimió y no se estiro. Esto a diferencia de otras técnicas como la de DBQ en donde resultan películas con una gran deformación respecto al material en volumen. [45]. Podemos decir que se logró obtener una réplica muy buena de la estructura cristalina del sulfuro de cadmio en polvo, en la estructura cristalina de la película.

El tamaño de grano lo calculamos a partir de la formula de Debye-Scherrer [32]

$$T_g = 0.94 \frac{\lambda}{BCos\theta} \quad 5.1$$

El resultado obtenido mediante esta fórmula es un tamaño de grano de la película, de 21.2 nm, coincidiendo con el tamaño de grano del polvo.

En la gráfica 5.2 se muestra el espectro de absorción correspondiente al sulfuro de cadmio en polvo, el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada obtenida, también se muestra el espectro de absorción correspondiente a la película delgada obtenida. En el eje x tenemos la variación en longitudes de onda (en nm), el cual fue barrido desde 350 nm hasta 650 nm y en el eje y tenemos $(1-R)^2/2R$ (en unidades arbitrarias), que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk es una medida de la absorbancia de la película. Al analizar las curvas en dicha gráfica, y hacer una comparación entre la absorción óptica del polvo y de la película, observamos una subida abrupta de la absorción óptica del material, en una longitud de onda de aproximadamente 500 nm. Este es el borde de absorción del sulfuro de cadmio en polvo y corresponde a transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción, en la estructura electrónica del sulfuro de cadmio. En la

película se observa el borde de absorción en aproximadamente 496 nm , es decir, existe un corrimiento en la absorción óptica de la película hacia energías mayores (menores longitudes de onda) debido posiblemente al cambio de la estequiometría por la pérdida de azufre lo que ocasiona que se formen enlaces metálicos Cd-Cd, convirtiéndose el cadmio en una impureza intersticial dentro de la red cristalina. De esta manera, el corrimiento en el borde de absorción es producido por la mayor interacción electrónica en los enlaces Cd-Cd.

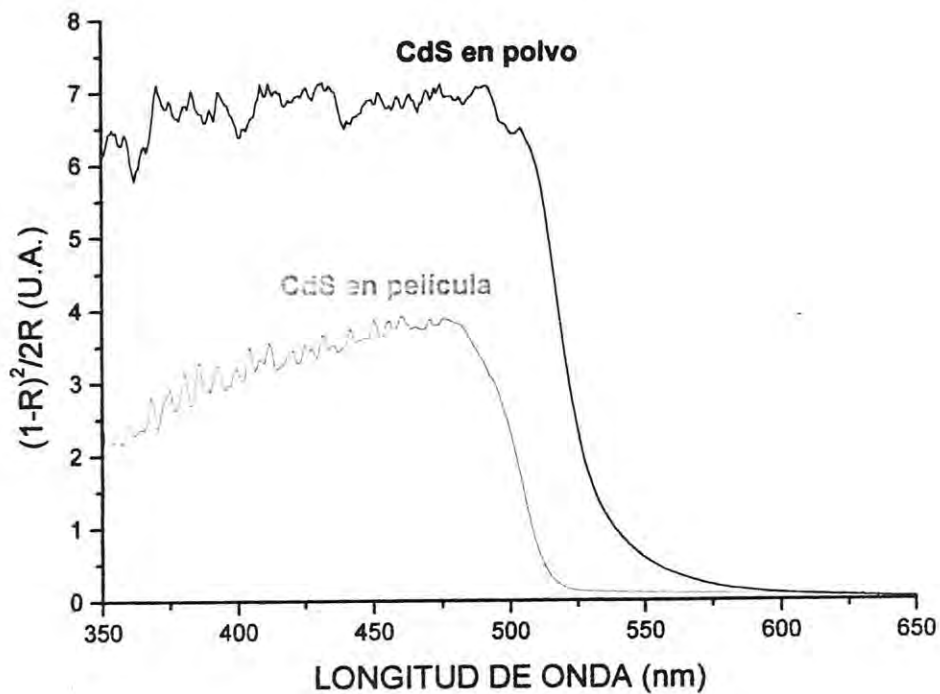


Fig. 5.2 se muestra el espectro de absorción correspondiente al sulfuro de cadmio (CdS) en polvo y en película delgada

El ancho de banda de energías prohibidas del polvo y de la película del sulfuro de cadmio, se estiman usando el criterio de la derivada reportado en la literatura [47]. En la gráfica 5.3 se muestra la derivada de las curvas de absorción óptica correspondiente a la gráfica 5.2. De acuerdo al criterio de la derivada la posición del mínimo en el pico observado en la figura, nos da el ancho de banda de

energías prohibida en unidades de longitud de onda, la conversión a unidades de energía se hace de acuerdo a la ecuación 5.2

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad 5.2$$

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ Joules-seg $- 4.1437$ eV-seg y $c = 3 \times 10^8$ m/seg $= 3 \times 10^{17}$ nm/seg

sustituyendo estos valores en la ecuación anterior, tenemos:

$$E(\text{eV}) = \frac{(4.1437 \times 10^{-15} \text{ eV-seg})(3 \times 10^{17} \text{ nm/seg})}{\lambda(\text{nm})} = \frac{1243 \text{ eV-nm}}{\lambda(\text{nm})} \quad 5.3$$

Para el polvo obtenemos una $\lambda_g = 500$ nm, que corresponde a $E_g = 2.48$ eV. En nuestras películas obtenemos una $\lambda_g = 492$ nm, que corresponde $E_g = 2.52$ eV el valor de E_g reportado para el sulfuro de cadmio en volumen es de 2.53 eV a 300 K [46], para el caso de la película se han reportado $E_g = 2.4$ eV [47] obtenidos con el criterio de la derivada

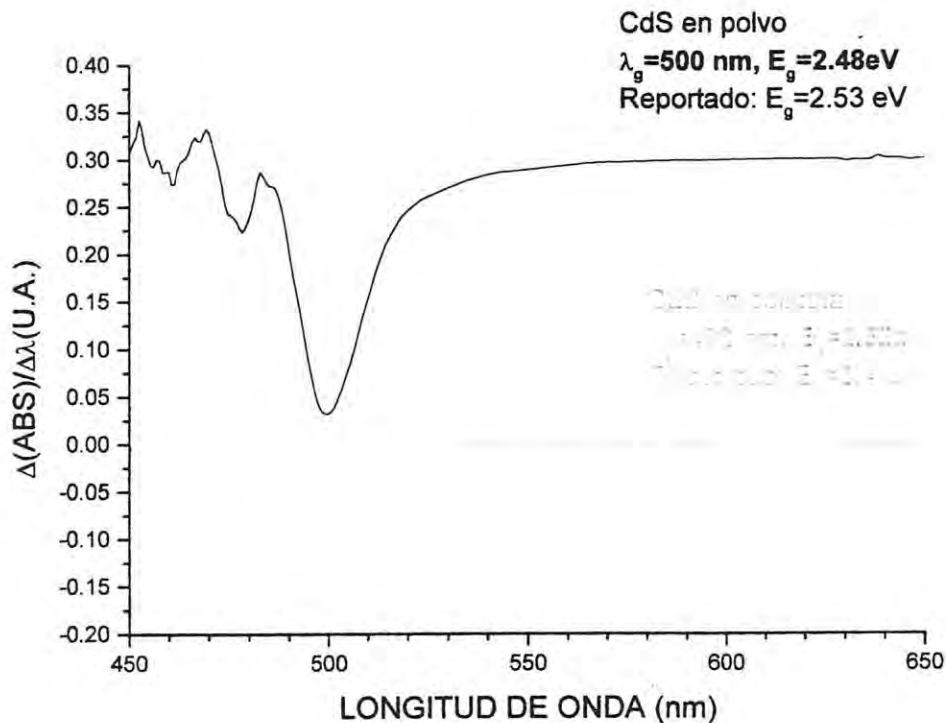


Fig. 5.3.- Derivada de Absorción óptica con respecto a la longitud de onda

En la gráfica 5.4 tenemos la curva de resistividad eléctrica del sulfuro de cadmio en forma de película delgada, como función de la temperatura. En el eje x tenemos la variación de la temperatura (T) expresado como $1/kT$ (eV^{-1}) y en el eje y tenemos la resistividad (ρ) en $\Omega\text{-cm}$ graficada en escala logarítmica. El comportamiento lineal en esta gráfica semi-log corresponde a un comportamiento exponencial de la resistividad como función de $1/KT$ de la forma:

$$\rho = \text{Exp}\left[\frac{-E_a}{KT}\right]$$

en donde E_a es una energía de activación y es dada por la pendiente de la recta que ajusta a los datos experimentales y que se muestran en la figura 5.4.

La película de sulfuro de cadmio tiene una resistividad de $1 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente, con una energía de activación de 0.49 eV.

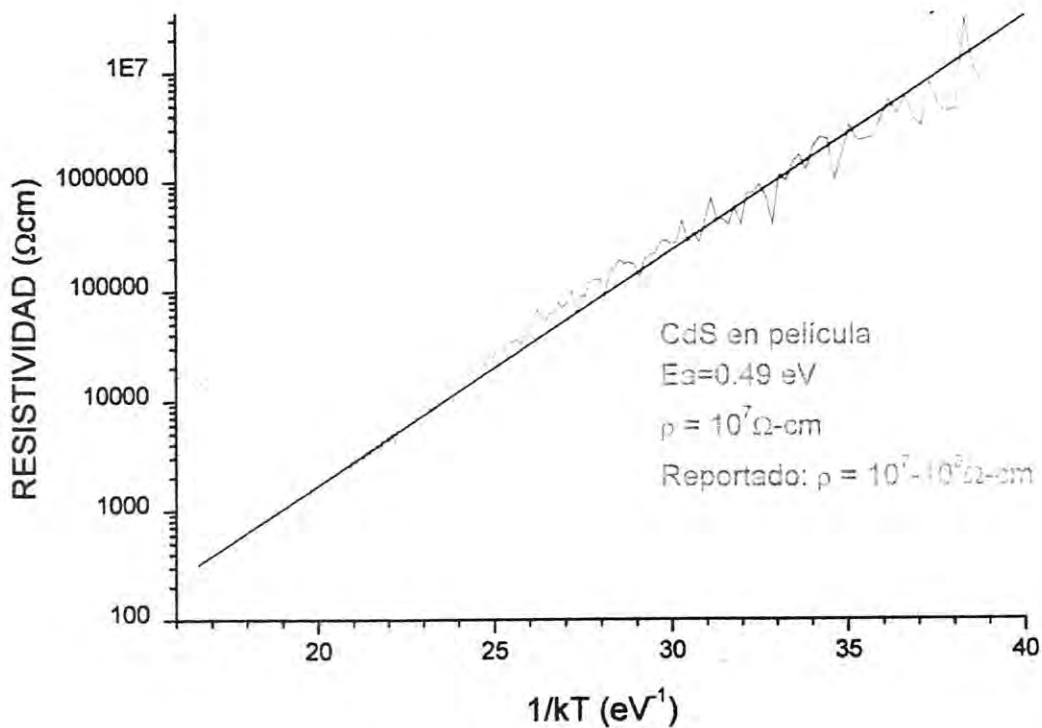


Fig 5.4.- Resistividad de la película de CdS en función de la temperatura

5.2 Películas de Sulfuro de Cadmio impurificado con Indio (CdS:In)

Las películas de sulfuro de cadmio impurificadas con indio obtenidas resultaron opacas y de aspecto rugoso, con espesor entre 5 y 7 μm , color amarillo claro, bien adheridas al substrato, incluso a algunas de ellas se les sometió a un tratamiento de pulido con lija No.4000 y agua, hasta tener un aspecto liso y brillante.

En la gráfica 5.5 se muestra el espectro de difracción de rayos X (Rx) correspondiente al sulfuro de cadmio dopado con indio en polvo, con una concentración de indio de 500 ppm el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada. En este espectro podemos apreciar que los tres picos más intensos se encuentran ubicados en aproximadamente $2\theta=24.8^\circ$, $2\theta=26.5^\circ$ y $2\theta=28.2^\circ$. Comparando nuevamente la posición de los picos en este espectro con la posición de los picos en la tabla 2.1 concluimos que se trata de sulfuro de cadmio con estructura hexagonal (CdS-H). En este caso, y a diferencia del polvo de CdS puro aparecen pequeños picos en la región de $2\theta=30^\circ$ a $2\theta=35^\circ$ y de $2\theta=37^\circ$ a $2\theta=40^\circ$, los cuales son producidos por fases segregadas en el polvo con el tiempo de almacenamiento. Por ejemplo el pico en aproximadamente $2\theta=33^\circ$ corresponde a los planos (002) del indio en fase tetragonal. También se muestra el espectro de Rx de la película delgada obtenida, así como los índices de los planos cristalinos de cada pico que corresponde a la fase hexagonal del sulfuro de cadmio. En este espectro también observamos picos muy débiles en aproximadamente $2\theta=31.7^\circ$ y $2\theta=34.2^\circ$ que corresponde a los planos (100) y (002) respectivamente del óxido de zinc hexagonal (ZnO-H). Esto significa que durante el proceso de elaboración de la película se formó ese material, como se ha reportado en otros trabajos [9]. Lo

importante es que las trazas que quedan de este material, son muy pequeñas, como lo indican la intensidad de estos picos comparada con la intensidad de los picos de sulfuro de cadmio. Por otra parte, también observamos que han desaparecido los picos en la región de $2\theta=30^\circ$ a $2\theta=35^\circ$ y de $2\theta=37^\circ$ a $2\theta=40^\circ$, esto como consecuencia del proceso de elaboración de la película.

Las observaciones realizadas durante el presente trabajo, nos hacen pensar que la aparición del ZnO se puede reducir a cantidades despreciables y muy probablemente hacerlo desaparecer por completo, con un tratamiento térmico adecuado.

Además, se puede asegurar que en la estructura de la película, no existe una dirección preferencial en la formación de los cristales, pues la intensidad relativa de los picos de difracción es muy semejantes a las intensidades de los picos de difracción del polvo.

Al comparar las figuras 5.1 y 5.5 podemos apreciar la similitud que existe ellas, esto se debe al hecho de que el indio se encuentra presente formando parte de la red cristalina sin formar granos.

El pico principal se encuentra en $2\theta=28.2^\circ$, la distancia interplanar en estos granos es de 3.09 \AA no se observan contribuciones de impureza, debidas a cloro o nitrógeno, materiales que estuvieron presentes en la pasta original.

Las constantes de red de sulfuro de cadmio dopado con indio, las calculamos de la misma forma que se hizo en la sección 5.1, obteniendo: $a=4.19 \text{ \AA}$, $c=6.72 \text{ \AA}$

El tamaño de grano lo calculamos a partir de la ecuación (5.1), fórmula de Debye-Scherrer. El resultado obtenido mediante esta fórmula, es un tamaño de grano de la película, de 27.8 nm , coincidiendo con el tamaño de grano del polvo

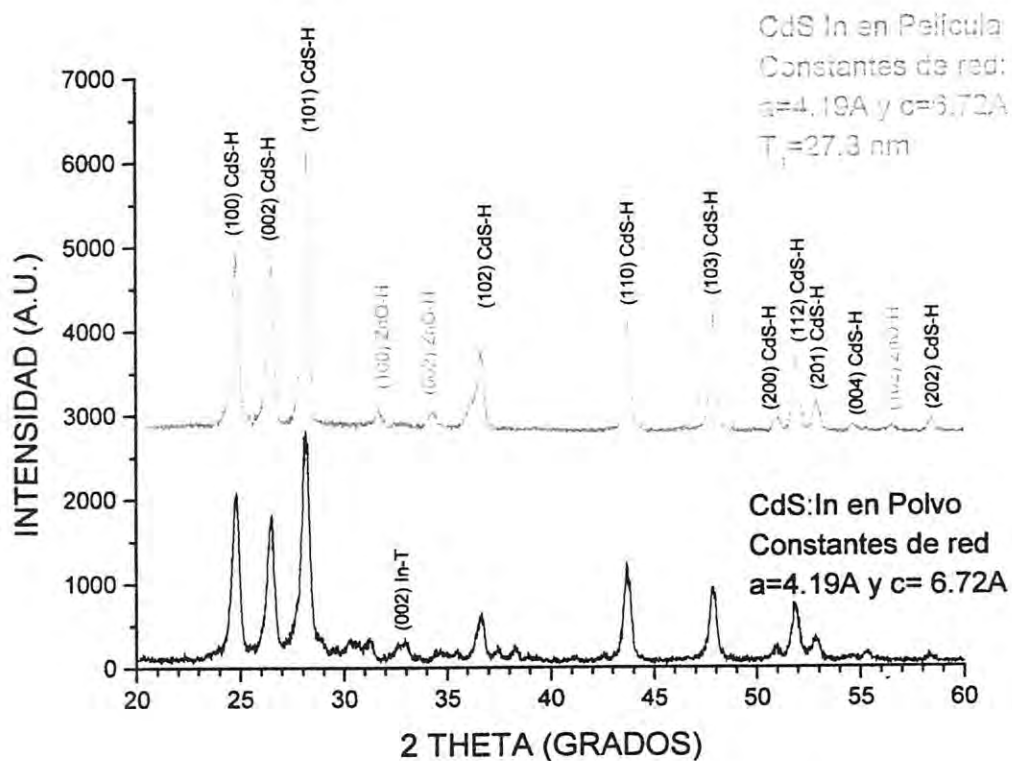


Fig. 5.5 Espectro de difracción de rayos X correspondiente al sulfuro de cadmio contaminado con indio (CdS:In) en polvo y en película delgada

En la gráfica 5.6 se muestra el espectro de absorción óptica correspondiente al sulfuro de cadmio dopado con indio (CdS:In) en polvo , el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada, también se muestra el espectro de absorción correspondiente a la película delgada obtenida. En el eje x tenemos la variación en longitudes de onda (en nm), el cual fue barrido desde 350 nm hasta 650 nm y en el eje y tenemos $(1-R)^2/2R$ (absorbancia en unidades arbitrarias). Al analizar las curvas en dicha gráfica, y hacer una comparación entre la absorción óptica del polvo y de la película, observamos una subida abrupta de la absorción óptica del material en polvo y en película, en la vecindad a una longitud de onda de 500 nm,

es decir, no existe un corrimiento en la absorción óptica de la película hacia energías mayores como en el caso del CdS puro.

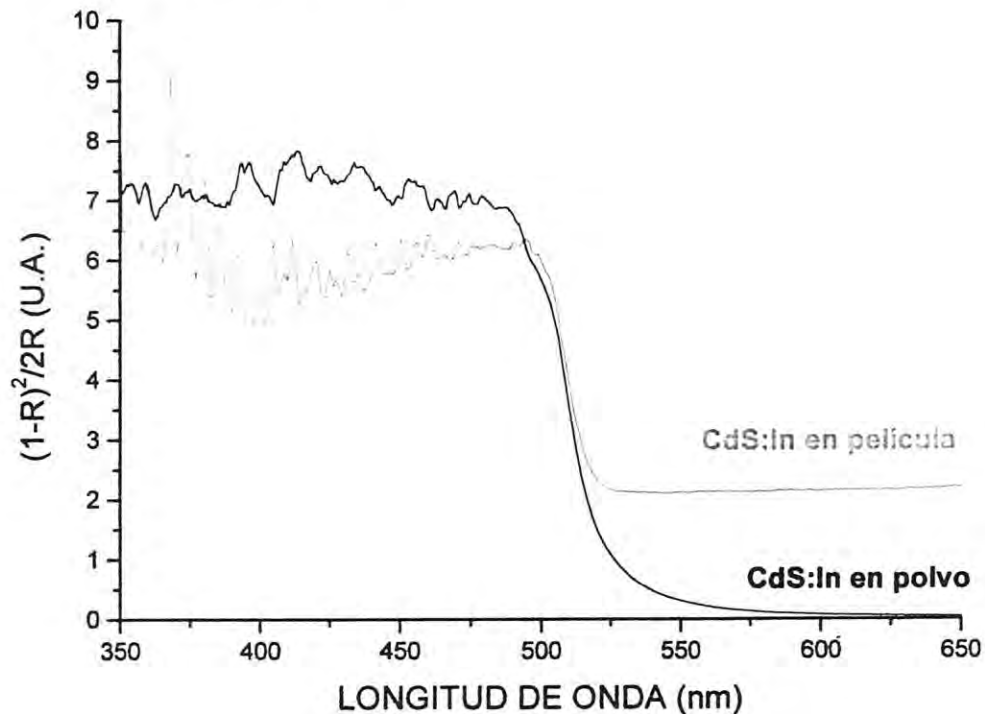


Fig. 5.6 se muestra el espectro de absorción correspondiente al sulfuro de cadmio contaminado con indio(CdS:In) en polvo y en película delgada

El ancho de banda de energías prohibidas del polvo y de la película del sulfuro de cadmio dopado con indio, se estiman usando el criterio de la derivada.

En la gráfica 5.7 se muestra la derivada de las curvas de absorción óptica correspondiente a la gráfica 5.6, donde observamos que λ_g para el polvo coincide con λ_g para nuestra película obtenida, y tiene un valor de $\lambda \cong 500nm$. el cual corresponde a $E_g = 2.5$ eV. El valor reportado en la literatura para el gap correspondiente al CdS:In en película delgada es de 2.53 eV [50]. A diferencia del CdS puro, en este caso no hay diferencia del gap de la película de CdS:In, respecto al polvo de CdS:In. Posiblemente esto se debe a la presencia de los átomos de indio

en la red del CdS, que inhiben la formación de enlaces Cd-Cd al perderse algo de azufre a consecuencia del tratamiento térmico

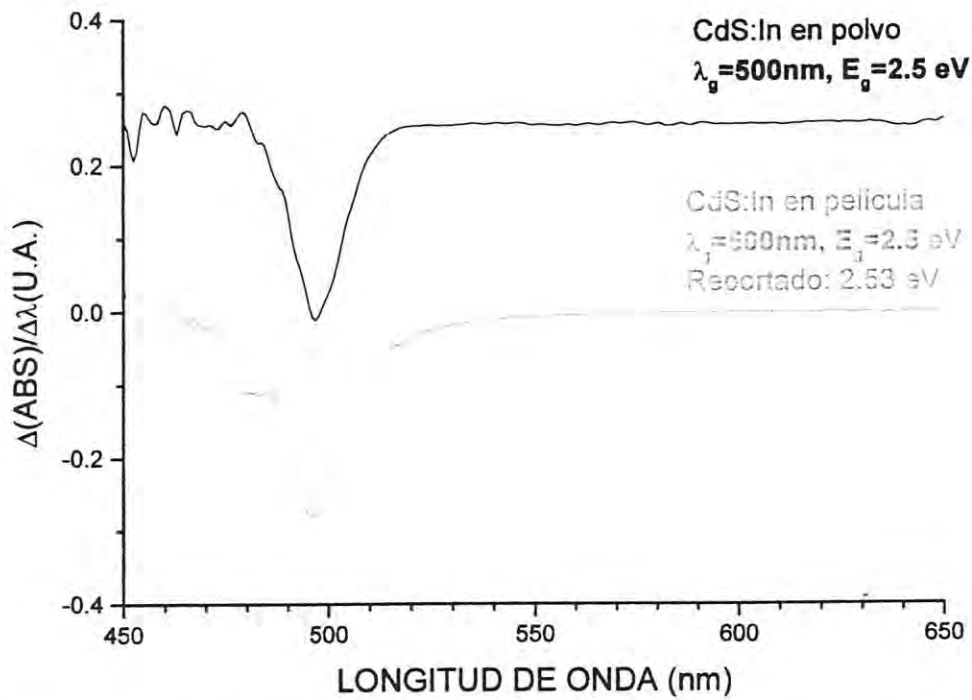


Fig. 5.7.- Derivada de Absorción óptica con respecto a la longitud de onda

En la gráfica 5.8 tenemos la curva de resistividad eléctrica como función de la temperatura del sulfuro de cadmio impurificado con indio, en forma de película delgada. En el eje x tenemos la variación de la temperatura expresado como $1/kT$ (eV^{-1}) y en el eje y tenemos la resistividad (ρ) en $\Omega\text{-cm}$ graficada en escala logarítmica. En las mediciones ρ vs T se observa un comportamiento exponencial, tal y como corresponde a un material semiconductor. También podemos observar que tiene una energía de activación de 0.40 eV , la cual obtenemos como la pendiente de la recta en el ajuste lineal. Las películas de CdS:In tienen una resistividad de $1 \times 10^4\ \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente.

Cuando comparamos los espectros de Rx del CdS y CdS:In nos percatamos que son idénticos, y en base a esos espectros de difracción de Rx no se podía determinar la presencia de indio en nuestras muestras. Al comparar las figuras 5.4 y 5.8, observamos que tanto la energía de activación como la resistividad a temperatura ambiente son menores en el caso de la películas de CdS:In respecto a las películas de CdS puro. Esto es una evidencia clara del efecto del dopaje debido al indio en la red cristalina del CdS.

De este modo, mediante la técnica de deposición por serigrafía y partiendo del CdS en polvo dopado con indio, hemos obtenido películas de CdS:In con conductividad 10^3 veces mayores que las películas de CdS puro.

Una forma de reducir ρ es usar CdS en polvo con mayor concentración de indio.

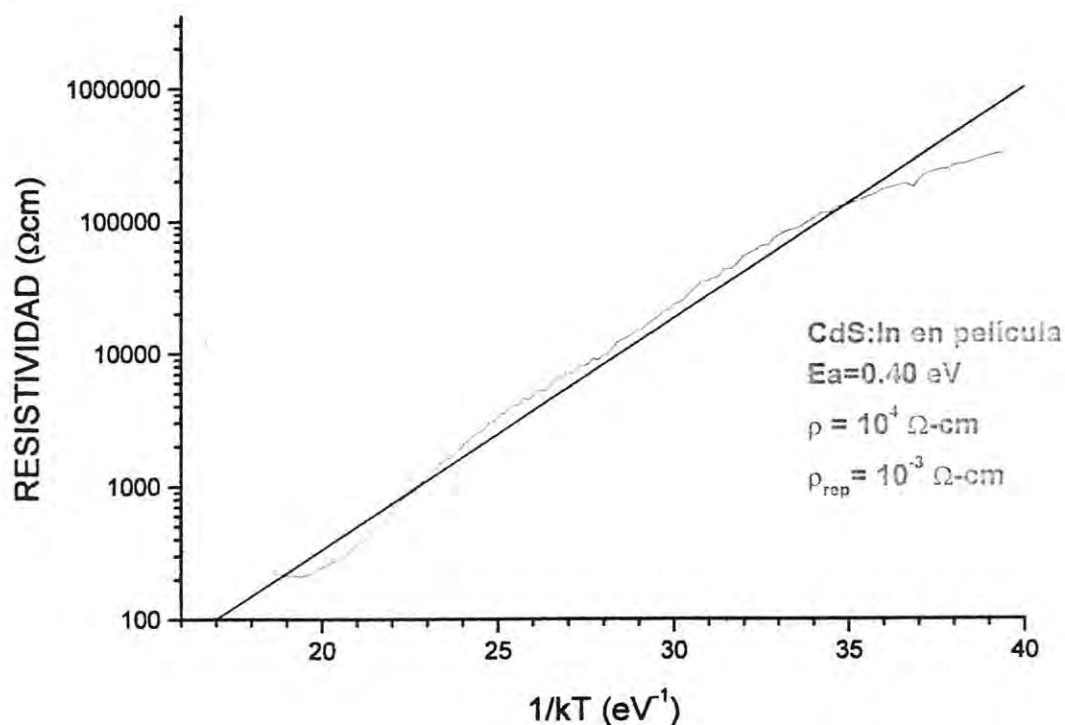


Fig 5.8.- Resistividad de la película de CdS:In en función de la temperatura

5.3 Películas de Teluro de Cadmio (CdTe)

Las películas de teluro de cadmio obtenidas, resultaron opacas y de aspecto rugoso, con espesor entre 10 y 14 μm , color gris mate, bien adheridas al substrato, incluso a algunas de ellas se les sometió a un tratamiento de pulido con lija No. 4000 sin agua, hasta tener un aspecto liso y brillante.

En la gráfica 5.9 se muestra el espectro de difracción de rayos X (Rx) correspondiente al Teluro de cadmio en polvo, el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada. En este espectro podemos apreciar que los tres picos más intensos se encuentran ubicados en aproximadamente $2\theta=23.5^\circ$, $2\theta=39^\circ$ y $2\theta=46^\circ$. Comparando la posición de los picos en este espectro con la posición de los picos en la tabla 2.2 concluimos que se trata de teluro de cadmio con estructura cubica (CdTe-C). También se muestra el espectro de Rx de la película delgada obtenida con dicho polvo, así como los índices de los planos cristalinos de cada pico. En dicha figura podemos apreciar que los picos de difracción correspondientes a la película coinciden con los picos correspondientes a los del polvo. No se aprecian picos de difracción correspondientes a otras fases cristalinas, por lo que podemos concluir que el tratamiento posterior a la deposición, eliminó los materiales diferentes al CdTe. En reportes anteriores [9] esto no se había podido lograr ya que aparecían trazas de ZnO en los espectros de difracción de rayos X de las películas. Se puede asegurar que en la estructura de la película, no existe una dirección preferencial en la formación de los cristales, pues la intensidad relativa de los picos de difracción es muy semejantes a las intensidades de los picos de difracción del polvo. Podemos observar que los picos ubicados en aproximadamente $2\theta=27.5^\circ$, $2\theta=38.2^\circ$ y $2\theta=40,5^\circ$ correspondiente al Te-H en polvo, desaparece en la película, debido a la recristalización que sufrió el material

como consecuencia del tratamiento térmico. El tener Te-H dentro de una mezcla de CdTe-C, se debe a la preferencia que tiene el Telurio de formar T⁰e (es decir, se unen Te-Te) cuando por alguna razón se descompone la mezcla. En nuestro caso estamos usando polvo que hace mas de 15 años fue comprado, tiempo que combinado con condiciones ambientales, pudo favorecer la formación de telurio cero, y este sí es hexagonal.

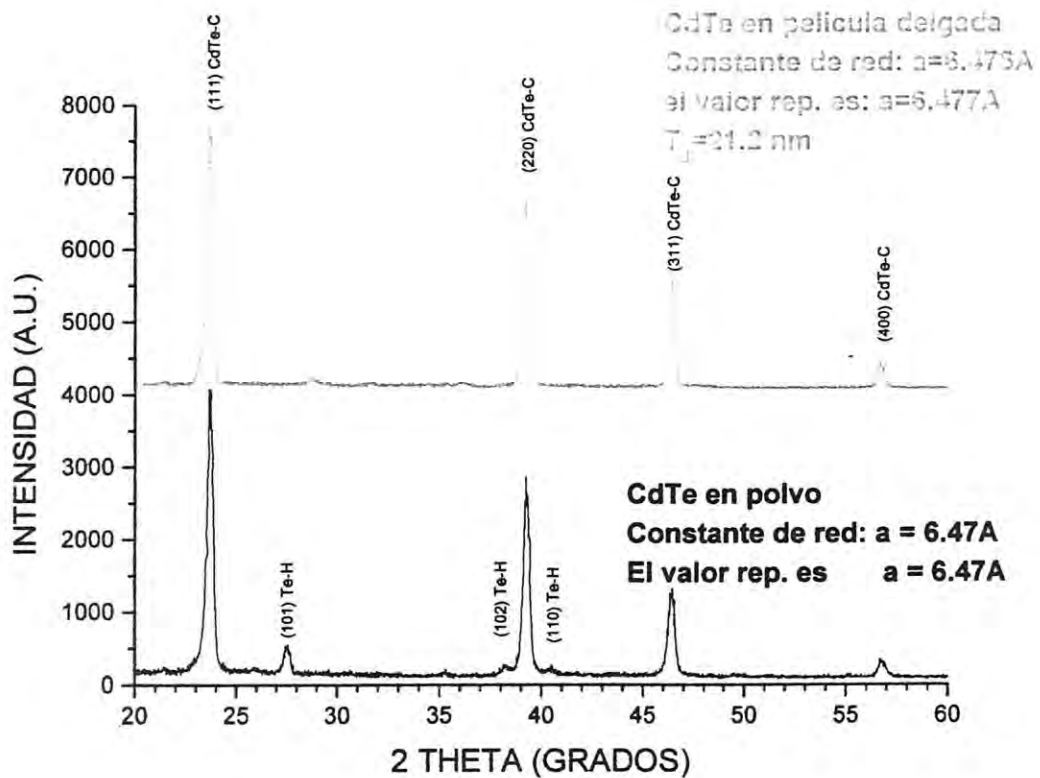


Fig No.5.9 Espectro de Rayos X correspondiente al CdTe en polvo y en película

Las mediciones de difracción de rayos X, también nos permiten calcular las constantes de red en las películas obtenidas. Para el caso de un material con estructura cristalina cúbica, se cumple que $a=b=c$ y podemos conocer sus valores tomando cualquiera de las distancias interplanares de los planos; 100,001,010 pues

en este caso los planos son perpendiculares a los ejes del cristal. En nuestro caso, en el espectro de difracción de Rx del CdTe, no aparece ninguno de estos picos, por lo que tomamos un múltiplo, en este caso el 400, sabiendo que $d_{400} = (1/4) d_{100}$. como $d_{400} = 1.619 \text{ \AA}$ entonces $d_{100} = 6.476 \text{ \AA} = a$. El valor reportados es de $a = 6.477 \text{ \AA}$ [48]. Este resultado nos hace pensar que la red cristalina no sufrió deformaciones, es decir no se comprimió ni se estiro. Podemos decir que se logró tener una réplica muy buena de la estructura cristalina del Teluro de Cadmio en polvo en la estructura cristalina de la película.

El tamaño de grano lo calculamos a partir de la ecuación (5.1), aplicando la ecuación anterior obtenemos un tamaño de grano de la película, de 30.8 nm, coincidiendo con el tamaño de grano del polvo

En la gráfica 5.10 se muestra el espectro de absorción correspondiente al Teluro de cadmio (CdTe) en polvo, el cual fue utilizado para la elaboración de la película delgada, también se muestra el espectro de absorción correspondiente a la película delgada obtenida. En el eje x tenemos la variación en longitudes de onda (en nm), el cual fue barrido desde 700 nm hasta 1000 nm y en el eje y tenemos $(1-R)^2/2R$ (absorbancia en unidades arbitrarias). Al analizar las curvas en dicha gráfica, observamos que la absorción óptica del polvo y de la película, experimentan una subida abrupta en una longitud de onda de aproximadamente 825 nm. Este es el borde de absorción del CdTe en polvo y corresponde a transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción en la estructura electrónica del CdTe. En la película se observa el borde de absorción en aproximadamente el mismo lugar. Es decir, no existe un corrimiento de la absorción óptica de la película hacia energías mayores (menores longitudes de onda). A diferencia del CdS puro, en este caso no hay diferencia del gap de nuestra

película obtenida de CdTe, con respecto al polvo de CdTe, es decir, en este caso tampoco se formaron enlaces Te-Te.

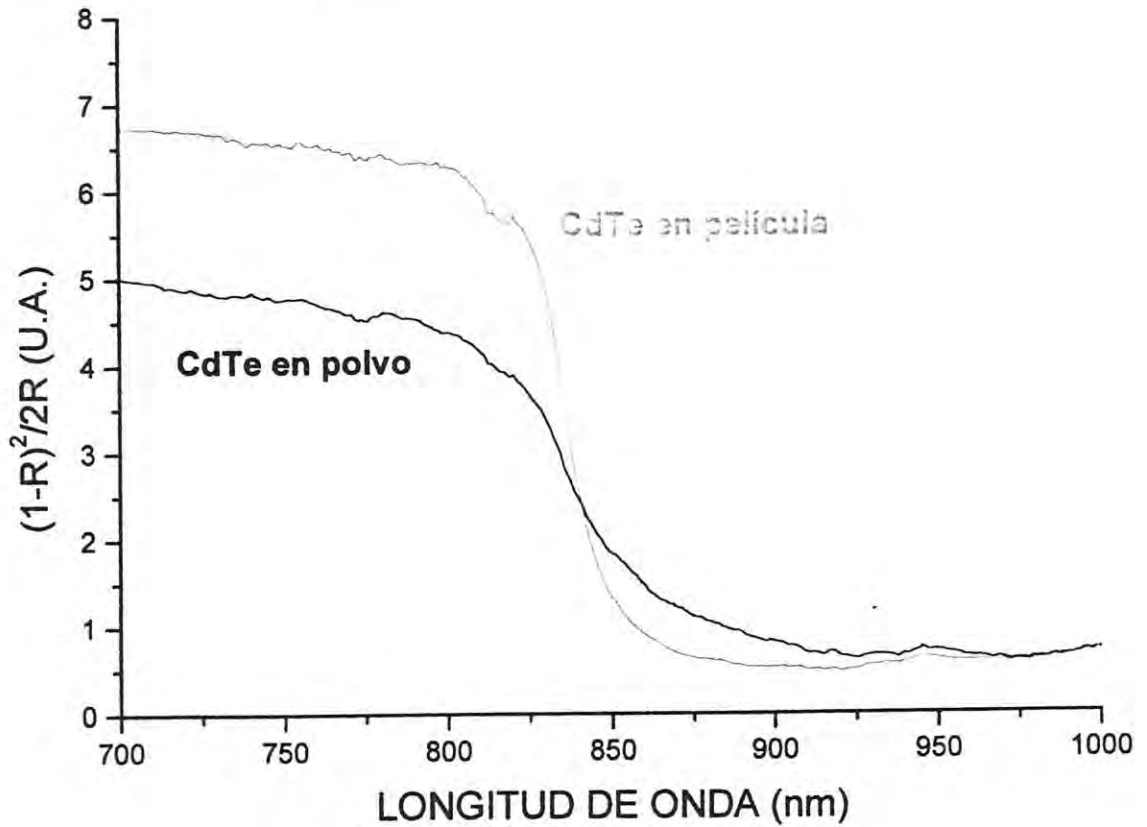


Fig No.5.10 Espectro de Absorción óptica correspondiente al CdTe en polvo y en película

El ancho de banda de energías prohibidas del polvo y de la película del telururo de cadmio, se estiman usando el criterio de la derivada.

En la gráfica 5.11 se muestra la derivada de las curvas de absorción óptica correspondiente a la gráfica 5.10, donde $\lambda_g = 825 \text{ nm}$., observamos que λ_g para el polvo coincide con λ_g para nuestra película de CdTe, obtenida mediante deposición por serigrafía, el cual corresponde a $E_g = 1.508 \text{ eV}$. El valor reportado para el polvo es de $E_g = 1.44 \text{ eV}$ a 300 K [46] y para la película es de $E_g = 1.513 \text{ eV}$ [49].

temperatura ambiente. En la literatura se ha reportado $E_a=0.6$ eV[49] y una resistividad de $10^8 \Omega\text{-cm}$ [33]

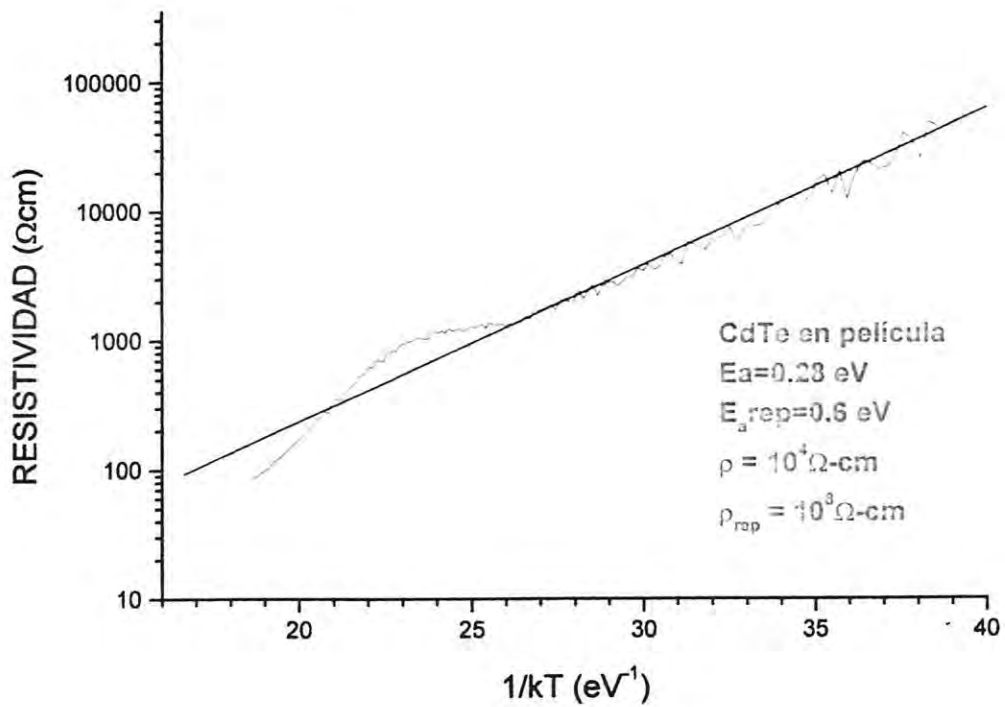


Fig 5.12.- Resistividad de la película de CdTe en función de la temperatura

5.4 Películas de CdS encapsulado en Zeolitas (F9:CdS)

Las muestras obtenidas resultaron opacas y de aspecto rugoso, espesor entre 3 y 14 μm , color amarillo-naranja, bien adheridas al sustrato, incluso se les sometió a un tratamiento de pulido con lija No.4000 sin agua. Las muestras de sulfuro de cadmio encapsulado en zeolitas presentan una mejor adherencia cuando se depositaban sobre sustratos de ITO, con respecto a la adherencia cuando son depositadas sobre vidrio convencional.

En la gráfica 5.13 se muestra el espectro de difracción de rayos X correspondiente al sulfuro de cadmio encapsulado en zeolitas (F9-CdS) en polvo, el cual fue utilizado para la elaboración de las películas delgadas. También se muestra el espectro de Rx de la película delgada obtenida con zeolita pura, así como las películas de zeolitas con sulfuro de cadmio. La muestra F9 corresponde a zeolita tipo faujasita, La muestra F9-CdS 40 corresponde a zeolita con CdS, preparada a 40°C, etc. etc. En el eje x tenemos la variación en 2θ en grados y en el eje y tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Al hacer una comparación de los espectros de la zeolita pura en polvo y zeolita pura en película, vemos que los picos principales de la película coinciden con algunos de los picos principales del polvo. Además podemos apreciar la aparición en la película de zeolita pura, de picos de difracción, de intensidad considerable, correspondientes al óxido de zinc. Esto se debe a la alta concentración de ZnCl_2 usada en la pasta para la elaboración de la película, ya que en concentraciones menores no se logró obtener una buena adherencia de la película al sustrato. Sin embargo, las películas de zeolitas así obtenidas, siguen siendo interesantes, pues el ZnO es transparente en el visible y no afecta ciertas propiedades de la película. Si ahora comparamos los espectros de difracción de la película de zeolita pura con los espectros de difracción de las

películas de zeolitas encapsulando al sulfuro de cadmio, En $2\theta = 23.5^\circ$ tenemos el pico F9-C (533) y en $2\theta = 26.5^\circ$ tenemos el F9-C (642) y el CdS-H (002), este pico crece y se ensancha a medida que aumenta la cantidad de CdS en la zeolita.

Además podemos apreciar en los espectros de rayos X correspondientes a las películas, la aparición de picos ubicados en $2\theta = 31.5^\circ$, $2\theta = 36.2^\circ$ correspondientes al un ZnO-H (100), y (101) respectivamente, así como el ZnO-H (002) el cual coincide con un pico de la zeolita en $2\theta = 34.3^\circ$. En la película F9-CdS 40 observamos un pico localizado en $2\theta = 30.6^\circ$ el cual desaparece en los siguientes espectros, la razón puede ser un apantallamiento a los Rx por el ZnO o algún otro material, ya que estas películas fueron sometidas a 375°C , temperatura que no es suficiente para que se de una recristalización en las zeolitas. El mismo hecho observamos en $2\theta=37.4^\circ$ y 42.8°

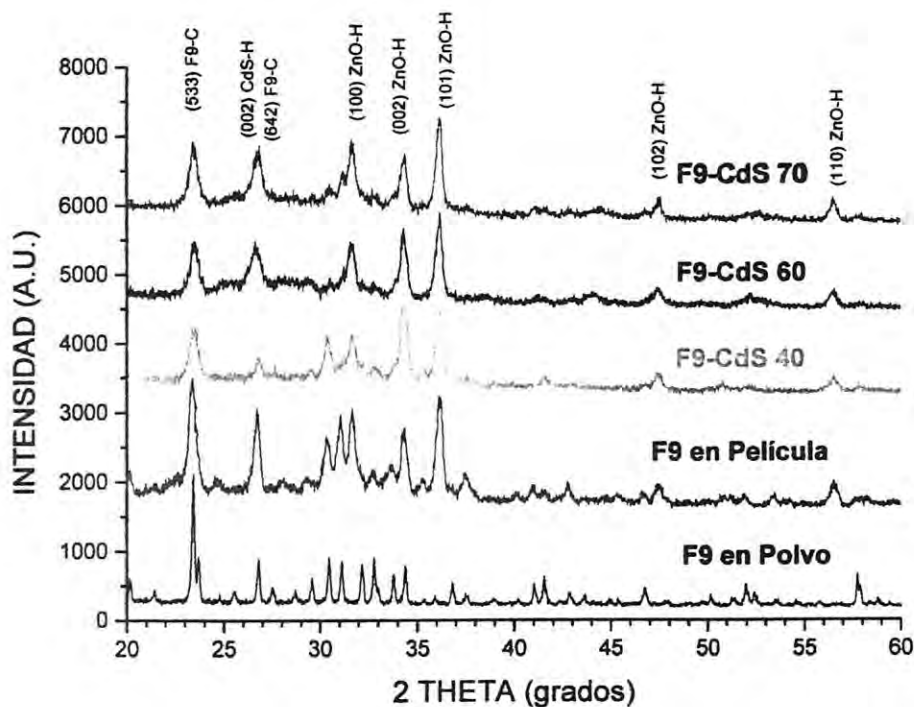


Fig No.5.13 Espectro de Rayos X correspondiente a zeolitas en polvo y en película

En la gráfica 5.15 se muestra el espectro de absorción correspondiente a las películas de zeolitas con sulfuro de cadmio. En el eje x tenemos la variación en longitudes de onda (en nm), el cual fue barrido desde 350 nm hasta 650 nm y en el eje y tenemos $(1-R)^2/2R$ (absorbancia en unidades arbitrarias).

Al analizar las curvas en dicha gráfica, observamos que la absorción óptica de nuestras películas, experimentan una subida abrupta de la absorción óptica, en un intervalo de longitud de onda, entre 480 y 510 nm. En lo que respecta a la absorción de las películas tenemos un comportamiento normal, este fenómeno fue ampliamente estudiado [39].

Además tenemos un corrimiento en el borde de absorción de las películas F9-CdS 60 y F9-CdS 40 hacia mayores energías, esto se debe a que las películas de zeolitas son sensibles a cambios de temperaturas durante el tratamiento térmico, este tiene que ser con una razón de calentamiento de 1°C por minuto y la temperatura final tiene que ser estable y diferente, dependiendo de la cantidad de CdS presente en la zeolita, en caso contrario se altera la composición de la muestra, esto se ve claramente si analizamos la gráfica 5.14, la cual corresponde a tres muestras hechas en las mismas condiciones y con la misma pasta, la única diferencia es la ubicación dentro del horno (horno en forma de tubo) y que corresponden a diferentes temperaturas.

En la gráfica 5.14, podemos apreciar dos bordes de absorción, el primero aparece en aproximadamente 500 nm, y corresponde al CdS, el segundo aparece en aproximadamente 400 nm y corresponde al ZnO[5]

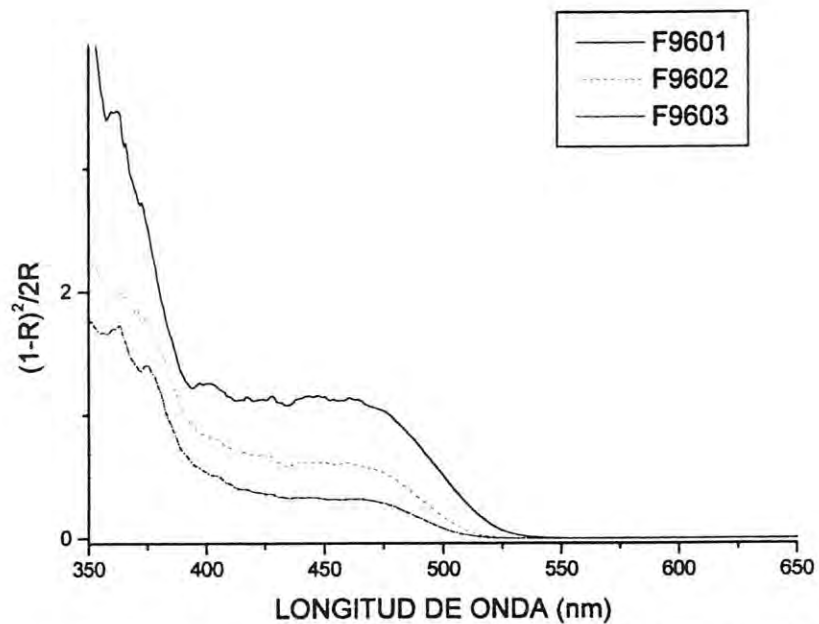


Fig. 5.14.- Demostración gráfica del corrimiento en el borde de absorción así como la variación en la cantidad de CdS presente en cada muestra.

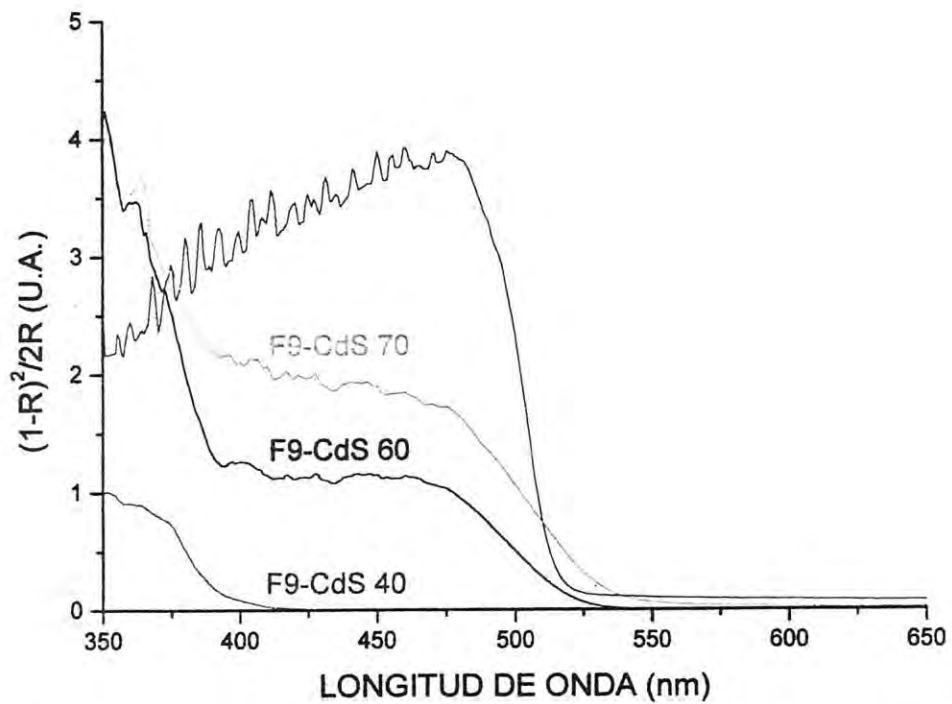


Fig No.5.15 Espectro de Absorción óptica correspondiente a zeolitas en polvo y en película

En la gráfica 5.16 se muestra la derivada de las curvas de absorción óptica mostradas en la gráfica 5.15, donde podemos apreciar que el mínimo en la absorción óptica para la película F9-CdS 70 está ubicado en aproximadamente 487 nm. Con este dato calculamos el ancho de banda prohibida (E_g) auxiliándonos de la ecuación (5.3), obteniéndose $E_g = 2.55$ eV. El mínimo en la absorción óptica para la película F9-CdS 60 está ubicado en aproximadamente 488 nm, de donde obtenemos el ancho de banda prohibida $E_g = 2.54$ eV.

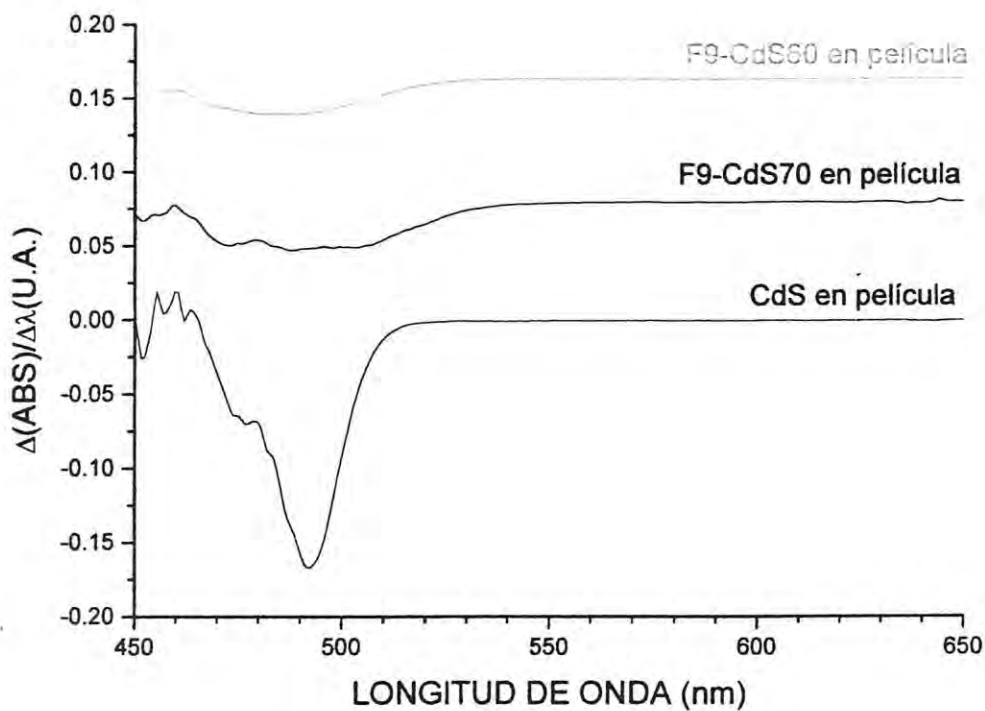


Fig. 5.16.- Derivada de Absorción óptica de algunas zeolitas con respecto a la longitud de onda

A continuación presentamos las curvas de resistividad de las películas de zeolitas, con las diferentes concentraciones de CdS. En las figuras 5.17 y 5.18, existe una región ($\rho < 10^7$) en la que se puede apreciar el comportamiento de la resistividad, semejante al comportamiento en un material semiconductor. Así

mismo, podemos observar en las curvas mostradas en dichas figuras, que existe una región con mucho ruido ($\rho > 10^7$), esto se debe a que el equipo experimental está en el límite de detección de la resistividad

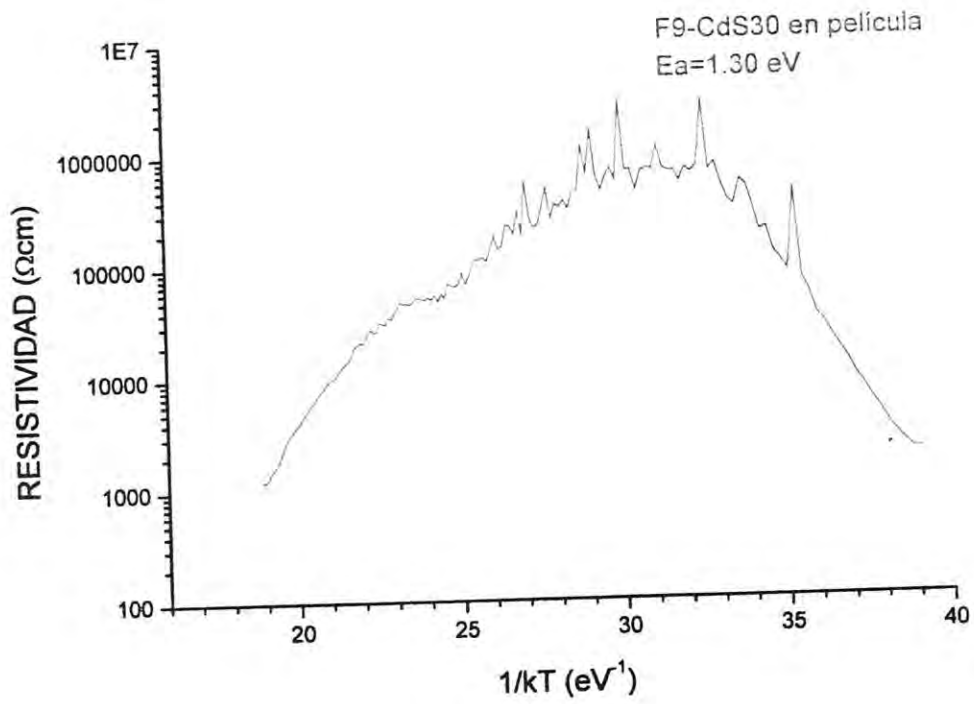


Fig5.17.- Resistividad de la película de zeolita F9-CdS-60 .en función de la temperatura

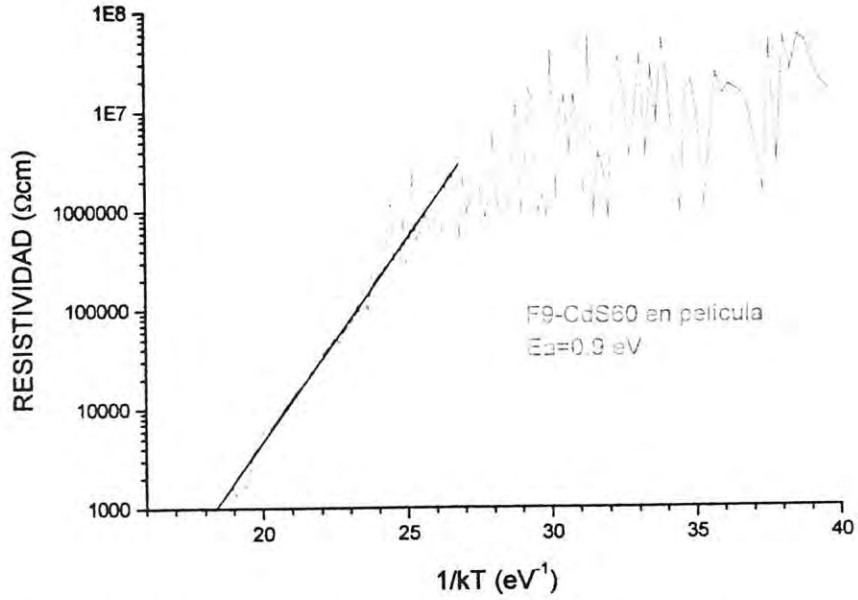


Fig5.18.- Resistividad de la película de zeolita F9-CdS-60 .en función de la temperatura

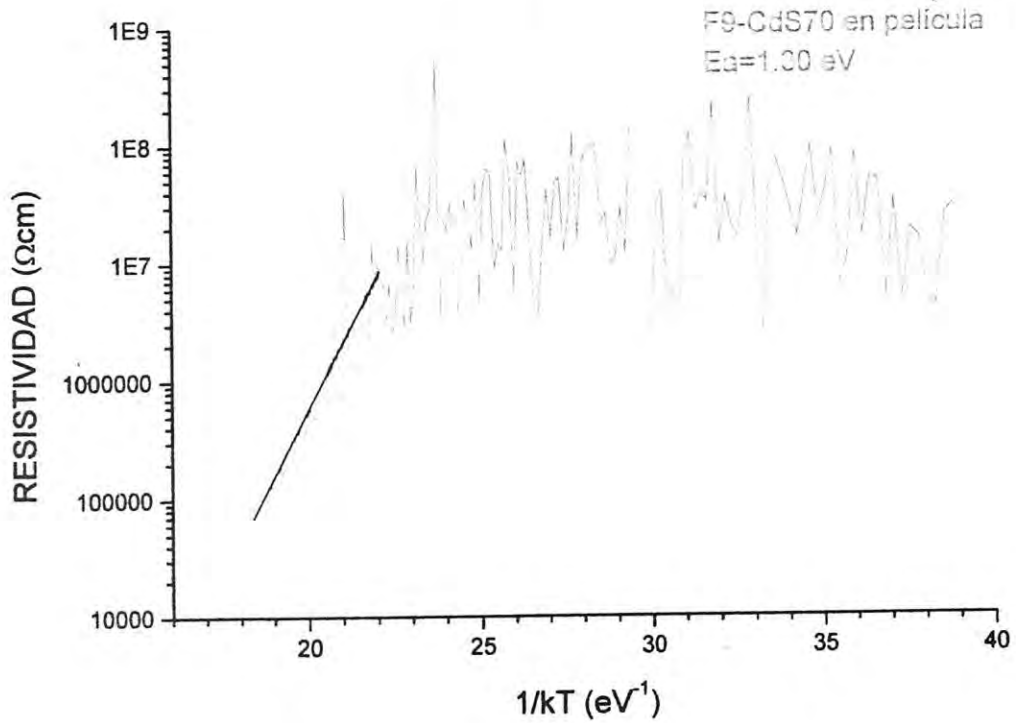


Fig5.19.- Resistividad de la película de zeolita F9-CdS-70. en función de la temperatura

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas.

6.1 Conclusiones

Se logró implementar en este centro de investigación, la técnica de elaboración de películas delgadas por la técnica de serigrafía.

Se logró establecer el tratamiento térmico para cada uno de los materiales usados en el presente trabajo, y por medio de dicho tratamiento reducir y en algunos casos eliminar los materiales diferentes a los de interés.

Se obtuvieron, mediante esta técnica, películas con las siguientes características :

CdS

Valores reportados

Color amarillo-naranja

Aspecto rugoso

Con espesor entre 7 y 10 μm

Bien adheridas

Sin residuos de ZnO

Constantes de red $a=4.19 \text{ \AA}$ y $b = 6.72 \text{ \AA}$ $a=4.19 \text{ \AA}$ y $b = 6.72 \text{ \AA}$

Gap = 2.52 eV

Gap = 2.52 eV

$\rho = 10^7 \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente

$\rho = 10^7 - 10^9 \Omega\text{-Cm}$

$E_a = 0.40 \text{ eV}$

CdS:In

Valores reportados

Color amarillo claro

Aspecto rugoso

Con espesor entre 5 y 7 μm

Bien adheridas

Muy pocos residuos de ZnO

Constantes de red $a=4.19 \text{ \AA}$, $b = 6.72 \text{ \AA}$

$a = 4.19 \text{ \AA}$, $b = 6.72 \text{ \AA}$

Gap = 2.50 eV

Gap = 2.53 eV

$\rho = 10^4 \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente

$\rho = 10^{-3} \Omega\text{-cm}$

$E_a = 0.40 \text{ eV}$

CdTe

Color gris mate

Aspecto rugoso

Con espesor entre 10 y 14 μm

Bien adheridas

Sin residuos de ZnO

Constantes de red $a=6.47 \text{ \AA}$

$a=6.47 \text{ \AA}$

Gap = 1.50 eV

Gap = 1.44 eV

$\rho = 10^7 \Omega\text{-cm}$ a temperatura ambiente

$\rho = 10^8 \Omega\text{-cm}$ ($\alpha 35^\circ\text{C}$)

$E_a = 0.28 \text{ eV}$

$E_a = 0.60 \text{ eV}$

Zeolitas**F9-CdS:60**

Color amarillo

Aspecto rugoso

Espesor entre 3 y 14 μm

Bien adheridas

Alto contenido de ZnO

Gap = 2.54 eV

 $\rho = 10^7 \Omega\text{-cm}$ a temp. ambiente**F9-CdS:70**

Color amarillo-naranja

Aspecto rugoso

Espesor entre 3 y 14 μm

Bien adheridas

Alto contenido de ZnO

Gap = 2.55 eV

 $\rho = 10^7 \Omega\text{-cm}$ a temp. ambiente

De esta manera, fue posible estudiar el CdS encapsulado en zeolitas, en cuanto a sus propiedades eléctricas, ya que sólo habían sido obtenidos en polvo [39]. Además, en forma de película delgada se amplía la posibilidad de usarlas en dispositivos.

6.2.- Perspectivas

****Tratar de reducir el ZnO en las películas de CdS-zeolitas principalmente.**

i) bajando la concentración de ZnCl_2

ii) mediante tratamiento térmico

iii) mediante tratamiento al substrato

****Aplicar la técnica a otros materiales de interés para investigadores del CIFUS**

****Dopar mediante difusión de In las películas de CdS puro, para obtener películas de CdS mas conductoras**

****Dopar mediante difusión de In las películas de CdTe.**

Bibliografía

- 1.-Nora C. Sandoval I. *Estudio de películas de CdS preparadas por baño químico* Tesis de Licenciatura. UNISON (1995)
- 2.-R.Ramírez-Bon *et al Structural transition of chemically deposited CdS films on thermal annealing.* J.Phys.:Condens. Matter 9 (1997) 10051-10058
- 3.-D.Gámez *Elaboración de películas de CuS por baño químico, a temperatura ambiente.* Tesis de licenciatura, en proceso UNISON
- 4.-J:J:Valenzuela J. *Síntesis y Caracterización de películas delgadas semiconductoras de PbS mediante la Técnica de Depósito Químico, Variando parametros de Tiempo y Temperatura.* Tesis de Licenciatura UNISON (1998)
- 5.-R.J.Santos N. *Síntesis y Caracterización de películas delgadas de Oxido de Zinc (ZnO) por el Método de Baño Químico .* Tesis de Licenciatura UNISON (1998)
- 6.-Angel Yucupicio *Síntesis y Caracterización de películas delgadas semiconductoras de CdS mediante la Técnica de Baño Químico, a Temperatura ambiente.* Tesis de Licenciatura UNISON (1998)
- 7.-R.A.Orozco-Terán *et al Pb-CdS bilayers prepared by the chemical bath deposition tecnique at different reaction temperatures.* Thin Solid Films 000(1999)
- 8.-Jesus Manzanares M. *Propiedades ópticas de recubrimientos de Cu-Cu₂O-CuO inmersos en una matriz de SiO₂.* Tesis de Maestría UNISON (1998)
- 9.-O. Gómez-Daza *et-al Higly photosensitive CdSe coating by screen printing and sintering technique* Appl. Phys. Lett 68 (14) April (1996)
- 10.-P.J.Sebastian *et-al A photodetector based on ZnCdS nanoparticles in a CdS matrix formed by screen printing and sintering of CdS and ZnCl₂.* Solar Energy Materials and Solar Cell 44(1996)1-10

- 11.-Hiroshi Uda et al, **Screen Printed CdS/CdTe Cell for Visible-Light-Radiation Sensor.** *Meas. Sci. Technol.* 8(1997)86-91
- 12.-Butter Lan S; Harold John F. **Química Inorgánica; principios y aplicaciones** Ed. Addison, Wesley-Iberoamericana. 1992
- 13.-George, C. Lisensky and Rona Penn J. *Chemick Educ.* 69
- 14.-Mortimer, Charles E. **Química 5° edición** Ed. Grupo Editorial Iberoamericana, 1983
- 15.-L.Holland, F.Inst. P. **Vacuum Deposition of Thin Films** Ed. Chapman & Hall Ltd
- 16.-J.L. Vossen and W. Kern, Eds **Thin Films Processes**, Ac. Press, New York (1978)
- 17.-D.W.Tang, et al, **The Macroscopy Mechanism on the Dynamic Termal deformation of films under transient laser pulsed heating.** *J.Appl. Phys.* 28(1995)
- 18.-Tyagi M.S. **Introduction to semiconductor materials and devices.** John Wiley& Sons. New York (1991)
- 19.-Houser O. and Beisalski E. *Chem-Ztg.* 1910:34:1079
- 20.-KK.L. Chopra, R.C.Kahintla, D.K.Pandya, P.Thakoor. **Chemical Solution Deposition of Inorganic Films.** *Physics of Thin Films. Vol. 12 Academic Press. USA 1982*
- 21.-Lokhande C. D. **Chemical deposition of metal chalcogenide thin films.** *Mater. Chem. Phys.* 27 (1991)
- 22.-Pavascar N.R. et-al *J. Electrochem Soc.* 124 (1977) 743
- 23.-Ortega-Borges R. and Lincot D. **Mechanism of chemical bath deposition of cadmio sulfide thin films in the ammonia-thiourea system** *J.Electrochem Soc.* 140 (1993)3464

- 24.-Brinker, C. J. And Scherer, G. W., **in Sol-Gel Science**, Academic Press, San Diego, C.A., (1990).
- 25.-Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., and Gaur, D.P., **in Metal Alkoxides**, Academic Press, london, 1978.
- 26.-Bamford, C. R., **in Color Generation in Control Glass**, 2nd Edition, Elsevier Science Pub. Co., (1994).
- 27.-Creighton, J. A. and Eadon, D. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, p. 3881, (1991).
- 28.-Nogami, M. and Abe, Y., *J. Mater. Res.*, 10, p. 2648, (1995).
- 29.- S Jiménez-Sandoval *et al*, **Crystal structure and energy gap of CdTe thin films grown by radio frequency sputtering**. *J. Appl. Phys.* 72(9) 1992
- 30.-L. Holland **Vacuum Deposition of Thin Films**, Chapman & Hall Ltd. (1961)
- 31.-S. Kumazawa *et al*, **Solar Energy Materials and Solar Cell** 49(1997) 205-212
- 32.-Humberto Arizpe Chavez **Fabricación y caracterización de nanoestructuras de CdTe**. Tesis Doctoral UNISON (1999)
- 33.-Handbook of Optical Constant of Solido
Edwards D Palik
- 34.-T. Takamoto, *et-al*, **Solar Energy Materials and Solar Cell** 49(1997)219-225
- 35.-**Enciclopedia Hispánica**; versión 96
- 36.-Orozco Terán R.A. y Quevedo López M.A. **Síntesis y Caracterización de Sulfuro de Cadmio en Zeolitas** Tesis Profesional, Universidad de Sonora. 1996
- 37.-Smart-L, Moore-E, **Química del Estado Sólido, una introducción**, Addison-Wesley Iberoamericana S.A., México, D.F. 1995; 191-242.

- 38.-Wihtten W Kennet *et al Quimica General*, 3° ed. Ed. McGraw-Hill (1991)
- 39.-Mérida Sotelo Lerma, *Sintesis y caracterización de nanoparticulas de sulfuro de cadmio y selenuro de cadmio en zeolitas F9*. Tesis Doctoral CICESE (1998)
- 40.-B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*. Dover Publication Inc. New York (1990)
- 41.-Perkin Elmer *Diffuse Reflectance, Accessory Instructions* (1987)
- 42.-M.Klanjsek Gunde *et-al Application of the Kubelka-Munk Theory to thickness-Dependent Difuse Reflectance of Black Paints in the Mid-IR* Appl. Spectroscopy Vol 49 No.5 (1995)
- 43.-Reflectance phenomenology and modeling tutorial (tomado de <http://www.erim.org/on-line-doca/GUIDE/guide.frm.html>)
- 44.-Resnick and Halliday *Fisica vol 2* Ed.CECSA 1977
- 45.-S.J.Castillo *et-al Effects of Radiation Temperature on the Physical Propierties of chemically Deposited CdS Films*. Materials Sci. Forum Vol.287-288, 343-346 (1998)
- 46.-Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. Ed.John Wiley&Sons Inc. 6° ed. (1986)
- 47.-S.J.Castillo *et-al Thermal annealing of bilayers of evaporated In on chemically deposited CdS thin films* Superficies y vacio 8,74-76 (1999)
- 48.-Pankove J.I. *Optical Processes in semiconductores* Ed. Panamericana-Interamericana. 1981
- 49.-M.Becerril *et-al Studies on In doped CdTe co-sputtered films* Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999)257-265
- 50.-P.J.Geogr *et-al Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to n type by thermal diffusion of indium* Appl.Phys.Lett 66(26) junio 1995

~~RVS. 7-75~~
RIS. 140175

48.-Pankove J.I. **Optical Processes in semiconductores**

Ed. Panamericana-Interamericana. 1981

49.-M.Becerril *et-al* **Studies on In doped CdTe co-sputtered films** Journal of

Physics and Chemistry of Solids 60 (1999)257-265

50.-P.J.Geogr *et-al* **Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to**

n type by thermal diffusion of indium Appl.Phys.Lett 66(26) junio 1995