

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA**

**INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA**

**ELABORACION Y CARACTERIZACION DE PELÍCULAS  
DELGADAS SEMICONDUCTORAS DE SULFUROS DE  
CADMIO, COBRE Y PLOMO POR LA TÉCNICA DE BAÑO  
QUÍMICO, DE UTILIDAD EN OPTOELECTRONICA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:**

**INGENIERO EN TECNOLOGÍA ELECTRONICA**

**PRESENTA:**

**RUBEN EDGAR DÍAZ DURÁN**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**SANTOS JESÚS CASTILLO**

**TEMÍSTOCLES MENDÍVIL REYNOSO**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



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

## **Agradecimientos...**

A DIOS por otorgarme la satisfacción de culminar este momento tan anhelado en el ciclo de un estudiante, por estar conmigo a cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas importantes en mi vida.

A mis padres

Por su cariño, su apoyo, su dedicación incondicional y empeño por ayudarme a ser una persona mejor cada día. Dándome ejemplos dignos de superación y entrega. Por tanto esfuerzo para que yo alcanzara este triunfo. No me equivoco al presumir que son los mejores del mundo.

A mis hermanos.

Por su apoyo, comprensión por haberme arropado con consejos y porque siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles. No te quedas atrás cuñada vienes incluida aquí ya que te he adoptado como mi hermana.

A mis profesores

Por tenerme paciencia y creer en mí.

Quiero agradecer especialmente a mi director el Dr. Temístocles Mendivil que no solo me ayudo, motivo y guio como investigador, ya que también se preocupo y me ayudo a confiar en mí. Al Dr. Jesús Castillo por aconsejarme, apoyarme y confiar en mí, no solo por adoptarme en su equipo de trabajo sino por hacerme sentir como parte de su familia, por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. (Los lentes maestro los lentes).

A la Dra. Milka Acosta por haberme apoyado y abogado por mí en uno de los momentos más difíciles de mi carrera.

A mis amigos.

Andrés Torruco, Temístocles, Castillo, Rosalba, Sayra, Horacio y a todos los que de alguna manera se preocuparon, mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión, sus consejos en los momentos difíciles, por creer en mí y ayudarme a ver que todo es posible. No solo los considero mis amigos si no mis ejemplos a seguir no solo como profesionistas sino también por la calidad de seres humanos que son.

A todos los que no confiaron en mí e inclusive no me venían terminando mi carrera aquí esta una muestra de que todo se puede, espero les haga cambiar su forma de pensar. Recuerden que ser profesionista se aprende en los libros pero aprender ser humano no se aprende en ningún lado

En este trabajo, espero cubrir cada una de las expectativas de todos ustedes y de esta manera poder mantener esa confianza que depositaron en mí y poder seguir cosechando metas y conquistando sueños.

**Mil gracias.....!!**

# CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	v
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Sulfuro de cobre (CuS) .....	2
1.3. Sulfuro de Plomo (PbS) .....	3
1.4. Sulfuro de Cadmio (CdS) .....	4
1.5. Objetivo General .....	5
1.6. Objetivos Particulares .....	5
1.7. Aplicación específica según sus propiedades .....	6
1.8. Baño químico .....	8
1.9. Estructura de la tesis .....	10
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	11
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	11
2.1. Películas delgadas .....	11
2.2. Fundamentos de semiconductores .....	12
2.2.1. Bandas de energía y clasificación de los sólidos de acuerdo a la teoría de bandas .....	13
2.3. Cambios de resistencia .....	16
2.4. Tipos de semiconductores .....	17
2.4.1 Diodo rectificador .....	20
2.4.2 Comportamiento de la unión p-n .....	20
2.4.3 Como trabajan los diodos de unión p-n .....	22
2.4.4 Polarización Directa .....	23
2.4.5 Polarización inversa .....	24

<b>CAPÍTULO 3</b> .....	26
<b>CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS</b> .....	26
3.1. Introduccion .....	26
3.2. Características estructurales rayos-X (DRX).....	26
3.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	30
3.4. Espectroscopia Raman .....	33
3.5. Características Morfológicas AFM.....	36
3.6. Propiedades de los materiales .....	37
3.6.1 Características de películas delgadas semiconductoras. ....	37
3.6.2 Características Ópticas .....	37
3.7. Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT).....	38
3.7.1 Reflexión y Transmisión .....	39
3.7.2 Coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) .....	46
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	47
<b>Desarrollo experimental síntesis de películas CuS, CdS y PbS por DBQ</b> .....	47
4.1 Propiedades ópticas.....	49
4.2. Estructura cristalina .....	49
4.3. Morfología .....	49
4.4. Propiedades eléctricas.....	49
4.5. XPS .....	50
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	51
<b>Resultados</b> .....	51
5.1. Caracterización Óptica.....	51
5.2. Caracterización Morfológica .....	56
5.3. Difracción de Rayos-X .....	58
5.4. Dispersion Raman.....	60
5.5. Resultados de XPS.....	64
5.6. Fotografías de algunas de las películas obtenidas en esta investigación de tesis .....	67
5.7. Curva Corriente-Voltaje ( $I$ - $V$ ) de la union PbS/CdS .....	68

<b>Conclusiones</b> .....	71
<b>Perspectivas</b> .....	72
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	73

## Índice de figuras

<b>Figura 1.1.</b> Estructura básica de una celda solar. ....	6
<b>Figura 1.2.</b> Esquema de de baño químico .....	8
<b>Figura 2.1.</b> Diagramas de bandas de energía para cada tipo de material, en los conductores $EF$ cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. ....	15
<b>Figura 2.2.</b> Se muestran los parámetros para la descripción de un semiconductor, nivel de vacío, afinidad electrónica y función de trabajo. ....	16
<b>Figura 2.3.</b> Cristal de silicio dopado a) cristal dopado tipo n con un átomo de fosforo con cinco electrones de valencia, reemplaza al silicio y proporciona electrones adicionales. b) cristal dopado tipo p con un átomo de aluminio con tres electrones de valencia provocando una deficiencia de electrones .....	19
<b>Figura 2.4.</b> Símbolo electrónico del diodo .....	20
<b>Figura 2.5.</b> Se muestra la unión pn de dos materiales.....	21
<b>Figura 2.6.</b> Polarización directa de un diodo.....	23
<b>Figura 2.7.</b> Polarización inversa de un diodo. ....	24
<b>Figura 2.8.</b> Típicamente para diodos de silicio se requiere un voltaje aplicado de 0,7 V o superior para conducción, de lo contrario, el diodo no conducirá, mientras que para los diodos de germanio requieren una tensión de polarización de sólo 0,3 V o superior para la conducción.....	25
<b>Figura 3.1.</b> Difracción de Rayos-X en un cristal. ....	27
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) .....	30
<b>Figura 3.3.</b> El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente donde se expulsa un electrón de la capa K del átomo, se muestra una representación de los orbitales electrónicos.....	31
<b>Figura 3.4.</b> La Espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión de la luz, esta dispersión se produce debido a las colisiones entre fotones y moléculas.....	33
<b>Figura 3.5.</b> Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos	

<i>Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado. ....</i>	34
<b>Figura 3.6.</b> <i>Esquema descriptivo AFM.....</i>	36
<b>Figura 3.7.</b> <i>Se hace incidir un haz de luz a cierto ángulo se muestra un haz de luz reflejado y refractado .....</i>	38
<b>Figura 3.8.</b> <i>Componentes <math>E_p</math> y <math>E_s</math> del haz de luz incidente a una interface entre dos medios.....</i>	39
<b>Figura 3.9.</b> <i>Ilustración de dos sistemas de materiales de dos y tres medios.....</i>	41
<b>Figura 3.10.</b> <i>Reflexiones múltiples atenuadas en un sustrato no absorbente (aire/sustrato/aire). ....</i>	44
<b>Figura 3.11.</b> <i>Reflexiones múltiples atenuadas a través de una película delgada y un sustrato no absorbentes (aire/película/sustrato/aire). ....</i>	45
<b>Figura 5.1.</b> <i>En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 500 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en recuadro la geometría para obtener la energía del gap. ....</i>	52
<b>Figura 5.2.</b> <i>En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 360 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en recuadro la geometría para obtener la energía del gap directo.....</i>	53
<b>Figura 5.3.</b> <i>Presenta la curva auxiliar para obtener la energía del gap indirecto .....</i>	53
<b>Figura 5.4.</b> <i>En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 380 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en recuadro la geometría para obtener la energía del gap .....</i>	54
<b>Figura 5.5.</b> <i>Presenta la curva auxiliar para obtener la energía del gap indirecto .....</i>	54
<b>Figura 5.6.</b> <i>En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite poco, no siendo buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta el grafico del comportamiento de la absorción. Su Gap directo se encuentra fuera de este rango. ....</i>	55
<b>Figura 5.7.</b> <i>Micrografías AFM de las películas de CdS, CuS, PbS.....</i>	57
<b>Figura 5.8.</b> <i>Difracción de rayos-x de una película delgada semiconductora de CdS elaborada mediante la técnica de baño químico usando glicina como agente acomplejante. ....</i>	58
<b>Figura 5.9.</b> <i>Espectros de difracción de rayos-x para las películas de CuS sin tratamiento y con tratamiento térmico, según se indica.....</i>	59
<b>Figura 5.10.</b> <i>Difracción de rayos-x de una película delgada semiconductora de PbS elaborada mediante la técnica de baño químico una formulación reportada. ....</i>	60



<b>Figura 5.11.</b> <i>Pico característico de la dispersión raman para el CdS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.</i> .....	62
<b>Figura 5.12.</b> <i>Pico característico de la dispersión raman para el CuS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.</i> .....	63
<b>Figura 5.13.</b> <i>Pico característico de la dispersión raman para el PbS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.</i> .....	63
<b>Figura 5.14.</b> <i>Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CdS.</i> .....	65
<b>Figura 5.15.</b> <i>Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CuS con y sin tratamiento térmico.</i> .....	66
<b>Figura 5.16.</b> <i>Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de PbS.</i> .....	67
<b>Figura 5.17.</b> <i>Fotografía de una película delgada semiconductora de CdS.</i> .....	68
<b>Figura 5.18.</b> <i>Fotografía de una película delgada semiconductora de CuS.</i> .....	68
<b>Figura 5.19.</b> <i>Fotografía de una película delgada semiconductora de PbS.</i> .....	69
<b>Figura 5.20.</b> <i>Fotografía de elaboración de unión Pn (diodo).</i> .....	69
<b>Figura 5.21.</b> <i>Esquema de un diodo fabricado con dos películas delgadas de las realizadas en esta investigación en tesis.</i> .....	70
<b>Figura 5.22.</b> <i>Características de I-V de una unión p-n de PbS/CdS.</i> .....	70

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Antecedentes

Películas delgadas son estructuras sólidas, tan delgadas que se pueden despreciar muchos efectos físicos en su grosor. Sin lugar a duda, el estudio de las propiedades físicas, químicas y las aplicaciones de los semiconductores inorgánicos en forma de película delgada, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad, debido a la gran utilización de estos materiales en dispositivos fotovoltaicos, fotoconductores, fotodetectores, etc., todos ellos relacionados con el avance de la tecnología. Los dispositivos electrónicos semiconductores tienen una función esencial en el proceso de la generación y manipulación de información que dan vida a la electrónica que nos rodea [1]. Uno de los requerimientos de estos dispositivos es la respuesta no lineal que puede brindar un material semiconductor bajo la superposición de estos semiconductores o la combinación de los mismos con metales y aislantes, por ejemplo en lo referente a conductividad en un sistema donde se unen dos semiconductores diferentes; una respuesta no lineal importante en la cual el flujo de corriente es posible en una dirección pero no en la otra es la rectificación (ejemplo diodo). Un semiconductor sencillo, con todo y que sus propiedades pueden modificarse ampliamente con su adulteración, no tiene ninguna dirección selectiva de esta clase; sin embargo, los semiconductores llegan a ser útiles cuando aprovechamos sus características como por ejemplo su composición química uniforme, entre otras, y las combinamos con otras composiciones espacialmente no uniformes de estos mismos [2][3].

En el desarrollo de dispositivos se ha experimentado con diversidad de semiconductores elementales como el Silicio (Si) y el Germanio (Ge), así como con materiales compuestos como los Calcogenuros metálicos. El término Calcogenuro se aplica

por igual a todos los elementos del grupo 16 de la Tabla Periódica (oxígeno, sulfuro, selenio, polonio, telurio). Esto implica que en los calcogenuros metálicos los materiales van desde óxidos comunes y sulfuros, selenuros y telururos, a un compuesto complejo o de los sistemas de solución sólida que contiene diferentes metales o elementos calcógeno en varios estados de oxidación y de proporciones variables. Debido a su amplio espectro de propiedades, estos materiales se refieren a una gran variedad de aplicaciones existentes y potenciales en electrónica, óptica, magnetismo, la conversión de la energía solar, catálisis, pasivación, detección de iones, baterías y pilas de combustible [3][4][5][6].

En la actualidad ha vuelto el interés por películas de sulfuro, haciéndolas atractivas por sus propiedades semiconductoras como una alternativa para la preparación de materiales según la técnica de depósito empleada, en nuestro caso el baño químico. En este trabajo enfocaremos la atención en películas a base de calcojenuros que contienen sulfuro entre lo que podemos mencionar el Sulfuro de cobre (CuS), Sulfuro de cadmio (CdS), Sulfuro de plomo (PbS).

## **1.2. Sulfuro de cobre (CuS)**

El sulfuro de cobre (CuS), es bien conocido debido a sus propiedades ópticas y eléctricas, películas de sulfuro de cobre ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ) son usadas en muchas aplicaciones fotovoltaicas y foto térmicas [7-10]. Estas películas tienen la ventaja de producir una película con buena conductividad electrónica. El interés en películas delgadas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  se centraba previamente sobre su posible uso en celdas solares, pero más recientemente su aplicación en capas de control solar, para vidrios en arquitectura y en los automóviles, en recubrimientos transparentes y conductores y como películas elásticas en electrodos de sensores [11-18]. Últimamente las películas delgadas de  $\text{Cu}_x\text{S}$  también han demostrado ser prometedoras como materiales en sensores de gases y en sensores de estado sólido a temperatura ambiente y de gas amoníaco [19][20]. La mayoría de los materiales sensores se basa en óxidos que típicamente exigen temperaturas de al menos unos pocos cientos de grados para conseguir buenas propiedades de detección de gas, mientras que un sensor de

gas basado en  $\text{Cu}_x\text{S}$  es eficaz ya que se obtiene a temperatura ambiente siendo la baja temperatura uno de los beneficios más destacados de este trabajo [19][20].

### **1.3. Sulfuro de Plomo (PbS)**

Los compuestos de plomo PbS, PbSe, PbTe son semiconductores de bandgap estrecho (narrow-gap), que han sido ampliamente investigados para los detectores de infrarrojo, diodos láser, y los convertidores de energía termo fotovoltaicos. Su efecto fotoconductor se ha utilizado en celdas fotoeléctricas, por ejemplo, el PbS en exposímetros fotográficos. Dispositivos fotónicos Integrados de estos materiales se han fabricado por crecimiento heteroepitaxial sobre Si o semiconductores III-V [3-6].

El PbS en bulto tiene una banda prohibida de 0.41 eV, y se utiliza como un sensor de selectivo de iones  $\text{Pb}^{2+}$  y detector de infrarrojo. El PbS puede ser utilizado para aplicaciones optoelectrónicas ajustando su banda prohibida mediante la aleación con compuestos II-VI como ZnS o CdS. Es un semiconductor de brecha directa, se reporta su banda prohibida entre 0.37-0.4 eV a temperatura ambiente. También es usado en aplicaciones como fotorresistencias, absorción de energía solar, sensores de humedad y temperatura [21-26], etc. Es importante destacar que el PbS presenta fuertes efectos de tamaño (cuantización), debido a que posee una alta constante dieléctrica y pequeña masa efectiva de electrones y huecos, se considera que su banda prohibida de energía debe ser fácilmente modulada desde el valor mayor a unos pocos electrón-volts, únicamente cambiando dimensionalidad del material.

La estructura cristalina que presenta es cúbica centrada en las caras, su base es de dos átomos y su constante de red es de  $5.936\text{\AA}$  [22]; su banda prohibida fundamental es de 0.37 eV, aproximadamente a 300 K; su constante dieléctrica es de 170 y su movilidad a temperatura ambiente es de  $550\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para los electrones y de  $600\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  para los huecos. Su masa molecular es de 239.26 uma, su densidad de  $7.61\text{ g/cm}^3$  y su punto de fusión es de 1390 K [3]. Es insoluble en el agua y en ácido diluido y soluble en HCl mas concentrado. Es posible crecer películas delgadas de PbS por medio Baño Químico. En

años recientes se ha reportado el uso de películas de PbS como parte activa de algunos dispositivos y se han hecho estudios para mejorar su fotoconductividad por medio de campos ferroeléctricos [23].

#### **1.4. Sulfuro de Cadmio (CdS)**

El sulfuro de cadmio es un semiconductor del grupo II-VI y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, algunos ejemplos de estos son, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares (como ventana óptica), etc. [27-30]. Las películas resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas y toman colores desde el amarillo hasta el naranja, estas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato. Algunas propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medios químicos.

Este semiconductor puede existir en fase cubica (Zincblenda) así o en fase hexagonal (wurzita) o como una mezcla de ambas. La fase wurzita tiene constantes de red  $a = 4.14$  y  $c = 6.71$ . Y la fase Zincblenda, constante de red  $a = 5.82$ . La fase hexagonal es más estable que la fase cubica y en ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. El CdS tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a 0K, y 2.54 eV a 300K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300K es de  $210 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ . Posee una masa molecular de 144.46 g/mol, tiene una densidad promedio de  $4.826 \text{ g/cm}^3$ . En el caso de la fase Zincblenda presenta un punto de fusión de  $1477^\circ\text{C}$  mientras que para la fase wurzita de  $1750^\circ\text{C}$  [21, 27-30].

## **1.5. Objetivo General**

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación y caracterización de películas de calcogenuros depositadas por la técnica de baño químico para posibles aplicaciones en el desarrollo de dispositivos.

## **1.6. Objetivos Particulares**

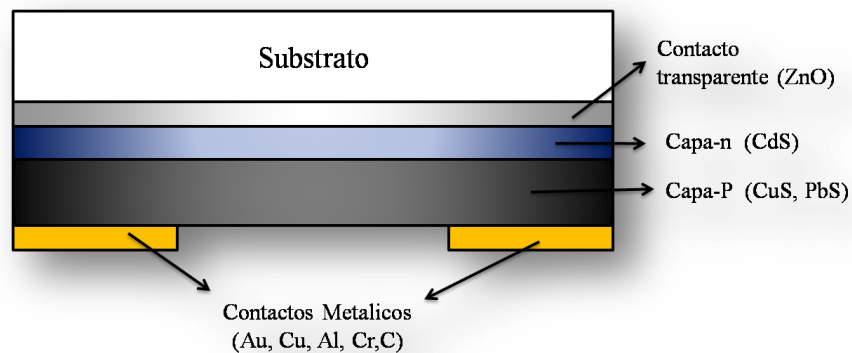
- Preparación de películas de CuS, PbS y CdS por el método de baño químico.
- Caracterización Óptica (ERT) de las películas de CuS, PbS y CdS.
- Caracterización Morfológica superficial (AFM) de las películas de CuS, PbS y CdS.
- Caracterización Morfológica estructural (XRD) de las películas de CuS, PbS y CdS.
- Caracterización Química (E. Raman) de las películas de CuS, PbS y CdS.
- Caracterización Química superficial (XPS) de las películas de CuS, PbS y CdS.

## 1.7. Aplicación específica según sus propiedades

Estas películas semiconductoras son un componente esencial en la elaboración de dispositivos, al trabajar y crecer estas películas se espera obtener espesores uniformes así como poder manipular sus propiedades según las condiciones de depósito de las mismas y seleccionando así las más adecuadas para una aplicación específica.

La unión de dos o más películas de diferentes compuestos como lo son en CdS, CuS, PbS nos permite crear uniones p-n, en otras palabras formar un diodo o un dispositivo foto voltaico ya que estos se basan en esta estructura, donde una foto corriente es creada y los dos contactos colectan esta corriente. Uno de estos contactos debe de ser transparente tal que los fotones puedan pasar a través de este fácilmente, donde generalmente se emplea un oxido semiconductor transparente. Bajo condiciones de equilibrio, un campo eléctrico interno es generado entre las dos capas en la unión p-n, el cual separa los pares electrón-hueco fotogenerados y los transfiere a los contactos superior o inferior.

En una celda solar la unión p-n es una heterounión de dos materiales, tipo p y tipo n, como es mostrado en la siguiente figura 1.1 que detalla la estructura de una celda solar típica:



*Figura 1.1. Estructura básica de una celda solar.*

El contacto superior transparente es generalmente un oxido metálico. Este contacto superior debe ser altamente transparente en un intervalo de longitudes de onda de luz visible,

tener una alta conductividad y tener una buena adherencia al sustrato. Algunos ejemplos de estos óxidos son, el Oxido de Estaño ( $\text{SnO}_2$ ), el Oxido de Zinc dopado con aluminio y el Oxido de estaño dopado con Indio, conocidos como AZO e ITO respectivamente. El contacto inferior es donde existen más variaciones en la literatura, se puede realizar con una gran variedad de conductores, los más comunes son de oro y cobre.

El material seleccionado como capa ventana debe tener un valor alto de ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) con un mínimo de absorción y una máximo de transmitancia en el espectro solar. El  $E_g$  ideal de un material a ser usado como capa ventana debe ser mayor de 2.5 eV tal que este pueda transmitir una máxima cantidad de luz absorbente. Debe de ser un material con una conductividad tipo n y tener buena afinidad con la capa absorbente. Para minimizar la absorción de la luz y disminuir la resistencia eléctrica, la capa ventana debe hacerse tan delgada como sea posible. Tanto el buscar el ancho de banda de energía prohibida adecuado como el acoplamiento de sus parámetros de red con la capa absorbente y así buscar la disminución del número de defectos interfaciales en la unión p-n.

Los materiales a ser usados como capa absorbente deben tener un bandgap directo para que la luz pueda ser absorbida eficientemente. Su espesor dependerá del coeficiente de absorción del material. El ancho de banda de energía prohibida  $E_g$ , de los materiales absorbentes determina el voltaje de salida de la celda. Altos valores de  $E_g$  resultan en altos voltajes de salida, pero con bajas corrientes. Los materiales usados como capa absorbente deben tener altos tiempos de vida de cargas minoritarias para que puedan ser colectadas antes de que se recombinen. Teóricamente los semiconductores con un ancho de banda prohibida entre 1.1 y 1.5 eV son ideales para aplicaciones de celdas solares, como capas absorbentes [3,31]. Películas entre 1 y 2 micras de espesor son suficientes para una buena conversión de la luz solar en electricidad.

Existe una gran variedad de técnicas y métodos químicos mediante los cuales se pueden obtener películas delgadas, tales como; el de evaporización térmica en vacío, la pulverización catódica, el rocío pirolítico y la deposición en baño químico (DBQ), entre otras. Para efectos del presente trabajo nos enfocaremos en la técnica mediante baño químico.



## 1.8. Baño químico

El baño químico es una técnica para depositar y crecer películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una solución. Se parte de una solución acuosa de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película, juntos con las concentraciones de elementos en la solución. Su implementación es relativamente simple; no requiere atmosfera especial, la temperatura de depósito es baja, en la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película, es posible obtener grandes áreas de película y de buena calidad.



*Figura 1.2. Esquema del baño químico.*

Los elementos que forman esta solución serían, un compuesto que aporte los iones metálicos, otro que sea la fuente de los iones no metálicos, un agente complejante y uno que proporcione OH para regular el pH [32, 33]. Dando un ejemplo, refiriéndonos al CdS y en general podemos decir que existen tres componentes básicos del baño químico como fue mencionado antes: la fuente del ion metálico en las películas de CdS sería, el  $\text{Cd}(\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , la fuente que suministra los iones  $\text{OH}^-$  (pH alcalino 11) sería  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  y la fuente del ión no metálico la tiourea  $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$  y como agente complejante la glicina ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ).

El pH de una solución está definido como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno en la solución, las soluciones por baño químico tienen lugar en soluciones básicas con valores de pH típicos de 9-12. Los hidróxidos de reacciones intermedias en estos depósitos son a menudo importantes, por ejemplo, el pH del agua pura a 25 ° C es 7 y el producto iónico  $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ , este producto iónico es muy dependiente de la temperatura, así la concentración de  $[OH^-]$  a cualquier pH particular varia. También el pH es muy sensible a pequeñas concentraciones de ácidos y bases por esta razón el pH de las soluciones es estabilizado por medio de un buffer.

El agente acomplejante juega un papel importante, este tiene la función de ir depositando los iones metálicos de una manera controlada y constante, la falta de este control provocaría que no haya un deposito de la película.

El proceso de formación de las películas por este método, se realiza en cuatro etapas de crecimiento del material: incubación, nucleación, crecimiento y finalización. Cada etapa se caracteriza por diferentes reacciones químicas y por distintos parámetros de reacción [32,34].

En la etapa de incubación todos los reactivos participantes en la solución llegan a un equilibrio químico, por ejemplo en el CdS esto implica que la sal de cadmio se disocia liberando los iones de  $Cd^{2+}$  para que sean atrapados por el agente acomplejante y en esta misma etapa la fuente de iones azufre comienza a liberarlos [32].

La etapa de nucleación consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de iones no metálicos. Refiriéndonos de nuevo al ejemplo del CdS, en esta etapa el sustrato es cubierto por núcleos de precipitado que son hidróxidos de cadmio ( $Cd(OH)_2$ ) que se adhieren a la superficie del sustrato, después estos mismo hidróxidos sufren una sustitución, el  $(OH)^-$  es desplazado por el ion  $S^{2-}$ , esto da lugar a que se forme la primera capa de semiconductor [32].

La etapa de crecimiento da pie al aumento del grosor de la película con el depósito gradual de los iones metálicos y no metálicos, sobre la capa primaria formada en la etapa anterior. Por último, la etapa final, el aumento en el espesor de la película será más lento hasta que se detenga por completo, indica la detención del crecimiento de la película por agotamiento de los iones en la solución y formación de polvo fino que se deposita sobre la película recién creada, que impide que continúe la precipitación de los iones metálicos y no metálicos en la solución.

## **1.9. Estructura de la tesis**

En este capítulo se presentaron algunos antecedentes generales sobre las películas a procesar en este trabajo, se mencionaron sus propiedades y características más conocidas así como algunas de sus aplicaciones. Se dio una introducción a la técnica de depósito con la que se trabajó y se plantearon los objetivos a alcanzar en este trabajo. En el segundo capítulo se presentan las bases de semiconductores y con base a esto se describe cómo sus diferentes propiedades y la combinación de diferentes tipos de estos materiales nos brindan la posibilidad de fabricar dispositivos específicos. En el capítulo tres se estudian las bases de las técnicas de caracterización a las cuales serán sometidas las muestras procesadas por baño químico, características ópticas, químicas, estructurales superficiales y morfológicas. En el cuarto capítulo se listan las formulaciones de las reacciones para cada tipo de semiconductor así como se describe el procedimiento de cómo implementarlas, además se mencionan las especificaciones de los equipos de caracterización empleados. En el quinto capítulo se muestran los resultados obtenidos. Finalmente se presentan las conclusiones generadas y las perspectivas.

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1. Películas delgadas

Las películas delgadas son capas de materiales delgados con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros, las cuales son creadas por condensación de materia, de átomo por átomo o molécula por molécula. La fabricación de películas delgadas es ampliamente conocida como una tecnología tradicional ya establecida, debido a que ha estado presente en nuestras vidas desde hace mucho tiempo en el desarrollo de aplicaciones tales como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, foto detectores y circuitos CMOS. Sin embargo, pese a los tiempos transcurridos esta tecnología sigue siendo desarrollada diariamente ya que es una llave en el progreso tecnológico actual [1].

Existen películas delgadas que se forman de elementos naturales, mas sin embargo en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de uno, dos o más elementos. Compuestos de películas delgadas son depositadas en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, baño químico (CBD), deposito por vapores químicos (CVD), evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, recubrimiento por giro y pulverización catódica son algunas de las técnicas usadas para este propósito.

Las propiedades básicas de las películas, tales como su composición, su fase cristalina, morfología, orientación, espesor y micro estructura, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado, por ejemplo: la temperatura de crecimiento, la tasa de crecimiento, el sustrato, tiempo de depósito, la composición

química, etc. Todo esto da como resultado, propiedades únicas de un material producto de un proceso de crecimiento, algunos ejemplos de propiedades esperadas como: tamaño de grano, efectos cuánticos, espesor, orientación cristalina, cambios en la resistividad, efectos de tensión, morfología superficial etc., véase [1].

El avance tecnológico en circuitos integrados puede ser atribuido al avance en las técnicas de procesamiento de películas delgadas, estos avances permiten el desarrollo de muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos, incluyendo los transistores de película delgada (TFT), resistores de alta precisión, celdas solares, memorias ópticas o magnéticas, LCD, sensores, etc.

## **2.2. Fundamentos de semiconductores**

Los objetos que nos rodean están fabricados con una gran variedad de materiales que podemos clasificar de diferentes formas, los materiales sólidos están formados por átomos, según como estos átomos están ordenados en cada material podemos clasificar estos en materiales amorfos, cristalino y poli cristalinos. Materiales en los que los átomos se colocan al azar (no periódicamente) se les llama amorfos. Materiales en los que los átomos están colocados en una estructura de alto orden se llama cristalino. Los materiales poli cristalinos presentan estructuras ordenadas diversas en rangos pequeños, pequeñas regiones de orientación cristalina llamados granos.

Según el modelo de Bohr en un átomo, los electrones están girando alrededor del núcleo formando capas. En cada una de ellas, la energía que posee el electrón es distinta. En las capas muy próximas al núcleo, los electrones y este estarán fuertemente ligados, la fuerza de atracción entre el núcleo y los electrones es fuerte. En las capas alejadas ocurre lo contrario, los electrones se encuentran débilmente ligados, es más fácil realizar intercambios electrónicos (transiciones electrónicas) en las últimas capas. El hecho de que los electrones en un átomo tengan diferentes niveles de energía (específicos), nos permite clasificarlos por el nivel energético en el que se encuentra cada uno de ellos. Las bandas

que nos interesan generalmente para entender mejor el comportamiento del átomo son: La Banda de Valencia y la Banda de Conducción. En la primera los electrones situados en ella, pueden transferirse de un átomo a otro, formando iones que se atraerán debido a su diferente carga, o serán compartidos por varios átomos, formando moléculas. En la segunda los electrones están aún más desligados del núcleo, de tal forma que en cierto modo, todos los electrones de esta banda están compartidos por todos los átomos del sólido, y pueden desplazarse por este [35-37].

### **2.2.1. Bandas de energía y clasificación de los sólidos de acuerdo a la teoría de bandas**

Las Bandas de energía consisten en un gran número de niveles de energía muy próximas entre sí que son formadas por los átomos que existen en los materiales cristalinos, estos átomos constituyen una red tridimensional infinita o cristal. Las bandas se pueden considerar como el conjunto de los niveles de energía individual de los electrones que rodean a cada átomo del sólido [35-37].

La estructura de bandas electrónicas de los sólidos nos permite clasificarlos y explicar su diferencia. Según su estructura de bandas podemos clasificar los materiales en *metales, semiconductores y aislantes*.

En la figura 2.1 se muestran los diagramas de bandas para cada tipo de material, cada material es representado por 3 bandas, banda de valencia, banda de conducción y una banda vacía. Las bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos” banda de energía vacía; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap. Cabe destacar que una banda de energía vacía, que no contiene electrones, no contribuye a la conductividad eléctrica del material; sin embargo, existen

bandas completamente llenas que contienen electrones, y estos no contribuyen a la conductividad eléctrica, ya que los portadores no son capaces de obtener energía (cuando un campo eléctrico se aplica), debido a que todos los niveles de energía están ocupados. En comparación, las bandas parcialmente llenas contienen electrones y niveles de energía desocupados, entonces cuando un campo eléctrico se aplica esto permitirá a los portadores ganar energía por la presencia de este campo aplicado y por lo tanto, los portadores en una banda parcialmente llena pueden contribuir a la conductividad eléctrica del material.

En el caso de los metales, la estructura electrónica de bandas implica un nivel incompletamente lleno de energía de banda ocupado más alto o también puede ser el resultado de una superposición de energías entre las bandas llenas y vacías.

La magnitud de la brecha de energía (gap) separa al nivel de energía de banda ocupado más alto (o valencia) y al nivel desocupado más bajo de banda (o conducción) que distingue a un semiconductor de un aislante. En el caso de un semiconductor intrínseco, el nivel de energía de banda ocupado más alto (valencia) se separa del nivel desocupado más bajo (conducción), por una brecha de energía relativamente estrecho, y en  $T = 0 \text{ K}$  no hay electrones en la banda de conducción. Sin embargo, en los semiconductores, la diferencia de energía es lo suficientemente pequeño, por lo que a temperatura ambiente los electrones desde la parte superior de la banda de valencia se excitan térmicamente a la banda de conducción, donde pueden contribuir al transporte de portadores del material.

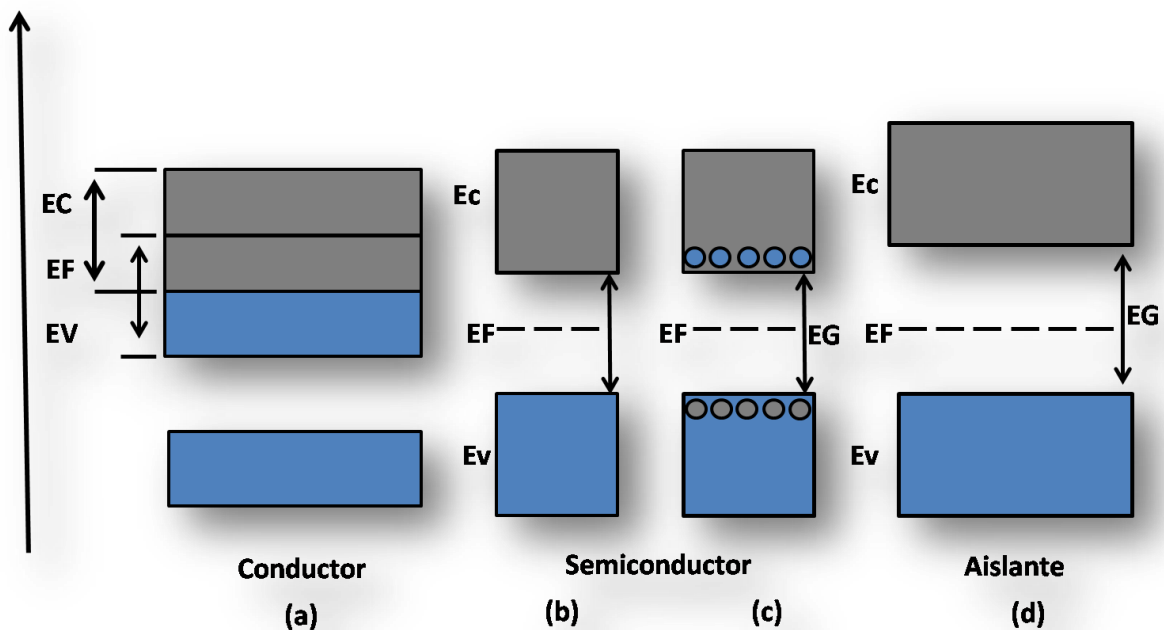
En los aislantes, la diferencia de la brecha de energía es mucho mayor (en comparación con los semiconductores), que a temperatura ambiente, la probabilidad de que la excitación térmica de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es muy baja.

En un estado fundamental a  $0 \text{ K}$ , los electrones ocupan estados electrónicos hasta un determinado valor de energía,  $E_F$ , quedando los estados con energía mayor que  $E_F$  desocupados, como se esquematiza en la figura 2.1. La energía de Fermi, coincide a  $0 \text{ K}$  con el potencial químico de los electrones. En la figura 2.1 la energía de Fermi, o el nivel de Fermi define la energía de referencia para la probabilidad de ocupación de los estados de los electrones.

A temperaturas mayores a 0K, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_F$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_F + k_B T$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_F - k_B T$

La posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. Así, en los metales se encuentra dentro de una banda parcialmente llena permitido, como se muestra en la figura 2.1, mientras que en los semiconductores y aislantes se coloca dentro de la banda prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida,  $E_g$ .

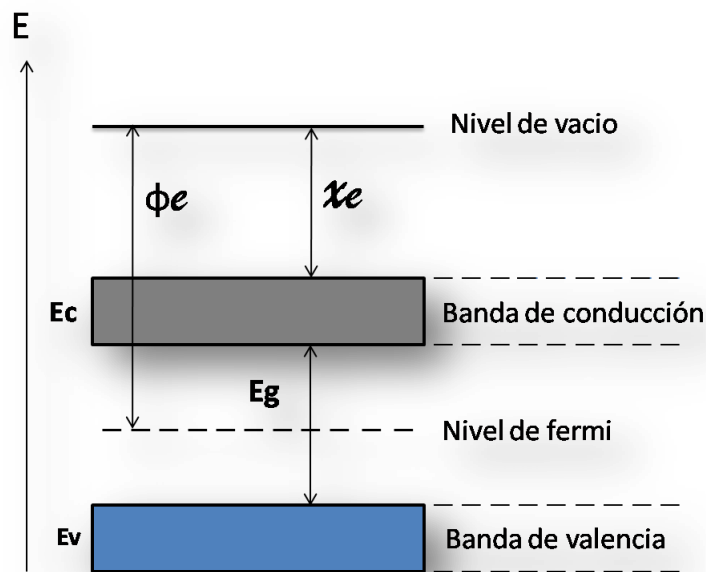
La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 2.1a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia (Figura 2.1c).



**Figura 2.1** Diagramas de bandas de energía para cada tipo de material, en los conductores  $E_F$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.



Es importante definir algunos parámetros que son útiles para la descripción de un semiconductor, ver Figura 2.2. La afinidad electrónica ( $\chi$ ) diferencia de energía entre el nivel de vacío (energía de un electrón libre) y el borde de la banda de conducción. Otro importante parámetro es la función de trabajo ( $\Phi_e$ ), que es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi. Cabe señalar que la afinidad electrónica es constante para un semiconductor dado, mientras que la función de trabajo depende del dopaje ya que este afecta a la posición del nivel de Fermi.



*Figura 2.2. Se muestran los parámetros para la descripción de un semiconductor, nivel de vacío, afinidad electrónica y función de trabajo.*

### 2.3. Cambios de resistencia

Como se ha mencionado antes para que un material pueda conducir corriente eléctrica, debe existir en su interior cargas móviles (portadores) capaces de conducir la electricidad. La mayoría de los metales son buenos conductores de la electricidad, esto es debido a que contienen grandes concentraciones de electrones libres o móviles, cada átomo de metal contribuye con uno o dos electrones de valencia. El movimiento de estas cargas es aleatorio

en todas direcciones, generándose múltiples choques con los iones, pero no hay flujo de carga en ninguna dirección salvo que se aplique un campo eléctrico. La densidad de corriente  $J$  de un conductor depende del campo eléctrico  $E$  y de las propiedades del material. En general esta dependencia suele ser compleja, pero para algunos materiales en especial los metales a cierta temperatura  $J$  es casi directamente proporcional a  $E$ , y el cociente entre las magnitudes de  $E$  y  $J$  es constante. Esta relación se conoce como la ley de Ohm. Este cociente se define como resistividad del material ( $\rho$ ). Cuanto más grande sea la resistividad, mayor será el campo necesario para ocasionar una cierta densidad de corriente. La resistividad de un material metálico aumenta al aumentar la temperatura, esto se debe a que los iones del conductor vibran con mayor amplitud, lo cual hace más probable que un electrón en movimiento choque con un ión, esto impide el arrastre de los electrones por el conductor y, por tanto, también la corriente. La resistividad de las aleaciones es prácticamente independiente de la temperatura. La resistividad de los semiconductores disminuye al aumentar la temperatura, puesto que a temperaturas mayores, más electrones son excitados a la banda de conducción del material, adquiriendo movilidad. La resistividad es directamente proporcional a la resistencia ( $R$ ) del material, la relación entre ambos está dada por:  $R = \rho L / A$ , donde  $A$  es el área transversa a la conducción y  $L$  es la longitud entre los puntos de medición.

## **2.4. Tipos de semiconductores**

Entre los semiconductores comunes se encuentran el silicio, el germanio, el selenio, el arseniuro de galio, el seleniuro de zinc y el telururo de plomo. Como fue mencionado antes a bajas temperaturas los semiconductores intrínsecos se comportan como aislantes, pero a medida que se eleva la temperatura o bien por se agregan de determinadas impurezas podemos aumentar su conductividad, en otras palabras electrones conductores que transportan la corriente eléctrica. Esta propiedad es de suma importancia en la fabricación de dispositivos electrónicos.

En un semiconductor intrínseco la corriente total resultante es cero, esto no significa que no haya flujo de electrones y huecos. Los electrones de valencia (o electrones exteriores) de un átomo están emparejados, se producen los electrones libres y huecos por

pares. Los electrones son compartidos por otros átomos para formar un enlace covalente que mantiene al cristal unido, estos electrones de valencia no están libres para transportar corriente eléctrica, por lo tanto hay tantos electrones libres como huecos con lo que la corriente total es cero [35-37].

Si hacemos incidir luz o aumentamos la temperatura para producir electrones de conducción, provocamos una excitación de los electrones de valencia y se provoca la liberación de enlaces, esto provoca deficiencias o huecos que contribuyen al flujo de electricidad.

Otro método para obtener electrones para el transporte de electricidad consiste en añadir impurezas al semiconductor intrínseco (dopar). La diferencia del número de electrones de valencia entre el semiconductor a impurificar y el material que impurificará a este, hace que crezca el número de electrones de conducción o portadores mayoritarios. Según el tipo de impureza que se añada al semiconductor intrínseco podemos clasificarlos en semiconductores tipo n y tipo p [35-37].

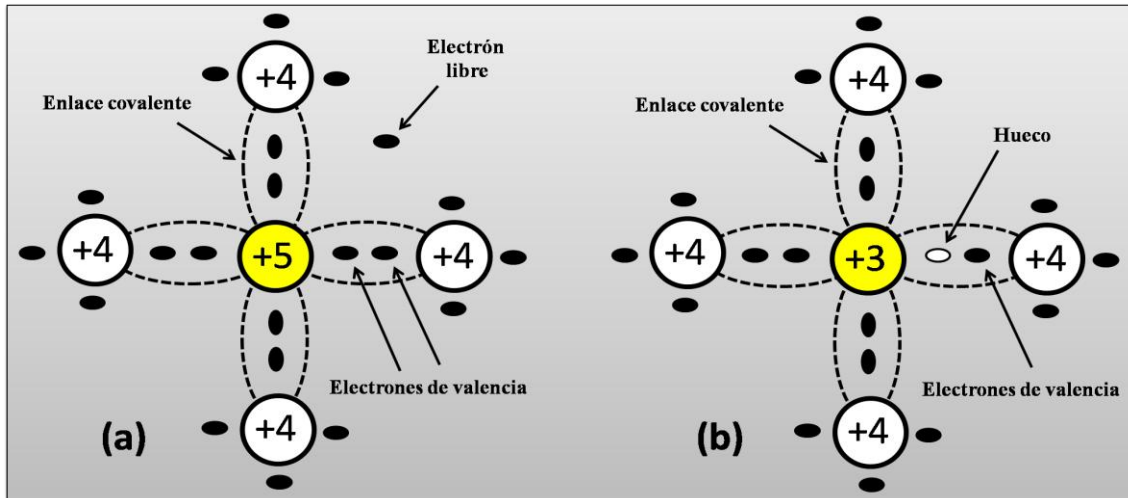
Los elementos químicos conductores tienen de 1 a 3 electrones de valencia (electrones en órbita exterior), los semiconductores intrínsecos 4 y los aislantes de 5 a 8. Al combinarse átomos para formar un sólido semiconductor, se podría esperar una red cristalina de átomos, mediante los enlaces de estos se alcanza un equilibrio de fuerzas que mantiene unidos a los átomos del semiconductor.

Si tomamos un cristal de silicio intrínseco (semiconductor con 4 electrones de valencia) y lo impurificamos con átomos de valencia 5, podemos formar un semiconductor tipo n donde los portadores mayoritarios son los electrones. Los átomos como el Arsénico, Antimonio y el fósforo tienen un electrón de más en comparación con el silicio, con una temperatura no muy elevada este electrón quedaría libre.

En la figura 2.3 (a) se muestra un cristal de silicio dopado, cada átomo de silicio tiene cuatro electrones de valencia (representados mediante puntos). Se requieren dos para formar el enlace covalente. En el silicio tipo n, un átomo como el del fósforo (P), con cinco electrones de valencia, reemplaza al silicio y proporciona electrones adicionales.

En la figura 2.3 (b) se muestra un cristal de silicio dopado tipo p, los átomos de tres electrones de valencia como el aluminio (Al) provocan una deficiencia de electrones o

huecos que se comportan como electrones positivos. Los electrones o los huecos pueden conducir la electricidad.

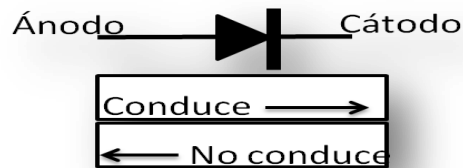


**Figura 2.3.** Cristal de silicio dopado **a)** cristal dopado tipo *n* con un átomo de fósforo con cinco electrones de valencia, reemplaza al silicio y proporciona electrones adicionales. **b)** cristal dopado tipo *p* con un átomo de aluminio con tres electrones de valencia provocando una deficiencia de electrones.

Cuando ciertas capas de semiconductores tipo *p* y tipo *n* son adyacentes, forman un diodo de semiconductor, y la región de contacto se llama unión *pn*. Un diodo es un dispositivo de dos terminales que tiene una gran resistencia al paso de la corriente eléctrica en una dirección y una baja resistencia en la otra bajo cierta polarización. Las propiedades de conductividad de la unión *pn* dependen de la dirección del voltaje, que puede a su vez utilizarse para controlar la naturaleza eléctrica del dispositivo. Algunas series de estas uniones se usan para hacer transistores y otros dispositivos semiconductores como células solares, láseres de unión *pn* y rectificadores. También en compuestos binarios, ternarios y demás elementos puede haber un exceso de portadores mayoritarios *n* o *p*.

### 2.4.1 Diodo rectificador

Un diodo es la unión de dos semiconductores extrínsecos en el cual cada uno de estos posee portadores mayoritarios de signo opuesto (unión p-n). Los diodos ofrecen diferente resistencia al paso de corriente según sea la polaridad de la tensión externa aplicada en sus terminales, actúa como una puerta de una vía para el flujo de corriente eléctrica, ver figura 2.4. Este efecto de resistencia está determinado fundamentalmente por la carga espacial que se origina en la interface de la unión de los dos semiconductores, a la que se le denomina zona de agotamiento o de deplexión, esta interface es la que ejerce todo el control de las propiedades del dispositivo y tiene un espesor muy pequeño comparado con el resto de las dimensiones de los semiconductores de la unión.



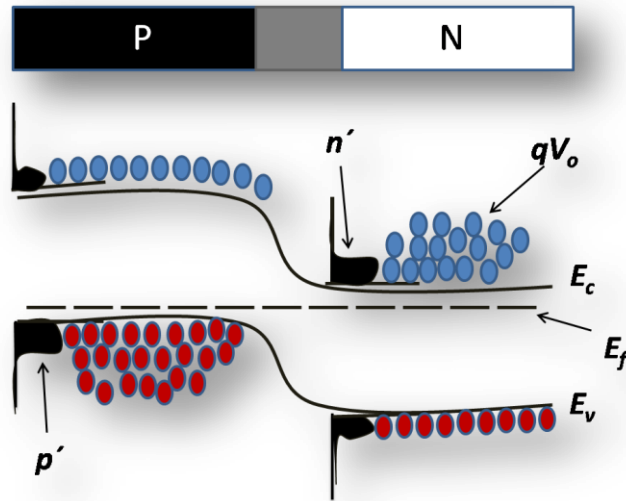
*Figura 2.4. Símbolo electrónico del diodo*

Si el voltaje aplicado a la terminal del ánodo (tipo p) de un diodo se hace más positiva que el voltaje aplicado a la terminal del cátodo (tipo n) se crea una condición conocida como polarización directa, esta permite que la corriente fluya través del dispositivo. Sin embargo, si las polaridades se invierten el voltaje del ánodo se hace más negativo que el del cátodo, creándose una condición conocida como polarización inversa donde el diodo bloquea el flujo de corriente.

### 2.4.2 Comportamiento de la unión p-n

Cada lado de la unión está formado por impurezas de un solo tipo (tipo donador o tipo aceptor) con una distribución completamente homogénea y en equilibrio termodinámico. Recordemos también que a temperatura ambiente el nivel de fermi  $E_f$  tiene un valor próximo al valor de energía de la banda de conducción  $E_c$  en un semiconductor tipo n,

mientras que se acerca al valor de la energía de la banda de valencia  $E_v$  en el semiconductor tipo p. Antes de que los dos materiales tipo n y tipo p entren en contacto, cada uno cuenta con una concentración de portadores mayoritarios [3, 35, 36].



*Figura 2.5. Se muestra la unión p-n de dos materiales.*

Cuando los semiconductores están en contacto, la diferencia en la concentración de portadores de cada lado de unión da lugar a que existan corrientes de difusión para alcanzar el equilibrio termodinámico, se crea una repulsión mutua. Los electrones libres en el lado n se dispersan en cualquier dirección. Algunos electrones libres se difunden y atraviesan la unión, en el lado n de la unión tendremos una difusión de electrones mayoritarios hacia el lado p moviéndose en la banda de conducción y el lado p tendremos una corriente de huecos también mayoritarios que cruzan en dirección opuesta hacia el lado n por la banda de valencia. Cuando un electrón libre entra en la región p se convierte en un portador minoritario y el electrón cae en un hueco, el hueco desaparece y el electrón libre se convierte en electrón de valencia. Cuando un electrón se difunde a través de la unión crea un par de iones, en el lado n con carga positiva y en el p con carga negativa. Las parejas de

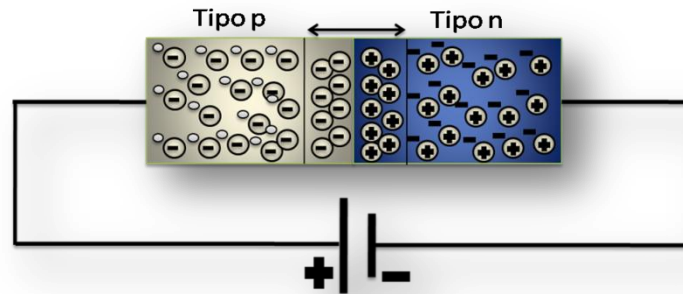
iones positivo y negativo se llaman dipolos, al aumentar los dipolos la región cercana de la unión se vacía de portadores y se crea la llamada "Zona de agotamiento" [3, 35, 36].

Este proceso de difusión continúa hasta que el campo eléctrico debido a la carga espacial se opone al movimiento de carga debido a la difusión. Los dipolos tienen un campo eléctrico entre los iones positivo y negativo, y al entrar los electrones libres en la zona de agotamiento, el campo eléctrico trata de devolverlos a la zona n. La intensidad del campo eléctrico aumenta con cada electrón que cruza hasta llegar al equilibrio. En conjunto se puede decir que una vez alcanzado el equilibrio los electrones del lado n y los huecos del lado p quedan confinados en las denominadas regiones neutras de cada lado de la unión, separados por la región de carga espacial en la cual existe una barrera de potencial de altura debida al campo eléctrico entre los iones [3, 35, 36].

### **2.4.3 Como trabajan los diodos de unión p-n**

El efecto para hacer una puerta de un solo sentido de estas piezas combinadas de semiconductores es conseguir que los portadores de carga tanto el de tipo n y de tipo p interactúen de tal manera que cuando se aplica un voltaje a través del dispositivo, la corriente fluirá en una sola dirección, tanto para tipo n como para tipo p se conduce la corriente eléctrica; en una participan electrones (tipo n), mientras que en la otra participan huecos (tipo p). La característica importante que hace que trabaje un diodo es la manera en que los dos tipos de portadores de carga interactúan entre sí y cómo interactúan con un campo eléctrico aplicado, suministrado por un voltaje externo a través de sus terminales.

#### 2.4.4 Polarización Directa

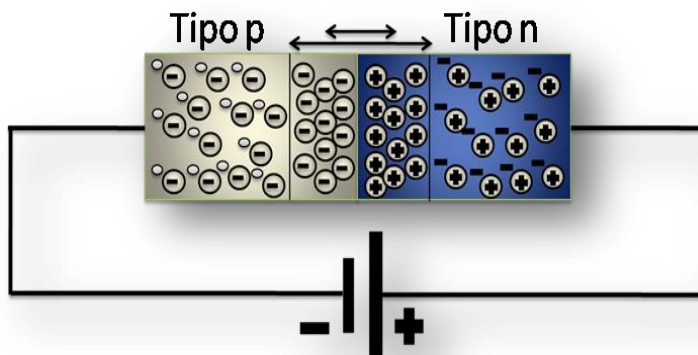


*Figura 2.6. Polarización directa de un diodo.*

Si la terminal positiva de la fuente está conectada al material tipo p y la terminal negativa de la fuente está conectada al material tipo n, diremos que estamos en polarización Directa (figura 2.6). En este caso tenemos una corriente que circula con facilidad, debido a que la fuente obliga a que los electrones libres y huecos fluyan hacia la unión. Al moverse los electrones libres hacia la unión, se crean iones positivos en el extremo derecho de la unión que atraerán a los electrones hacia el material desde el circuito externo. Tras abandonar el electrón la terminal negativa de la fuente entra por el extremo derecho del dispositivo, se desplaza a través de la zona n como electrón libre. En la unión se recombina con un hueco y se convierte en electrón de valencia. Se desplaza a través de la zona p como electrón de valencia. Tras abandonar el extremo izquierdo del cristal fluye al terminal positivo de la fuente.



## 2.4.5 Polarización inversa

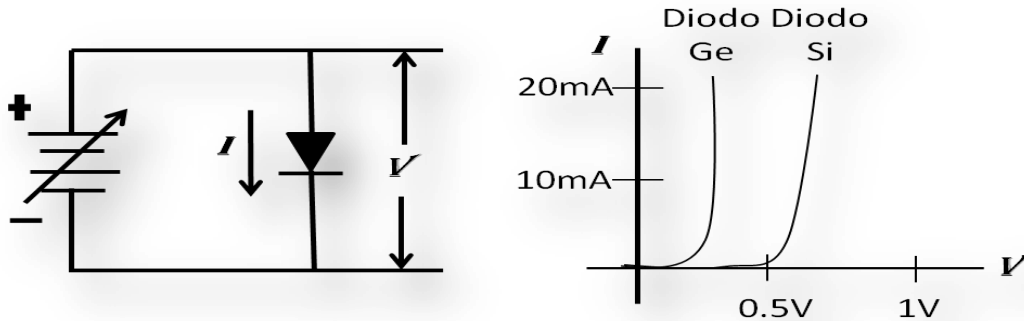


*Figura 2.7. Polarización inversa de un diodo.*

Si la terminal positiva de la fuente está conectado al material tipo n y la terminal negativa de la fuente está conectada al material tipo p, diremos que estamos en polarización inversa (figura 2.7). Los huecos en el lado n se ven obligados a moverse a la izquierda, mientras que los electrones en el lado p se ven obligados a moverse a la derecha. La terminal negativa de la batería atrae a los huecos y la terminal positiva atrae a los electrones libres, así los huecos y los electrones libres se alejan de la unión y la zona de agotamiento se ensancha. Esto se traduce en una zona vacía alrededor de la unión p-n que está libre de portadores de carga, a mayor anchura de esta zona, mayor diferencia de potencial, la zona de agotamiento deja de aumentar cuando su diferencia de potencial es igual a la tensión inversa aplicada, entonces los electrones y huecos dejan de alejarse de la unión. Esta región de agotamiento tiene una calidad aislante que impide el flujo de corriente a través del diodo.

Un diodo no funciona todo el tiempo, es decir se toma una tensión mínima para activarlo cuando se coloca en polarización directa. Típicamente para diodos de silicio un voltaje aplicado de 0,7 V o superior es necesario, de lo contrario el diodo no conducirá. Esta característica de requerir un voltaje específico para activar el diodo puede parecerse un inconveniente, pero de hecho esta característica se hace muy útil en términos de actuar como un interruptor sensible a la tensión. Los diodos de germanio a diferencia de diodos de

silicio a menudo requieren una tensión directa de polarización de sólo 0,3 V o ligeramente superior para la conducción que se produzca. Ver figura 2.8



**Figura 2.8.** Típicamente para diodos de silicio se requiere un voltaje aplicado de 0,7 V o superior para conducción, de lo contrario, el diodo no conducirá, mientras que para los diodos de germanio requieren una tensión de polarización de sólo 0,3 V o superior para la conducción.

Otra diferencia fundamental entre diodos de silicio y diodos de germanio, además de los voltajes de polarización directa, es su capacidad para disipar el calor. Los diodos de silicio hacen un mejor trabajo en la disipación de calor que los diodos de germanio. Cuando los diodos de germanio se calientan a temperaturas superiores a los 85 ° C, las vibraciones térmicas afectan a la física dentro de la estructura cristalina de tal forma que el funcionamiento del diodo normal se convierte poco confiable. Por encima de 85 ° C, los diodos de germanio dejan de funcionar.

# CAPÍTULO 3

## CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

### 3.1. Introducción

La medida de las propiedades de las películas delgadas es indispensable para el estudio de las películas delgadas de materiales y dispositivos, es por ello que en este capítulo se describirá brevemente las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica, química y eléctrica utilizadas, estas caracterizaciones permiten ver la correlación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de fabricación.

### 3.2. Características estructurales rayos-X (DRX)

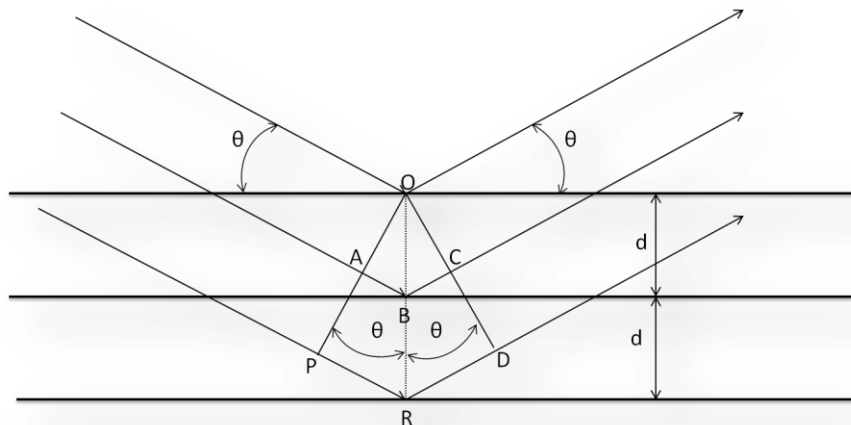
La difracción de rayos-X (DRX), es una caracterización superficial estándar para materiales en bulto, sin embargo, ha sido utilizada satisfactoriamente en películas delgadas. Una aplicación frecuente de la técnica DRX es la determinación de la estructura cristalina de un material, nos proporciona información sobre la composición y fases cristalográficas, tamaño de grano, parámetros (tamaños) de red, tensión de red, fronteras de grano, entre otras.

La espectroscopia de rayos X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. En pocas palabras se basa en un experimento de difracción, en el que un haz de rayos X incide sobre un sólido cristalino obteniéndose un conjunto de haces difractados producto de las interacciones con los átomos o moléculas de un material, esto

nos proporciona un patrón de difracción que nos permite hacer un estudio morfológico estructural de muestras de materiales sólidas monocristalinas o policristalinas o amorfas.

Este estudio morfológico-estructural se hace comparando las posiciones e intensidades de los picos del espectro de difracción obtenido de la muestra con alguna referencia documentada o en bancos de datos. Este patrón de difracción está relacionado con la distribución de los átomos y su estructura cristalina (celda cristalina, familia de planos cristalinos) [37,38].

En la figura 3.1 se muestra el esquema de la difracción de rayos-X en un material:



**Figura 3.1.** Difracción de Rayos-X en un cristal.

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal a un ángulo  $\theta$  (ángulo incidente), una parte de estos son dispersados por la primera interface de átomos, la porción que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos del material, donde ocurrirá lo mismo y así sucesivamente en cada capa de átomos del material, ver figura 3.1, por lo tanto cuando un haz llega a un cristal, este será dispersado en todas direcciones dentro de él y por distribución regular de átomos habrá una interferencia constructiva o destructiva de estas ondas dispersadas. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal se le llama difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos-X son: la diferencia de caminos ópticos que es determinada por el espacio entre capas de átomos debe ser aproximadamente del mismo orden que la longitud

de onda de la radiación. Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera periódica. En 1912, W.L. Bragg estudio la difracción de rayos-X por cristales y realizo la siguiente propuesta; que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada una separación  $d$ . Una condición necesaria para el fenómeno de interferencia es que la longitud de onda del rayo incidente, sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos ( $\lambda < 2d$ ), estas condiciones son mostradas en la figura 3.1.

Entonces, la interferencia constructiva solo tendrá lugar cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y el dispersado difiera exactamente un número entero,  $n$ , de longitudes de onda  $\lambda$ . De la figura 3.1 obtenemos tenemos:

$$\begin{aligned}
 & + \quad = \\
 & = \quad = \sin \\
 & 2 \sin \quad = \quad \quad \quad (1)
 \end{aligned}$$

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

Por lo tanto al someter a un material en forma de polvo fino a un experimento de difracción de rayos X, estos serán dispersados en diferentes direcciones por los diferentes planos cristalinos a los cuales Miller denomino índices de Miller y estableció un procedimiento para determinarlos geoméricamente denotándolos por  $(h, k, l)$ , quedando estos orientados en un ángulo adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Se producirá un haz difractado a un ángulo  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En el difractometro un detector de rayos X detectara los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz dando un patrón característico de difracción. Conociendo la longitud de onda de los rayos X ( $1.5406 \text{ \AA}$ , línea  $K_{\alpha}$  del cobre) podemos determinar las distancias interplanares y la identidad de los planos que causan dicha difracción. Por ejemplo:

La distancia interplanar de un material cubico en función de los índices de Miller y el parámetro de red serán dadas por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

Donde  $a$  es el parámetro de red y  $h, k, l$  son los índices de Miller del plano cristalográfico que está difractado. Combinando (2) con la ecuación (1), resulta:

$$\sin^2 \theta = \frac{a^2}{4d^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

Para una estructura hexagonal la distancia entre planos en función de los índices de Miller y el parámetro de red serán dadas por [37,38]:

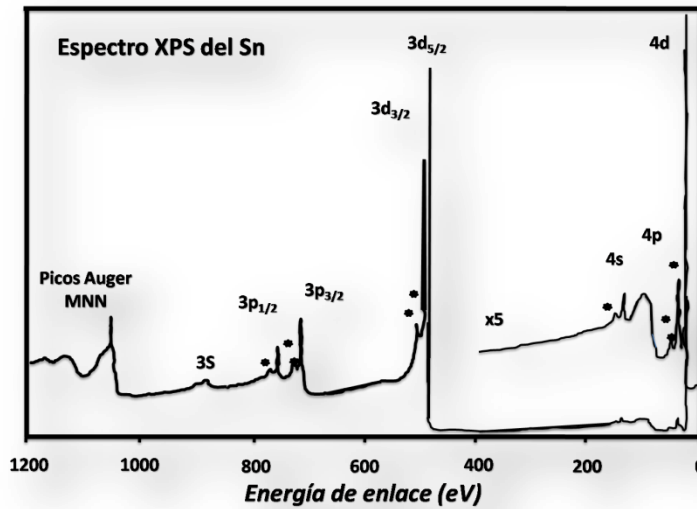
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2}} \quad (4)$$

Al ser combinada con la ecuación (1), resulta:

$$\sin^2 \theta = \frac{a^2}{3d^2} (h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2}l^2) \quad (5)$$

### 3.3. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

XPS que se refiere a una forma especial de fotoemisión, es decir, la expulsión de un electrón de un nivel cercano al núcleo por un fotón de rayos X de energía  $h\nu$ . La energía de los fotoelectrones emitidos es luego analizada por un espectrómetro de electrones y los datos que se presentan como un gráfico de intensidad (normalmente se expresan como cuentas o cuenta) frente a la energía de enlace de los electrones, los rayos X inducen un espectro fotoelectrones.



*Figura 3.2 Esquema de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).*

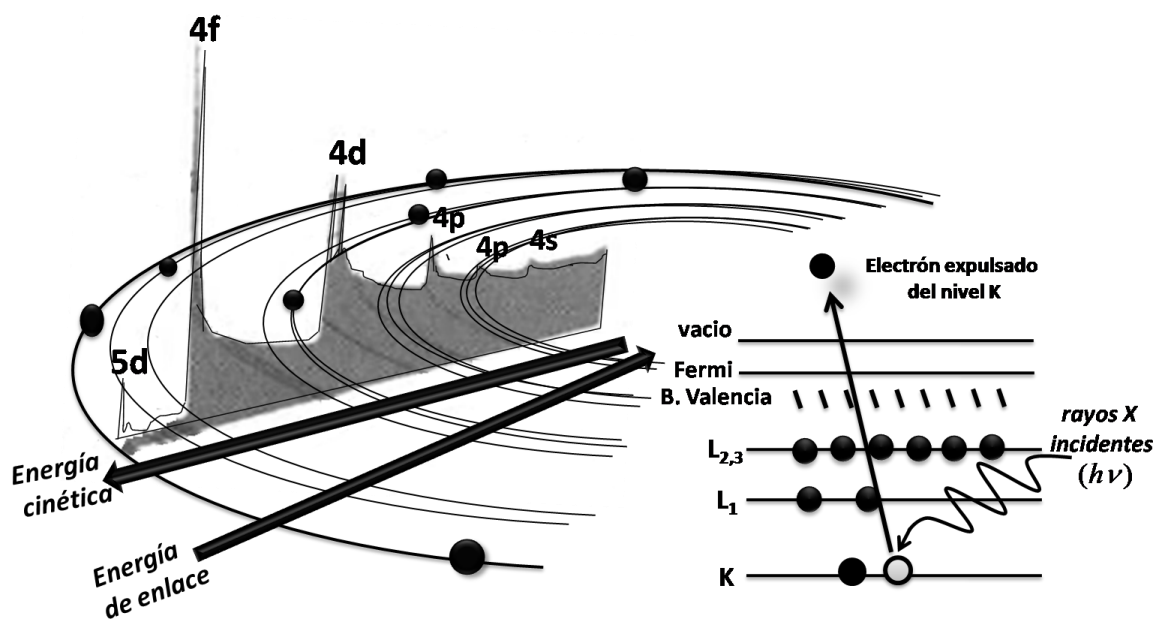
La energía cinética ( $E_K$ ) del electrón es la cantidad experimental medida por el espectrómetro, pero esta depende de la energía de los fotones de los rayos X empleadas y no es por tanto una propiedad intrínseca del material. La energía de enlace de los electrones ( $E_B$ ) es el parámetro que identifica el electrón específicamente, tanto en términos de su elemento primario y nivel de energía atómica. La relación entre los parámetros que intervienen en el experimento XPS es:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad (6)$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón,  $E_K$  es la energía cinética del electrón, y  $W$  es la función de trabajo espectrómetro [39-41].

Como todas las tres cantidades en el lado derecho de la ecuación son conocidas o medibles, es un asunto sencillo para calcular la energía de enlace del electrón. En la práctica, esta tarea será realizada por un control electrónico o sistema de datos asociado con el espectrómetro y el operador simplemente selecciona una escala de energía de enlace o cinética que se considere la más apropiada.

El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente en la figura 3.3, donde se expulsa un electrón de la capa K del átomo (un fotoelectrón 1s). El espectro de fotoelectrones reproducirá la estructura electrónica de un elemento con mucha precisión ya que todos los electrones con una energía de enlace menos que la energía de los fotones se incluirán en el espectro.



**Figura 3.3.** El proceso de fotoemisión se muestra esquemáticamente donde se expulsa un electrón de la capa K del átomo, se muestra una representación de los orbitales electrónicos.

Esto se ilustra en la figura 3.3 donde el espectro XPS de plomo se superpone en una representación de los orbitales electrónicos. Esos electrones que son excitados y escapan



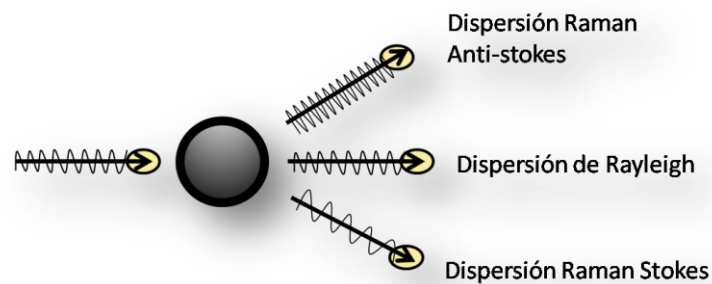
sin pérdida de energía contribuyen a los picos característicos del espectro; aquellos que sufren dispersión inelástica y sufren la pérdida de energía contribuyen al fondo (*backgrounds*) del espectro. Una vez que un fotoelectrón ha sido emitido, el átomo ionizado debe relajarse de alguna manera. Esto puede lograrse por la emisión de un fotón de rayos X, conocida como fluorescencia de rayos X. La otra posibilidad es la expulsión de un electrón Auger. Así electrones Auger se producen como consecuencia del proceso de XPS, a los cuales se les refiere a menudo como X-AES (rayos X inducida por espectroscopia de electrones Auger). X-AES, aunque no se practica ampliamente, puede proporcionar información valiosa sobre la química de un átomo [39-41].

La espectroscopia del fotoelectrón (XPS) de rayos X y espectroscopia del electrón Auger (AES) tienen las características requeridas para contestar preguntas importantes como:

1. ¿Cuáles elementos están presentes en la superficie?
2. ¿En qué estados químicos se encuentran estos elementos?
3. ¿Qué proporción del elemento está en determinado estado químico?
4. ¿Cuál es la distribución química espacial de un material en tres dimensiones?
5. Si el material está presente como una película delgada en la superficie,  
¿(A) Qué tan gruesa es la película?  
¿(B) Qué tan uniforme es el espesor?  
¿(C) Qué tan uniforme es la composición química de la película?

### 3.4. Espectroscopia Raman

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones que componen la luz pueden ser absorbidos o *dispersados*, o podrían no interactuar con el material y pasar en línea recta a través de este. La Espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión de la luz, esta dispersión se produce debido a las colisiones entre fotones y moléculas. Por lo general, un fotón choca con una sustancia, no necesariamente sólo con una molécula, pero para simplificar el tratamiento sólo consideraremos una colisión fotón-molécula. La irradiación de la luz con la frecuencia de  $\nu_0$  en una cierta molécula aporta un número de fotones con la energía  $E = h \nu_0$  a esta molécula, figura 3.4. Consideremos la luz láser que tiene una longitud de onda de 500 nm y una salida óptica de 1W emite aproximadamente  $2.5 \times 10^{18}$  fotones por segundo [41-43].

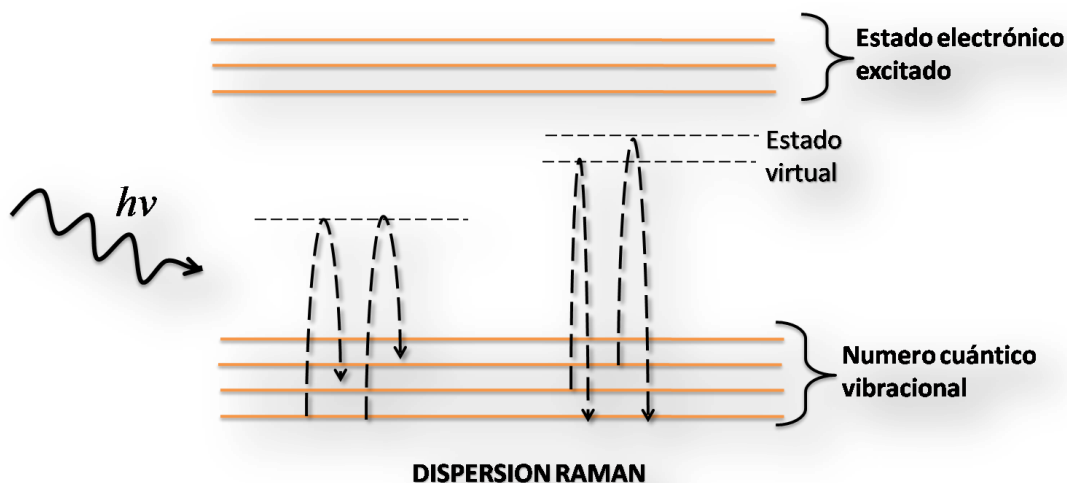


**Figura 3.4.** La Espectroscopia Raman se basa en el fenómeno de dispersión de la luz, esta dispersión se produce debido a las colisiones entre fotones y moléculas.

Esquemáticamente en los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes, la molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado, esto puede observarse en la figura 3.5.

Estos fotones incluyen fotones que chocan con las moléculas, así como los que pasan sin interactuar con las moléculas. Los fotones dispersos se pueden observar por la recolección de luz en un ángulo sólido con respecto al haz de luz incidente, y siempre que no exista la absorción de cualquier transición electrónica que tengan energías similares a la de la luz incidente. La mayoría de los fotones que chocan con las moléculas no cambian su energía después de la colisión (choque elástico) y la radiación resultante se llama dispersión de Rayleigh. La dispersión de Rayleigh consiste de fotones que tienen la misma

frecuencia que la luz incidente. Un número muy pequeño de los fotones que chocan con las moléculas intercambian energía con ellas en la colisión (colisión inelástica) [41-44].



**Figura 3.5.** Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante).

Si un fotón incidente proporciona una energía cuántica a la molécula, la energía del fotón dispersado reduce a  $\nu_0 - \nu$ , y la frecuencia de la dispersión de fotones se convierte  $\nu_0 - \nu$  (dispersión o corrimiento). Por el contrario, cuando un fotón incidente recibe la energía de la molécula la energía del fotón dispersión se eleva a  $\nu_0 + \nu$ , y la frecuencia de la dispersión de fotones se convierte  $\nu_0 + \nu$  (dispersión o corrimiento). La dispersión en el cual un fotón incidente intercambia energía con una molécula se conoce como dispersión Raman. La luz dispersada que tiene una frecuencia de  $\nu_0 - \nu$  y la que tiene una frecuencia de vibración de  $\nu_0 + \nu$ , son llamadas dispersión Raman Stokes y dispersión Raman anti-Stokes, respectivamente [41-44].

Mediante la medición de una dispersión Raman se examinan los cambios energéticos que acompañan a la transición de un nivel de energía molecular a otro. Si bien dicha transición puede producirse entre diferentes niveles de energía electrónica, vibracional o rotacional. Es casi exclusivamente la transición entre los niveles de energía de vibracional la que se asocia con espectroscopia Raman.

La dispersión Raman Stokes surge de la interacción entre un fotón y una molécula que se encuentra en el estado fundamental, mientras que la dispersión Raman anti-Stokes es

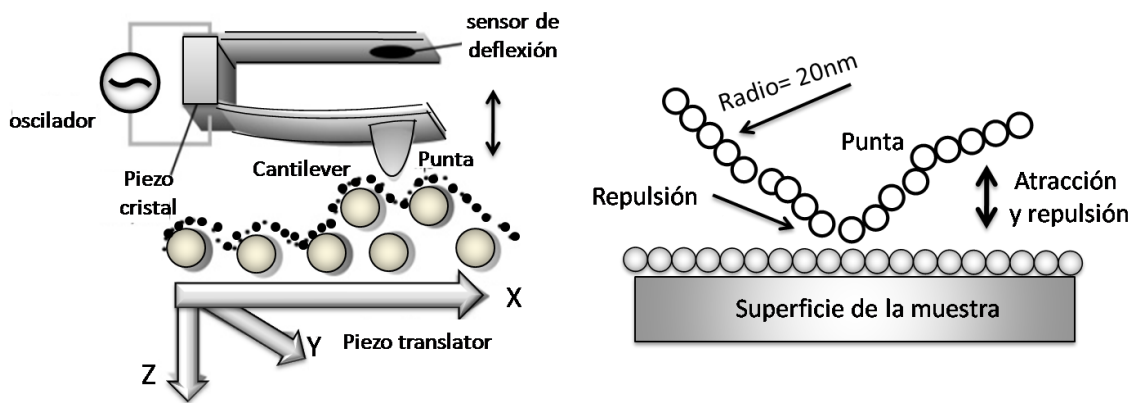
debido a la interacción entre un fotón y una molécula que se encuentra en el estado excitado. Cuando las moléculas se encuentran normalmente en el estado fundamental de vibración, la dispersión Raman Stokes se produce con mucha mayor facilidad y por eso la dispersión Raman Stokes se mide normalmente. Un factor importante en la espectroscopia Raman es el corrimiento por lo cual al efecto Raman se le llama corrimiento Raman.

La energía incrementada o atenuada a partir de la excitación está relacionada a la energía vibracional localizada en el estado electrónico basal de las energías vibracionales de la molécula, y por lo tanto los números de onda de las líneas Stokes y anti-Stokes son una medida directa de las energías vibracionales de la molécula. La Mecánica Cuántica precisa que sólo ciertas frecuencias y desplazamientos bien definidos están permitidos. Estos son conocidos como *modos normales de vibración* de la molécula. Una molécula lineal con N átomos tiene  $3N-5$  modos normales, mientras que una molécula no lineal,  $3N-6$ . Existen varios movimientos que contribuyen a los modos normales, algunos ejemplos son: movimiento de tensión entre los átomos enlazados y el movimiento de flexión entre tres átomos conectados por dos enlaces.

Cuando un material se irradia con luz monocromática, la luz dispersada contiene un espectro de longitudes de onda en la que los picos de intensidad son desplazados de la longitud de onda de excitación por cantidades de energía equivalentes que corresponden a la excitación de los modos de vibración molecular o fonones de un cristal. La pérdida de energía de los fotones incidentes se analiza con un espectrómetro óptico. La intensidad de la radiación dispersa contra el corrimiento Raman forma un espectro Raman que es único para cada sustancia, sirve como una "huella digital" para identificarlo. El análisis de espectros Raman, por lo tanto, hace posible identificar una sustancia y estudiar su estructura, auxiliándose comparativamente con resultados previos documentados o contenidos en un banco de datos, así como por cálculos desarrolladas sobre bases teóricas.

### 3.5. Características Morfológicas AFM

Uno de los microscopios de más alta resolución para el estudio de la forma superficial de un material es la microscopia de fuerza atómica (AFM), la cual consiste en suspender una punta o sistema cantiléver en la proximidad de la superficie para hacerla operar por contacto o por oscilación (tapping). En la parte anterior o opuesta al punta incide un haz laser, el cual es reflejado especularmente hacia un detector el cual asigna niveles cromáticos correspondientes a profundidades y levantamientos en la superficie. Este análisis de superficie se complementa mediante un escaneo que puede ser realizado mediante un material piezoeléctrico colocado ya sea en la base que porta la muestra o en el soporte del cantiléver y el láser. En la figura 3.6, se muestra un esquema descriptivo de la anterior explicación:



**Figura 3.6.** Esquemas para el estudio de la forma superficial de un material mediante microscopia de fuerza atómica (AFM), la cual consiste en suspender una punta o sistema cantiléver en la proximidad de la superficie para hacerla operar por contacto o por oscilación.

Diversos tipos de fuerzas están presentes cuando una punta se aproxima a la superficie de un material, la generación de señales en el AFM se basa esencialmente en fuerzas repulsivas interatómicas (del tipo Van Der Waals) que son de una naturaleza extremadamente de corto alcance, si imaginamos la punta interactuando con un solo átomo, implicaría que el contacto directo de la punta con la superficie de la muestra es confinado a una área extremadamente pequeña. Como consecuencia, hay siempre una fuerza repulsiva interatómica en esta área de contacto pequeña debido a la penetración de las capas

electrónicas de la punta y los átomos de la muestra. La fuerza de repulsión interatómica es influida por la densidad total de electrones alrededor de un átomo y no sólo por los estados particulares de la energía de los electrones, esta fuerza se puede utilizar para trazar la topografía de la superficie hasta dimensiones atómicas [41,45].

Además de fuerzas a corta escala, pueden ser encontradas fuerzas a gran escala, tales como fuerzas de Coulomb entre cargas, interacciones dipolo dipolo, fuerzas de polarización, fuerzas de dispersión y las fuerzas capilares debido a adsorción de películas entre la punta y el material, todas las cuales pueden ser atractivas o repulsivas. Aunque, ambos tipos de fuerzas contribuyen a la fuerza total que actúa sobre el escaneo de la punta, sólo la variación de la fuerza repulsiva interatómica permitirá la alta resolución de la imagen de la superficie, debido a la naturaleza de su corto alcance.

Con los datos obtenidos por este tipo de instrumento es posible obtener medidas de rugosidad, evaluar si hay formación de agregados, micro-dureza y en algunos casos es posible hasta observar contornos cristalinos a escala nanométrica.

## **3.6. Propiedades de los materiales**

### **3.6.1 Características de películas delgadas semiconductoras.**

La composición química, estructura cristalina, estructura óptica, eléctrica y propiedades mecánicas deben ser consideradas en la evaluación y estudio de las películas delgadas, esta caracterización permite ver la correlación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de fabricación, por lo que es indispensable la medición de estas propiedades [1].

### **3.6.2 Características Ópticas**

La utilización de mediciones ópticas ha sido una de las formas tradicionales para lograr un entendimiento de las propiedades de los átomos, y posteriormente se ha convertido en una de las herramientas más poderosas para obtener las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales y en especial de los semiconductores.

En este estudio nos limitaremos a analizar propiedades ópticas lineales y reales, entre las que destacaran la reflexión, la transmisión y absorción, mismas que se encuentran en correlación con propiedades eléctricas y físicas de los materiales involucrados.

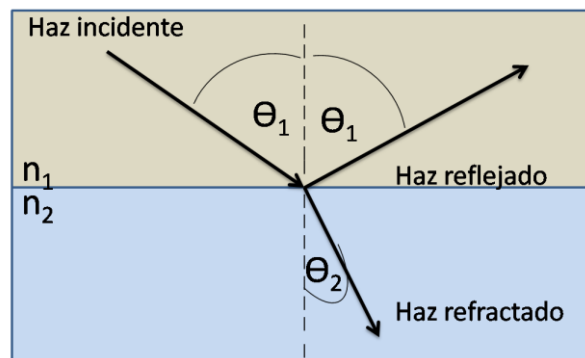
### 3.7. Espectroscopia de Reflexión y Transmisión (ERT)

Cuando un rayo luminoso incide sobre la superficie de separación entre dos medios transparentes homogéneos e isótropos, una parte del rayo incidente se refleja y se queda en el medio de dónde provino y la otra parte se transmite al otro medio.

El ángulo  $\theta_1$  formado por el rayo incidente y la normal  $N$  a la superficie de separación en el punto de incidencia se denomina ángulo de incidencia; el ángulo formado por el rayo reflejado y la normal  $\theta_1'$  se denomina ángulo de reflexión, ver la figura 3.7. El rayo reflejado se encuentra en el mismo plano que el incidente y la normal en el punto de incidencia, pero por el lado opuesto a esta normal; el ángulo de reflexión  $\theta_1'$  es igual al ángulo de incidencia  $\theta_1$ :

$$\theta_1' = \theta_1,$$

Que es la expresión de la ley de reflexión: Un rayo luminoso se refleja en la superficie plana formando un ángulo de reflexión igual al de incidencia.

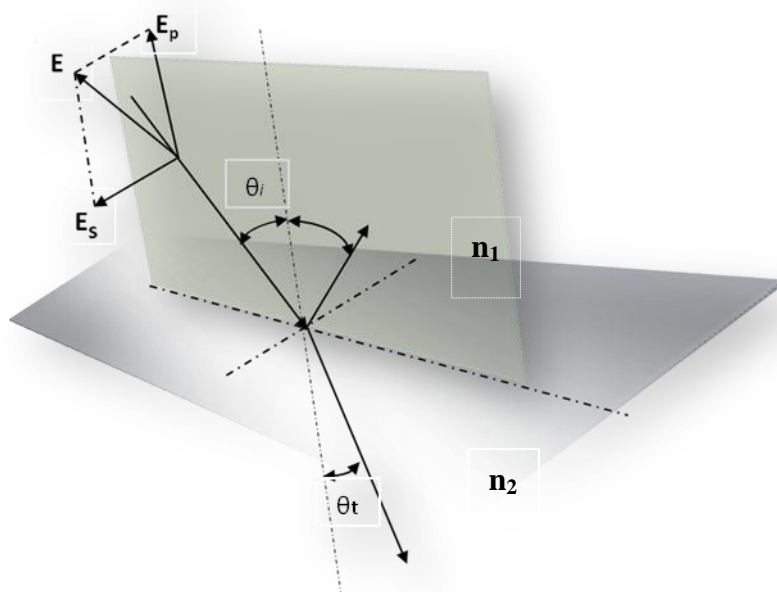


**Figura 3.7.** Se hace incidir un haz de luz a cierto ángulo se muestra un haz de luz reflejado y refractado.

Los espectros de reflexión y transmisión permiten determinar propiedades ópticas de películas depositadas sobre sustratos transparentes de manera no destructiva. Un modelo óptico representa la muestra, generalmente como un sistema de capas múltiples, en el modelo aparecen parámetros como el espesor y las constantes ópticas de las capas, los cuales pueden determinarse cuando los espectros de reflexión y transmisión modelados describen adecuadamente los espectros de reflexión y transmisión experimentales.

### 3.7.1 Reflexión y Transmisión

La luz es una onda electromagnética que cuenta con componentes de propagación del campo de origen eléctrico y magnético, esta luz se propaga como fluctuaciones producto de estas componentes a su dirección de polarización. El campo eléctrico total de una componente paralela al eje normal del plano de incidencia es  $E_p$  y la componente perpendicular al plano de incidencia es  $E_s$ . Cuando una onda experimenta un cambio en las propiedades del medio en que se propaga los coeficientes de Fresnel nos permiten medir la relación entre el campo eléctrico transmitido y el reflejado [46], ver figura 3.8.



**Figura 3.8.** Componentes  $E_p$  y  $E_s$  del haz de luz incidente a una interface entre dos medios.



Los coeficientes de reflexión y transmisión:

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}; \quad t_{\parallel} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad 3.1$$

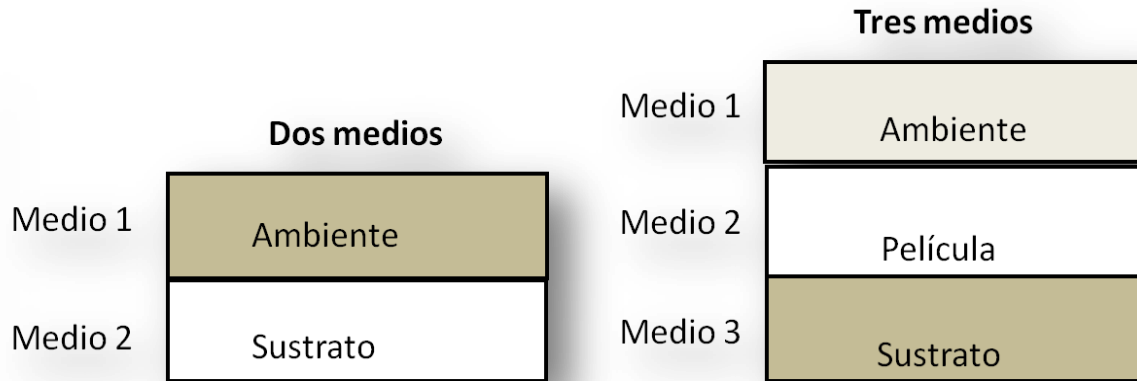
$$r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}; \quad t_{\perp} = \frac{2 n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad 3.2$$

Donde  $\theta_1 = \theta_i$ ,  $\theta_2 = \theta_t$ , son el Angulo incidente y el transmitido, respectivamente,  $n_1$  y  $n_2$  son los respectivos índices de refracción los cuales pudieran ser complejos  $n_1 = N_1 + ik_1$ ,  $n_2 = N_2 + ik_2$ ;  $k_1$  y  $k_2$  a su vez están relacionados con los coeficientes de absorción  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  de los medios ( $k = \alpha + i\beta$ ). Los coeficientes dependen de la polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia [9]. La reflexión (R) y la transmisión (T) son definidas como las componentes de los promedios temporales de los vectores de Poynting que son perpendiculares a la frontera con respecto a la componente normal del vector de Poynting incidente y son definidas para los dos tipos de polarización respecto a los coeficientes de Fresnel:

$$R_{\parallel} = |r_{\parallel}|^2; \quad R_{\perp} = |r_{\perp}|^2 \quad 3.3$$

$$T_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} |t_{\parallel}|^2; \quad T_{\perp} = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} |t_{\perp}|^2 \quad 3.4$$

Considerando la reflexión de un haz en una interface entre dos medios semiinfinitos isotrópicos, medio 1 y medio 2 como se muestra en la figura 3.9. Los coeficientes de reflexión y transmisión en sus polarizaciones s y p, son correspondientes a las ecuaciones 3.1 y 3.2.



**Figura 3.9.** Ilustración de dos sistemas de materiales de dos y tres medios.

Considerando el caso de incidencia normal y  $\alpha=0$ , bajo estas condiciones las componentes paralela y perpendicular del campo son indistinguibles, así en las expresiones de 3.1 a 3.4 se tendría:

$$= | |^2 ; \quad = | |^2 \quad 3.5$$

Si el medio uno es el aire con índice de refracción  $n=1$  y el medio dos con  $n_s$  se obtiene, para el caso de la reflectancia;

$$= \frac{-1}{+1}^2 \quad 3.6$$

De la ecuación anterior 3.6 se puede calcular el índice de refracción del sustrato de la siguiente manera:

$$= \frac{1+}{1-} \quad 3.7$$

Considerando ahora la reflectancia para el caso de tres medios, aire, película y sustrato semiinfinito (se asume que no hay interferencias en el sustrato), ver figura 3.9 se tendría una reflectancia total:

$$_{123} = \frac{_{12} + _{23}^2}{1 + _{12}^2} \quad 2.8$$

Donde 1,2 y 3 corresponde a los tres medios respectivamente y el corrimiento de fase  $\beta_2$  es un parámetro de la película que depende de su espesor ( $d=h$ ), de la longitud de onda ( $\lambda$ ), índice de refracción ( $n_2$ ) y del Angulo de transmisión ( $\theta_t$ ) definido como sigue:

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta_t \quad 3.9$$

Desarrollando la ecuación 3.8 y contemplando las contribuciones de dos interfaces ( $r_{12}, r_{23}$ ), tenemos:

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} + 2 r_{12} r_{23} \cos \beta_2}{1 + r_{12} r_{23} + 2 r_{12} r_{23} \cos \beta_2} \quad 3.10$$

Una característica fundamental de los espectros experimentales tanto de reflectancia como de transmitancia de una película delgada, es la presencia de máximos y mínimos de interferencia, el parámetro  $\cos \beta_2$  es debido a las interferencias en la película (medio 2) [10, 8, 11]. Las expresiones 3.9 y 3.10 nos permiten suponer la relación existente entre la reflectancia y el espesor. La condición de máximos y mínimos relativos nos presuponen una relación para evaluar el espesor de la película. Si suponemos que las interferencias son coherentes podemos demostrar [47]:

$$\cos \beta_2 = \pm 1 \quad 3.11$$

$$\beta_2 = m\pi, \quad m=1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad 3.12$$

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta_t$$

y sustituyendo en 3.12, se obtiene

$$d = \frac{m\lambda}{2 n_2 \cos \theta_t} \quad 3.13a$$

De la expresión 3.10 podemos calcular  $r_{123} = 0$  obteniendo:

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d \cos \theta_t = M\pi, \quad M=0, 1, 2, 3, \dots$$

Analizando la ecuación 3.10 y su segunda derivada se obtienen las expresiones 3.11 y 3.12. Tomando en cuenta que el material es transparente ( $\alpha=0$ ), los puntos críticos para  $R_{123}$  ocurren cuando  $\cos 2\theta = \pm 1$  y en el caso de incidencia normal estos valores serían:

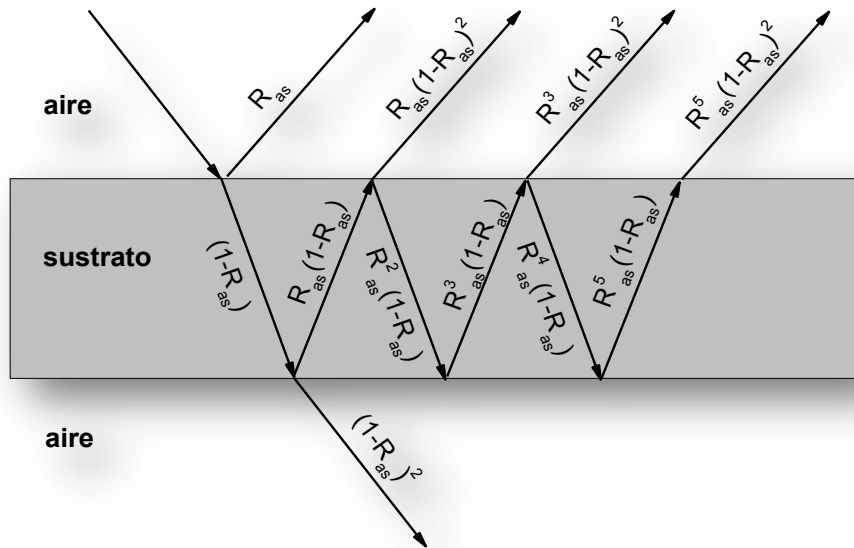
$$R_{+} = \frac{(n_1 - n_3)^2}{(n_1 + n_3)^2} \quad 3.14$$

$$R_{-} = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad 3.15$$

El máximo de reflectancia  $R_{\max}$  ocurre en  $\cos 2\theta = 1$  esto implica que  $n_2$  tiene un valor entre  $n_1$  y  $n_3$ ,  $R_{\max} = R_{+}$ ,  $R_{\min} = R_{-}$ . Un mínimo para  $R_{\min}$  cuando  $\cos 2\theta = -1$ ,  $n_2$  no tiene un valor entre  $n_1$  y  $n_3$ ,  $R_{\max} = R_{-}$ ,  $R_{\min} = R_{+}$ . El índice de refracción  $n_2$ , de la película puede ser determinado de las anteriores ecuaciones 3.14 y 3.15 [46,48].

Contando con un sistema de medición que mediante una haz incidente en una muestra nos permita obtener el espectro de intensidades de los haces transmitidos y reflejados, se puede obtener una buena aproximación que relacione estas intensidades medidas con el planteamiento teórico de la reflectancia y transmitancia de estos sistemas bajo ciertas consideraciones.

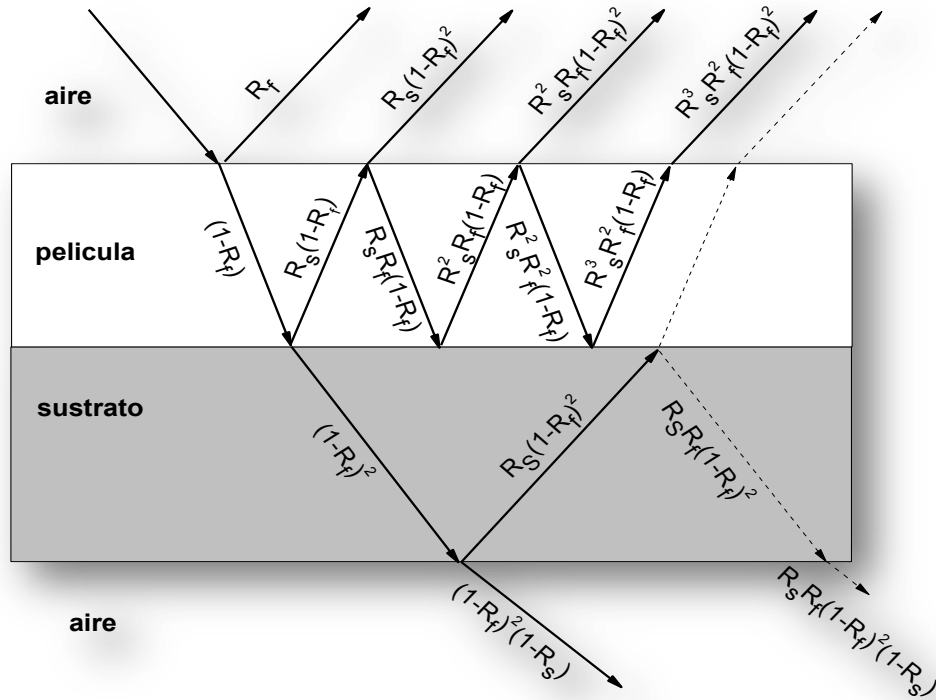
Planteando un análisis de las contribuciones en las interfaces de los medios, tenemos que al tener un haz de luz que incide sobre un medio transparente, la radiación es transmitida a través de la película de material, por cada película existirán dos superficies en la interfaz, que originan pérdidas por reflexión. En el caso de tener un material que está rodeado por aire, la disminución de la radiación del haz incidente en la segunda interface es igual que la primera. Para calcular las contribuciones significativas a la reflectancia para dos sistemas de interés en nuestro trabajo, uno que consta de aire-sustrato: aire/sustrato/aire y el otro aire-película-sustrato: aire/película/sustrato-semiinfino, consideraremos los siguientes diagramas, construidos en la figura 3.9 y 3.10



**Figura 3.10.** Reflexiones múltiples atenuadas en un sustrato no absorbente (aire/sustrato/aire).

Analizando el primer sistema (sustrato de vidrio rodeado de aire), y teniendo en cuenta que la condición  $\alpha=0$ , tenemos un haz que al pasar por la primera interface es fraccionado en proporción  $(1-R_{as})$ , esta fracción llega a la segunda interface donde solo atraviesa la fracción  $(1-R_{as})^2$  y  $R_{as}(1-R_{as})$  se refleja hacia la primera y así sucesivamente como es indicado en la figura 3.10. La reflectancia que será la suma de las contribuciones de las dos interfaces será:

$$\begin{aligned}
 &= R_{as} + (1-R_{as})^2 R_{as} + (1-R_{as})^4 R_{as} + (1-R_{as})^6 R_{as} + \dots \\
 &= R_{as} + \frac{(1-R_{as})^2 R_{as}}{1 - (1-R_{as})^2} \\
 &= \frac{2R_{as}}{1 + R_{as}} \qquad \qquad \qquad 3.16
 \end{aligned}$$



**Figura 3.11.** Reflexiones múltiples atenuadas a través de una película delgada y un sustrato no absorbentes (aire/película/sustrato/aire).

En el segundo sistema (aire/película/sustrato-semiinfinito) y bajo la misma situación de  $\alpha=0$ , de forma similar que en el caso anterior tenemos la radiación que incide en la segunda interface es  $(1-R_f)$  al ser fraccionada por la primera, como en el primer sistema la radiación que pasa por la segunda interface será  $(1-R_f)^2$ , pero en este caso la proporción reflejada serán productos de la interface película sustrato  $R_s(1-R_f)$  y así sucesivamente como se muestra en la figura 3.11. La reflectancia producto de las contribuciones provenientes solo de las primeras dos interfaces es [49]:

$$\begin{aligned}
 &= + 1 - \quad ^2 \quad 1 + \quad + \quad ^2 \quad ^2 + \\
 &= + \frac{1 - \quad ^2}{1 - \quad ^2} \quad \quad \quad 3.17
 \end{aligned}$$

### 3.7.2 Coeficiente de absorción ( $\alpha$ )

La intensidad luminosa ( $I$ ) que atraviesa un material es proporcional a la intensidad luminosa que incide ( $I_0$ ) sobre el material, atenuada por el coeficiente de absorción del mismo material y en proporción al espesor por el cual se transmite ( $d$ ):

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad 3.18$$

Esta expresión es conocida como la ley de Beer-Lambert.

Considerando que  $\frac{I}{I_0} = T$

$$T = e^{-A} \quad 3.19$$

Donde  $T$  y  $A$  son la transmitancia y la absorbancia ópticas respectivamente. No obstante de la ley de Kirchhoff de radiación:

$$T + R = 1 \quad \text{Donde } R \text{ es la reflectancia}$$

# CAPÍTULO 4

## Desarrollo experimental síntesis de películas

### CuS, CdS y PbS por DBQ

En este capítulo se muestran las formulaciones con sus reactivos que se utilizan para sintetizar las películas delgadas de sulfuro de cobre, sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo por baño químico son listados en la siguiente tabla:

Precusores para el CuS	
1.-Nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0.1M
2.- Dióxido de Bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0.01 M
3.- Trietanolamina $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	1M
4.-Tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	1M
Precusores para el CdS	
1.-Cd $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.1M
2.-Glicina	0.1 M
3.-Buffer Ph11 $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$	-
4.-Tiourea	1M
Precusores para el PbS	
1.-Acetato de Plomo $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.5M
2.-Hidróxido de Sodio $\text{NaOH}$	2M
3.-Trietanolamina $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	1M
4.-Tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	1M



Los sustratos se lavan con agua y jabón, se enjugan con agua desionizada y se dejan secar en posición vertical protegiéndolos del polvo. En el reactor se mezclan cada uno de los compuestos listados en la tabla anterior según la película que se desea sintetizar, cada uno de estos en su respectivo orden en el que se encuentran enlistados uno por uno sucesivamente para después revolver la mezcla con un agitador. Los sustratos son colocados en posición vertical, con la cara principal hacia las paredes del reactor, ligeramente inclinada hacia abajo. Se coloca el reactor en el baño maría a la temperatura seleccionada para determinada reacción. Transcurrido el tiempo de depósito se retira el sustrato del reactor, se enjuaga el sustrato con agua corriente, se enjuaga de nuevo con agua desionizada y se deja secar en posición vertical.

Para depositar películas delgadas de sulfuro de cobre en el reactor se mezclan 31 unidades de volumen de agua desionizada, 2 unidades de Nitrato de cobre, 2 unidades de Dióxido de Bario, 2 unidades de Trietanolamina, 4 unidades de Tiourea y 19 unidades de volumen de agua desionizada C.B.P 60 unidades. El reactor se coloca en el baño María a la temperatura de 60 por 40 minutos.

Para depositar películas delgadas de sulfuro de cadmio en el reactor se mezclan 31 unidades de volumen de agua desionizada, 4 unidades de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 5 unidades de Glicina, 2 unidades de Buffer, 5 unidades de Tiourea 13 unidades de agua desionizada C.B.P 60 unidades. El reactor se coloca en el baño maría a la temperatura de 75 por 25 minutos. Se retira el sustrato del reactor, se enjuaga el sustrato con agua corriente limpiando suavemente la superficie con ayuda de un algodón, se enjuaga de nuevo con agua des ionizada y se deja secar.

Para depositar películas delgadas de sulfuro de plomo en el reactor se mezclan 5 unidades de Acetato de Plomo trihidratado, 5 unidades de Hidróxido de Sodio, 2 unidades de Trietanolamina, 6 unidades de Tiourea y 82 unidades de agua des ionizada en el orden. El reactor se coloca en el baño maría a la temperatura de 50 por 1 hrs 30 min y se tapa el reactor procurando evitar que se mantenga expuesto a luz (lugar oscuro) ya que esta reacción es fotosensible. Se retira el sustrato del reactor, se enjuaga el sustrato con agua corriente limpiando la superficie con ayuda de un algodón, se enjuaga de nuevo con agua des ionizada y se deja secar en posición vertical.

## **4.1 Propiedades ópticas**

Un Espectrofotómetro de Reflexión y Transmisión Film Tec™ 3000 (SCI, Inc.) se utiliza para los porcentajes de reflexión y transmisión en el intervalo de 240 a 840 nm. Se hace incidir un haz de luz de manera normal en la muestra, y el sistema de medición determina las intensidades de los haces transmitido y reflejado relativas a la intensidad de la luz incidente. Inicialmente se calibra con el material del sustrato de modo que las medidas sean las del material depositado sobre el sustrato. Con esto el espectrofotómetro capta la transmisión y la reflexión de la película cuando ésta se somete a la radiación de luz de diferentes longitudes de onda. El equipo nos ofrece una gráfica de transmitancia (T) y reflectancia (R) contra la longitud de onda, con la que podemos analizar a qué longitudes de onda que transmite o refleja nuestra película, así como podemos calcular la absorbancia (A) y calcular la banda prohibida del material. Procesando esta información también es posible calcular los espesores de las películas depositadas así como hacer estimaciones del índice de refracción.

## **4.2. Estructura cristalina**

La estructura cristalina de las películas se determinó por difracción de rayos X, utilizando un Difractómetro marca Bruker modelo ZXS D8 Discover con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1.5406 Armstrong).

## **4.3. Morfología**

Con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Dimension 3100 version 4.43B (Digital Instruments Veeco Metrlogy System), se determinó la morfología de las películas, así como la rugosidad de estas y el tamaño promedio de los agregados.

## **4.4. Propiedades eléctricas**

La caracterización de medidas de curvas corriente voltaje de DC es obtenida con un analizador de parámetros semiconductores Keithley 4200 con una estación de prueba de 4 puntas. Las mediciones se realizaron en ausencia de luz.

## **4.5. XPS**

La composición de la superficie fue estudiada por microscopia de foto electrones (XPS) empleando un sistema perkin Elmer modelo 5100. Las muestras fueron introducidas en una cámara ultra alto vacío que cuenta con una fuente dual de Al-Mg de longitud de onda entre 0.88-0.98 nm, con una potencia de ajuste de 300 Watts y un ángulo de incidencia de 54°, a una presión de  $1 \times 10^{-10}$  torr. La energía de enlace se ajustó al pico C1s a 284,6 eV, que existe en todas las mediciones.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación de tesis, en la primera parte se muestran los resultados de las caracterizaciones óptica del material fundamental investigado (películas delgadas de CdS, CuS y PbS), morfológico-superficial, estructural, Dispersión Raman y composición química XPS. En la segunda parte se presenta una caracterización eléctrica de una unión pn. Todas las películas obtenidas de CdS, CuS y PbS en nuestro trabajo fueron homogéneas. Las películas de CdS y PbS presentaron una fuerte adherencia al sustrato mientras que las de CuS no están tan adheridas al sustrato.

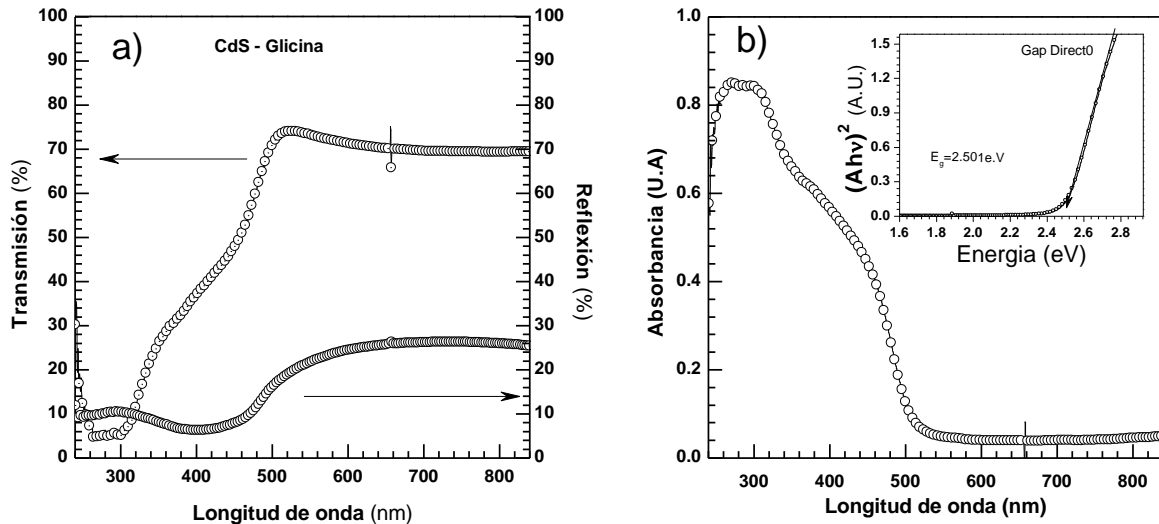
### 5.1. Caracterización Óptica

La caracterización que se presenta en este trabajo de tesis como caracterización óptica, corresponde a curvas de transmisión, reflexión y de absorción, para las películas semiconductoras de sulfuro de cadmio, de sulfuro de cobre y de sulfuro de plomo que se crecieron en laboratorio de semiconductores mediante la técnica de depósito por baño químico.

La película de CdS crecida durante 25 min a 75 ° C, muestra sus respuestas ópticas en las graficas de la figura 5.1. En la parte (a) de esta figura es observada una alta transmisión (T), de alrededor del 72%, mientras que su reflexión (R) es baja y ambos se comportan casi constante entre los rangos o banda que va desde 640 y 840 nm.

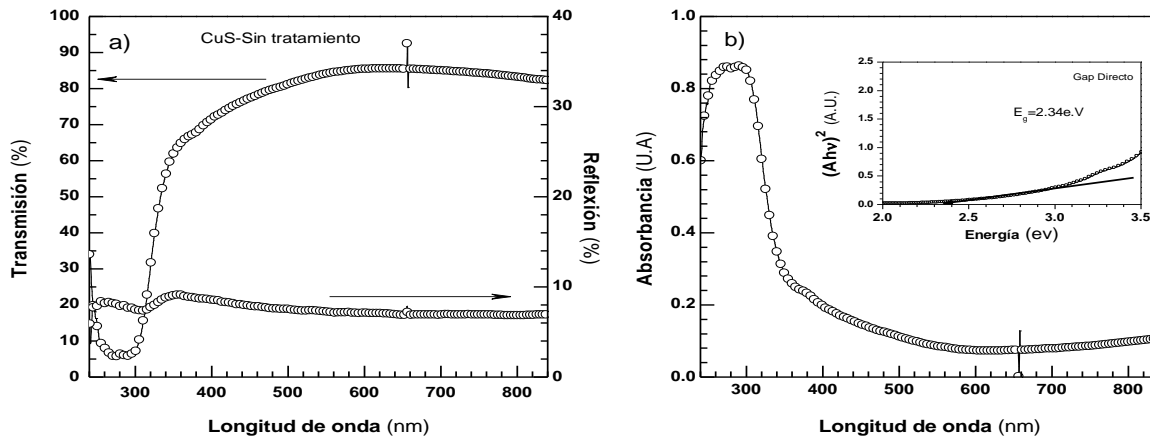
En la parte (b) de la figura 5.1 las gráficas que se muestran, una corresponde a espectro de absorción óptica y la otra que se obtiene mediante el procesamiento de los datos grafica del recuadrado del producto de la absorción óptica por la energía, en función de la energía misma; graficas en las cuales después de considerar un comportamiento de fondo,

el primer comportamiento lineal está asociado con los cambios de la energía respecto del valor de la brecha de energías prohibidas del material ( $E_g$ ).

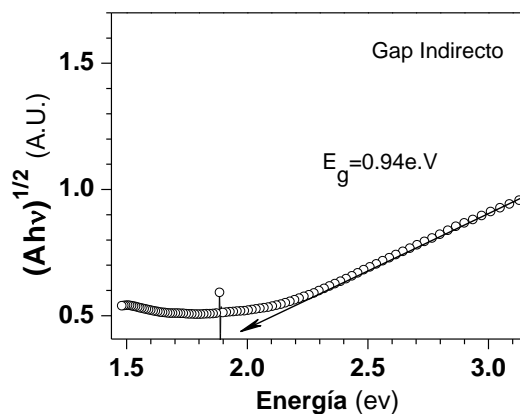


**Figura 5.1** En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 500 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en el recuadro la geometría para obtener la energía del gap.

En la parte gráfica (a) de la figura 5.2, se muestran las respuestas ópticas T y R de las películas delgadas de CuS crecidas durante 40 minutos a  $60^\circ$  C sin tratamiento térmico, estas tuvieron un espesor de 150 nm, a simple vista parecen muy transparentes lo que corresponde con la alta transmisión mostrada en esta misma figura (buena ventana óptica en esa región). En la parte (b) de la figura se han acomodado tanto la grafica de absorción óptica (A) como el recuadro auxiliar para la obtención del gap de energía directo. Mientras que en la figura 5.3 se presenta el tratamiento grafico para la obtención del gap de energía indirecto también para las películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico, es decir, analizadas tal y como fueron obtenidas de la reacción.



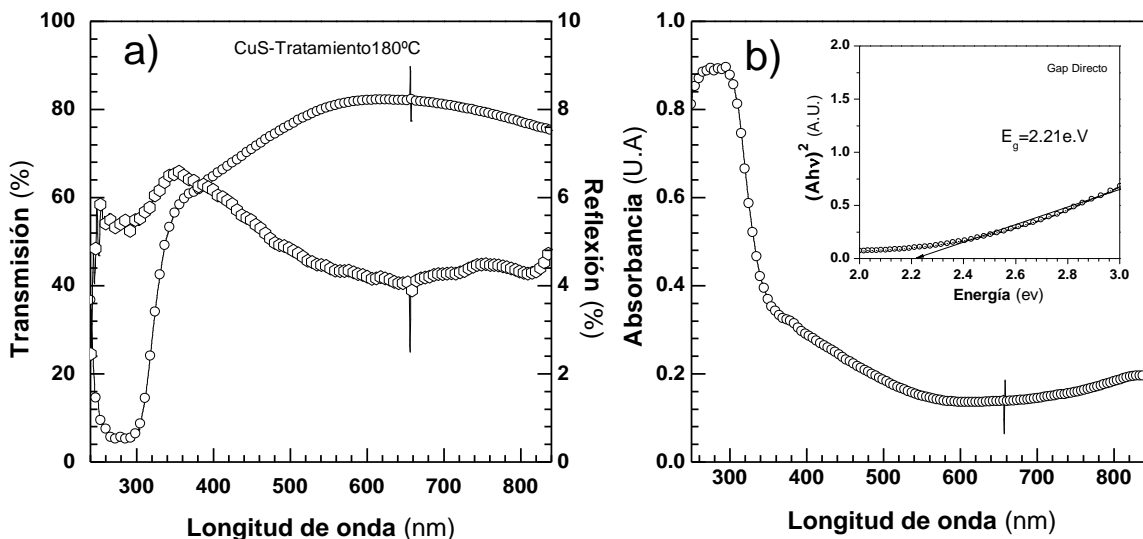
**Figura 5.2.** En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 360 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en recuadro la geometría para obtener la energía del gap directo.



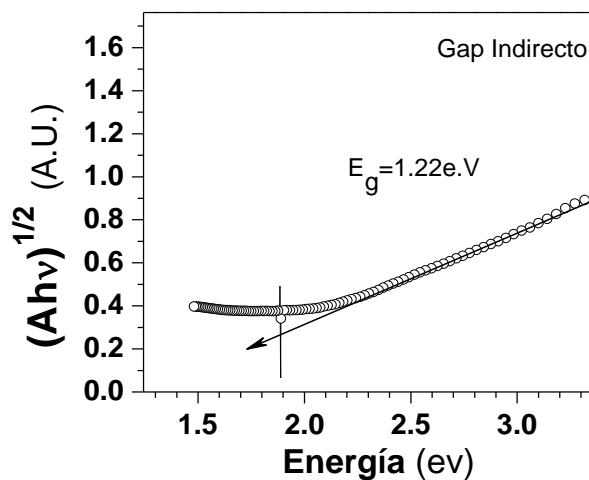
**Figura 5.3.** Presenta la curva auxiliar para obtener la energía del gap indirecto.

En la parte (a) de la figura 5.4, se muestran las respuestas ópticas T y R de las películas delgadas de CuS mencionadas anteriormente pero tratadas térmicamente 180°C durante 15 minutos, en la parte (a) a simple vista parecen muy transparentes lo que corresponde con la alta transmisión mostrada en esta misma figura (buena ventana óptica en esa región). En la parte (b) de la figura se han acomodado tanto la grafica de absorción óptica (A) como el recuadro auxiliar para la obtención del gap de energía directo. Mientras que en la figura 5.5 se presenta el tratamiento grafico para la obtención del gap de energía

indirecto también para las películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico, es decir, analizadas tal y como fueron obtenidas de la reacción.



**Figura 5.4.** En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite demasiado después de los 380 nm., siendo muy buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta la curva de absorción mostrando el umbral o el borde de absorción y en recuadro la geometría para obtener la energía del gap.

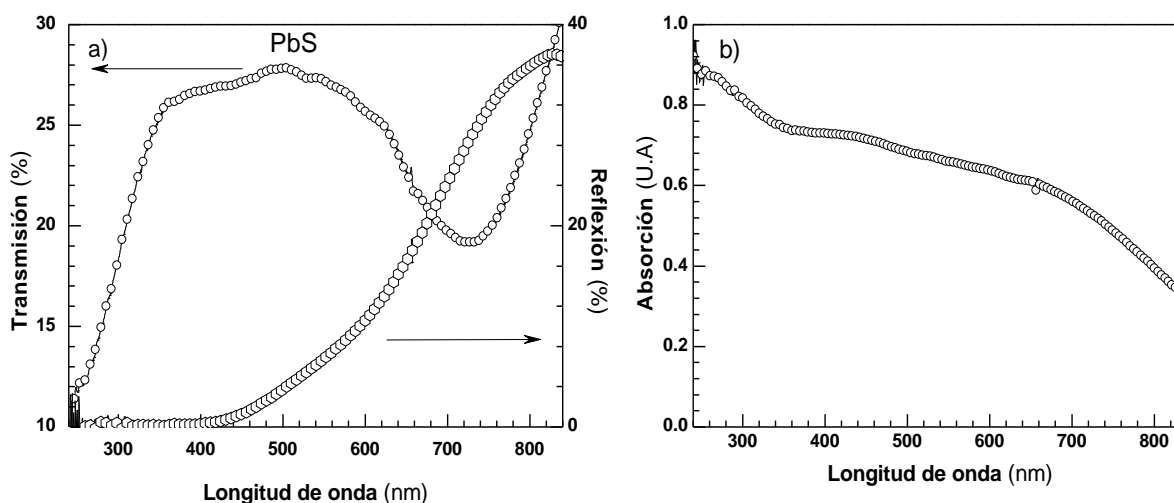


**Figura 5.5.** Presenta la curva auxiliar para obtener la energía del gap indirecto.

En el caso del sulfuro de cobre por razones de que resultaron amorfas, se decidió hacer un tratamiento térmico a 180°C por un tiempo de 15 minutos con la intención de promover la cristalización del material sin que cambie su composición química por el

calentamiento; también para el sulfuro de cobre se han calculado brechas de energía prohibida (Gap) tanto de la forma directa como de la forma indirecta pues así se analiza este material en la literatura reportada.

Finalmente, se presenta la respuesta óptica para longitudes de onda entre el rango de 240 a 840 nm para las películas PbS crecidas durante 90 min a 50 ° C de temperatura. La transmisión es relativamente baja, llegando hasta 26% entre el rango de 360 a 640 nm, véase figura 5.6, parte (a). Para la misma película la respuesta en la reflexión tiene un comportamiento creciente a partir de 420 nm, y su escala esta a la derecha de la parte (a). Mientras en la parte (b) de esta figura se está mostrando una alta absorción, es decir que esta película se queda con la mayor parte de la energía en este rango de longitudes de onda.



**Figura 5.6.** En la parte a) se presentan la transmisión y reflexión lo cual permite concluir que el material transmite poco, no siendo buena ventana óptica en esa parte del visible; la parte b) presenta el gráfico del comportamiento de la absorción. Su Gap directo se encuentra fuera de este rango.



## 5.2. Caracterización Morfológica

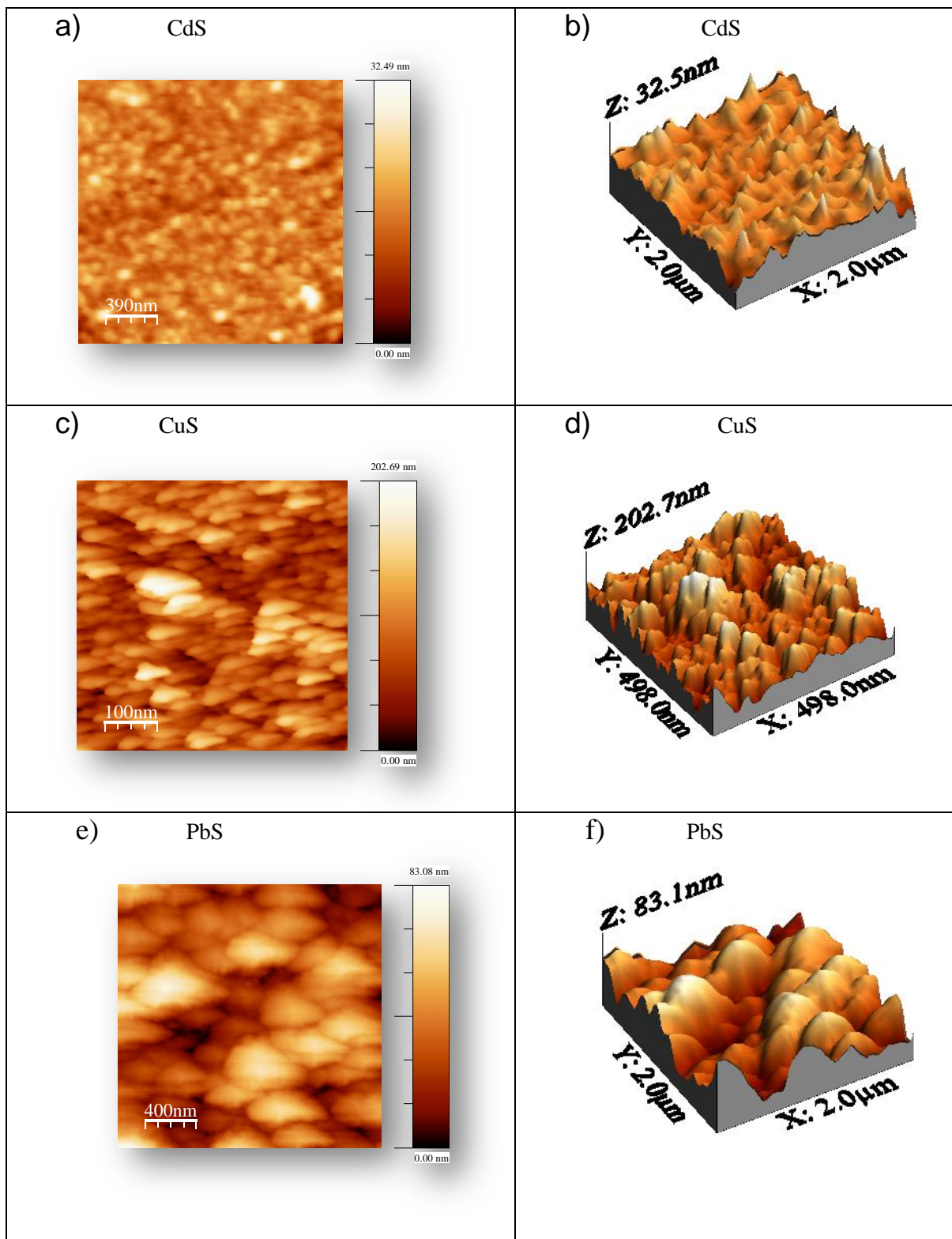
En la figura 5.7 se muestran las superficies del conjunto de películas, CdS, CuS y PbS. Las imágenes de Microscopía de fuerza atómica nos entregan información representativa sobre la morfología de la superficie y su rugosidad.

En las partes (a), (c) y (e) de la figura 5.7, se muestran imágenes con un ángulo de visión normal a las superficies de las películas. El CdS se observa como el material más regular u homogéneo en su superficie, se observa que el tamaño de los agregados en promedio es del orden 90nm; el CuS muestra agregados de más de un tamaño, predominantes entre 100 a 140nm; El PbS es más irregular y con tamaños de agregados mucho más grandes en comparación a los anteriores en un rango de los 400 a los 480nm.

Para el caso de la película de CdS, puede ser considerada como la más uniforme mostrando un espaciamiento de altura con un valor de 32.5nm, esto combinado con el número de picos contenidos en el área 2micras x 2micras nos da una idea de lo plano o de la rugosidad suave de la película, véase la parte (b) de la figura 5.7.

La película de CuS, puede ser considerada menos uniforme en comparación con el CdS, mostrando un espaciamiento de altura con un valor de 202.7nm, esto combinado con el número de picos contenidos en el área 498 nanómetros x 498 nanómetros nos da una idea de lo plano o de la rugosidad compacta de la película, véase la parte (d) de la figura 5.7.

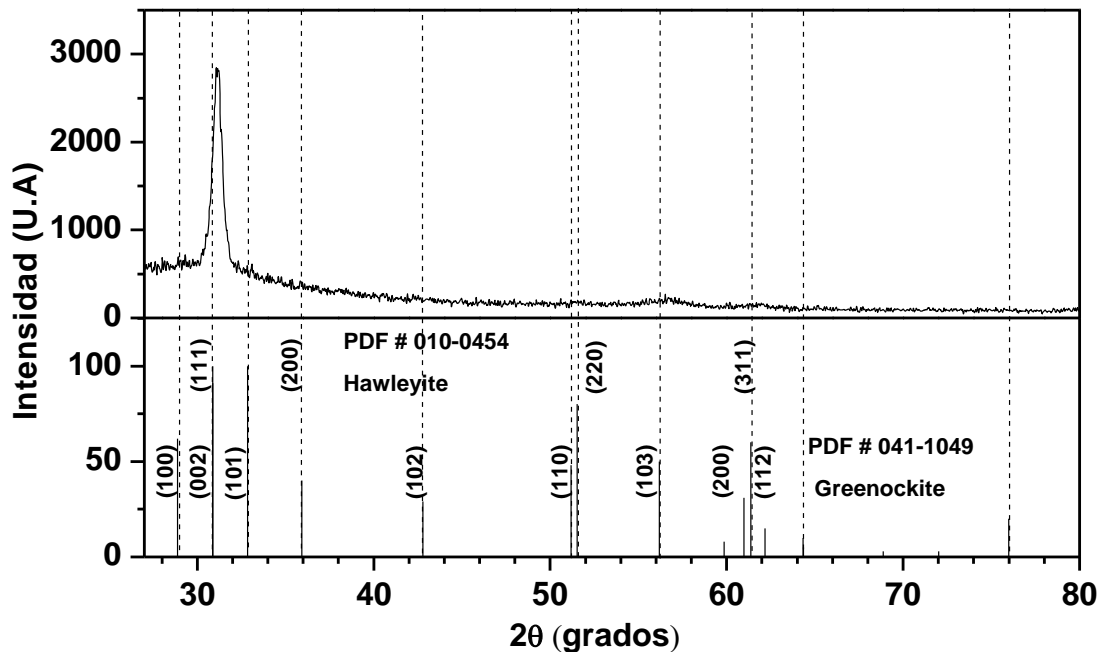
Finalmente la película de PbS, puede ser considerada como la menos uniforme en su superficie de las 3 mostradas, no obstante de mostrar un espaciamiento de altura con un valor de 83.1nm, esto combinado con el número de picos contenidos en el área 2micras x 2micras nos da una idea de lo plano o de la rugosidad extendida y abrupta de la película, véase la parte (e) de la figura 5.7.



*Figura 5.7. Micrografías AFM de las películas de CdS, CuS, PbS.*

### 5.3. Difracción de Rayos-X

En esta sección de resultados se presentan graficas de intensidades de rayos x con respecto al parámetro  $2\theta$  el cual es el ángulo que hay entre el haz difractado respecto al haz incidente. Los resultados de esta caracterización para el material CdS mostraron que se trata de una película policristalina que presenta una mezcla de fases cubica y hexagonal, altamente orientada en la dirección preferencial (200) en el caso de la fase hexagonal y (111) en el caso de la fase cubica, ver la identificación con un patrón de difracción estándar en la figura 5.8.



*Figura 5.8. Difracción de rayos-x de una película delgada semiconductor de CdS elaborada mediante la técnica de baño químico usando glicina como agente complejante.*

Esta caracterización de XRD demostró que las películas delgadas de CuS son amorfas tanto al analizarse como son crecidas, así como cuando se les da un tratamiento térmico convenientemente determinado de 180°C durante 15 min. No obstante otro de nuestros análisis respalda que este material es covalita cubica pero a otro nivel de sensibilidad en cuanto a escala nanometrica. Ver figura 5.9.

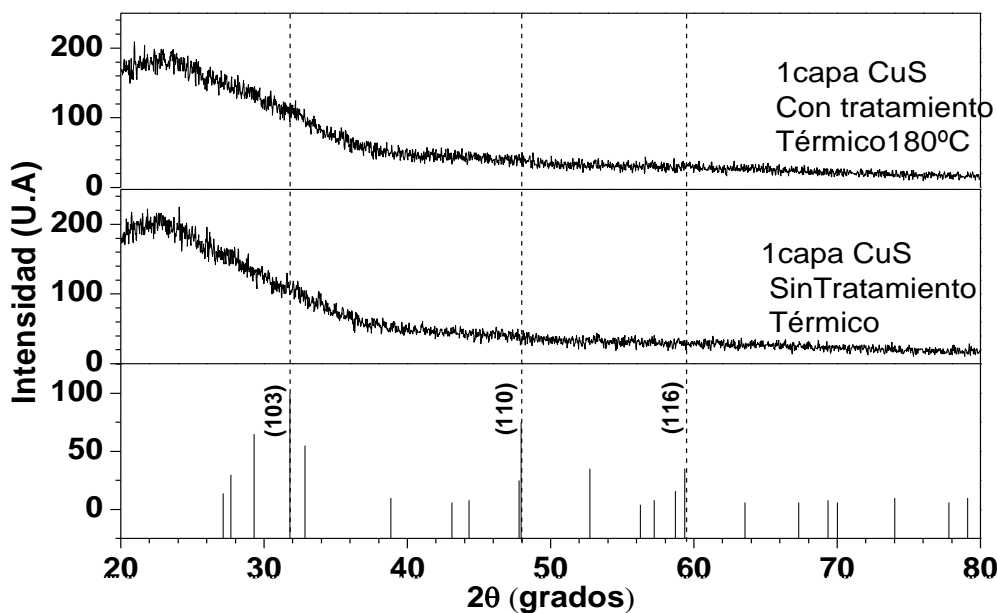


Figura 5.9. Espectros de difracción de rayos-x para las películas de CuS sin tratamiento y con tratamiento térmico, según se indica.

El material en película delgada PbS también muestra policristalinidad, en este caso existen por lo menos nueve orientaciones o familias de planos siendo las más intensas las direcciones (200), (111), (220) y (311). La fase de este material es cubica centrada en las caras con base de dos átomos, véase figura 5.10

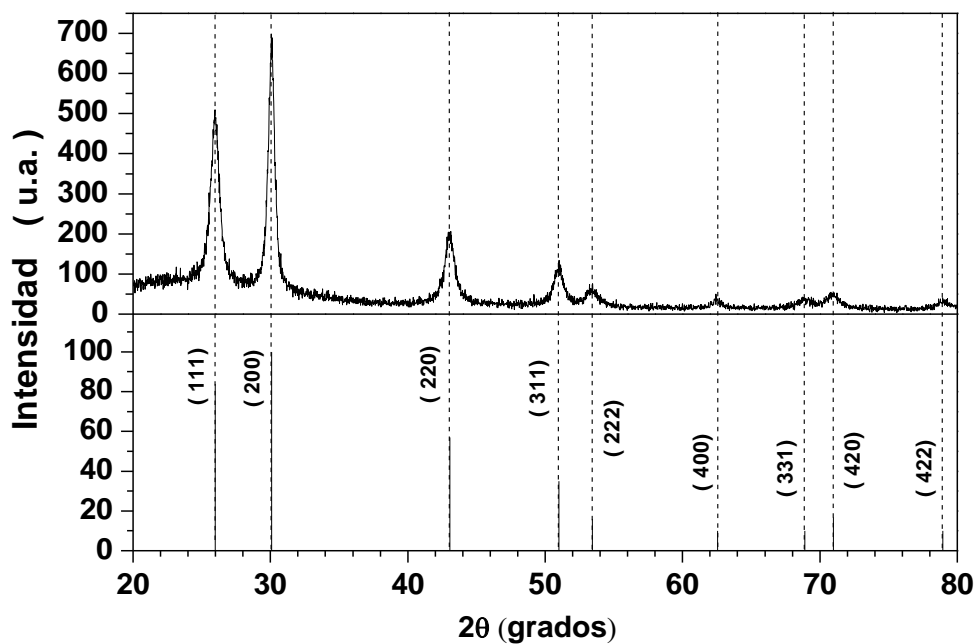


Figura 5.10. Difracción de rayos-x de una película delgada semiconductor de PbS elaborada mediante la técnica de baño químico una formulación reportada.

En la Tabla 1, se combinan los resultados de estos tres espectros de difracción, donde comparativamente se observa que el CdS tiene una orientación preferencial, el PbS es una película policristalina y el CuS es una película amorfa, es decir, no posee estructura cristalina o periodica.

Tabla 1.- Asociación de planos cristalográficos de la base de datos del equipo usado por DRX.

<b>Picos rayos- X CdS (Estructura hexagonal y cubica )</b>	
<b>1</b>	<b>(002)(111)</b>
<b>Picos rayos-X PbS ( estructura cubica)</b>	
<b>2</b>	<b>(111)</b>
<b>3</b>	<b>(200)</b>
<b>4</b>	<b>(220)</b>
<b>5</b>	<b>(311)</b>
<b>6</b>	<b>(222)</b>
<b>Picos de rayos-X CuS</b>	
<b>Amorfo</b>	

## 5.4. Dispersión Raman

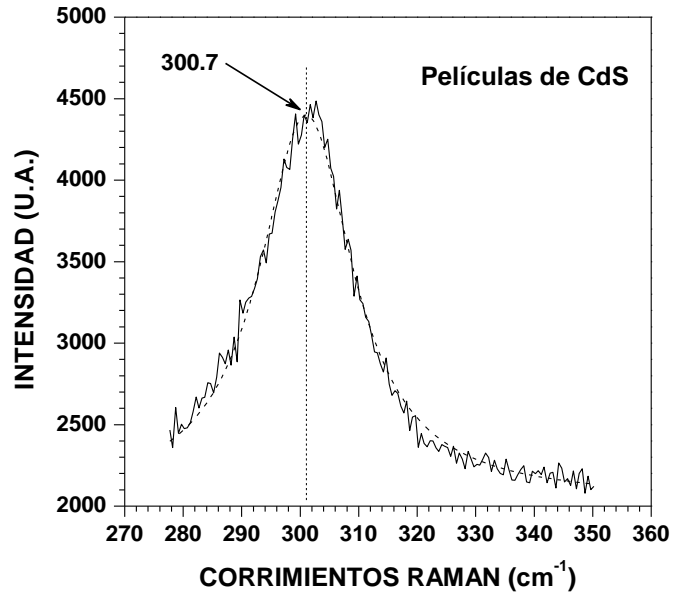
La dispersión Raman permite identificar elementos químicos dependiendo de cómo interaccionan la materia con la radiación, generalmente se escoge una longitud de onda constante, como por ejemplo, 532 nm la cual puede ser corrida a mayores o menores longitudes de onda en caso de que se de interacción con los átomos que componen al material, como la energía y la longitud de confinamiento de los electrones son inversamente proporcionales, los materiales que absorban energía dispersaran energía menores por lo cual se dispersan longitudes de onda mayores y viceversa. Se cuenta actualmente con bases de datos muy completas para diversos materiales y con esto se contribuye enormemente en la caracterización de los mismos y como ya se dijo anteriormente este tipo de espectros nos darán información acerca de elementos o grupos funcionales presentes en el material debido a sus frecuencias vibracionales.

Para el CdS con estructura cristalina tipo wurtzita la teoría de grupos predice los siguientes fonones de red  $\mathbf{k} \approx 0$ : un modo  $A_1$  el cual es activo tanto en infrarrojo como en Raman, un modo  $E_1$  el cual es activo tanto en infrarrojo como en Raman, dos modos  $E_2$  los cuales son activos en Raman, y dos modos  $B_1$  inactivos. El campo eléctrico macroscópico asociado con el fonón longitudinal divide a los modos  $A_1$  y  $E_1$  en las componentes transversal (TO) y longitudinal (LO). Los modos son altamente isotrópicos,  $A_1(\text{TO}) \approx E_1(\text{TO})$  y  $A_1(\text{LO}) \approx E_1(\text{LO})$ , lo cual es un aspecto característico de la estructura tipo wurtzita [50].

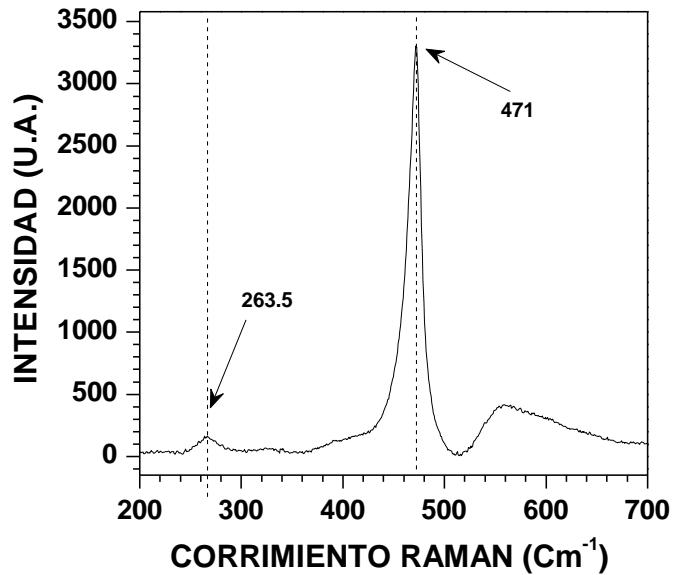
En la figura 5.11 se muestra la formación de un pico de dispersión raman característico del material Sulfuro de Cadmio, el pico es observado a  $300.7 \text{ cm}^{-1}$  se atribuye al modo del fonon de CdS del  $A_1$  (LO) [51-56]. El modo de fonones  $A_1$  (LO), de CdS en bulto se produce a  $305 \text{ cm}^{-1}$ . La baja frecuencia de el desplazamiento del pico raman observado en el presente trabajo puede atribuirse al efecto del tamaño de grano, es decir, el efecto del tamaño finito en la propiedades vibracionales en cristales pequeños [57].

La superficie de la película de Sulfuro de Cobre (CuS) fue analizada, y se obtuvieron espectros Raman de buena calidad como se muestra en la figura 5.12. Los picos que se presentan en  $471$  y  $263.5 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a la covalita con estructura cristalina hexagonal [58,59], no obstante se piensa que el orden de crecimiento de la covalita es nano estructurado. La referencia a las bases de datos de la literatura sobre la muestra identificada por espectroscopia Raman fue capaz de asignar la mayoría de las características espectroscópicas de CuS [59-63].

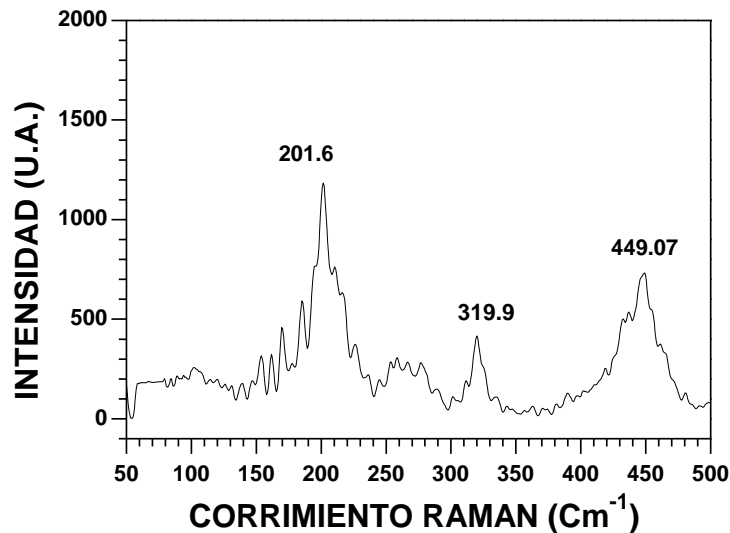
La película de sulfuro de cobre es amorfa, la forma de los picos mostrados en el espectro Raman, se debe a que en un material amorfo donde todos los átomos se encuentran ordenados aleatoriamente, por lo tanto estos picos son solamente un promedio de la densidad de estados que existen en el material. La intensidad muestra una mayor cantidad de vibraciones en el pico de  $471$  y una menos en el de  $263.5 \text{ cm}^{-1}$  sin dejar a un lado que puedan existir más tipos de vibraciones en el material.



*Figura 5.11. Pico característico de la dispersión raman para el CdS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.*



*Figura 5.12. Pico característico de la dispersión raman para el CuS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.*



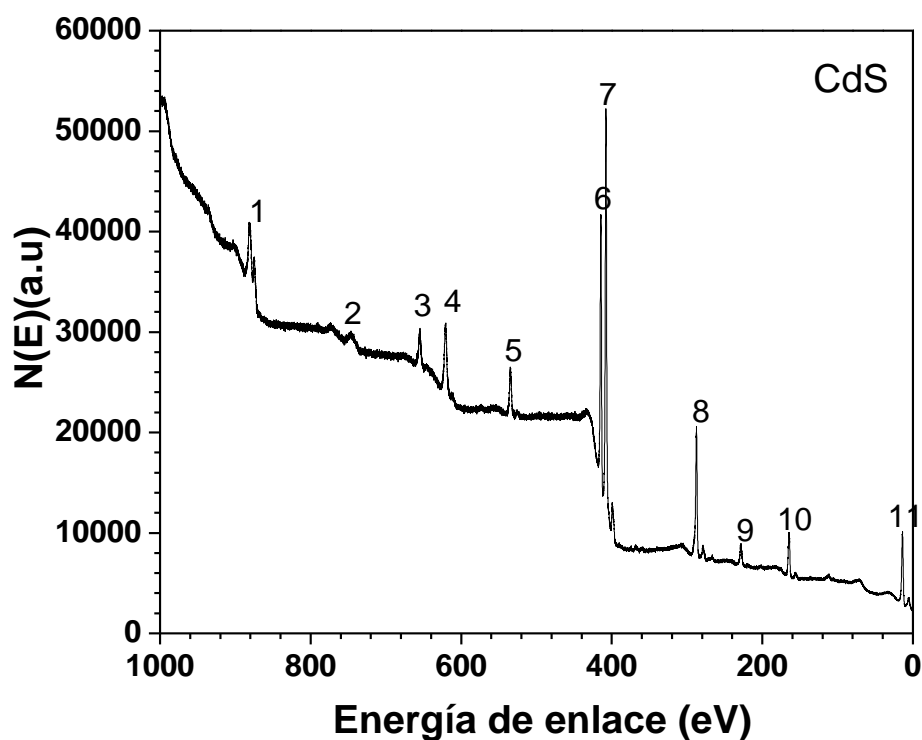
*Figura 5.13. Pico característico de la dispersión raman para el PbS, utilizando un laser de 532nm de longitud de onda.*

En la figura 5.13 se muestra la formación de tres picos de dispersión Raman de los cuales dos de ellos son característicos del material Sulfuro de Plomo. El PbS presenta el modo óptico  $T_{1u}$  que se divide en longitudinal óptico (LO) observado en  $209\text{ cm}^{-1}$  y en transversal óptico (TO) observado en  $65\text{ cm}^{-1}$ [62,63]. En nuestros resultados son observados picos en 201.6, el cual es el correspondiente a el modo del fonón LO mencionado anteriormente y el  $459\text{ Cm}^{-1}$  el cual corresponde a un modo de fonón 2LO [64-65]. Un tercer pico es observado en  $320\text{ Cm}^{-1}$ , este pico podría atribuirse a un oxido formado por la exposición al medio ambiente posterior al crecimiento de la muestra ya que el PbS tiende a ser bastante sensible a la foto descomposición principalmente, pero no exclusivamente en presencia de oxígeno. Pudiera también tratarse de la degradación de las muestras debido a la exposición de estas al laser bajo las condiciones experimentales utilizadas.



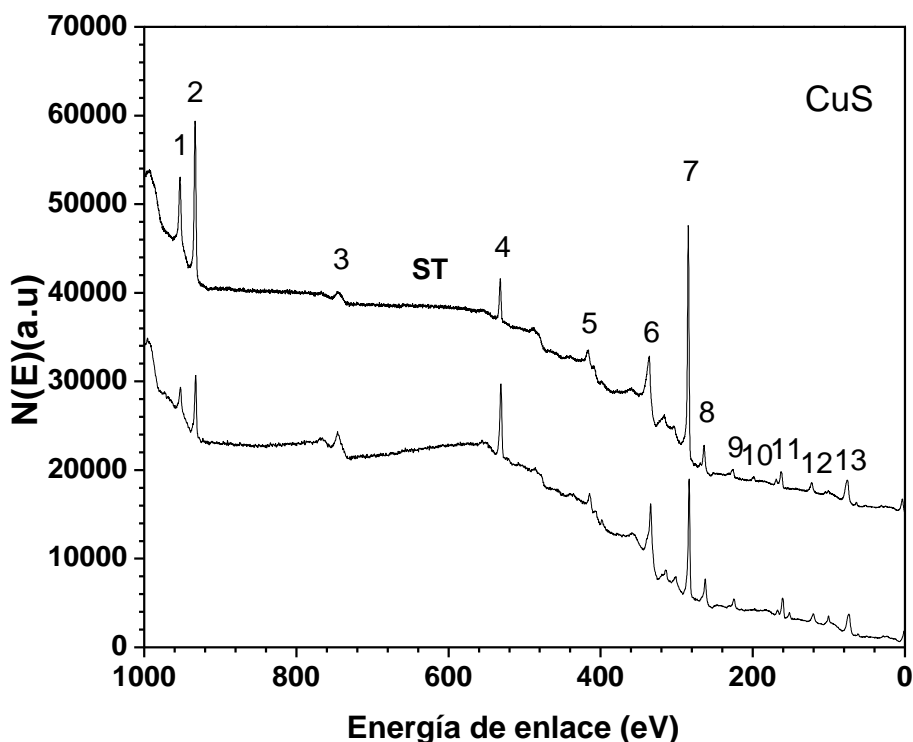
## 5.5. Resultados de XPS

En la figura 5.14 los picos mostrados con 1, 3, 4, 6,7 y 11 corresponden con la presencia del elemento cadmio en las películas elaboradas. Los picos mostrados con etiquetas 9 y 10 indican la presencia del elemento azufre; con esto queda justificada la composición del sulfuro de cadmio, sin embargo también están presentes otros elementos como contaminantes que se encuentran normalmente en la atmosfera o que se utilizaron como reactivos químicos en el baño químico donde se formo la película. Las señales numeradas con 2 y 5 indican presencia de oxígeno que creemos que solamente fue absorbido y no forma parte del compuesto químico es decir solo está presente en espacios vacios. También el carbono etiquetado con el número 8 es un contaminante se encuentra presente de la misma forma que el oxígeno



*Figura 5.14. Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CdS.*

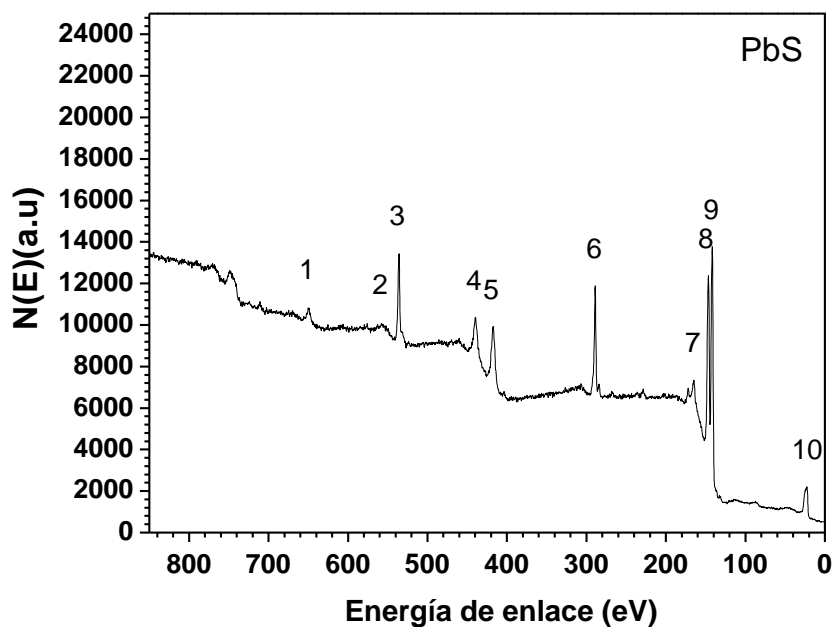
En la figura 5.15 los picos mostrados con 1, 2, 6, 11, y 13 corresponden con la presencia del elemento Cobre en las películas elaboradas. El pico mostrado con etiqueta 9 indica la presencia del elemento azufre; con esto queda justificada la composición del sulfuro de cobre, aquí encontramos unos elementos contaminantes que se encuentran normalmente en la atmosfera o que se utilizaron como reactivos químicos en el baño químico donde se formo la película que indicamos con 3 y 4 para la presencia de oxígeno quemiasorbido. También el carbono etiquetado con el número 7 es un contaminante se encuentra presente de la misma forma que el oxígeno, el cloro se indica con el numero 8 y finalmente la presencia del silicio que se encuentra en el substrato de vidrio formo los picos 10 y 12.



*Figura 5.15. Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de CuS con y sin tratamiento térmico.*

En la figura 5.16 los picos mostrados con 2, 4, 5, 8, 9 y 10 corresponden con la presencia del elemento Plomo en las películas elaboradas. El pico mostrado con etiqueta 7 indica la presencia del elemento azufre; con esto queda justificada la composición del sulfuro de cobre, aquí encontramos unos elementos contaminantes que se encuentran

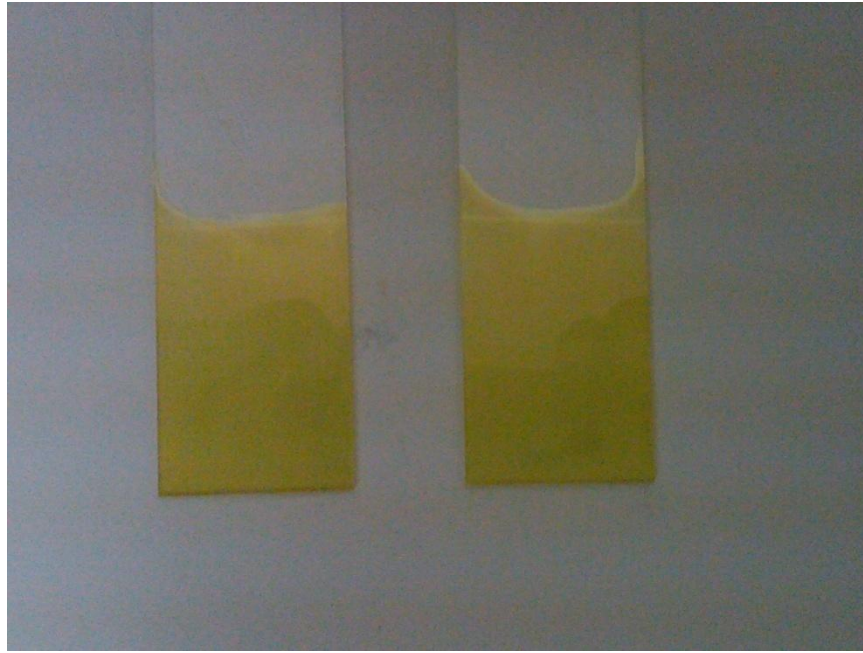
normalmente en la atmosfera o que se utilizaron como reactivos químicos en el baño químico donde se formo la película que indicamos con 1 y 3 para la presencia de oxígeno quemiasorbido. También el carbono etiquetado con el número 6 es un contaminante se encuentra presente de la misma forma que el oxígeno.



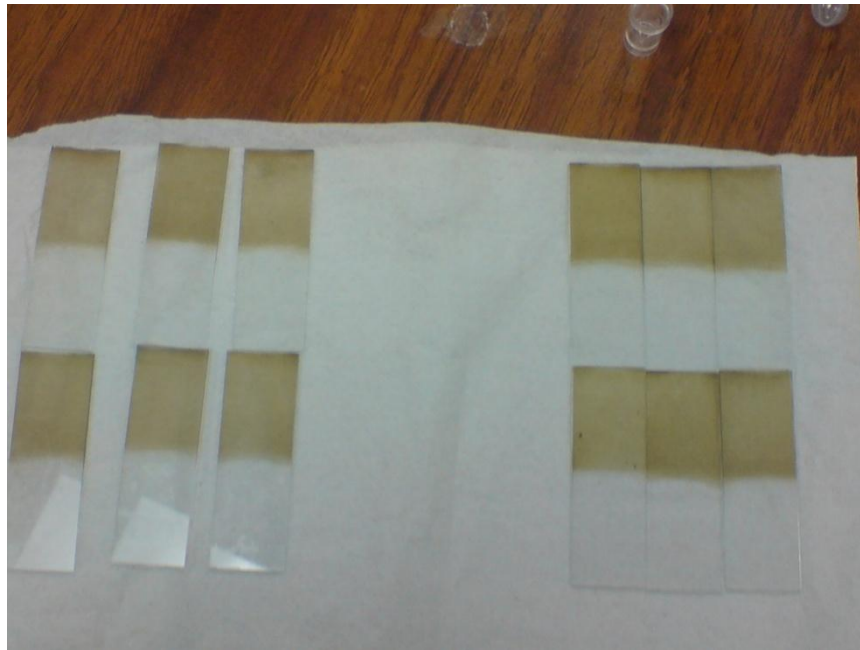
**Figura 5.16.** Espectro electrónico obtenido por rayos x que nos indican las energías de enlace de los elementos químicos presentes en las películas delgadas de PbS.

Etiqueta	CdS	CuS	PbS
1	Cd MNN (Auger)	Cu 2p1	O KLL (Auger)
2	O KLL (Auger)	Cu 2p3	Pb 4p3
3	Cd 3p1	O KLL (Auger)	O 1s
4	Cd 3p3	O 1s	Pb 4d3
5	O 1s	-	Pb 4d5
6	Cd 3d3	Cu LMM (Auger)	C 1s
7	Cd 3d5	C 1s	S 2p3
8	C 1s	Cl 2s	Pb 4f5
9	S 2s	S 2p	Pb 4f7
10	S 2p	Si 2s	Pb 5d5
11	Cd 4d5	Cu 3s	-
12	-	Si 2p	-
13	-	Cu 3p3	-

## 5.6. Fotografías de algunas de las películas obtenidas en esta investigación de tesis



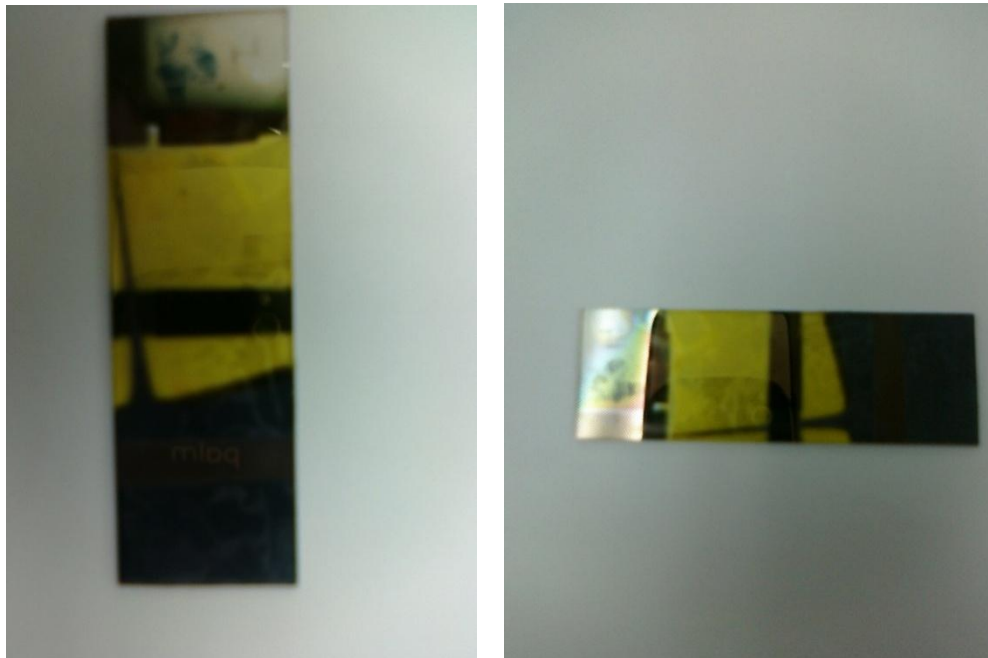
*Figura 5.17. Fotografía de una película delgada semiconductor de CdS.*



*Figura 5.18. Fotografía de una película delgada semiconductor de CuS.*



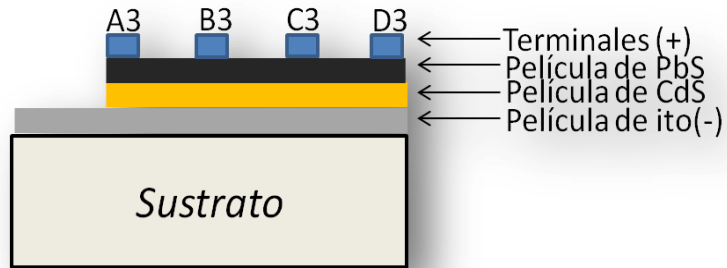
*Figura 5.19. Fotografía de una película delgada semiconductor de PbS.*



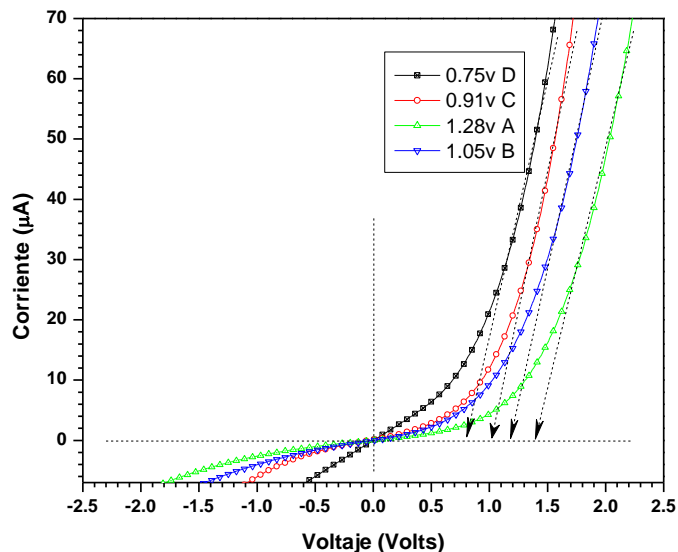
*Figura 5.20. Fotografía de elaboración de unión p-n (diodo).*

## 5.7. Curva Corriente-Voltaje (*I-V*) de la union PbS/CdS

En la Figura 5.21 se muestra esquemáticamente el sistema empleado para la medición *I-V* de la unión PbS/CdS. En este sistema se emplearon películas de óxido de indio-estaño (ITO) como electrodo posterior, estas películas se obtuvieron comercialmente. El ITO es un óxido metálico ampliamente utilizado en la fabricación de dispositivos heteroestructurales debido a su alta transmitancia en el espectro de la luz visible y su muy alta conductividad [66]. Sobre este sustrato de vidrio con ITO fue depositada una película de CdS por el método de baño químico sobre esta se depositó la película de PbS, completando así la unión pn, por último se aplicó una secuencia de contactos de pintura de plata, de aproximadamente 10 mm<sup>2</sup> de superficie, entre los electrodos y las respectivas películas, como se muestra en la Figura 5.21.



**Figura 5.21.** Esquema de un diodo fabricado con dos películas delgadas de las realizadas en esta investigación en tesis.



**Figura 5.22.** Características de *I-V* de una unión p-n de PbS/CdS.

En la Figura 5.22 se muestran las curvas I-V de 4 mediciones en una misma región realizadas en el intervalo de  $[-2.5V, 2.5V]$ , en los contactos denominados A3, B3, C3 y D3. Puede observarse que todas las curvas obtenidas presentan un comportamiento similar, una relación no lineal entre la corriente y el voltaje implica un efecto de barrera entre la unión de la película de PbS/CdS, característico de una unión p-n formando así un dispositivo semiconductor.

No se hicieron consideraciones de diseño al fabricar esta heteroestructura para formar propiamente un Diodo de unión p-n, por un lado por lo general una consideración importante es que se tiene que tener una concentración de dopaje o carga móvil que debe ser mucho mayor en un tipo de material respecto al otro para lograr así el comportamiento apropiado de un diodo rectificador. Como podemos ver en la figura 5.22., en la región negativa se puede ver como el dispositivo no lineal conduce en polarización inversa producto de lo antes mencionado. También podemos ver la variación de las curvas, mostrando diferentes voltajes de encendido producto de la variación de energía a vencer en la unión p-n, esto puede ser atribuido a la no uniformidad de la película, a las desproporciones de portadores en las capas del dispositivo y la variación de la resistencia en los materiales dependiendo de cómo y dónde se polarice.

# CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación que abarco tres materiales sulfuros se obtuvieron películas delgadas semiconductoras, específicamente fueron Sulfuro de cadmio, Sulfuro de cobre y Sulfuro de plomo. El primer y el tercer material presentan excelente adherencia a los substratos de vidrios que se utilizaron, pero el segundo material no se encuentra fuertemente adherido y en ocasiones se puede desprender salvo que se cubra de alguna manera o con otra capa material.

Todas las caracterizaciones realizadas sirvieron para formalizar que los compuestos obtenidos corresponden exactamente con los compuestos esperados cuando se diseñaba o se planeaba llevar a cabo la formulación y la reacción de baño químico.

El CdS mostro una mezcla de fases hexagonal y cubica, el PbS mostro una estructura cubica mientras que el CuS mostro tener una estructura amorfa. Los estudios realizados de XPS y de Raman nos permitieron identificar la composición química como se esperaba para los sulfuros de cadmio, cobre y plomo. Las formulaciones químicas o procesos de crecimiento, el del CdS y el del CuS han sido desarrollados en el laboratorio de semiconductores del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, basándose claro está en investigaciones anteriores que aparecen en la literatura. Mientras que la formulación utilizada para el PbS ha sido tomada de diferentes referencias.

Mediante inspección visual directa así como ampliándose a escalas micro y nanometricas se pudo observar que los tres sulfuros que se estudiaron muestran muy bajas rugosidades, es decir, sus superficies son muy lisas así como homogéneas. Las respuestas ópticas están en concordancia con lo reportado en la literatura. Finalmente se logro construir un diodo con dos de las películas estudiadas que fueron el CdS y el PbS el cual mostro un comportamiento de curvas características de acuerdo a lo establecido por la electrónica como una teoría física.



## **PERSPECTIVAS**

Se recomienda utilizar estos materiales que se obtuvieron en películas para elaboración de transistores, fotodetectores y celdas solares entre otros dispositivos. También estas películas puras pueden ser impurificadas o dopadas ya sea desde el mismo baño químico en donde se producen o bien cubriendo a la película por impurificar con algún metal o semimetal y promoviendo una difusión térmica por ejemplo: Cu, In, Al, Sb, etc.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kiyotaka Wasa, Makoto Kitabatake, Hideaki Adachi, THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY Sputtering of Compound Materials, Springer, 2004.
- [2] Paul Scherz, Practical Electronics for Inventors, McGraw-Hill, 2000.
- [3] Kwok k. Ng, Complete Guide to Semiconductor Devices, McGraw Hill.
- [4] M.A. Popescu Non Crystalline Chalcogenides (Solid State Science and Technology Library, Volume 8) (Solid State Science and Technology Library) (2000).
- [5] Mirtat Bouroushian Electrochemistry of Metal Chalcogenides (Monographs in Electrochemistry) (2010).
- [6] Keiji Tanaka, Koichi Shimakawa Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials Springer (2011).
- [7] R. De Marco, R. Mattrall, J. Liesegang, G. Nyberg and I. Hamilton, Anal. Chem. 64 ( 1992) 594.
- [8] G.M. Mattox and R.R. Sowel, J. Vacuum Sci. Technol. 1 I (1974) 793.
- [9] O.P. Agnihotri and B.K. Gupta, Solar selective surfaces (Wiley, New York, 1981) p. 105.
- [10] A. Rothwarf, J.D. Meakin and A.M. Bamett, Polycrystalline and amorphous thin films and devices (Academic Press, New York, 1980) p. 229.
- [11] A. C. Rastogi and S. Salkalachen, J. Appl. Phys., 1985, 58, 4442.
- [12] F. Pfister and W. H. Bloss, Sol. Cells, 1984, 12, 155.
- [13] F. Z. Nataren, B. Bouchiki, S. Chandrasekhar, J. P. Crest and P. Martinucci, J. Cryst. Growth, 1982, 59, 409.
- [14] S. Martinuzzi, Sol. Cells, 1982, 5, 243.
- [15] L. C. Burton, Sol. Cells, 1980, 1, 159.
- [16] M. T. S. Nair and P. K. Nair, J. Phys. D: Appl. Phys., 1991, 24, 450.
- [17] M. T. S. Nair and P. K. Nair, Semicond. Sci. Technol., 1989, 4, 191.
- [18] I. Grozdanov, C. K. Barlingay and S. K. Dey, Mater. Lett., 1995,23, 181.
- [19] A. Galdikas, A. Mironas, V. Strazdiene, A. Setkus, I. Ancutiene and V. Janickis, Sens. Actuators, B, 2000, 67, 76.
- [20] A. Setkus, A. Galdikas, A. Mironas, I. Simkiene, I. Ancutiene, V. Janickis, S. Kaciulis, G. Mattogno and G. M. Ingo, Thin Solid Films, 2001, 391, 275.
- [21] J.I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications Inc, New York, 1971.
- [22] H. Kanazawa, S. Adachi, Optical properties of PbS, J. Appl. Phys. 83 (1998) 5997.
- [23] C. Nascu, V. Vomir, I. Pop, V. Ionescu, R. Grecu, The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films, Mater. Sci. Eng. B 41 (1996) 235.
- [24] P.K. Nair, M.T.S. Nair, A. Fernandez, M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 829.
- [25] S. Seghaier a, N. Kamouna, R. Brini b, A.B. Amarac, "Structural and optical properties of

- PbS thin films deposited by chemical bath deposition”, *Materials Chemistry and Physics* 97 (2006) 71–80.
- [26] J. J. Valenzuela-Jáuregui, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma, “Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures”, *Thin Solid Films* 441 (2003) 104–110.
- [27] R. Madhusoodanan Nair, M. Abdul Khadar, S. Saravana Kumar, M. Rajalakshmi, A.K. Arora, K.G.M. Nair, Effect of N<sup>+</sup> ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique, Elsevier, 2006.
- [28] C. Guillen, M.A. Martı́nez, J. Herrero, Accurate control of thin film CdS growth process by adjusting the chemical bath deposition parameters, Elsevier, 1998.
- [29] Han J, Spanheimer C, Haindl G, Fu G, Krishnakumar V, Schaffner J, Fan C, Zhao K, Klein A, Jaegermann W. *Sol Energy Mater Sol Cells*; 95, 816 (2011).
- [30] Mendoza-Pérez R, Sastre-Hernández J, Contreras-Puente G, Vigil-Galán O. *Sol Energy Mater Sol Cells*; 93, 79 (2009).
- [31] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons, 2006
- [32] Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, 2002.
- [33] S. J. CASTILLO, T. MENDIVIL-REYNOSO, et. al. Formation of ZnO in or on glasses by using the Sol-Gel and Chemical Bath Deposition Techniques, *WSEAS TRANSACTIONS on CIRCUITS and SYSTEMS*, 2010, 143-152.
- [34] M.B. Orduño López. Síntesis y caracterización de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS), preparadas bajo condiciones variables de reacción por el método de deposición en baño químico (DBQ). Tesis de Licenciatura en Químico Biólogo. Universidad de Sonora. 1998.
- [35] Sheng S. Li, *Semiconductor Physical Electronics*, Second Edition, Springer, 2006
- [36] UMESH K. MISHRA, JASPRIT SINGH, *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer, 2008
- [37] Eugene A. Irene, *ELECTRONIC MATERIALS SCIENCE*, John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2005
- [38] B.D. Cullity, *Elements of X-rays diffraction*, Addison-Wesley Publishing.
- [39] John F. Watts, John Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Wiley, 2003.
- [40] D. Briggs, *Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS*, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2005.
- [41] D Schroder, *Semiconductor Material And Device Characterization*, Ieee, Wiley, 2006.
- [42] John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Second edition, Elsevier, 2003
- [43] Ian\_R.\_Lewis, *Handbook of Raman Spectroscopy*, CRC Press, 2001.
- [44] Ewen Smith, Geoffrey Dent, *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach*, John Wiley & Sons, 2005.
- [45] Sergei N. Magonov, Myung-Hwan Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis*, Wiley-VCH, 1996 .
- [46] Irving P. Herman, *Optical Diagnostics for Thin Film Processing*, Academic Press, 1996.
- [47] Juan Carlos Gonzales, César A. Chung, DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES ÓPTICAS DE UNA PELICULA DELGADA DE CdSe, *Revista de investigación de Física*. Vol 8, 2005.
- [48] MAX BORN M and EMIL WOLF, *Principles of optics Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, SEVENTH EDITION, CAMBRIDGE

- UNIVERSITY PRESS, 2005.
- [49] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, A User's Guide, JohnWiley & Sons Inc., New York, 1999.
- [50] Abdulkhadar M. and Thomas B. 1995. Study of Raman spectra of nanoparticles of CdS and ZnS. *Nanostructured Materials*, Vol. 5, No. 3; 289-298.
- [51] K. Senthil, D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, R. Kesavamoorthy, G.L.N. Reddy, Nucl. Instr. and Meth. B 173 (2001) 475.
- [52] M.B. Ortuno-Lopez, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramirez-Bon, *Vaccum* 76 (2004) 181.
- [53] J.F. Scott, T.C. Damen, *Opt. Commun.* 5 (1972) 410.
- [54] Michel Froment, Marie Claude Bernard, Robert Cortes, Bandombele Mokili, Daniel Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2642.
- [55] K.K. Nanda, S.N. Sahu, *Appl. Surf. Sci.* 119 (1997) 50.
- [56] P. Nandakumar, C. Vijayan, M. Rajalakshmi, A.K. Arora, Y.V.G.S. Murti, *Physica E* 11 (2001) 377.
- [57] Der San Chuu, Chang-Ming Dai, *Phy. Rev. B* 45 (1992) 11805
- [58] L. A. Isac, A. Duta1, A. Kriza, I. A. Enesca1, M. Nanu, *J. Phys. Conf. Ser.* **2007**, 61, 477.
- [59] S.-Y. Wang, W. Wang, Z.-H. Lu, *Mater. Sci. Eng. B-Solid* **2003**, 103, 184.
- [60] B. Minceva-Sukarova, M. Najdoski, I. Grozdanov, C. J. Chunnillal, *J. Mol. Struct.* **1997**, 267, 410.
- [61] M. Bouchard, D. C. Smith, *Spectrochim. Acta A* **2003**, 59, 2247.
- [62] Tanusa S, Powell CJ, Penn DR. *Surf. Interface Anal.* 1991; 17: 927.
- [63] Weast RC (ed.). *Handbook of Chemistry and Physics* (49th edn). Chemical Rubber Co.: Cleveland, OH, 1968 69; B-211.
- [64] Gregory D. Smith, Steven Firth, and Robin J. H. Clark, First- and second-order Raman spectra of galena .PbS. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, VOLUME 92, NUMBER 8, 4375-4380.
- [65] P. G. Etchegoin, M. Cardona, R. Lauck, R. J. H. Clark, J. Serrano, and A. H. Romero, Temperature-dependent Raman scattering of natural and isotopically substituted PbS, *p hys. stat. sol. (b)* 245, No. 6, 1125–1132 (2008) / DOI 10.1002/pssb.200743364.
- [66] E. Terzini, P. Thilakan and C. Minarini, *Material Science and Engineering B77*(2000), 110.