

Universidad de Sonora

**División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Investigación en Física**

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ELÉCTRICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE CADMIO DOPADAS CON COBRE Y PLATA.

**Como requisito para obtener el título de:
INGENIERO EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA**

Presenta:

OMAR ISMAEL DÍAZ GRIJALVA

Directores de tesis:

Dr. Dainet Berman Mendoza

Dr. Armando G. Rojas Hernández

Hermosillo, Sonora, México

Septiembre del 2013

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

*A mi familia
y a mis amigos.*

Agradecimientos

Doy Gracias a la Universidad de Sonora, especialmente a la Coordinación de Ingeniería en Tecnología Electrónica por haberme dado las herramientas que hicieron posible este trabajo. Al coordinador de mi tesis Dr. Dainet Berman Mendoza, por compartirme sus conocimientos y darme sus sugerencias y comentarios que enriquecieron la investigación.

A toda mi familia por su apoyo y paciencia en mis largas horas de distracción académica.

Índice

| | |
|---|----|
| Introducción..... | 1 |
| Capitulo 1 Procesos de fabricación y caracterización | 4 |
| 1.1 Métodos de fabricación | 4 |
| 1.1.1 Deposito por baño químico | 4 |
| 1.1.2 Depósito por vapor químico | 5 |
| 1.1.3 Pirólisis por rocío | 8 |
| 1.1.4 Sputtering o depósito por bombardeo iónico | 9 |
| 1.1.5 Electro depósito | 12 |
| 1.2 Procesos de caracterización | 14 |
| 1.2.1 Espectroscopia (Absorbancia, Transmitancia y Band Gap)..... | 14 |
| 1.2.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM) | 18 |
| 1.2.3 Difracción de rayos X (XRD)..... | 21 |
| 1.2.4 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) | 23 |
| 1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 25 |
| 1.2.6 Medición de corriente contra voltaje | 27 |
| Capitulo 2 Sulfuro de cadmio | 30 |
| 2.1 Características del Sulfuro de cadmio..... | 30 |
| 2.2 Métodos de fabricación empleados en el CdS..... | 31 |
| 2.3 Métodos de dopaje..... | 31 |
| 2.4 Sulfuro de cadmio y los diferentes dopajes que se han hecho | 32 |
| 2.5 Sulfuro de cadmio dopado con plata..... | 33 |
| 2.6 Sulfuro de cadmio dopado con cobre..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Capitulo 3 Materiales y proceso de fabricación de películas delgadas | 36 |
| 3.1 Material y equipos utilizados | 36 |
| 3.2 Proceso químico del CdS..... | 37 |
| 3.3 Uso del tratamiento térmico | 38 |
| 3.4 Procedimiento experimental..... | 38 |
| 3.4.1 Limpieza de muestras..... | 38 |
| 3.4.2 Depósito de sulfuro de cadmio | 39 |
| 3.4.3 Dopaje con Cu. | 40 |
| 3.4.4 Tratamiento térmico | 40 |
| Capitulo 4 Resultados | 42 |
| 4.1 Transmitancia y Absorbancia..... | 42 |
| 4.2 Band Gap..... | 52 |
| 4.3 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X | 60 |
| 4.4 Microscopia electrónica de barrido..... | 64 |
| 4.5 Microscopia de fuerza atómica..... | 68 |
| 4.6 Mediciones VI de transistores | 71 |
| 4.7 Comparación de resultados entre el dopaje con plata y cobre | 79 |
| Capitulo 5 Conclusiones..... | 81 |
| Referencias bibliográficas | 83 |
| Listas..... | 90 |
| Anexo - Obtención del band gap | 93 |

Introducción

El sulfuro de cadmio (CdS) ha sido estudiado intensamente desde los años 60 en varias partes del mundo, entre ellos Estados Unidos, Arabia, Japón, Corea, India, Pakistán, Turquía, Australia, e inclusive, en México. Este material posee características que lo hacen adecuado para el desarrollo de dispositivos semiconductores que son utilizados para celdas solares, transistores, diodos, fotodetectores y otros dispositivos que son utilizados en la industria electrónica.

En la universidad de Sonora se ha investigado recientemente este material en función del proceso de depósito, de la solución química y del tratamiento térmico. La investigación se ha realizado dopando al CdS con plata por el método de intercambio de iones, cuyas muestras son sumergidas en una solución que contiene nitrato de plata con el fin de analizar los métodos que desarrollan mejores características morfológicas y fotoeléctricas.

En el presente estudio el sulfuro de cadmio es dopado con cobre para caracterizarlo e indagar si esta contaminación permite incrementar el potencial del material para fabricar dispositivos electrónicos, sus características morfológicas, como la superficie, la integración del cobre con el sulfuro de cadmio; y las características fotoeléctricas, como son el band gap (el cual es la energía de separación entre la banda de conducción y la banda de valencia) y transmitancia óptica. Las muestras de CdS fueron depositadas por el método de baño químico, posteriormente, fueron sumergidas en una solución que contiene nitrato cúprico y por último se les realizó un tratamiento térmico.

Para analizar las muestras se les realizaron las mediciones de espectrometría (absorbancia y transmitancia), se realizó el cálculo de band gap, se hicieron mediciones de espectroscopia foto electrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

La tesis está compuesta de 5 capítulos, una sección de referencias bibliográficas, un índice con las listas de las tablas, figuras, gráficas y ecuaciones,

y un apéndice. En el capítulo uno, se describen los métodos de fabricación. De manera ligera se entiende que el método por baño químico, es el método más económico, y capaz de generar materiales de buena calidad para el desarrollo de dispositivos. También se estudian los procesos de caracterización empleados para estudiar el material bajo investigación.

En el capítulo dos, se habla del sulfuro de cadmio. Se analiza su importancia en el área de semiconductores, los logros que se han hecho en la investigación del material, algunos de los dopajes aplicados al sulfuro de cadmio y el cambio en las características a causa del dopaje.

En el capítulo tres, se describe el proceso de fabricación del material de manera detallada, que involucra: el proceso de limpieza, depósito de CdS, dopaje de cobre (Cu) y tratamiento térmico. Se describe el proceso químico que permite obtener CdS y se da una lista de los reactivos y equipos utilizados para la obtención del material.

En el capítulo cuatro, se describen los resultados obtenidos y se realiza un análisis en relación al tiempo de dopaje y las características observables en las gráficas y las figuras. También se efectúa una comparación entre los resultados obtenidos con el dopaje de cobre y el dopaje de plata.

El capítulo cinco, son las conclusiones. Se mencionan los logros realizados en la investigación. Se señala lo que se hizo en la investigación y los alcances que tiene la investigación. También, se mencionan los trabajos a futuro, para expandir el conocimiento sobre el material investigado.

Las fuentes bibliográficas fueron obtenidas por medio de la base de datos de la Universidad de Sonora. Gran parte de las referencias son de fechas recientes de publicación y sólo algunas otras tienen más de 10 años de publicación, dando más relevancia al tema de estudio.

Objetivo general

Realizar el estudio, fabricación y caracterización de películas de CdS por el método de baño químico y doparlas con cobre utilizando el método de intercambio por iones, para determinar la posibilidad de fabricar transistores de película delgada con diferentes características eléctricas variando la banda prohibida del material.

Objetivos específicos

- Producir películas delgadas de CdS y doparlas con cobre mediante la técnica de intercambio de iones.
- Realizar la caracterización óptica, eléctrica, morfológica y estructural de las películas obtenidas.
- Comparar las películas de sulfuro de cadmio dopado con cobre con películas de CdS dopadas con plata.
- Fabricar transistores de película delgada a base de CdS:Cu.
- Identificar cual es la cantidad de dopaje en las películas de CdS que es más eficiente para desarrollar transistores y bajo qué condiciones.

Capítulo 1 Procesos de fabricación y caracterización

En este capítulo se describen algunos de los principales procesos de fabricación. Entre los cuales se mencionan: depósito por baño químico, depósito por vapor químico, pirolisis por rocío, bombardeo iónico (Sputtering) y electro depósito. También se describen algunos procesos de caracterización como son espectroscopia (UV-Vis-NIR), microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos x, espectroscopia foto-electrónica de barrido y microscopía electrónica de barrido.

1.1 Métodos de fabricación

1.1.1 Deposito por baño químico

En 1933 Bruckman depositó PbS, creando una película delgada por el método de depósito por baño químico (chemical bath deposition – CBD) o método de crecimiento por solución. Por décadas el método de depósito por baño químico ha sido usado para crear un gran número de semiconductores, además de proporcionar dispositivos de alta eficiencia (1). Es uno de los métodos más baratos para depositar películas delgadas y crear nano materiales (2). El CBD es un proceso que puede ser escalable, puede llevarse a cabo en áreas grandes o en pequeños vasos de precipitados, también permite el crecimiento de cristalitas en formas de columna que crecen perpendicularmente a la muestra (3). Comúnmente, las películas son depositadas sobre un substrato el cual está inmerso en una solución que contiene iones de hidróxido, sulfuro o seleniuro (4). Por otro lado, el CBD puede producir una gran cantidad de desperdicios después de cada depósito, y estos pueden ser nocivos según el material que se esté depositando. La eficacia de la reacción y el aprovechamiento de los materiales dependen de la reacción. El crecimiento del material en el substrato puede llevarse a cabo por condensación de ion por ion o adsorción de partículas coloidales (cluster por cluster) (5).

En la figura 1 se muestra el esquema típico de un CBD. El proceso es llevado a cabo en un contenedor con agua con soportes para sostener la solución

en un vaso de precipitados y dentro de ella se coloca de manera vertical el sustrato. El contenedor de agua calienta el agua a la temperatura deseada. La solución es vertida dentro del vaso de precipitados y esta empieza su reacción mientras es calentada a la temperatura establecida.

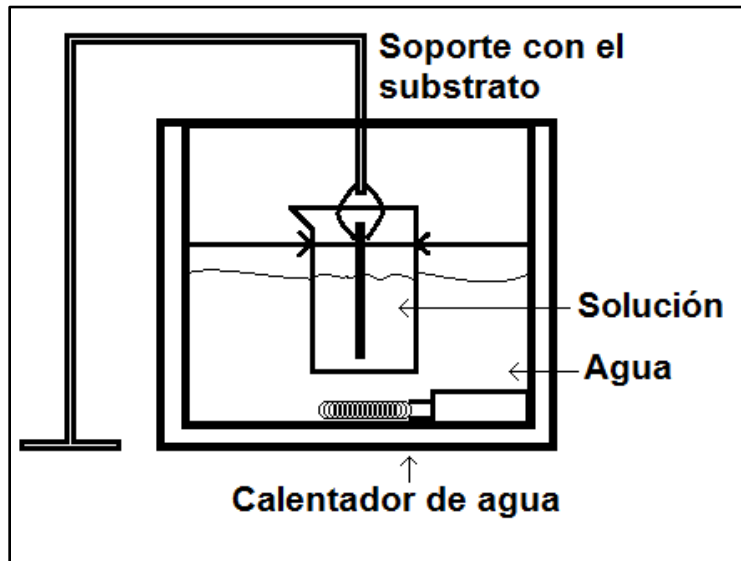


Figura 1. Depósito por baño químico

En la reacción química, se usan diversos compuestos químicos que ayudan a mejorar la reacción química, como son el agente acomplejante, el buffer, la solución de iones y el reactivo. El agente acomplejante es un anión o molécula, éste se encarga de ligar los iones de metales para formar un compuesto complejo, también controla el tiempo en el cual los iones se unen. El buffer es un compuesto químico que mantiene el nivel de pH de la solución, esto es debido a que el buffer está compuesto de un ácido débil con una base conjugada o una base débil con un ácido conjugado. Cuando al buffer se le añade un ácido o una base, éste tiene un cambio muy ligero de pH, manteniendo su pH constante.

1.1.2 Depósito por vapor químico

Depósito por vapor químico (chemical vapor deposition CVD) es un proceso químico usado para producir materiales de alta pureza y alto rendimiento. En un

proceso CVD, las fuentes (o precursores) son volátiles. Cuando son calentados, éstos reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato produciendo el depósito deseado. Frecuentemente, también se producen productos no deseados por las fuentes, las cuales son removidas por el flujo de gas a través de la cámara de reacción.

En el proceso de CVD, el sustrato es colocado dentro de un reactor al cual se le suministra los reactantes y los gases inertes diluidos, como se observa en la figura 2. Las especies gaseosas generadas por el proceso químico se mueven al sustrato y los reactantes son absorbidos por el sustrato al momento de condensarse. El sub producto de la reacción es retirada de la superficie de las muestras y removidas de la cámara de reacción. Los gases que salen son subsecuentemente atrapados en un tanque contenedor al ser succionadas por la bomba de vacío. Para controlar la temperatura con precisión a lo largo de la cámara, se utilizan resistencias calentadoras en diferentes puntos de la cámara. El depósito en CVD es controlado por la temperatura. En altas temperaturas, la transferencia de masa controla todo el proceso de depósito. Aunque en bajas temperaturas, la reacción química determina el crecimiento del depósito. También se puede hacer uso de ambas en un mismo proceso.

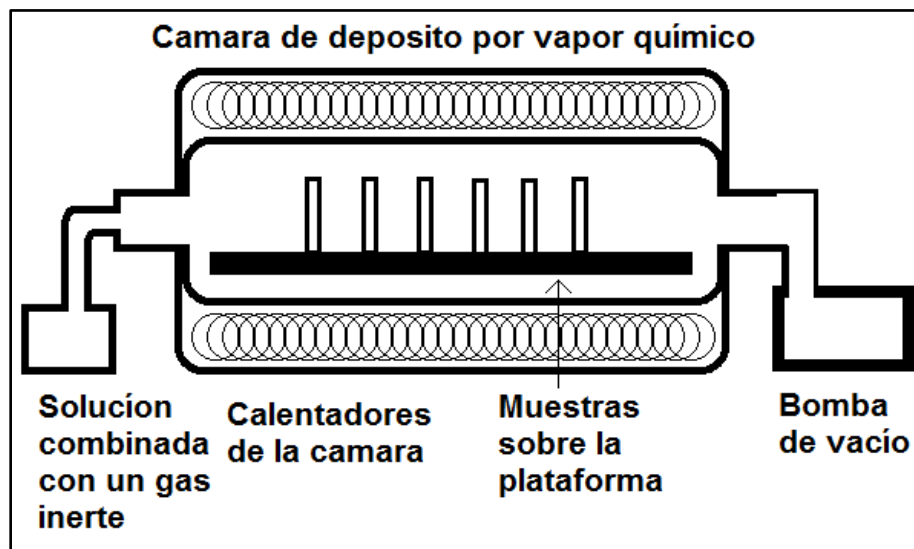


Figura 2. Depósito por vapor químico

Existen diferentes métodos de CVD de acuerdo a la presión:

- A presión atmosférica (APCVD) en el cual el proceso ocurre a una presión atmosférica. El proceso ocurre a altas temperaturas, y es usado en aplicaciones como la creación de silicio epitaxial.
- Baja presión CVD (LPCVD) en el cual el proceso ocurre a una presión sub atmosférica. Utilizado para depositar óxido de silicio, nitruro de silicio y polysilicio.
- Ultra vacío CVD (UHVCVD) - el proceso ocurre a una muy baja presión, típicamente debajo de 10^{-6} Pa.

La mayoría de los procesos en la actualidad ocurren a una baja presión o en ultra vacío.

Métodos de CVD por plasma

- CVD de microondas asistido por plasma (MPCVD)
- CVD mejorada por plasma (PECVD). El método permite depositar a bajas temperaturas.
- CVD mejorada por plasma de forma remota (RPECVD). La oblea del sustrato no está directamente en la región de descarga del plasma.

Existen otros métodos como:

- CVD por capas atómicas. Donde se depositan sucesivas capas de diferentes sustancias para producir capas de películas cristalinas.
- CVD por combustión. El depósito se realiza en una atmósfera abierta utilizando una flama. Esta técnica basada en el fuego produce películas delgadas y nano-materiales de alta calidad.
- CVD de calentamiento rápido. Este proceso utiliza lámparas calentadoras u otros métodos para calentar rápidamente el sustrato.
- CVD foto-incidentado. Este proceso utiliza luz UV para estimular las reacciones químicas.

1.1.3 Pirólisis por rocío

El proceso de pirólisis por rocío, fue introducido por Chamberlin y Skarman en 1966 para crecer CdS en aplicaciones de celdas solares. Desde entonces el proceso ha sido investigado y se ha usado con diversos materiales.

El método de spray pirolisis es adecuado y puede ser desarrollado fácilmente. A los substratos con formas irregulares o geometrías anómalas, se les pueden realizar depósitos. Existen métodos de pirólisis por rocío que permiten la movilidad del atomizador en un plano X-Y permitiendo cubrir toda el área del substrato para crear un revestimiento uniforme y de alta calidad. El substrato también puede ser sometido a diferentes temperaturas, hasta 500 °C, sin ser necesario el recurrir a altas temperaturas.

El primer paso en el proceso de spray pirolisis es la atomización, donde se generan las gotas del tamaño adecuado para ser enviadas hacia el substrato a una velocidad inicial. El método de spray pirolisis usualmente usa aire, gas inerte, ultrasónico o técnicas electroestáticas. Los atomizadores difieren en el tamaño de las gotas producidas, la cantidad de gotas y la velocidad con la que las gotas salen del atomizador. Existen estudios que indican que las gotas producidas por los atomizadores dependen solamente en la carga del fluido, permitiendo tener más control sobre el rocío de la substancia. Como se observa en la figura 3, el material se encuentra bajo calentamiento, este calentamiento afecta las gotas que caen sobre el substrato, las gotas se ven afectadas en tamaño, pudiendo llegar gas o polvo al substrato donde se realiza el depósito. Las gotas también pueden verse afectadas por la fuerza gravitacional, la fuerza eléctrica generada por los generadores ultrasónicos, la fuerza térmica del calentador del substrato que se opone a la dirección de la gotas y la fuerza de fricción con el aire que también se opone a la dirección de las gotas.

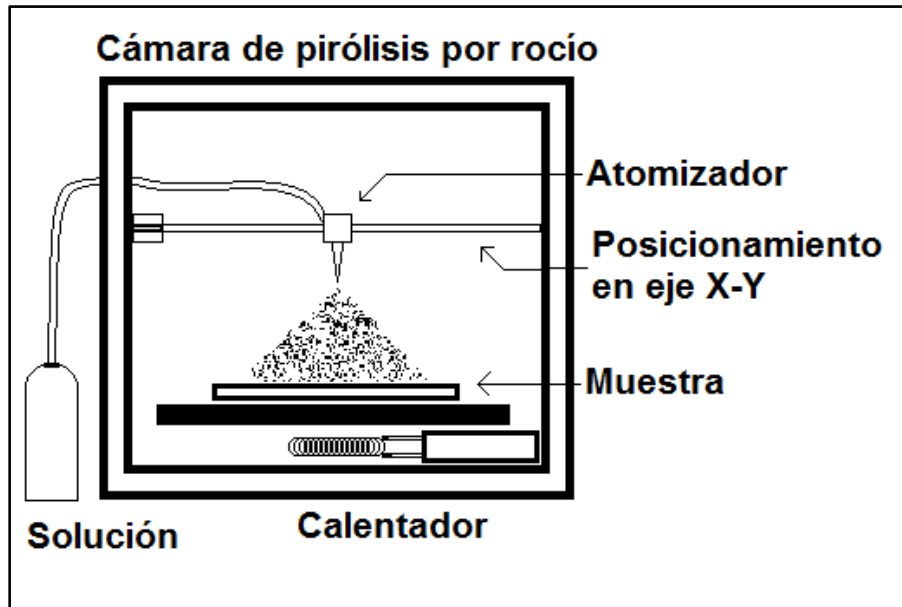


Figura 3. Pirólisis por rocío

1.1.4 Sputtering o depósito por bombardeo iónico

El método de sputtering es un proceso por el cual se crea una película delgada al ser depositado un material en un sustrato. Observando la figura 4, en el proceso de sputtering, un material neutro como el argón es acelerado contra el material objetivo, de tal manera que se ionizan el argón y las partículas desprendidas por el objetivo. El material objetivo, al ser golpeado por el argón, desprende átomos o partículas que son dispersados en dirección del sustrato, y a su vez, estas partículas inciden sobre el sustrato, realizándose así el depósito.

El método de sputtering puede ser realizado sobre objetivos largos, simplificando el depósito de películas delgadas de un grosor uniforme. El grosor de la película, el control de las aleaciones, y otras características como la estructura granular pueden ser fácilmente manipuladas con los ajustes apropiados de los parámetros de operación y el tiempo de depósito. A pesar de estas ventajas, también tiene desventajas como su alto costo, la razón de depósito para algunos materiales como el SiO₂ son relativamente bajas, algunos como sólidos orgánicos pueden ser degradados fácilmente por el bombardeo iónico y el sputtering tiene una alta tendencia a introducir impurezas en el sustrato si no se

opera en el rango de vacío apropiado. . El proceso de sputtering puede realizarse de diferentes maneras, como en corriente directa (DC), radio frecuencia (RF), Magnetron y reactivo. (6)

a) Sputtering por corriente directa (DC).

En este tipo de sputtering se genera el plasma en forma de una descarga tipo diodo de corriente directa. La descarga del diodo DC se genera con dos electrodos colocados dentro de la cámara de vacío, y una fuente de potencia de alto voltaje externa. Si un electrón se encuentra cerca del cátodo será lanzado directamente hacia el ánodo (como se observa en la figura 4), golpeando a un átomo de argón en su trayectoria, generando así un ion de argón y un electrón, e inicia el proceso de depósito. En el ánodo se encuentra el material de objetivo, y en el cátodo se encuentra el sustrato.

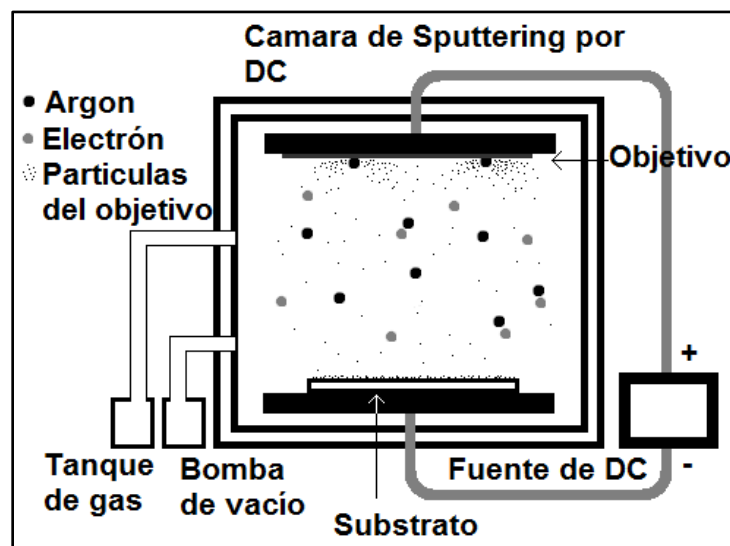


Figura 4. Depósito por Sputtering

b) Sputtering por RF

En este método, el plasma es producido por medio de radio frecuencia (RF). Los iones positivos incidentes, que se mueven a velocidades más bajas que los electrones, no pueden neutralizar el blanco a tiempo, antes de que la tensión periódica comience a cargarlo negativamente. Al oscilar varias veces, se habrá

acumulado carga negativa en el blanco (carga de polarización o bias). Esta polarización atrae los iones que serán acelerados contra el blanco, evitando producir un blindaje positivo; manteniendo el proceso en continuo movimiento.

c) Sputtering reactivo

Por este método se puede producir óxidos cuando a la cámara se introducen gases reactivos como el oxígeno, nitrógeno o metano, para formar óxidos, nitruros o carburos respectivamente. En este caso los objetivos son metales como aluminio, vanadio, titanio, silicio, entre otros. Las moléculas de gas reactivo y los átomos extraídos del objetivo reaccionan químicamente en la superficie del sustrato. Por otro lado se puede tener sputtering no reactivo. Cuando se introduce un gas el cual no reacciona químicamente con el material de depósito, como el argón, por lo que se obtiene el sputtering no reactivo, al ser el argón un gas inerte.

d) Magnetron sputtering

En este proceso, se coloca un sistema de líneas de imanes en la cara posterior del blanco. El campo magnético que se encuentra sobre el objetivo genera una fuerza sobre los electrones que los mantienen en trayectorias helicoidales cerca del blanco por tiempos relativamente largos, incrementando su rapidez de ionización de los átomos del gas noble. De tal manera que las partículas se mueven entre los polos norte y sur de los imanes (ver figura 5), sucediendo, en ocasiones, que los átomos ionizados golpean el material de objetivo generando el proceso de depósito.

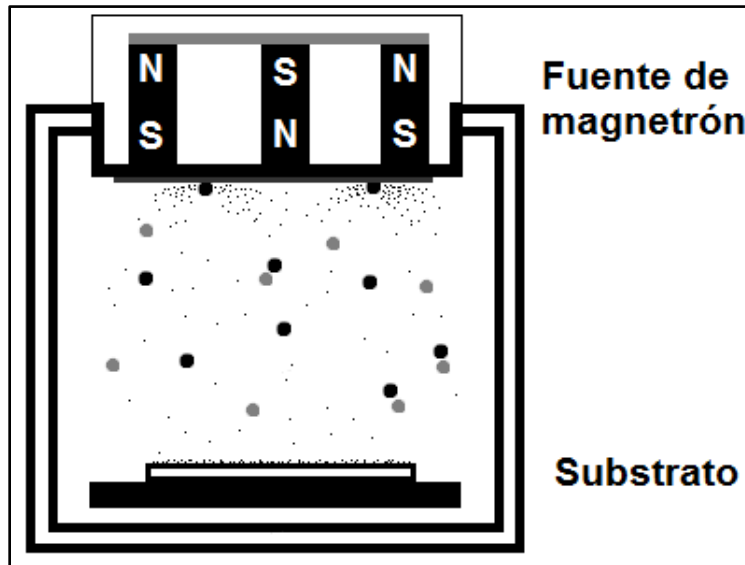


Figura 5. Magnetron Sputtering

1.1.5 Electro depósito

El proceso de electro depósito es un método para depositar una capa delgada de un material metálico sobre una superficie que posea cualquier forma. Este método se realiza haciendo uso de una fuente de corriente conectando el cátodo al metal o material y el ánodo al material donante que es cobre. Cuando la fuente está en funcionamiento el metal en el ánodo es oxidado, para pasar de un estado de valencia cero y formar cationes con carga positiva. Estos cationes son liberados en la solución. Los cationes son depositados en el cátodo metálico, para un estado de valencia cero. Como ejemplo, en la figura 6 se observa un contenedor con una solución ácida, el cobre es oxidado en el ánodo dejándolo como Cu^{2+} al perder dos electrones. El Cu^{2+} es asociado con el anión de sulfato (SO_4^{2-}) en la solución para formar el sulfato de cobre. En el cátodo, el cobre es reducido a cobre metálico al ganar dos electrones. Como resultado, tenemos una transferencia efectiva de cobre de la fuente del ánodo al cátodo.

En 1969, fue desarrollado el método de Flip chip para la unión de chips. Esta conexión utiliza un arreglo de esferas de soldadura permitiendo una alta densidad de entradas y salidas de contactos de alambres, lo que permitió el uso de un alto número de circuitos lógicos en el chip. En 1995 las conexiones de flip-

chip fueron realizadas por medio de electro depósito, siendo el primer método de electro depósito para el desarrollo de chips semiconductores. El método ofreció las ventajas de bajo costo, confiabilidad y ventajas ambientales sobre las técnicas de evaporación utilizadas anteriormente (7).

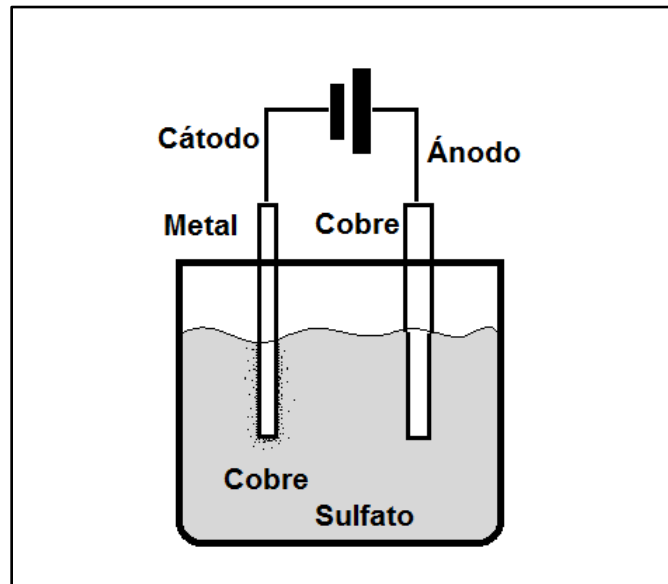


Figura 6. Electro-deposito por DC

El electro-depósito tiene tres atributos principales (8) que lo hacen especial para las nano-, bio- y micro tecnologías:

- Puede ser usado para crecer materiales complejos en mascararas de 3D
- Puede ser utilizado en cuartos a temperatura ambiente en electrolitos con base de agua.
- Puede ser utilizado para el depósito de unos átomos, a escalas más grandes.

1.2 Procesos de caracterización

1.2.1 Espectroscopia (Absorbancia, Transmitancia y Band Gap)

La espectroscopia es utilizada para el análisis fotométrico de muestras líquidas, sólidas, transparentes, traslucidas, opacas o turbias. La espectroscopia o espectrofotometría se realiza en el rango del ultravioleta (UV – menos de 400nm), visible (vis – entre 460nm a 660nm) y cercano al infrarrojo (NIR – mayor que 700nm). Comúnmente se refiere a esta medición como espectrometría UV-vis-NIR, la cual va de los 300nm a los 800nm.

Para realizar esta caracterización se utiliza un equipo dividido en tres secciones básicamente. La primera sección es donde se encuentra la lámpara emisora de fotones, capaz de cambiar la longitud de onda de los fotones emitidos para realizar el barrido. La segunda sección es donde se ubica la muestra, a la cual se le hará incidir los fotones emitidos. La tercera sección es el detector de fotones, que medirá la intensidad de los fotones transmitidos, absorbidos o reflejados, según sea el caso de la medición.

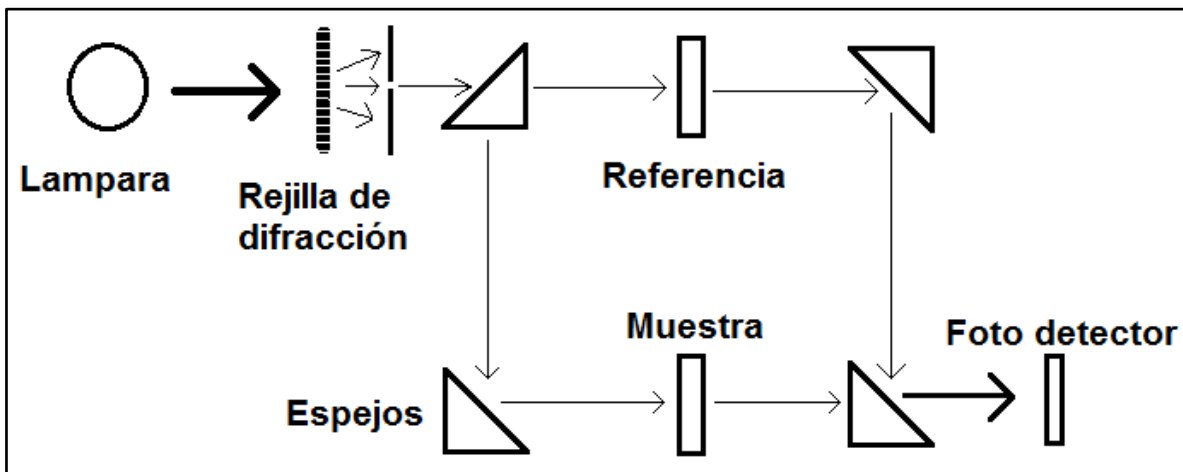


Figura 7. Espectroscopia.

En la Figura 7 se muestra el diagrama de un sistema de espectroscopia. La lámpara emite radiación en todas las longitudes de onda. La rejilla de difracción es la parte móvil que permite seleccionar la longitud de onda deseada, y seguida a ella está una rejilla que sólo deja pasar la longitud seleccionada. El sistema de

espejos hace pasar la luz a través de la muestra y una muestra de referencia. Por último, la luz es dirigida al fotodetector. En algunos sistemas, la sección del fotodetector está compuesto por una serie de fotodetectores que cubren todo el espectro a analizar, volviendo el sistema más eficiente.

La absorción de luz ocurre cuando los átomos o moléculas toman energía de los fotones, por lo que la luz se reduce al ser transmitida mientras pasa a través de una muestra. La luz se atenúa exponencialmente al pasar a través de materiales transparentes o soluciones. El término absorbancia, es referido a la absorción que tiene el material según una longitud de onda específica. La medición de la absorbancia está expresada en una cantidad medida en función de la relación logarítmica entre la radiación que cae en el material y la radiación transmitida a través del material. Usualmente la absorbancia está referida en unidades arbitrarias, por carecer de unidades reales.

$$\text{Absorbancia}_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde $\text{Absorbancia}_\lambda$ es la absorción en una longitud de onda específica de luz, I_1 es la intensidad de la radiación de luz que pasa a través del material (luz transmitida), e I_0 es la intensidad de la radiación de luz antes de pasar a través del material (luz incidente).

Algunas muestras presentan dispersión de luz, cuando alguna cantidad de luz se dispersa por las partículas de la muestra y no son absorbidas. Por lo que en tales casos, es recomendado que el término de atenuación sea usado, puesto que toma en cuenta la absorción y la dispersión de la luz.

La ley de Beer-Lambert relaciona la transmisión de la luz con la absorbancia al tomar el logaritmo negativo de la función, base 10, de la transmisión observada por una muestra, el cual resulta en una relación lineal a la intensidad de las diferentes tipos de absorciones y la distancia por la cual viaja la luz. De esta manera, el cálculo de la transmitancia, puede ser obtenido de la absorbancia y vice versa.

$$Absorbancia = \log\left(\frac{1}{Transmitancia/100}\right) \quad \text{Ec. 2}$$

$$\%T = [(Luz transmitida)/(Luz incidente)] * 100 \quad \text{Ec. 3}$$

La relación de Tauc, y el método de Kubelka Munk, indican que hay una relación entre la absorción de energía y la reflectancia difusa, respectivamente, con la obtención del band gap. Puesto que el método de Kubelka Munk requiere más parámetros y es impreciso, si el material no cumple con los requisitos necesarios, expuestos por A.B. Murphy (9), por esta razón solamente se utiliza el método por la relación de Tauc. El cálculo del Band Gap óptico puede ser obtenido por medio de la relación de Tauc:

$$\alpha hv = [k (hv - E_g)^r] \quad \text{Ec. 4}$$

La cual indica que existe una relación entre el nivel de energía y la longitud de onda de una fuente emisora de fotones. Donde K es una constante que depende de la probabilidad de transición, α es el coeficiente de absorción particular del material y que se define por la ley de Beer-Lambert como $\alpha(v)=(2.303/d)A$ (donde d es el grosor del substrato y A la absorbancia), hv es la energía del fotón, E_g es la energía de banda prohibida o band gap y r es el coeficiente de transición. Los valores de r pueden ser: $r=1/2$ para transiciones directas permitidas, $r=2$ para transiciones indirectas permitidas, $r=3/2$ para transiciones directas prohibidas y $r=3$ para transiciones indirectas prohibidas. (10)

Al reescribir la ecuación en función de la longitud de onda (λ), y además asumiendo que no es necesario conocer el grosor del substrato ni las pérdidas por el índice de refracción (11) (12).

$$\alpha = B^2 hc \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)^2 \quad \text{Ec. 5}$$

Donde λ_0 es la longitud de onda correspondiente al Band Gap.

$$A = C_1 \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)^2 + C_2 \quad \text{Ec. 6}$$

Donde $C_1 = B^2(hc/2.303)x$ y C_2 son constantes que toman en cuenta la fracción de luz perdida incidente, asumiendo que la luz reflejada o dispersada es pequeño.

Según la ecuación anterior, se puede obtener el band gap por medio de la adecuación del espectro de absorbancia (Absorbance spectrum fitting – ASF), usando C_1 , λ_0 y C_2 como los parámetros de adecuación. El valor del band gap puede ser obtenido utilizando la siguiente ecuación

$$E = hc/\lambda \quad \text{Ec. 7}$$

E , está en unidades de joules, por lo que pasamos a eV ($1.6e-19$ Joule) y resolvemos $c \cdot h$ ($3e8 * 6.626e-34$) obteniendo

$$E_g = 1239.83/\lambda \quad \text{Ec. 8}$$

Haciendo uso de la absorbancia, transmitancia o reflectancia, se puede obtener el band gap óptico tomando en cuenta todos los detalles necesarios sobre el material para realizar una medición precisa.

El uso apropiado de este método puede dar el valor absoluto del band gap, pero algunos autores, como L. Escobar Alarcon y varios autores (11), recomiendan utilizar el método como un medio indicador del comportamiento del band gap con respecto a la forma de producir el material.

1.2.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica se ha convertido en una técnica importante dentro las técnicas de barrido con sonda. Es una técnica que complementa a otras técnicas de caracterización microscópicas y difracto-métricas en la caracterización morfológica, micro y nano estructural.

La microscopia AFM sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda de una par de micras de largo y menos de 1 micrometro de diámetro. La punta se localiza al final del brazo cantiléver (un brazo voladizo o ménsula) de 100 a 200 micras de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantiléver se doble o flexione. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. Son varias las fuerzas que contribuyen a la flexión del cantiléver siendo la de Van der Waals la más común.

Existen tres tipos de mediciones de AFM que son la de contacto, no contacto y contacto intermitente. En la medición de contacto la punta mantiene un contacto físico suave con la muestra. En el AFM de contacto, la fuerza de Van der Waals se equilibra con otra fuerza que mantiene juntos los átomos, por lo que cuando el cantiléver empuja la punta contra la muestra, ésta se flexiona forzando a los átomos de la punta y la muestra a permanecer juntas. Otras fuerzas que han de considerarse son la de capilaridad del medio ambiente y la ejercida por el mismo cantiléver. La fuerza que ejerce la punta contra la muestra es la suma de las tres fuerzas, la del cantiléver, la fuerza de Van der Waals y la de capilaridad. Para obtener la imagen gráfica de la superficie, como se aprecia en la figura 8, se detecta la posición del cantiléver. Una radiación laser incide sobre el dorso especular del cantiléver, y de ahí se refleja sobre un foto detector sensible a la posición.

a) AFM de no contacto.

En esta técnica se excita el cantiléver cerca de su frecuencia de resonancia de modo que vibre cerca de la superficie de la muestra, a una distancia entre 100

y 1000 nanómetros. La técnica es utilizada cuando no se quiere destruir la muestra. La punta ejerce una fuerza muy baja, 10^{-12}N por lo que hace imposible usar el modo de fuerza constante, además de ser difíciles de medir. La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantiléver. El cantiléver vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz y amplitudes de 100 a 1000 nanómetros, y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud con una resolución vertical menores a los 10 nanómetros.

b) AFM de contacto intermitente

En este método, el cantiléver, está en contacto con la muestra por momentos a medida que barre la superficie. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica evita las fuerzas laterales y de fricción. Proporciona medidas muy estables, tiene resolución elevada y evita imágenes artificiales que ocurren en AFM. Aunque no se puede trabajar en un medio líquido, no se llega a resoluciones atómicas y es de barrido lento.

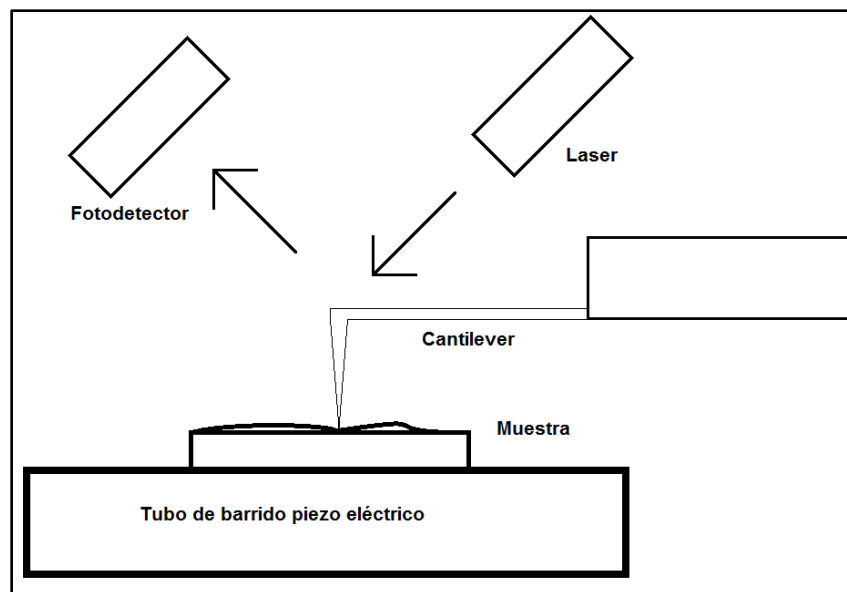


Figura 8. Microscopía de fuerza atómica.

Entre ventajas y desventajas de AFM de contacto se puede concluir que es útil en una amplia gama de muestras a analizar, se puede realizar medidas de elasticidad, medidas in situ de una celda líquida o en una electroquímica y las resoluciones verticales y horizontales son muy elevadas, en menos de los 10 nanómetros. La punta está en contacto con la superficie por lo que existe la posibilidad de destrucción de la punta y la modificación de la superficie de la muestra, arrastre de partículas, las capas de agua absorbida generan problemas de fuerzas de capilaridad y también existen posibles cargas electrostáticas de superficie.

En conclusión no existe modificación ni contaminación de la superficie de la muestra, se pueden medir diferentes gradientes de fuerza como la magnética y la electrostática. Las resoluciones altas requieren que la punta se sitúe muy cerca de la superficie, el barrido debe ser lento para no perder el “contacto” con la superficie, la oscilación se puede ver frenada por capas de agua o contaminación y las gotas de agua pueden verse confundidas con la topografía de la muestra.

1.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X permite la rápida identificación de materiales, partículas de materiales, arcilla y otros minerales. Proporciona información detallada acerca de la estructura cristalográfica de sus muestras, que puede utilizarse para identificar las fases presentes. Es usada en áreas como la minería, la química, la biología molecular, la física aplicada y la ciencia en materiales.

La difracción se debe a la relación entre las fases de las ondas reflejadas por el cristal o material. En el modelo de difracción de Bragg una reflexión dada está asociada con un juego de capas igualmente espaciados entre ellas, tales capas pasan por el centro de los átomos de un cristal. Esta orientación de las capas esta dada por tres índices de Miller (tres números que identifican la intersección de los planos XYZ de un cubo). William Lawrence Bragg propuso un modelo en el cual los rayos X incidentes son esparcidos especularmente (como un espejo) por cada plano, de tal manera que los ondas se amplificaran cuando el ángulo θ entre el plano y los rayos X resulten en una diferencia de camino-longitud que de un entero múltiplo de n de una longitud de onda λ del rayo X

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec. 9}$$

La ley de Bragg fue desarrollada para explicar por qué la exfoliación de las caras de los cristales aparecía al reflejar los rayos X a ciertos ángulos de incidencia (θ). La variable d es la distancia entre las capas atómicas de un cristal, y la variable λ es la longitud de onda del rayo X incidente; n es un entero.

Aunque la ley de Bragg fue usada para explicar el patrón de interferencia de los rayos X dispersados por los cristales, la difracción de rayos X ha sido desarrollada para estudiar la estructura de los estados de la materia con cualquier rayo, como iones, electrones, neutrones, y protones, con una longitud de onda similar a la distancia entre las estructuras atómicas o moleculares de interés.

El XRD proporciona medidas promedio de los espacios entre las capas o alineaciones de átomos. Determina la orientación de un cristal o un grano. Encuentra la estructura cristalina de un material desconocido y mide el tamaño,

forma y el estrés interno de las regiones cristalinas pequeñas. También se compara la información obtenida con una base de datos con los picos de los materiales ya estudiados.

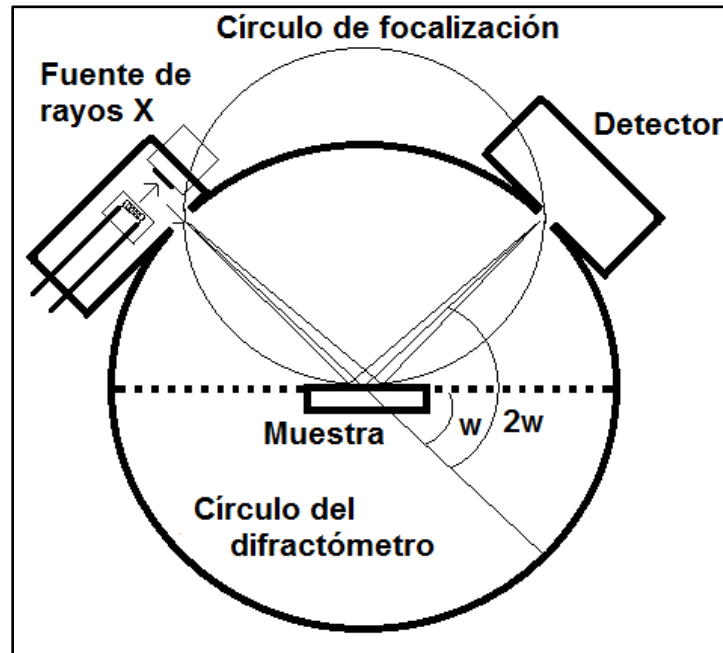


Figura 9. Difracción de rayos X

El funcionamiento del XRD ocupa rayos x, una muestra y un sistema que permita cambiar el ángulo con el que inciden los rayos. Los rayos x son producidos cuando electrones a alta velocidad colisiona con un metal. En la figura 9 se muestra un esquema típico donde los componentes del equipo son una fuente de electrones (el cual es un filamento caliente), un voltaje acelerador entre el cátodo y el ánodo, y el metal de objetivo que puede ser cobre, aluminio, magnesio o molibdeno. El ánodo es un bloque de cobre enfriado con agua con el metal de colisión.

1.2.4 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia foto-electrónica de rayos X es un método de caracterización de superficies. Suministra un alto contenido de información y tiene una flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. El análisis más básico de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto hidrogeno (H) y helio (He) por el tamaño de los átomos. También se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El XPS puede proporcionar información de todos los elementos presentes en concentraciones mayores al 0.1%, excepto el H y He. Se determina semi-cuantitativamente la composición elemental de la superficie. Da información del entorno molecular como: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares. También da información de grupos orgánicos utilizando reacciones de derivación.

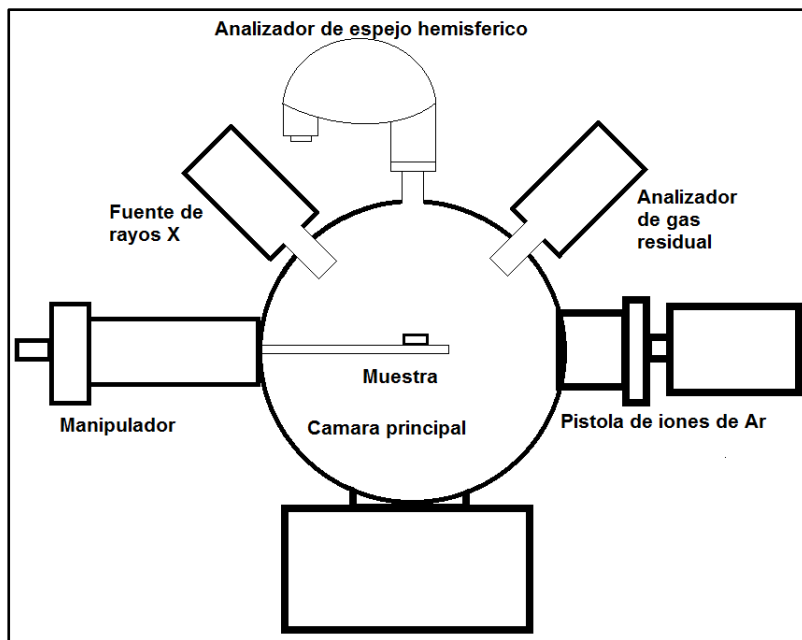


Figura 10. Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

En la figura 10 se muestra el esquema típico de un equipo de XPS. De la fuente de rayos X, son disparados fotones que llevan un solo nivel de energía. Los

rayos X penetran la muestra a una profundidad de 100 a 1000 nanómetros, golpeando los electrones del núcleo de los átomos. También puede ocurrir que no exista interacción entre el fotón y el electrón o que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre la pérdida de energía. El número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de la iluminación, los fotones deben haber superado una frecuencia de umbral la cual es una alta frecuencia de excitación. La energía cinética de los electrones emitidos por la interacción de los fotones es linealmente proporcional a la frecuencia de los fotones excitantes, si se utiliza fotones de energía muy superior al umbral, el exceso de energía es transmitido al electrón que se emite. El analizador de espejos hemisféricos mide los niveles de energía de los electrones emitidos, y el sistema de vacío limpia la cámara para reducir la contaminación. La siguiente ecuación describe el proceso de fotoemisión resultante, el cual es extremadamente rápido, 10^{-16} segundos.

$$E_B = hv - KE - \varphi \quad \text{Ec. 10}$$

Donde E_B es la energía de enlace del electrón en el átomo, hv es la energía de la fuente de rayos X, KE es la energía cinética del electrón detectado que es medido por el espectrómetro y φ es la función del trabajo la cual es proporcional al nivel de fermi y negativamente proporcional el nivel de vacío. Cada elemento químico tiene una estructura electrónica única, por lo que los electrones son emitidos con una energía cinética específica. Al adquirir las gráficas se obtienen líneas de emisión las cuales son bien conocidas.

1.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de SEM (Scanning electron Microscopy) produce imágenes en blanco y negro, que nos permiten observar de manera detallada la morfología de diversos materiales, dispositivos ó compuestos u organismos biológicos. En la industria de la electrónica de semiconductores, es una herramienta muy útil al proporcionar imágenes de los dispositivos creados. La caracterización de SEM también proporciona información óptica y electrónica, debido a la naturaleza de la prueba que dispara electrones energéticos. Estos electrones pueden inyectar portadores de carga dentro del semiconductor. Además, los electrones pierden energía al promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando detrás de sí, huecos. En un material de band gap directo, la recombinación de pares electrones-huecos puede resultar en catodoluminiscencia; si la muestra contiene un campo eléctrico interno, la inyección de portadores podría causar un flujo de corriente.

Como se muestra en la figura 11, el SEM es un tipo de microscopio de electrones que produce imágenes al realizar el muestreo de los electrones que están colisionando con el material objetivo. Los electrones salen de una fuente de electrones, posteriormente se mueven a través de una cámara que enfoca apropiadamente los electrones. Al salir de la cámara de lentes, ya enfocados, los electrones colisionan con una pequeña sección de la muestra (según sea la magnificación deseada) interactuando con ésta. En el SEM se encuentran dos detectores que recogen la información de la interacción de los electrones con la muestras y un software genera la imagen en base a la información recopilada.

La resolución del SEM depende en el tamaño del punto de electrones, los cuales dependen de la longitud de onda de los electrones y del sistema electro-óptico que produce el rayo de barrido. La resolución está limitada también por el tamaño del volumen de interacción, o por la interacción del material con el rayo de electrones. El tamaño del punto y el volumen de interacción son grandes comparados con la distancia entre los átomos, por lo que la resolución del SEM no es tan alta como para producir imágenes de átomos individuales, a diferencia del

TEM (Transmission Electron Microscope) que es capaz de realizar tales mediciones.

Usualmente, las muestras deben ser preparadas para obtener una mejor resolución en el SEM. Las muestras (o especímenes, en casos biológicos) tienen un recubrimiento de oro, o algún material conductor, y deben caber en la cámara, además de estar ubicados encima de un soporte para muestras, el cual mantiene las muestras fijas. Para realizar el SEM convencional, las muestras deben ser eléctricamente conductoras, por lo menos en la superficie, y deben tener un contacto a tierra que les permita prevenir la acumulación de cargas electrostáticas generada por el rayo de electrones. En caso de que la muestra no esté cubierta, puede dar lugar a interferencias en la imagen o, por el contrario, dar características sobre el material, como se dijo antes.

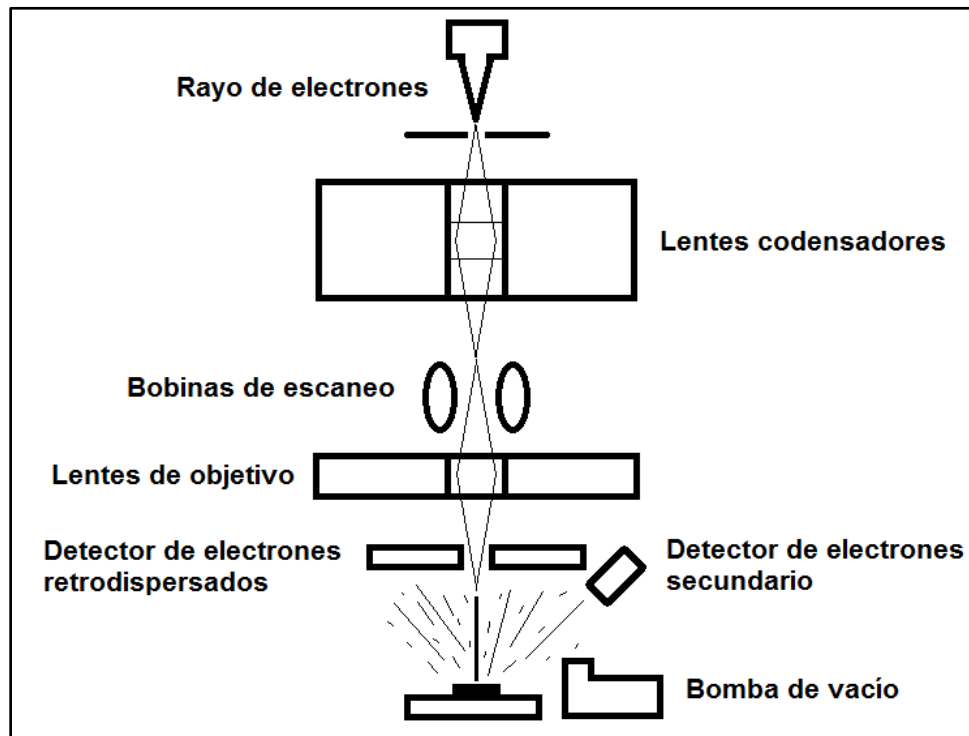


Figura 11. Microscopía electrónica de barrido.

Los rayos dispersados por la colisión entre el material y los electrones son electrones Auger, Rayos X, electrones retro-dispersados y electrones secundarios.

1.2.6 Medición de corriente contra voltaje

La medición de corriente contra voltaje (I-V) permite observar los valores de corriente mínimo y máximo, también se puede apreciar el comportamiento de la resistencia de acuerdo a los voltajes aplicados. Las mediciones de corriente contra voltaje permiten observar el comportamiento de dispositivos como diodos o transistores los cuales no tienen un valor de resistencia fija, el cual es variable como en un transistor o simplemente irregular como un diodo. Algunos materiales cuyas resistencias son demasiado grandes para ser medidos por equipos de medición de resistencia (ohm-metros) utilizan equipos de medición de corrientes extremadamente bajas, por consiguiente, midiendo valores de resistencia en rangos de Giga (10^9) o Tera (10^{12}) ohms.

Las mediciones de I-V se realizan utilizando métodos de dos o cuatro puntas. Las mediciones de dos puntas dan resultados imprecisos, al realizar la medición, el instrumento toma en cuenta la resistencia de las puntas del dispositivo y los cables del instrumento. Por otro lado, en las mediciones de 4 puntas como se observa en la figura 12, se utilizan dos puntas para aplicar un voltaje y otras dos puntas para realizar la medición de corriente directamente sobre el dispositivo o material. Usualmente, los instrumentos de medición utilizan cables gruesos que reducen la resistencia, además de tomar en cuenta los valores de resistencia de los mismos cables y puntas. Los equipos de medición realizan de manera automática las mediciones a través de un sistema de comunicaciones con un computador. Los equipos permiten realizar mediciones de diferentes formas, generando solo voltaje, corriente, o realizando solamente las mediciones.

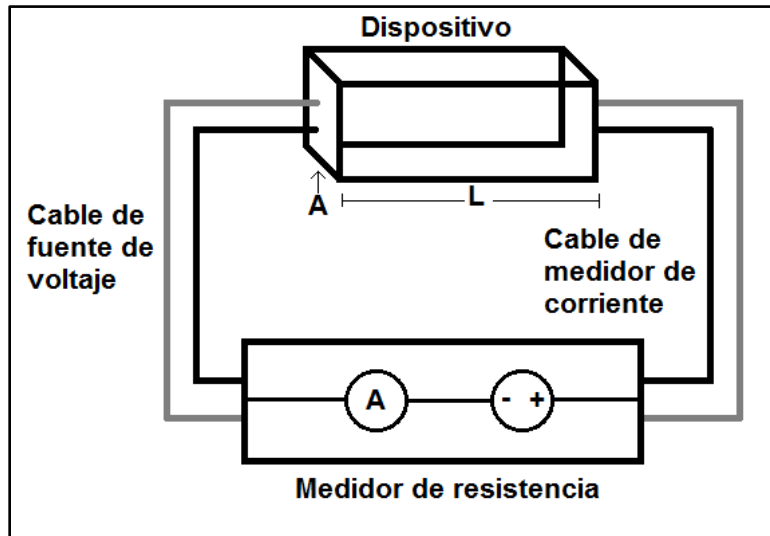


Figura 12. Esquema de una medición de VI

La oposición al paso de electrones (corriente eléctrica) a través de un material conductor o semiconductor se le conoce como resistencia eléctrica. La intensidad de la corriente es directamente proporcional a la diferencia de potencial aplicada entre los dos extremos de una material e inversamente proporcional a la resistencia del material

$$R = \rho \frac{\ell}{A} = \frac{V}{I} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde R es la resistencia eléctrica del material, ρ es la resistividad del material por metro, ℓ es la longitud del material, A es el área transversal del material, V es la diferencia de potencial aplicada (voltaje), e I es la corriente de electrones. En la ecuación de arriba se observa que se puede conocer el valor de la resistencia al realizar una medición de corriente contra voltaje, y además, conociendo los valores del largo y el área transversal de un material se puede conocer la resistividad eléctrica del mismo.

El valor de ρ indica la facilidad que tiene cada material para conducir electrones. La resistividad eléctrica es una propiedad de los materiales. Esta

propiedad se define como la razón del campo eléctrico aplicado la cual genera una densidad de corriente.

$$\rho = \frac{E}{J} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde E es la magnitud del campo eléctrico generado por la aplicación de un potencial eléctrico y J es la magnitud de la densidad de corriente en amperes por metro cuadrado. Básicamente un material con una conductividad eléctrica alta, genera una densidad de corriente baja con la aplicación de un voltaje bajo. En un caso opuesto en el que un material tiene una conductividad eléctrica baja y un voltaje eléctrico bajo aplicado, genera una densidad de corriente alta.

Capítulo 2 Sulfuro de cadmio

En este capítulo se examina el estado actual del sulfuro de cadmio, los diversos dopajes que se han realizado, el método de dopaje y los efectos de tratamiento térmico. También se aborda el tema sobre el dopaje con cobre y el dopaje con plata.

2.1 Características del Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor fotosensible tipo n. Tiene una baja resistividad en luz y una alta resistividad en oscuridad (13), una alta fotoconductividad y un alto coeficiente de absorción. (14) Se ha reportado que el CdS tiene un band Gap de 2.41 eV (15) (16) como estándar aunque su valor puede cambiar de acuerdo a los tamaños del grosor de la película delgada, tamaño de los granos y su método de crecimiento, o más bien, su estructura morfológica (17) (18). Se encuentra usualmente en dos formas cristalinas que son cúbico (Zinc-blende) y hexagonal (wurtzite) (19).

Por las características mencionadas anteriormente, el sulfuro de cadmio ha tenido aplicaciones en Led's de diversos colores como azul, verde y rojo (20), con un tiempo de vida limitado. En celdas solares fabricadas con Sulfuro de cadmio en conjunto de telurio de cadmio (CdTe) (21) o Cu(In,Ga)(Se,S) (conocido como CIGS) (22) se utiliza como una capa de buffer que reduce la recombinación entre electrones y huecos para mejorar la eficiencia. También se usa como una capa de ventana de tipo n (23), y recientemente en el material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [24] con el mismo propósito, siendo este material más barato y no tóxico. Se utiliza en transistores de capa delgada (thin film transistors TFT) (1) (25) (26), los cuales tienen una movilidad de electrones de 0.1 hasta $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (27). Los transistores que fueron sometidos a tratamiento térmico tienen mejor respuesta. Los transistores muestran respuestas en el rango de los pico-amperes a los micro-amperes.

2.2 Métodos de fabricación empleados en el CdS

El sulfuro de cadmio es fabricado con diferentes métodos como depósito por baño químico (14) (22) (25) (28), SILAR (29), electro-deposito, método por rocío (30) (31), método de precipitación química (32), método de coprecipitación (33), técnica de evaporación térmica (al vacío) (19) (34). Algunos métodos muestran características similares en el crecimiento de la películas (35), siendo el tiempo de crecimiento, el tratamiento térmico y los materiales los que determinan las características del material.

El método por baño químico, es un método de bajo costo, bajas temperaturas y fácilmente se puede realizar un depósito de largas áreas, comparado con métodos que requieren el uso de un ambiente en vacío y altas temperaturas, lo cual es conveniente para la fabricación de dispositivos como las celdas solares. Aunque las fórmulas más empleadas tienen la desventaja de usar amonio como complejante.

Debido a la alta volatilidad del amonio y su toxicidad se han llevado a cabo estudios los cuales carecen de amonio como complejante sustituyéndolo por etanolamina (28), ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) (36), citrato de sodio, trietanolamina, ácido nitrilotriacético y etilendiamina (22). Algunos compuestos como la etanolamina son más amigables con el medio ambiente, y cumplen con los requisitos para fabricar dispositivos como celdas solares o transistores de capa delgada (14) (25).

2.3 Métodos de dopaje

Existen diferentes métodos de dopaje, como el método de implantación de iones en el cual las impurezas son colapsadas contra el material a depositar (37). En la evaporación al vacío (38), se utiliza una evaporadora que plasma sobre el material una impureza de manera superficial seguido del tratamiento térmico, para fundir los materiales. El dopaje por intercambio de iones, en la cual, se introduce el material a una solución que contiene el dopante, en este caso los iones de cadmio

son reemplazados por iones de plata (39) (34). Este método, intercambio por iones, y el de evaporación, son más ideales, pues se toma una estructura conocida y se le añade superficialmente el dopaje. De esta manera se pueden comparar libremente las características y el cambio de una morfología ya estudiada con el dopaje realizado. En cambio, cuando el dopaje toma parte de la reacción química, inicialmente la misma reacción química se ve modificada por la impureza añadida, y el material resultante cambia en cuestión de la morfología, las características opto-electrónicas, la cantidad y el material depositado. (40)

2.4 Sulfuro de cadmio y los diferentes dopajes que se han hecho

Por las diferentes características antes mencionadas y su disposición para los diferentes dispositivos, los cuales implican posibles aplicaciones, se han realizado dopajes con diferentes materiales.

Las siguientes observaciones son generalizadas, puesto que no se pueden comparar de manera precisa los resultados de otros trabajos hechos por otros autores, ya que utilizaron diferentes métodos de preparación y diferentes métodos de dopaje. Cabe señalar que los trabajos que se presentan a continuación fueron realizados, en su mayoría, por el método de depósito por rocío y por el método de depósito por baño químico. También se ha tomado en cuenta que no todos los trabajos presentados han realizado los mismos estudios de caracterización.

Al ser dopado con galio (41) se observa una disminución del band gap en 0.1 eV aproximadamente, el incremento en la concentración de portadores en dos órdenes de magnitud, un decremento en la resistividad oscura de 3 órdenes y un cambio en el tamaño de los granos relacionado con el dopaje.

Dopaje con indio (29). El dopaje mejora el material tipo n. Se incrementa el band gap al incrementar el dopaje de indio, la muestra se vuelve más uniforme y los granos más pequeños. También se mejora la transmitancia de las muestras.

Dopaje con boro (42). Se ha observado un cambio en el tamaño de los granos, una disminución de dos órdenes en la resistividad oscura (seguido de un aumento en la misma al incrementar la concentración de boro), un incremento en la concentración de portadores y un incremento en el band gap.

Dopaje con manganeso (43) (32). Se ha reportado que con el incremento del manganeso se observa un decremento en el band gap, la transmitancia se incrementa.

Dopaje con estaño (44). En el artículo, al incrementar el dopaje de estaño, se observa un incremento en el tamaño de las partículas, hay una reducción en la resistividad de 6 órdenes, un incremento en la transmitancia y un decremento del band gap.

Dopaje con sodio (40). Partículas más grandes pero no están distribuidas apropiadamente. Mantiene la estructura cristalina del CdS. Hay un incremento en la transmitancia y un incremento en el band gap.

Dopaje con potasio (40). Partículas ligeramente grandes, pero con una mayor uniformidad en la superficie. Mantiene la estructura cristalina del CdS. Existe un incremento en la transmitancia y un incremento del band gap.

Dopaje con níquel (45). No se observó un cambio en la estructura cristalina del material, pero si la inclusión de un posible compuesto de NiS, por la sustitución del cadmio con el níquel. También se ha observado una disminución considerable en el tamaño de los granos, haciendo el material más homogéneo en dopajes bajos. En dopajes altos hay una aglomeración de los materiales. Los valores de transmitancia disminuyen para valores altos de dopaje, el band gap disminuye con el incremento del dopaje y de igual manera lo hace la resistividad del material.

2.5 Sulfuro de cadmio dopado con plata

Se han realizado dopajes con plata (39) (34) utilizando mayormente polvos, pero al realizar un dopaje superficial en las películas delgadas por el método de intercambio de iones (19), se genera plano cubico de AgS, este es generado

cuando los iones de plata ocupan los espacios de cadmio y después estos son “reforzados” por el tratamiento térmico. Se incrementa el tamaño de los granos y pierde la uniformidad en la superficie. Hay un incremento en la movilidad de electrones.

En otro método, preparación por microondas asistido por ultrasonido (46), se observó un cambio de fase cristalino, pasó de zinc-blende (cúbico) a wurtzite (hexagonal). En éste no se observó la generación del material AgS, quizá debido al diferente método de preparación.

Por el método de precipitación química (32), se observó que hubo un decremento en el band gap al incrementar el dopaje de plata, y en otra investigación (47) en el que también trabajan polvos, de igual manera decrece el band gap, se observaron cambios en la foto-luminiscencia y en la absorción.

Con la plata se han fabricado transistores que muestran tener una buena respuesta a bajos voltajes positivos de compuerta en el orden de mili amperes (34).

2.6 Sulfuro de cadmio dopado con cobre

Se tiene el conocimiento de que un incremento en el dopaje de cobre en CdS (2% en el caso del trabajo realizado por Richa Pandal y sus colaboradores (13)) permite una mayor foto corriente (hasta 4 veces mayor que con puro CdS), mayor foto sensibilidad. También se ha encontrado una alta absorción y menor transmisión (debajo de los 700nm) (30). La conductividad del CdS se ve mejorada al incrementar el dopaje de CdS por el incremento de donadores del cobre, la absorbancia incrementa con el incremento del dopaje de cobre (48). De acuerdo con el dopaje de Cu se puede obtener materiales tipo n (49) o tipo p, usualmente tipo p. Tiene un band gap que decrece al aumentar el dopaje de cobre. También se han hallado cambios morfológicos en el CdS al doparlo con cobre, inicialmente siendo estructuras granulares grandes con una concentración baja de cobre y finalmente siendo estructuras granulares más pequeñas al aumentar el dopado de

cobre (30). S. Sambasivam y sus colaboradores (33) concuerdan con una reducción del band gap y la estructura cristalina cubica, pero las nano-partículas incrementan de tamaño, por el hecho de no estar sobre un substrato, es decir, es un estudio de polvos y no de películas delgadas.

El cobre, ha sido depositado sobre el sulfuro de cadmio de forma superficial por el método de intercambio de iones y por el método de evaporación en vacío (38), además de otros ya citados (31) donde el dopaje se realiza en la solución química. Al ser el cobre depositado como una capa sobre el CdS, se observa que éste sólo se funde en el CdS pero no forma un nuevo compuesto de CuS o CuO (38), además, presentan una disminución en el band gap y una disminución en el tamaño de los granos del CdS dopados con cobre.

Capítulo 3 Materiales y proceso de fabricación de películas delgadas

En este capítulo se listan los materiales y los equipos utilizados en esta investigación. Se describe el proceso químico y de fabricación del sulfuro de cadmio, el método de dopaje, el tratamiento térmico y el método de limpieza utilizado antes y después de depositar el sulfuro de cadmio.

3.1 Material y equipos utilizados

El material utilizado fue:

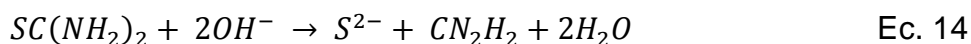
- Nitrato de cadmio – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Peso molecular (P.M.) de 308.47. El material es de la marca Fermont.
- Tiourea – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. P.M. de 76.12 con una pureza de 99.9%, de la marca Productos Químicos Monterrey, S.A.
- Glicina – $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$. P.M. de 75.07 con una pureza de 98.5%, de la marca Faga Lab.
- Cloruro de amonio – NH_4Cl . P.M. de 53.49 con una pureza del 99.9%, de la marca Fermont.
- Hidróxido de amonio ACS – NH_4OH . P.M. de 36.05, con una pureza del 29%, de la marca Fermont.
- Nitrato cúprico – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. P.M. de 211.63, con una pureza del 99.4%, de la marca Fermont.
- Agua des-ionizada – de la empresa Comercial Química del Noroeste.

Los equipos utilizados fueron:

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

3.2 Proceso químico del CdS

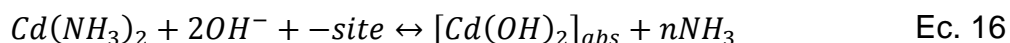
A continuación se muestran las ecuaciones químicas que describen el proceso en el cual toma lugar la precipitación del sulfuro de cadmio sobre el sustrato.



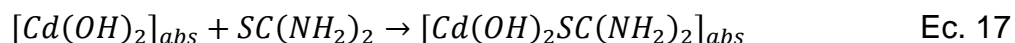
La reacción homogénea para el crecimiento de CdS en la superficie de la muestra en un ambiente de amoníaco mientras sucede la reacción del nitrato de cadmio con tiourea, se muestra en las ecuaciones 13, 14 y 15. En esta secuencia los iones de S^{2-} son liberados por la hidrólisis alcalina de la tiourea y los iones de Cd^{2+} son liberados por la disociación de los correspondientes acomplejantes aminoácidos. Cuando el producto de la concentración de la liberación de los iones de S^{2-} y Cd^{2+} excede la solubilidad del CdS, la precipitación del CdS toma lugar (23).

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

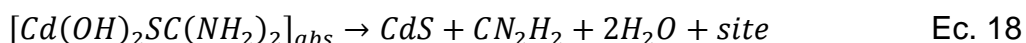
1._ Absorción reversible de las especies dihydroxo-cadmio



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



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



3.3 Uso del tratamiento térmico

El uso del tratamiento térmico sirve para mejorar las propiedades de los materiales semiconductores y materiales dopados. El tratamiento térmico a diferentes temperaturas prueba que es necesario un estudio individual del mismo tratamiento, ya que una temperatura baja puede ayudar a mejorar el material con mayor éxito que una temperatura alta (13), usualmente los vuelve más cristalinos (50).

Al realiza un dopaje superficial, es decir, que el dopante solo se encuentra en la superficie o unos nanómetros dentro del material, el tratamiento térmico es utilizado para expandir el dopaje, además, los granos usualmente se difunden y ocurre un cambio de cristalización (39), el cambio en la estructura morfológica, el tamaño cristalográfico y modificaciones composicionales del material llevan a cambios en la absorbancia, transmitancia y de igual manera, cambios en las características eléctricas.

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Limpieza de muestras

Antes de empezar a preparar las películas de CdS fue necesario limpiar apropiadamente las muestras en las cuales se hará el depósito de CdS. En este caso se usaron porta objetos vaso de precipitados de 100ml, cinta Kapton y un limpiador ultrasónico. El procedimiento de limpieza fue el siguiente:

- 1- Colocar los substratos (Corning) en un vaso de precipitados de 100ml y ajustar los substratos usando cinta Kapton
- 2- Verter 60ml de acetona aproximadamente en el vaso de precipitados y colocar en el baño ultrasónico durante 3 minutos.

- 3- Retirar la acetona del vaso y verter 70ml de alcohol isopropílico aproximadamente. Nuevamente, el vaso será colocado en el baño ultrasónico durante 3 minutos.
- 4- Retirar el alcohol isopropílico del vaso y verter 80 ml de agua des-ionizada aproximadamente. El vaso será llevado al baño ultrasónico por 3 minutos.

Al finalizar el proceso las muestras estuvieron listas para pasar por el depósito de CdS en el baño químico.

3.4.2 Depósito de sulfuro de cadmio

Para el baño químico se utilizó 31ml de agua des-ionizada, 4 ml de nitrato de cadmio 0.1M, 5ml de glicina 0.1M, 2ml de buffer PH 11, 5ml de tiourea 1M y 13 ml de agua des-ionizada para completar los 60ml de la solución. Antes de verter la solución, fue necesario precalentar el baño químico a 70 grados y se usó un temporizador para contar los 25 minutos que lleva realizar el depósito. Al momento de preparar la solución para el depósito, se vertieron las soluciones en el orden correcto y lo más rápido posible, puesto que la reacción tomará efecto al momento de verter la tiourea. Fue necesario colocar las muestras en forma vertical o en alguna posición donde las caras de las muestras no estén en contacto con otras muestras, o el vaso mismo. De esta manera el depósito será el mismo en ambas caras.

Se realizó diferentes grupos de películas delgadas. Se prepararon 5 grupos que fueron el A, B, C, D, y E de 10 películas delgadas por grupo, y otros dos grupos que fueron F y G que son de 3 películas por grupo, además de 8 películas delgadas depositadas sobre silicio mecánico para las mediciones de SEM y AFM. Todas las películas delgadas fueron preparadas en un tiempo de 25 minutos a 70 grados centígrados para conseguir una capa delgada de 100nm aproximadamente. La fabricación y mediciones del espesor del material fueron hechas por Ferrá Gonzales Sergio (51).

Otro paso posterior al baño químico fue limpiar las películas por última vez, para ello se colocaron en un vaso de precipitados con 80ml de agua des-ionizada aproximadamente, lo suficiente para cubrir toda la película depositada. El vaso fue colocado en el limpiador ultrasónico durante 6 min.

3.4.3 Dopaje con Cu.

Para realizar el dopaje de cobre en las películas delgadas, se usó el método de intercambio de iones. Se utilizó un vaso de precipitados con 60ml de nitrato cúprico 0.001M. Las películas fueron introducidas a la solución de nitrato cúprico durante un tiempo preestablecido. Al pasar el tiempo deseado, la película se retiró del vaso de precipitados y se enjuagó con agua des-ionizada para evitar que el agua residual siga dopando la película.

Los grupos A, B y C se les realizaron un dopaje en pasos de 6 segundos de inmersión, de tal manera que la primera película delgada será sometida a 6 segundos y la última a 60 segundos de inmersión. Los grupos D y E fueron sometidos a dopajes de 3 segundos de inmersión, de tal manera que la primer película fue sometida a 3 segundos de inmersión y la última a 30 segundos de inmersión. Los grupos F y G fueron sometidos a pasos de 100 segundos de inmersión, la primera película tuvo 100 segundos de inmersión y la ultima 300 segundos de inmersión. Por último, las películas de silicio mecánico fueron sometidas a pasos de 3 segundos de inmersión exceptuando la última película, la cual fue depositada a 30 segundos de inmersión.

3.4.4 Tratamiento térmico

Posteriormente al dopaje, las muestras se enjuagaron con agua des-ionizada y se secaron con un papel (por contacto, sin tallar) para retirar los excesos de la solución, y fueron introducidos en una cámara de vacío para realizar el tratamiento térmico durante 20 min a 200 °C.

Para generar el vacío en la cámara se siguió el siguiente procedimiento:

- 1- Cerrar todas las válvulas, abrir el contenedor de gas y encender la bomba de vacío.
- 2- Abrir la válvula de vacío. Empujar los marcos de la puerta para asegurar el cerrado hermético del horno.
- 3- Una vez el marcador de vacío haya llegado a 25 Hg proseguir a cerrar la válvula de vacío y abrir la válvula de gas.
- 4- Cuando el marcador de presión llegue a 0 Hg se procederá a cerrar la válvula de gas y abrir la válvula de vacío.
- 5- Repetir el paso 3 y 4.
- 6- Cuando el medidor de presión indique 25 Hg se procederá a cerrar la válvula de vacío y a abrir la válvula de gas, pero en esta ocasión se cerrará la válvula de gas hasta que el marcador de presión indique 10 Hg.

Durante el calentamiento del horno y el tratamiento térmico, el horno mismo se mantuvo a una presión de 10 Hg en el interior. Por lo que fue necesario comprobar que haiga una presión constante dentro del horno. Puesto que el horno está en constante calentamiento, el gas de la atmosfera al interior del horno se expandirá durante el calentamiento reduciendo la presión; por lo que es necesario vigilar el medidor de presión.

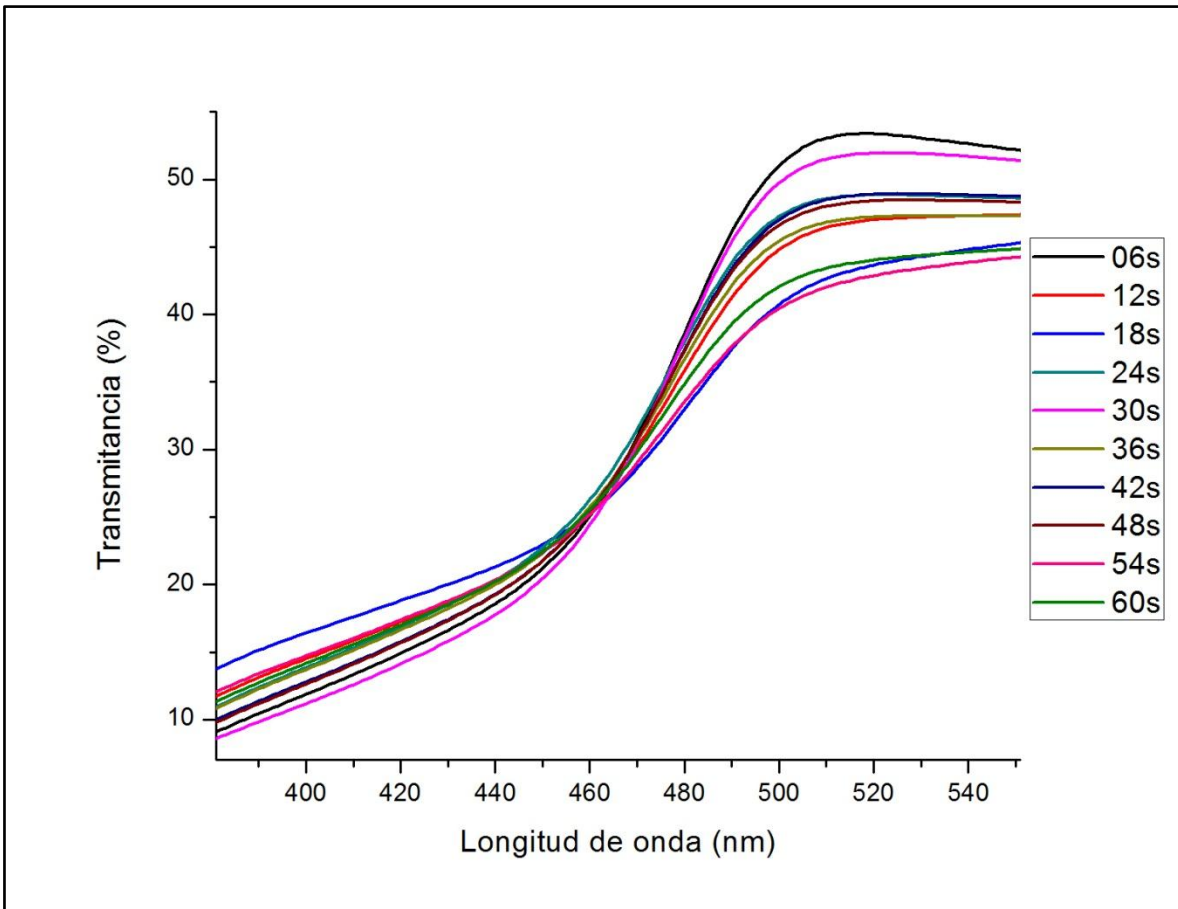
Capítulo 4 Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las muestras de sulfuro de cadmio dopadas con cobre. Los resultados son de transmitancia, absorbancia, band gap, espectroscopia foto-electrónica de rayos x, microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica. Los primeros tres resultados fueron hechos en la Universidad de Sonora y los últimos dos en RD research and technology Hermosillo.

4.1 Transmitancia y Absorbancia

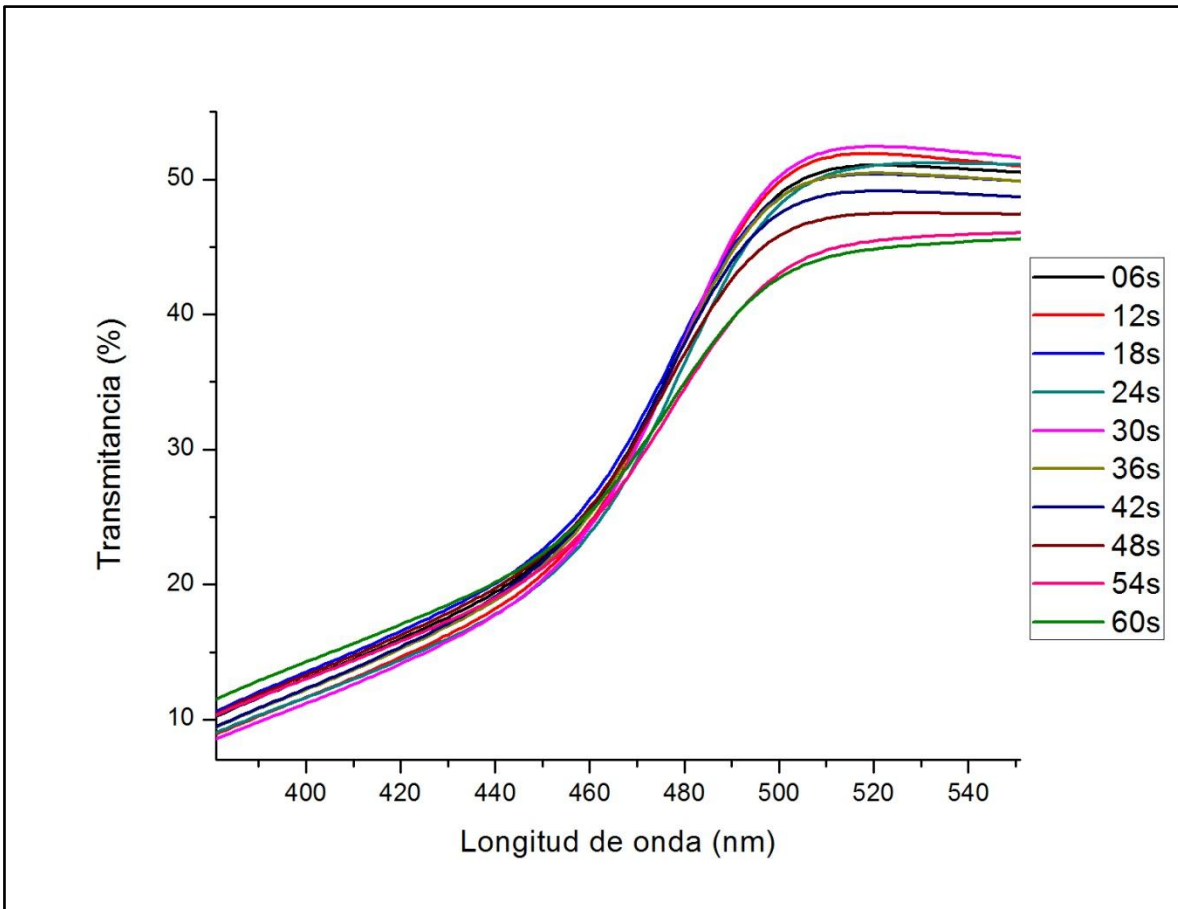
Se realizaron mediciones de transmitancia a los grupos A, B y C en las longitudes de onda de 850nm a 200nm. Posteriormente se le hicieron ajustes al equipo y se pudo realizar la caracterización de absorbancia directamente. La caracterización de absorbancia fue hecha a los grupos D, E, F y G en las longitudes de onda de 650nm a 280nm. Ya que estamos suponiendo que el comportamiento de las películas delgadas corresponde básicamente al comportamiento del CdS, y debido a que se presenta una caída de transmitancia (o levantamiento de absorbancia) en todas las rectas a partir de 495nm, solamente se mostrará la sección que abarque este nivel de energía para examinarla.

El sulfuro de cadmio, en diversos artículos (sección 2.1) presenta un band gap de 2.4eV. Este valor está ubicado aproximadamente en los 516nm. Los 516nm están ubicados entre los 2.25eV y los 3.25eV. Esto nos dice que los valores de caída, aunque no lleguen a corresponder al valor del band gap o estén próximos al valor de los artículos ya citados, pueden ser considerados hasta cierto punto, certeros. Con la razón de estudiar el comportamiento del band gap de acuerdo al nivel de dopaje que recibieron.



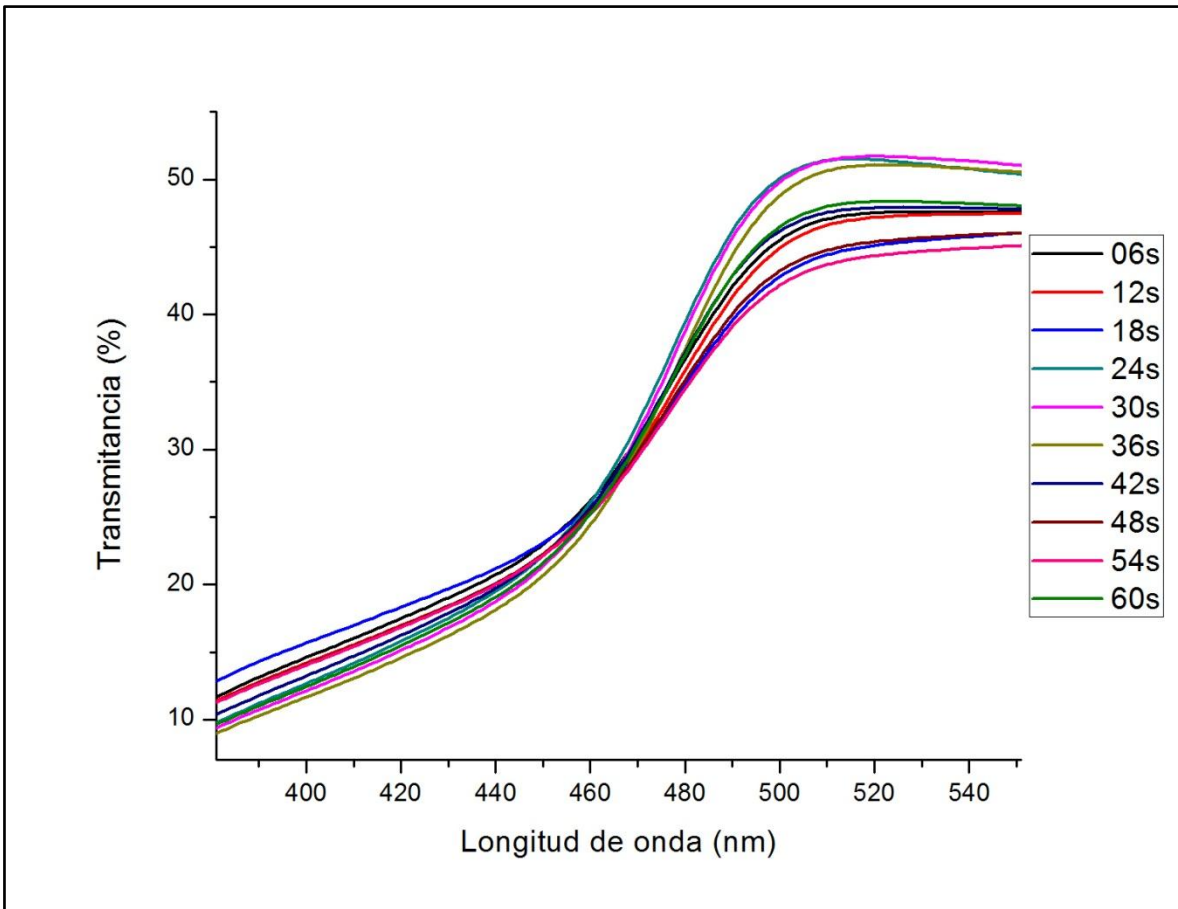
Gráfica 1. Transmitancia del grupo A.

En la gráfica 1 se observa la transmitancia obtenida de 10 muestras. El barrido en longitud de onda fue hecho desde 850nm a 200nm. El rango que se observa es de 551nm y 381.5nm que corresponden a 2.25eV a 3.25eV respectivamente. En la gráfica 1 se observa que ningún resultado de las muestras se traslapa, pero la mayoría hacen intersección en 460nm aproximadamente. Las gráficas describen el cambio en el comportamiento del CdS con respecto al dopaje de cobre. Las muestras de 6s y 30s presentan un mayor porcentaje de transmitancia. Mientras que las de 42s, 54s y 60s presentan menor porcentaje de transmitancia. Siendo esto algo más coherente basándonos en el tiempo de dopaje que recibieron.



Gráfica 2. Transmitancia del grupo B.

En la gráfica 2 se observa la transmitancia de otras 10 muestras de CdS dopadas con cobre a diferentes tiempo. A comparación con la gráfica 1, las muestras no presentan un traslape entre ellas. Las curvas se cruzan unas con otras en diversos puntos de la gráfica. Las muestras parecen estar más separadas, pero no tienen un comportamiento acorde al tiempo de depósito. Pero, examinando nuevamente los porcentajes, se observa que las muestras de 6s, 12s, 24s y 30s tienen mayor porcentaje de transmitancia a comparación de las muestras de 54s y 60s, los cuales poseen los porcentajes más bajos.



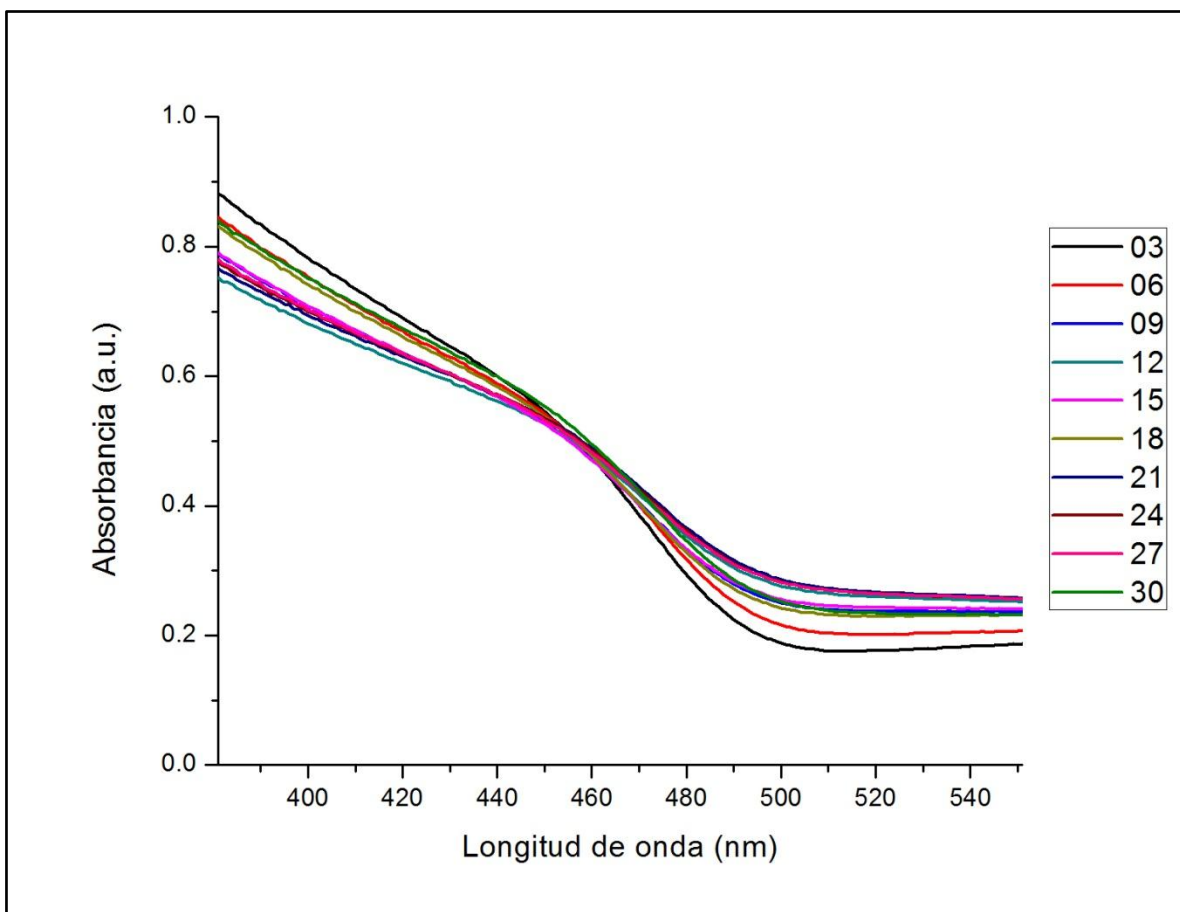
Gráfica 3. Transmitancia del grupo C.

En la gráfica 3 se observa el mismo comportamiento, o uno parecido, al de la gráfica 1. Las rectas se cruzan en 470nm aproximadamente. Las rectas, al igual que en las gráficas anteriores, el comportamiento no corresponde de acuerdo al nivel de dopaje. Al igual que en las gráficas anteriores, los que poseen menor tiempo de depósito, que son las muestras 24s, 30s y 36s, tienen mayor porcentaje de transmitancia a comparación de las muestras 42s, 48s y 54s, las cuales corresponden a un menor porcentaje de transmitancia.

En las gráficas de transmitancia, se esperaba un cambio en pendiente de las rectas de acuerdo al tiempo de dopaje de las películas de CdS. Por otro lado si no se observaba el comportamiento, se esperaba también que hubiera un cambio en el porcentaje de la transmitancia y no en su pendiente. Este comportamiento esperado, fue similar a los resultados de Ferrá Gonzáles (51), aunque los cambios

que se le hicieron a las películas fueron en función del tiempo de depósito y tratamiento térmico. Por otro lado, en la gráfica 1, observa el mayor porcentaje de transmitancia que es de 52.5% aproximadamente y el menor de 45% aproximadamente.

Con base en los resultados obtenidos de transmitancia y band gap (que se muestran más adelante) se decidió realizar mediciones a otras 20 películas delgadas, que corresponden a los grupos D y E. Además de hacer mediciones a 6 películas adicionales que corresponden a los grupos F y G.

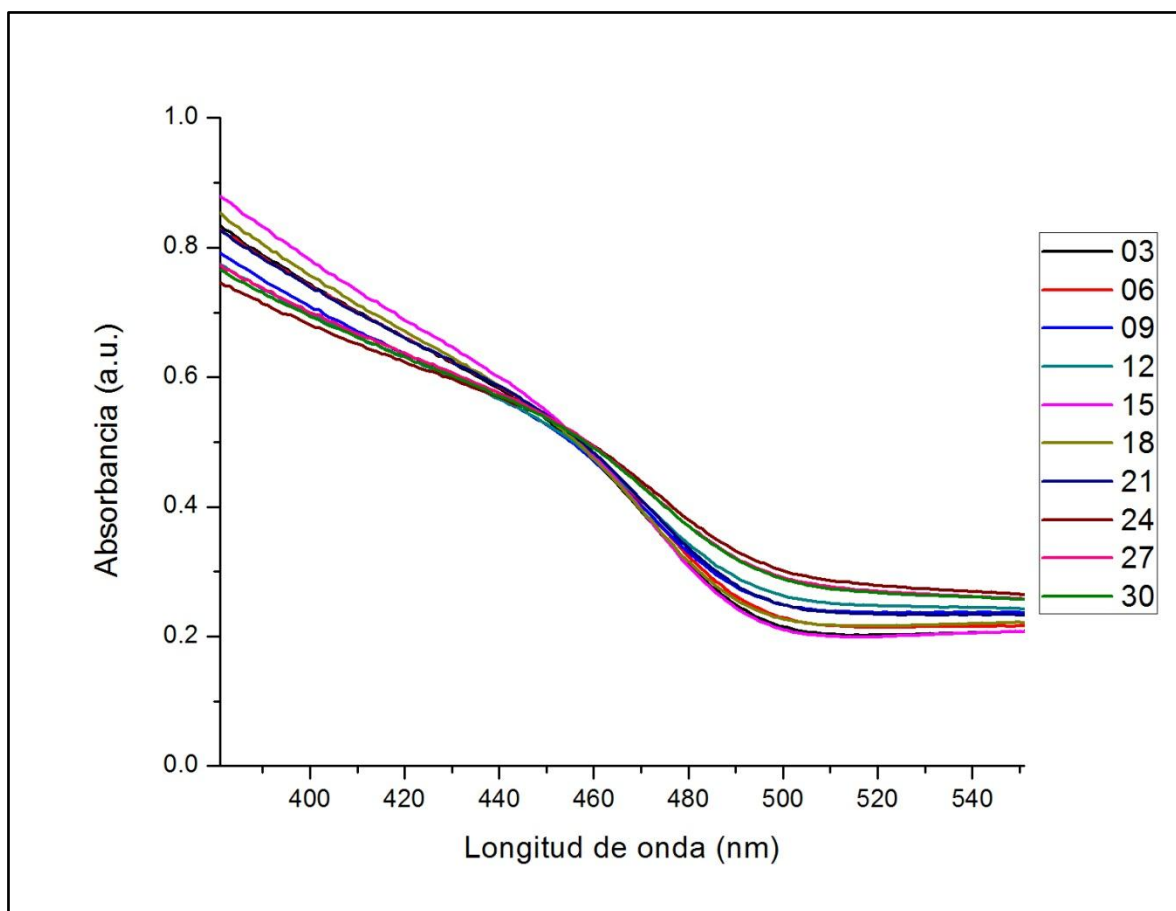


Gráfica 4. Absorbancia del grupo D.

El instrumento que realiza transmitancia también es capaz de realizar otras mediciones si tiene el dispositivo apropiado. El dispositivo es una cámara especial que permitió realizar de manera precisa la medición de absorbancia. En la gráfica 4 se observa el resultado en función de las unidades de absorbancia. Básicamente

son el complemento de las gráficas de transmitancia, suponiendo que no haya dispersión de luz (véase sección 1.2.1). En las curvas podemos observar que las pendientes corresponden a los niveles de energía del CdS. También se observa que los resultados de las muestras se cruzan, en su mayoría, en 455nm. El cruce en 455nm es considerado semejante al cruce de 470nm, el cambio en el valor es atribuido al cambio en las unidades.

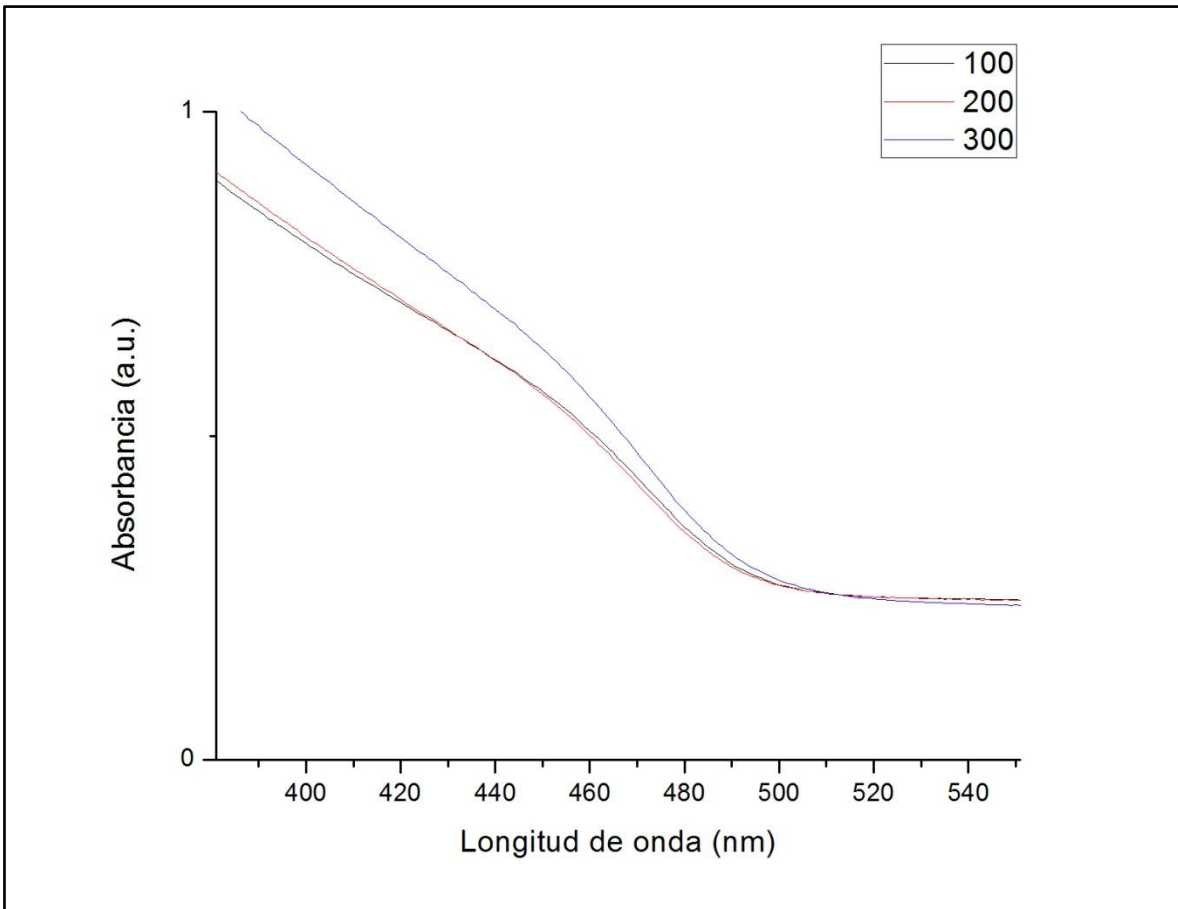
Teniendo en cuenta que realizar una medición de absorbancia es semejante (aunque con valores “opuestos”) a realizar una medición de transmitancia. Podemos apreciar de la gráfica 3 y 4, también cumplen con las mismas características. En la gráfica 4 las muestras 3s y 6s muestran unidades menores de absorbancia, que sería opuesto a tener porcentajes altos de transmitancia. Las muestras 21s, 24s y 27s nos dieron unidades más altas de absorbancia



Gráfica 5. Absorbancia del grupo E.

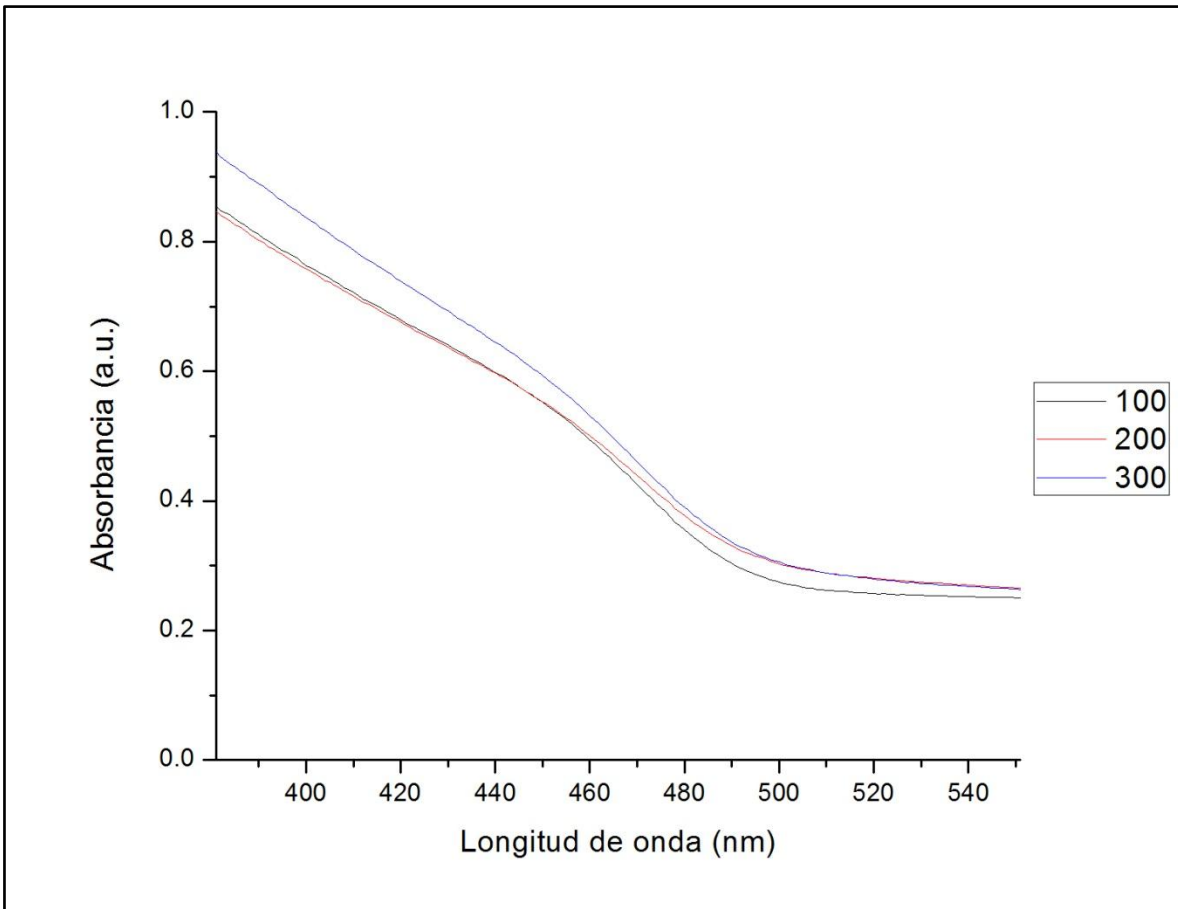
En la gráfica 5, se observa el mismo comportamiento que en la gráfica 4. En los 450nm se cruzan los valores de las muestras. También se cumple que las pendientes están ubicadas entre 490nm y 450nm. Las muestras 3s y 15s dieron menores unidades de absorbancia, y las muestras 24s, 27s y 30s son los que dieron valores altos de absorbancia.

Al comparar la gráfica 4 y la gráfica 5, se observó que la gráfica 4 posee unidades menores de absorbancia para la muestra de 3s. En cambio, las muestras de 3s y 15s de la gráfica 5 presentan los mismos valores de absorbancia. En la misma gráfica, también se observa que la muestra de 24s obtuvo mayores unidades de absorbancia que las muestras de 30s y 27s. La gráfica 4 no posee valores mayores que la gráfica 5, además de que las muestras 24s y 27s de la gráfica 4 están básicamente empalmadas, y la muestra 21s presenta mayores unidades de absorbancia.



Gráfica 6. Absorbancia del grupo F

En la gráfica 6 se observa el mismo comportamiento que se ha observado en las gráficas 4 y 5. Hay un incremento en la absorbancia en 495nm. Las muestras 100s y 200s muestran un comportamiento que se traslapa al inicio y en la sección de la pendiente se separan.



Gráfica 7. Absorbancia del grupo G.

En la gráfica 7 se observa que las muestras 200 y 300 inician con el mismo comportamiento en 550nm, pero se separan en la sección de la pendiente, después de los 495nm. Pasado este valor las muestras tienen comportamientos diferentes.

Comparando las gráficas anteriores. En la gráfica 7 la muestra de 100s tiene unidades menores de absorbancia. Al observar la gráfica 6, las tres muestras tienen comportamientos similares, con pendientes diferentes, para el tiempo de dopaje a 100, 200 y 300 segundos. Examinando todas las gráficas de absorbancia, se puede apreciar que el tiempo de dopaje no cambia de manera significativa el comportamiento óptico de las muestras en cantidades altas de dopaje. Pero si cambia la forma de la pendiente en los 495nm haciéndolo,

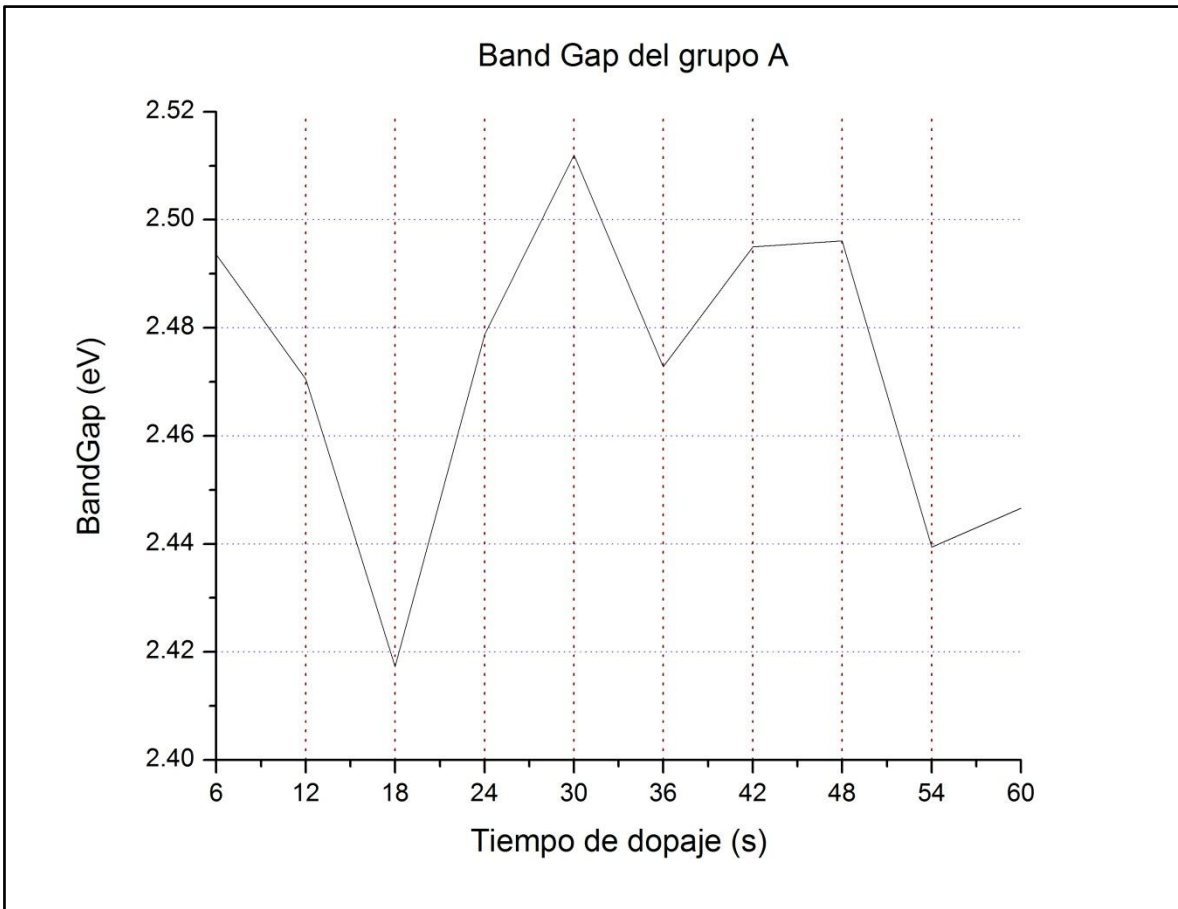
prácticamente, una recta. Cuando en los grupos D y E se puede apreciar que las rectas tienen dos curvaturas, una hacia arriba y otra ligeramente hacia abajo.

Aunque no se puedan comparar los valores de los grupos A, B y C con los grupos D y E. Se puede observar que el comportamiento de doble curvatura existe en ambas, y hay una variación en los valores de transmitancia y absorbancia según el tiempo de dopaje más marcada que en los grupos F y G.

4.2 Band Gap

Las mediciones de band gap fueron realizadas a partir de las gráficas de transmitancia y absorbancia de las muestras de CdS dopadas con cobre utilizando el software origin 8. El procedimiento, ligeramente explicado, es el mismo que en la sección 1.2.1. Para utilizar las gráficas de transmitancia fue necesario pasar los valores a absorbancia. En este punto, todas las gráficas tienen las mismas unidades, por lo que sus valores son procesados para convertirlos a unidades de densidad óptica. Estos valores son graficados contra los valores de energía (eV). Posteriormente, la primera sección recta después de la primera curva, de la pendiente de la recta se obtiene el cruce con cero para obtener el valor del band gap óptico. Para mayor detalle vea el Anexo - Obtención del band gap.

Todos los valores mostrados en las gráficas siguientes son valores discretos. Como ejemplo, en la Gráfica 8, se sabe cuál es el valor del band gap a 6s y a 12s, pero se desconoce cuáles son los valores entre 6s y 12s. La representación gráfica carece de continuidad en el tiempo, solo indica los valores de band gap en función del tiempo de dopaje.

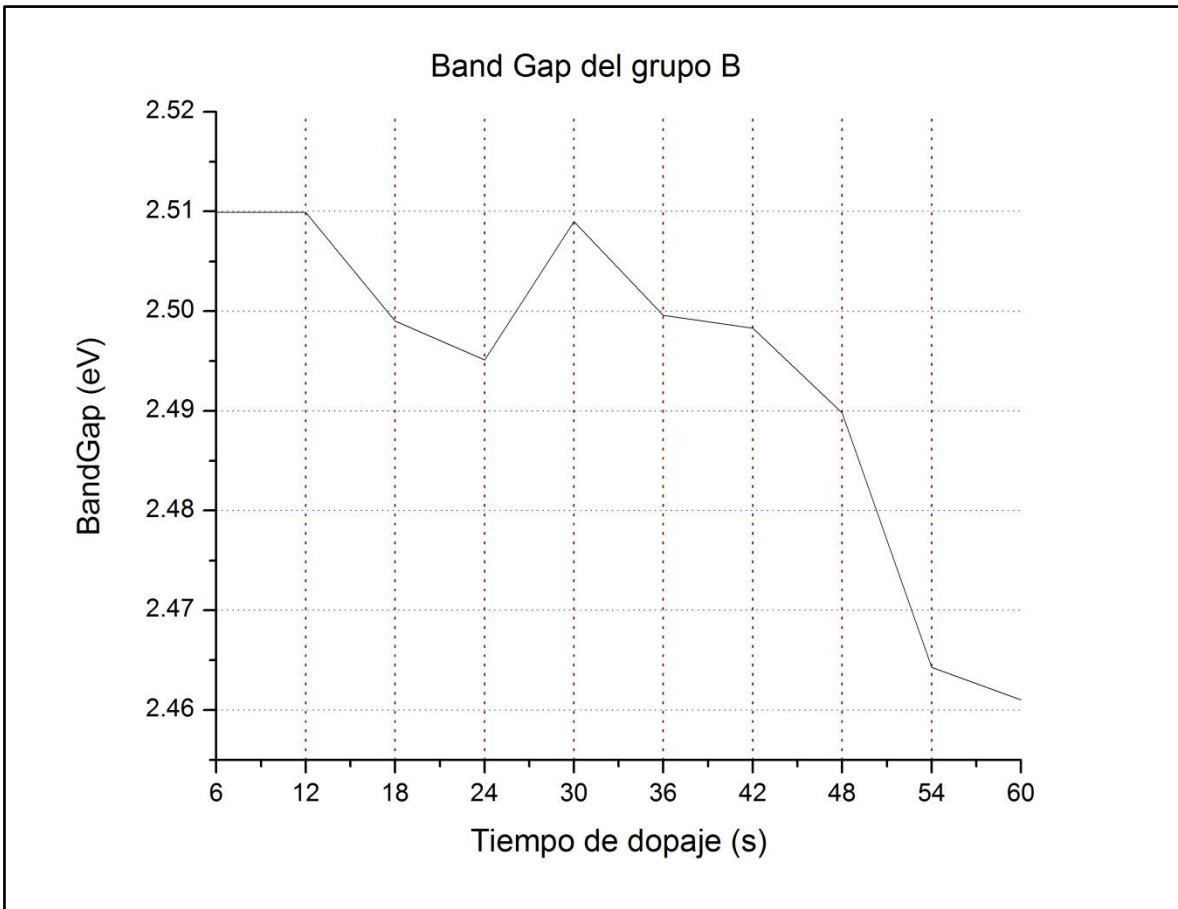


Gráfica 8. Band Gap del grupo A.

| Tiempo (s) | Grupo A |
|------------|---------|
| 6 | 2.4936 |
| 12 | 2.4705 |
| 18 | 2.4173 |
| 24 | 2.4788 |
| 30 | 2.512 |
| 36 | 2.4728 |
| 42 | 2.495 |
| 48 | 2.4961 |
| 54 | 2.4394 |
| 60 | 2.4466 |
| Media | 2.4758 |

Tabla 1. Band Gap A

En la gráfica 8 de band gap se observa la muestra que fue dopada durante 18s tiene el band gap más bajo de 2.42eV. La muestra que tiene un depósito de 30s tiene un band gap de 2.51eV. La media en el band gap es de 2.47eV. Por lo que, si se observa la gráfica 8, la mayoría de las muestras están cerca de este rango.

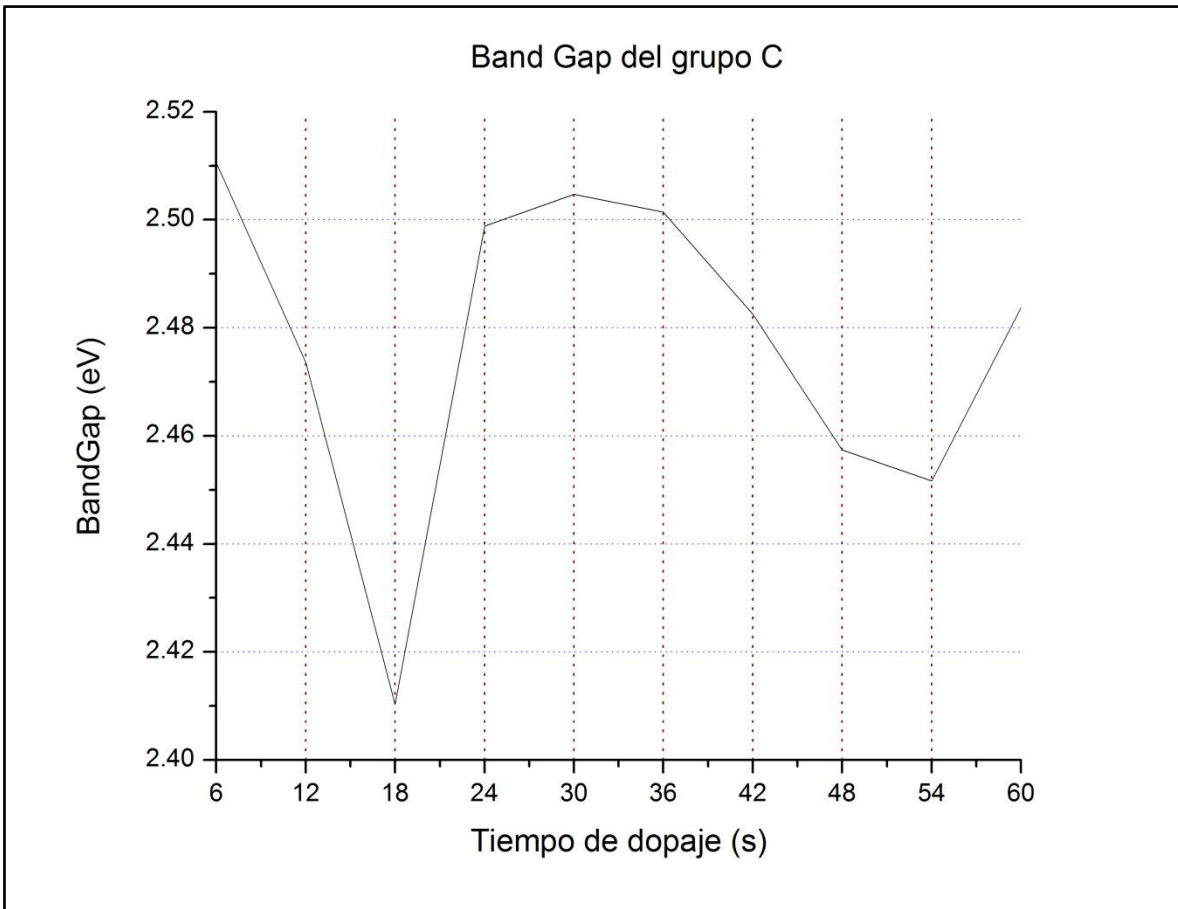


Gráfica 9. Band Gap del grupo B.

| Tiempo (s) | Grupo B |
|------------|---------|
| 6 | 2.5099 |
| 12 | 2.5099 |
| 18 | 2.499 |
| 24 | 2.4951 |
| 30 | 2.509 |
| 36 | 2.4996 |
| 42 | 2.4983 |
| 48 | 2.4898 |
| 54 | 2.4643 |
| 60 | 2.461 |
| Media | 2.49865 |

Tabla 2. Band Gap B

En la gráfica 9 de band gap se observa las muestras que fueron dopadas durante 54s y 60s tiene el band gap más bajo de 2.46eV. Las muestras que tienen un depósito de 6s, 12 y 30s tienen un band gap de 2.51eV semejante al de la gráfica 8. La media en el band gap es de 2.47eV. Por lo que, si se observa la gráfica 9, este valor se ve afectado por las muestras de 48s, 54s y 60s. Siendo observable que las muestras tienen su valor en 2.50eV.

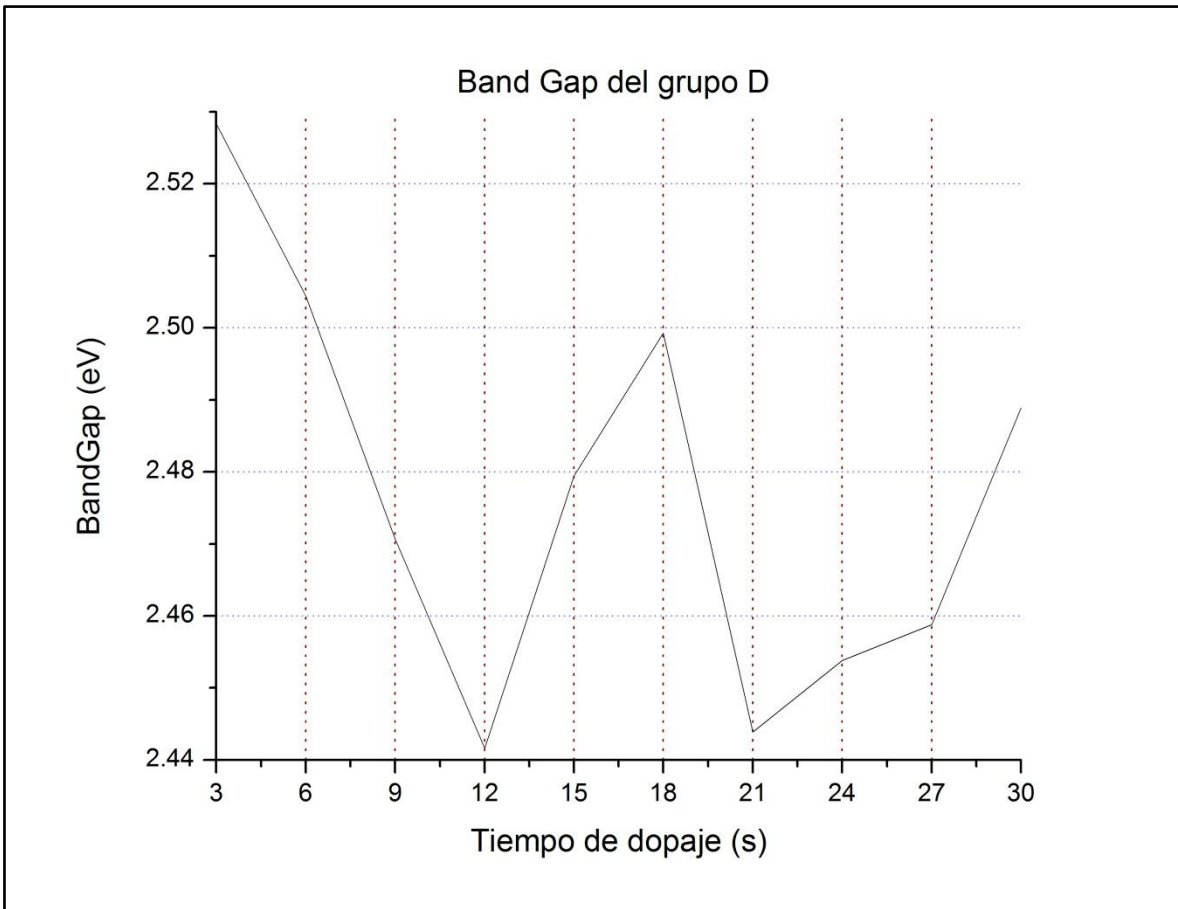


Gráfica 10. Band Gap del grupo C.

| Tiempo (s) | Grupo C |
|------------|---------|
| 6 | 2.5106 |
| 12 | 2.4736 |
| 18 | 2.4103 |
| 24 | 2.4988 |
| 30 | 2.5047 |
| 36 | 2.5014 |
| 42 | 2.4825 |
| 48 | 2.4574 |
| 54 | 2.4517 |
| 60 | 2.4837 |
| Media | 2.4831 |

Tabla 3. Band Gap C.

En la gráfica 10 de band gap se observa la muestra que fue dopada durante 18s tiene el band gap más bajo de 2.41eV. Las muestras que tienen un depósito de 6s, 24s, 30s y 36s tienen un band gap de 2.51eV aproximadamente, semejante a la gráfica 8 y 9. La media en el band gap es de 2.47eV. Por lo que, si se observa la gráfica 8, la mayoría de las muestras están cerca de este rango.

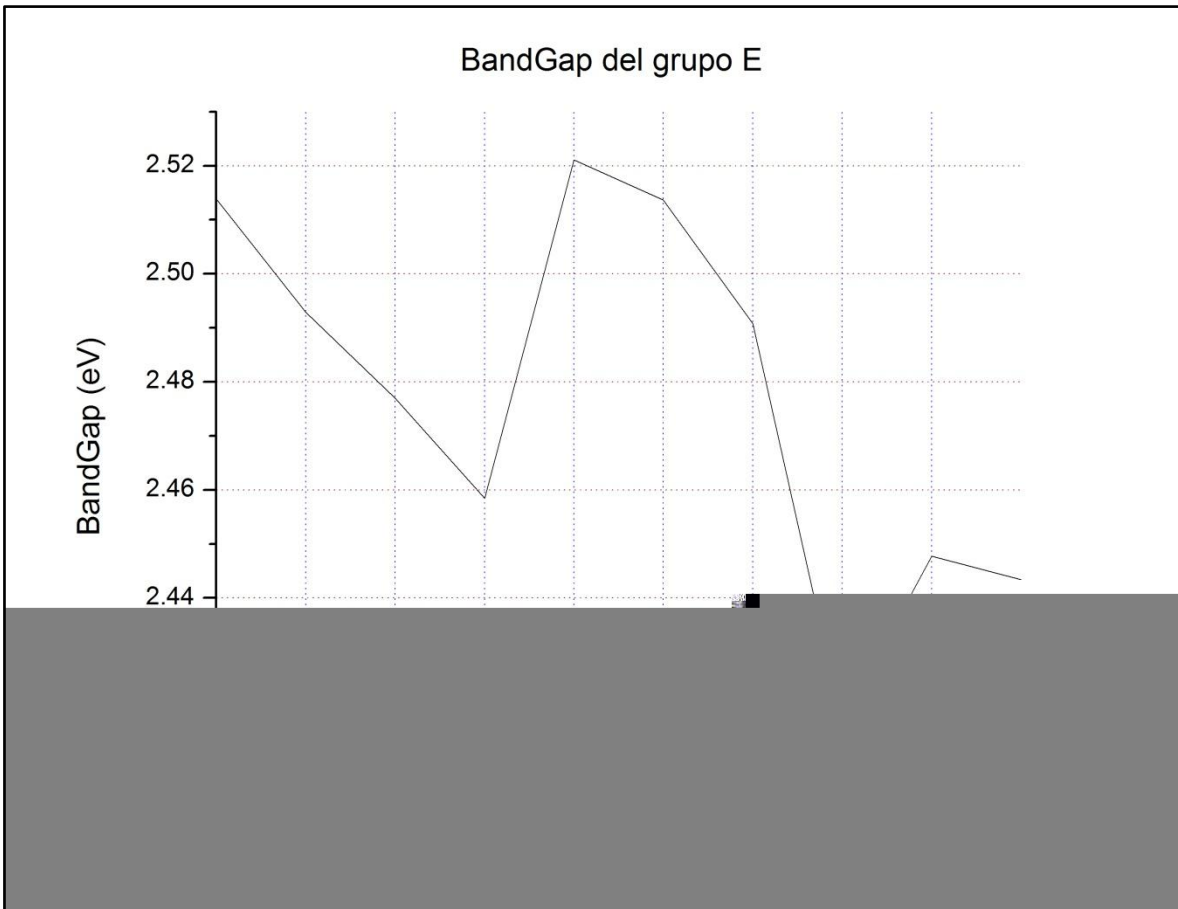


Gráfica 11. Band Gap del grupo D.

| Tiempo (s) | Grupo D |
|------------|---------|
| 3 | 2.5284 |
| 6 | 2.5044 |
| 9 | 2.4707 |
| 12 | 2.4416 |
| 15 | 2.4794 |
| 18 | 2.4993 |
| 21 | 2.4439 |
| 24 | 2.4538 |
| 27 | 2.4588 |
| 30 | 2.4889 |
| Media | 2.47505 |

Tabla 4. Band Gap D.

En la gráfica 11 de band gap se observa las muestras que fueron dopadas durante 12s, 21s, 24s y 27s tiene el band gap más bajo, alrededor de 2.45eV. La muestra que tiene un depósito de 6s tiene un band gap de 2.51eV aproximadamente, semejante a la gráfica 8, 9 y 10. La media en el band gap es de 2.47eV. Las muestras corresponden a este valor, excepto por la muestra de 6s que tiene un valor más lejano a la media del grupo D.



Gráfica 12. Band Gap del grupo E.

| Tiempo (s) | Grupo E |
|------------|---------|
| 3 | 2.5139 |
| 6 | 2.4929 |
| 9 | 2.477 |
| 12 | 2.4584 |
| 15 | 2.5211 |
| 18 | 2.5137 |
| 21 | 2.4908 |
| 24 | 2.417 |
| 27 | 2.4477 |
| 30 | 2.4434 |
| Media | 2.4839 |

Tabla 5. Band Gap E.

En la gráfica 12 de band gap se observa las muestras que fueron dopadas durante 24s, 27s y 30s tienen el band gap más bajo de 2.41eV aproximadamente. Las muestras que tienen un depósito de 6s, 15s y 18s tienen un band gap de 2.51eV a 2.52eV. La media en el band gap es de 2.48eV. Por lo que, al observar la gráfica 12, el band gap de las muestras está más distribuido.

| Tiempo (s) | Grupo F |
|------------|---------|
| 100 | 2.4967 |
| 200 | 2.5115 |
| 300 | 2.5199 |
| Media | 2.5115 |

Tabla 6. Band Gap F.

En las tablas 6 y 7, los valores de band gap se encuentran cercanos entre sí. Si observamos las medias de los valores, tomando en consideración el tiempo de dopado, no hay un cambio drástico en el valor del band gap entre las muestras de 100s y 300s. Por otro lado, los

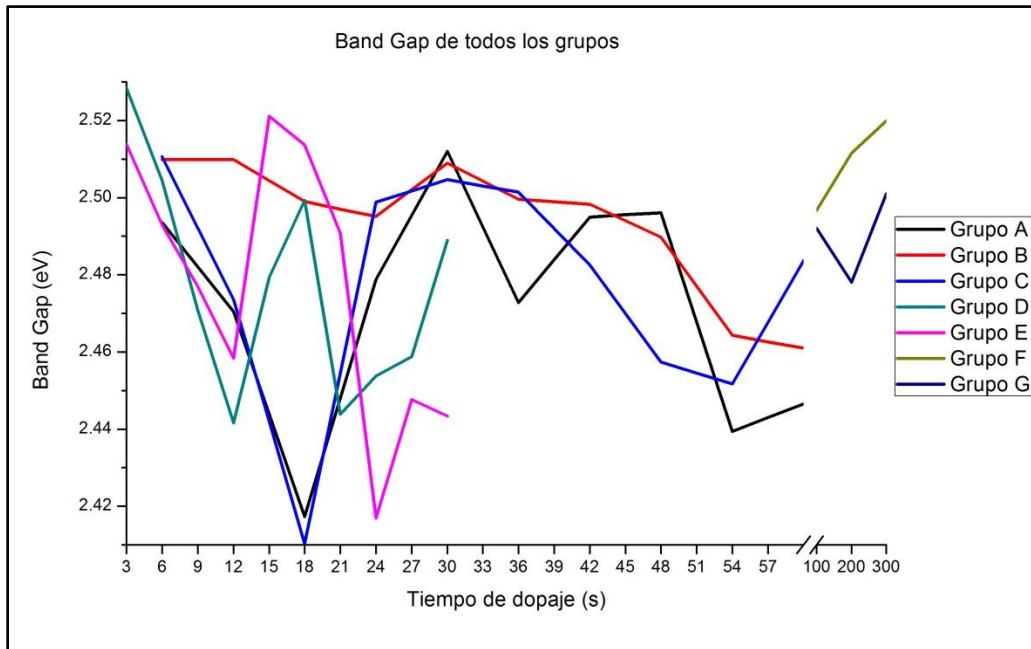
valores de band gap para las muestras de 200s del grupo F y G discrepan entre ellas.

| Tiempo (s) | Grupo G |
|------------|---------|
| 100 | 2.4921 |
| 200 | 2.4781 |
| 300 | 2.501 |
| Mediana | 2.4921 |

Tabla 7. Band Gap G.

En la tabla 7 parece haber un comportamiento lineal correspondiente con el tiempo de dopaje, pero en la tabla 7 se observa que tal relación, puede no existir. Al analizar la media del grupo G, los valores están muy cercanos a comparación con el tiempo de dopaje. Además, los valores

de band gap, no superan a los valores de las muestras de 3s y 6s de los grupos A, B, C y D.



Gráfica 13. Band Gap de todos los grupos.

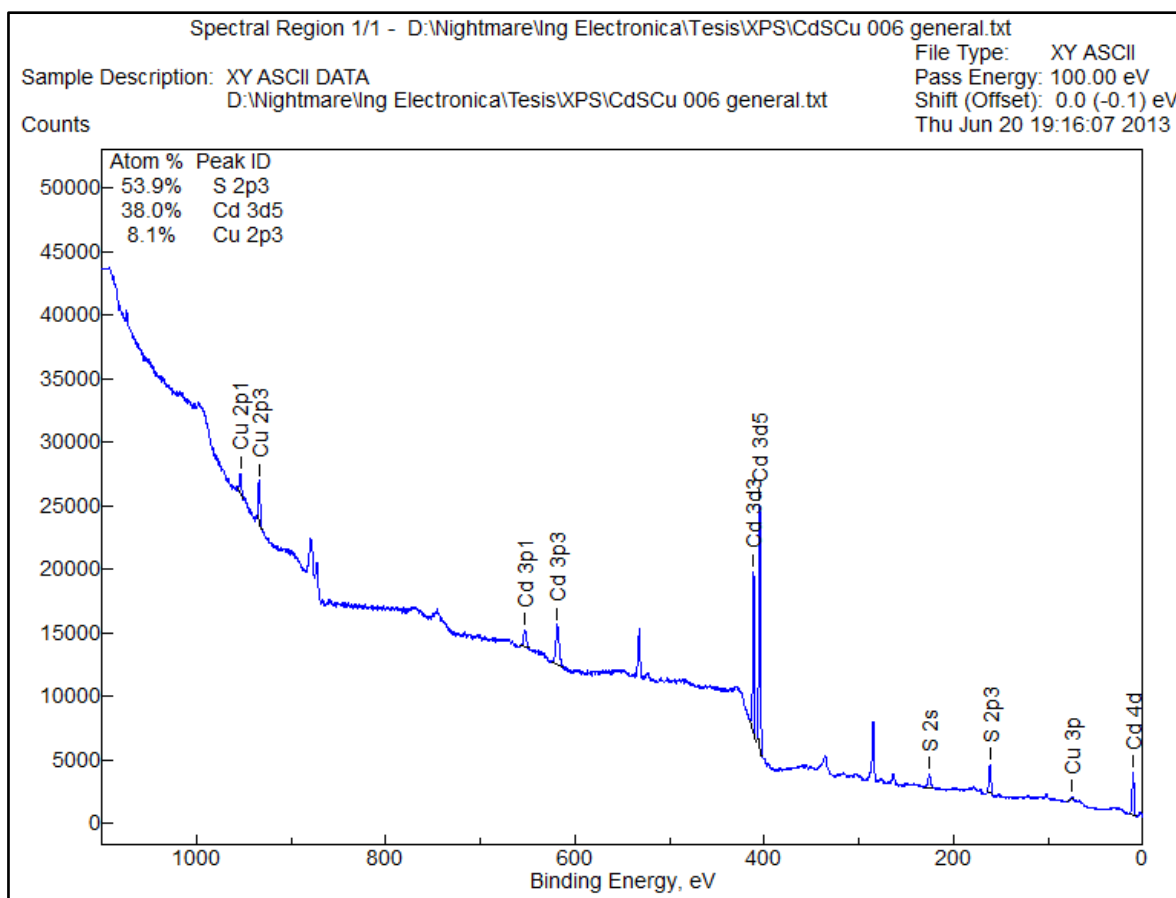
En la gráfica 13, se aprecian todos los valores de band gap están alrededor de 2.48eV (valor obtenido sacando la media de todas las muestras). Los grupos A, B y C parecen tener un comportamiento similar entre los tiempos de 24s y 60. Aunque al examinar los grupos B, C, D y E, entre los valores de 3s y 12s parece haber una similitud en el comportamiento del band gap. Entre los tiempos 12s y 24s, el comportamiento es similar entre los grupos A y C, y los grupos D y E; el par de grupos tienen comportamientos opuestos.

De los valores de band gap puede concluirse que hay una relación muy estrecha entre el tiempo de dopaje y el band gap. Se observa que para dopajes bajos parece haber un comportamiento estable. Para tiempos un poco más largos, el band gap empieza a estabilizarse, posiblemente, por el alto contenido de cobre o por la saturación de cobre en el material. Es decir, el CdS parece no aceptar más cobre. Aunque, cuando se observan los tiempos más largos, solo se puede concluir que a pesar de estar saturando el cobre, todavía se puede añadir cobre al CdS para estabilizarse. Sería necesario realizar un estudio de concentración en tiempo específicos para poder comprobar esta teoría.

4.3 Espectroscopia foto-electrónica de rayos X

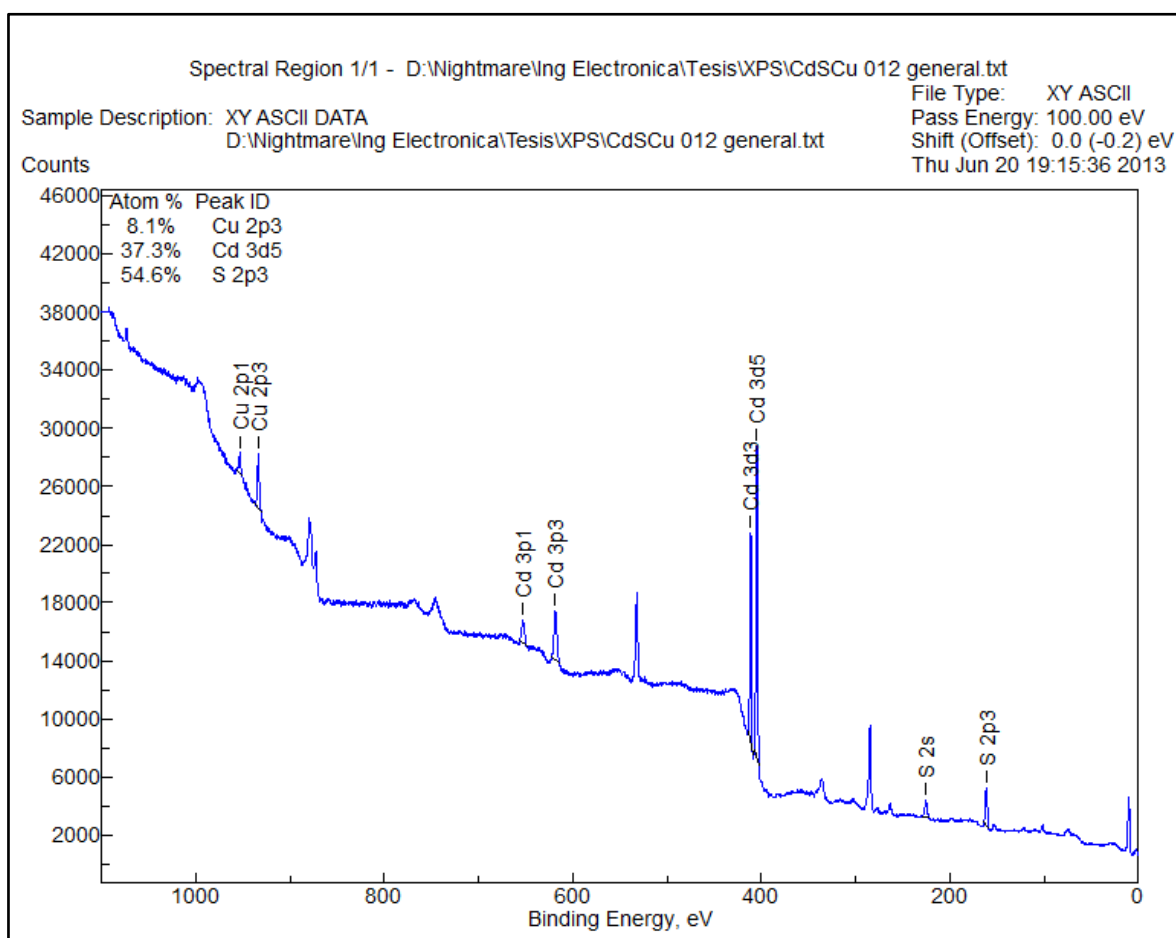
La espectroscopia de rayos X, nos mostró las concentraciones de cadmio, sulfuro y cobre. En las figuras también se observan otros picos correspondientes a otros enlaces hechos por el material. Tales enlaces pertenecen a impurezas muy bajas, además de pertenecer a enlaces entre los materiales que no son de importancia para el análisis. En otro estudios se han observado impurezas de silicio, oxígeno y hierro que suponen vienen del substrato, además de varios picos de cadmio y sulfuro (que son observables en las figuras siguientes) por los defectos que conlleva el usar el método de baño químico (18).

Las mediciones fueron hechas a 3 muestras de CdS dopadas con cobre. El tiempo de dopaje fue de 6s, 12s y 60s.



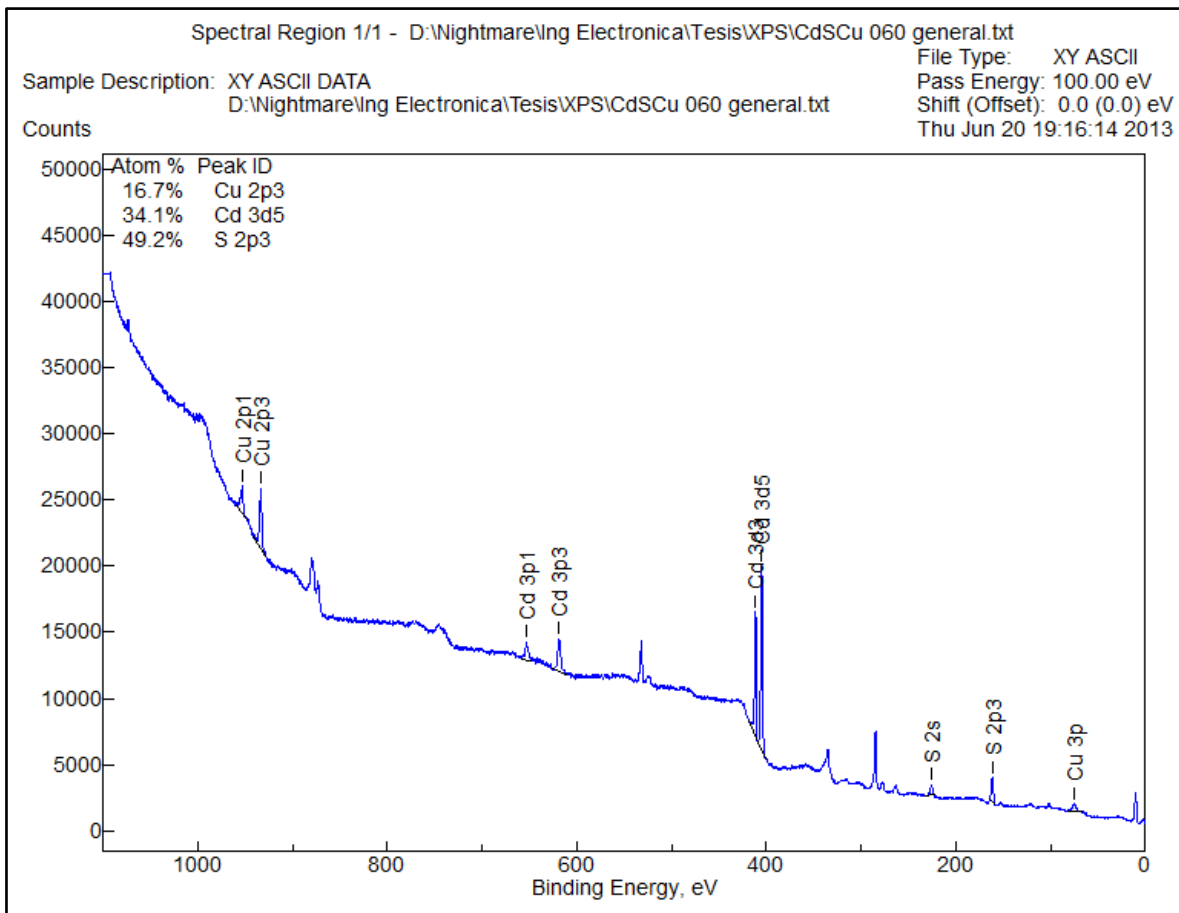
Gráfica 14. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 6s.

En la gráfica 14 se observan los picos correspondientes a Cd, Cu y S. El resto de los picos sin identificar, pertenecen a enlaces restantes de impurezas. En la misma gráfica se muestra la composición del compuesto $Cd_xCu_{x-1}S$. A un tiempo de 6s de dopaje, la muestra tiene un contenido de cobre del 8.1% aproximadamente. La muestra tiene en su mayoría sulfuro.



Gráfica 15. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 12s.

La gráfica 15 se muestra la composición del compuesto $Cd_xCu_{x-1}S$. A un tiempo de 12s de dopaje, la muestra tiene un contenido de cobre del 8.1% aproximadamente. La muestra tiene en su mayoría sulfuro. Aparentemente, contiene un poco más de sulfuro que la muestra dopada durante 6s.



Gráfica 16. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 60s.

La Gráfica 16, muestra la composición del compuesto $Cd_xCu_{x-1}S$. A un tiempo de 12s de dopaje, la muestra tiene un contenido de cobre del 16.7%, aproximadamente. La muestra tiene en su mayoría sulfuro. En el compuesto, el elemento predominante es el sulfuro, seguido del cadmio y por último el cobre.

Aparentemente, no hay diferencia entre un dopaje de 6s y uno de 12s. Existe la posibilidad de que el dopaje sobre la muestra de 12 segundos haya fallado, significando que la solución de nitrato cúprico no contenía exactamente la molaridad necesaria por haber sido usado con otras películas delgadas. Se sabe que el dopaje por el método iónico es proporcional al tiempo que ha estado sumergida la muestra en la solución dopante. Por lo que de estos resultados, si se puede tomar por conclusión que a un tiempo de dopaje menor, la concentración de cobre es menor; y a un tiempo de dopaje mayor, la concentración de cobre

también es mayor. Aunque, se esperaba que la concentración de cobre a 60 segundos fuera superior a un porcentaje del 50%.

Las muestras no coinciden con un material estequiométrico, el cual tendría concentraciones iguales de cadmio y sulfuro. Por el método de intercambio de iones, los iones de cobre sustituyen los iones de cadmio, por lo que se observa una disminución en la concentración de cadmio, mientras que la concentración de sulfuro se mantiene relativamente igual. Por estos los valores de concentraciones, también se sugiere la formación de un compuesto ternario.

De los resultados de XPS y band gap, se puede apreciar que el cobre parece estar saturando la película delgada de cobre, es decir, que el cobre no puede reemplazar a los iones de cadmio, puede deberse a la haya ocupado los iones de cadmio disponibles en la superficie. Pues usualmente, en el dopaje de intercambio de iones, el cobre tiene que introducirse en la estructura del CdS y reemplazar los iones de cadmio (vea la sección 2.3).

4.4 Microscopia electrónica de barrido

Las imágenes de SEM fueron obtenidas haciendo uso de los equipos de las instalaciones de RD Research and Technology Hermosillo. El equipo utilizado fue Pemtron SS-100. Las figuras que se presentan, tienen una amplificación de 10k.

Para realizar las mediciones de SEM, se utilizó 3 muestras de CdS dopadas con cobre sobre el substrato de silicio. Los tiempos de dopaje de las películas delgadas fueron de 3s, 15s y 30s. Las mismas muestras fueron utilizadas para AFM.

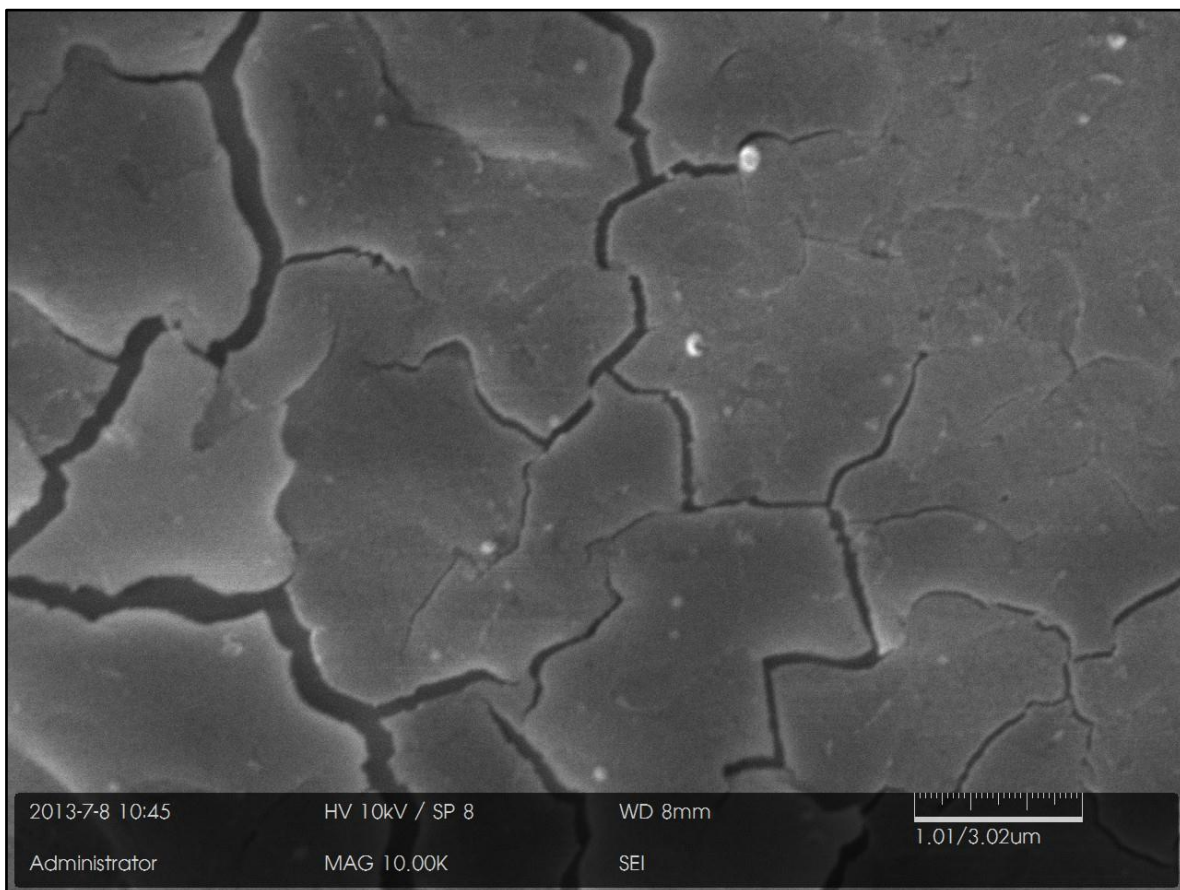


Figura 13. Imagen de SEM de la película CdS-dopada durante 3 segundos con una amplificación de imagen de 10K.

En la figura 13 se observa que existen fracturas, posiblemente generadas por las tensiones superficiales en la película de CdS dopada con cobre durante 3 segundos. Tales fracturas superficiales pueden deberse al cambio rápido de

temperatura al finalizar el tratamiento, las películas pasan de 200 °C a temperatura ambiente. También se observan algunos gránulos que pensamos son cobre, los puntos más brillantes, que no se desintegraron completamente durante el tratamiento térmico. Por el brillo que tienen, se puede suponer que es cobre. Ya que, durante el SEM los electrones suelen acumularse en la superficie de las muestras, especialmente en conductores, y las películas no fueron recubiertas por ningún material conductor.

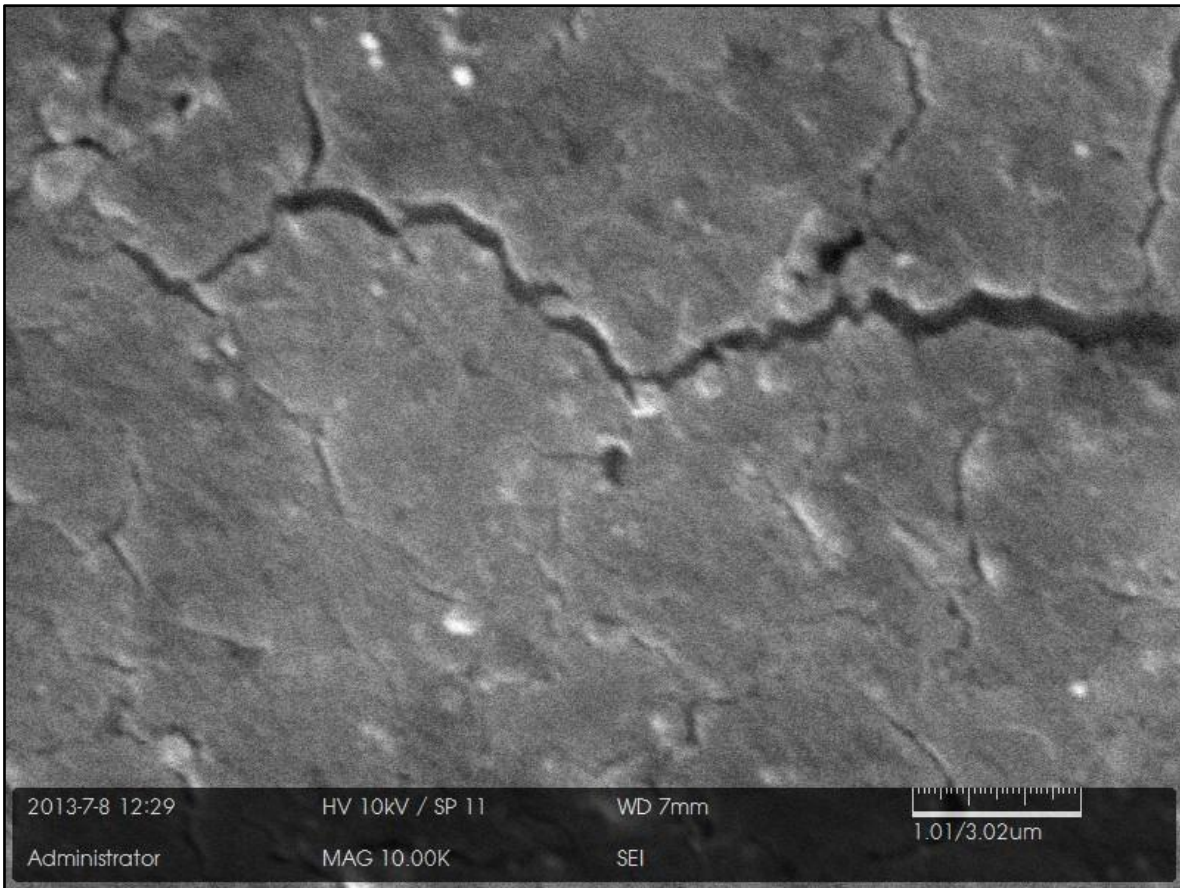


Figura 14. Imagen de SEM de la película CdS dopada durante 15 segundos con una amplificación de imagen de 10K.

En la figura 14 se observa que las fracturas del CdS dopado con cobre son de menor tamaño comparadas con las fracturas en la Figura 13. Se observa un número mayor de gránulos, algunos gránulos de cobre tiene mayor de tamaño que los de la figura 13.

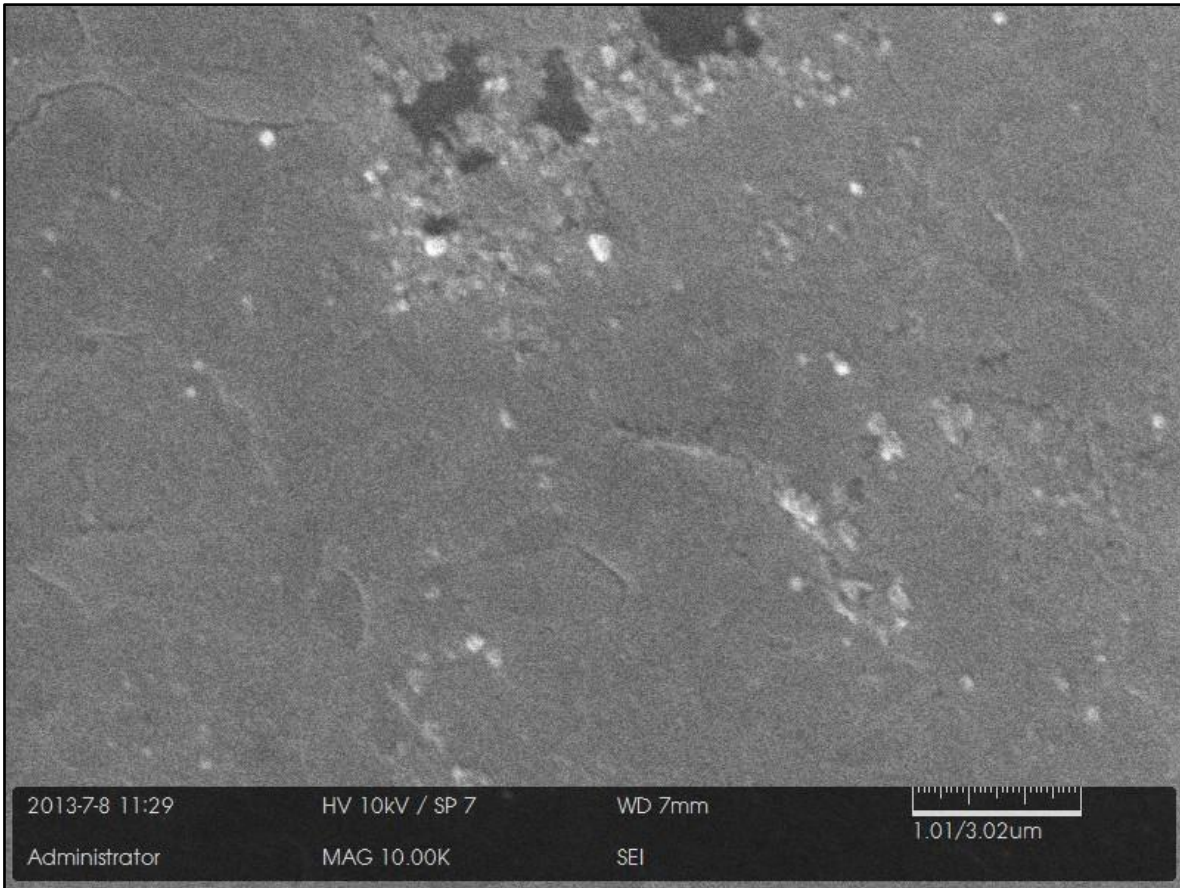


Figura 15. Imagen de SEM de la película CdS dopada durante 30 segundos con una amplificación de imagen de 10K.

En la figura 15 se observa que el tamaño de las fracturas disminuyó, en comparación de la figura 14. Se observa además que algunos de los granos de cobre son más grandes que en las figuras anteriores, también se aprecia que el número de granos es mayor.

Se sabe que la uniformidad de las películas de CdS está sujeta al grosor de la película y al sustrato en el cual está depositada (3). Las películas, en diferentes sustratos, muestran un comportamiento mejor en cuanto a uniformidad y a nano cristales.

En las imágenes de SEM, se observa que existe una tensión superficial en las películas de CdS dopadas con cobre. Al incrementar el dopaje de cobre, se

puede observar que las tensiones superficiales, disminuyen, o por el contrario la elasticidad del compuesto CdS o $Cd_{1-x}Cu_xS$ mejora.

Se observó que se incrementa el número de granos de cobre al igual que su tamaño. En ninguna de las imágenes se observó que estuviesen uniformemente distribuidos, pero se está hablando de imágenes que cubren un área de 21um por 15um.

4.5 Microscopia de fuerza atómica

Los resultados de AFM muestran un detalle mayor sobre la morfología superficial de las muestras, siendo posible la visualización de las muestras en imágenes de 2d y 3d utilizando el software Gwyddion 2.31. Los resultados fueron obtenidos en los laboratorios de RD research & technology.

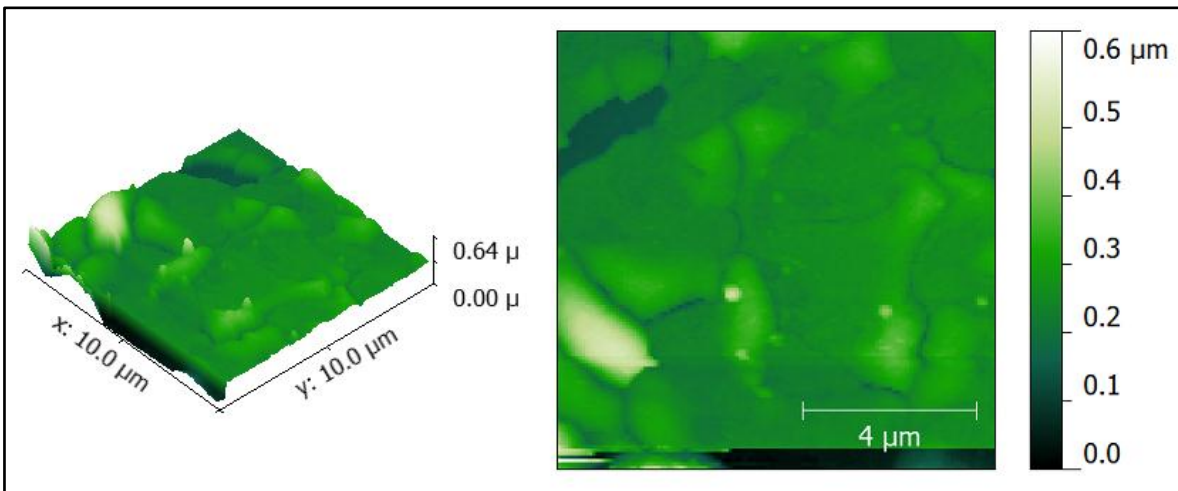


Figura 16. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 3s.

En la figura 16 se observa algunos granos que podrían ser de cobre. La muestra no muestra tener una uniformidad, por el contrario, se observan cúmulos que son de CdS además del bajo dopaje de cobre. También se observa un vacío en la parte superior izquierda de la imagen en 2d, que cuyo valor es de 0.15μm de altura aproximadamente, por la falta de partículas. Las partículas tienen una altura máxima de 0.64μm.

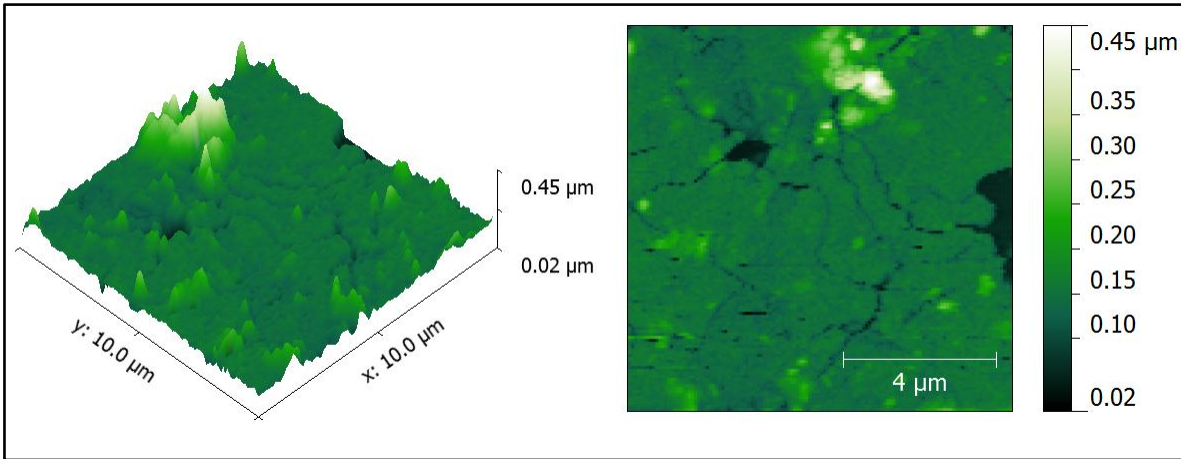


Figura 17. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 15s.

En la figura 17 se observa el incremento en el número de granos. La muestra tiene una característica más uniforme. Se puede apreciar que las fracturas no desaparecen, se han vuelto pequeñas de tamaño. En la figura 17, la altura de las fracturas tiene un valor de 0.04um aproximadamente. En esta figura, también se observa un cúmulo que podría ser una acumulación de cobre, basándonos en las figuras de SEM, con una altura de 0.45um.

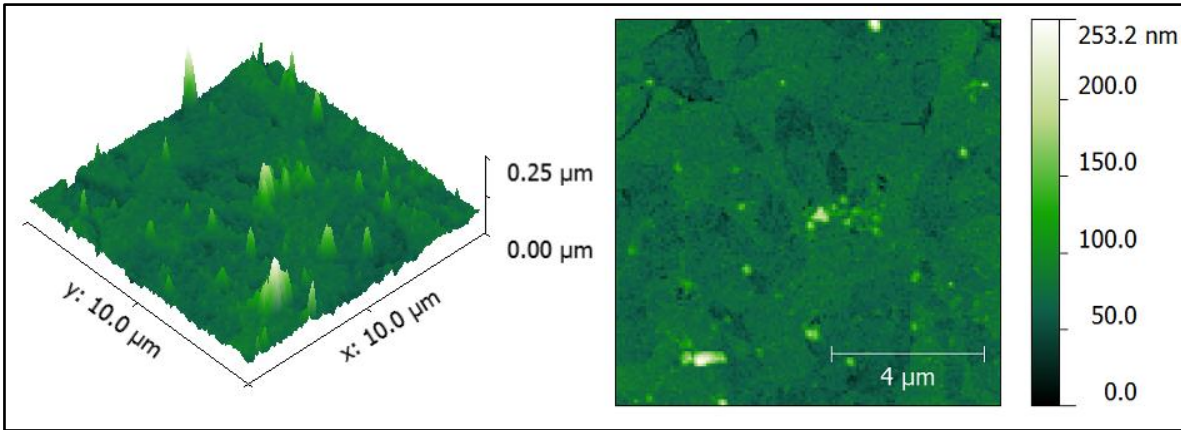


Figura 18. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 30s.

En la figura 18 se observa el incremento en el número de granos, aun mayor que en la figura 17. La muestra tiene una característica uniforme. Se aprecia que las fracturas se han reducido, aunque, considerando la figura 15, se sabe que aún están presentes. En esta figura no hay fracturas apreciables, por lo que su altura es desconocida. En esta figura, también se observa una mayor acumulación de cobre. Los granos tienen una altura máxima de 0.25μm.

| Muestras | Ra(nm) |
|----------|--------|
| 3s | 25 |
| 15s | 11.1 |
| 30s | 6.4 |

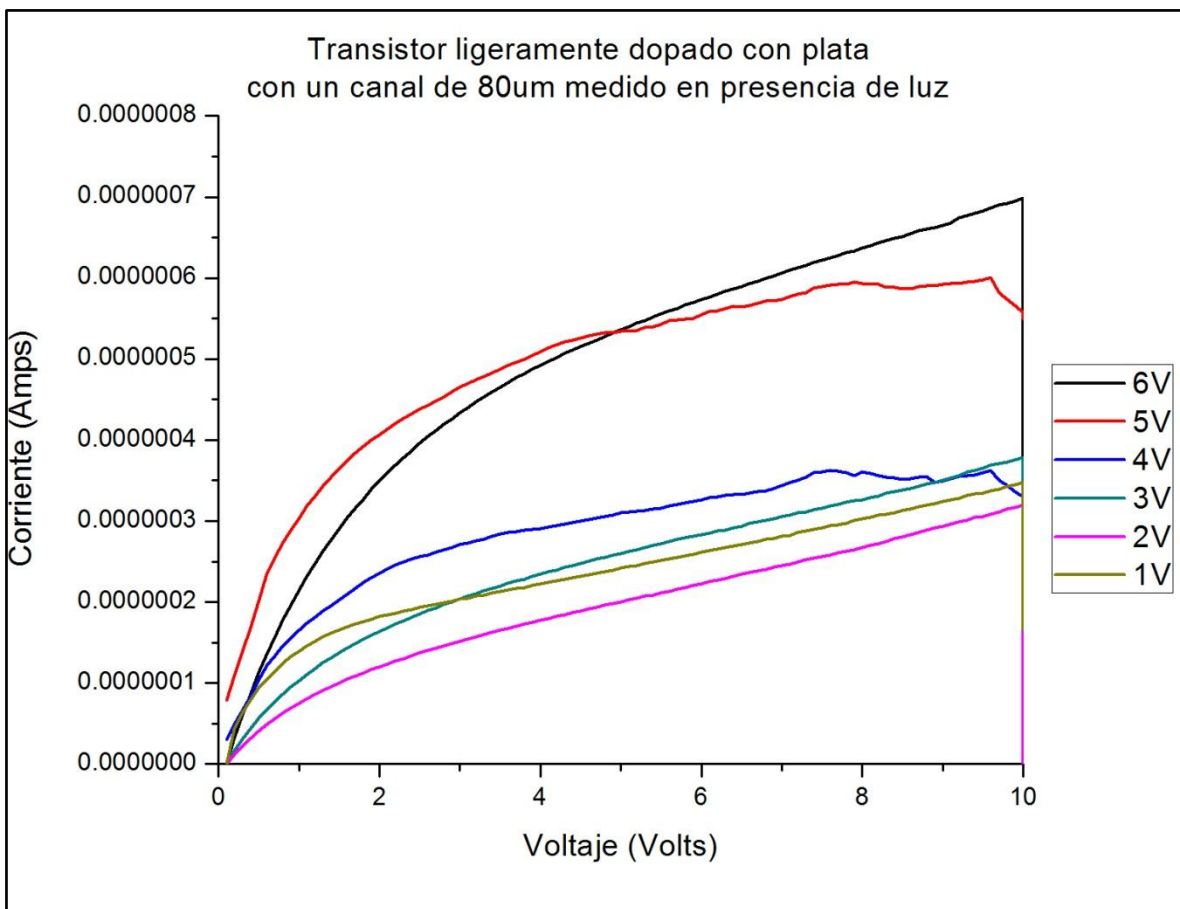
Tabla 8. Rugosidad

Aquí se presentan las rugosidades promedio (Ra) calculadas. Se calcularon usando el programa ya mencionado al inicio de esta sección, haciendo una línea desde la punta superior derecha a la punta inferior izquierda.

Otra característica por apreciar de los resultados de AFM, la altura máxima en la figura 16 es de 640nm, figura 17 el valor de altura máximo es de 450nm y en la figura 18 la altura máxima es de 253nm. Estas diferencias en la altura, pueden deberse a una mejor distribución del material y a la reducción de las fracturas. La rugosidad promedio nos muestra que el dopaje con cobre disminuye el tamaño de las partículas. La película se distribuye mejor, los granos disminuyen, y los granos de cobre están más dispersos.

4.6 Mediciones VI de transistores

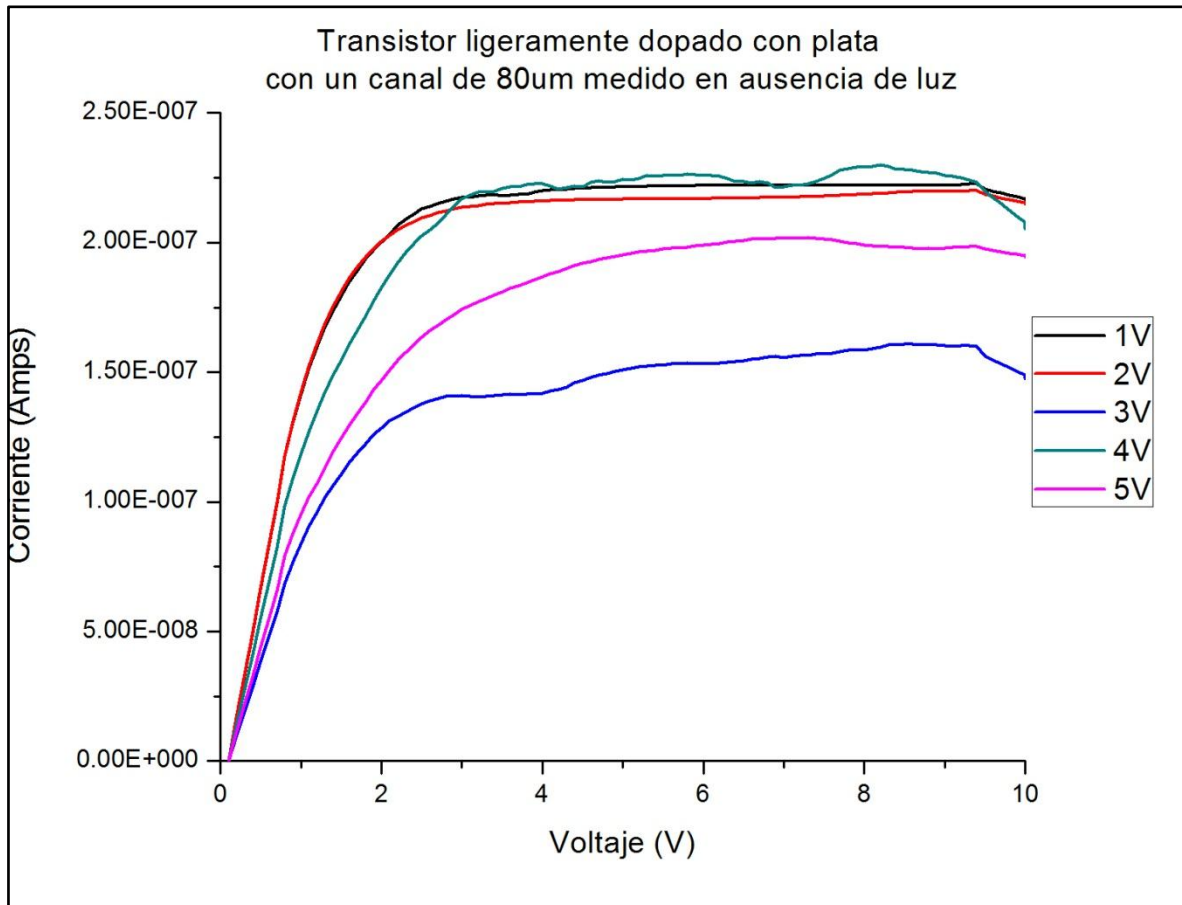
Las mediciones de VI muestran el comportamiento de los transistores en presencia y en ausencia de luz. Las mediciones se realizaron a transistores dopados con cobre y transistores dopados con plata, por cada dopante se realizaron dos concentraciones de dopaje, ligeramente dopados y altamente dopados, por lo que cuatro transistores fueron medidos. Los transistores medidos tienen un canal de 80 μ m. Para realizar las mediciones se utilizaron los equipos Keithley 2400 y una fuente de voltaje variable.



Gráfica 17. Transistor ligeramente dopado con plata medido en presencia de luz

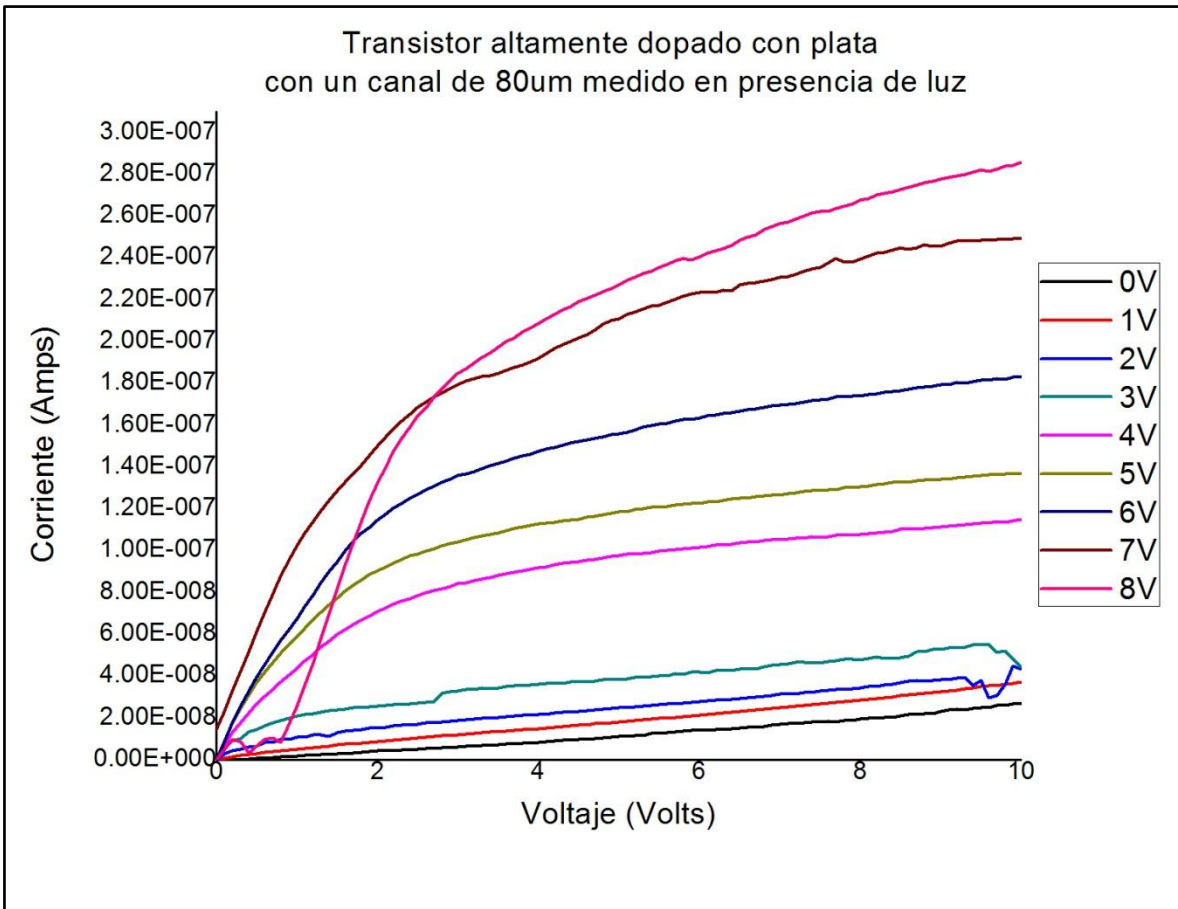
En la gráfica 17, el transistor genera una corriente de 650nA con un voltaje en compuerta de 6V. Las gráficas son similares al comportamiento de un transistor, tienen una tendencia a saturar, aunque no lo hacen apropiadamente. La región lineal que debe poseer un transistor (ubicado en los primeros niveles de

voltaje), seguido de la etapa de saturación (correspondiente a una línea horizontal que implica una corriente constante), no están claramente presentes, pero la forma de la gráfica se asemeja al de un transistor ideal.



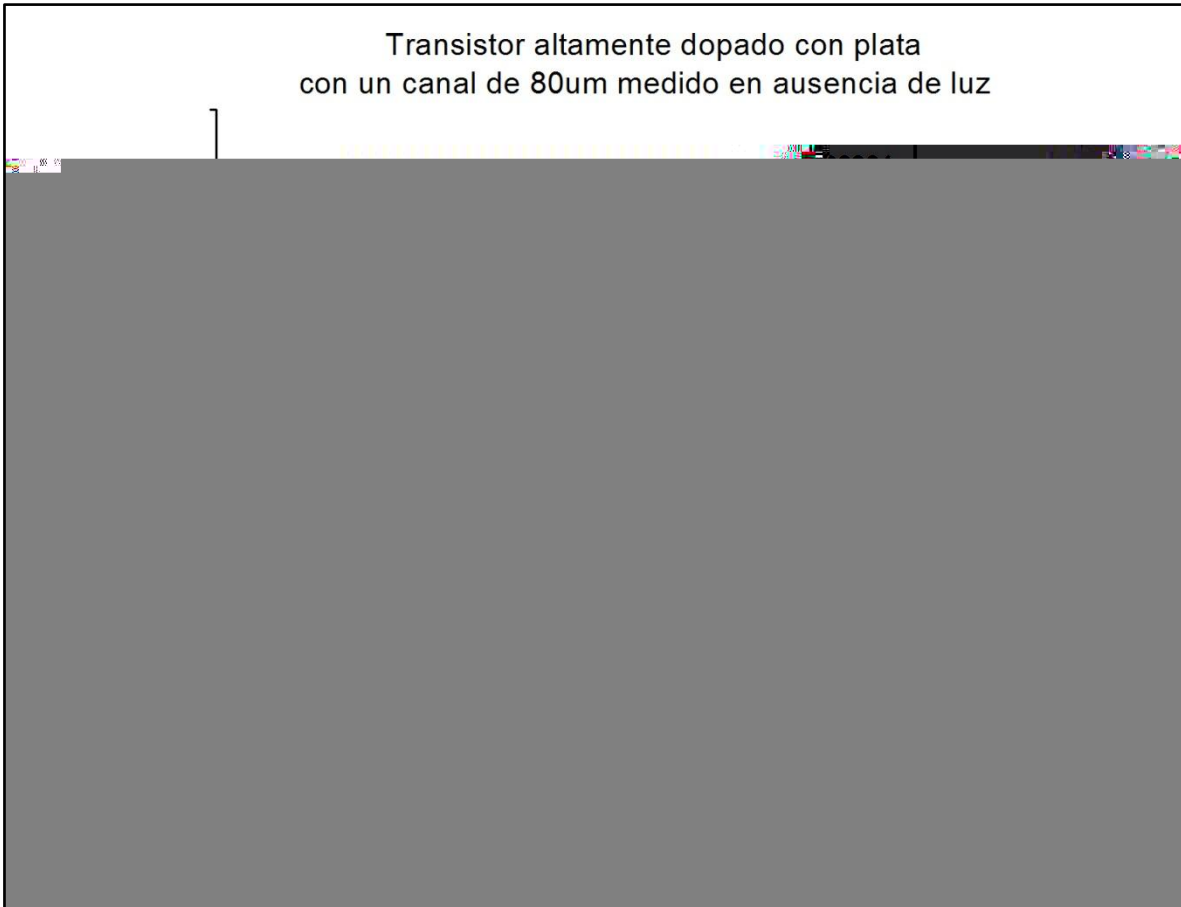
Gráfica 18. Transistor ligeramente dopado con plata medido en ausencia de luz

En la gráfica 18, el transistor genera una corriente de 225nA con un voltaje en compuerta de 1V o 2V. Observando la gráfica 19, la corriente es menos de la mitad de la que se genera en presencia de la luz. Los transistores saturan apropiadamente al alcanzar los 2.5 volts aproximadamente. Los transistores ligeramente dopados con plata generan mayor corriente en presencia de luz, y en ausencia de luz los transistores tienen un mejor comportamiento.



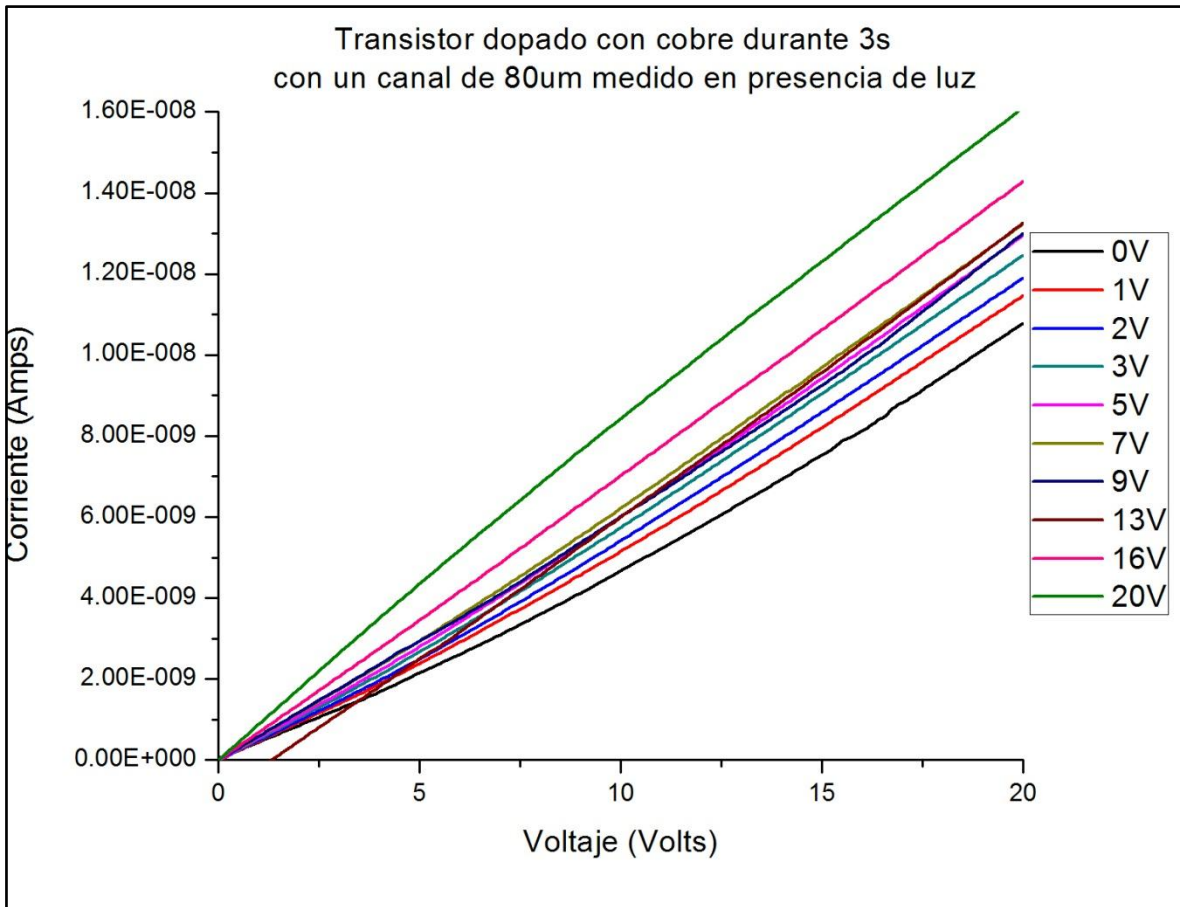
Gráfica 19. Transistor altamente dopado con plata medido en presencia de luz

En la gráfica 19, se observa que el transistor altamente dopado con plata genera una corriente de 280nA para un voltaje de compuerta de 8V. Al incrementar el voltaje de compuerta se observa que la corriente máxima incrementa, aunque no parece saturar, tampoco no presenta una región lineal apropiada. La corriente generada por los transistores ligeramente dopados con plata es el doble de la que genero el transistor altamente dopado con plata.



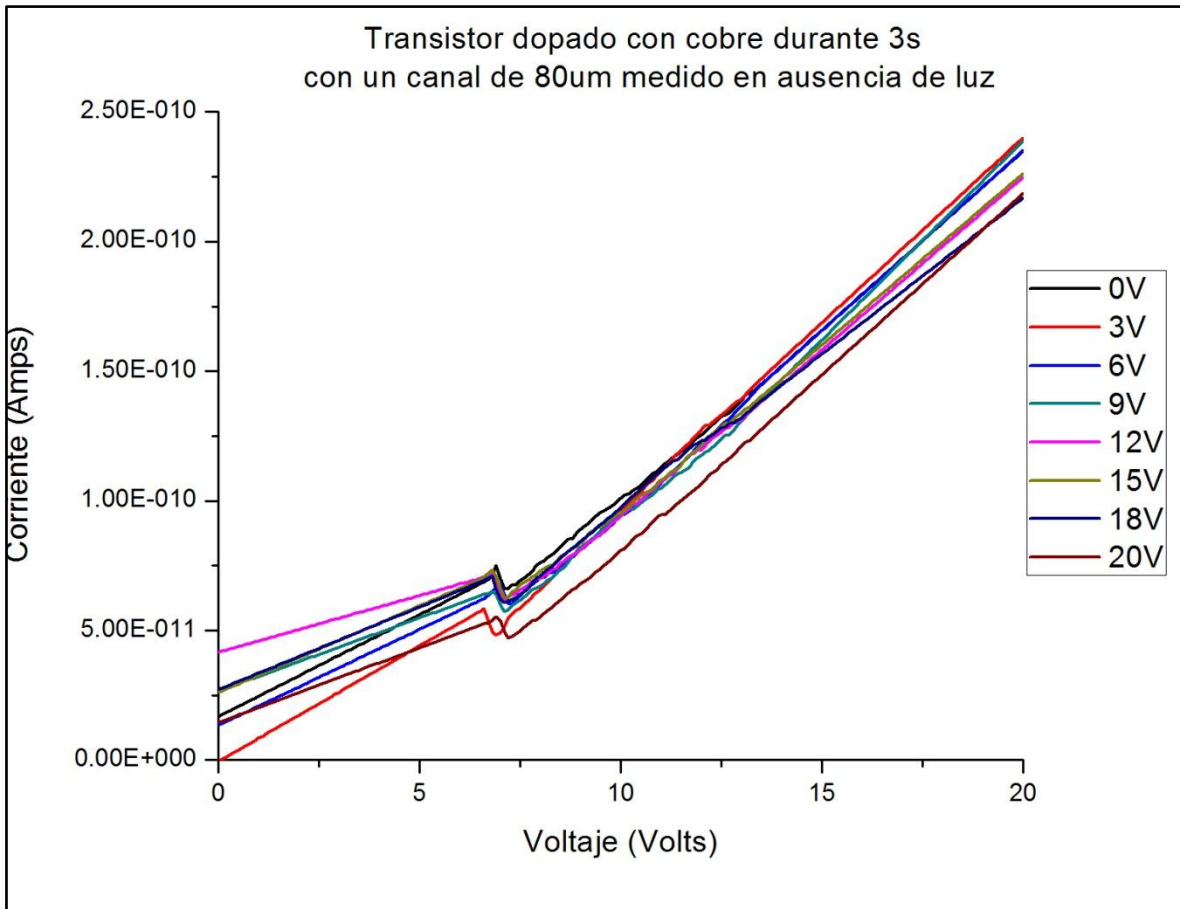
Gráfica 20. Transistor altamente dopado con plata en ausencia de luz

En la gráfica 20, se observa que el transistor altamente dopado con plata genera una corriente de 400nA para un voltaje de compuerta de 9V. La corriente generada con un voltaje de compuerta de 8V es de 300nA, el cual es una corriente similar a la mostrada en la gráfica 21. En la gráfica 20 se observa que el transistor satura apropiadamente, por lo que el transistor altamente dopado con plata cambia su comportamiento en presencia de luz, aunque genera menos corriente en presencia de la luz.



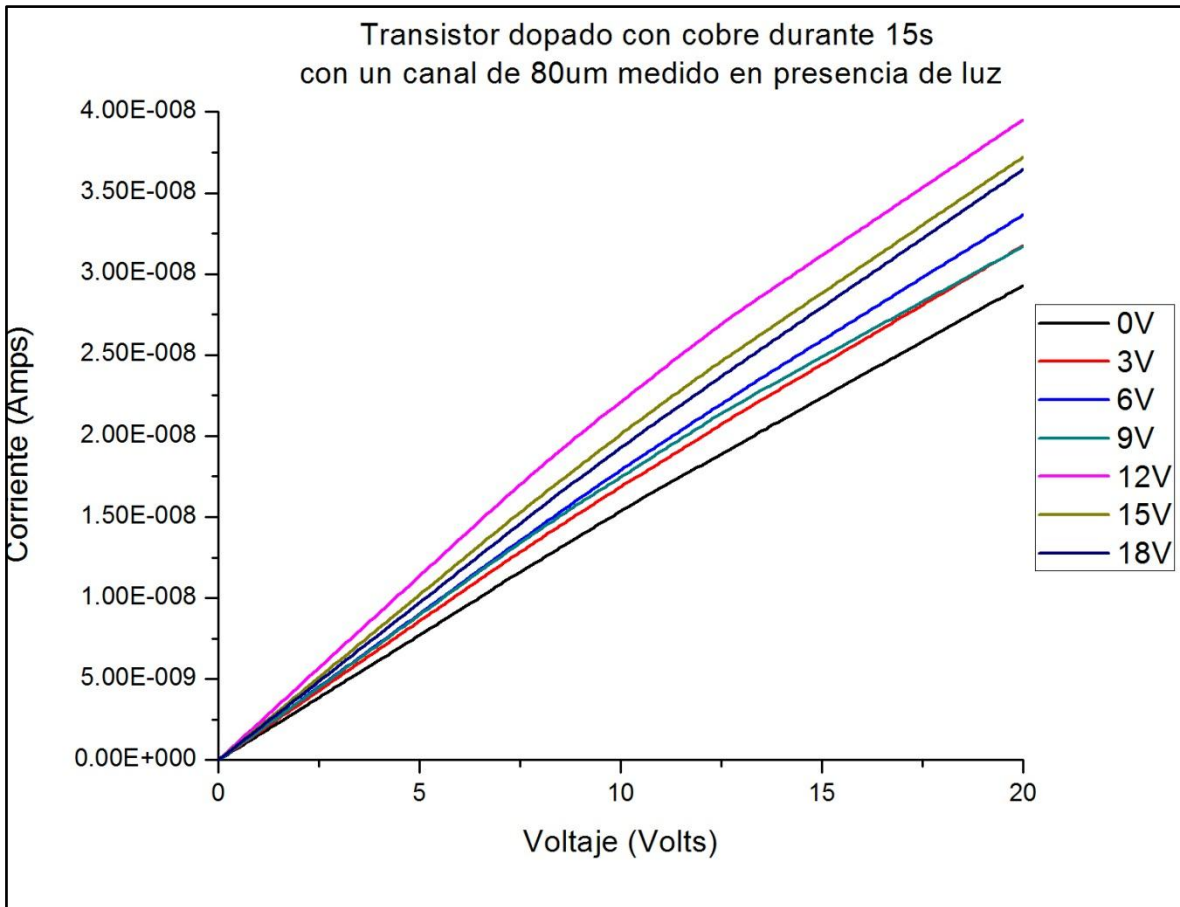
Gráfica 21. Transistor ligeramente dopado con cobre medido en presencia de luz.

En la gráfica 21 se observa que, para diferentes voltajes de compuerta el comportamiento del transistor es lineal. El transistor no satura, requiere voltajes de compuerta o fuente y drenaje más altos para poder observarse el comportamiento de saturación. El transistor generó una corriente de 16nA para un voltaje de compuerta de 20V.



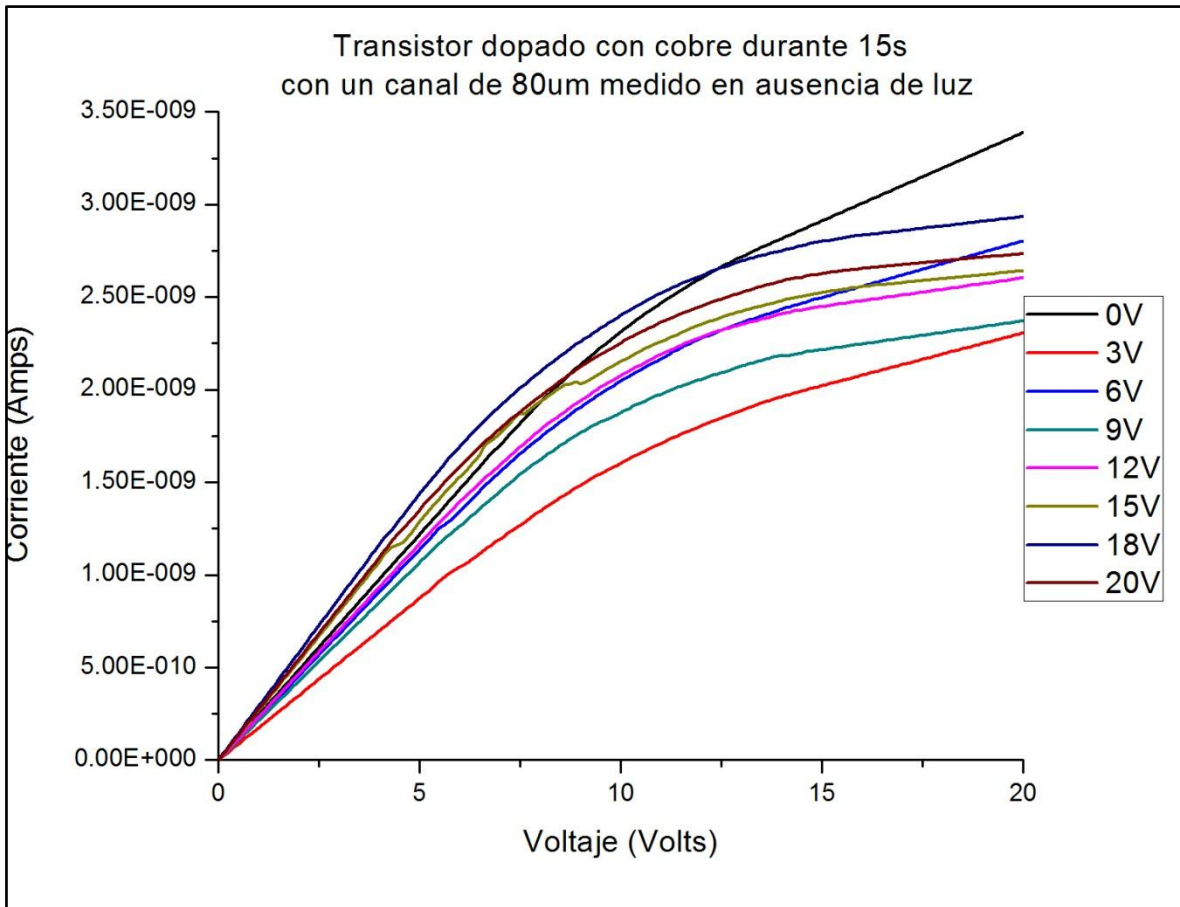
Gráfica 22. Transistor ligeramente dopado con cobre medido en ausencia de luz.

En la gráfica 22 se observa que el comportamiento del transistor en ausencia de luz es similar a diferentes voltajes de compuerta. El transistor genera menos de 1nA para cualquier voltaje de compuerta. En este transistor se observa una clara diferencia al realizar las mediciones en función de la luz.



Gráfica 23. Transistor altamente dopado con cobre medido en presencia de luz.

En la gráfica 23, se observa que el transistor generó una corriente de 37nA con un voltaje de compuerta de 12V. La corriente generada es el doble a la que genero el transistor ligeramente dopado con cobre, gráfica 23. El incremento en la corriente, es quizá, debido al incremento de cobre. Tomando en cuenta las gráficas de los transistores de plata, la plata como agente dopante ayuda a generar más corriente que el cobre en dopajes ligeros.



Gráfica 24. Transistor altamente dopado con cobre medido en ausencia de luz.

En la gráfica 24, se observa que el transistor generó una corriente 3nA para un voltaje en compuerta de 18V. La corriente generada por el transistor en presencia de luz es 10 mayor.

Los valores de corriente que generaron los transistores son muy bajos para ser considerados como transistores útiles. Los transistores de plata, tienen una mejor interacción con el CdS como agente dopante, permitiendo una mayor corriente. Como dopante, el cobre, no tiene ventaja en la fabricación de transistores. Ambos compuestos, CdS dopado con cobre y plata, presentaron cambios en su comportamiento eléctrico al ser expuestos a la luz. De tal manera que los transistores de plata pasan de un comportamiento deseado de un transistor a un comportamiento inesperado.

4.7 Comparación de resultados entre el dopaje con plata y cobre

Cuando se habla de las muestras dopadas con plata se refiere las muestras de la tesis de Ferrá González (51), quien con base en sus resultados muestra que el proceso de fabricación, dopaje y tratamiento térmico son similares, por lo que se decidió, en esta investigación, hacer una comparación entre el dopaje de plata y el de cobre.

En los resultados de transmitancia de las muestras dopadas con plata, se observa un incremento en los valores de transmitancia, específicamente en los valores energéticos de 2.75eV y 2.06eV. Las muestras ligeramente dopadas con plata tienen una transmitancia ubicada en 45% y 70% de transmitancia, las muestras altamente dopadas disminuyen su transmitancia hasta 25% aproximadamente. Las muestras dopadas con menor dopaje de cobre tienen un 52% de transmitancia, las muestras altamente dopadas con cobre tienen un porcentaje de 45% de transmitancia. El comportamiento en el espectro de las muestras dopadas con cobre y plata tiene similitudes, ambos tienen un alto nivel de transmitancia para valores de dopaje bajos, y un bajo nivel de transmitancia para valores de dopaje altos.

De acuerdo a los resultados de band gap, las películas de CdS fabricadas en CBD a 70 grados por 25 minutos con un tratamiento térmico de 200 grados, presentan un band gap de 2.47eV. Las muestras dopadas con plata tienen una reducción del band gap a 2.44 para la concentración más baja la cual es 2.5% de plata. El valor no se muestra constante, sube el valor a 2.51eV para una concentración de 10.5% pero pasado el 19% de plata continua bajando. Características similares muestra el dopaje con cobre. Como se observó en apartados anteriores, el dopaje con cobre genera una disminución en el band gap, pero este aumenta y empieza a tener un comportamiento inconsistente. El comportamiento del band gap parece ser semejante entre el dopaje de plata y cobre.

En los resultados de AFM, se puede observar que las películas adquieren una mayor uniformidad al incrementar el dopaje de cobre, de forma similar, se

observó que las muestras altamente dopadas con plata tienden a ser más uniformes. Las muestras de cobre presentan “vacíos” o una falta de granos en algunas partes de la película delgada, a diferencia de las películas delgadas de dopadas con plata, éstas no presentan ningún vacío. Los valores de rugosidad media para las muestras de cobre decrecen con el incremento de cobre en las películas siendo 25nm para un bajo dopaje y 6.4nm para un dopaje alto. En cambio, en las películas dopadas con plata los valores de rugosidad aumentan y disminuyen con el incremento de plata, siendo 14nm para un bajo dopaje, 39nm para un dopaje medio, y 10nm para un dopaje alto. Los valores de rugosidad aumentan y disminuyen conforme el dopaje de plata, pero de forma general se puede asumir que el dopaje con cobre permite una superficie más homogénea y tersa.

Las películas delgadas de CdS dopadas con plata presentan una fase AgS, pero, según la literatura, las películas delgadas de CdS dopadas con cobre no presentan una fase CuS o CuO. Ambos dopantes, plata y cobre, se introducen en la red de CdS, pero solo la plata reacciona químicamente con el CdS formando un nuevo compuesto.

Se fabricaron transistores de CdS dopados con plata y cobre, en concentraciones bajas y altas. Ambos compuestos, CdS:Cu y CdS:Ag, presentaron cambios en su comportamiento eléctrico al ser expuestos a la luz. Los transistores de plata generaron una mayor corriente, hasta 650nA con un voltaje de compuerta de 6V, a comparación de los transistores de cobre, los cuales generaron corrientes de 40nA para voltajes de compuerta de 20V. Entre ambos compuestos, el mejor candidato para la fabricación de transistores es el CdS dopado con plata.

Capítulo 5 Conclusiones

Se fabricaron películas delgadas de CdS por el método de depósito por baño químico y se les realizó un dopaje con cobre seguido del tratamiento térmico. A estas películas se les realizaron las caracterizaciones de espectroscopia, band gap, XPS, SEM y AFM. Se fabricaron transistores de CdS dopados con cobre y plata y se les realizó una caracterización de IV. Tales resultados fueron comparados con la literatura, y en el apartado 4.6 se compararon los resultados obtenidos con los del trabajo ahí referenciado, por la similitud del desarrollo de las películas delgadas.

Fue posible la creación de películas delgadas dopadas con cobre utilizando el método de intercambio de iones. Sumergiendo las películas delgadas en una solución que contiene nitrato cúprico. El contenido de cobre puede ser observado en los resultados de XPS. Aunque se requiere un estudio más detallado sobre el dopaje correcto del CdS, es decir, sugerir la molaridad apropiada para usar en la solución de nitrato cúprico y descubrir cuál es la relación entre el tiempo de dopaje y la concentración del dopante en el material.

Se observó que el material de CdS dopado con cobre, concuerda con los resultados expuestos y explicados por diversos autores (véase referencias bibliográficas). El CdS dopado con cobre presenta un cambio en el band gap, el cual disminuye con el dopaje (relacionado directamente con la transmitancia y la absorbancia) y un cambio morfológico (mayor uniformidad y granos más pequeños).

Con respecto al cambio en la estructura morfológica del material. En la literatura se ha observado que el CdS sin dopar usualmente se ve en forma de granos o granos tubulares. Al añadir un dopaje se espera observar un cambio. Aquí se observó que el material se vuelve más pequeño si lo comparamos con el fabricado por el autor Ferrá Gonzáles, el cual presenta un procedimiento similar. Además se vuelve más uniforme, permite al CdS soportar tensiones mecánicas del substrato y el dopante, el cual es cobre, se distribuye mejor.

Se pudo observar, para dopajes de cobre bajos, los valores de band gap parecen tener una tendencia a disminuir. Para valores de dopajes más altos, el valor del band gap se vuelve más uniforme, aunque tiene la desventaja de que el cobre pueda sustituir a los iones de cadmio, volviéndose el material en su mayoría cobre. La concentración de cobre y el valor del band gap podrían volverse fáciles de predecir, si el proceso de dopaje es el apropiado, como se expresó anteriormente.

Se realizó la comparación entre el dopaje con plata y el dopaje con cobre. De la comparación morfológica, se obtuvieron mejores resultados con el cobre, el cual disminuye la rugosidad promedio y permite el soporte de tensiones mecánicas. De la comparación de transmitancia, el dopaje con plata presenta un cambio más grande en la relación dopaje-transmitancia que las películas dopadas con cobre, aunque ambos parecen coincidir en los mismos valores de transmitancia para dopajes altos. En la comparación eléctrica, los transistores de CdS dopados con plata presentan un mejor comportamiento eléctrico, parecido a un transistor, además de generar una mayor corriente a comparación de los transistores fabricados con cobre. También se mostró que el material es fotosensible, puede incrementar la corriente eléctrica de los dispositivos creados con CdS y el dopante en presencia de luz.

Para complementar esta investigación, sería necesario llevar a cabo mediciones de XPS con muestras dopadas a diferentes tiempos de inmersión. La medición de XRD también sería necesaria para observar si hubo algún cambio en la estructura cristalina del material, además de mostrar si fue posible generar el material de CuS, aunque según la literatura, tal material no se genera cuando se realiza el dopaje. También sería necesario mejorar los transistores incrementando el espesor de los transistores y seleccionando apropiadamente la cantidad de dopaje que requieren. Tal estudio nos mostraría si hubo una mejora en las características eléctricas del material. También se sabe que el CdS es fotosensible, y se pudo comprobar en las caracterizaciones de VI que esa fotosensibilidad permanece ante diferentes grados de dopaje.

Referencias bibliográficas

1. *Cadmium sulphide thin-film transistors fabricated by low-temperature chemical-bath deposition.* **C. Voss, S. Subramanian, C. h. Chang.** 5819, Corvallis, Oregon. : Journal of Applied Physics, 2004, Vol. 96.
2. *Current status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films.* **S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande.** 117-161, India, Korea. : Current Applied Physics, 2010, Vol. 11.
3. *CdS nanofilms: Effect of film thickness on morphology and optical band gap.* **Suresh Kumar, Santosh Kumar, Pankaj Sharma, Vineet Sharma, S. C. Katyal.** 123512, India. : Journal of Applied Physics, 2012, Vol. 112.
4. *Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications.* **P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. García, O.L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I.T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M.E. Rincón.** 313-344, s.l. : Solar energy materials and solar cells, 1997, Vol. 52.
5. **Xianwu Zeng, Yong X. Gan.** Nanocomposite for photovoltaic energy conversion. *Advances in composite materials for medicine and nanotechnology.* USA : s.n.
6. **Mazzotti, Diana Gabriela Vásquez.** Películas delgadas de teflón y nanocompuestos metal-dielectrico producidos por técnicas DC y RF Magnetron Sputtering. Lima, Perú : Universidad nacional de ingeniería, 2008. Tesis de titulación.
7. *Electrodeposition and Microelectronics.* **Deligiami, H.** s.l. : Electrochemical Society Interface, 2006.
8. *Electrodeposition and Nanobiosystems.* **Schwartz, Daniel T.** s.l. : Electrochemical Society Interface, 2006.

9. *Band-Gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting.* **Murphy, A. B.** 1326-1337, Australia : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2007, Vol. 91.
10. *Band Gap determination by absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60-x) V₂O₅-40TeO₂-xSb₂O₃ glasses.* **Dariush Souri, Kobra Shomalian.** 1597-1601, Iran. : Non-Crystalline Solids, 2009, Vol. 355.
11. *An alternative procedure for the determination of the optical band gap and thickness of amorphous carbon nitride thin films.* **L. Escobar Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Muhl, S. Rodil, E. Viguera Santiago.** 412-415, D.F. Mexico : Applied Surface Science, 2007, Vol. 254.
12. *Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies.* **Shaji Varghese, Mercy Iype, E.J. Mathew, C. S. Menon.** 1078-1083, India : Materials Letters, 2002, Vol. 56.
13. *Temperature dependent photosensitivity of Cu doped CdS thin film.* **Richa Pandal, Swati Pandya, Vandana Rathore, Manoj Rathore, Vilas Shelke, Nitu Badera, Deepti Jain, L. S. Sharathchandra, M. Gangrade, V. Ganesan.** 267-268, Bhopal : American Institute of Physics, 2011, Vol. 1349.
14. *Ammonia free growth of CdS thin films by chemical bath technique.* **A. Jaber, S. N. Alamri, M.S. Aida.** 2011, AIP conference proceedings, págs. 81-82.
15. *Formation of p-type CdS thin films by laser-stimulated copper diffusion.* **T. D. Dzhafaron, M. Altunbas, A. I. Kopya, V. Novruzov, E. Bacaksiz.** L125-L128, Istanbul Turkey : Applied Physics , 1999, Vol. 32.
16. *Cu-doping effects on the physical properties of cadmium sulfide thin films.* **N.A. Shah, R.R. Sagar, W. Mahmood, W.A.A. Syed.** 185-189, Pakistan : Alloys and compounds, 2011, Vol. 512.

17. *Synthesis and characterizations of CdS nanorods by SILAR method: effect of film thickness.* **D. S. Dhawale, D. P. Dubal, M. R. Phadatare, J. S. Patil, C. D. Lokhandle.** 5009-5015, Kolhapur, India. : J Mater Science, 2011, Vol. 46.
18. *Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films.* **A. Cortes, H. Gómez, R. E. Marotti, G. Riveros, E. A. Dalchiele.** 21-34, Chile y Uruguay : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, Vol. 82.
19. *Physical properties and characterization of Ag doped thin films.* **N. A. Shah, A. Nazir, W. Mahmood, W. A. A. Syed, S. Butt, Z. Ali, A. Maqsood.** 27-32, Pakistan : Journal of Alloys and Compounds, 2011, Vol. 512.
20. *Light emission of CdS(Cu)/CdS thin-film diode.* **T. Abe, J. Sato, S. Ohashi, M. Watanabe, Y. Kashiwaba.** 1058-1018, Morioka, Japan. : Phys. Stat. Sol., 2002, Vol. 229.
21. *Characterisation of CdS/CdTe heterojunction solar cells by current-voltage measurements at various temperatures under illumination.* **Thitinai Gaewdang, Ngamnit Wongcharoen, Tiparatana Wongcharoen.** 299-304, Thailand : Energy Procedia, 2012, Vol. 15.
22. *Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers.* **R. Ochoa Landín, J. Sastre Hernández, O. Vigil Galan, R. Ramírez Bon.** 208-214, Queretaro : Solar energy, 2010, Vol. 84.
23. *Physical properties of CdS thin film grown by chemical bath deposition with directly immersed ultrasonication module.* **MaengJun Kim, SungHo Lee, SangHo Sohn.** 1787-1793, republic of Korea : Thin solid films, 2011, Vol. 519.
24. *Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells prepared by non/vacuum processing.* **Kunihiko Tanaka, Masatoshi Oonuki, Noriko Moritake, Hisao Uchiki.** 583-587, Japon : Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, Vol. 93.
25. *Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors.* **G. Arreola Jardon, L. A. Gonzales, L. A. García Cerda, B. Gnade,**

M. A. Quevedo López, R. Ramírez Bon. 517-520, Queretaro, Mexico. : Thin Solid Films, 2010, Vol. 519.

26. *Field-effect transistor based on nanometric thin CdS films.* **B. Mereu, G. Sarau, E. Pentia, V. Draghici, M. Lisca, T. Botila, L. Pintilie.** 260-263, Romania : Materials Science and Engineering B, 2004, Vol. 109.

27. *Chemical bath deposition of CdS channel layer for fabrication of low temperature-processed thin-film transistors.* **Ji-Hye Kwon, Joo-Seob Ahn, Heesun Yang.** 84-89, Korea : Current Applied Physics, 2013, Vol. 13.

28. *CdS films growth by ammonia free chemical bath deposition technique.* **A. Y. Jaber, S. N. Alamri, M. S. Aida.** 3845-3849, Al-Madinah, Saudi Arabia. : Thin Solid Films, 2012, Vol. 520.

29. *Effect of indium doping level on certain physical properties of CdS films deposited using an improved SILAR technique.* **K. Ravichandran, V. Senthamiselvi.** 439-444, Tami Nadu, India. : Applied Surface Science, 2013, Vol. 270.

30. *Carrier recombination in Cu doped CdS thin films: photocurrent and optical studies.* **Richa Panda, Vandana Rathore, Manoj Rathore, Vilas Shelke, Nitu Badera, L. S. Sharath Chandra, Deepti Jain, Mohan Gangrade, T. Shripati, V. Ganesan.** 5086-5093, India : Applied Surface Science, 2012, Vol. 258.

31. *Flow rate effect on surface morphology of Cu doped CdS thin film by spray pyrolysis technique.* **Richa Panda, Vandana Rathore, Manoj Rathore, Vilas Shelke, Nitu Badera, Deepti Jain, M. Gangrade, V. Ganesan.** Bhopal : American Institute of Physics, 2012, Vol. 773.

32. *Synthesis, structural and photocatalytic studies of Mn-doped CdS nanoparticles.* **Ruby Chauhan, Ashavani Kumar, Ram Pal Chaudary.** 645-657, Longowal and Kurukshetra, India. : Res Chem Intermed, 2012, Vol. 39.

33. *Optical and electron spin resonance studies of coprecipitated CdCuS($x=0-0.15$) semiconductor nanoparticles capped with thiophenol.* **S. Sambasivam, Jung Hyun Jeon, Byung Chun Choi, Kwon Taek Lim, Sang Su Kim, Tae Kwon Song.** Korea : Journal of Material Research, 2011, Vols. vol. 26, no. 5.
34. *Thermally deposited Ag-doped CdS thin film transistors with high-k rare-earth oxide NdO as gate dielectric.* **Gogoi, P.** 341-344, Assam, India. : Semiconductors, 2012, Vols. vol 47, no. 3.
35. *Physical and electrical characterization of CdS films deposited by vacuum evaporation, solution growth and spray pyrolysis.* **H. Chavez, M. Jordan, J. C. McClure, G. Lush, V. P. Singh.** 151-154, Texas, USA. : Journal of Materials Science: Materials in electronics, 1997, Vol. 8.
36. *Effect of EDTA concentration on the physical and optical properties of CdS thin films.* **T. Prem Kumar, K. Sankaranarayanan.** 27-34, India : The canadian journal of chemical engineering, 2013, Vol. 91.
37. *Non-mass-analyzed Ion Implantation Equipment for high Volume Solar Cell Production.* **A. J. Armini, S. N. Bunker, M. B. Spitzer.** 895-899, San Diego, California. : Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1982.
38. *Characterization of undoped and Cu doped CdS thin films using photothermal and other techniques.* **M. Paulraj, S. Rumkumar, K. P. Varkey, K. P. Vijayakumar. C. Sudha Kartha, K. G. M. Nair.** No.3, 425-434, India. : Physical Status Solids, 2005, Vol. 202.
39. *Annealing-induced modifications in physicochemical and optoelectronic properties of Ag-doped nanostructured CdS thin films.* **Vidya S. Taur, Rajesh A. Joshi, Ramphal Sharma.** Aurangabad, India. : International Journal of Photoenergy, 2012, Vol. 2012.
40. *Structural, morphological and optical properties of Na and K dual doped CdS thin film.* **S. Mageswari, L. Dhivya, Balan Palanivel, Ramaswamy Murugan.** 41-45, Puducherry, India. : Journal of Alloys and Compounds, 2012, Vol. 542.

41. *Characterization of gallium-doped CdS thin films grown by chemical bath deposition.* **Hani Khallaf, Guangyu Chai, Oleg Lupan, Lee Chow, S. Park, Alfons Schulte.** 4129-4134, Florida, USA. : Applied Surface Science, 2009, Vol. 255.
42. *Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition.* **Jae-Hyeong Lee, Jun-Sin Yi, Kea-Joon Yang, Joon-Hoon Park, Ryum-Duk Oh.** 344-348, Suwon and Chungju, South Korea. : Thin Solid Films, 2003, Vols. 431-432.
43. *EPR and photoluminescence properties of Mn doped CdS nanoparticles synthesised via co-precipitation method.* **Atul K. Gupta, Ram Kripal.** 626-631, Allahabad, India. : Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy., 2012, Vol. 96.
44. *Fabrication and modification of chemical deposited nanocrystalline cadmium sulphide thin film in presence of impurity.* **Atefeh Jafari, Azmi Zakarai.** 617-620, Malaysia : International Conference on Fundamental and Applied Sciences, 2012, Vol. 1482.
45. *Structural, optical and electrical properties of Ni-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis.* **A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, A. Louardi, T. Chtouki, B. Elidrissi, H. Erguig.** 53-59, Morocco. : Journal of Alloys and Compounds, 2013, Vol. 557.
46. *Ultrasound-assisted microwave preparation of Ag-doped CdS nanoparticles.* **Jun Ma, Guo'an tai, Wanlin Guo.** 534-540, PR China. : Ultrasonics Sonochemistry, 2010, Vol. 17.
47. *Spectral red shift in the Ag doped CdS quantum dots.* **M.A. Gondal, M.A. Dastageer.** 419-424, Saudi Arabia : Applied Physics B: Lassers and optics, 2011, Vol. 106.

48. *Firs-principle study of optical properties of Cu-doped CdS.* **Ping Li, Chang-wen Zhang, Jie Lian, Miao-juan Ren, Pei-ji Wang, Xiao-hong Yu, Shang Gao.** 45-52, People's Republic of China : Optics Communications, 2013, Vol. 295.

49. *Photoelectronic properties of (Cu, Fe, Al) incorporated CdS thin films.* **H.H. Afify, I. K. El Zawawi, i. K. Battisha.** 497-502, Cairo, Egypt : Journal of materials science: Materials in electronics, 1999, Vol. 10.

50. *The effect of annealing temperature on structural and optical properties of undoped and Cu doped CdS thin films.* **R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar, D. Krishnamoorti, C. Sankar.** 1098-1102, Tamil Nadu, India. : Optik, 2012, Vol. 123.

51. **Rogelio, Ferrá González Sergio.** Características ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas de CdS dopadas con plata y depositadas mediante CBD para desarrollo de FETS. Hermosillo, Sonora, México : Universidad de Sonora, 2013.

Listas

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Depósito por baño químico | 5 |
| Figura 2. Depósito por vapor químico | 6 |
| Figura 3. Pirólisis por rocío..... | 9 |
| Figura 4. Depósito por Sputtering..... | 10 |
| Figura 5. Magnetron Sputtering..... | 12 |
| Figura 6. Electro-deposito por DC | 13 |
| Figura 7. Espectroscopia..... | 14 |
| Figura 8. Microscopia de fuerza atómica..... | 19 |
| Figura 9. Difracción de rayos X | 22 |
| Figura 10. Espectroscopia foto-electrónica de rayos X | 23 |
| Figura 11. Microscopía electrónica de barrido..... | 26 |
| Figura 12. Esquema de una medición de VI | 28 |
| Figura 13. Imagen de SEM de la película CdS-dopada durante 3 segundos con una amplificación de imagen de 10K..... | 64 |
| Figura 14. Imagen de SEM de la película CdS dopada durante 15 segundos con una amplificación de imagen de 10K..... | 65 |
| Figura 15. Imagen de SEM de la película CdS dopada durante 30 segundos con una amplificación de imagen de 10K..... | 66 |
| Figura 16. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 3s. | 68 |
| Figura 17. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 15s. | 69 |
| Figura 18. Medición de AFM de la muestra de CdS dopada con cobre durante 30s. | 70 |

Lista de Ecuaciones

| | |
|--------------|----|
| Ec. 1 | 15 |
| Ec. 2 | 16 |
| Ec. 3 | 16 |
| Ec. 4 | 16 |
| Ec. 5 | 16 |
| Ec. 6 | 16 |
| Ec. 7 | 17 |
| Ec. 8 | 17 |
| Ec. 9 | 21 |
| Ec. 10 | 24 |
| Ec. 11 | 28 |
| Ec. 12 | 29 |
| Ec. 13 | 37 |
| Ec. 14 | 37 |
| Ec. 15 | 37 |
| Ec. 16 | 37 |
| Ec. 17 | 37 |
| Ec. 18 | 37 |

Lista de gráficas

| | |
|--|----|
| Gráfica 1. Transmitancia del grupo A. | 43 |
| Gráfica 2. Transmitancia del grupo B. | 44 |
| Gráfica 3. Transmitancia del grupo C. | 45 |
| Gráfica 4. Absorbancia del grupo D. | 46 |
| Gráfica 5. Absorbancia del grupo E. | 48 |
| Gráfica 6. Absorbancia del grupo F. | 49 |
| Gráfica 7. Absorbancia del grupo G. | 50 |

| | |
|--|----|
| Gráfica 8. Band Gap del grupo A. | 53 |
| Gráfica 9. Band Gap del grupo B. | 54 |
| Gráfica 10. Band Gap del grupo C. | 55 |
| Gráfica 11. Band Gap del grupo D. | 56 |
| Gráfica 12. Band Gap del grupo E. | 57 |
| Gráfica 15. Band Gap de todos los grupos. | 59 |
| Gráfica 16. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 6s. | 60 |
| Gráfica 17. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 12s. | 61 |
| Gráfica 18. Imagen de la muestra de CdS dopada con cobre durante 60s. | 62 |
| Gráfica 19. Transistor ligeramente dopado con plata medido en presencia de luz | 71 |
| Gráfica 20. Transistor ligeramente dopado con plata medido en ausencia de luz | 72 |
| Gráfica 21. Transistor altamente dopado con plata medido en presencia de luz .. | 73 |
| Gráfica 22. Transistor altamente dopado con plata en ausencia de luz | 74 |
| Gráfica 23. Transistor ligeramente dopado con cobre medido en presencia de luz. | 75 |
| Gráfica 24. Transistor ligeramente dopado con cobre medido en ausencia de luz. | 76 |
| Gráfica 25. Transistor altamente dopado con cobre medido en presencia de luz. | 77 |
| Gráfica 26. Transistor altamente dopado con cobre medido en ausencia de luz. . | 78 |

Lista de tablas

| | |
|---------------------------|----|
| Tabla 1. Band Gap A..... | 53 |
| Tabla 2. Band Gap B..... | 54 |
| Tabla 3. Band Gap C..... | 55 |
| Tabla 4. Band Gap D..... | 56 |
| Tabla 5. Band Gap E..... | 57 |
| Tabla 6. Band Gap F..... | 58 |
| Tabla 7. Band Gap G. | 58 |
| Tabla 8. Rugosidad | 70 |

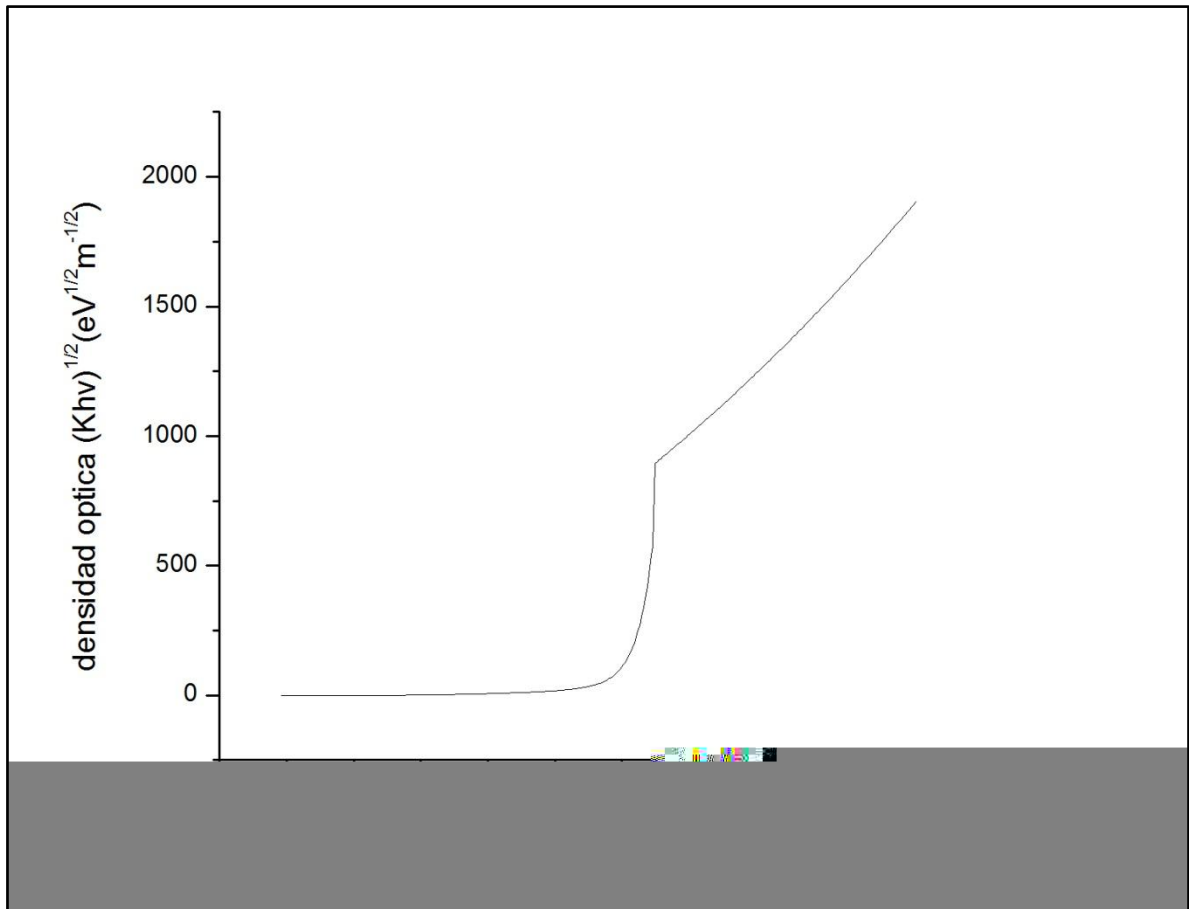
Anexo - Obtención del band gap

Para realizar el procedimiento será necesario utilizar el programa Origin 8. Se utilizara una hoja de trabajo nueva con 5 columnas disponibles.

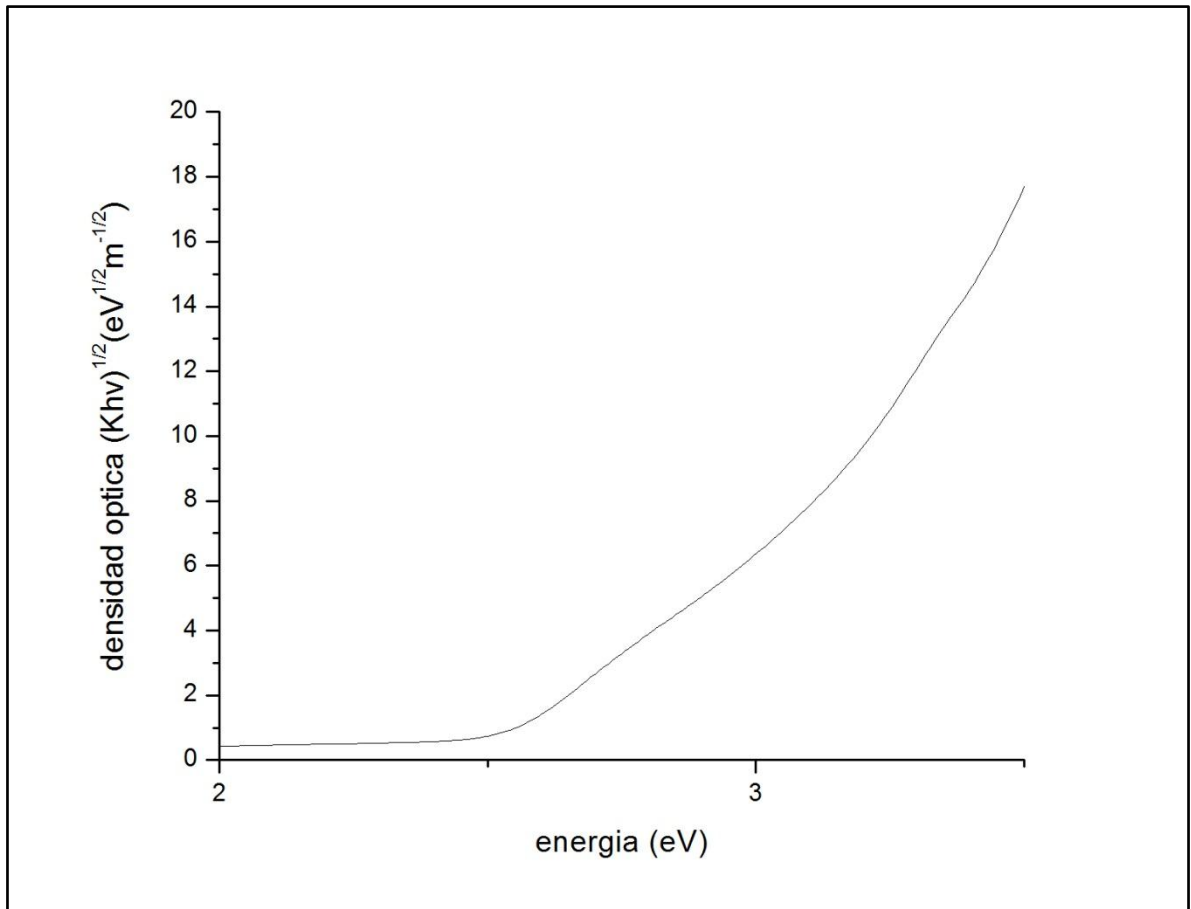
Procedimiento para calcular el band gap:

- 1- Colocar en la columna A los valores de longitud de onda y en la columna B los valores de transmitancia.
- 2- En la columna C irán los valores de energía (eV). A la columna C, se le dara click izquierdo y se seleccionara "set colum values" y se introducira " $1239.83/Col(A)$ ".
- 3- En la columna D irán los valores de absorbancia calculados de la transmitancia. Para ello, se seleccionara también "set colum values" de la columna D y se introducirá " $\log(1/(col(B)/100))$ ".
- 4- En la columna E irán los valores de densidad óptica. En la columna D, se seleccionara "set colum values" y se introducirá " $(Col(C)*Col(D))^2$ ".
- 5- En las propiedades de la columna C, se cambiara el valor de eje y a eje x utilizando la opción "set as - X".
- 6- Se graficará la columna C contra la E.

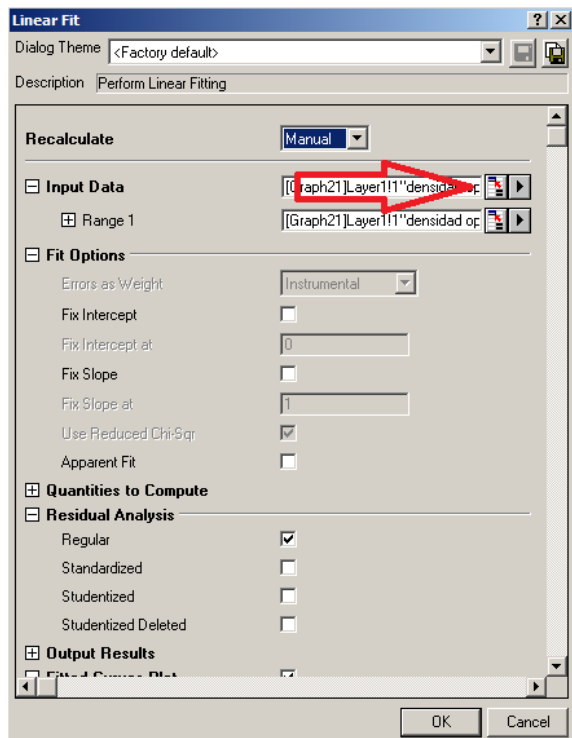
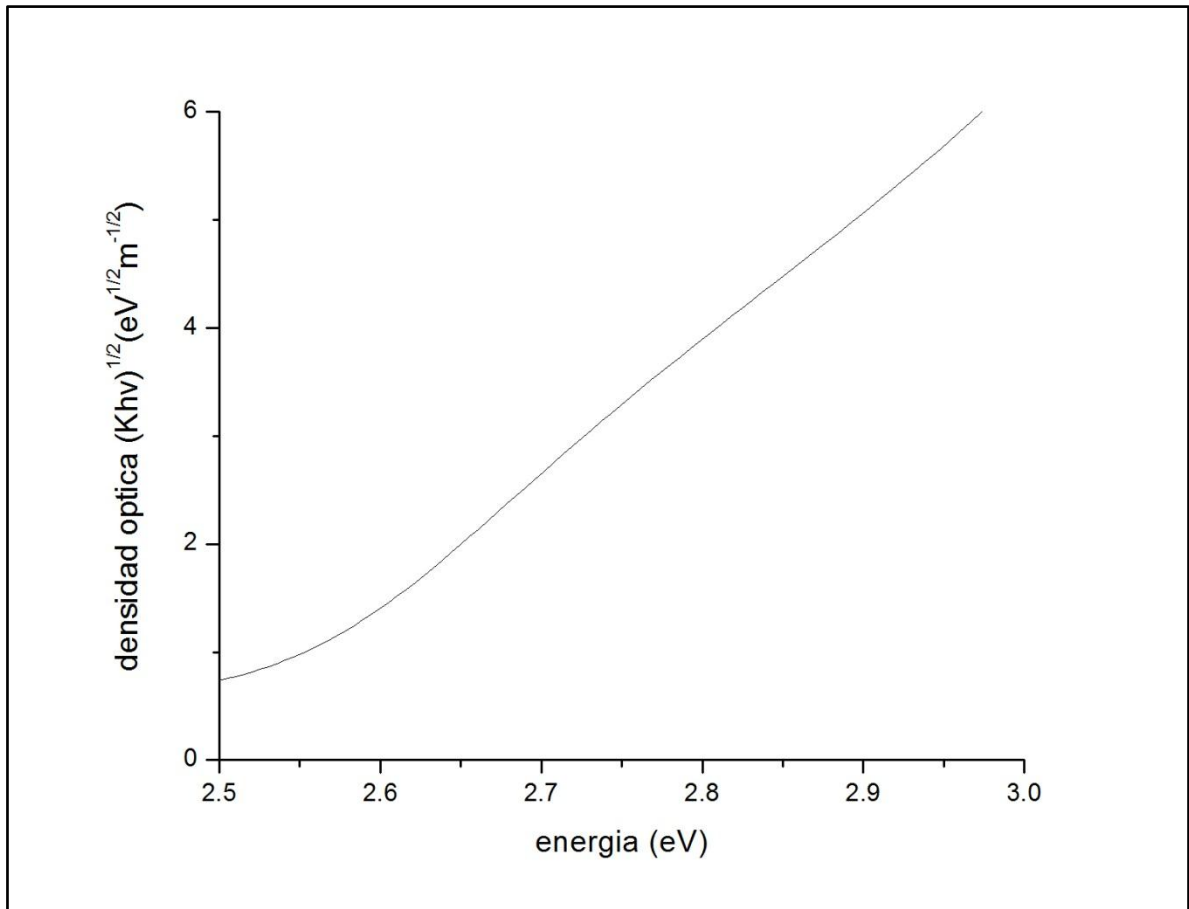
Ahora se procederá a realizar el método gráfico para obtener el band gap de la gráfica obtenida. Como nota, para las mediciones en las cuales se realizó la obtención de la absorbancia, no es necesario realizar el paso 3 pues ya se tienen los valores de absorbancia.



Esta gráfica es usualmente referida como gráfica de Tauc. En este paso se buscara la curva en la cual se dispara el valor de densidad óptica. Por un lado es evidente que hay un levantamiento entre 4 y 4.5 eV, pero si conocemos el material al que queremos obtener el band gap, sabemos que este levantamiento es debido al substrato mismo y no al material depositado. El vidrio impide el paso en las longitudes de onda que están por debajo de los 300nm, valor equivalente a los 4.15eV. Ahora nos pondremos a buscar el levantamiento donde sabemos que puede estar, entre 2 y 3.5 eV.

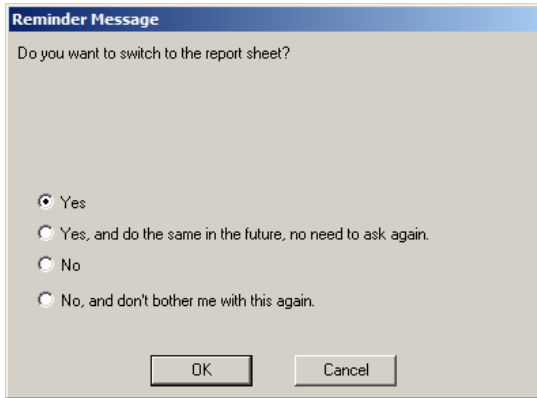


Ahora tenemos el levantamiento que estamos buscando. Procederemos a seleccionar un rango más pequeño, que será de 2.5eV a 3eV y en el eje Y de 0 a 6.



En este paso buscaremos la herramienta fit linear en “Analysis – fitting – Fit linear – open dialog”. Seleccionaremos input data y tomaremos la primera sección recta después de la curva.

Al tomar la sección de los valores se da click al botón de OK. Hay que tomar en cuenta que el número de puntos a tomar y desde donde empiecen y terminen los puntos puede cambiar ligeramente los valores a obtener del band gap.



En la hoja de trabajo, en la sección “Fit linear” se ubicaran los valores de “Slope” e “Intercept”.

Como último paso, se dividirá el valor de “Intercept” entre el valor de “Slope” y se obtendrá el valor de band gap. Hay que tomar en consideración

que los valores obtenidos serán valores absolutos, pues no hay band gaps negativos.

Linear Fit (22/07/2013 16:42:03)

Notes

Input Data

Parameters

| | | Value | Standard Error |
|-----------------|-----------|-----------|----------------|
| densidad optica | Intercept | -30.65455 | 0.13515 |
| | Slope | 12.33242 | 0.04904 |

Statistics

| | densidad optica |
|-------------------------|-----------------|
| Number of Points | 46 |
| Degrees of Freedom | 44 |
| Residual Sum of Squares | 0.03215 |
| Adj. R-Square | 0.99929 |

Summary

| | Intercept | | Slope | | Statistics |
|-----------------|-----------|---------|----------|---------|---------------|
| | Value | Error | Value | Error | Adj. R-Square |
| densidad optica | -30.65455 | 0.13515 | 12.33242 | 0.04904 | 0.99929 |

ANOVA

| | | DF | Sum of Squares | Mean Square | F Value | Prob>F |
|-----------------|-------|----|----------------|-------------|-------------|--------|
| densidad optica | Model | 1 | 46.20705 | 46.20705 | 63246.17516 | 0 |
| | Error | 44 | 0.03215 | 7.3059E-4 | | |
| | Total | 45 | 46.2392 | | | |

Fitted Curves Plot

densidad optica

Sheet1 FitLinear1 FitLinearCurves1