



# Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y naturales

Departamento de Física

## Síntesis y Caracterización de Capas Materiales de CuS, PbS y CdS.

Trabajo de tesis para obtener el título de Licenciado  
en Física que presenta:

**Ricardo Ortega Arenas**

Directores de tesis:

Director: **Dr. Santos Jesús Castillo**

Codirectora: **Dra. Aned de León Flores**

Asesora: **Dra. Alvarado Rivera Josefina**

Agosto de 2011

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



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

*Dedico con todo mi amor y cariño a mi madre.*

## *Agradecimientos*

*Agradezco a mis padres con todo mi ser, quienes supieron darme ánimos y apoyo para seguir estudiando. Además, agradezco el apoyo de los doctores Thom Piteris y Eduardo Verdín quienes me ayudaron en la medición de las características físicas de las muestras, agradezco también a la Dra. Josefina Alvarado por tenerme tanta paciencia, a mis amigos que me supieron alentar. Y sobre todo a esta hermosa casa de estudios que me ofreció lo necesario para mi desarrollo profesional.*

## Contenido

<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>6</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>4</b>
<b>1 Antecedentes</b> .....	<b>6</b>
1.1 Semiconductores .....	11
1.1.1 Conductividad eléctrica .....	14
1.1.2 Semiconductores intrínsecos .....	17
1.1.3 Semiconductores extrínsecos .....	22
1.1.4 Semiconductores compuestos .....	25
1.2 Aplicaciones de materiales semiconductores .....	27
1.3 Detalles de baño químico .....	27
1.3.1 Reacciones de precipitación .....	28
<b>2 Objetivos</b> .....	<b>31</b>
2.1 Objetivo general .....	31
2.2 Objetivos particulares .....	31
<b>3 Desarrollo Experimental</b> .....	<b>32</b>
3.1 Elaboración de películas .....	32
3.1.1 Preparación de películas de CdS .....	33
3.1.2 Preparación de películas de CuS .....	34
3.1.3 Preparación de películas de PbS .....	36
3.2 Composición química .....	37
3.2.1 Espectroscopia electrónica de rayos X .....	37
3.3 Propiedades ópticas .....	40
3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica .....	40
3.3.2 Espectrofotometría .....	41
3.3.3 Cálculo de brecha de energía prohibida .....	42
3.3.4 Índice de refracción ( $n$ ) y espesor ( $t$ ) .....	45
3.3.5 Fotoluminiscencia .....	46
3.3.6 Foto-respuesta .....	47
3.4 Resistencia Eléctrica en función de la Temperatura .....	48
3.4.1 Técnica de medición de resistencia eléctrica a cuatro puntos .....	48
<b>4 Resultados</b> .....	<b>51</b>
4.1 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) .....	52
4.2 Microscopía de Fuerza Atómica AFM .....	55
4.3 Resistencia en función de la Temperatura .....	58
4.4 Espectros de transmisión y reflexión de las películas CuS, CdS y PbS .....	62
4.4.1 Estimación de la banda de energía prohibida directa e indirecta .....	64
4.4.2 Índice de refracción en función de la longitud de onda .....	67
4.4.3 Medición del espesor de las películas y obtención del índice de refracción .....	69
4.5 Foto-respuesta .....	71
4.6 Fotoluminiscencia .....	72
<b>5 Conclusiones y Perspectivas</b> .....	<b>73</b>
5.1 Conclusiones .....	73

5.2	Perspectivas.....	73
<b>6</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>75</b>
	<b>Referencias .....</b>	<b>76</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1.</b> Pozo cuadrado de longitud $L$ .....	8
<b>Figura 1.2.</b> Electrones alrededor del núcleo. ....	10
<b>Figura 1.3.</b> Banda de energía para los átomos del grupo 1 donde $E_F$ es la energía de Fermi, donde hay $N$ átomos, los cuales acumulan $N$ electrones en el estado $s$ . ....	12
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de enlace covalente, se puede notar como los electrones en el tetraedro completan la capa de ocho electrones, formando así la capa cerrada. ....	13
<b>Figura 1.5.</b> Comparación de las bandas de energía prohibida para metales, semiconductores y aislantes. ....	13
<b>Figura 1.6.</b> La parte superior de la banda de valencia se toma con referencia cero y la parte inferior de la banda de conducción con energía $E_b$ . ....	20
<b>Figura 1.7.</b> Visualización de los niveles de energía en el cálculo de las densidades de estados en las bandas de conducción y valencia.....	21
<b>Figura 1.8.</b> Red cristalina de silicio dopada. En la figura a) con fósforo, es posible ver en la figura como queda un electrón disponible, por lo que el átomo de fósforo se convierte en portador de electrones. En la figura b) con aluminio, como se ve, a un átomo de silicio le falta aparearse, por lo que hay una vacancia o hueco y el silicio se convierte en portador de huecos.....	23
<b>Figura 1.9.</b> Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco. Del lado izquierdo, tenemos la energía del electrón donante $E_D$ y del lado derecho la energía del hueco o sitio electrónico vacante. ....	24
<b>Figura 3.1.</b> Montaje de la pinza y soporte universal para la introducción de la muestra en el baño María.....	33
<b>Figura 3.2.</b> Esquema representativo del proceso químico realizado para la obtención del depósito de la película de CdS sobre el sustrato de vidrio. ....	34
<b>Figura 3.3.</b> Posición del sustrato en el recipiente para la deposición de la película, muy importante en la preparación de CuS, debido a su dificultad.....	35
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de elaboración de la película de CuS. ....	36
<b>Figura 3.5.</b> Esquema de elaboración de la película de PbS. ....	37
<b>Figura 3.6.</b> El fotón de rayos X de baja intensidad, penetra en el átomo desprendiendo electrones del átomo, estos electrones son detectados, y es el número de eventos con cierta energía la que se gráfica. ....	38
<b>Figura 3.7.</b> Esquema representativo de la emisión de electrones Auger. ....	39
<b>Figura 3.8.</b> Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica, la figura azul representa la punta flexible, la figura roja el laser emisor de luz y el rectángulo seccionado el fotodetector o sensor de luz. ....	41
<b>Figura 3.9.</b> Interacción de un haz monoenergético incidente, sobre dos medios distintos y su interfaz. ....	43
<b>Figura 3.10.</b> Dispersión espontánea Raman. ....	47
<b>Figura 3.11.</b> Diagrama para la medición de fotocorriente en una película. ....	48
<b>Figura 3.12.</b> En este diagrama se muestra el arreglo necesario para la medición a cuatro puntos, la corriente $i$ no se ve alterada por el circuito creado por el voltímetro, ya que éstos cuentan con resistencias internas muy altas. ....	49

<b>Figura 3.13.</b> El esquema de arriba muestra el diagrama utilizado para medir la resistencia en las películas. Todos los valores fueron procesados en un computador con ayuda de Lab-view. ....	50
<b>Figura 4.1.</b> Espectro electrónico de rayos X de la película de CdS. ....	52
<b>Figura 4.2.</b> Espectro electrónico de rayos X de la película de CuS. ....	53
<b>Figura 4.3.</b> Espectro electrónico de rayos X de la película de PbS.....	54
<b>Figura 4.4.</b> a) Imagen de la superficie de la película de PbS, b) perfil de rugosidad de la superficie tomado al centro de la imagen.....	55
<b>Figura 4.5.</b> a) Imagen de la superficie de la película de CdS, b) perfil de rugosidad tomado al centro de la imagen.....	56
<b>Figura 4.6.</b> a) Imagen AFM de película CuS, b) vista lateral del relieve y valor de la rugosidad Media Estandar. ....	57
<b>Figura 4.7.</b> Resistencia en función de la temperatura de la película de CuS. ....	58
<b>Figura 4.8.</b> Resistencia en función de la temperatura de la película de PbS. ....	59
<b>Figura 4.9.</b> Ajuste lineal de la Resistencia en función de la Temperatura de la película de CuS. ....	60
<b>Figura 4.10.</b> Ajuste a polinomio de cuarto grado al comportamiento de la Resistencia eléctrica Vs Temperatura de la película de PbS.....	61
<b>Figura 4.11.</b> Espectro de transmisión de las películas CdS, PbS, y CuS.....	62
<b>4.12.</b> Espectros de reflexión de las películas CuS, PbS y CdS. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 4.13.</b> Relación de $T_{auc}$ y estimación de la banda de energía prohibida directa ...	64
<b>Figura 4.14.</b> Relación de $T_{auc}$ y estimación de $E_{g \text{ Directo}}$ de la película de CuS. ....	65
<b>Figura 4.15.</b> Relación de $T_{auc}$ y estimación de $E_{g \text{ indirecto}}$ de la película de CuS.....	65
<b>Figura 4.16.</b> Índice de refracción en función de la longitud de onda de la película CuS. .	67
<b>Figura 4.17.</b> Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de CdS. ....	68
<b>Figura 4.18.</b> Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de PbS. ....	69
<b>Figura 4.19.</b> Tiempo de respuesta de la fotocorriente. ....	72



## Lista de Tablas

<b>Tabla I.</b> Pautas de solubilidad de compuestos iónicos y sus excepciones <sup>[6]</sup> .....	29
<b>Tabla II.</b> Propiedades físicas del CdS .....	30
<b>Tabla III.</b> Rugosidad Media Estándar .....	57
<b>Tabla IV.</b> $E_g$ directo promedio .....	66
<b>Tabla V.</b> $E_g$ directo promedio .....	66
<b>Tabla VI.</b> $E_g$ indirecto promedio .....	66
<b>Tabla VII.</b> Valores de índice de refracción y espesor de la película de CdS obtenidos por elipsometría .....	70
<b>Tabla VIII.</b> Valores de índice de refracción y espesor de la película de CuS obtenidos por elipsometría .....	71

## Resumen

En este trabajo se utilizó la técnica de Depósito por Baño químico (CBD) para la elaboración de películas policristalinas de CuS, PbS y CdS. La película de CdS se elaboró con Glicina como agente ligando y fue utilizado nitrato de Cadmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  como agente precursor. Para la película de CuS se utilizó nitrato de cobre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)$  como agente precursor. Las películas obtenidas se caracterizaron con espectroscopia electrónica de rayos X (XPS) para estimar la composición química, las cuales resultaron positivas a dichos elementos. Para evaluar la calidad superficial de las películas y medir su rugosidad se utilizó Microscopia de Fuerza Atómica obteniéndose como resultados los siguientes valores de rugosidad ( $Rq$ ): para CdS  $Rq = 2.36$  nm, para PbS  $Rq = 7.18$  nm y para CuS  $Rq = 8.25$  nm. Además, se obtuvo el espectro de transmisión y con ello la banda de energía prohibida de cada compuesto, obteniendo los siguientes resultados: para CdS,  $E_g = 2.446$ ; para CuS,  $E_{g \text{ directo}} = 2.3573$ ,  $E_{g \text{ indirecto}} = 1.002$ . También se obtuvo el índice de refracción en función de la longitud de onda de cada una de las muestras. Además, por elipsometría ( $\lambda = 628.5$  nm) fue posible calcular el espesor  $t$  e índice de refracción  $N$  de las películas obteniendo los siguientes resultados: para CuS,  $t = 43.79$  nm y  $N = 1.59$ ; para CdS,  $t = 41.67$  nm y  $N = 2.31$ . Por otra parte, se observó el comportamiento de la fotocorriente dependiente del tiempo de la película de CdS, teniendo un comportamiento exponencial. Y por último se midió la fotoluminiscencia en el visible, en la cual ninguna película mostró emisión en el rango del visible.

## Abstract

In this work, chemical bath Deposition technique (CBD) for the synthesis of polycrystalline CuS, PbS and CdS films was used. For the CdS film preparation, glycine as a complexing agent and  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  as a cadmium source. CuS films were prepared using copper nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). The obtained films were characterized by X-ray electron spectroscopy (XPS) to observe the chemical composition; the results confirmed the formation of all compounds. To evaluate surface quality and roughness of the films Atomic Force Microscopy was employed. Roughness values were as follows: CdS,  $R_q = 2.36$  nm; PbS,  $R_q = 7.18$  nm and CuS,  $R_q = 8.25$  nm. Transmission spectra was obtained to evaluate the transparency of the films and to estimate de band gap energy for the CdS and CuS films; CdS has an estimated  $E_g$  of 2.44. In the case of CuS, the direct and indirect band gap energies were determined, the values obtained were  $E_{g \text{ direct}} = 2.3573$  and  $E_{g \text{ indirect}} = 1.002$ . Moreover, reflectance spectra were used to estimate the refractive index as a function of the wavelength. Furthermore, thickness,  $t$ , of the films and refractive index,  $N$ , were evaluated by ellipsometry. In addition, the behavior of the time-dependent photocurrent of CdS film was measured showing an exponential behavior. Finally, photoluminescence of all films in the visible range was measured none of the films showed a positive response.

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la tecnología ha dado grandes avances gracias al descubrimiento y desarrollo de los materiales semiconductores, un ejemplo de ello es la creación de transistores, los cuales cada vez son miniaturizados más y más. Gracias a ello se han podido fabricar desde una computadora portátil, hasta un supercomputador, además de otras herramientas y tecnologías de uso común para la ciencia y el mundo. Cabe mencionar que la fabricación de celdas fotovoltaicas o celdas solares empiezan a tener gran impacto debido a la necesidad de utilizar recursos alternativos al combustible fósil para la generación de energía eléctrica. Las celdas fotovoltaicas más eficientes están elaboradas a partir de Silicio y germanio de alta pureza química, lo que incrementa en gran medida los costos de fabricación de ese tipo de dispositivos. Sin embargo, recientemente se han encontrado materiales semiconductores formados de compuestos de no muy alta pureza que han presentado eficiencias comparables con su bajo costo de fabricación.

Es importante el desarrollo de nuevas tecnologías en la generación de energía eléctrica en forma limpia, es decir, no involucrando la quema de combustibles o hidroeléctricas ya que ambas involucran daños al medio ambiente. Además esta tecnología debe ser fácil de implementar y de bajo costo, lo que permitirá su integración de forma efectiva. Todos sabemos la importancia de descubrir nuevas tecnologías. El trabajo aquí desarrollado, es sobre la obtención y caracterización de un tipo de película semiconductor que presenta propiedades atractivas para su uso en celdas fotovoltaicas.

Para el depósito de las películas se utilizó la técnica de baño químico, también conocida como CBD (por sus siglas en inglés, Chemical, Bath Deposition), es de fácil aplicación ya que aprovecha las cualidades de las reacciones de precipitación, que son controladas mediante el uso de agentes químicos estabilizadores de pH y catálisis lenta que gobiernan los mecanismos de formación de la película. La reacción es asistida por calentamiento de la solución en baño María a presión y Temperaturas constantes.

Como la capa material es muy delgada, del orden de nanómetros, es posible aprovechar gran parte de la solución para cubrir enormes extensiones de sustrato, pudiendo así formar películas semiconductoras sobre grandes superficies, lo que resulta atractivo a nivel tecnológico en la elaboración de celdas fotovoltaicas de mayor tamaño.

Cabe señalar que las formulaciones químicas utilizadas en este trabajo de tesis para el CdS y el CuS fueron establecidas recientemente por el grupo de semiconductores del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.

En el primer capítulo de este trabajo, se abordan los conceptos elementales de química para abordar la teoría de semiconductores, se muestra la teoría de semiconductores y su clasificación. Además, se aborda una breve explicación de la técnica de depósito de baño químico y películas delgadas TF (Thin Film) y por último, breves aplicaciones tecnológicas de películas delgadas. En el segundo capítulo se plantean los objetivos generales y particulares de la tesis. En el tercer capítulo, se establece el desarrollo experimental, el cual se divide en elaboración de películas delgadas de CuS, CdS y PbS, y en una breve introducción de los procesos de caracterización de los materiales, como son: espectroscopia de rayos X, Análisis de superficie utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica AFM (Atomic Forces Microscopy), espectroscopia UV/Visible, entre otras cosas.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental propuesto, presentando las gráficas de comportamiento y las observaciones sobre dichas gráficas.

Por último, se dan las conclusiones sobre los experimentos realizados y las perspectivas que se sugieren para trabajos futuros.

# 1 Antecedentes

En nuestro entorno, existen muchos tipos de elementos. Pero los elementos están clasificados de acuerdo a sus características físicas. En la tabla periódica es posible observar que los elementos químicos están divididos en elementos metálicos y no metálicos. Además, sus columnas o grupos indican los electrones de valencia con los que cuenta el elemento; la fila o periodo, nos indica el nivel de energía en que se encuentran dichos electrones de valencia (K, L, M, ..., etc.). Conjuntamente existen los elementos de transición y los actínidos, los cuales no son de particular interés para este trabajo.

En un curso básico de química elemental, se explica que los átomos están constituidos por tres partículas elementales: el protón, que tiene carga positiva y se localiza en el núcleo; el neutrón, que carece de carga y se encuentra en el núcleo junto con los protones; y los electrones, que tienen carga negativa igual en magnitud que la del protón y se encuentra moviéndose alrededor del núcleo.

Todo elemento es electrostáticamente neutro, es decir, contiene el mismo número de protones que de electrones. Así mismo, a este número de electrones en cada elemento se le llama número atómico y se designa como  $Z$ .

Por otro lado, es importante señalar que la energía de los electrones está cuantizada y se expresa de la siguiente manera  $E = h\nu$ , donde  $E$  es la energía,  $h$  es la constante de Planck (constante de cuantización) y  $\nu$  es la frecuencia de la onda asociada a la partícula.

La teoría cuántica se empeñó en describir el comportamiento de las partículas de manera ondulatorio y corpuscular a la vez. Esta interpretación dio origen a la ecuación de Schrödinger

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi(x) = 0$$

(caso unidimensional e independiente del tiempo), donde  $\psi$  es la función de onda y  $\hbar = h/2\pi$ .

Resolver la ecuación de Schrödinger para un potencial de pozo cuadrado lleva a la siguiente solución:

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right)$$

Un pozo cuadrado describe las siguientes condiciones de frontera:

$$\psi = 0 \text{ en } x = 0 \text{ y } \psi = 0 \text{ en } X = L$$

Donde  $L$  es la longitud del pozo, véase figura 1.1 si evaluamos las condiciones en la función solución, encontramos que

$\lambda = \frac{2L}{n}$  donde  $n = 1, 2, \dots, \text{etc.}$  El número  $n$  indica la existencia de valores discretos en las longitudes de onda asociadas a la solución. Con esto, el valor de la energía se obtienen de

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \Rightarrow \lambda^2 = \frac{h^2}{2mE} \Rightarrow E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

Es decir,

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

Demostrando que el valor de la energía también toma valores discretos.

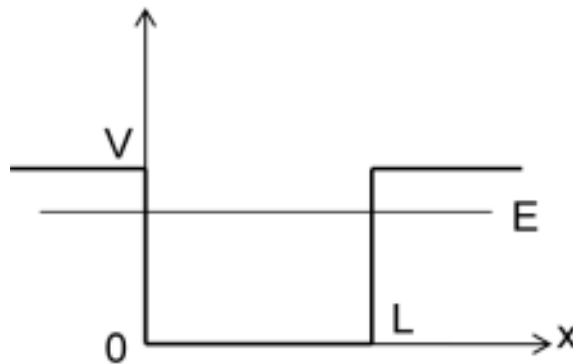


Figura 1.1. Pozo cuadrado de longitud  $L$ .

Un análisis más profundo en la ecuación Schrödinger nos lleva a conocer otros números cuánticos asociados a las variables físicas involucradas en el movimiento del electrón. Dichos números cuánticos son: momento orbital  $l$ , momento magnético  $m$  y el momento de spin  $s$ . Sus valores son los siguientes:

$$l = n - 1, \quad m = -l, -(l - 1), \dots, 0, \dots, l \quad y \quad s = \pm \frac{1}{2}$$

Estos números indican la existencia de subniveles de energía, propios de cada nivel dados por el número principal  $n$ .

También es importante hablar de los tipos de enlace que existen entre átomos y moléculas, los cuales son:

- Enlace metálico.
- Enlace iónico
- Enlace covalente
- Enlace por puentes de hidrógeno

El tipo de enlace que presentan los materiales utilizados son de carácter iónico, ya que se trata de sulfuros: CuS, CdS y PbS. Donde el elemento azufre (no metálico) se une a un elemento metálico.

Una propiedad que presentan estos materiales es la conducción eléctrica. Ésta propiedad es un indicativo de la capacidad del material para conducir electrones. En la naturaleza se pueden encontrar materiales que son no conductores o “aislantes” eléctricos como el hule, la cerámica, el vidrio, el aire, la madera, etc. Al igual se encuentran materiales conductores como el cobre, el hierro, el aluminio, entre otros metales o aleaciones. Pero también es posible encontrar materiales que no son conductores eléctricos a una temperatura o potencial eléctrico determinado sino que requieren de cierta energía de excitación para comenzar a conducir. Estos materiales son llamados semiconductores. Ejemplos de ellos son el silicio, el germanio, el cuarzo, etc.

La explicación del comportamiento de la conductividad de los materiales es abordada por la física moderna. La ecuación de Schrödinger actualmente ha



ayudado a comprender mejor el comportamiento electrónico en los átomos y moléculas. Gracias a ella se sabe que la energía de enlace de un electrón con su núcleo está cuantizada y puede ser estudiada.

Cada nivel de energía está restringido a tener ciertos valores permitidos (subniveles de energía discretos), estas son reglas de restricción, las cuales son descritas por la teoría cuántica. Cada nivel tiene permitido  $N=2n^2$  número de electrones, determinado por el número principal  $n$ . Esto quiere decir que para el primer nivel de energía ( $n=1$ ) se permiten 2 electrones, para el segundo nivel ( $n=2$ ) se permiten ocho, con  $n=3$  se permiten 18 y así sucesivamente. Del mismo modo, cada nivel se divide en subniveles los cuales se describen por el resto de los números cuánticos. Como  $l$  toma los valores  $l=n-1$ , esto quiere decir que para  $n=2$ ,  $l$  puede tomar los valores  $l=0,1$ ; en química se utiliza la convención  $l=s, p$ . Por otro lado está el número magnético  $m$  el cual toma los valores  $m=\pm l$ , que para el caso anterior toma los valores  $m=-1, 0, 1$ . Y por último, el número de spin,  $s$ , el cual toma valores de  $\pm 1/2$ . Con esto se observa que existen dos estados posibles para el nivel uno cuya configuración se expresa  $1s_2$ , si todos sus estados electrónicos están ocupados; mientras que para el nivel dos, para  $l=0$  existen dos estados electrónicos y para  $l=1$  existen seis estados electrónicos posibles, dando la configuración  $1s_2 2s_2 2p_6$  esto si están todos los estados ocupados. El número a la izquierda de cada letra representa el número principal, las letras representan el número orbital o acimutal y los subíndices indican los electrones de ocupación en cada subnivel que están determinados por los números  $m$  y  $s$ , donde  $s$  forma parejas de electrones en cada estado de  $m$ . Esto es, para  $m=1$  existen dos estados  $s=\pm 1/2$ , lo que indica que los electrones están apareados en signos opuestos de spin, teoría descrita por el principio de exclusión de Pauli. Ver figura 1.2.

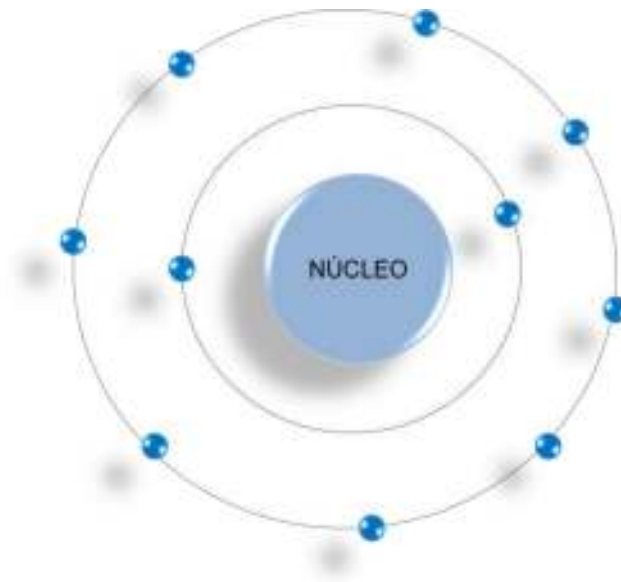


Figura 1.2. Electrones alrededor del núcleo.

Los átomos cuyo número atómico forma una capa cerrada, es decir, completa un nivel de energía, es inerte y no puede formar moléculas. Dichos elementos son los gases nobles y pueden ser localizados en el grupo 18 de la tabla periódica. Pero, ¿qué sucede con los átomos que no forman una capa cerrada?

En la tabla periódica de los elementos, es posible observar que se hace una división de elementos, en metálicos y no metálicos, los elementos metálicos, son aquellos que ceden electrones fácilmente al formar compuestos y generan corriente al aplicarles un campo eléctrico a una temperatura de cero grados kelvin ya que es una característica de su configuración electrónica.

Los elementos metálicos, se clasifican en: alcalinos (grupo 1, excepto el hidrógeno) que tienen un electrón en la subcapa s por ejemplo el Litio (Li), el Sodio (Na), el Potasio (K), etc. Son muy electropositivos, esto es, ceden electrones fácilmente. En fin, tienen un solo electrón después de la capa completa anterior; los alcalinotérreos (grupo 2) que tienen dos electrones en la capa s, por ejemplo el Berilio (Be), Magnesio (Mg), Calcio (Ca), entre otros, ceden dos electrones; los metales de transición (grupos del 3 al 12) cuyos electrones se encuentran en las capas d, por ejemplo el Cadmio (Cd), el Cobre (Cu), el Hierro (Fe), entre otros.

Existen otros metales cuyos electrones no completan la subcapa p, es en el grupo 14 donde se presenta el comportamiento interesante de la hibridación  $sp^3$ .

Por otra parte, existen los elementos no metálicos, que están localizados en los grupos del 13 al 17 de la tabla periódica además del Hidrógeno, ver tabla periódica anexa. Estos elementos, al contrario de los metales, no son conductores eléctricos. Los más conocidos, los halógenos: Flúor (F), Cloro (Cl), Bromo (Br) y Yodo (I).

Estos elementos reaccionan muy bruscamente, ya que son muy electronegativos, es decir, aceptan electrones en sus espacios huecos, Debido a que les faltan pocos electrones para completar la siguiente capa.

## 1.1 Semiconductores

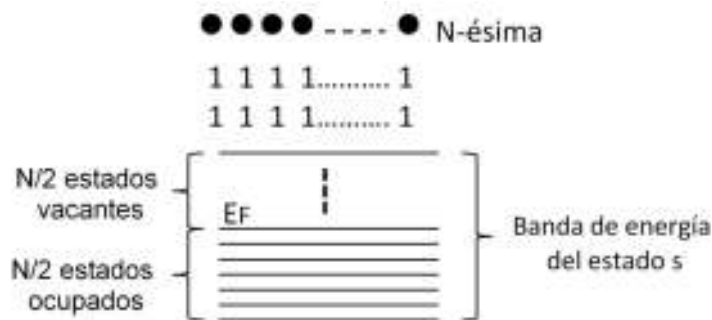
En los enlaces metálicos, los átomos que forman el agregado se empaquetan de forma compacta y los orbitales de los electrones se traslapan permitiendo que electrones de un átomo pasen de su orbital al orbital del átomo vecino. Esto es, los electrones se mueven libremente a través del agregado de átomos, lo cual es una característica de los metales.

Pero se debe recordar que los electrones están sometidos al principio de exclusión de Pauli (sólo permite pares de electrones en el mismo estado cuántico con números espinores opuesto  $s^+$ ,  $s^-$ ). Lo que trae como consecuencia la creación de una “banda de energía”. Para entender este término, es necesario ver cómo se comporta el aglomerado de átomos. Si tenemos un conjunto de átomos (sin interacción) cuya configuración electrónica es  $s^1p^0$  entonces hay  $N$  electrones libres en el estado s que quedan en el conglomerado metálico. Pero el traslape de los electrones con el mismo nivel hace que se genere una banda de energía de niveles energéticos discretos del estado s, la diferencia entre estos niveles energéticos es muy pequeña.

Los estados s más bajos son los que se ocupan primero y como estos estados sólo pueden ser ocupados por dos electrones con espín contrario, entonces hay  $N/2$  estados s ocupados y  $N/2$  estados s disponibles.

El nivel de mayor energía ocupado por los electrones se llama energía de Fermi  $E_F$ . Los estados vacíos son los estados cuánticos que los electrones libres pueden ocupar cuando se somete el material a un campo eléctrico  $E$ . debido a estos espacios vacíos los electrones fluyen con facilidad.

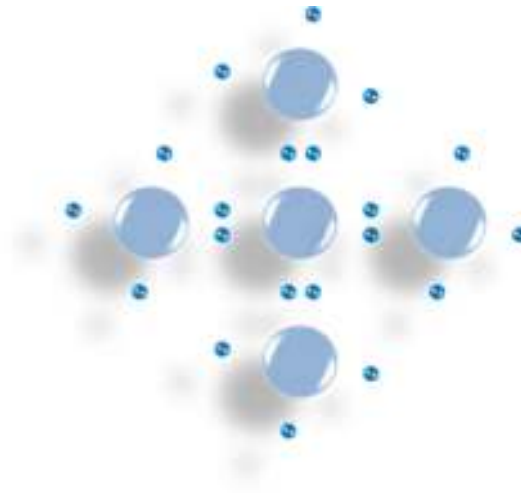
Con los elementos del grupo dos, sucede algo similar. Los estados  $s$  que se traslapan, se llenan por completo pero la subcapa  $p$  queda completamente libre, y como la energía que separa un subnivel  $s$  de uno  $p$  es pequeño con la ayuda de la fuerza electrostática repulsiva en el par de electrones y la aplicación de un campo eléctrico, los electrones en las subcapas  $s$  saltan a las subcapas  $p$  formando la configuración  $s^1p^1$  y produciendo así un buen conductor (metal). Ver figura 1.3.



**Figura 1.3.** Banda de energía para los átomos del grupo 1 donde  $E_F$  es la energía de Fermi, donde hay  $N$  átomos, los cuales acumulan  $N$  electrones en el estado  $s$ .

En los metales de transición ocurre algo parecido, ya que sigue habiendo espacios vacantes por los cuales los electrones libres pueden utilizar como puente hacia otros átomos, convirtiendo así a dicho conglomerado en un buen conductor eléctrico.

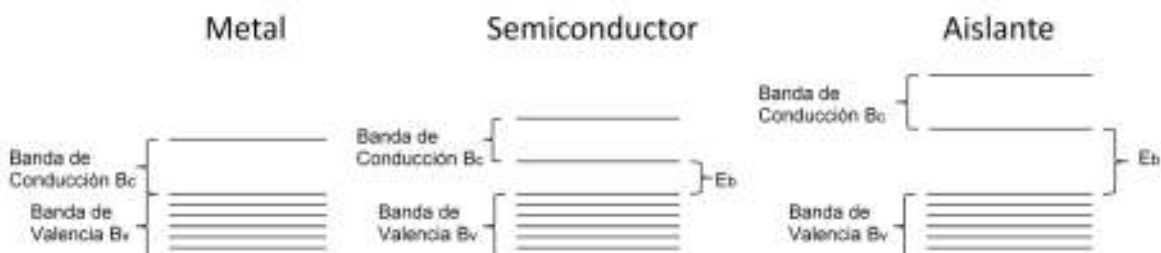
El análisis de la banda de energía para los elementos que tienen enlaces covalentes es muy sencillo, debido a que los átomos comparten electrones, si tenemos a los elementos del grupo 14, por ejemplo, entonces tendríamos la configuración  $s^1p^3$  y la unión de cuatro átomos formaría un tetraedro. Donde cada átomo comparte dos electrones y dando la suma los ocho electrones de capa cerrada  $s^2p^6$  que se necesitan para que el material ya no reaccione con nuevos elementos. Ver figura 1.4.



**Figura 1.4.** Esquema de enlace covalente, se puede notar como los electrones en el tetraedro completan la capa de ocho electrones, formando así la capa cerrada.

Es así que las moléculas con enlaces covalentes no dejan lugar a que los electrones se muevan libremente al aplicarse un campo eléctrico  $E$ . Esto es lo que hace a dichos materiales buenos aislantes eléctricos a 0 K, como lo son, el carbono, el oxígeno, el silicio, el cuarzo, entre otros.

Los semiconductores, pueden ser aislantes a 0 K o incluso a mayor temperatura, esto depende del valor de la banda de energía prohibida  $E_b$  entre las bandas de valencia y conductora. Si la banda es pequeña, entonces con cualquier excitación energética puede convertir al material en conductor, en cambio si la brecha es grande, será necesario invertir gran cantidad de energía para hacer que los electrones salten a la banda de conducción. Ver figura 1.5.



**Figura 1.5.** Comparación de las bandas de energía prohibida para metales, semiconductores y aislantes.

Los semiconductores pueden ser de tres tipos: intrínsecos, extrínsecos y compuestos. Abordaremos los tres casos para saber la diferencia entre ambos y poder así identificar el tipo de semiconductor que se estará trabajando. Además se mencionarán las propiedades eléctricas que los materiales presentan, y de esa forma identificar la información que es posible obtener de los datos experimentales.

Para conocer más a fondo el comportamiento de los semiconductores, se abordará el tema de conducción eléctrica. El cual se tomará antes de abordar el tema de tipos de semiconductores. Ya que el comportamiento eléctrico de los semiconductores es muy interesante, gracias a ello, se utilizan para fabricar dispositivos electrónicos tan elementales como lo son los diodos y los transistores.

### 1.1.1 Conductividad eléctrica

Un portador de carga puede ser un electrón, que cuando está libre, es responsable de la conductividad eléctrica. Cuando a este portador se le aplica un campo eléctrico  $E$  su movimiento deja de ser aleatorio y se mueve en dirección opuesta al campo. Cuando tenemos una cantidad considerable de portadores (electrones, huecos, iones, etc.), este movimiento de portadores se llama flujo eléctrico.

Si sometemos un alambre conductor de longitud  $L$  a una diferencia de potencial  $V$ , se genera un campo eléctrico en todos los puntos del alambre conductor con magnitud

$$E = \frac{V}{L}$$

1.1.1

El campo eléctrico aplica una fuerza electrostática que mueve la carga generando una corriente  $I$  que aumenta con el voltaje aplicado, obedeciendo la conocida Ley de Ohm

$$V = IR$$

1.1.2

El voltaje  $V$  dado en voltios, la corriente  $I$  en Amperes y la resistencia  $R$  en ohmios.

La resistencia a su vez tiene la siguiente relación:

$$R = \frac{L}{A}\rho = \frac{L}{\sigma A} \quad 1.1.3$$

Donde  $L$  es la longitud del conductor,  $A$  es el área transversal del conductor,  $\rho$  es la resistividad y  $\sigma$  es la conductividad.

La densidad de corriente se expresa como

$$J = \frac{I}{A} \quad 1.1.4$$

Donde, con ayuda de las ecuaciones 1.1.2 y 1.1.3 se tiene que

$$J = \frac{V}{\rho L} = \frac{\sigma V}{L} \quad 1.1.5$$

De la definición de corriente

$$I \equiv \text{flujo neto de carga por unidad de tiempo} \left( \frac{C}{s} \right) = ne$$

Donde  $n$  es el número total de portadores de carga que fluye por unidad de tiempo;  $e$  es la carga eléctrica de cada portador.

El flujo eléctrico puede ser interpretado, también de la siguiente forma:

$$J = (eN)v_d \quad 1.1.6$$

Donde  $(eN)$  es la densidad de carga, ya que  $e$  es la carga del portador y  $N$  es el número de portadores de carga por cm cúbico;  $v_d$  es la velocidad del portador de carga. Dicha velocidad está dada por:

$$v_d = a\tau \tag{1.1.7}$$

Donde  $a$  es la aceleración debida a la fuerza  $F=ma=eE$  y  $\tau$  es el tiempo libre medio del portador de carga (tiempo medio entre colisiones o dispersión del portador de carga). Sustituyendo en 1.1.7 tenemos que:

$$v_d = \frac{eE}{m}\tau \tag{1.1.8}$$

Sustituyendo en 1.1.6:

$$J = \frac{eE}{m}\tau(eN) \tag{1.1.9}$$

Con  $J=\sigma E$  se tiene que:

$$\sigma = \frac{e\tau}{m}(eN) = \mu(eN) \tag{1.1.11}$$

$$\sigma = \frac{e\tau}{m}(eN) = \mu(eN) \quad \text{donde } \mu = \frac{e\tau}{m}$$

Donde  $\mu$  es la “movilidad del portador de carga”.

Se concluye entonces, la conductividad depende de la densidad de portadores de carga y de su movilidad. En los metales se encuentran muchos portadores, pero su movilidad es baja <sup>[5]</sup>.

Si hay más de un tipo de portador de carga, la conductividad total del material será dada por la suma de las conductividades individuales correspondientes a los distintos portadores de carga, es decir:



$$\sigma_T = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sum_{i=1}^n \sigma_i = \sum_{i=1}^n \mu_i (eN)_i$$

1.1.12

En los semiconductores existen varios portadores de carga, los electrones y los huecos. Por lo que la conductividad total estará dada por la suma de las conductividades respectivas.

La contribución relativa a la conductividad total de cada tipo de portador se obtiene definiendo el número de transferencia  $t_i$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_T}$$

1.1.13

La suma de la transferencia de cada elemento debe ser igual a uno, es decir,

$$\sum_{i=1}^n t_i = 1$$

1.1.14

### 1.1.2 Semiconductores intrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos, son materiales puros. Anteriormente se mencionó, que los elementos del grupo 14, como el Silicio y el Germanio, forman conglomerados tetravalentes semiconductores.

En estos materiales, se busca reducir al mínimo las impurezas y defectos, para facilitar el movimiento de los electrones. Se evitan los límites de grano <sup>[1]</sup> y se hacen estructuras monocristalinas. Sometiéndose a procesos de refinación por zonas para limitar las impurezas. El nivel de impurezas alcanza un valor de una parte por mil millones. Alcanzando el monocristal un diámetro de hasta 200mm. Este proceso, en lo particular es muy costoso <sup>[2]</sup>.

Cuando a un semiconductor intrínseco se le extraen electrones de la banda de valencia y se les lleva a la banda de conducción, se crean portadores de carga de igual número, esto es

$$N_e = N_h \quad 1.1.15$$

Es decir, el número de electrones por unidad de volumen extraídos  $N_e$  es igual al número de huecos por unidad de volumen generados  $N_h$ .

Para calcular la conductividad en un semiconductor intrínseco, se utiliza la ecuación 1.1.12 para electrones y huecos, esto es

$$\sigma_i = \sigma_e + \sigma_h = N_e |e| \mu_e + N_h |e| \mu_h \quad 1.1.16$$

Las movilidades de los electrones y de los huecos, son constantes, al igual que la magnitud de la carga. Por lo que sólo cabría calcular el número de electrones libres y el número de huecos por unidad de volumen en la banda de conducción y de valencia respectivamente. Estas cantidades, necesitan ser multiplicadas por la probabilidad de que los electrones estén en la banda de conducción o los huecos en la banda de valencia. La función de probabilidad a utilizar es la distribución de Fermi-Dirac.

El número o densidad total de electrones permisibles entre  $E$  y  $E+dE$  está dada por

$$Z(E)dE = kE^{1/2}dE, \text{ donde } k = 4\pi L^3(2m)^{3/2}/h^3 \quad 1.1.17 [5]$$

Para encontrar el número de electrones en un intervalo de energía  $E+dE$  se calcula el número total de estados ocupados, multiplicando el número total de estados por una función de probabilidad de ocupación  $F(E)$  o distribución de probabilidad de Fermi-Dirac<sup>3</sup>

$$F(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1} \quad 1.1.18$$

Donde  $E_F$  es la energía de Fermi, vista anteriormente. Y es el nivel energético más alto ocupado por el electrón en el estado basal enlazado. Las propiedades de esta función son las siguientes:

1. Para  $E=E_F$ ,  $F(E)=1/2$
2. Para  $T=0K$ :
 

$F(E)=1$	si	$(E-E_F)<0$
$F(E)=0$	si	$(E-E_F)>0$

Para diferencias de energía  $(E-E_F) \gg KT$  se puede usar la siguiente aproximación

$$F(E) \cong e^{-\frac{E-E_F}{KT}}$$

1.1.19

Esta es la distribución clásica de Maxwell-Boltzmann<sup>[4]</sup>, esta ecuación es la que se utiliza para determinar  $N_e$  en la banda de conducción.

Para energías por debajo del nivel de Fermi tales que  $(E_F-E) \gg KT$ , la aproximación de la función de Fermi-Dirac queda

$$F(E) \cong 1 - e^{-\frac{E_F-E}{KT}}$$

1.1.20

Si analizamos esta ecuación, vemos que la exponencial tiende a cero cuando la diferencia entre las energías es muy grande, lo que significa que la probabilidad de que un estado sea ocupado por un electrón es muy cercana a uno. Lo que pone en evidencia que la mayoría de los electrones se encuentran en el estado de enlace covalente en la banda de valencia.

Para encontrar los estados vacantes, o no ocupados, simplemente se calcula la probabilidad de que el estado no esté ocupado, esto es

$$1 - F(E) = e^{-\frac{E_F-E}{KT}}$$

1.1.21

Esta otra ecuación se utiliza para obtener  $N_h$  en la banda de valencia.

Por último, se utiliza el siguiente arreglo para calcular los  $N_e$  y  $N_h$ . Si la parte superior de la banda de valencia se toma como base, es decir  $E_v=0$ , y el inicio de la banda de conducción como  $E_b$ . Ver figura 1.6.



**Figura 1.6.** La parte superior de la banda de valencia se toma con referencia cero y la parte inferior de la banda de conducción con energía  $E_b$ .

Los estados energéticos de los electrones próximos a la base de la banda de conducción son los dados por la ecuación

$$E = \frac{h^2}{8\pi m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

1.1.22

Que es la ecuación para la energía de un electrón en un pozo cuadrado tridimensional<sup>5</sup>. Donde  $m_e$  es la masa efectiva del electrón en la banda de conducción. Para obtener los estados de energía de los huecos, sólo se sustituye la masa efectiva del electrón  $m_e$ , por la masa efectiva del hueco  $m_h$ .

Por lo tanto la densidad permisible de electrones con energía entre  $E_c$  y  $E_b$  en la banda de conducción es

$$Z(E) = C_e (E_c - E_b)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{donde } C_e = 4\pi(2m_e)^{3/2}/h^3$$

1.1.23

Para encontrar la densidad de huecos permisibles entre la energía  $E_v$  y  $E=0$  se tiene

$$Z(E) = C_h (0 - E_v)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{donde } C_h = 4\pi(2m_h)^{3/2}/h^3$$

1.1.24

Las densidades permisibles no tienen sentido alguno en la banda prohibida.  
Ver figura 1.7.



**Figura 1.7.** Visualización de los niveles de energía en el cálculo de las densidades de estados en las bandas de conducción y valencia.

Como se indicó anteriormente, la densidad real de electrones en la banda de conducción se obtiene mediante el producto de la densidad de electrones permisibles por la función de probabilidad de Fermi-Dirac e integrando en el intervalo de energía. Para  $N_e$  se tiene

$$N_e = C_e \int_{E_b}^{\infty} (E - E_b)^{1/2} e^{-\frac{E-E_F}{kT}} dE \quad 1.1.25$$

Resolviendo:

$$N_e = N_c e^{-\frac{E_b-E_F}{kT}}, \text{ donde } N_c = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.1.26$$

Para  $N_h$  se tiene

$$N_h = N_v e^{-\frac{E_F}{kT}}, \text{ donde } N_v = 2 \left( \frac{2\pi m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad 1.1.27$$

Como  $N_e=N_h$ , se obtiene

$$E_F = \frac{E_b}{2} + \frac{3}{4}kT \ln \frac{m_h}{m_e}$$

1.1.28

Como las masas efectivas son muy parecidas y el producto  $kT$  no es muy grande, el segundo término se desprecia y se tiene que

$$E_F = \frac{E_b}{2}$$

1.1.29

Esto indica que la energía de Fermi  $E_F$  se encuentra a media distancia de la banda prohibida. Sustituyendo 1.1.29 en 1.1.28 y 1.1.27 respectivamente, se tiene

$$N_e = N_c e^{-\frac{E_b}{2kT}}$$

1.1.30

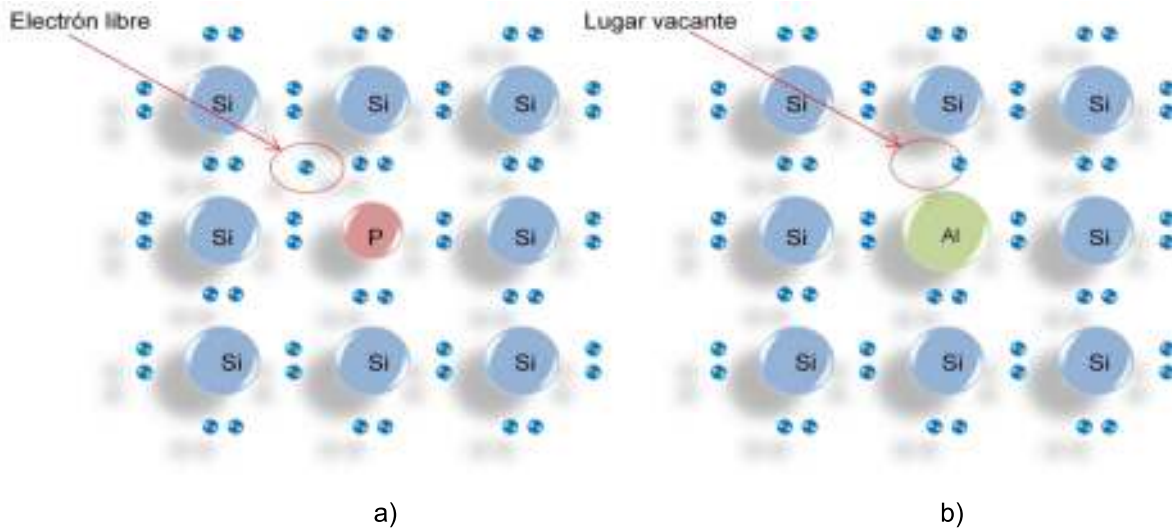
Y

$$N_h = N_v e^{-\frac{E_b}{2kT}}$$

1.1.31

### 1.1.3 Semiconductores extrínsecos.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que se producen al “dopar” las redes cristalinas de silicio o germanio con elementos del grupo 15 y 13. Es decir, se añaden ciertas impurezas de forma controlada para modificar las propiedades del material semiconductor. Los átomos de silicio y de germanio, por pertenecer al grupo 14, son elementos tetravalentes, formando cuatro enlaces por átomo en su red cristalina, cuando se sustituyen átomos de silicio por átomos de fósforo (grupo 15), de enlaces pentavalentes, uno de los electrones del fósforo queda libre dentro del arreglo, ver figura 1.8



**Figura 1.8.** Red cristalina de silicio dopada. En la figura a) con fósforo, es posible ver en la figura como queda un electrón disponible, por lo que el átomo de fósforo se convierte en portador de electrones. En la figura b) con aluminio, como se ve, a un átomo de silicio le falta aparearse, por lo que hay una vacancia o hueco y el silicio se convierte en portador de huecos.

Por otra parte, si se rempazan átomos de silicio por átomos de aluminio u otro del grupo 13, como éstos son trivalentes, quedará un electrón sin par y por lo tanto se generará una vacancia haciendo al átomo de silicio un portador de huecos. Ver figura 1.8.

En este tipo de semiconductores, la concentración del dopante sobre la red cristalina determinará la cantidad de portadores. Al llevar el arreglo a la saturación es como se puede transformar el material en un conductor.

El electrón del átomo dopante no está completamente libre ya que es atraído por el átomo y sólo necesita de una pequeña cantidad de energía para liberarse y pasar a la banda de conducción. Esto, debido a que la energía de dicho electrón “en calidad de donación” se encuentra muy cerca de la banda de conducción del sistema.

La conductividad total está dada por la ecuación

$$\sigma_T = \sigma_i + \sigma_x$$

1.1.32

El subíndice  $i$  indica las contribuciones intrínsecas y el subíndice  $x$  las contribuciones extrínsecas. Como la contribución intrínseca a temperaturas bajas es insignificante, entonces se desprecia.

La conductividad extrínseca para los semiconductores tipo  $N$  es de la forma

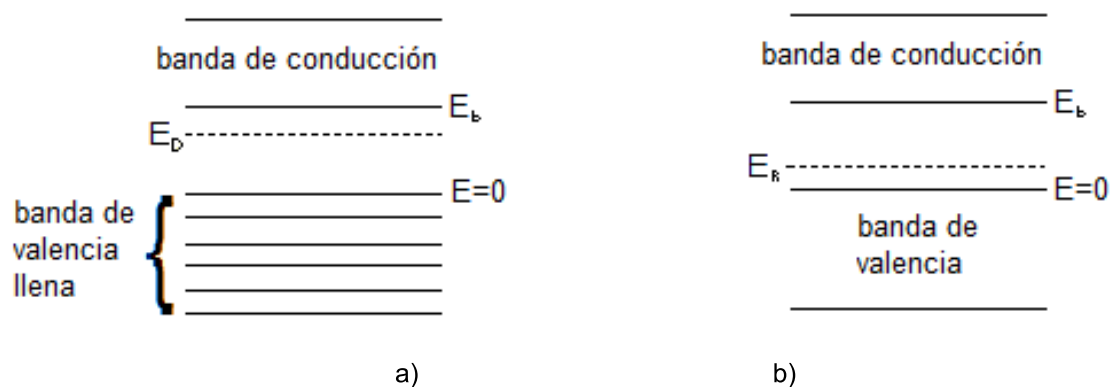
$$\sigma_{x_D} = N_{x_e} |e| \mu_e \tag{1.1.33}$$

Donde  $\sigma_{x_D}$  es la conductividad extrínseca generada por los donadores de carga,  $N_{x_e}$  es la densidad de electrones ionizados de los átomos donadores,  $|e|$  es la magnitud de la carga del electrón y  $\mu_e$  es la movilidad del electrón.

Si consideramos  $N_D$  el número total de átomos donadores por unidad de volumen, entonces

$$N_{x_e} = N_D e^{-\frac{E_b - E_D}{kT}} \tag{1.1.34}$$

Donde  $E_D$  es el estado donador de energía del electrón del átomo donante, éste está muy próximo a la banda de conducción. Ver figura 1.19.



**Figura 1.9.** Diagrama de bandas de energía para un semiconductor extrínseco. Del lado izquierdo, tenemos la energía del electrón donante  $E_D$  y del lado derecho la energía del hueco o sitio electrónico vacante.



Cuando la temperatura es alta,  $N_{x_e} = N_D$ . Si todos los electrones de los átomos donadores se ionizan, se produce la conductividad de saturación

$$\sigma_{x_{sD}} = N_{x_h} |e| \mu_e \quad 1.1.35$$

Donde  $\sigma_{x_{sD}}$  es la conductividad extrínseca de saturación debida a los átomos donadores.

Por otra parte, la densidad de huecos generados por la ionización  $N_{x_h}$ , para los semiconductores tipo P es

$$N_{x_h} = N_R e^{-\frac{E_R}{kT}} \quad 1.1.36$$

Donde  $N_R$  es la densidad de huecos receptores por unidad de volumen. La conductividad de saturación se alcanza cuando se tiene la siguiente relación

$$N_{x_h} = N_R \quad 1.1.37$$

Así

$$\sigma_{x_{sR}} = N_R |e| \mu_h \quad 1.1.38$$

Donde  $\sigma_{x_{sR}}$  es la conductividad extrínseca de saturación debido a los átomos receptores, tanto  $N_{x_e}$  como  $N_{x_h}$  son cero cuando  $T=0$ , esto indica que los semiconductores extrínsecos son dieléctricos en el cero absoluto.

Además, se ha observado que los valores de las energías  $(E_b - E_D)$  y  $E_R$  son independientes de la concentración.

#### 1.1.4 Semiconductores compuestos

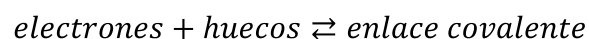
Los semiconductores compuestos están clasificados en dos grupos, los formados por los elementos de los grupos 13 y 15, llamados compuestos III-V. Y los conformados por los elementos de los grupos 12 y 16, llamados compuestos II-VI.

Debido a la diferencia electronegativa de los elementos que forman el compuesto, el enlazamiento es de carácter iónico.

La manejabilidad de estos semiconductores es muy cómoda, ya que se obtienen semiconductores intrínsecos como extrínsecos con sólo cambiar la concentración atómica de uno de los dos elementos que forman el compuesto. Esto se debe a que los electrones en los elementos de cada compuesto (ya sea III-V o II-VI) forman el octeto electrónico (capa cerrada).

Cuando se preparan mezclas equiatómicas (átomos uno a uno en proporción), se producen semiconductores intrínsecos, ya que se completan los octetos electrónicos y no quedan electrones libres o vacancias electrónicas. En cambio, cuando se cambia la concentración o proporción de alguno de los elementos, es cuando se obtienen los semiconductores extrínsecos, tipo P o tipo N, dependiendo del excedente de alguno de los átomos.

Las películas de CdS pertenecen al grupo II-VI. Su tipo de portador (P y N) se conoce obteniendo el valor de concentración de portadores, o conociendo el porcentaje atómico de cada elemento que conforman al CdS. Las densidades de electrones y de huecos a cualquier temperatura están en equilibrio dinámico, es decir los electrones se combinan con los huecos para formar enlaces covalentes y viceversa, esto es



1.1.39

La condición de equilibrio para la densidad de electrones y huecos es

$$N_e - N_h = \text{constante}$$

1.1.40

Válida tanto para conductores extrínsecos como intrínsecos.

## 1.2 Aplicaciones de materiales semiconductores

Los materiales semiconductores actualmente gobiernan la tecnología. Esto se debe a que la gran mayoría de dispositivos electrónicos están hechos en base a materiales semiconductores, como son los circuitos integrados.

Además, la industria eléctrica necesita obtener energía eléctrica por medios más amigables para el medio ambiente, utilizando recursos eólicos, solares y las propias mareas para su producción.

Las celdas solares son una aplicación tecnológica de películas semiconductoras. También se pueden mencionar los foto-detectores, los cuales muestran cambios en su potencial eléctrico en presencia de luz, de esta manera se construyen una gran variedad de sensores. Los diodos emisores de luz LED son otra gran aplicación, su tecnología actualmente ha mejorado en los últimos años considerablemente ya que se ha disminuido en gran medida su consumo de energía.

También, se pueden fabricar foto-catalizadores de  $\text{TiO}_2$  por el método de sol-gel, lo cual puede ayudar a purificar el aire y el agua contaminada <sup>[6]</sup>.

Las películas de PbS presentan propiedades que son indicadas para la elaboración de detectores de infrarrojo, por lo que se pueden utilizar como sensores de IR <sup>[7]</sup>.

Es posible fabricar celdas solares donde el portador tipo p se obtiene de una película de CdTe preparada por la técnica de sublimación en espacio cerrado y el portador tipo n de una película de CdS obtenida por la técnica de depósito por baño químico <sup>[8]</sup>.

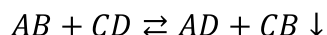
## 1.3 Detalles de baño químico

En nuestro entorno nos vemos rodeados de enormes cantidades de materiales distintos. En el capítulo anterior, distinguimos a los materiales semiconductores, los cuales son muy utilizados en la tecnología electrónica. Estos materiales se encuentran manufacturados en forma de pastillas o cristales muy pequeños. Pero es posible obtener estos semiconductores en forma de capas muy delgadas, del orden de cientos de nanómetros ( $10^{-9}$  metros). La formación de las

capas se hace sobre sustratos de vidrio, plástico, metales, cerámicos, etc. a fines de su aplicación. Ejemplos de estos filmes son los espejos, polarizados para ventana, detectores, celdas solares, entre otras cosas. Existe una gran variedad de técnicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas, entre las que se encuentran pulverización catódica (sputtering), sol-gel, baño químico, serigrafía, litografía, ablación laser, CVD (chemical vapor deposition), crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE), rociado pirolítico, etc.; por mencionar algunas.

Como se ha venido discutiendo, en este trabajo se implementó la técnica de BCD. Esta técnica es muy sencilla, se lleva a cabo mediante reacciones químicas que forman un precipitado que se deposita sobre un sustrato suministrándose calor al mismo tiempo.

La reacción general de formación del precipitado es la siguiente:



1.3.1

Donde ocurre una sustitución de  $B$  y  $D$  y el compuesto  $CB$  resultante es el que precipita (indicado por la flecha vertical hacia abajo).

La ventaja de usar esta técnica, además de su rapidez de elaboración, es su bajo costo. Obteniendo materiales semiconductores sobre superficies de una manera rápida, sencilla y de alta calidad. El grosor de las películas obtenidas es del orden de cientos de nanómetros es decir  $\sim 10^{-7}$  cm. Esto es, si se tiene un litro de solución, es decir  $1000\text{cm}^3$  entonces es posible cubrir alrededor de  $1 \times 10^{10}\text{cm}^2 = 1 \times 10^6\text{m}^2 = 1\text{km}^2$  de sustrato. Esto es sólo una aproximación.

### 1.3.1 Reacciones de precipitación

Comúnmente, encontramos sustancias que para poder usarlas o ingerirlas es necesario agitar, esto debido a la sedimentación o precipitación formada en el fondo del recipiente. Muchas veces esta precipitación se debe a la gran concentración de cierto producto en una solución. En el caso del CBD, el precipitado que se origina no es producto de la saturación de un compuesto en un solvente, sino a que el producto de la reacción genera un precipitado insoluble que

se deposita en el fondo del recipiente. La solubilidad de los precipitados es una característica muy notable pues está por debajo de 0.01mol/L lo que no permite que el precipitado se disgregue <sup>[9]</sup>.

En la tabla I se presentan las combinaciones que dan origen a la formación de precipitados y sus excepciones <sup>[9]</sup>.

**Tabla I.** Pautas de solubilidad de compuestos iónicos y sus excepciones <sup>[9]</sup>.

<b>Pautas de solubilidad para compuestos iónicos comunes en agua</b>	
Compuestos solubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen;	
$\text{NO}_3^-$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ,	Ninguna
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ y $\text{I}^-$	Sales de: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	Sales de $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$
Compuestos insolubles	Excepciones importantes
Compuestos que contienen:	
$\text{S}^{2-}$	Sales de: $\text{NH}_4^+$ , cationes de metales alcalinos y $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ y $\text{Ba}^{2+}$
$\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	Sales de: $\text{NH}_4^+$ y cationes de metales alcalinos
$\text{OH}^-$	Compuestos de cationes de metales alcalinos: $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{B}^{2+}$

En la tabla II se presentan las síntesis de sulfuros datos tomados de la literatura.

**Tabla II. Propiedades físicas del CdS**

<b>Propiedades</b>	<b>CdS</b>	<b>CuS</b>	<b>PbS</b>
Estructura cristalina	hexagonal	hexagonal	diamante
Magnitud de la banda prohibida de energía $E_g$ (eV)	2.5	Dir:2.30-2.45 Inder:*	0.37
Masa efectiva de electrones: $m_e$	0.2	*	0.1
Masa efectiva de los huecos: $m_h$	0.7	*	0.1
Constante de red ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>	a=4.1 c=6.74	a=3.768- 3.796 c=16.27- 16.38	5.936
Movilidad de los electrones: $\mu_e$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	300	*	550
Movilidad de los huecos: $\mu_h$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	50	*	600
Densidad: $d$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.82	*	*
Concentración intrínseca de portadores (10 <sup>15</sup> /cm <sup>3</sup> )	8.6-16.7	*	*
Índice de refracción N	2.5	+	3.7

Estos valores son a temperatura ambiente de 300K, la constante de red está sujeta a cambios en las relaciones estequiométricas entre el Cd y S <sup>[10,11]</sup>.

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo general

Sintetizar películas delgadas semiconductoras de CuS, CdS y PbS mediante la técnica de depósito por baño químico con propiedades atractivas para su aplicación en desarrollo de dispositivos semiconductores.

### 2.2 Objetivos particulares

- Elaborar películas de CdS cuya formulación química incluya Glicina como agente ligando, y de CuS con  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  y  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  como agentes complejantes. Agentes químicos recientemente propuesto por el grupo de semiconductores del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.
- Caracterizar las propiedades de composición de las películas CdS, CuS y PbS, tales como: análisis químico, rugosidad y espesor de la película.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las películas, tales como: espectros de transmisión y reflexión, fotorespuesta, fotoluminiscencia, brecha de energía prohibida, índice de refracción.
- Caracterizar la propiedad eléctrica de resistencia en función de la temperatura de las películas.

## **3 Desarrollo Experimental**

### **3.1 Elaboración de películas**

Para elaborar las muestras, se utilizaron sustratos de vidrio Corning y Lauka.

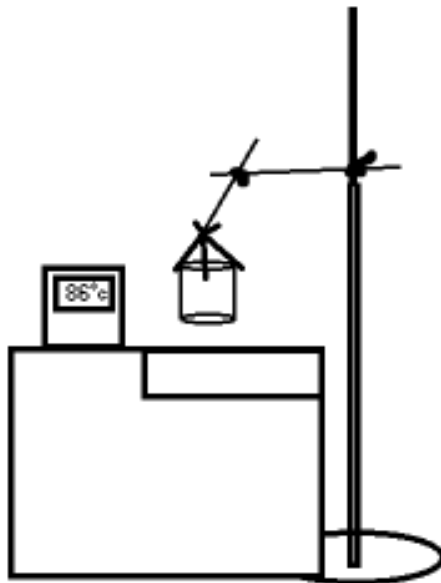
Los equipos utilizados para realizar los depósitos fueron: un baño maría con regulador de temperatura (LADAU Ecoline Star Edition), un soporte universal y unas pinzas con tres dedos para sostener el vaso donde se llevó a cabo la reacción; un multímetro digital (MICRONTA-DIGITAL MULTIMETER). El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno de alta temperatura marca Barnstead, modelo: Thermolyne 4800 Furnace.

La preparación de las películas se hizo utilizando los procesos de reacción en el orden en el que se presentan más adelante. Durante las primeras pruebas se utilizó una estufa eléctrica de placa y un termómetro de mercurio para monitorear la temperatura. Con ello fue posible ver que se lograban los depósitos sobre los sustratos de vidrio.

Los sustratos de vidrio fueron lavados previamente con agua y jabón, después se enjuagaron con agua tri-distilada.

Para hacer las pruebas definitivas, fue utilizado el baño María para tener un control preciso de la temperatura de reacción, un esquema del arreglo experimental se muestra en la figura 3.1.





**Figura 3.1.** Montaje de la pinza y soporte universal para la introducción de la muestra en el baño María.

Los compuestos preparados fueron CuS (sulfato de Cobre), CdS (sulfato de Cadmio) y PbS (sulfato de Plomo). A continuación se explica de forma detallada la preparación de los tres distintos materiales.

### 3.1.1 Preparación de películas de CdS

Los compuestos precursores para la obtención del CdS utilizados son los siguientes:

1. 31ml de H<sub>2</sub>O (agua desionizada)
2. 4ml de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O 0.1M
3. 5ml de glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) 0.1M
4. 2ml de buffer pH<sub>11</sub>[NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl] (agente amortiguador [12])
5. 5ml de Tiourea 1M NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>
6. 13ml de H<sub>2</sub>O (c.b.p. 60 ml)

Los compuestos químicos se van mezclando en el orden que aparecen en la lista. A continuación en la figura 3.2 se presentan fotografías del seguimiento de la reacción del CdS hasta su depósito en el sustrato de vidrio.



**Figura 3.2.** Esquema representativo del proceso químico realizado para la obtención del depósito de la película de CdS sobre el sustrato de vidrio.

La solución para el Sulfuro de Cadmio (CdS) es cristalina, sólo se debe agitar antes de introducir el sustrato limpio de vidrio. La solución se mantuvo en el baño María a 70°C durante 10 minutos.

### 3.1.2 Preparación de películas de CuS

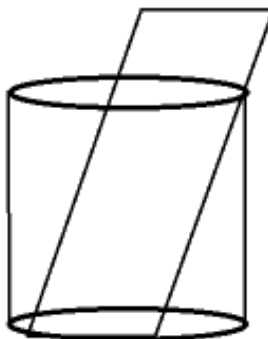
Los elementos precursores para la preparación de la película de CuS son los siguientes:

1. 31ml de H<sub>2</sub>O
2. 2ml CuNO<sub>3</sub> 0.1M
3. 2ml Ba(OH)<sub>2</sub> 0.01M
4. 2ml Trietanolamina 1M (agente regulador de pH)
5. 4ml de Tiourea 1M
6. 19ml de H<sub>2</sub>O (c.b.p. 60ml)

La película de CuS fue la más tardada en realizarse, su elaboración resultó ser la más difícil de obtener, ya que la homogeneidad de la película no se lograba. Así que fue necesario hacer una gran cantidad de pruebas experimentales antes de llegar a las condiciones adecuadas de elaboración

El depósito de la película de CuS es demasiado irregular. Para obtener un depósito de calidad se estuvo monitoreando el valor de la resistencia eléctrica de la película. Si la película mostraba valores de resistencia eléctrica por arriba de un  $M\Omega$  o no era detectada por el óhmetro, indicaba que la deposición no era exitosa por lo que una “baja resistencia”, del orden de  $k\Omega$ , y sin que esta se interrumpiera en puntos arbitrarios seleccionados. Indicaba una buena calidad de depósito de la película.

Esta inspección se hizo sobre varios puntos con la finalidad de ver su continuidad en la superficie de la película. Con esto, se pudo observar que el depósito de la película depende de la posición del sustrato sobre el vaso contenedor, por lo que se optó una sola posición para los sustratos, decidiéndose poner el sustrato en posición diagonal, ver figura 3.3. Todo con el fin de no alterar dicho parámetro durante las elaboraciones posteriores. La cara boca arriba presentaba menor resistencia y era medible en la mayoría de los puntos en los que era tomada, lo cual indica, en cierto modo, la densidad de la película y su homogeneidad.



**Figura 3.3.** Posición del sustrato en el recipiente para la deposición de la película, muy importante en la preparación de CuS, debido a su dificultad.

A continuación, se presenta en la figura 3.4 un esquema con el proceso de elaboración de películas de CuS. Los elementos precursores deben seguir el orden dado en el listado anterior.



**Figura 3.4.** Esquema de elaboración de la película de CuS.

El sustrato de vidrio con la película recién extraído de la solución se enjuaga con agua tri-distilada. Posteriormente las películas son sometidas al tratamiento térmico (T.T.) una temperatura de 200°C durante 20 minutos, esto con el fin de consolidar la estructura cristalina del CuS.

### 3.1.3 Preparación de películas de PbS

Los elementos precursores para la preparación de películas de PbS son los siguientes:

1. 5ml acetato de plomo  $(CH_3COO)_2Pb$ , 0.5M
2. 5ml hidróxido de Sodio NaOH, 2M
3. 6ml Tiourea, 1M
4. 2ml Trietanolamina 1M
5. 82ml  $H_2O$  (c.b.p. 100ml)

Enseguida se muestra el esquema de preparación de películas de PbS, ver figura 3.5.



Figura 3.5. Esquema de elaboración de la película de PbS.

## 3.2 Composición química

El estudio de la composición química de las capas materiales de CuS, PbS y CdS fue realizada mediante espectroscopia electrónica de rayos X (XPS), se puede conocer además el relieve de la película y por tanto calcular la rugosidad de la muestra.

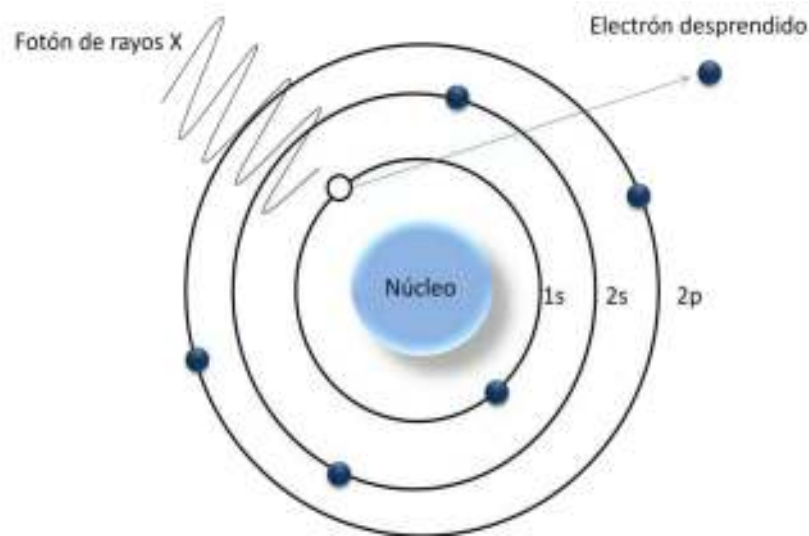
### 3.2.1 Espectroscopia electrónica de rayos X

El análisis de superficies por espectroscopia electrónica de rayos X o XPS (por sus siglas en inglés), utiliza el principio de irradiación de un material en el vacío con un haz monoenergético suave (entre 0.12keV a 12keV), que arranca los electrones de los átomos con cierta energía, éstos electrones son detectados por eventos a cada nivel de energía correspondiente, y son estos datos los que son analizados. Ver figura 3.6.

El espectro obtenido es una gráfica del número de electrones detectados por intervalos de energía en función de la energía cinética. Cada elemento tiene un

espectro único. El espectro de una mezcla de elementos es aproximadamente la suma de los picos correspondientes a cada elemento por separado. Ya que el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan de las primeras capas atómicas, haciendo del XPS una técnica única de análisis químico. Los datos cuantitativos se pueden obtener de la altura de los picos o áreas de los mismos, además se pueden identificar los estados químicos de los elementos que componen la muestra, esto se hace con ayuda de las medidas exactas de la posición y separación de los picos.

Dicha identificación se hace con ayuda de tablas de datos correspondientes a los valores de las energías, al igual que gráficas de los picos correspondientes a cada uno de los elementos o compuestos contenidos en la muestra.



**Figura 3.6.** El fotón de rayos X de baja intensidad, penetra en el átomo desprendiendo electrones del átomo, estos electrones son detectados, y es el número de eventos con cierta energía la que se gráfica.

Además del desprendimiento de electrones, también se logra la excitación de otros que aumentan su nivel de energía y que al momento de decaer al nivel inicial, emiten un fotón con cierta longitud de onda, este fotón también es registrado y se llama radiación Auger. Ver figura 3.7.

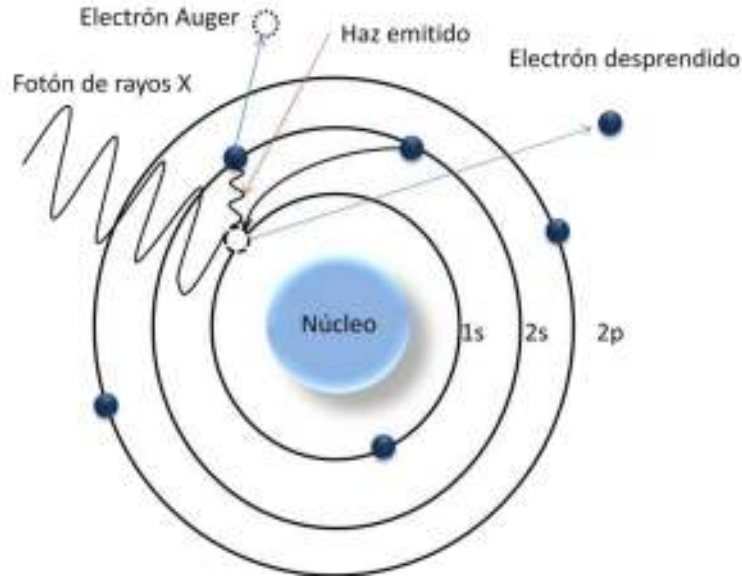


Figura 3.7. Esquema representativo de la emisión de electrones Auger.

El haz de rayos X es causante del desprendimiento de electrones del átomo, al mismo tiempo sucede el decaimiento electrónico de un nivel mayor a uno inferior, el cual trae como consecuencia la emisión de un fotón con energía  $\Delta E$  el cual a su vez puede desprender un electrón del mismo nivel del cual decayó el electrón causante, a dicho electrón se le denomina electrón de Auger. Ver figura 3.7.

El principio del cual se rige este comportamiento, es el efecto fotoeléctrico expresado de la siguiente manera

$$K = h\nu - E_{enlace} + \phi_T$$

3.1

Donde  $k$  es la energía cinética del electrón,  $h\nu$  corresponde a la energía del haz de rayos X incidido sobre el material,  $E_{enlace}$  es la energía de enlace que mantiene ligado al electrón y  $\phi_T$  es la función de trabajo energía necesaria para llevar al electrón a su estado libre.

Los rayos X utilizados fueron procedentes de una fuente de Mg  $K_\alpha$  (1253.6 KeV), el límite de penetración de la muestra es de 1-10 $\mu$ m.

El XPS nos permite conocer la energía cinética de los electrones desprendidos, además se conoce el valor de la energía del haz incidido, por lo que

es posible conocer la energía de enlace del electrón que se desprende, la cual está íntimamente relacionada con la diferencia de energía de los estados inicial y final del electrón desprendido. Debido a que el haz incidido no es completamente monocromático, causará una variedad de posibles estados finales de los iones de cada tipo de átomo, así mismo, existe una variedad de energías cinéticas para cada electrón emitido. Debido a que cada elemento tiene una serie única de energías de enlace, XPS ayuda a identificar y determinar a cada elemento y su concentración en la superficie.

Variaciones en las energías de enlace elementales (corrimientos químicos) surgen debido a diferencias en los potenciales químicos y de polarizabilidad de los compuestos. Estos corrimientos químicos pueden utilizarse para identificar el estado químico del material que es analizado.

El equipo utilizado para hacer las mediciones tiene las siguientes características: marca Perkin-Elmer, modelo PHI5100, fuente de rayos X Al/Mg, se utilizó ánodo de Mg, energía: 1253.6 eV – 0, potencia: 300W de 15kV, atmósfera de vacío:  $5 \times 10^{-9}$  tor. La erosión se hace por medio de átomos de Ar.

### **3.3 Propiedades ópticas**

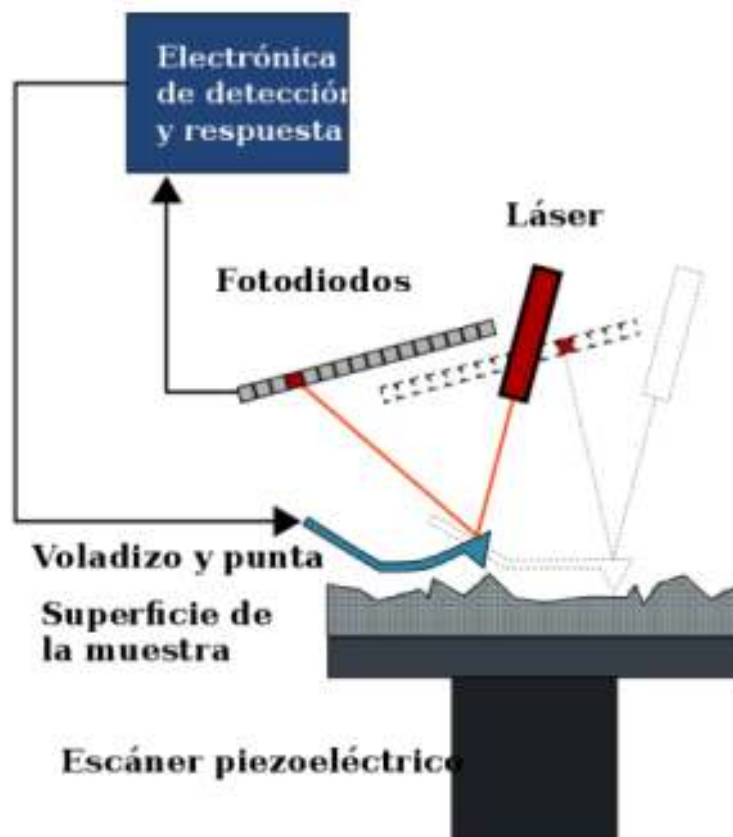
Entre las características ópticas se puede hacer un análisis superficial de las muestras con el cual se puede determinar la rugosidad de la muestra, esto con apoyo de un microscopio de fuerza atómica; además se puede realizar espectrofotometría, donde es posible obtener los espectros de absorción, transmisión y reflexión de las muestras los cuales nos pueden ayudar a determinar la banda de energía prohibida. Por otra parte, es posible calcular el espesor de las películas delgadas y su índice de refracción con ayuda de un elipsómetro. Otras características ópticas son la foto-respuesta, y la fotoluminiscencia.

#### **3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica**

La microscopía de fuerza atómica, tiene como objetivo la detección de los relieves a nano-escala. Dando como resultado la obtención de la topografía de la superficie de las muestras. El microscopio utiliza una viga flexible que tiene una



punta muy aguda en el extremo final, la cual es muy sensible a los cambios en altura de la superficie en la que se hace el barrido. Esta punta está comunicada con un transductor piezoeléctrico que percibe la altura del relieve. Al mismo tiempo que se proyecta un laser sobre la superficie de la punta, esta luz rebota y es capturada por un fotodetector el cual también está comunicado con la computadora. Con dichas señales es posible conocer el relieve de la superficie de la muestra con gran precisión. El barrido se hace en un área determinada por lo cual es posible observar el relieve en tres dimensiones. Ver figura 3.8.



**Figura 3.8.** Esquema de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica, la figura azul representa la punta flexible, la figura roja el laser emisor de luz y el rectángulo seccionado el fotodetector o sensor de luz <sup>[13]</sup>.

### 3.3.2 Espectrofotometría

En un laboratorio de óptica es posible observar la descomposición de la luz blanca en un barrido de luces de colores que se observan en el arcoíris (rojo, naranja, amarillo, verde, azul, violeta) y también es posible ver que ciertas

lámparas emiten luz que se descompone en unas cuantas franjas de distintos colores al pasar por un prisma de cristal, las cuales no son continuas. Esas franjas son llamadas “espectros” y esos espectros son llamados de emisión y son característicos de cada elemento. Se pueden encontrar lámparas de argón, neón, sodio, potasio, etc.

Además, los “espectros” pueden ser expresados gráficamente en términos de la intensidad que representa cada una de las franjas de color característico de cada espectro. El espectro, resultante de un haz emitido, se llama *espectro de emisión* e indica las longitudes de onda que lo componen.

Pero también es posible conocer o expresar el espectro en términos de las longitudes de ondas que son absorbidas por el material que se desea conocer, es decir, si hay un haz emitido (con ciertas longitudes de onda en su espectro) de las cuales se conoce que fueron absorbidas algunas de ellas, es decir, no fueron transmitidas ni reflejadas. Entonces es posible observar un espectro de absorción.

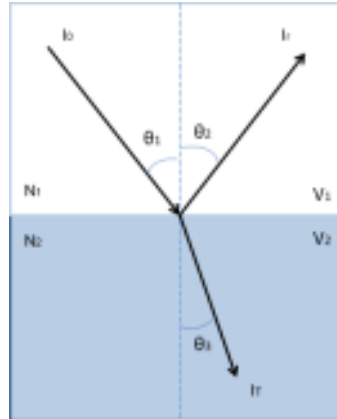
Por otro lado, también es posible obtener el espectro de transmisión, el cual nos dice las longitudes de onda que el material permite pasar a través de él.

La luz visible se encuentra en el rango de 400nm a 800nm en su longitud de onda y para longitudes menores de 400nm, por así decir de 200nm a 400nm es el rango UV (ultravioleta) cercano. Las longitudes mayores de 800nm se encuentran en el rango del infrarrojo el cual está familiarizado con el calor. Desde el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta cercano es el rango de medición espectral de UV-VIS.

### **3.3.3 Cálculo de brecha de energía prohibida**

Un haz de luz monocromática puede interactuar con una superficie de la siguiente manera, un haz incidente, con ángulo de incidencia  $\theta_1$  respecto a la normal de la superficie, viaja a través de un medio (puede ser el aire o el vacío) llega a la superficie de un material y parte de la onda electromagnética rebota (se refleja) y otra parte atraviesa el material (otro medio). El haz reflejado regresa con cierto ángulo  $\theta_2$  respecto a la normal de la superficie plana (puede ser el caso una

película), mientras que el haz transmitido se ve difractado (desviado respecto a la normal) un ángulo  $\theta_T$ . Ver figura 3.9.



**Figura 3.9.** Interacción de un haz monoenergético incidente, sobre dos medios distintos y su interfaz.

El haz transmitido se describe con la ley de Snell, la cual asocia la velocidad de propagación y ángulo de incidencia de la onda electromagnética en un medio de propagación, con la velocidad y ángulo del haz transmitido en el otro medio. Una forma de abordarlo es considerando un haz que se propaga en el plano XY, como el vector de propagación  $\vec{k}$  es proporcional al momento del fotón, además la dirección de propagación transversal  $(k_x, k_y, 0)$  debe permanecer igual en ambas regiones.

Asumiendo sin pérdida de generalidad un plano de incidencia en el plano de XZ  $k_{x\text{ medio }1} = k_{x\text{ medio }2}$  y con la relación que existe entre el número de onda y la velocidad de propagación de la luz en el medio y el índice de refracción  $N = \frac{C}{v}$ , donde  $C$  es la velocidad de la luz. Así tenemos la siguiente relación

$$N_1 k_0 \text{sen} \theta_1 = N_2 k_0 \text{sen} \theta_2$$

3.2

Donde  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  es el número de onda en el vacío. De donde se sigue que

$$\frac{\text{sen} \theta_1}{\text{sen} \theta_2} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{v_2}{v_1}$$

3.3

Esta ecuación es la ley de Snell y nos dice la razón que hay en el cociente de los senos y el cociente entre los índices de refracción de cada medio, así como las velocidades de propagación.

Por otro lado, la fracción de potencia incidente que es reflejada desde la interface se define como reflectancia  $R$ , mientras que la fracción que es transmitida se llama transmitancia  $T$ . Se asume que los medios no son magnéticos.

La transmitancia a su vez está relacionada con el grosor de uno de los medios, y por la concentración de moléculas, además del índice de absorción. Se tiene además la siguiente relación [14]

$$R = 1 - \sqrt{Te^{\alpha t}}$$

3.4

$R$  es la reflectancia, la cual es la razón entre la potencia del haz incidente y la potencia del haz reflejado siendo el cuadrado de la magnitud de la reflectividad;  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $t$  es el grosor de la película. Además, el índice de refracción se puede expresar como [14].

$$N = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}}$$

3.5

Por otra parte se tiene que el coeficiente de absorción tiene la siguiente representación

$$\alpha = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{t}$$

3.6

Esto indica, que es posible conocer el grosor de la muestra a partir de la transmitancia y el coeficiente de absorción de la muestra (ley de Beer-Lambert), así como se puede conocer su índice de refracción a partir de la reflectancia.

El espectro de absorción óptica puede ser utilizado para obtener la banda de energía prohibida con ayuda de la Relación de Tauc <sup>[15]</sup> la cual representa al espectro de absorción de tal forma que relaciona los valores de la energía del haz incidente con el coeficiente de absorción, esto es <sup>[15]</sup>.

$$hv = (\alpha hv)^r$$

3.7

La cual se obtiene de la relación entre la energía de transición de los electrones de la banda de valencia y la de conducción,  $r$  toma el valor de 2 para transiciones directas;  $hv$  es la energía del fotón incidente. Haciendo esta transformación resulta una curva, la cual tiene una región recta, a dicha región se le traza una recta cuya intersección con la abscisa indica el valor de la brecha de energía prohibida <sup>[16]</sup>. Este método es muy utilizado, ya que a partir del espectro de absorción es posible obtener dicho resultado.

### 3.3.4 Índice de refracción ( $n$ ) y espesor ( $t$ )

El índice de refracción y el espesor de las películas delgadas de CdS y PbS fueron calculadas con ayuda de un elipsómetro. El equipo utilizado es el siguiente: 200mm Laser Ellipsometer PHILIPS. Cuyas características son: ángulo de incidencia  $45^\circ$ , laser Helio-Neón,  $\lambda=628.5\text{nm}$ , 1mW de potencia y escaneo a 36 puntos.

El elipsómetro, utiliza como base el método el ángulo de reflexión de Brewster y los espectros de transmisión para el cálculo del espesor.

El ángulo de Brewster es el valor mínimo del ángulo alcanzado por un haz monocromático polarizado en el plano, reflejado sobre la muestra. Cuyo ángulo de incidencia es  $\theta_B$ , tal que

$$\tan\theta_B = n_\lambda = \frac{n_2}{n_1}$$

Donde  $n_\lambda$  es el índice de refracción para una longitud de onda ( $\lambda$ ) del haz incidente. Si se obtiene experimentalmente el ángulo  $\theta_B$ , se obtiene el índice de refracción  $n_\lambda$  para dicha longitud de onda  $\lambda$  [17].

### 3.3.5 Fotoluminiscencia

Es muy conocido que cuando un electrón en un estado excitado de energía cae a un estado de menor energía, se produce la emisión de un fotón con cierta longitud de onda. A este fenómeno se le conoce como transición Stokes. Si el proceso sucede rápidamente (aproximadamente  $10^{-7}$  segundos), es llamado *fluorescencia*, pero si existe un pequeño retardo (tiempo  $t > 10^{-7}$ , ya sean segundos, minutos o más) el efecto es llamado *fosforescencia*.

Si tenemos una luz cuasi-monocromática que es dispersada por una muestra, la luz dispersa presenta la misma frecuencia. Sin embargo, es posible observar componentes adicionales muy débiles con frecuencias altas y bajas. Por otra parte, la diferencia entre estas frecuencias y la frecuencia incidente,  $\nu_i$ , resulta ser característica del material, esto sugiere una aplicación para espectroscopia. A este espectro se le llama Efecto Espontáneo Raman (espectroscopia Raman) [18].

Podemos tener las siguientes configuraciones: un haz con energía  $h\nu_i$  incide sobre un material, este fotón es absorbido por el material, parte de su energía produce excitación electrónica y rotacional que junto con el resto de energía hacen pasar a los electrones de un estado A a un estado excitado de mayor energía (estado intermedio)  $E_i = h\nu_i$ . Cuando los electrones dejan de ser excitados estos decaen a un estado B de menor energía  $E_f = h\nu_f$ , la diferencia  $E_i - E_f = E_{ab}$  representan la energía absorbida, esto indica que  $E_f < E_i$ . Ver figura 3.10 a).

También existe el caso en el que el material está inicialmente excitado, entonces al incidir el haz de luz con energía  $E_i = h\nu_i$  lleva a los electrones de un estado A a un estado intermedio de mayor energía, pero cuando los electrones dejan de ser excitados estos decaen a un estado más bajo C con energía  $E_f = h\nu_f$ , donde  $E_f > E_i$  por lo que la diferencia  $E_f - E_i = E_s$  y  $E_s$  representa la energía de excitación inicial transferida al fotón emitido. Ver figura 3.10 b).

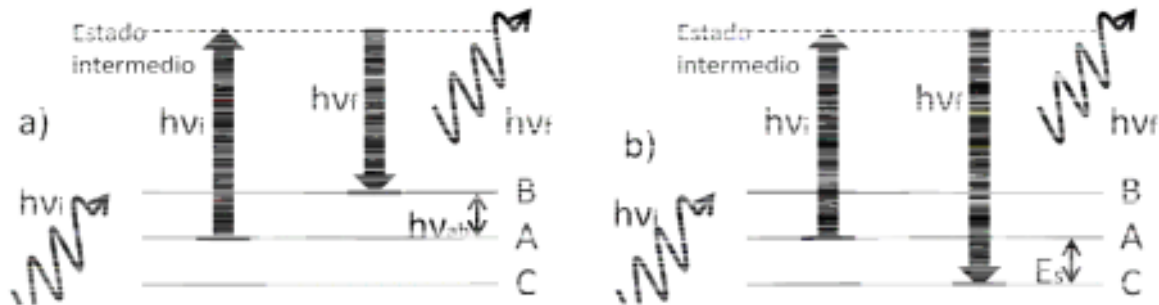


Figura 3.10. Dispersión espontánea Raman.

El equipo utilizado fue el modelo Fluorolog, marca Jobin Yvon Horiba, utilizó un monocromador modelo: FL-1039/40, marca: Horiba Jobin Yvon.

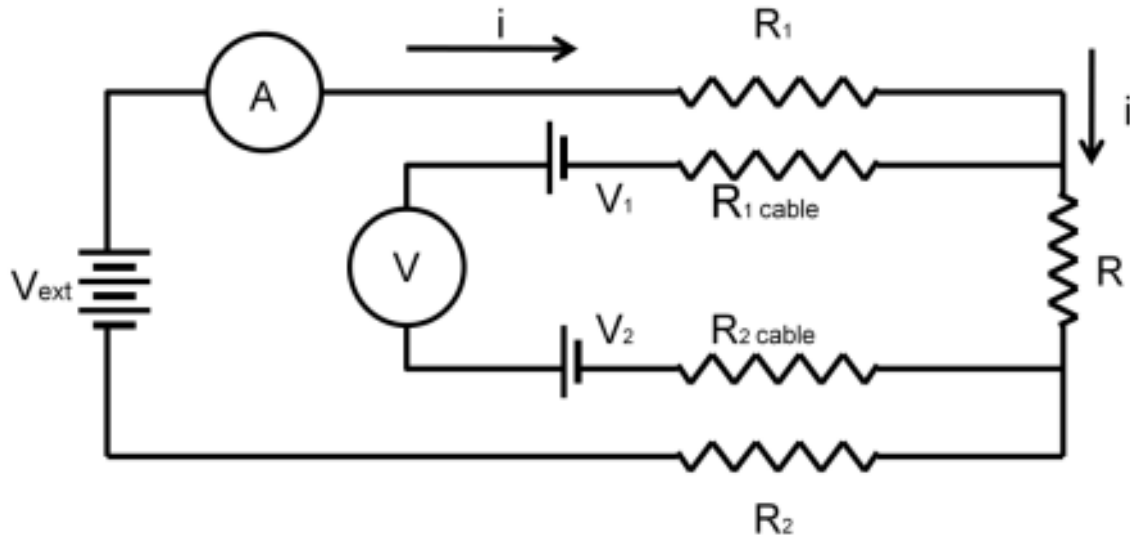
### 3.3.6 Foto-respuesta

Debido a la gran utilidad de los semiconductores como celdas fotovoltaicas, es recomendable saber cómo se comporta el flujo de corriente producido por efecto fotoeléctrico sobre la película, o fotocorriente.

Para medir la fotocorriente sobre la película, es recomendable trazar dos franjas conductoras, pueden ser de aluminio, plata, oro, etc. Y polarizar dichos contactos con ayuda de una fuente de voltaje, esto con la finalidad de aprovechar los campos eléctricos que atraerán a los electrones que sean desprendidos por el haz de fotones que se hace incidir sobre la película y así producir una pequeña corriente.

En el circuito de la figura 3.11 se utiliza una resistencia que ayuda a conocer la corriente que pasa a través de los dos contactos de aluminio. El valor del voltaje medido entre los contactos varió de acuerdo a la longitud de onda aplicada, en este caso se utilizó un reloj para observar el cambio en el valor del voltaje con respecto al tiempo. De esta forma, el dato adquirido es la fotocorriente por unidad de tiempo, para las distintas longitudes de onda utilizadas en el experimento.

el alambre que va del material a la fuente de voltaje, además están presentes los potenciales de contacto que se producen en la conexión del voltímetro con la muestra y las resistencias de los conductores que comunican al voltímetro con la muestra. Lo anterior se explica esquemáticamente en la figura 3.12.



**Figura 3.12.** En este diagrama se muestra el arreglo necesario para la medición a cuatro puntos, la corriente  $i$  no se ve alterada por el circuito creado por el voltímetro, ya que éstos cuentan con resistencias internas muy altas.

Si la fuente externa está polarizada positivamente el voltímetro tomara la lectura siguiente:

$$V^+ = V_1 + I^+R - V_2 \tag{3.8}$$

Donde  $V_1$  y  $V_2$  son los potenciales de contacto. Para la resistencia de los cables de conexión no existe caída de potencial ya que se espera que la corriente  $I$  no circule a través de ellos (si no es el caso, es necesario incrementar la resistencia entre la muestra y el voltímetro). Por otro lado, si se invierte el sentido de la corriente, polarizando la fuente en otro sentido, se obtiene la ecuación:

$$V^- = V_1 - I^-R - V_2 \tag{3.9}$$



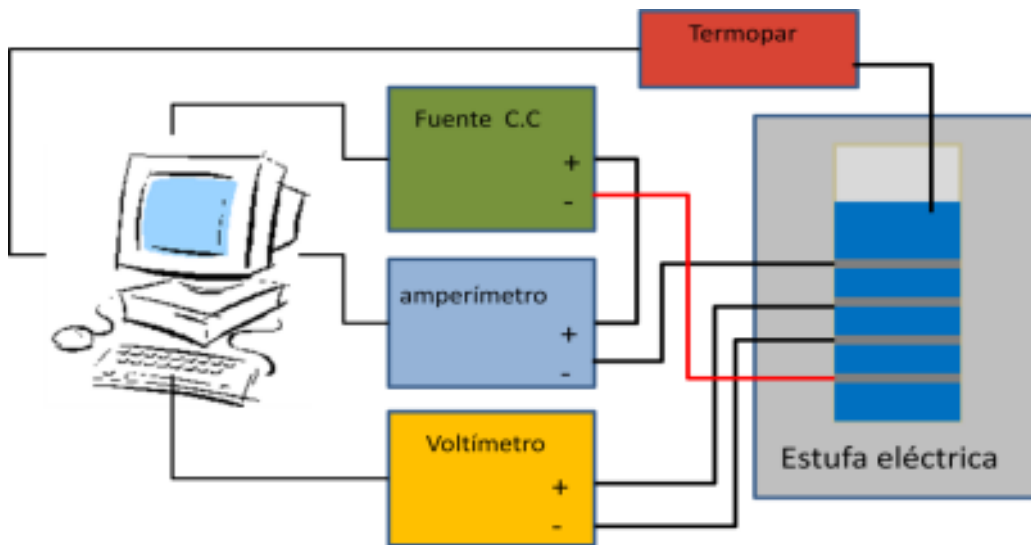
Donde el valor de la corriente  $I^+$  es diferente de la corriente  $I^-$  ya que en los conductores pueden generarse óxidos que modifiquen el comportamiento de la resistencia si son alimentados en un sentido que en otro (parecido al comportamiento del diodo). Así, restando (3.9) de (3.8) se tiene que:

$$V^+ - V^- = (I^+ + I^-)R \tag{3.10}$$

De donde

$$R = \frac{V^+ - V^-}{I^+ + I^-} \tag{3.11}$$

Por lo tanto, con esta técnica es posible eliminar las resistencias debidas a los conductores y potenciales. El siguiente diagrama (figura 3.13) describe el sistema utilizado para la medición de la resistencia utilizando la técnica de cuatro puntas.



**Figura 3.13.** El esquema de arriba muestra el diagrama utilizado para medir la resistencia en las películas. Todos los valores fueron procesados en un computador con ayuda de Lab-view.

## 4 Resultados

A continuación se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización de la composición química, estructura y propiedades físicas de los recubrimientos de CdS, CuS y PbS.

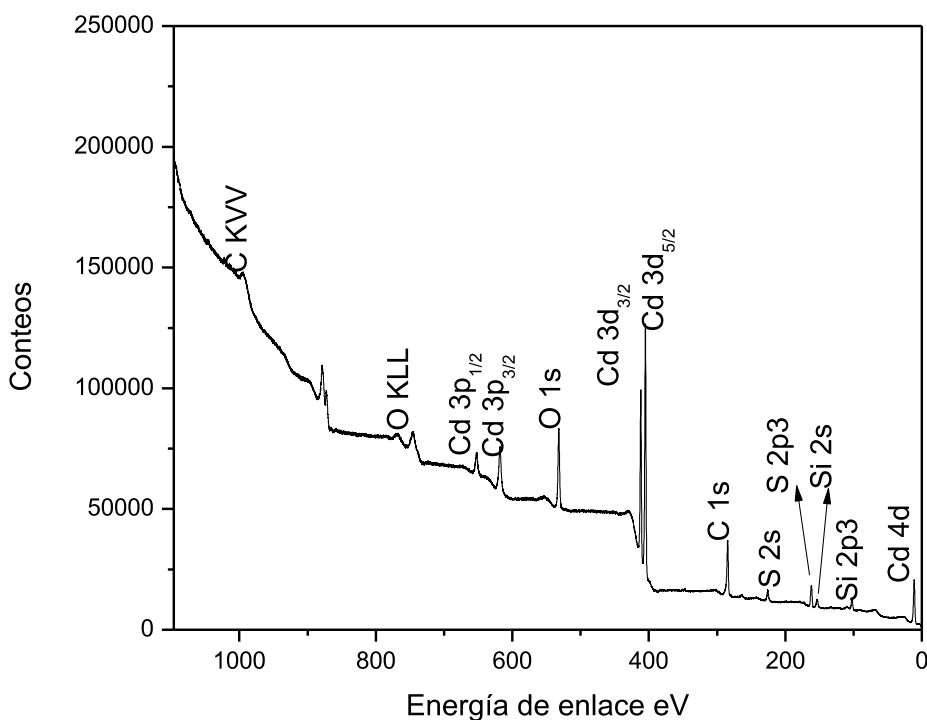
Las películas que se caracterizaron en todos los procesos se elaboraron con las siguientes condiciones:

- CdS, la reacción se realizó a baño María a 70°C durante 10 minutos,
- CuS, la reacción se realizó a baño María a 50°C durante 20 minutos y se recibió TT a 200°C durante 20 minutos, se repitió el proceso para depositar una segunda capa.
- PbS, la reacción se realizó a baño María a 75°C durante 5 minutos.

A partir de aquí, las películas se nombrarán sólo con su fórmula química.

## 4.1 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

En figura 4.1 se presenta el espectro electrónico de rayos X, donde se observan los picos de los elementos de los cuales está compuesta la muestra. Se tienen los siguientes elementos: Cadmio Cd, Oxígeno O, azufre S, Carbono C, y Silicio Si. Los elementos importantes que debemos identificar son el Azufre S y el Cadmio Cd, que corresponden al CdS. La existencia de los demás elementos se debe: el Silicio Si es por el sustrato de vidrio, ya que la película se analizó con todo y sustrato; el Carbono C se debe a la posible contaminación de la muestra debido al contacto físico con personas; el oxígeno por posibles óxidos producidos en la muestra.

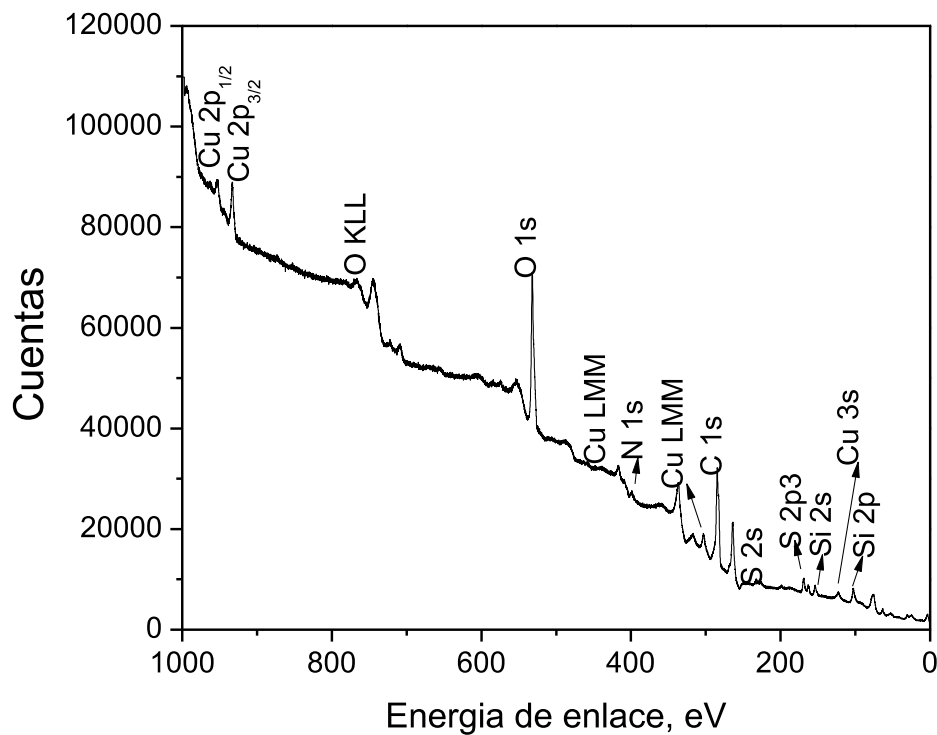


**Figura 4.1.** Espectro electrónico de rayos X de la película de CdS.

En la figura 4.1 se observa un pico de Cd 3d<sub>5/2</sub> con energía de enlace de 405eV, el cual indica la presencia de Cadmio formando Sulfuro de Cadmio CdS [19]. Además, el pico de Azufre S 2p3 contiene a los picos S 2p<sub>1/2</sub> con energía de

enlace 162.1eV y el pico S 2p<sub>3/2</sub> con energía de enlace de 161.8eV. Este último, es el correspondiente a la formación de Sulfuro [19]. Por lo que podemos concluir la formación de Sulfuro de Cadmio CdS en la película.

En la figura 4.2 se observa el espectro electrónico de la película de CuS. La presencia de carbono, oxígeno, etc., se debe a lo mencionado anteriormente para la muestra de CdS. La presencia de nitrógeno se debe al nitrato de cobre, sin reaccionar, remanente.



**Figura 4.4.2.** Espectro electrónico de rayos X de la película de CuS.

Al igual que en la muestra anterior, se encontró el pico de azufre S 2p<sub>3</sub> donde S 2p<sub>3/2</sub> tiene la energía de enlace de 163eV que indica la formación de Sulfuros [19], además el pico Cu 2p<sub>3/2</sub> con energía de enlace 933.5eV refiere la formación de Sulfuro de Cobre CuS [19]. Por lo que podemos concluir la formación de CuS.

Por último, en la figura 4.3 se observa el espectro electrónico de rayos X cuyos elementos detectados son: Plomo Pb, Oxígeno O, Sodio Na, Carbono C, Azufre S y Silicio S. los elementos de importancia detectados son el Azufre S y el

Plomo Pb, quienes se encuentran en la muestra de PbS. Los demás elementos aparecen por las mismas razones que los casos anteriores. La presencia del Sodio se debe a la utilización de Hidróxido de Sodio NaOH en la preparación de la película, así que son residuos que quedaron atrapados en ella o formando sulfatos de Sodio.

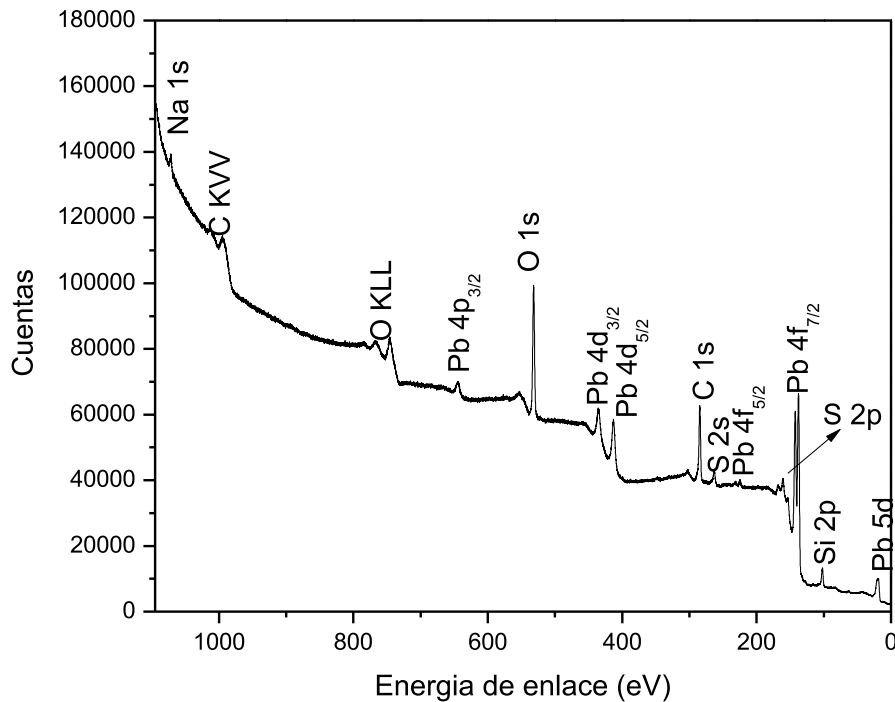


Figura 4.3. Espectro electrónico de rayos X de la película de PbS.

Es preciso observar que, el pico S 2p corresponde a los picos característicos del azufre, el pico S 2p<sub>3/2</sub> tiene una energía de enlace de 161.6eV por lo que hay formación de sulfuros [19]. Por otra parte el pico Pb 4f<sub>7/2</sub> presenta una energía de enlace de 137.7eV lo cual indica que hay formación de Sulfuro de Plomo PbS [20]. Podemos concluir entonces la formación de Sulfuro de Plomo PbS.

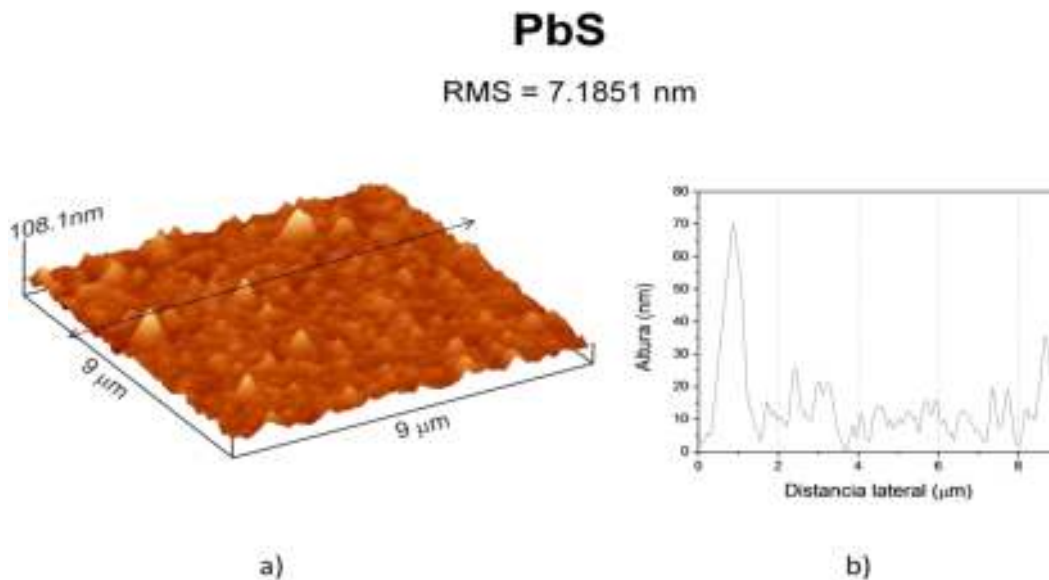
## 4.2 Microscopía de Fuerza Atómica AFM

Las imágenes en AFM, asiste en la caracterización del relieve o contorno de la superficie de muestras sobre áreas específicas y de tamaño pequeño de centenas de nanómetros a decenas de micras.

Para la visualización de las imágenes se hizo uso del software WSxM 4.0 Develop 7.1- Image Browser [21], y realizar la estimación de la rugosidad de la superficie.

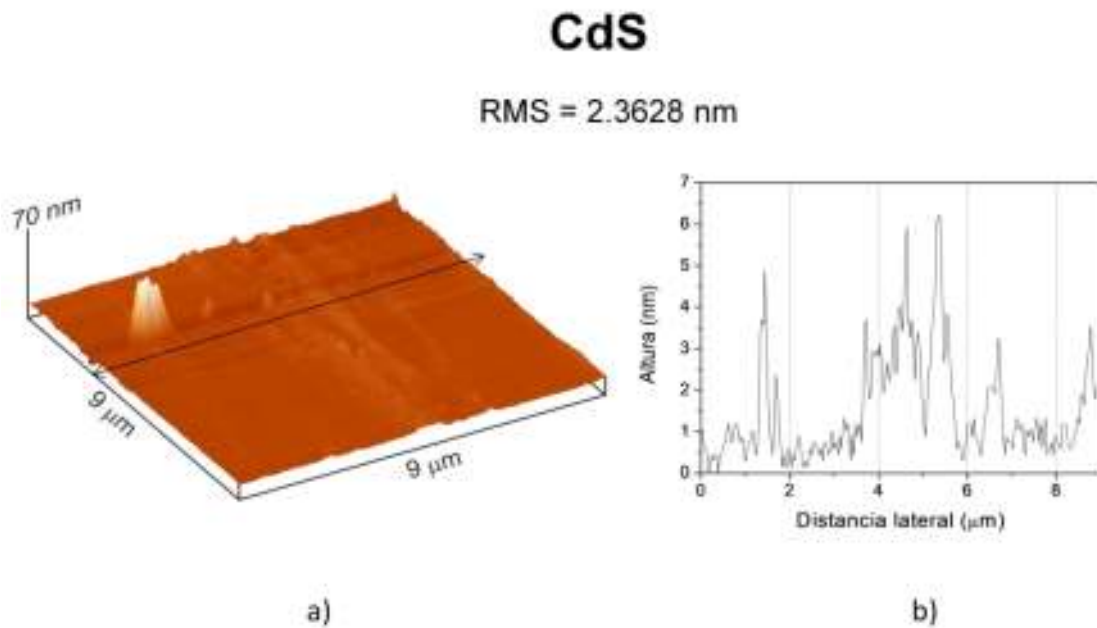
En la figura 4.4 a), se puede observar el relieve correspondiente a la película de PbS y en la figura 4.4 b) un corte transversal del relieve, donde se observan los picos y valles que lo componen. Se eligió un corte que incluyese un pico alto el cual corresponde a un conglomerado o crecimiento muy pronunciado.

Se hizo un barrido en un área de  $9 \times 9 \mu\text{m}$  donde se estimó una rugosidad media estándar  $\text{RMS} = 7.1851 \text{ nm}$ . Estos valores indican una superficie lisa con poca formación de conglomerados.



**Figura 4.4.** a) Imagen de la superficie de la película de PbS, b) perfil de rugosidad de la superficie tomado al centro de la imagen.

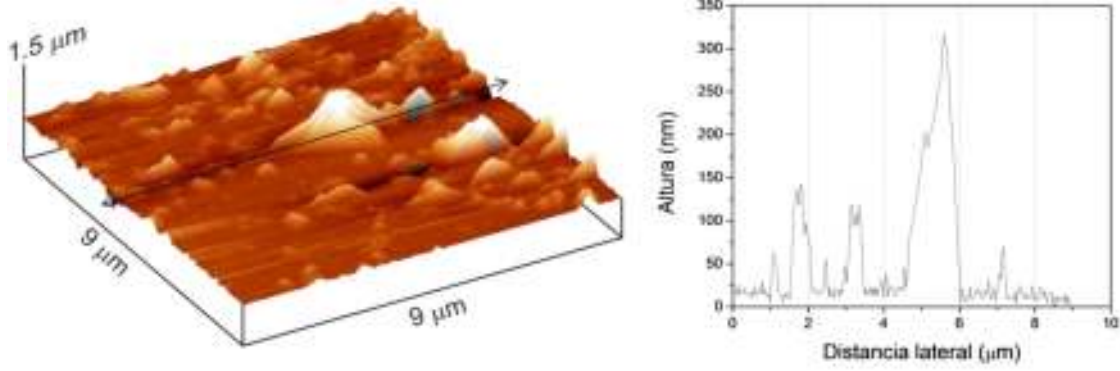
En la figura 4.5 se observa el relieve de la película de CdS y el corte transversal del relieve que incluye al grano formado en la película. La rugosidad media estándar calculada es de  $RMS=2.3628\text{nm}$ , se puede notar que se trata de una superficie extremadamente lisa y cuya rugosidad es más pequeña que la de la muestra anterior, los granos son menos comunes. La magnificación del área explorada fue de  $9 \times 9\mu\text{m}$  y la altura máxima alcanzada es de  $70\text{nm}$ .



**Figura 4.5.** a) Imagen de la superficie de la película de CdS, b) perfil de rugosidad tomado al centro de la imagen.

En la figura 4.6 se observa la imagen de AFM de la película de CuS. Además, se tiene un área de observación de  $9 \times 9\mu\text{m}$  y presenta un corte transversal sobre una región irregular cuya rugosidad media estándar es  $RMS=82.5\text{nm}$ , muy parecida al valor para CdS, por lo cual se puede considerar una superficie lisa. Puede observarse una gran cantidad de conglomerados e irregularidades en la superficie, debido a que el proceso fue más lento la formación de dichos granos es más frecuente.

# CuS



RMS = 8.25 nm

Figura 4.6. a) Imagen AFM de película CuS, b) vista lateral del relieve y valor de la rugosidad Media Estandar.

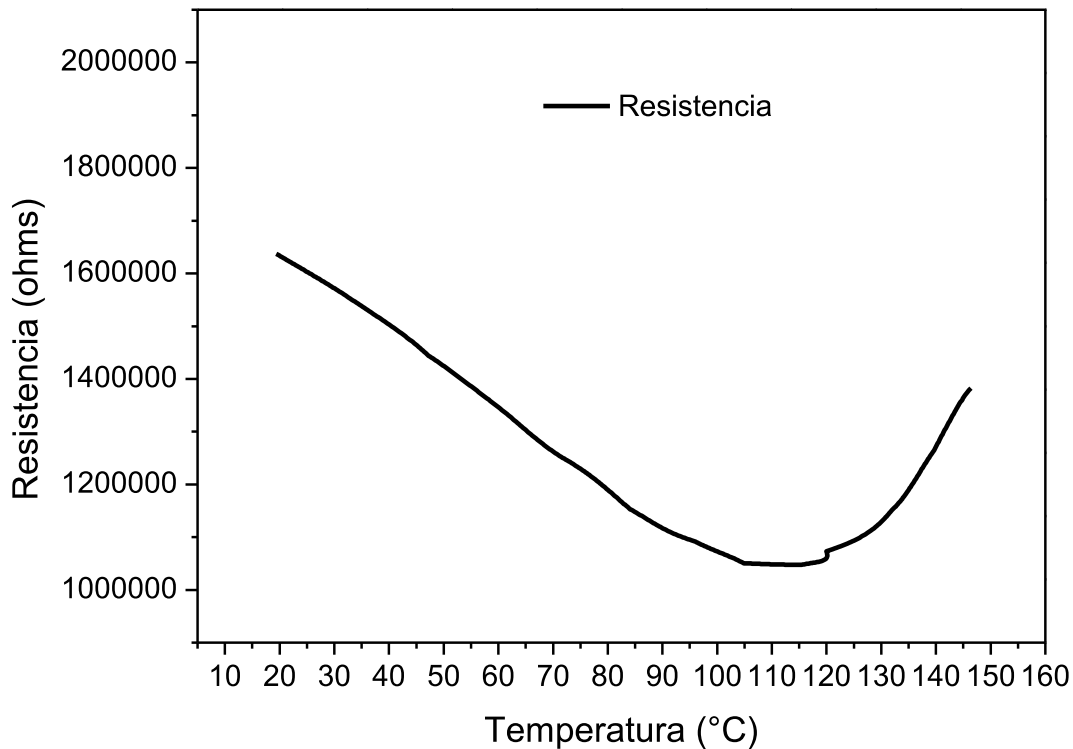
Tabla III. Rugosidad Media Estándar

Muestra	Rugosidad Media Estandar RMS (nm)
CuS	8.25
CdS	2.3628
PbS	7.1851



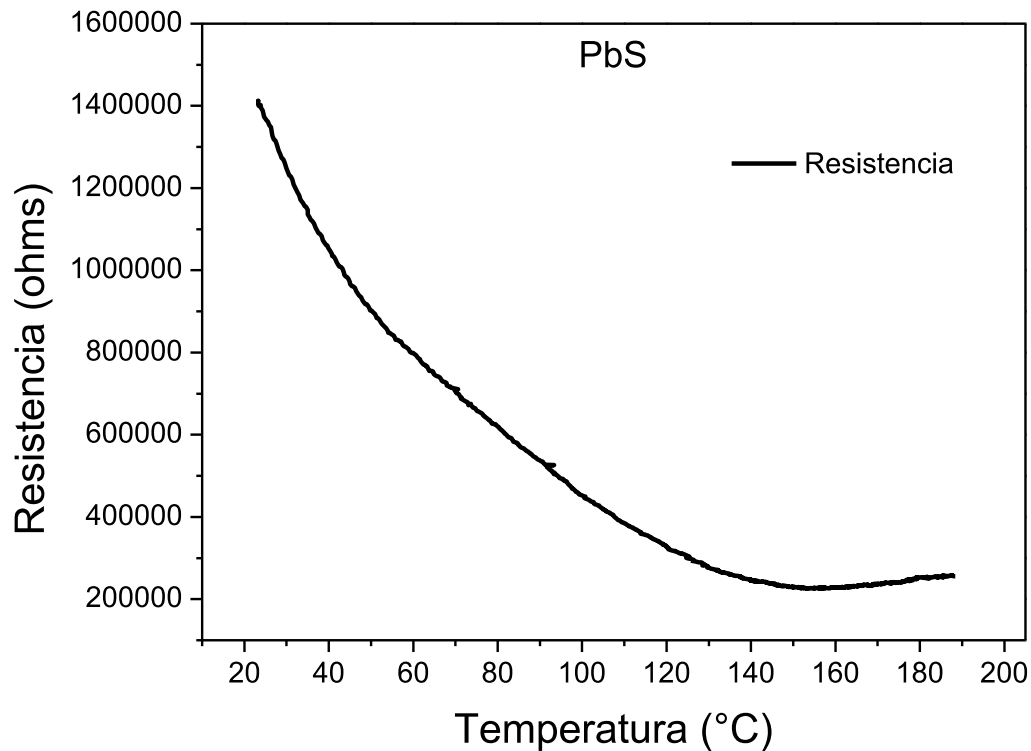
### 4.3 Resistencia en función de la Temperatura

A continuación, se muestran las gráficas correspondientes a la medición de resistencia en función de la temperatura de las películas semiconductoras CuS y PbS respectivamente.



**Figura 4.7.** Resistencia en función de la temperatura de la película de CuS.

Se puede observar en la figura 4.7 el comportamiento semiconductor de la resistencia, puesto que cae conforme aumenta la temperatura. Además llega a un punto crítico o de transición a metal, justo a los 112.09 °C con una resistencia de 1.047MΩ para temperaturas más altas, la resistencia aumenta conforme aumenta la temperatura presentando el comportamiento metálico debido a la transición de semiconductor a conductor que ha sufrido para entonces.



**Figura 4.8.** Resistencia en función de la temperatura de la película de PbS.

Se puede notar, en la gráfica superior, el comportamiento semiconductor del PbS, su punto de transición a metal, el cual se dio a 153°C con resistencia de 225,520 Ω.

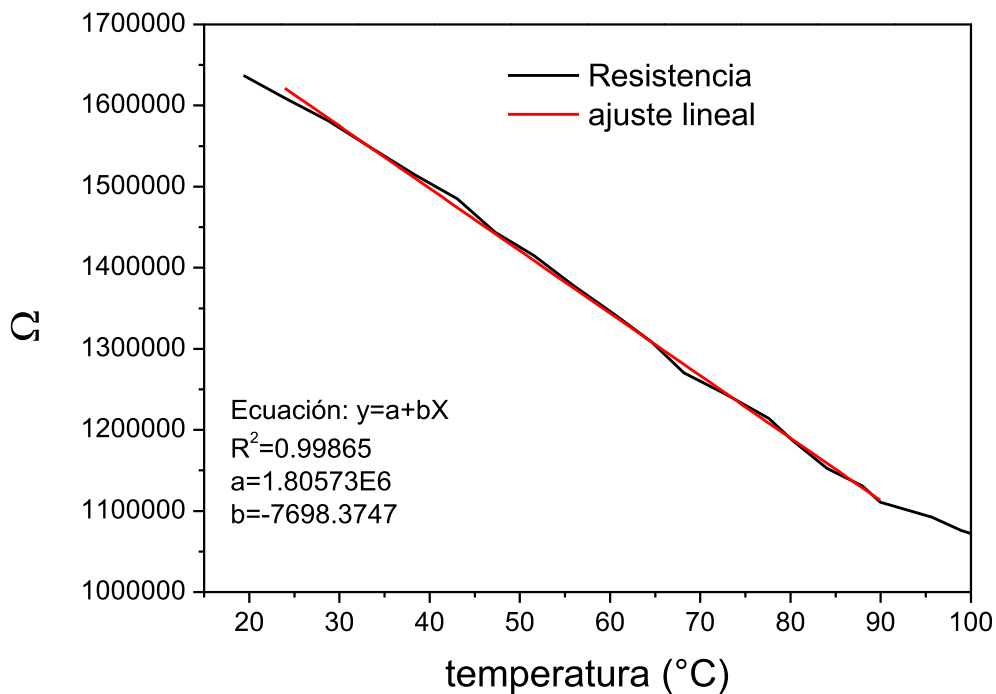
Este comportamiento corresponde con el descrito por la teoría en la ecuación 1.1.32 donde sólo hace falta dejarla expresada en términos de la resistencia sabiendo que la resistividad va como el inverso de la conductividad y que la resistencia está familiarizada con la resistividad por un factor debido a la geometría del material, área transversal y longitud como

$$R = \frac{L}{A} e^{\frac{E_b}{2kT} - a}$$

Donde  $E_b$  es la energía de banda prohibida,  $k$  es la constante de Boltzmann y a una constante. La expresión nos dice que la resistencia cae exponencialmente con la temperatura lo cual se observa en las gráficas.

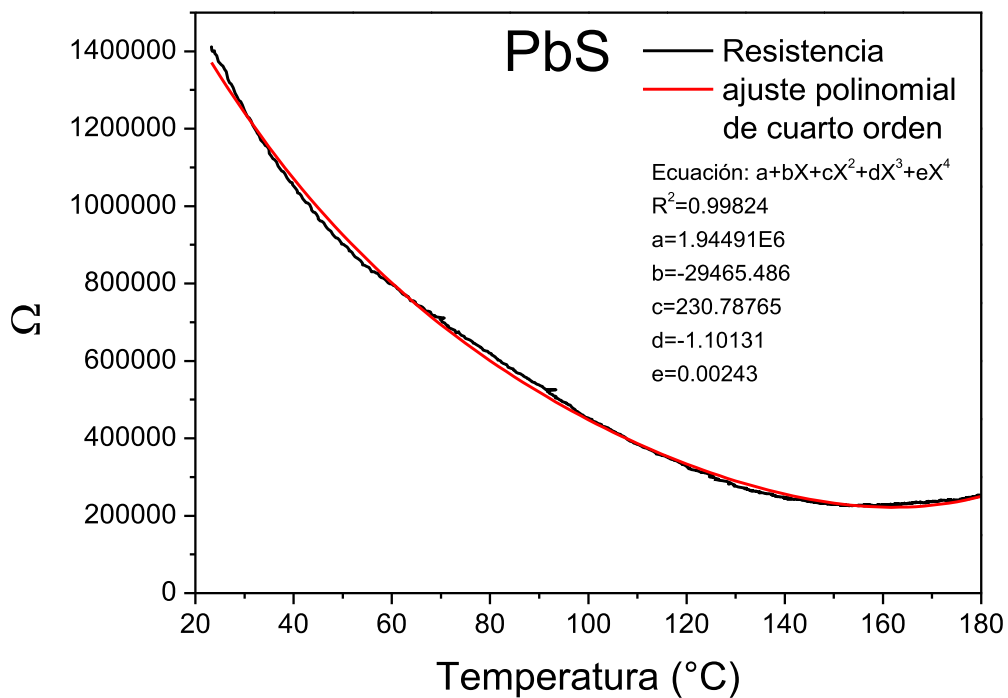
No fue posible medir la película de CdS debido a su alta resistencia. Era necesario utilizar un lock-in, así que no fue posible con el arreglo montado medir su resistencia.

En el análisis de resistencia contra temperatura, es posible notar el comportamiento semiconductor de las muestras. La resistencia mínima alcanzada en la muestra de CuS se presentó a los 112° C y fue de 1.047180 MΩ. A continuación está la gráfica de resistencia contra temperatura del CuS donde se da el ajuste lineal entre los 24.0°C y 90.0° C (figura 4.9).



**Figura 4.9.** Ajuste lineal de la Resistencia en función de la Temperatura de la película de CuS.

Además, se obtuvo el ajuste para la película de PbS, la cual no fue tan lineal, por lo que se ajustó a un polinomio de cuarto grado, ver figura 4.10. La muestra alcanzó su resistencia eléctrica mínima a los 154.97° C siendo de 225,540 Ω.



**Figura 4.10.** Ajuste a polinomio de cuarto grado al comportamiento de la Resistencia eléctrica Vs Temperatura de la película de PbS.

#### 4.4 Espectros de transmisión y reflexión de las películas CuS, CdS y PbS.

Es necesario dejar claro que en la espectroscopia las mediciones van del UV cercano (200-400nm) al IR cercano (0.78-1.1 $\mu$ m) [22], aunque las mediciones se hicieron en el rango de 250 al 820nm aproximadamente. A continuación, se muestra en la figura 4.11 el espectro de transmisión de las películas CdS, CuS y PbS. Y en la figura 4.12 se muestran los espectros de reflexión.

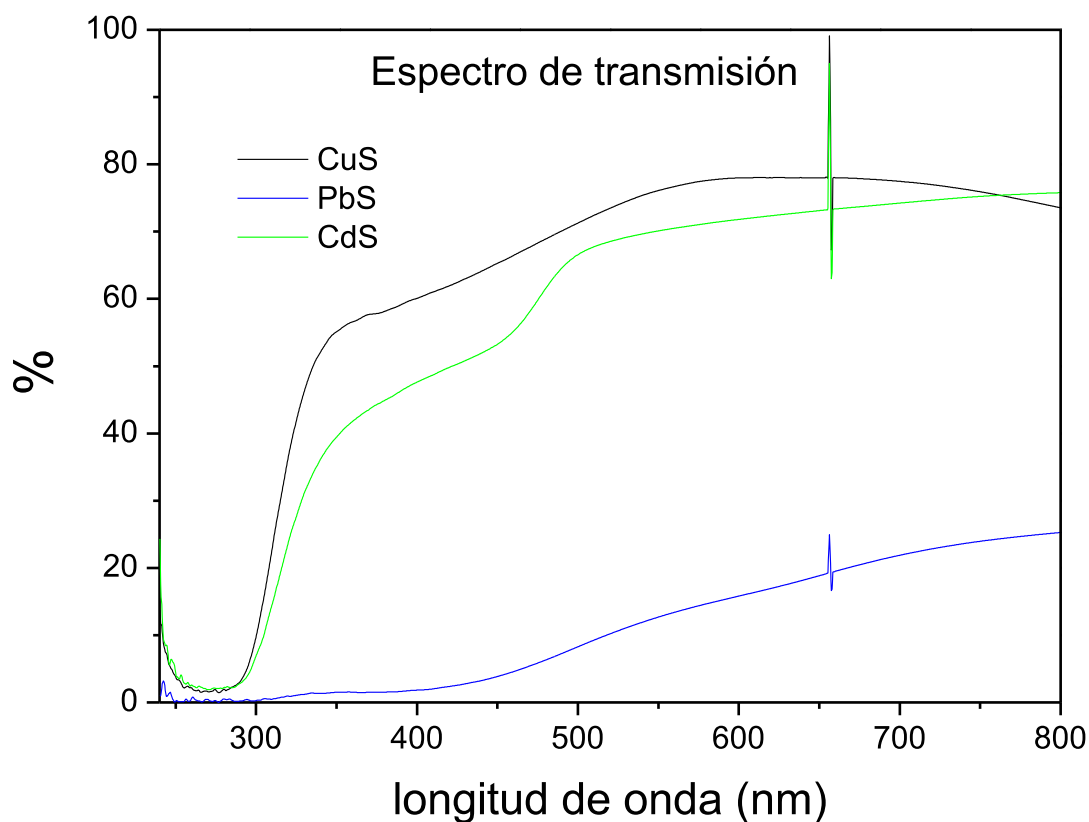
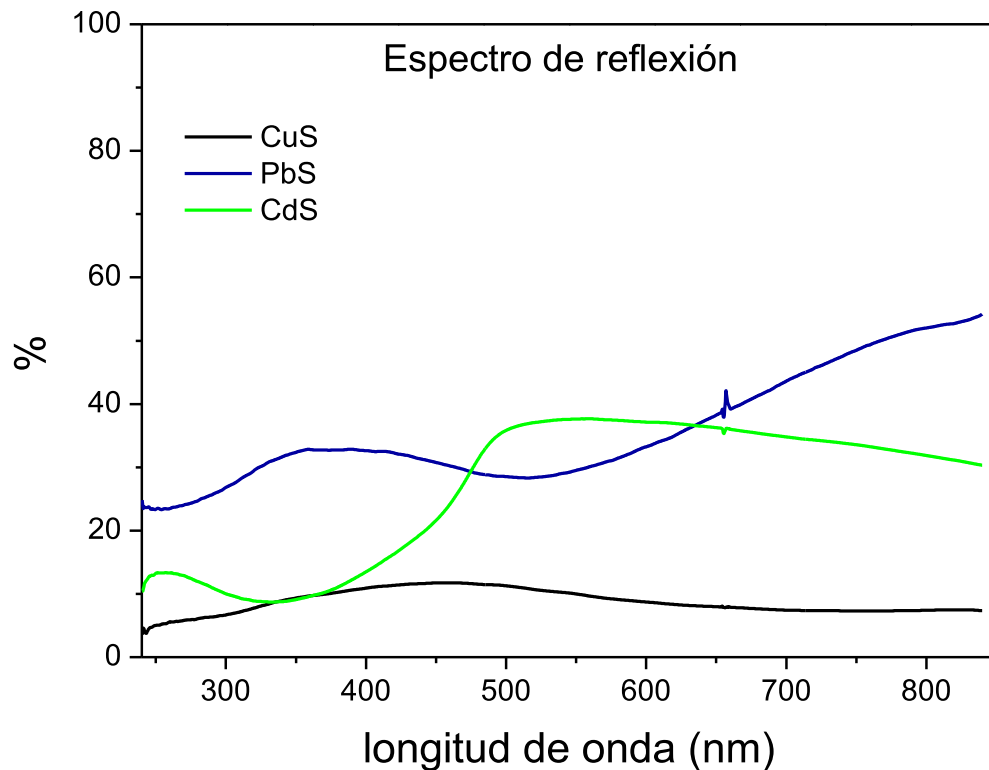


Figura 4.11. Espectro de transmisión de las películas CdS, PbS, y CuS.



**Figura 4.12.** Espectros de reflexión de las películas CuS, PbS y CdS.

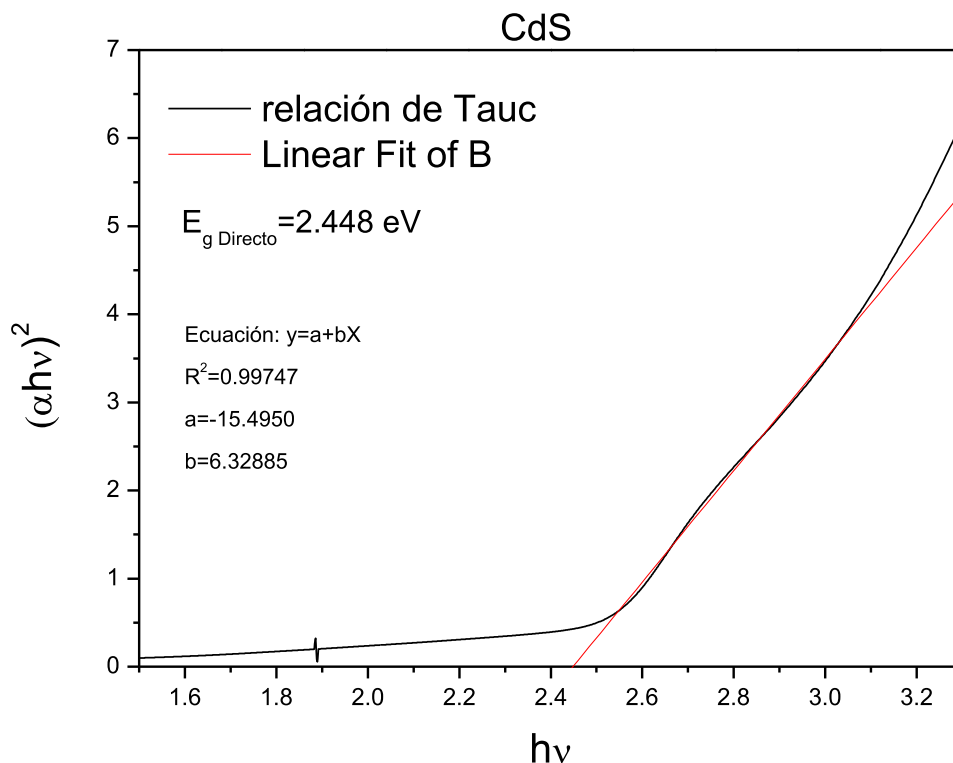
Es posible observar en la figura 4.11 que la película más transparente es la de CuS ya que transmite más que las demás. Después le sigue la de CdS, y por último la de PbS.

Por otro lado, la película más reflexiva es la de PbS, que sólo es superada por la de CdS en un rango pequeño. Siendo así la de CuS la menos reflexiva. Además comparando ambos espectros, se observa que la absorción en la película de CuS es máxima para frecuencias altas. Algo similar ocurre con la película de CdS. Sin embargo, para el PbS la absorción es la mayor de los tres casos y disminuye en frecuencias bajas, por lo que se puede decir que absorbe más hacia el infrarrojo.

#### 4.4.1 Estimación de la banda de energía prohibida directa e indirecta

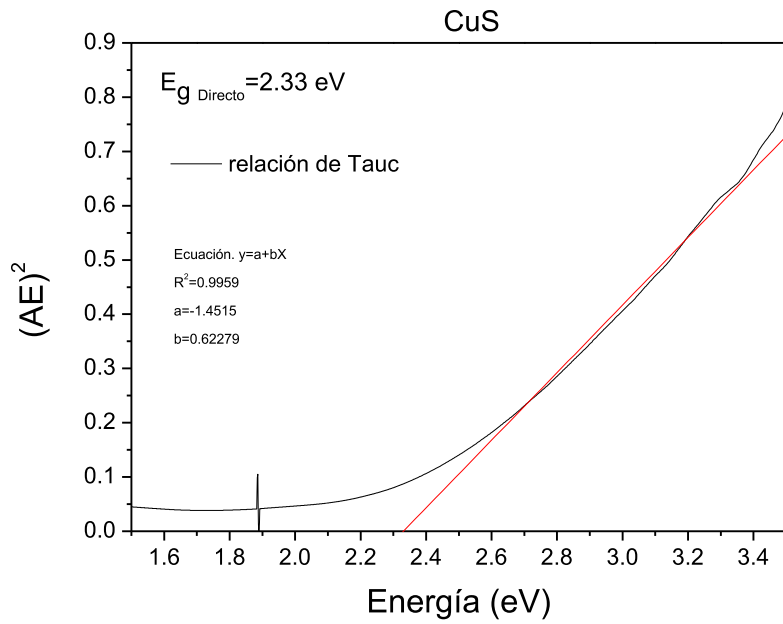
Con ayuda de la relación de Tauc (ecuación 3.7) fue posible la obtención de las brechas de energía prohibida para las películas de CuS y CdS, la del PbS no se puede obtener con esta técnica, ya que su brecha se encuentra en el infrarrojo y ocupa de otro método.

Además, como el CuS cuenta con bandas tanto directas como indirectas, también fue posible obtener las brechas de energía prohibida por transición indirecta del CuS. En las siguientes figuras se presentan sólo las gráficas que muestran el proceso seguido para obtener el valor de  $E_b$  de las películas, pero más adelante se presenta una tabla donde se indica el valor promediado entre varias muestras tomadas para la estimación.

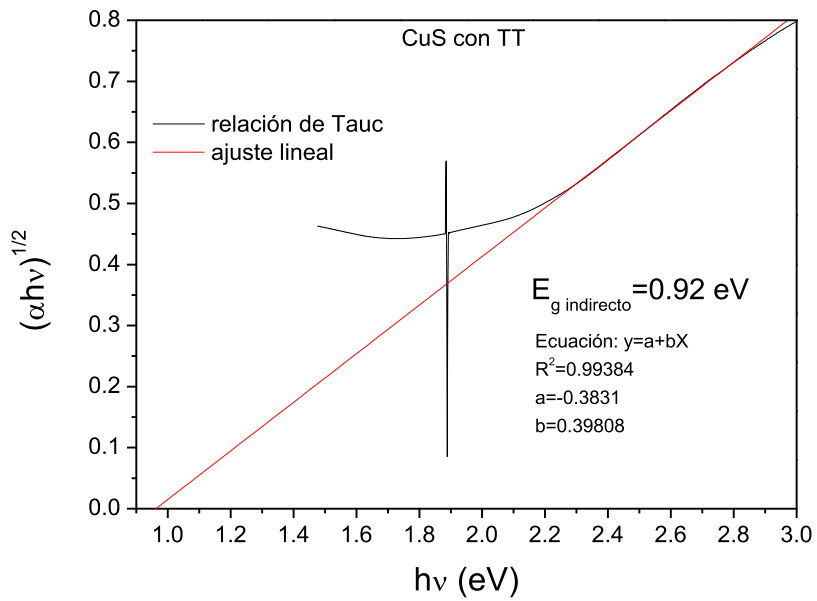


**Figura 4.13.** Relación de Tauc y estimación de la banda de energía prohibida directa

$E_{g \text{ directo}}$  de la película de CdS.



**Figura 4.14.** Relación de Tauc y estimación de  $E_{g \text{ Directo}}$  de la película de CuS.



**Figura 4.15.** Relación de Tauc y estimación de  $E_{g \text{ indirecto}}$  de la película de CuS.



**Tabla IV**  $E_g$  directo promedio  
de la película de CdS

CdS	$E_g$ Directo (eV)
1	2.448
2	2.435
3	2.451
4	2.451
promedio	2.446

**Tabla V**  $E_g$  directo promedio  
de la película de CuS

CuS	$E_g$ Directo (eV)
1	2.3448
2	2.355
3	2.3723
promedio	2.3573

**Tabla VI**  $E_g$  indirecto promedio  
de la película de CuS

CuS	$E_g$ indirecto (eV)
1	1.112
2	0.974
3	0.92
promedio	1.002

Los valores de las brechas de energía prohibida mostrados en la tabla, corresponden con los registrados en la literatura [23,16]. La brecha de energía prohibida para el CuS se incrementó debido a que se hizo una doble capa.

#### 4.4.2 Índice de refracción en función de la longitud de onda

Con ayuda de la ecuación 3.5 y los espectros de reflexión obtenidos, es posible calcular el comportamiento de los índices de refracción para cada longitud de onda. Adelante se muestran los índices de refracción en función de la longitud de onda para las películas CuS y CdS.

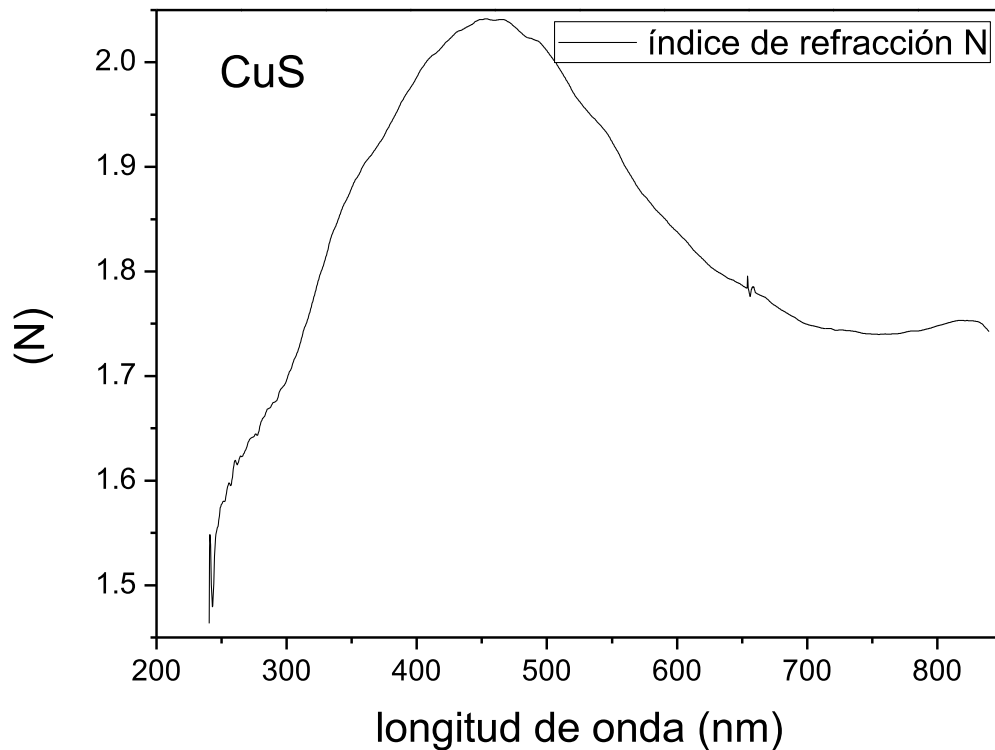
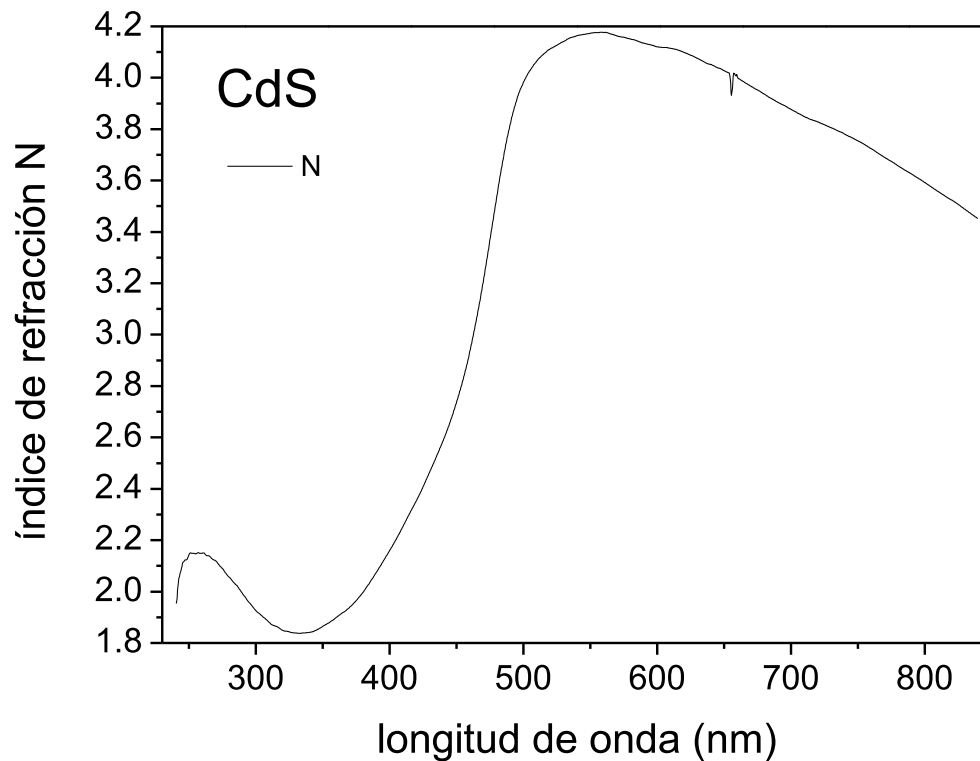


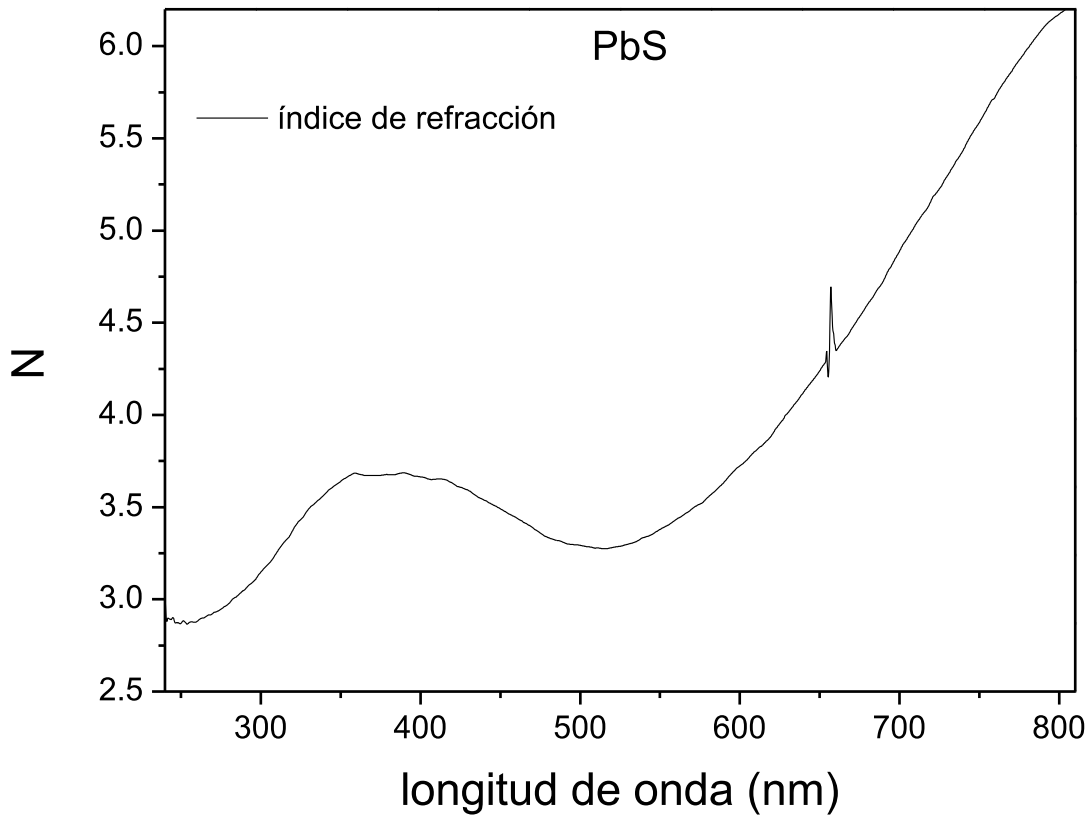
Figura 4.16. Índice de refracción en función de la longitud de onda de la película CuS.

En la figura 4.17, se puede observar el comportamiento del índice de refracción en función de la longitud de onda para la película de CuS. El índice N varía desde 1.5 hasta 2.05 en las longitudes de onda del visible.



**Figura 4.17.** Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de CdS.

Mientras tanto, en la figura 4.18 se observa el comportamiento del índice de refracción con respecto a la longitud de onda para la película de CdS. Donde se puede notar que está acotada entre los valores de 1.5 y 4.3 en las longitudes de onda del visible.



**Figura 4.18.** Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de PbS.

Por último, en la figura 4.18 se observa el comportamiento del índice de refracción en función de la longitud de onda para la película de PbS, el cual está acotado entre los valores de 2.8 y 6.0 en el rango del visible.

#### **4.4.3 Medición del espesor de las películas y obtención del índice de refracción**

Con ayuda de un elipsómetro, fue posible hacer un barrido sobre las muestras, el cual presentó una serie de datos que se describen en las tablas siguientes. En las tablas se muestran los valores obtenidos del espesor de cada película y su índice de refracción. Debido al gran coeficiente de reflexión del PbS,

no fue posible realizar dicha medición, por lo que sólo se mostrarán los datos para las películas de CuS y CdS.

**Tabla VII.** Valores de índice de refracción y espesor de la película de CdS obtenidos por elipsometría.

Índice de Refracción n	Espesor de la película T (nm)
2.2879465	41.2911987
2.276978	41.381424
2.2997947	41.4592857
2.299211	41.5937309
2.314399	41.8414459
2.3231671	40.1607857
2.2137501	45.2983246
2.1728339	44.8951836
2.2476196	44.6821556
2.3162472	43.433876
2.3184586	41.5268478
2.3004971	42.3516197
2.540514	43.3149185
2.2878108	38.8103943
2.2077844	43.6574059
2.3650596	43.2829704
2.4922667	42.5612679
2.5528181	42.2814713
2.487231	42.3573761
2.3258121	37.0611
2.2714283	38.883255
2.3074934	40.128933
2.327853	38.9293785
2.352073	38.9367027
2.2760701	41.9338989
2.2851093	41.1963577
2.3112049	39.3329239
2.2970474	40.2567253
2.3143137	39.3608093
2.3284342	39.905632
2.2634542	43.9404945
2.2712951	42.4289436
2.2946835	43.8493195
2.2956476	43.5824699
2.2773275	43.6110153
2.3024907	40.7403374

De la tabla VII se obtuvieron los valores promedio para el índice de refracción y espesor de la película de CdS dando los siguientes valores  $N= 2.31 \pm 0.08$  y  $T=41.67 \pm 1.99$ .

**Tabla VIII.** Valores de índice de refracción y espesor de la película de CuS obtenidos por elipsometría.

Índice de refracción N	Espesor de la película T(nm)
1.6166737	47.0052185
1.6165802	46.8403015
1.6162496	46.8905182
1.6150453	46.7858238
1.6151724	46.3895836
1.612257	46.3039131
1.5874125	42.2327957
1.5836616	41.3812561
1.5805348	40.5703735
1.5810741	40.566967
1.5812541	40.3842354
1.5814114	40.240921

De la tabla VIII se obtuvieron los valores promedio para el índice de refracción y espesor de la película de CuS dando los siguientes valores:  $N=1.5989 \pm 0.0165$  y  $T=43.7993 \text{ nm} \pm 2.9507 \text{ nm}$ .

#### 4.5 Foto-respuesta

La observación realizada se enfocó en la fotocorriente en función del tiempo. La única muestra que presenta dicho comportamiento es la película de CdS. La fotocorriente, en principio, debe aparecer de manera instantánea, puesto los electrones se desplazan rápidamente. Pero al parecer las gráficas nos dicen que existe algo más, pues la respuesta de la corriente que fluye a través de la película cambia exponencialmente con el tiempo y el valor del tiempo está dado en minutos, por lo que es un proceso lento. Ver figura 4.19.

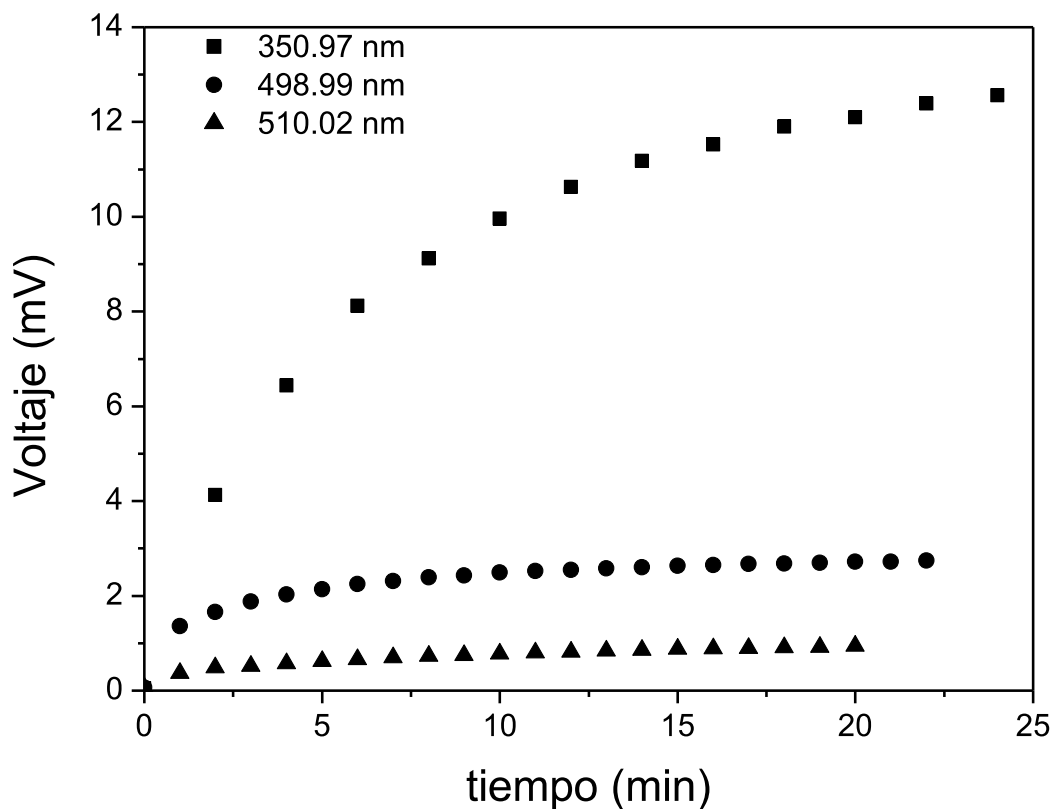


Figura 4.19. Tiempo de respuesta de la fotocorriente.

## 4.6 Fotoluminiscencia

Para medir la fotoluminiscencia de las películas se hizo un arreglo donde se incidió un haz monocromático de cierta longitud de onda sobre la muestras y se utilizó un detector de emisiones. Para la película de CuS la longitud de onda del laser fue cambiando en intervalos de 20nm para encontrar la frecuencia para la cual surgía una emisión y para el PbS se modificó la longitud de onda del laser en intervalos de 50nm. Esta inspección se hizo en el rango del visible. En ambas películas no se registró ninguna emisión. Con el CdS sucedió lo mismo, no hubo emisión.

## **5 Conclusiones y Perspectivas**

### **5.1 Conclusiones**

Fue posible obtener las películas de CdS, CuS y PbS utilizando las formulaciones presentadas usando la técnica de baño químico, las cuales resultaron de muy buena calidad óptica (muy limpias y lisas) y buena fijación sobre el sustrato. De acuerdo a los resultados de XPS, se confirmó la formación de los compuestos esperados.

Además, con ayuda de AFM fue posible observar que las superficies de las películas son muy lisas obteniendo valores de rugosidad muy bajos y conglomerados poco frecuentes en la muestra.

Por otra parte, los resultados obtenidos sobre la banda de energía prohibida indican el comportamiento semiconductor de las muestras.

Además, cabe mencionar que la fotoluminiscencia no presentó ninguna respuesta, por lo que los materiales no son activos ante ese tipo de emisiones.

### **5.2 Perspectivas**

La respuesta de la fotocorriente mostrada en la película de cadmio al ser expuesta a un haz monoenergético presentó un comportamiento inesperado que puede ser tema para investigaciones futuras. Es decir, la película de CdS no sólo presenta la corriente generada por el efecto fotoeléctrico, puesto que ésta sería una constante que reaccionaría de inmediato presentando tiempos muy cortos en su aparición (velocidad electrónica). Por lo cual se puede suponer que el haz monoenergético produce reacciones químicas que generan portadores y por lo tanto una corriente extra. Es así que se puede suponer que el material es fotoquímico. Por lo que se recomienda también, hacer los estudios de tiempo de respuesta para la fotocorriente para distintas fórmulas de preparación de CdS ya que este tipo de observación es reciente, y de la cual no se ha hallado reseña aun.

Por otro lado, durante el desarrollo de las películas fue posible observar en experimentos que para la elaboración de PbS fue de mayor calidad si se utilizaba Polietanolamida como agente ligando, en otras ocasiones se observó que si se



sustituye el hidróxido de Sodio por hidróxido de amonio  $\text{NH}_4(\text{OH})$ , y se implementa el agua al inicio de la formulación química, es posible obtener películas de buena calidad a  $65^\circ\text{C}$  en 18 minutos.



## Referencias

---

- [1] <http://132.248.12.175/mbizarro/4-Defectos%20cristalinos.pdf>
- [2] [http://www.enerpoint.net/es/photovoltaic\\_technology\\_2.php](http://www.enerpoint.net/es/photovoltaic_technology_2.php)
- [3] [http://en.wikipedia.org/wiki/Fermi%E2%80%93Dirac\\_statistics](http://en.wikipedia.org/wiki/Fermi%E2%80%93Dirac_statistics)
- [4] [http://es.wikipedia.org/wiki/Distribuci%C3%B3n\\_de\\_Boltzmann](http://es.wikipedia.org/wiki/Distribuci%C3%B3n_de_Boltzmann)
- [5] Pat L. Mangonon, Prentice Hall, séptima edición, Ciencias de Materiales, selección y diseño.
- [6] Felix Galindo Hernández, “Propiedades Fisicoquímicas y Catalíticas de Óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> sol-gel, tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.
- [7] Cetto Ana María, editorial, ed. Ciencias, revista de difusión, “La energía del Sol”, 1987.
- [8] Britt J., Ferekides C.; Department of Electrical Engineering; University of South Florida.
- [9] Braun Le May Bursten, Química, la ciencia central.
- [10] Propiedad de películas delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares de CdS/CdTe, tesis de grado para obtener maestría en ciencias, Lic. José Nestor Ximello Quiebras, Escuela Superior de Física y Matemáticas.
- [11] Jacques I. Pankoves, Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, USA, 1975.
- [12] [http://en.wikipedia.org/wiki/Buffer\\_solution](http://en.wikipedia.org/wiki/Buffer_solution)
- [13] [http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Microscopio\\_de\\_fuerza\\_atomica\\_esquema\\_v2.svg](http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Microscopio_de_fuerza_atomica_esquema_v2.svg)
- [14] M.A. Mahdi, S. J. Kasem, J. J. Hassen, A. A. Swadi, S. K. J. A. I-Ani; Ins. J. Nanoelectronics and Materials 2 (2009) 163-172
- [15] Tauc, J. Materials Research Bulletin (1968). **3**: 37–46.
- [16] Journal of Ovonic Research, vol 6, No 3, pp 99-104, Optical Properties of CdS/CuS & CuS/CdS Heterojunction Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition Technique. F.I. Ezema, D.D. Hile, S.C. Ezugwu, R.U. Osuji, P.U. Asogwa.
- [17] Sandro Rodríguez, “Elaboración y caracterización óptica, eléctrica del semiconductor Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> en la forma de película delgada y su evaluación como guía de onda plana”, Tesis Doctorado, Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias, Lima, Perú.
- [18] Eugene Hecht; Optics; Addison Wesley; Cuarta edición; USA, 2002.
- [19] Charles Daniel Wagner; Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy; Perkin-Elmer Corp, Physical Electronics Division, USA, 1979.
- [20] A. I. Kovalev, D.L. Wainshtein, A. Yu. Rashkovskiy, Y. Golan, A. Osherov, y N. Ashkenazy; Studying of Quantum- Size Effects Origination in Semiconducting Lead Sulfide Nanocrystals; ISSN 2070-2051, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 46, 2010, No. 6, pp.633-638.
- [21] I. Horcas, R.Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A.M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78,013705 (2007).

---

[22] [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_ultravioleta-visible](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible)

[23] A.I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez and P. Quintana, Modern Physics letters B, vol. 15, (2001), 671-674.

[24] <http://www.acienciasgalilei.com/public/forobb/viewtopic.php?t=18>