

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

“ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y MORFOLÓGICAS DE CDS Y CDS: CU DEPOSITADO POR EL MÉTODO DE PLD PARA EL DESARROLLO DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS”

Como requisito para obtener el Título de:

INGENIERO EN TECNOLOGÍA ELECTRÓNICA

Presenta:

ARTURO ALEJANDRO MEZA NORIEGA

Directores de Tesis:

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

DR. MANUEL QUEVEDO LÓPEZ

Dedicatoria

Este trabajo es dedicado a mi gran familia que estuvieron apoyándome en todo sentido a lo largo de mis estudios, a mis sobrinos que aún con el escándalo me han dado gran motivación para seguir adelante.

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer a mis padres, porque ellos me orientaron en el mejor camino y me motivaron a tomar las mejores decisiones que me han hecho llegar hasta donde actualmente estoy. La educación que ellos me han dado ha sido lo que me ha impulsado y motivado a seguir adelante y perseguir mis sueños, me han enseñado que los obstáculos que te pone la vida no son los suficientemente grandes como para dejar tus metas.

Quiero agradecerle al Dr. Dainet Berman Mendoza por la paciencia y comprensión que ha tenido sobre uno, y la oportunidad que me dio para poder realizar este trabajo de investigación. Al doctor Manuel Ángel Quevedo López por la gran atención que me dio durante mi estancia en sus laboratorios, y sus enseñanzas de lo que es dedicación y amor al trabajo, lo cual me ha motivado a seguir mis estudios.

Índice

Introducción

Capítulo 1: Semiconductores 8

1.1 Clasificación de la materia 8

1.2 Características de los semiconductores 9

1.3 Estructuras de los semiconductores

10

1.4 Bandas de energía de semiconductores 13

1.5 Sulfuro de Cadmio

14

Capítulo 2: Proceso Experimental 15

2.1 Deposición por láser pulsado 15

2.2 Contaminación del material 19

2.3 Microscopia electrónica de barrido 22

2.4 Espectros foto-electrónica de Rayos-X 23

2.5 Transmisión Óptica 25

2.6 Ancho de banda prohibida 26

2.7 Microscopía de fuerza atómica 27

2.8 Difracción de Rayos-X 28

2.9 Espectroscopia Raman 30

Capítulo 3: Resultados 31

3.1 SEM 32

3.2 XPS	35
3.3 Transmitancia y Ancho de banda Prohibida	37
3.4 AFM	51
3.5 Difracción de Rayos X	64
3.6 Microscopía Raman	72
Capítulo 4: Conclusiones	80
Referencias	

Introducción

Sin lugar a dudas, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus sorprendentes aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos eléctricos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad. Para tener una idea de la real magnitud de esta revolución pensemos por un momento en los transistores, probablemente la aplicación tecnológica más importante de los semiconductores. Cualquier habitante del mundo moderno se encuentra rodeado cotidianamente por millones de transistores. Están en el televisor, en el equipo de cómputo, en máquinas para uso doméstico, en el reloj de mano, en el teléfono celular. Pero, naturalmente, una cosa es usar esta tecnología y otra muy distinta es entender cómo opera.

Siendo este último uno de los objetivos principales pero a su vez siendo un tema muy amplio lo que se pretende en este trabajo es dar una introducción al método de investigación que se hace en distintas universidades con un mismo fin.

El equipo que se utiliza es altamente sofisticado, estando fuera del alcance económico general, por lo que los centros de investigación especializados tienen el alcance, los métodos que se utilizan son teoría física simple, plasmada en los cambios que se producen en un material, dando oportunidad así a su caracterización y posible utilización en sus múltiples aplicaciones.

Los avances tecnológicos que han acontecido en las últimas décadas han sido de gran hallazgo en todo el mundo, tanto así que se le ha llamado a que estamos en una *revolución tecnológica* y esto ha provocado el constante desarrollo de distintas técnicas de fabricación para las películas delgadas, entre algunos métodos físicos se mencionan el depósito por vapor químico (CVD), pirolisis por rocío, evaporación por dispersión al vacío, deposición por láser pulsado (PLD) y entre algunos métodos químicos se mencionan, depósito por baño químico (CBD), Sol-gel, revestimiento por inmersión, entre otras. Mediante estas técnicas y muchas otras se pueden lograr obtener películas delgadas de una gran variedad de materiales.[1], [2]

En este trabajo de investigación se depositaron películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) utilizando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD). Esta técnica fue elegida debido a sus múltiples parámetros a cambiar y la curiosidad de investigar el material intrínseco y poder contaminarlo para su

comparación, lo cual la técnica mencionada por su versatilidad en los momentos de depósito, es oportuna para obtener este tipo de material a investigar.

El Sulfuro de cadmio ha sido elegido en muchas investigaciones debido a que es un excelente candidato para la fabricación de dispositivos electrónicos y opto electrónicos así como transistores FET's, diodos, celdas solares. La energía de banda prohibida por naturaleza del material de 2.42 eV lo que lo identifica como un excelente material para fabricación de celdas solares debido a su rango de absorción. Aun así las características del material no siempre son las más óptimas y por esta razón se han buscado métodos para lograr cambiarlas y mejorar estas propiedades. Se ha hecho investigación en distintos métodos de mejoras, como la contaminación del material, tratamientos térmicos, variantes en sus métodos de fabricación, entre otros. [3], [4]

En este trabajo se busca mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del CdS mediante la contaminación del material, para lograr esto se depositaron películas muy delgadas de cobre en la superficie del material, extra a esto, se realizaron tratamientos térmicos para comparar entre sí y ver cual método mejora las propiedades del material compuesto CdS.

Objetivos

Objetivo General

- Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales de CdS y CdS contaminado con cobre, depositado por el método de deposición por láser pulsado y analizar el efecto de tratamientos térmicos a distintas temperaturas en las propiedades del material.

Objetivos Particulares

- Depositar películas delgadas de CdS mediante el método de deposición por láser pulsado con propiedades particulares de trabajo.
- Contaminar con cobre las películas delgadas de CdS para comparar con sus propiedades como material intrínseco.
- Estudiar las propiedades ópticas, morfológicas y estructurales del material.
- Determinar los efectos del cobre en las características eléctricas, ópticas y estructurales de las películas de CdS.
- Caracterizar las propiedades obtenidas del material estudiado.

Desarrollo del trabajo

En el primer capítulo de este trabajo se tratará la teoría fundamental de los materiales semiconductores, como se comportan, que los hace semiconductores, como se forman, que los diferencia de las otras características físicas del material. Se explicará también el material el cual se trabajó que es Sulfuro de Cadmio (CdS) y sus propiedades como material intrínseco.

En el segundo capítulo se explicará de manera sencilla, la técnica de depósito por medio de láser pulsado la cual se utilizará en este trabajo, así como las técnicas de caracterización a las cuales serán sometidas las muestras del experimento. También se describen los procesos de contaminación de las películas delgadas obtenidas y el proceso de tratamiento térmico al cual fueron sometidas las muestras de este trabajo.

El tercer capítulo hablará de la descripción y posterior discusión de los resultados obtenidos para las muestras experimentadas de CdS y CdS:Cu.

En el cuarto y último capítulo se presentan las conclusiones y trabajo futuro que se puede desarrollar tomando en cuenta los resultados obtenidos de las películas que se fabricaron en este trabajo.

Capítulo 1

Semiconductores

INTRODUCCIÓN

Los semiconductores son materiales cuya conductividad varía con la temperatura, pudiendo comportarse como conductores o como aislantes. Resulta que se desean variaciones de la conductividad no con la temperatura sino controlables eléctricamente por el hombre.

En el grupo IV-B de la tabla periódica se encuentran los semiconductores elementales entre los cuales están el germanio y el silicio. Los semiconductores compuestos están formados por elementos de los grupos II-B y VI-B de la tabla periódica, por ejemplo (CdS, CdSe, CdTe, HgCdTe, etc.) y se conocen como semiconductores II-VI. También pueden formarse al combinar elementos de los grupos III-B y V-B de la tabla periódica. Por ejemplo (GaN, GaAs, AlAs, AlP, InP, etc.). Estos se conocen como semiconductores III-V.[5]

1.1 Clasificación de la materia

Desde el punto de vista eléctrico, la materia se puede clasificar en 3 grupos distintos los cuales son: Conductores, Aislantes y Semiconductores.

Cuando un cuerpo neutro es electrizado, sus cargas eléctricas, bajo la acción de las fuerzas correspondientes, se redistribuyen hasta alcanzar una situación de equilibrio. Algunos cuerpos, sin embargo, ponen muchas dificultades a este movimiento de las cargas eléctricas por su interior y sólo permanece

cargado el lugar en donde se depositó la carga neta. Otros, por el contrario, facilitan tal redistribución de modo que la electricidad afecta finalmente a todo el cuerpo. Los primeros se denominan aislantes y los segundos conductores.[6]

Esta diferencia de comportamiento de las sustancias respecto del desplazamiento de las cargas en su interior depende de su naturaleza íntima. Así, los átomos de las sustancias conductoras poseen electrones externos muy débilmente ligados al núcleo en un estado de semilibertad que les otorga una gran movilidad, tal es el caso de los metales.

En las sustancias aislantes, sin embargo, los núcleos atómicos retienen con fuerza todos sus electrones, lo que hace que su movilidad sea escasa.

Entre los buenos conductores y los materiales aislantes existe una gran variedad de situaciones intermedias. Es de destacar entre ellas la de los materiales semiconductores por su importancia en la fabricación de dispositivos electrónicos que son la base de la actual revolución tecnológica. En condiciones ordinarias se comportan como malos conductores, pero desde un punto de vista físico su interés radica en que se pueden alterar sus propiedades conductoras con cierta facilidad mejorando prodigiosamente su conductividad, ya sea mediante pequeños cambios en su composición, ya sea sometiénolos a condiciones especiales, como elevada temperatura o intensa iluminación.

1.2 Características de los semiconductores.

Los llamados materiales semiconductores, son materiales poco conductores, pero sus electrones pueden saltar fácilmente de la *Banda de Valencia* a la de *Conducción*, si se les aplica energía exterior. Algunos ejemplos son: el Silicio(Si), el Germanio(Ge), el Arseniuro de Galio(GaAs).

Generalmente a estos materiales se les introduce átomos de otros elementos, denominados impurezas, de tal forma que la corriente se deba primordialmente a los electrones o a los huecos, dependiendo esto de la impureza introducida.

Existen dos tipos de impurezas, las *p* y las *n*, que cambian la conductividad del material y determinan el tipo de cristal a fabricar.

Un semiconductor intrínseco es aquel con propiedades que no están controladas por sus impurezas. Un semiconductor extrínseco (tipo *p* o tipo *n*) es el preferido para dispositivos ya que sus propiedades son estables en función de la temperatura y pueden ser controlados usando implantaciones de iones o difusión de impurezas.

Los semiconductores se pueden formar en diferentes composiciones químicas y con una gran variedad de distintos cristales. Algunos de ellos elementales como los ya mencionados al principio de esta sección, el silicio (Si), los binarios o ternarios como el arseniuro de galio (AsGa).

Estos materiales y muchos otros más, se forman en diversas estructuras atómicas o redes que pueden ser estructuras cristalinas, poli cristalinas o amorfas. Incluso existen estructuras completamente diferentes de un mismo semiconductor.

1.3 Estructura de los semiconductores

Como se mencionó los semiconductores pueden formar diversas estructuras o redes que dependiendo de esta estructura obtienen distintas clasificaciones. Aquellos materiales en los que los átomos del mismo están acomodados en una manera irregular, sin ningún tipo de arreglo corto o largo en el acomodo de los átomos, son llamados materiales amorfos. Aquellos materiales cuyos átomos están en un arreglo regular son conocidos como sólidos cristalinos. Sin embargo esta categoría tiene 2 subcategorías. La primera es que si los átomos están acomodados en un arreglo estructural a lo largo del cristal completo se les llama simplemente sólidos cristalinos. La segunda subcategoría es que si el arreglo regular de átomos existe, pero solo en regiones pequeñas del cristal que pueden medir unos pocos angstroms o algunos centímetros y estas pequeñas regiones se repiten es un material poli cristalino.

Todos los posibles arreglos de estas celdas unitarias en un sólido cristalino pueden ser hechos mediante la red espacial, un concepto introducido por Bravais.

Esta red espacial es un arreglo de puntos de la red cristalina, de manera que la colocación de estos puntos en cualquier lugar del espacio descrito, es la misma para todos los puntos de la red. Esta red tiene simetría y depende de los vectores no coplanarios y ángulos.

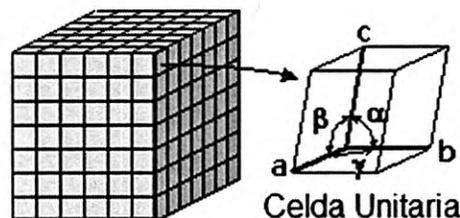


Figura 1.1. Estructura del paralelepípedo unitario de una red de Bravais

En la figura 1.1 se observa un paralelepípedo unitario definido por 3 vectores y 3 ángulos. Esta es una celda unitaria convencional para una red de Bravais.

Tabla 1.1. Siete sistemas de red y catorce redes de Bravais.

Sistemas de red	Ángulos y Vectores	Redes de Bravais
Triclínica	$a \neq b \neq c \neq a ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90$	Simple.
Monoclínic a	$a \neq b \neq c \neq a ; \alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta$ $\neq 90^\circ$	Simple, centrada en la base.
Ortorrómbi ca	$a \neq b \neq c \neq a ; \alpha = \beta = \gamma =$ 90°	Simple, centrada en la base, centrada en el cuerpo, centrada en la cara.
Tetragonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo.
Trigonal	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Simple.
Hexagonal	$a = b \neq c ; \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma =$ 120°	Simple.
Cúbica	$a = b = c ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple, centrada en el cuerpo, centrada en la cara.

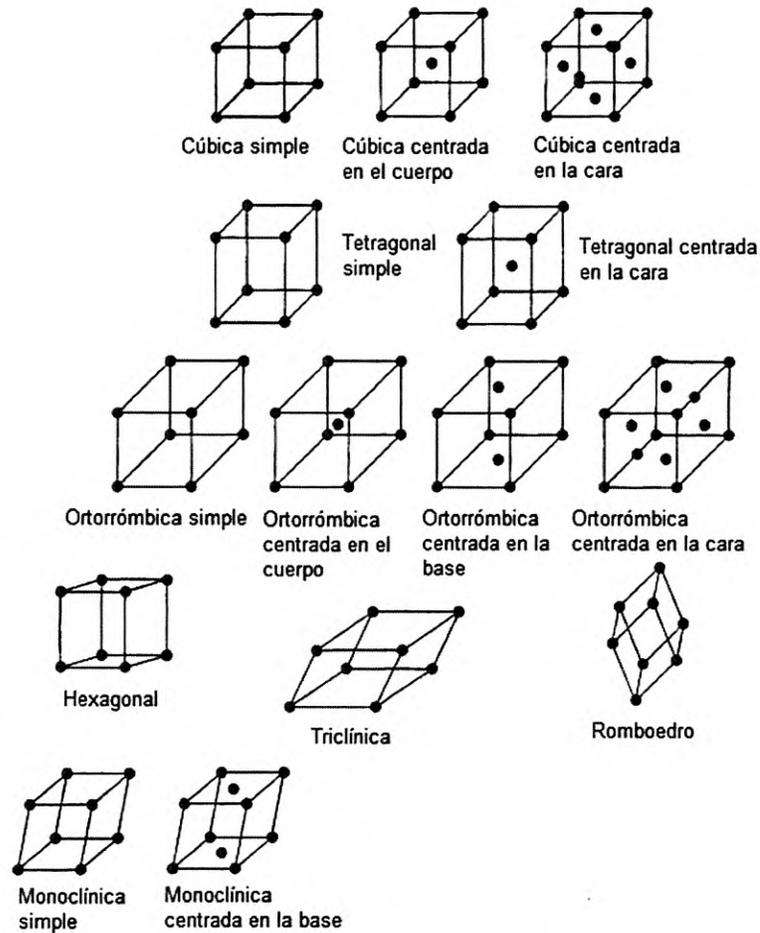


Figura 1.2. Las 14 redes de Bravais con sus configuraciones de red y nombres.

En la figura 1.2 se observan las 14 redes de Bravais montadas en sus configuraciones de red con su nombre descriptivo.

Los semiconductores puros se comportan como aislantes a muy bajas temperaturas pero al ser sometidos a altas temperaturas o mezclados con impurezas, su conductividad puede aumentar de forma considerable y llegar a alcanzar niveles cercanos a la de los metales. De esta forma una de las propiedades interesantes, es su capacidad de comportarse algunas veces como aislantes y otras como conductores.

Esto se debe a que podemos modificar la resistividad en un semiconductor de diferentes maneras, por ejemplo mediante la adición de átomos dopantes, además de que los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad en los semiconductores que en otros tipos de materiales.

1.4 Bandas de energía de los semiconductores

Dentro de la estructura atómica de cada átomo aislado hay niveles específicos de energía asociados con cada capa y electrón en órbita, como se muestra en la imagen 1.4. Los niveles de energía asociados con cada capa son diferentes según el elemento de que se trate. Sin embargo, en general, cuanto más alejado esta un electrón del núcleo, mayor es su estado de energía y cualquier electrón que haya abandonado a su átomo natural tiene un estado de energía mayor que todo electrón que permanezca en la estructura atómica.

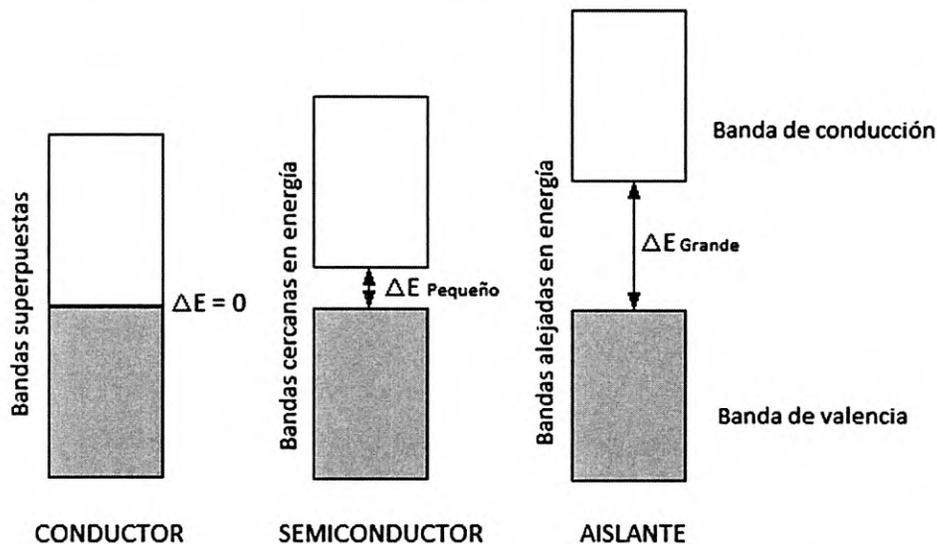


Figura 1.3 Banda de conducción y de valencia de los distintos tipos de materiales.

En la figura 1.3 se observan los diferentes niveles de energía dependiendo del material, y su separación entre ellas lo que indica el nivel de banda prohibida, que es lo que especifica si es un material conductor, semiconductor o aislante.

Solo puede haber niveles de energía específicos para los electrones que permanecen en la estructura atómica de un átomo aislado. El resultado es una serie de brechas entre niveles de energía permitidos donde no se permiten portadores. Sin embargo, conforme los átomos de un material se acercan entre sí para formar la estructura entrelazada cristalina, interactúan entre ellos, lo cual hace que los electrones de una capa particular de un átomo tengan niveles de energía ligeramente diferentes de los electrones presentes en la misma orbita de un átomo adyacente. El resultado es una expansión de los niveles de energía fijos discretos de los electrones de valencia de un semiconductor, como se muestra en la figura 1.3.

1.5 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de Cadmio (CdS) es un material inorgánico sólido de color amarillo que se encuentra de manera natural aunque como una impureza en otros minerales como el zinc o la wurtzita. Este material se presenta con dos diferentes estructuras cristalinas que reciben nombres específicos la greenokita y la hawleyita. Estos dos solo varían en la estructura cristalina específica del material las cuales son en sus variaciones la estructura cúbica o la estructura hexagonal que se pueden determinar en un estudio de difracción de Rayos-X.[7]

El sulfuro de cadmio es un material semiconductor tipo-n con un valor en el nivel de banda prohibida por naturaleza de 2.41~2.42 eV y esto lo hace un material altamente atractivo como materiales fotovoltaicos en aplicaciones como celdas solares. También se han encontrado que es posible cambiar sus características eléctricas de distintas maneras. Se ha reportado que los cambios en las propiedades eléctricas del material e incluso otras propiedades mismas del CdS se han logrado cambiar mediante su modo de fabricación variando características como temperaturas de depósito, variaciones en concentraciones de Azufre (S) y Cadmio (Cd), tiempo de depósito en algunos casos, ambiente de depósito, entre otras.

Otra característica muy importante del CdS es el cambio de las propiedades eléctricas mediante el uso de un contaminante. Existen reportes en los cuales se han logrado modificar las propiedades, solamente eléctricas del material como el nivel de banda prohibida sin llegar a cambiar alguna otra propiedad pura del CdS, contaminándolo con Níquel (Ni) en un porcentaje mayor al 10%.[2]

Se ha reportado que al contaminar con cobre en ciertas concentraciones se logra cambiar el CdS tipo-*n* a tipo-*p*, solo añadiendo impurezas de cobre en el material, lo cual ha sido un atractivo y gran hallazgo en el estudio de semiconductores.

Las aplicaciones del Sulfuro de Cadmio van desde simples y bien conocidas fotorresistencias, celdas solares, hasta transistores de película delgada TFT's. Lo cual concluye con que es un material altamente atractivo para lograr modificar sus propiedades, y en aplicaciones eléctricas siendo la manera más sencilla, llega a ser atractivo para las aplicaciones de dispositivos eléctricos.[8]

Capítulo 2

PROCESO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán todos los procesos utilizados en la realización de éste trabajo. Esto incluye cómo es que se fabricaron las películas delgadas, el proceso de contaminación de las películas delgadas y los procesos de caracterización que se utilizaron.

2.1. Deposición por láser pulsado.

La fabricación de las películas delgadas utilizadas en este trabajo se llevó a cabo mediante el método de deposición por láser pulsado. Esta es una técnica versátil por sus múltiples aplicaciones, es relativamente costosa, pero muy eficiente. El depósito por láser pulsado, es un proceso físico de deposición por vapor que se lleva a cabo en un sistema de vacío. El proceso consiste en que un láser pulsado es enfocado a un “blanco” del material que va a ser depositado, al recibir el impacto de una radiación pulsada de alto poder, en un blanco sólido, este genera una pluma de plasma con características altamente energéticas y se concede la transferencia del material bajo ablación a través de la pluma de plasma hacia la superficie del sustrato.[9]

La técnica de deposición ocurre en 4 procesos generales que son:

1. Interacción de la radiación láser con el blanco.
2. Dinámica de la ablación láser con el material.
3. Dinámica del plasma.
4. Nucleación de la película y crecimiento.

Primeramente el rayo láser se enfoca en la superficie del blanco. Al momento de ser disparado, debido a la alta densidad de energía y la corta duración del pulso, todos los elementos en la superficie del blanco son rápidamente calentados por encima de su temperatura de evaporación (típicamente con temperaturas arriba de los 5000°C en algunos nanosegundos), lo que hace que los materiales del compuesto o el material utilizado se disocie del blanco y se extrae conteniendo la misma estequiometría que se encontraba en el blanco. Posteriormente los materiales emitidos comienzan a acomodarse en el sustrato capa por capa.

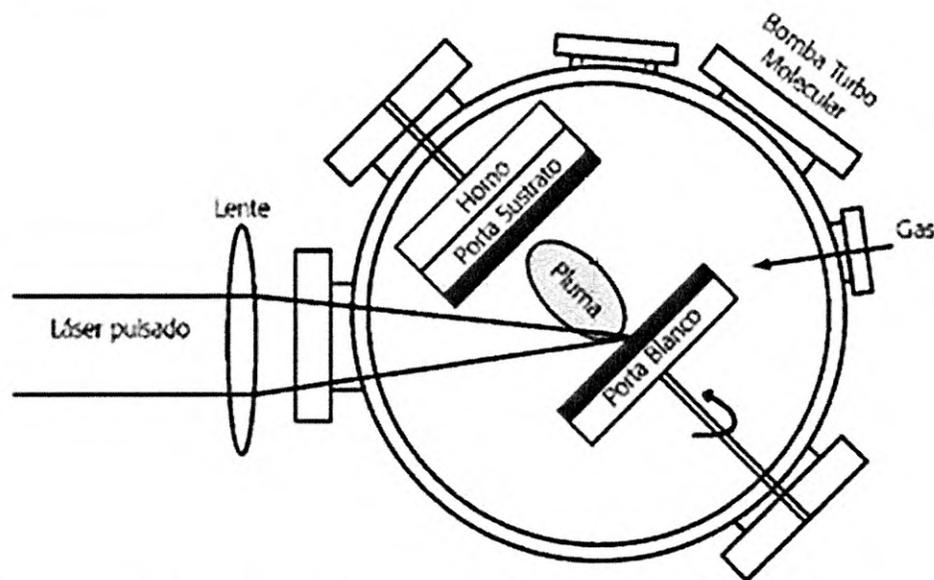


Figura 2.1 Esquema del proceso de depósito por medio de la técnica PLD

En la figura 2.1 se observa el proceso de depósito por PLD, de manera como se ha explicado el láser incide sobre la muestra, se observa cómo se genera una pluma plasma la cual choca en contra del sustrato que está en contracara del blanco.[10]

El área que cubre el láser y la temperatura de la pluma de plasma tienen efectos muy significativos en la uniformidad de la película que se está depositando. Otro de los parámetros que tienen mucha importancia en los efectos del depósito es la distancia blanco-sustrato ya que gobierna la propagación angular del material extraído.

La versatilidad de esta técnica es debido a sus múltiples parámetros que pueden modificarse, primeramente, los parámetros del láser tales como duración del pulso, flujo del láser, longitud de onda del láser pueden ser cambiados, segundo, los parámetros de preparación que se incluye entre los principales a la distancia blanco-sustrato, temperatura del sustrato, gas de respaldo y presión,

pueden ser también modificados. Cada uno de estos parámetros influye en el crecimiento de la película.

Para la inmensa variedad de materiales que se pueden fabricar con este método, para llegar a tener el material requerido es importante el uso de ultra alto vacío (UHV) o algún gas reactivo o a su vez, no reactivo durante el depósito, esto ya dependiendo del material que se busca. Por ejemplo, para lograr obtener óxidos es de gran ayuda el tener una atmosfera de oxígeno para lograr tener una buena cantidad de oxígeno y así lograr crecer una película. Del mismo modo para la fabricación de algunos materiales, es imposible lograr obtenerlos con gases reactivos de atmosfera, en estos casos el gas inerte comúnmente utilizado es el Argón.

La técnica de PLD, tiene como ventaja que la composición química del material del cual el blanco está compuesto es transferida exactamente igual hacia el sustrato y es posible, como en este experimento, hacer la transferencia estequiometrica de materiales compuestos, como los es el sulfuro de cadmio. El blanco que se utilizó en este experimento estaba hecho del material compuesto CdS.

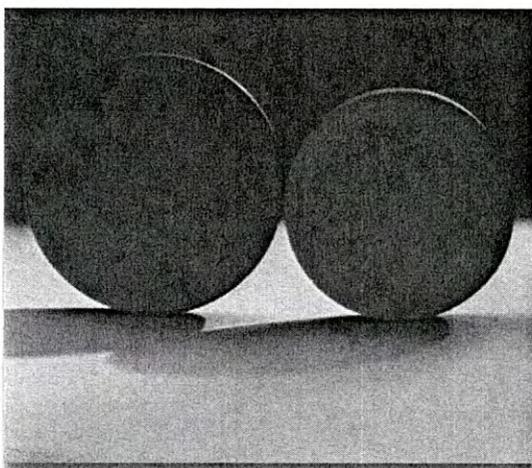


Figura 2.2. Blanco del material compuesto Sulfuro de cadmio (CdS) utilizado en este trabajo.

Una vez que se logra depositar el material, los gases son retirados de la cámara y se baja la presión hasta llegar a la atmosférica para lograr abrir la cámara. Por último y seguido de la llegada de la presión atmosférica solo se retiran los sustratos, en caso de haber trabajado con altas temperaturas del sustrato solo se espera a enfriar previo al desalojo del vacío.

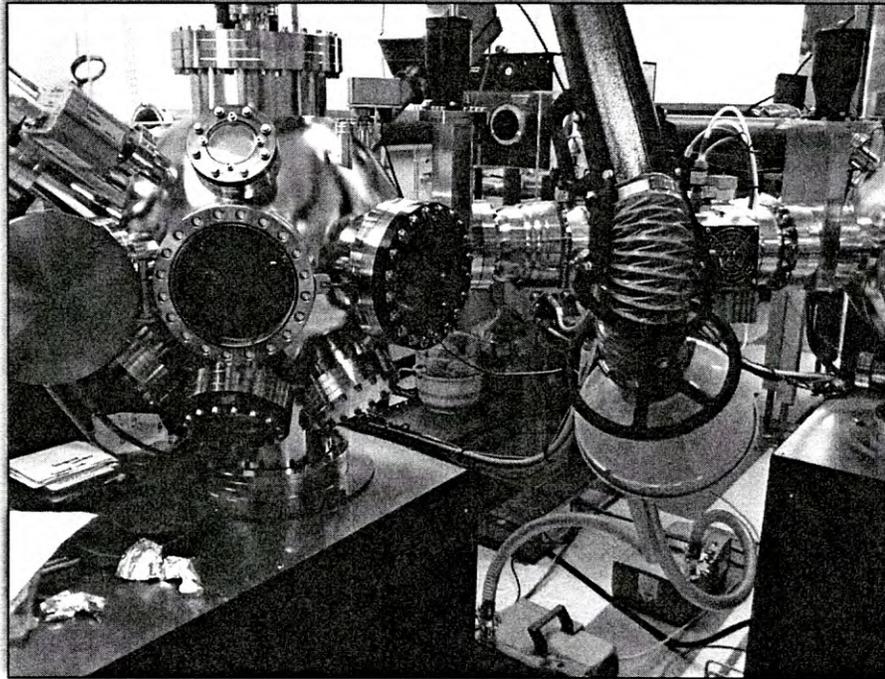


Figura 2.3. Cámara y equipo de PLD.

En la figura 2.3 se observa el equipo de PLD utilizado en este trabajo, el equipo es parte de uno de los laboratorios que se encuentra en el edificio de Laboratorios de Investigación en Ciencias Naturales, Materiales e Ingeniería (NSERL) de la Universidad de Texas en Dallas (UTD). En la figura 2.2 se observa el blanco del material compuesto CdS que se utilizó para este trabajo.

Para el depósito de las películas delgadas de CdS en este trabajo se utilizaron las siguientes condiciones de depósito en el equipo de PLD:

- ✓ Densidad de energía del láser de $1.2 J/cm^2$
- ✓ Frecuencia de 10Hz para el pulsado
- ✓ Tasa de crecimiento del material en $\frac{130 \text{ pulsos}}{\text{nanómetro}}$
- ✓ Condiciones de alto vacío (1×10^{-6} Torr)
- ✓ Presencia de Argón durante el depósito
- ✓ Presión durante del depósito de 80 mTorr
- ✓ Blanco sólido del material compuesto CdS

La tasa de crecimiento utilizada en este experimento se calculó previo al inicio del trabajo, en el cual se pretendía fabricar películas delgadas con un espesor de 150 nanómetros.

Para este trabajo se decidió fabricar un solo tipo de película la cual estaría bajo las mismas condiciones de depósito para estudiar las propiedades que cambiarían del material al añadir impurezas y someterlo a tratamientos térmicos.

2.2 Contaminación del material.

En la producción de semiconductores, la contaminación se refiere al proceso en el que intencionalmente se le agregan impurezas al material extremadamente puro o en otras palabras intrínseco, esto con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas.

Los materiales son contaminados para darles alguna propiedad en especial, o en otros casos, para investigar nuevas propiedades en ellos.

En este trabajo el material con el que se trabajó CdS fue sometido a un proceso de contaminación en el cual se le deposita una capa delgada de Cobre, el proceso se llevó a cabo utilizando un equipo de evaporación de metal por medio de bombardeo de electrones.

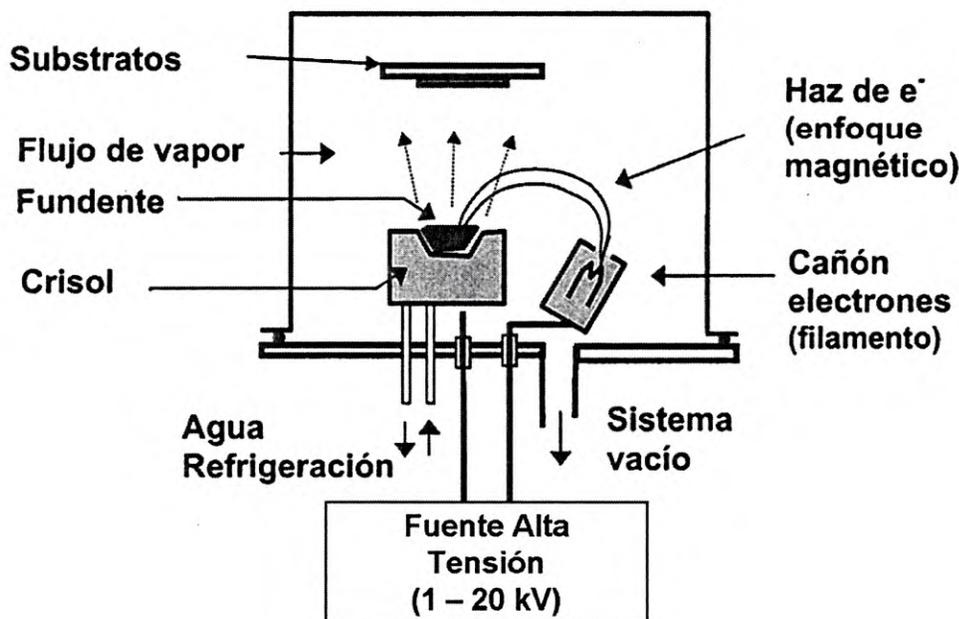


Figura 2.3. Esquema del método de contaminación

En la figura 2.3 se observa el esquema de la técnica utilizada para evaporar el metal sobre el material obtenido.[11]

Esta técnica está basada en el calentamiento producido por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía sobre el material a depositar. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión termoiónica de electrones producida por un cátodo. Los electrones emitidos en forma de corriente eléctrica, son acelerados hacia un ánodo, el cual la mayoría de veces es el mismo crisol donde está contenido el metal. Se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de estos electrones.

Debido a la focalización de estos electrones es posible obtener un calentamiento muy localizado sobre el material a evaporar, y con una alta densidad de potencia de evaporación, esto permite la posibilidad de depositar metales de alto punto de fusión. Que en el caso de este trabajo el metal que se utilizó fue el cobre, el cual tiene un punto de fusión de 1085°C .[12]



Figura 2.4 Esquema general un haz de electrones dirigido por campo magnético hacia el metal.

En la figura 2.4 se observa la curvatura del haz de electrones, la cual es controlada por un campo magnético.

En este trabajo se decidió enfocarse en las propiedades que cambiarían el hecho de contaminar el material con cobre, que posteriormente sería tratado a distintas temperaturas para analizar de la misma manera el cambio en el material sin cobre y en el material con cobre.

Se decidió tratar las muestras a 4 distintos cambios de temperaturas pero a un solo margen de tiempo el cual fue de 25 minutos, las distintas temperaturas sobre las muestras para el experimento fueron las siguientes: sin tratamiento

térmico, tratadas a 300°C, tratadas a 350°C y tratadas a 400°C. Por lo que se fabricaron 8 muestras para los distintos tratamientos, las cuales se presentan a continuación:

CdS	CdS:Cu
CdS sin tratamiento térmico	CdS:Cu sin tratamiento térmico
CdS tratado a 300°C	CdS:Cu tratado a 300°C
CdS tratado a 350°C	CdS:Cu tratado a 350°C
CdS tratado a 400°C	CdS:Cu tratado a 400°C

T
abl
a
2.1.
Dif

erentes muestras preparadas para el desarrollo del trabajo.

En la tabla 2.1 se observan las muestras resultantes con las cuales se decidió comenzar el trabajo.

El proceso de tratamiento térmico se llevó acabo en una placa calefactora de elevadas temperaturas para material corrosivo marca Corning del modelo PC-420D.

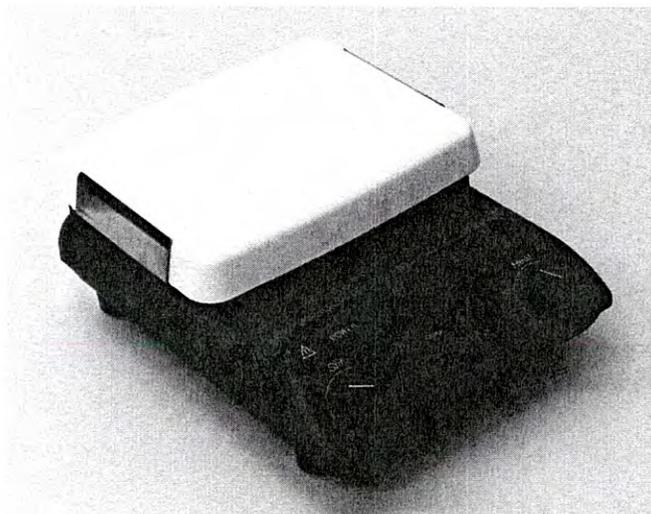


Figura 2.5. Placa calefactora utilizada para dar tratamiento térmico a las muestras elaboradas en este experimento.

En la figura 2.5 se observa la placa calefactora que se utilizó en este experimento, el tratamiento térmico se realizó dentro de una cámara de guantes que contiene una atmosfera de nitrógeno, el nitrógeno es un gas utilizado por su baja reactividad química, aparte de una propiedad antioxidante lo cual ayudaría a evitar al oxidación del cobre durante el proceso.

2.3. Microscopio Electrónico de Barrido.

Las muestras de CdS que se obtuvieron por la técnica de PLD, se pusieron en un microscopio electrónico de barrido para obtener micrograffías de superficie y principalmente observar el espesor de las películas con las que se trabajarían.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que se utiliza para analizar y observar la microestructura de la superficie de una muestra, usando un haz de electrones finamente enfocado. En comparación con los microscopios ópticos, los microscopios electrónicos utilizan un haz de electrones finamente enfocado para producir una imagen magnificada de una muestra. La alta resolución de los microscopios electrónicos se debe a la baja masa y corta longitud de onda de los electrones energéticos en el haz combinado al fino enfoque en los que se les somete. Para lograr el enfoque se utiliza un sistema electro-óptico, en el que lentes magnéticos son usados para dirigir y enfocar el haz a la muestra y de esta manera escanear la superficie.

Las señales que se generan de la interacción de haz con la muestra se colectan y se analizan con detectores. Existen varios tipos de detectores, ya que cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones distintas entre los electrones del haz y los átomos de la muestra. El más común que se utiliza son los que detectan electrones secundarios y es lo que hace que proyecte la imagen en este tipo de microscopios de barrido.[13]

Los componentes que se utilizan en un microscopio electrónico de barrido son los siguientes:

- Sistema de vacío.
- Fuente de electrones y aceleración por voltaje.
- Lentes electromagnéticos.
- Deflectores de haz de electrones.
- Apertura del objetivo.
- Plataforma de múltiples ejes para muestras.
- Detectores de electrones.
- Sistema de procesamiento de imágenes.

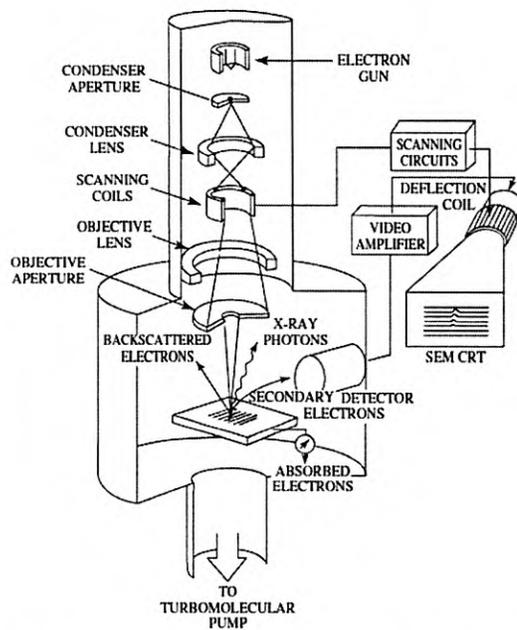


Figura 2.6. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

En la figura 2.6 se observa el sistema necesario que se utiliza en el equipo de un microscopio electrónico de barrido.

2.4 Espectroscopia foto-electrónica de Rayos-X (XPS)

Con el fin de conocer las características químicas y conocer las concentraciones de los elementos químicos presentes en la película, se sometieron a un proceso de XPS.

Este proceso se utiliza principalmente para identificar las características químicas en la superficie de la muestra, el estudio de XPS se basa en una forma de fotoemisión en el cual hay una expulsión de un electrón de un nivel profundo, cerca del núcleo del material estudiado, esto se debe a un fotón de rayos-X con una energía $h\nu$. La energía de los fotoelectrones emitidos es entonces analizada por el espectrómetro de electrones y la información es presentada como una gráfica de intensidad (cuentas/segundo) contra la energía de enlace del electrón. [14]

La energía cinética del electrón (E_k) es la cantidad experimental medida, pero es totalmente dependiente de la energía del fotón emitido por los rayos-X utilizados y por lo tanto no es algo propio del material que se está analizando. Sin embargo, la energía de enlace del electrón arrancado es el parámetro que identifica de que elemento químico se está obteniendo dicho electrón y el nivel al

que pertenece (E_B). La relación entre los parámetros envueltos en el experimento de XPS es el siguiente:

$$(2.1) \quad E_B = h\nu - E_K - W$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_K es la energía cinética del electrón y W es la fundición de trabajo del espectrómetro. El siguiente esquema representa el proceso que se lleva a cabo en las mediciones de XPS.

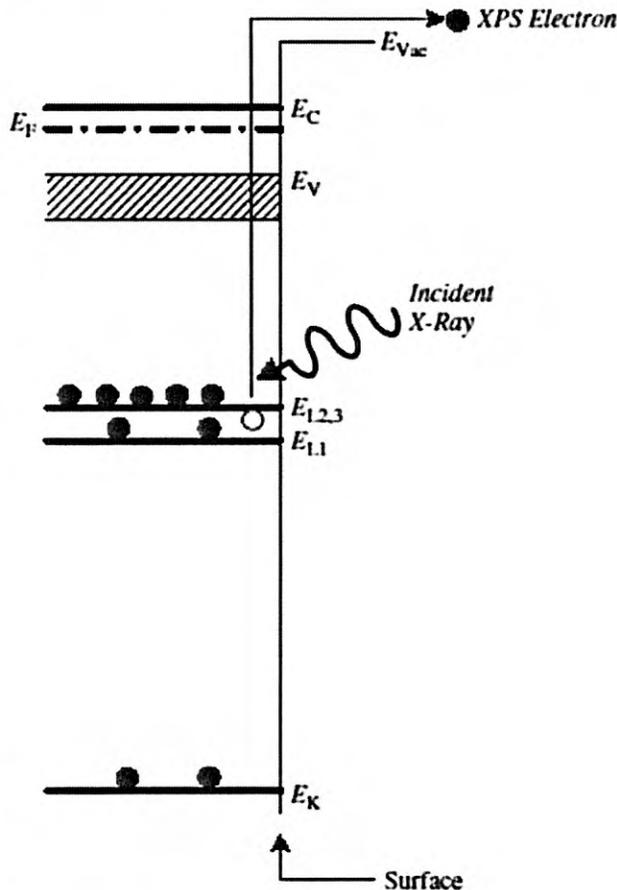


Figura 2.8 Esquema general del proceso al momento de medición de XPS.

En la figura 2.8 se muestra el proceso en el que un átomo es ionizado por el proceso de XPS y se observa el desprendimiento de un electrón de nivel 1s. Para realizar las mediciones en el equipo de XPS se debe contar con los siguientes componentes:

- Cámara de vacío.
- Sistema de bombeo de vacío.

- Sistema de manipulación de la muestra.
- Fuente de Rayos-X.
- Analizador de energía de electrón.
- Lentes electro-ópticos.
- Sistema de detección de electrones.

Las mediciones detectadas son procesadas y contraladas por un sistema de cómputo adecuado.

2.5. Transmisión Óptica.

En este evento lo que sucede es lo siguiente, si se considera que se dispone de una fuente de radiación, que hace llegar a la muestra un haz de radiación previamente seleccionado que tiene una potencia, al cual le pondremos I_0 . La muestra con un espesor "d" absorbe una parte de esta radiación incidente, de forma que la potencia del haz disminuye después de atravesar la muestra, teniendo una nueva potencia, a la cual la llamaremos I .

Entonces, el cociente de la potencia que sale de la muestra entre la potencia que incide sobre ella, se define como transmitancia.

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

(2.2)

El cual usualmente es expresado en "tanto" por ciento, lo que solo requiere multiplicar el cociente por 100.

Las mediciones de transmisión óptica o absorción son utilizadas para determinar los coeficientes de absorción óptica así como ciertas impurezas. En algunos casos, ciertas impurezas poseen líneas características de absorción debido a los modos vibracionales, por ejemplo, el oxígeno y el carbón en el silicio.

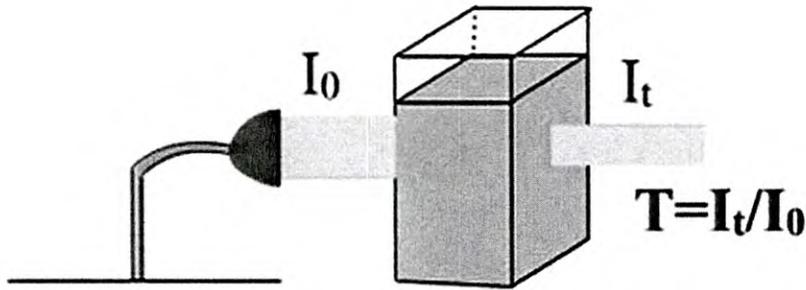


Figura 2.7. Esquema general del arreglo típico para caracterización de transmisión óptica.

2.6. Ancho de banda prohibida

El ancho de banda prohibida de un material, está relacionado a la afinidad electrónica, la función de trabajo y el nivel de Fermi, pero en la literatura se puede encontrar como la separación en nivel energético entre la banda de conducción y la banda de valencia. Usualmente se denota como E_g y es el parámetro que determina las propiedades eléctricas de los materiales.

En este trabajo se utilizaron los resultados obtenidos de la caracterización de transmisión óptica para determinar los valores del ancho de banda prohibida. El proceso matemático del cual se basó para llegar a obtener los resultados de banda prohibida tiene como nombre *kubelka munk* y se explica en los siguientes pasos.[15]

Primeramente, a partir de la longitud de onda utilizada en las mediciones se hace una conversión a energía utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (2.3)$$

El resultado del valor energético está medido en electrón-volts (eV). Posteriormente, los resultados de transmisión obtenidos en porcentaje se utilizaron para obtener el valor de la absorbancia mediante la siguiente ecuación:

$$D_o = \log\left(\frac{100}{\%Transmitancia}\right) \quad (2.4)$$

Donde D_o hace referencia a la densidad óptica. Una vez teniendo el valor de la energía y la densidad óptica en el experimento, para calcular el coeficiente de absorción se utilizó la siguiente ecuación:

$$C_A = (E * D_o)^2 \quad (2.5)$$

El último paso en este método consiste en graficar los valores del coeficiente de absorción en contra de los valores de energía obtenidos. A las gráficas se les realiza un ajuste lineal para extrapolar el borde recto de la gráfica al eje de energía. Y la cantidad resultante de dividir la intersección entre la pendiente es el valor preciso de ancho de banda prohibida. [16]

2.7 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica utilizada para el estudio de una superficie en detalle 2D y 3D a escala nanométrica. Es una técnica flexible para casi cualquier material como materiales duros, blandos, sintéticos o naturales como tejidos, células, etc. Sin importar si son opacos o si presentan conductividad o no. Este proceso se puede llevar a cabo tanto en presencia de aire, líquido y en ciertos casos en vacío.

La morfología de la superficie no se puede percibir de manera convencional, o sea, por luz, reflexiones o sombras. En este método cada punto es un arreglo de 2 dimensiones, se registra una medición de diferencia de altura, utilizando una sonda de fuerza sólida y filosa. La sonda puede moverse rastreando la muestra o puede permanecer fija mientras la muestra es movida. Las medidas son interpretadas como diferentes tonos de un color en la imagen, siendo las partes más brillantes las mediciones de diferencia de altura mayor y los colores oscuros las mediciones de diferencia de altura menores.

Esta clase de equipos cuenta con rangos verticales y laterales de medición de hasta 100 μm pero con resolución vertical subnanométrica, mientras que lateralmente tienen resoluciones de hasta 1 nanómetro aproximadamente.

Para realizar las mediciones, el equipo de AFM utiliza un cantiléver con una sonda puntiaguda y de escala nanométrica en la punta. Esta punta, generalmente de silicio o nitruro de silicio, es la encargada de medir la superficie mediante el contacto. Cuando la punta se aproxima a la superficie, experimenta diferentes fuerzas como la fuerza de Van Der Waals, fuerzas capilares, fuerzas de enlaces químicos y hasta la fuerza mecánica de contacto. Estas fuerzas provocan deformaciones en el cantiléver que son medidas mediante un láser que se

encuentra apuntando hacia la superficie del mismo, el reflejo generado es enviado a distintos fotodiodos que registran el movimiento del cantiléver y son esos cambios de altura de los que se va generando una imagen de la superficie analizada.

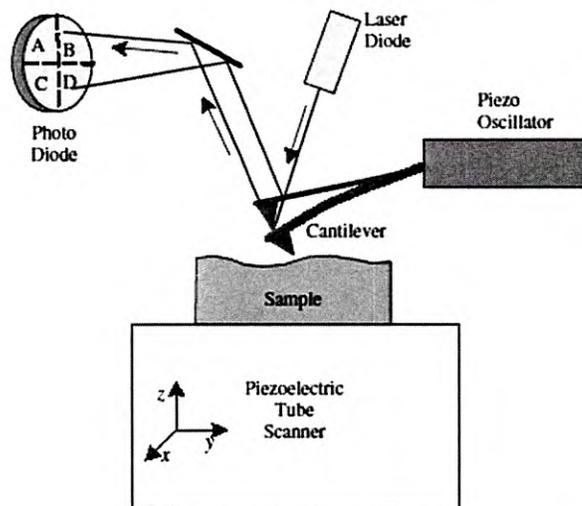


Figura 2.8. Esquema del proceso de medición de un equipo de AFM

En la figura 2.8 se observan los componentes principales que realizan las funciones de un microscopio de fuerza atómica. Los modos de medición con el cantiléver que pueden ser continuos o de golpe ligero.

Las mediciones de AFM que se hicieron en este trabajo, se realizaron en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}$, $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ y $5 \times 5 \mu\text{m}$. El análisis de las imágenes se hizo en el software WSxM versión 5.0 y actualización 7.0 con principal interés en las mediciones de rugosidad promedio de las películas.

2.8. Difracción de Rayos-X (XRD)

El fenómeno de difracción de Rayos-X es la técnica más utilizada para la caracterización de materiales. El instrumento de caracterización es llamado comúnmente difractómetro de Rayos-X. Este fenómeno de difracción es explicado mediante la ley de Bragg. Esta ley consiste en que cuando radiaciones electromagnéticas u ondas de partículas subatómicas, con longitudes de onda comparables a los espacios interatómicos, impactan una muestra cristalina y estas se dispersan en forma especular y a partir de esto se crea interferencia constructiva la cual se puede medir con el equipo adecuado. Para estructuras

cristalinas, las ondas son dispersadas por redes planas separadas por la distancia interplanar “d”. La diferencia en trayectorias entre 2 ondas en interferencia constructiva está dada por la ecuación 2.6 donde θ es el ángulo de dispersión. Esto lleva a la ley de Bragg que describe la condición de interferencia constructiva entre 2 planos cristalográficos sucesivos (h, k, y l, según la notación de Miller) de la red cristalina.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.6)$$

Donde “n” es un número entero determinado por el orden dado y λ es la longitud de onda.

El propósito de este método es el de medir la intensidad de la difracción en función de un ángulo de difracción. Este ángulo de difracción no debe ser confundido con el ángulo entre el rayo incidente y la muestra, este ángulo es el que se genera entre el rayo incidente y el plano cristalográfico que provoca la difracción. Éste ángulo (2θ) comparado con la intensidad obtenida es lo que permite identificar de que material se trata. Las gráficas que se generan, presenta una serie de picos de intensidad, que se conocen como picos de Bragg, correspondientes a diferentes planos cristalográficos. [17]

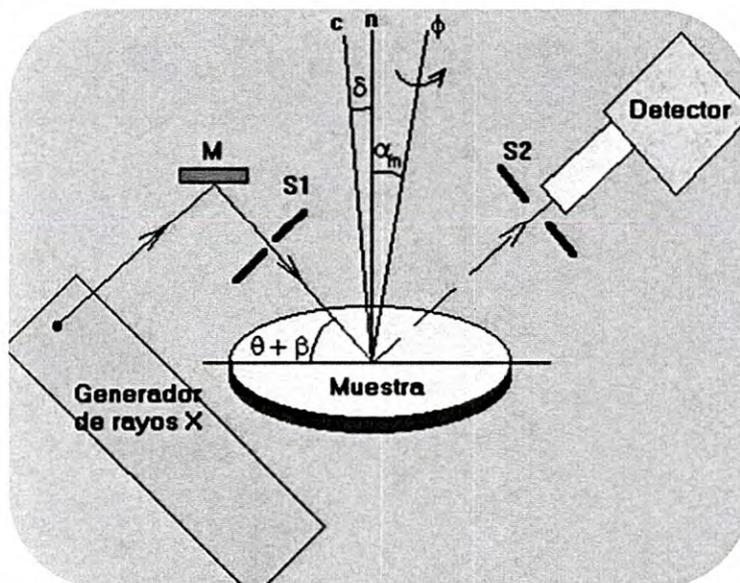


Figura 2.9. Configuración estándar de un sistema de XRD

En la figura 2.9 se observa la configuración básica del funcionamiento de un equipo de XRD. Para este trabajo las mediciones realizadas comprendieron el rango de barrido desde 20 a 70 (2θ) con pasos de 0.02 grados por segundo.

2.9. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica de espectroscopia vibracional, que detecta tipos de compuestos orgánicos e inorgánicos y mide la cristalinidad de los sólidos.

Cuando a una estructura poliatómica se le hace incidir un haz de un rayo láser, se observan distintos fenómenos como la reflexión de luz, absorción, transmisión y dispersión de fotones. En el último fenómeno, el cual habla de dispersión de fotones, se pueden distinguir la dispersión elástica de fotones que habla de la dispersión Rayleigh y la dispersión inelástica de fotones que es de la cual trata esta técnica, la dispersión Raman.

Cuando la luz es dispersada desde la superficie de una muestra, la luz dispersada presenta principalmente longitudes de onda del mismo tamaño que las que fueron incididas sobre la muestra, pero también en distintas longitudes de onda a muy baja intensidad, esto representa alguna actividad o simplemente la interacción del haz con el material. En el caso de la dispersión Raman, los fotones esparcidos obtienen una energía aditiva gracias al intercambio energético entre los fotos incidentes y los niveles cuantificados de energía de la estructura poliatómica.

El mecanismo de esta técnica consiste en lo siguiente:

Como resultado de la acción de los fotones incidentes, que tienen una energía $h\nu$ más alta que la del estado vibracional de la estructura, el material irradiado obtiene temporalmente un nivel inestable y después vuelve a uno de los estados permitidos, emitiendo debido a esta acción, un fotón de energía más alto que los fotones iniciales.

Entonces, la diferencia de energía entre los fotones incidentes y fotones esparcidos, es una propiedad única para cualquier material, así sea cristalino o amorfo. La diferencia de energía mencionada es representada en la escala de longitudes de onda en cm^{-1} .

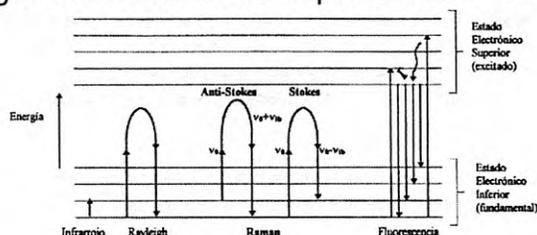


Figura 2.10. Esquema de los distintos tipos de dispersión según su nivel energético.

Capítulo 3

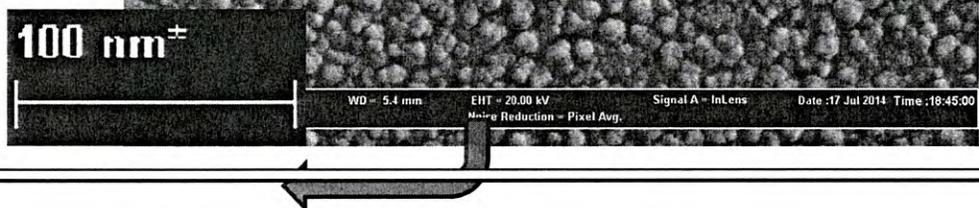
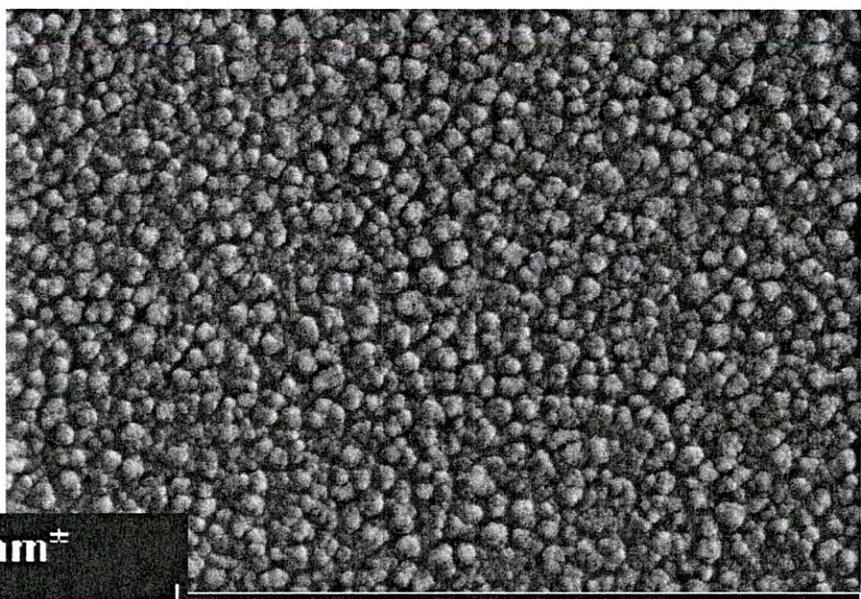
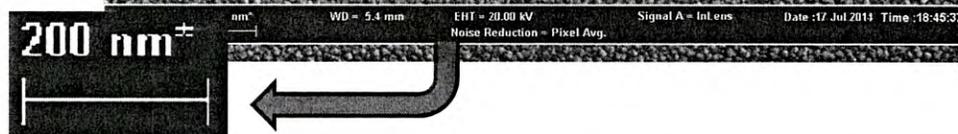
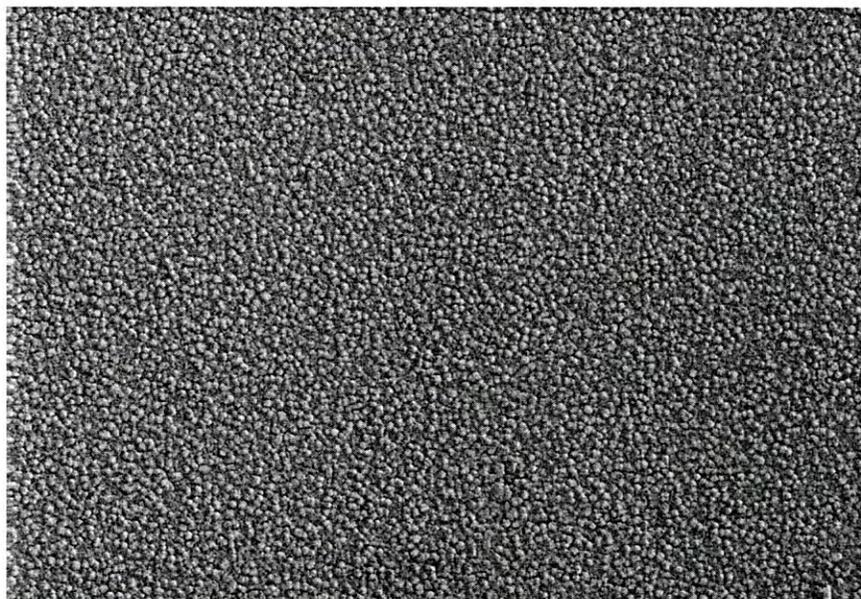
RESULTADOS

INTRODUCCIÓN

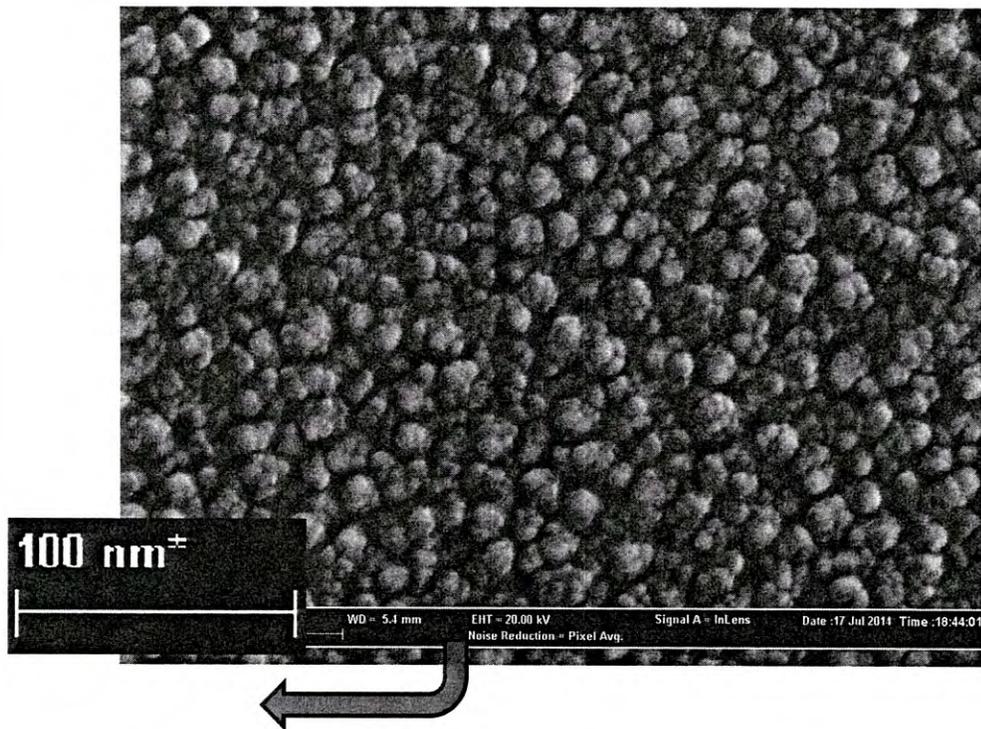
A continuación se presentan los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo. Primeramente se realizan estudios de morfología y composición química del CdS. Seguido se muestran los resultados del experimento realizado con Sulfuro de Cadmio (CdS) sin contaminante. Posteriormente se muestran los resultados de los efectos provocados por la contaminación del Sulfuro de Cadmio con cobre.

Para el estudio completo se fabricaron 8 películas delgadas de CdS de las cuales 4 fueron para la serie sin contaminante y las otras 4 fueron para la serie que se contamina con cobre. De las series de 4 muestras en cada material a trabajar, se realizó un tratamiento térmico en cuatro temperaturas distintas como se mencionó previamente, para análisis y comparación entre ellas. Para el objetivo que se busca en este trabajo primeramente se realizaron estudios sobre la superficie del material, empleando microscopia electrónica de barrido (SEM) y poder hacer observaciones en cuanto a los parámetros empleados para el deposito, se realiza un corte como parte de la herramienta del microscopio para ver una sección transversal de la muestra, recibiendo de esta manera información acerca del espesor de la película delgada de CdS obtenida. En las siguientes figuras se muestran las micrografías de superficie obtenidas a partir del estudio.

3.1.SEM



B)



C)

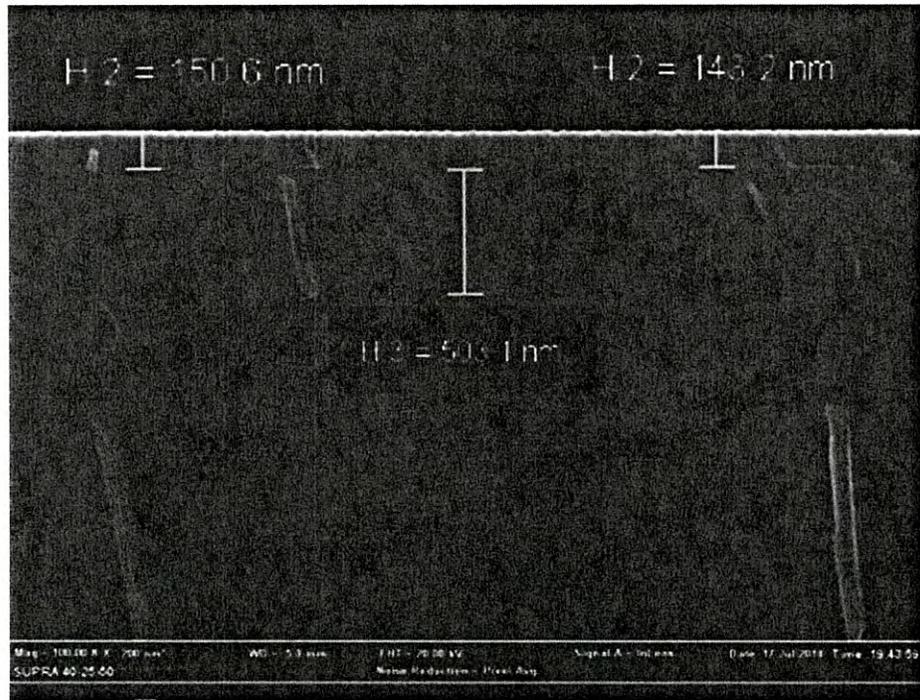
Figura 3.1: A)B)C) Micrografías SEM de correspondiente a las 8 películas delgadas de CdS con diferente escala o zoom.

Las micrografías muestran cómo se confinó el depósito del material utilizado en este trabajo, se observan las distintas escalas que se utilizaron en este estudio.

Se puede observar tendencia a uniformidad del depósito por el área cubierta en estas mediciones, en las ampliaciones de la superficie se puede ver la estructura de las partículas de CdS. Claramente se observa que la longitud de las partículas es menor a los 50 nm en promedio. El material muestra limpieza en la superficie ya que no se observan otras partículas de aglomerados o contaminantes después del depósito.

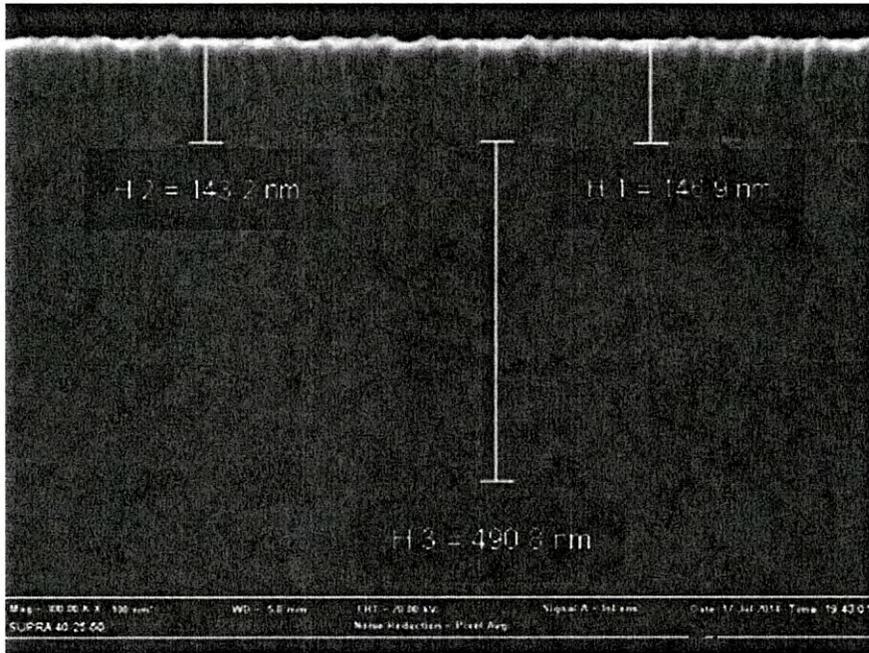
Se hizo un análisis de la sección transversal del material depositado utilizando la misma herramienta con el objetivo de observar el espesor de las películas de CdS, teniendo como meta alcanzar un espesor entre los 100 y 200 nanómetros, pero igual en todas las muestras, para que se pudieran contaminar a una baja concentración de material contaminante.

En la siguientes figuras se muestra la medición de la sección transversal de las muestras de CdS.



Mag = 100.00 K X 200 nm²
 SUPRA 40-25-50

A)



Mag = 500.00 K X 100 nm²
 SUPRA 40-25-50

Figura 3.2: A)B) Micrografías con sección transversal correspondiente a las 8 muestras de CdS con diferente escala o zoom.

Estas micrografías muestran el espesor que se obtuvo del depósito, siendo este de tamaño de entre 143 nm a 150 nm. Una vez teniendo las 8 muestras de CdS se procedió a contaminar, las características del proceso de contaminación fueron explicadas en el capítulo anterior, sin embargo las propiedades a las cuales se realizó el depósito del metal son las siguientes:

- 20 nanómetros de Cu
- Alto vacío
- Depósito por capa atómica

3.2. XPS

Previo al análisis y comparación de resultados de películas contaminadas y películas no contaminadas, se realizó un estudio de composición química del material para corroborar la contaminación presente en él, y la concentración en relación al contenido total de la película. Este análisis se llevó a cabo con *espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)*, se hizo un análisis comparativo entre las muestras sin cobre y las muestras con presencia de cobre.

En las siguientes imágenes se muestran los espectros obtenidos por XPS para el caso de solo CdS y el caso de CdS:Cu.

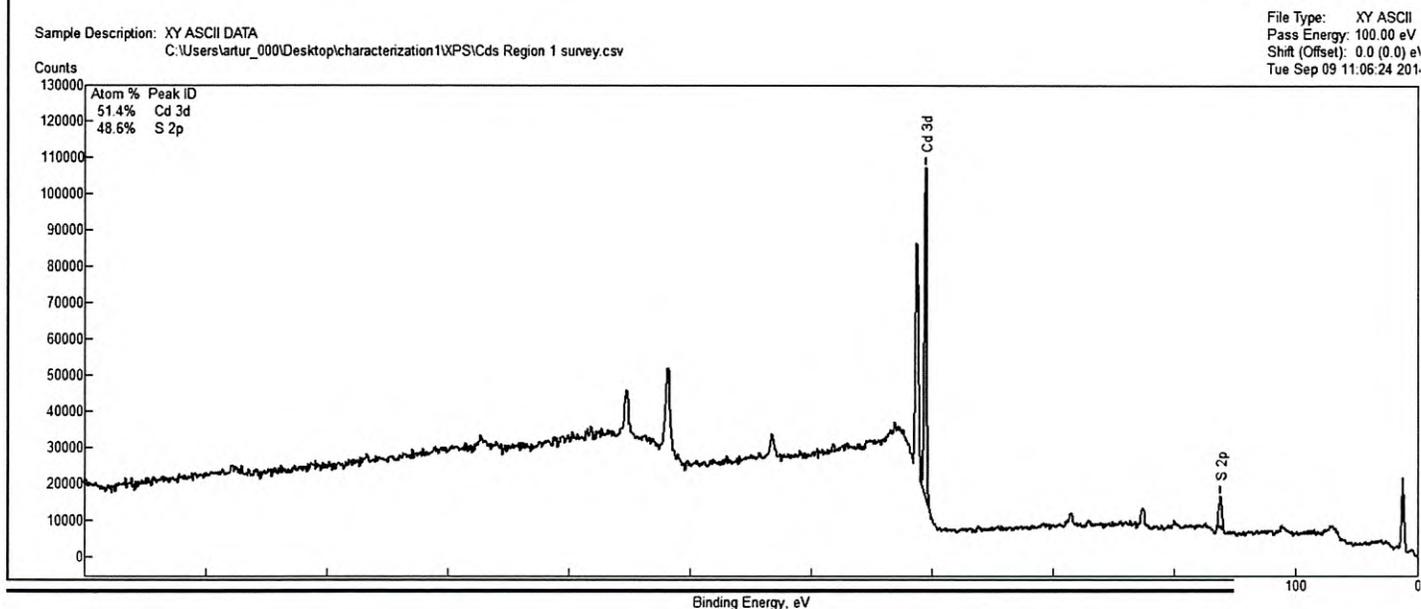


Figura 3.3. Espectro XPS de la muestra de CdS con los picos principales marcados.

En la figura anterior se observa la comparativa entre el pico de cadmio y el pico de azufre, sin embargo, las concentraciones obtenidas están equilibradas estando cerca del 50-50 % entre el cadmio y el azufre.

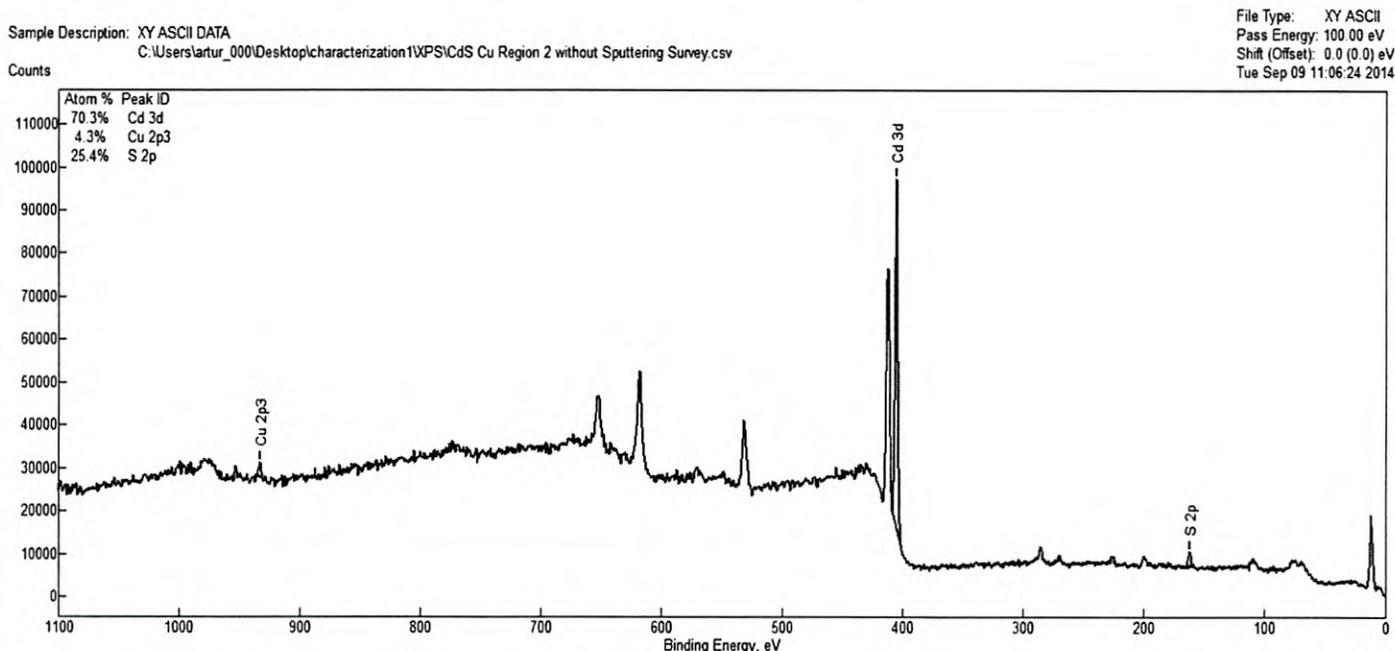


Figura 3.4. Espectro XPS de la muestra de CdS:Cu con los picos principales marcados.

En la figura anterior se observa una desbalanceada proporción del azufre con respecto al cadmio, al ser contaminado, con una concentración de 4.3% de cobre, la concentración de azufre bajo desde 48.6% a 25.4% por lo que se puede acreditar que este material, al ser contaminado con cobre se están formando vacancias de azufre.

Tabla .1 Concentraciones químicas de las películas analizadas en XPS

Muestra	CdS	CdS:Cu
Concentración Azufre (S)	48.6 %	70.3 %
Concentración Cadmio (Cd)	51.4 %	25.4 %
Concentración (Cu)	-	4.3 %

En las figuras presentadas con las gráficas de XPS, se puede observar cómo la intensidad de los picos de CdS disminuye al ser contaminados por este metal, la concentración por debajo del 5% se considera adecuada al momento de contaminar un material ya que está formando parte de la estructura de la película.

3.3. Transmitancia y Band Gap

Con los resultados que afirmaban la presencia de cobre en las películas se procedió a realizar la caracterización de transmitancia y banda prohibida para conocer los efectos en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas obtenidas en este trabajo.

En las siguientes figuras se muestran las gráficas de transmitancia para las muestras de CdS a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

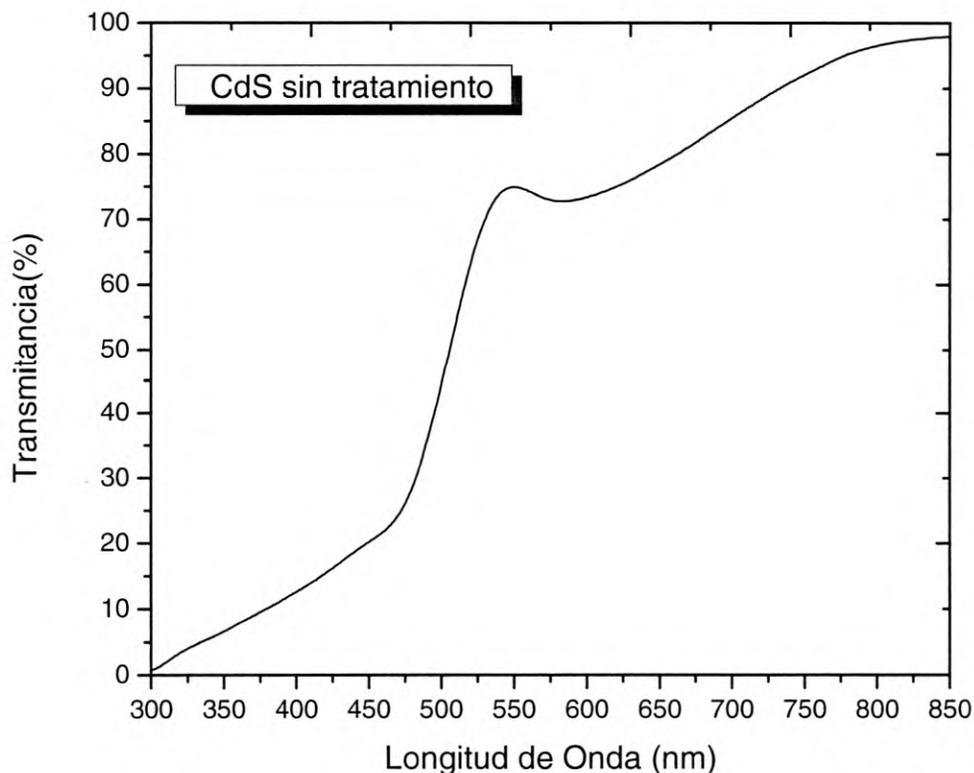


Figura 3.5. Gráfica de Transmisión para la muestra de CdS sin tratamiento térmico.

Para la muestra de CdS sin tratamiento térmico mostrada en la figura 3.5 se observa en el intervalo de 300 a 471 nm una transmisión promedio del 10%. En el intervalo de 550 a 850 nm se observa una transmisión promedio del 85%.

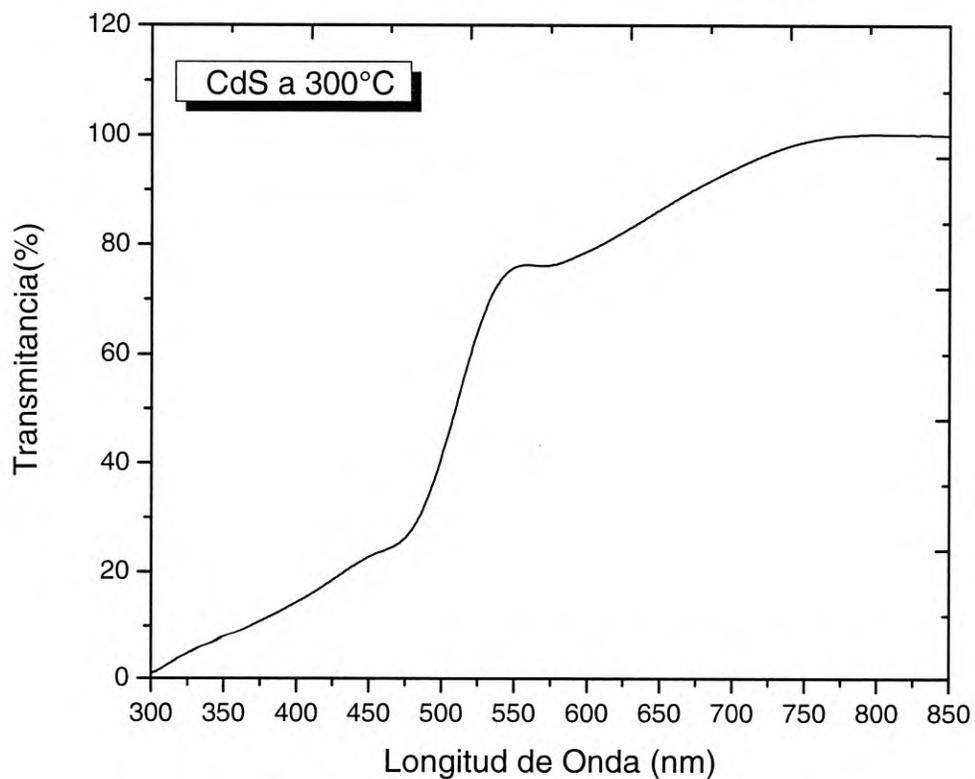


Figura 3.6 Gráfica de Transmisión para la muestra de CdS tratada a 300°C.

En la figura 3.6 se puede observar que la película tratada a 300°C muestra diferencias en la transmisión en comparación a la película sin tratamiento, teniendo ésta en el intervalo de 300 a 471 nm un promedio de transmisión del 13%, en cambio en el intervalo de 550 a 850 nm, hay un promedio de transmisión del 91%.

Se nota un cambio de algunas unidades de porcentaje de transmisión en ambos rangos de comparación, se puede relacionar esto al cambio de temperatura de los tratamientos térmicos.

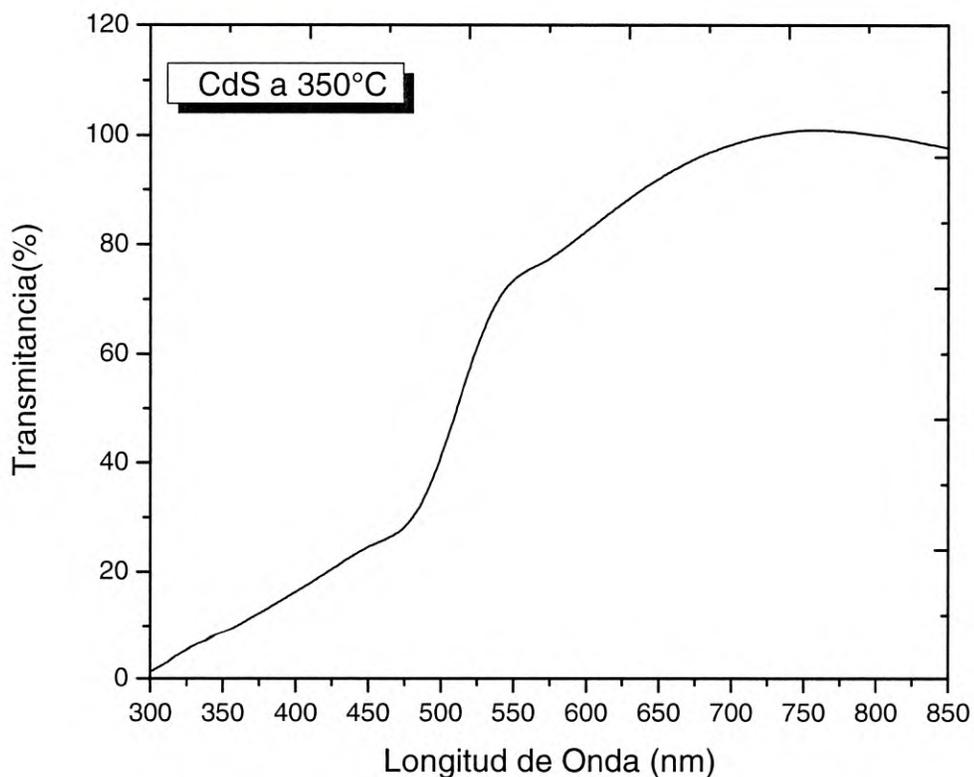


Figura 3.7. Grafica de transmisión para la muestra de CdS tratada a 350°C

En la figura 3.7 se observa el comportamiento de la transmisión óptica de la muestra tratada a 350°C la cual tiene un cambio en el intervalo de 550 a 850 nm, teniendo un promedio de transmisión de 93%, mientras que en el intervalo de 300 a 450 nm, tiene un promedio del 14%, mostrando una gran similitud a la muestra de la figura .6.

En el caso de las muestras sin contaminante tenemos como ultima en su caso a la muestra tratada a 400°C, que se muestra a continuación en la siguiente figura.

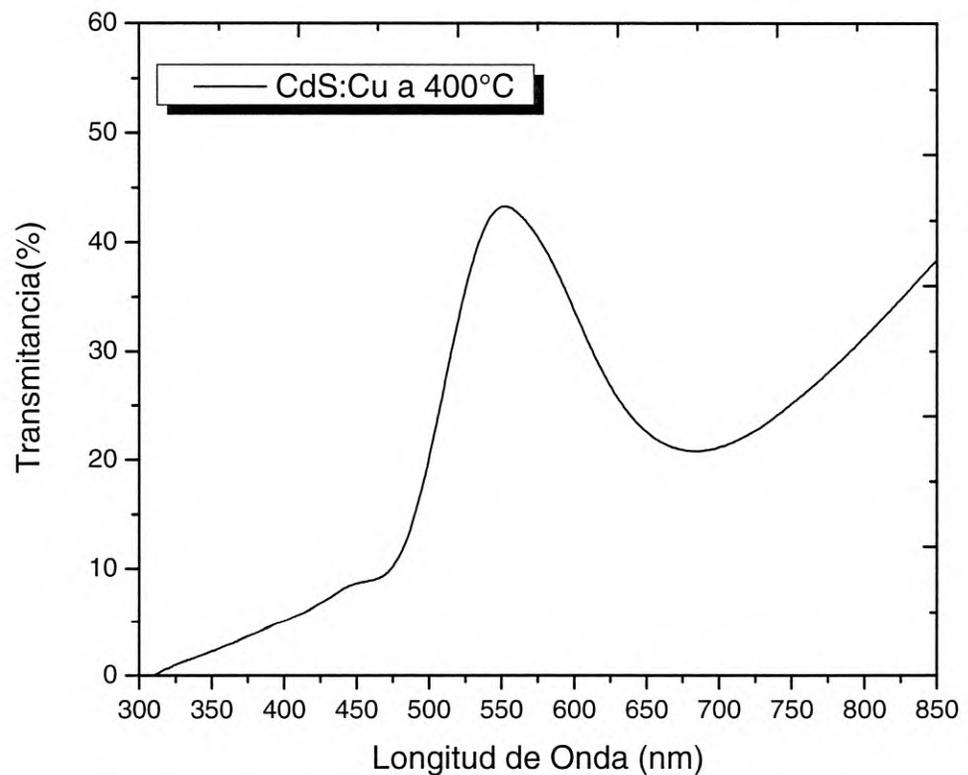


Figura 3.8. Gráfica de transmisión para la muestra de CdS tratada a 400°C

En la figura 3.8 se observa el comportamiento de la transmisión óptica de la muestra tratada a mayor temperatura en este trabajo, la cual muestra un porcentaje de transmisión en el rango de 300 a 450nm de un 14% al igual que las muestras pasadas, mostrando para este trabajo una transmisión normal, sin embargo, en el rango desde los 550 a los 850 nm, ésta tiene un porcentaje de transmisión de 91%, pero con la peculiaridad del comportamiento de la curva se hizo un desglose del intervalo y se nota un porcentaje de transmisión del 83% en el intervalo de los 550 a los 675nm

y por ultimo un porcentaje de transmisión del 96% en el intervalo de los 675 a los 850 nm.

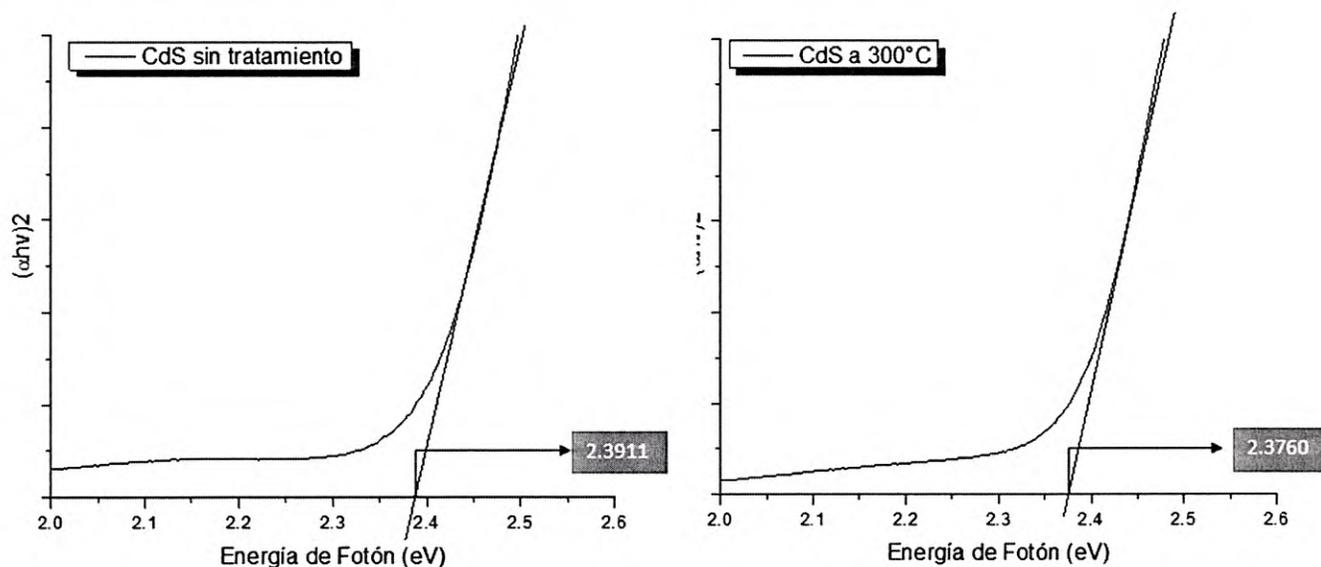
Posteriormente se realizó el estudio del ancho de banda prohibida, para obtener los valores se utilizó el método de *Kubelka-Munk* descrito anteriormente. De las gráficas de transmitancia obtenidas se calcularon gráficas para el coeficiente de absorción donde se ubicaron los bordes rectos de cada gráfica y se extrapoló linealmente a cada uno para determinar el valor aproximado de la energía del ancho de banda prohibida.

En la tabla 3.2 se observan los valores de energía de banda prohibida calculados a partir del método mencionado anteriormente para las muestras de CdS sin contaminar.

Tabla 3.2 Valores de Energía de Banda prohibida de las muestras sin contaminación.

Muestras	Energía (eV)
CdS sin tratamiento	2.39
CdS a 300°C	2.37
CdS a 350°C	2.36
CdS a 400°C	2.34

En las figuras 3.9, y 3.10 se observan las gráficas de los coeficientes de absorción y las aproximaciones lineales de energía que se obtuvieron en el estudio de las películas de CdS sin contaminar. A partir de las figuras y de la tabla se puede ver que la energía disminuyó conforme la temperatura del tratamiento térmico fue aumentando.



A)

B)

Figura 3.9. A) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS sin tratamiento térmico B) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS tratada a 300 °C

En la figura 3.9 se observa la energía de ancho de banda prohibida resultante de la muestra de CdS sin tratamiento térmico y la muestra de CdS tratada a 300 °C, se basó a partir del valor de la figura 3.9 A) para comparar con los siguientes valores de energía al aumentar la temperatura ya que 2.3911 eV fue el valor máximo.

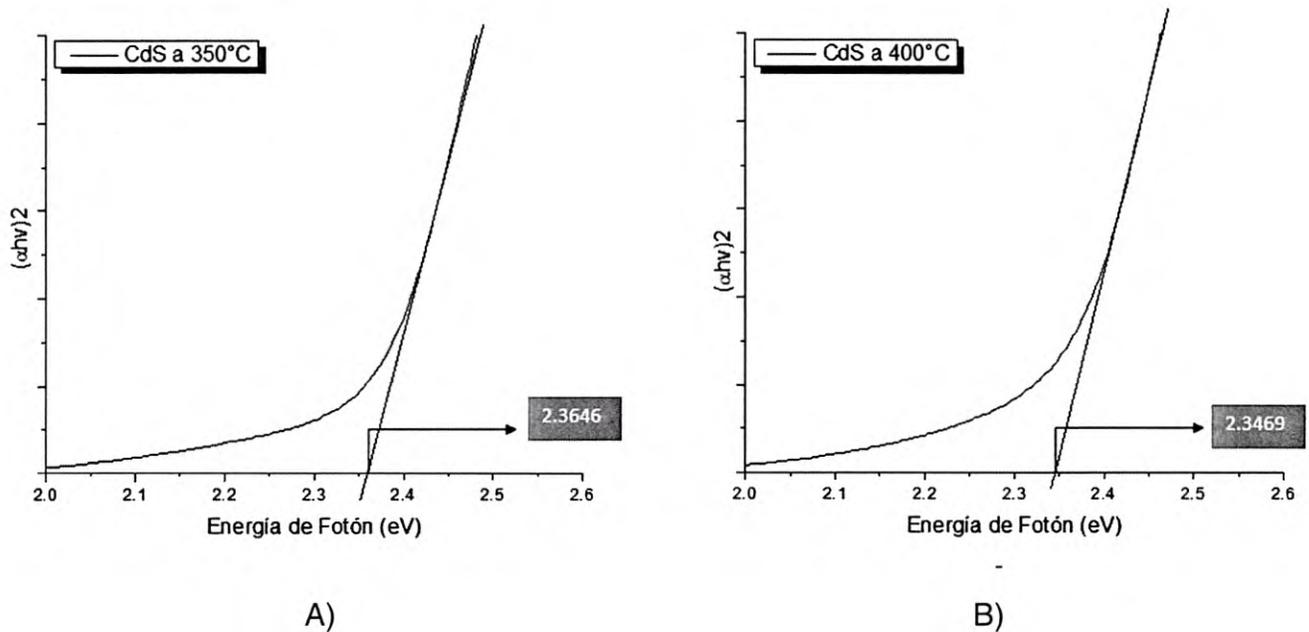


Figura 3.10. A) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS tratada a 350 °C B) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS tratada a 400 °C

Se observa en las figuras 3.9 y 3.10 una disminución del valor de energía de ancho de banda prohibida, esto se atribuye al aumento de la temperatura en el proceso del tratamiento térmico de las películas.

Seguido del estudio de las muestras sin contaminación, se realizó el mismo estudio de transmitancia y energía de banda prohibida para las muestras contaminadas.

En las siguientes figuras se observan los espectros de transmisión de las muestras contaminadas con cobre tratadas a distintas temperaturas.

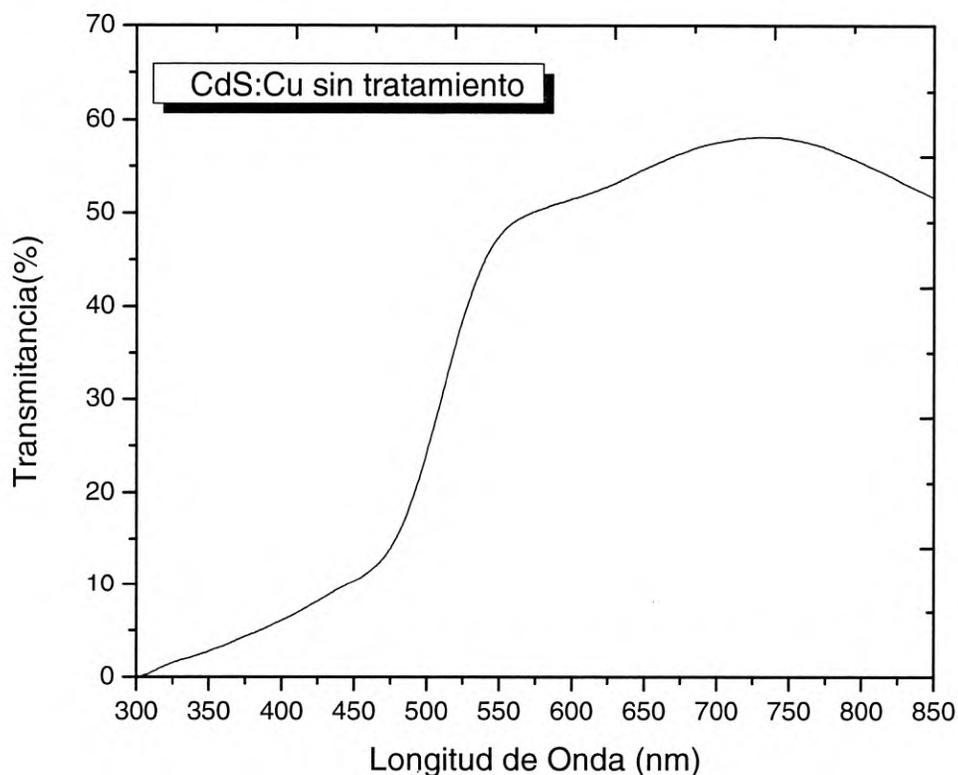


Figura 3.11 Gráfica de transmisión para la muestra de CdS contaminada con cobre sin tratamiento térmico.

En la figura 3.11 se observa la gráfica de transmisión para la muestra de CdS contaminada sin algún tratamiento aplicado, lo que se observa en esta figura es que en el intervalo de los 300 a los 450nm el porcentaje de transmisión promedio de la película es de 5%, el cual es inferior en comparación con el porcentaje de este intervalo en la muestra sin contaminante y sin tratamiento, lo

cual marca ya una diferencia entre el hecho de contaminar la muestra y no hacerlo. Ahora analizando el intervalo de los 550 a los 850nm, se observa un porcentaje promedio de transmisión del 54%, que a su vez al igual que el análisis pasado resultó ser inferior en un 31% en comparación al a muestra sin contaminante y sin tratamiento.

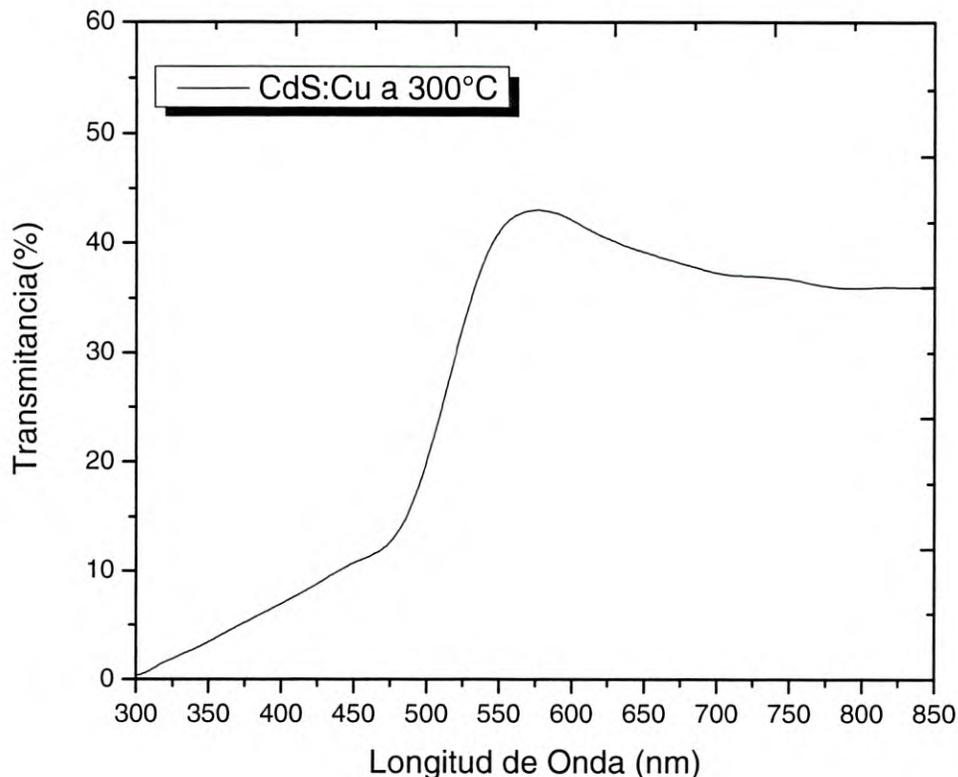


Figura 3.12 Gráfica de transmisión para la muestra de CdS contaminada con cobre tratada a 300°C.

En la figura 3.12 se observa la gráfica de transmisión para la muestra de CdS:Cu tratada a 300°C, la cual muestra un porcentaje de transmisión promedio del 6% para el intervalo de los 300 a los 450nm, y en el intervalo a comparar de los 550 a 850nm arrojo un porcentaje promedio de transmisión de 38%, en ambos intervalos, comparando con la misma muestra pero sin cobre, muestra descenso del porcentaje de transmisión en esos intervalos bastante notable.

Hasta ahora, el porcentaje de transmisión promedio en las muestras contaminadas con cobre, han sido bastante bajos y diferentes en comparación con las muestras sin cobre, el tratamiento térmico a su vez, ha hecho que este porcentaje en el intervalo de los 550 a los 850nm disminuya, en la primera muestra claramente tenemos el cobre sin alguna difusión por calor, ya una vez tratada, que realiza el cambio entre la muestra sin tratamiento a la primera

muestra tratada, que son 300°C, la difusión del cobre está efectuando esta disminución.

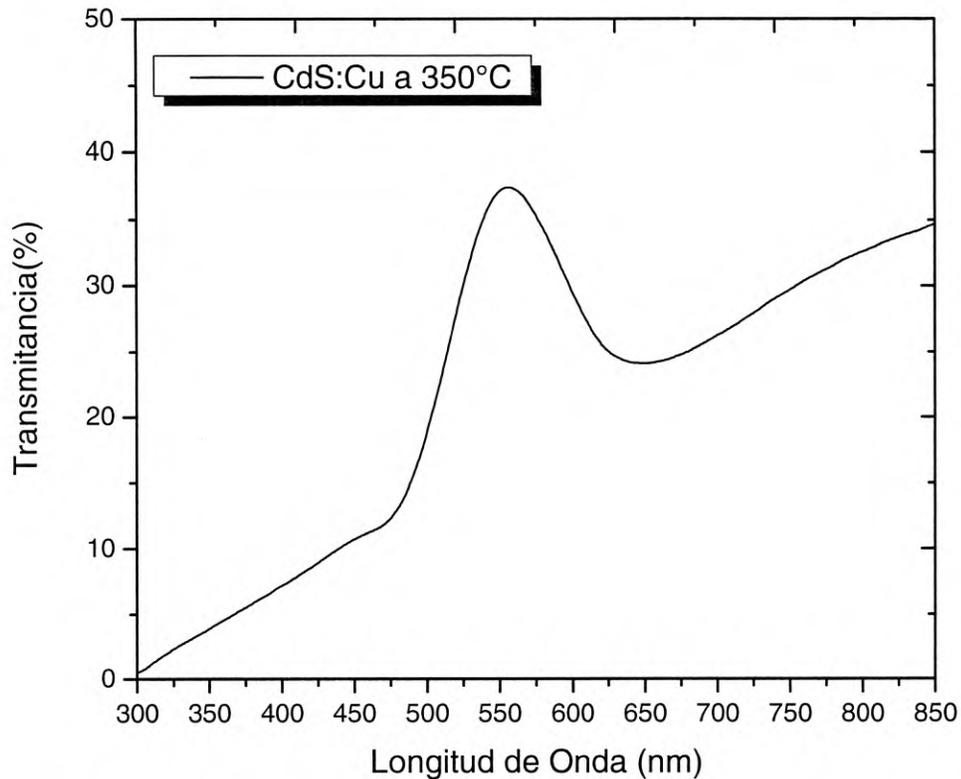


Figura 3.13 Gráfica de transmisión para la muestra de CdS contaminada con cobre tratada a 350°C

En la figura 3.13 se observa la gráfica de transmisión para la muestra de CdS:Cu tratada a 350°C, en la cual se encuentra un porcentaje de transmisión promedio de 6% para el intervalo de los 300 a 450nm, siendo este igual a la muestra pasada en el mismo intervalo, posteriormente por el modo de la curva de transmisión, se dedujo que en el intervalo de 550 a los 650nm se tenía un porcentaje de 30% el cual cambio en el mínimo al llegar al intervalo de los 650 a los 850nm, que llego a tener un porcentaje de 29%.

Esto indica que al aumentar la temperatura en las películas contaminadas con cobre, el porcentaje de transmisión disminuye.

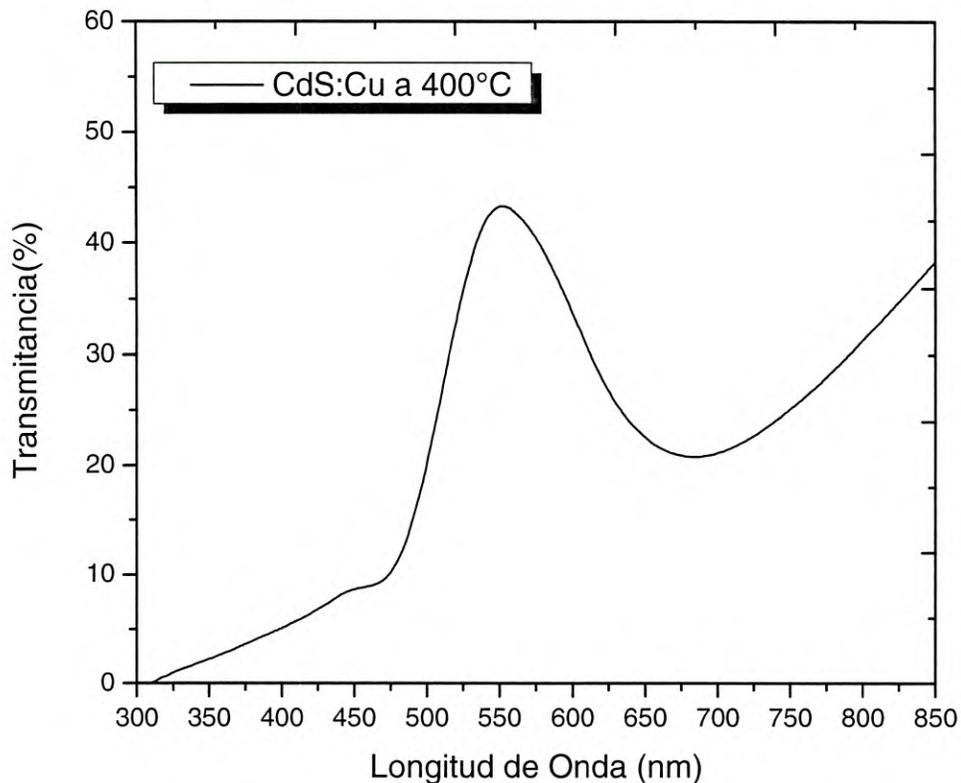


Figura 3.13 Gráfica de transmisión para la muestra de CdS contaminada con cobre tratada a 400°C.

En la figura 3.13 se observa la gráfica de transmisión para la muestra de CdS:Cu tratada a 400°C. Se promedió un total de 4% de transmisión en el intervalo de los 300 a 450nm, y a diferencia de la muestra de la figura 3.13 en el intervalo de los 550 a 650nm el promedio de porcentaje de transmisión fue de 33% y finalmente en el intervalo de los 650 a 850nm el porcentaje total fue 26%.

El comportamiento descrito anteriormente no sigue un patrón, como el de descenso de porcentaje de transmisión como se había mencionado, ya que el pequeño intervalo de 550 a 650nm, aumenta, en comparación a la muestra tratada a 350°C, y a su vez disminuyó del 29% al 26% en el intervalo de 650 a 850nm, lo cual muestra un comportamiento distinto en comparación de las muestras pasadas, lo cual se atribuye al efecto que causa la difusión del cobre sobre el CdS debido a la alta temperatura del tratamiento.

Posteriormente se realizo el estudio con el método *Kubelka Munk* para llegar a la aproximación del valor de banda prohibida de las películas contaminadas. A continuación se muestran los resultados del ancho de banda prohibida obtenidas.

En la tabla 3.3 se observan los valores de energía de banda prohibida calculados a partir del método mencionado anteriormente, pero ahora para las muestras de CdS contaminadas con cobre, tratadas a distintas temperaturas.

Tabla 3.3 Valores de Energía de Banda prohibida de las muestras contaminadas.

Muestras	Energía (eV)
CdS:Cu sin tratamiento	2.34
CdS:Cu a 300°C	2.31
CdS:Cu a 350°C	2.30
CdS:Cu a 400°C	2.37

En la tabla 3.3 se observa el valor de energía de banda prohibida de las muestras contaminadas con cobre, en comparación con las muestras sin contaminación, el valor máximo de energía fue de 2.37 eV, el cual fue el de la temperatura más elevada, pero si se compara el valor de la muestras sin tratamiento en ambos casos, la energía en la muestra sin contaminar es mucho menor e incluso es del mismo valor que el valor mínimo calculado en las muestras sin contaminar siendo este de 2.34 eV.

El valor de energía empieza con 2.34eV para la muestra sin tratamiento, al aumentar en 300°C y 350°C éste disminuye lo cual se atribuye al efecto de difusión del cobre sobre el CdS, sin embargo, el valor a la temperatura de 400°C se dispara hasta 2.37eV, sin sobrepasar el valor de energía de banda prohibida natural del Sulfuro de Cadmio de 2.41 eV, esto se atribuye a que la difusión del cobre sobre el sulfuro de cadmio fue tanta y a poca concentración que pasó por encima el proceso de contaminación, o logró cambiar su tipo de portadores de carga de *n* a *p*.

En las figuras 3.14 y 3.15 se observan las gráficas de las aproximaciones lineales de energía que se obtuvieron en el estudio de las películas de CdS contaminadas con cobre (CdS:Cu) mediante el método de *Kubelka Munk* junto con la tabla 3.3 y las figuras 3.14 y 3.15 se observó el comportamiento que desarrollan

las muestras al ser contaminadas con cobre, el nivel de energía de banda prohibido disminuye tan solo con tener cobre, al tratar las muestras a temperaturas elevadas el valor continua disminuyendo hasta que en los 400°C las propiedades obtenidas por el cobre son distintas y el nivel de banda prohibida aumenta hasta 2.37eV.

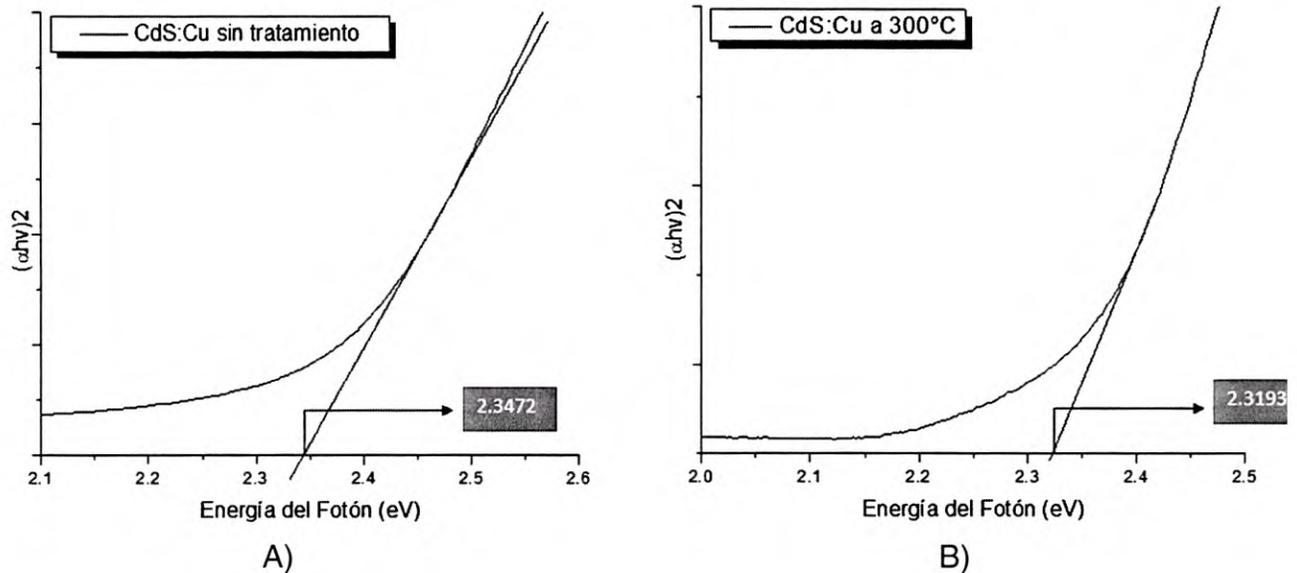
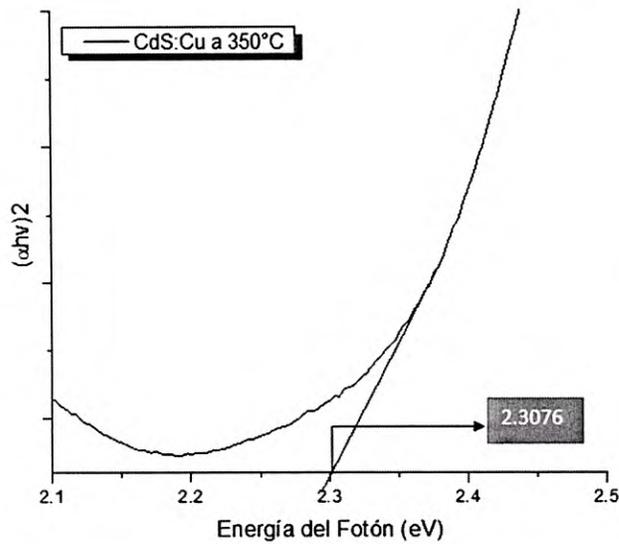
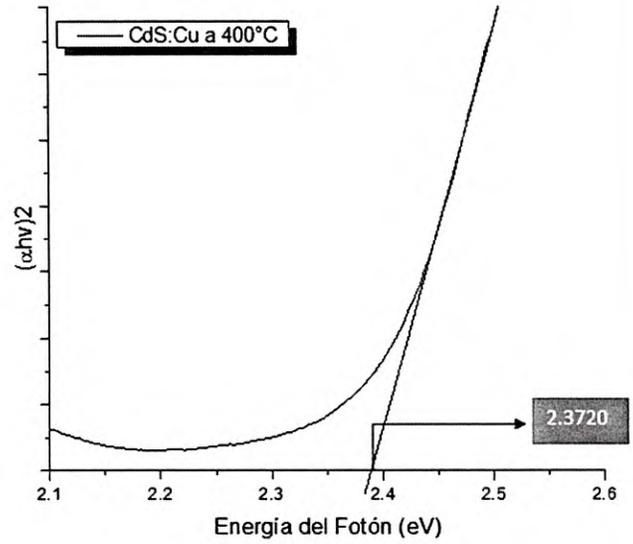


Figura 3.14. A) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS:Cu sin tratamiento térmico B) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS:Cu tratada a 300°C

En la figura 3.14 se muestran las aproximaciones lineales de los valores de energía de banda prohibida de las muestra contaminada sin tratamiento y la muestra contaminada tratada a 300°C el valor de banda prohibida disminuyo al aumentar la tempeartura. En las muestras contaminadas se obtuvo un valor máximo de 2.37eV como se mencionó anteriormente, pero este valor fue encontrado solo en la muestra tratada a mayor temperatura (400°C) que se muestra a continuación.



A)



B)

Figura 3.15. A) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS:Cu tratada a 350°C B) Aproximacion lineal correspondiente a la muestra de CdS:Cu tratada a 400°C

En la figura 3.15 se observan los valores de energía para las muestras contaminadas con cobre, en el 3.12 A), se observa el valor mínimo obtenido en el trabajo el cual fue de 2.30eV y se observa también como en 3.15 B) el valor de la energía se dispara hasta los 2.37 eV, esto se atribuye a la posible difusión del cobre sobre el CdS y probablemente el cambio de tipo de portadores de carga de *n* a *p*

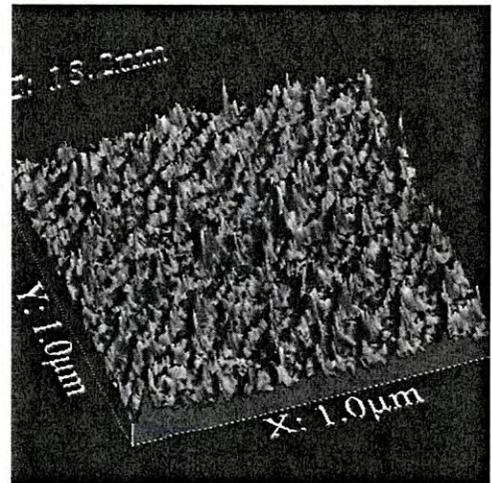
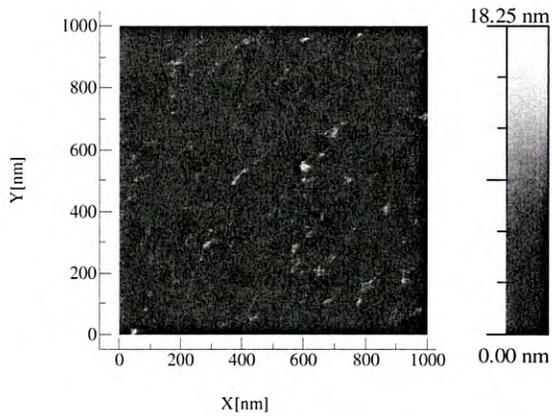
El estudio de nivel de banda prohibida, a su vez, muestra un comportamiento similar en la gráfica de absorción para la muestra tratada a 400°C, esta muestra, no sigue un patrón como el resto, lo que indica que la temperatura es el factor clave para cambiar un comportamiento o romper el comportamiento lineal.

3.2. AFM

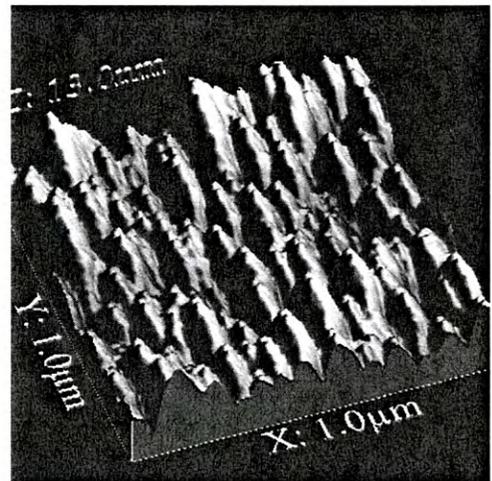
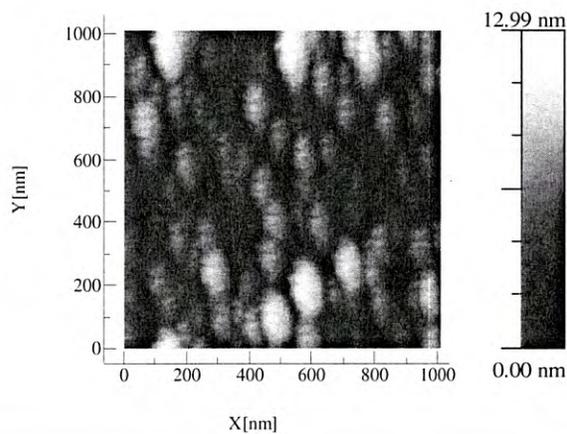
Seguido de la caracterización de transmitancia y nivel de banda prohibida, se realizaron caracterizaciones de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para hacer un estudio de la topografía de las muestras.

Se realizaron mediciones a $1\mu\text{m}$ a $2.5\mu\text{m}$ y a $5\mu\text{m}$ y se obtuvieron imágenes en segunda y tercera dimensión de las muestras, después se realizó un estudio de rugosidad.

A continuación, en las siguientes figuras se muestran las topografías de las muestras analizadas en este experimento, comenzando con las muestras de CdS sin contaminante, a diferentes temperaturas.



A)



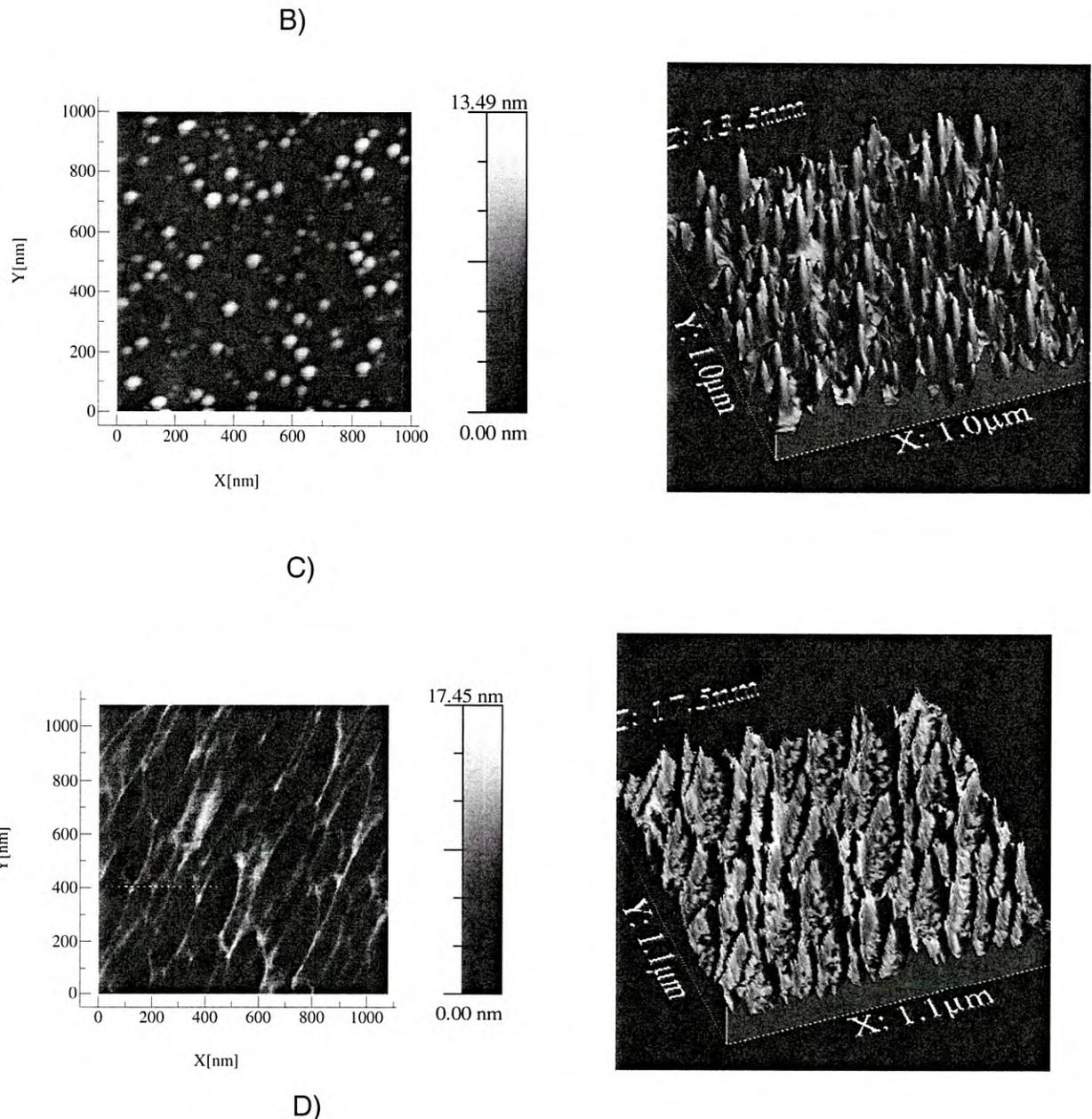
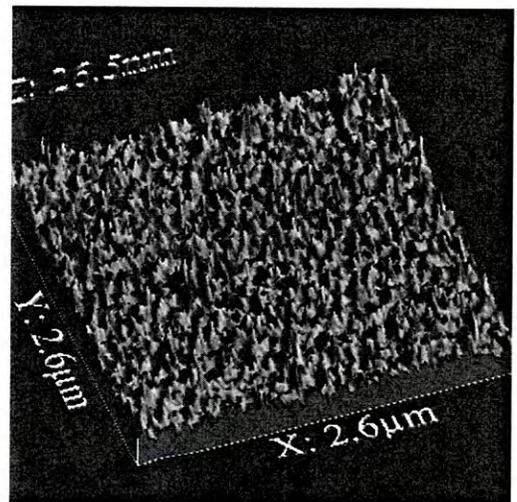
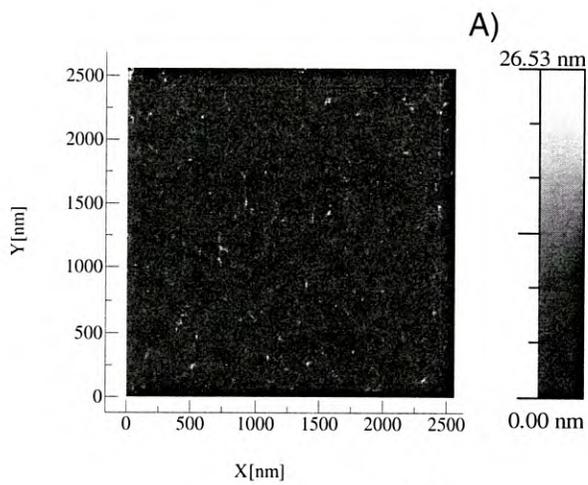
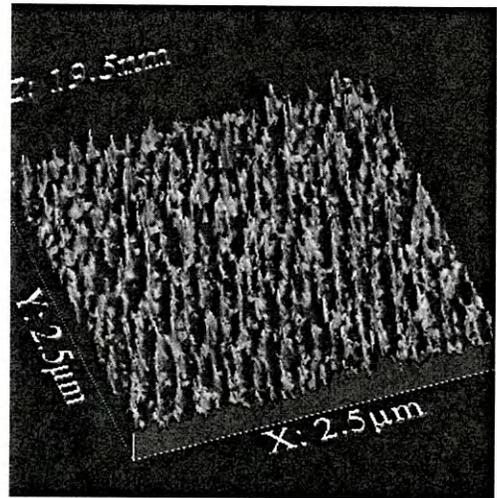
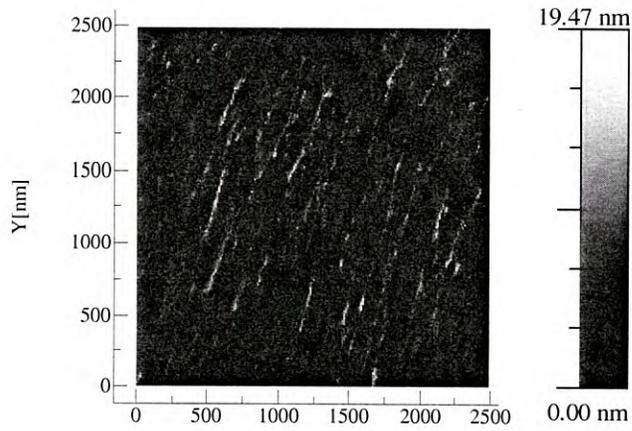


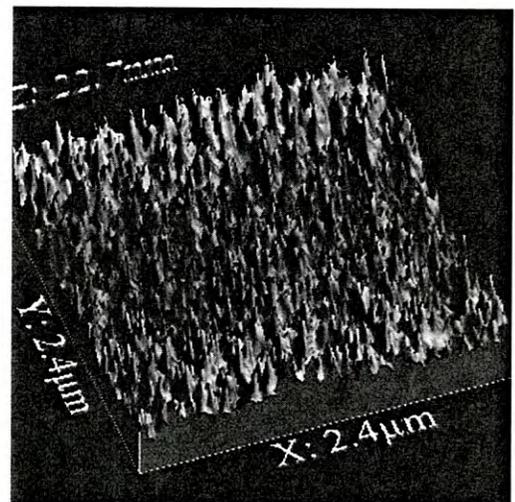
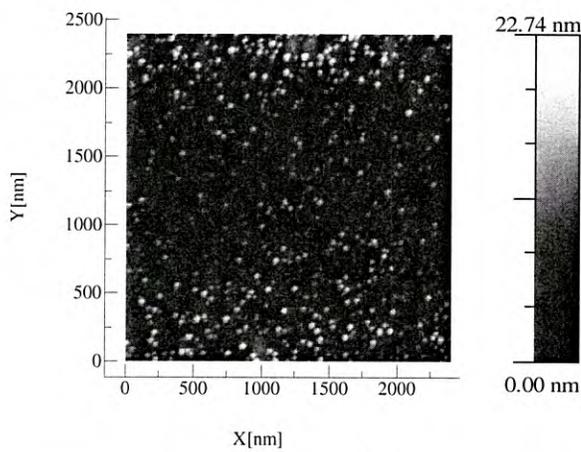
Figura 3.16. Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de 1 μ m A) CdS sin tratamiento térmico B) CdS tratada a 300°C C) CdS tratada a 350°C D) CdS tratada a 400°C

Se observa en la figura 3.16 las mediciones de AFM a 1 μ m de las muestras de CdS sin contaminar. Con la escala ya presentada en la figura 3.16 se puede observar el comportamiento de la rugosidad conforme la temperatura aumentaba.

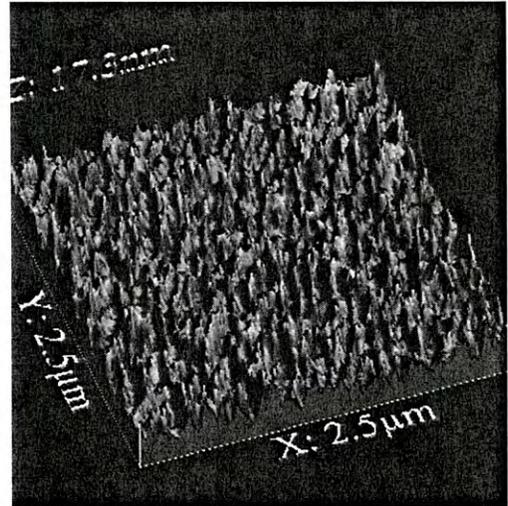
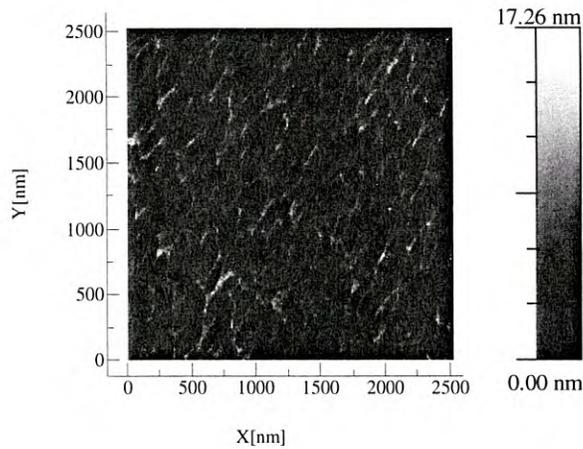
Sin embargo el comportamiento de la rugosidad promedio, tiene un valor distinto, y esto se presenta para las 3 mediciones mencionadas.



B)



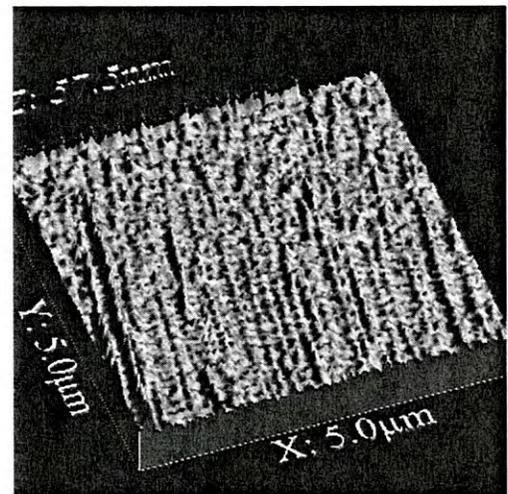
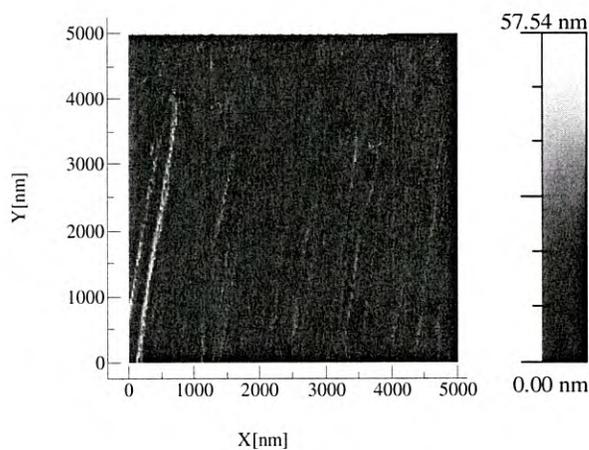
C)



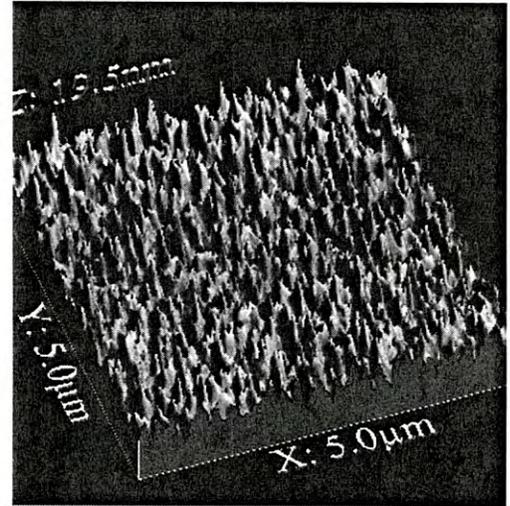
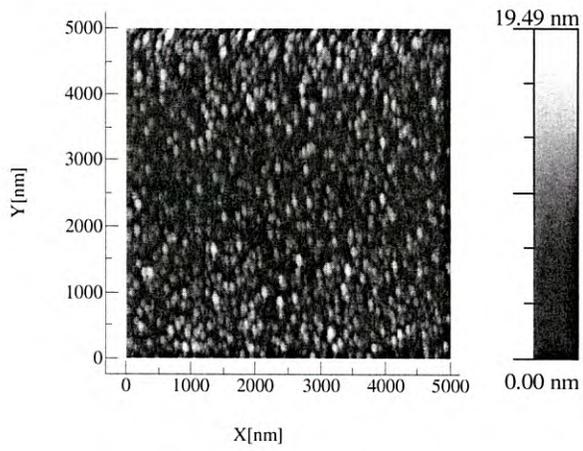
D)

Figura 3.17. Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de 2.5μm A) CdS sin tratamiento térmico B) CdS tratada a 300°C C) CdS tratada a 350°C D) CdS tratada a 400°C

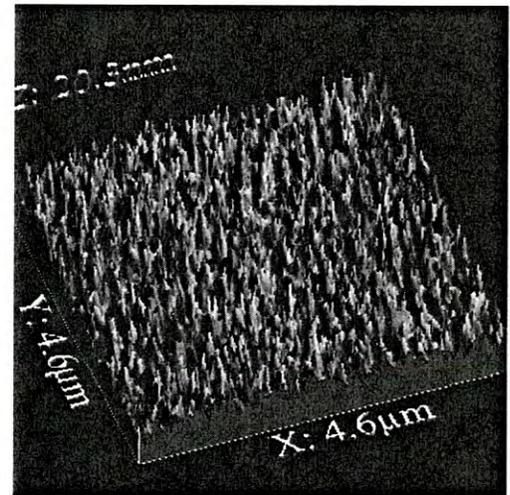
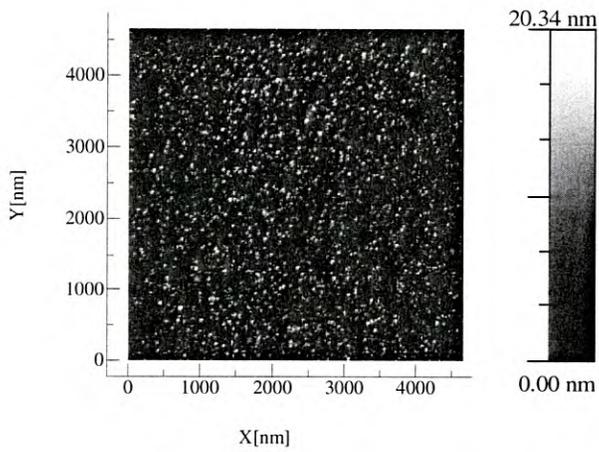
En la figura 3.17 se muestran imágenes de AFM de las muestras de CdS sin contaminar, cubriendo un área de 2.5μm, y se observa que al igual que en la figura 3.16 se observa un cambio en las magnitudes, sin embargo el comportamiento de la rugosidad no sigue un patrón conforme el aumento de temperatura.



A)



B)



C)

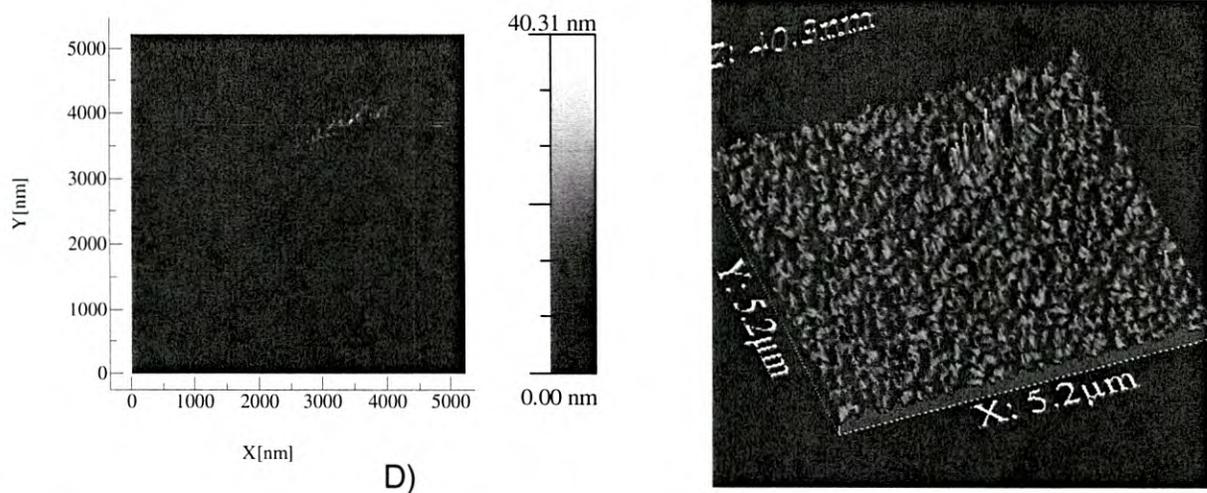


Figura 3.18. Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de 5μm A) CdS sin tratamiento térmico B) CdS tratada a 300°C C) CdS tratada a 350°C D) CdS tratada a 400°C

En la figura 3.18 se observan las mediciones de AFM para las muestras de CdS medidas en un área de 5μm. De nuevo se observan el cambio en las escalas de rugosidad sin presentar un seguimiento conforme a la temperatura, al igual que en las mediciones de 1 y 2.5μm.

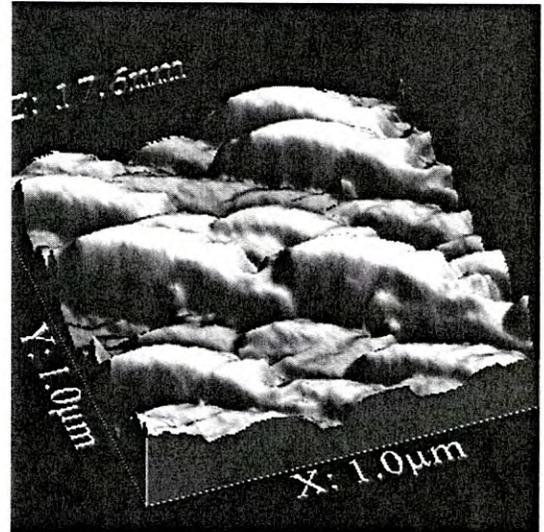
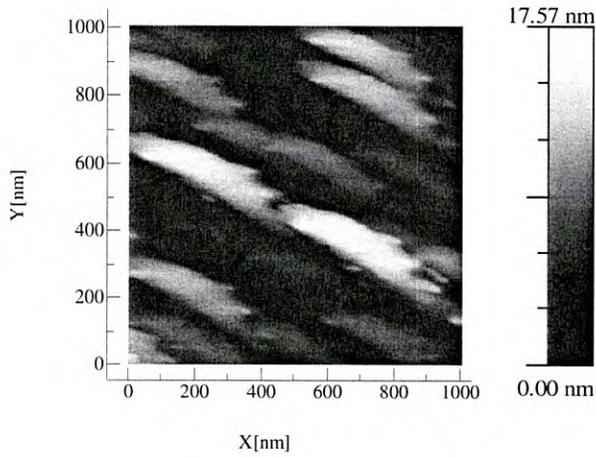
Las rugosidades promedio obtenidas mediante el software WSxM se observan en la tabla 3.4 para las 3 distintas áreas de medición que se cubrieron. De esta manera se puede observar mejor el comportamiento de las películas que se mostró en las figuras 3.16, 3.17 y 3.18.

Tabla 3.6: Rugosidad promedio para las mediciones de 1μm, 2.5μm y 5μm de las películas de CdS sin contaminante.

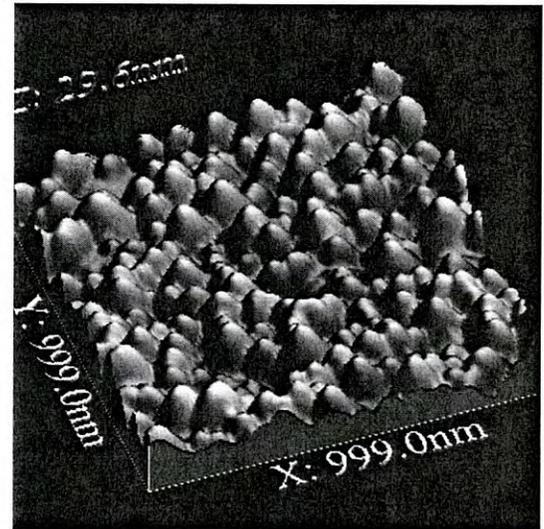
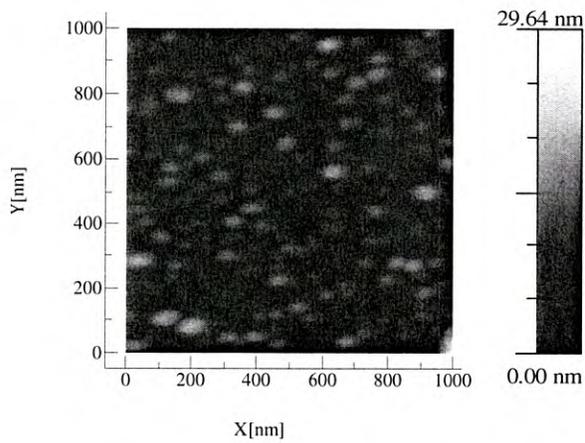
Muestra	RMS(nm) 1μm	RMS(nm) 2.5 μm	RMS(nm) 5 μm
CdS sin tratamiento térmico	1.596	1.889	3.037
CdS tratado a 300°C	2.016	2.178	2.331
CdS tratado a 350°C	2.134	2.960	2.603
CdS tratado a 400°C	1.925	1.791	2.154

Lo que se observa en las mediciones de la tabla 3.6, como ya fue mencionado, es que el efecto rugoso no sigue un comportamiento lineal, o no muestra una tendencia. Al aumentar la temperatura en las mediciones de 1 y 2.5μm aumentaba la rugosidad pero al llegar a la temperatura de 400°C cambia el patrón de cambio. Por ejemplo, en las mediciones de 5μm, la rugosidad tuvo un cambio en el aumento de temperatura a 300°C, disminuyó su rugosidad, y al aumentar a 350°C la rugosidad aumento de nuevo, en lo mínimo pero tendió a crecer, por ultimo al llegar a los 400°C la rugosidad volvió a disminuir, más de lo

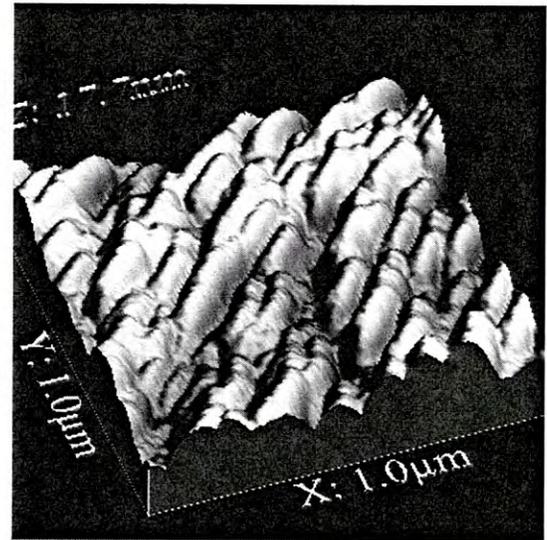
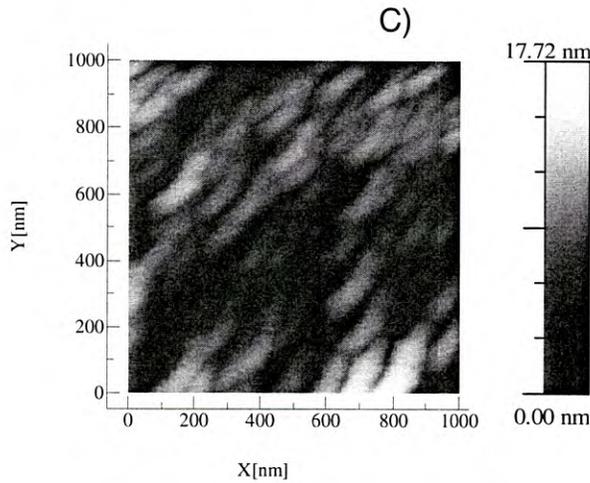
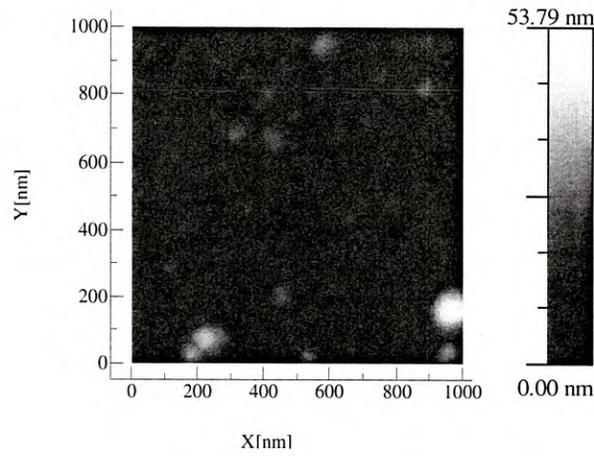
que lo había hecho a la temperatura de los 300°C de la misma medición esto se atribuye a que el área como es mas grande tiende a tener mas ruido o suciedad en la superficie.



A)



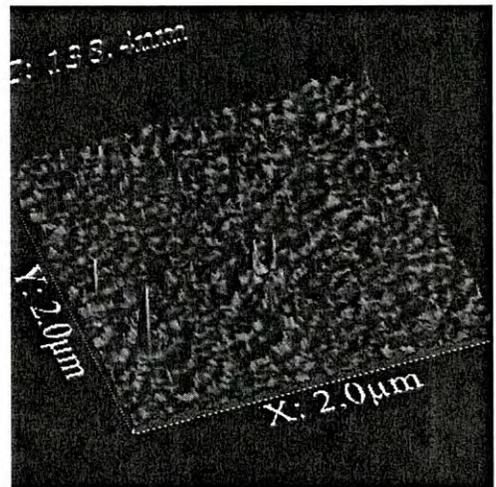
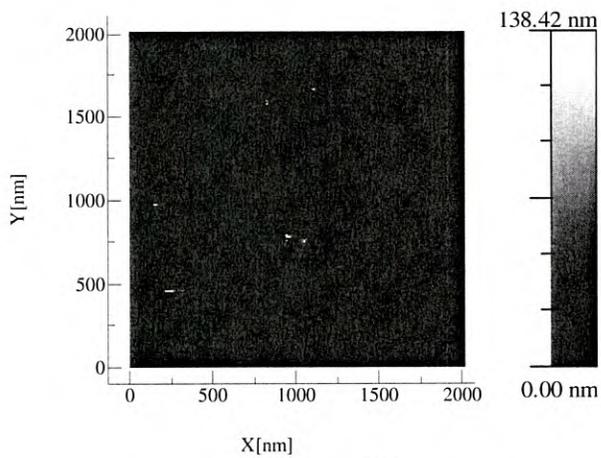
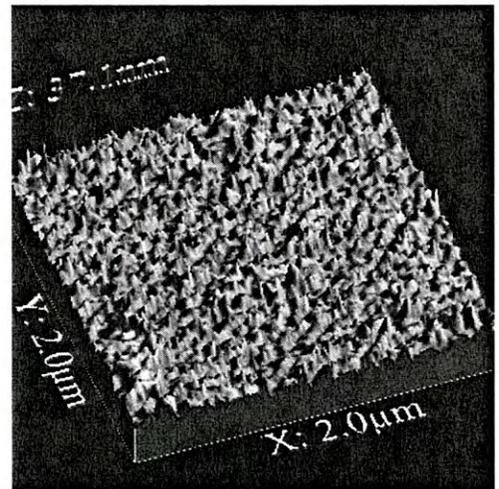
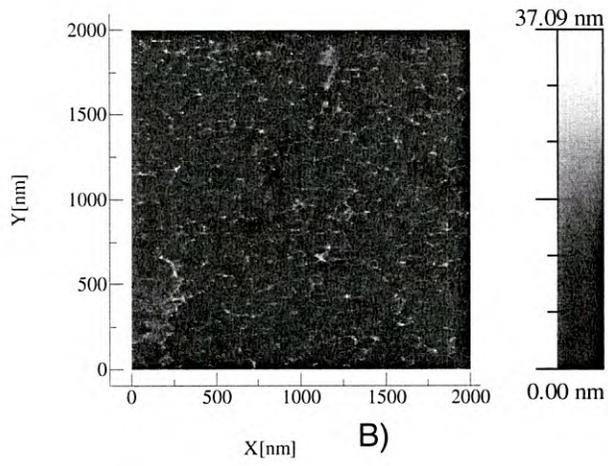
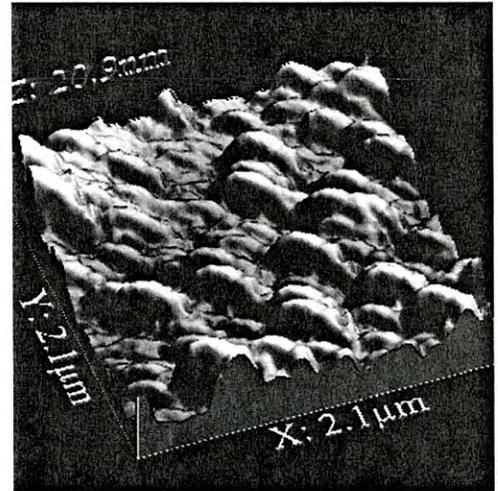
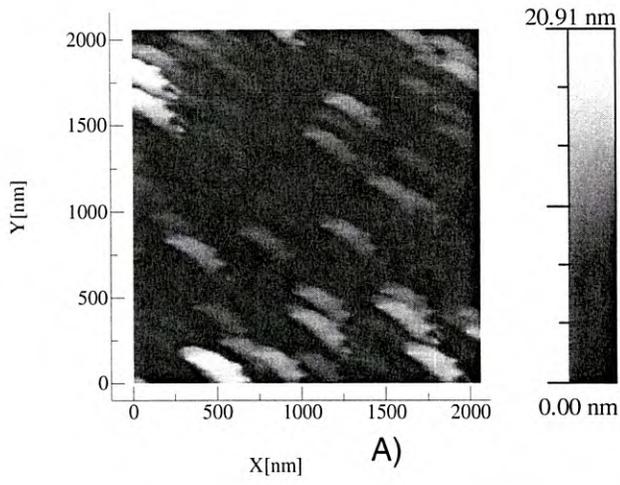
B)

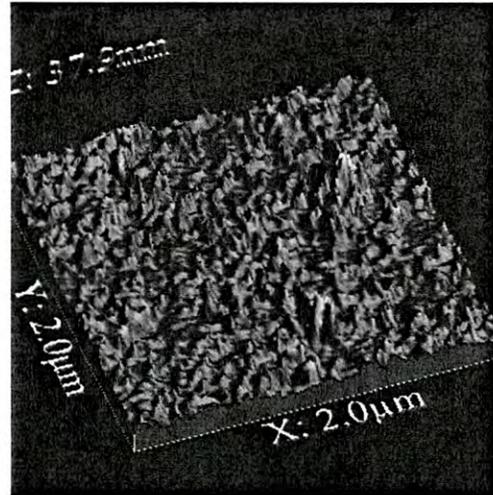
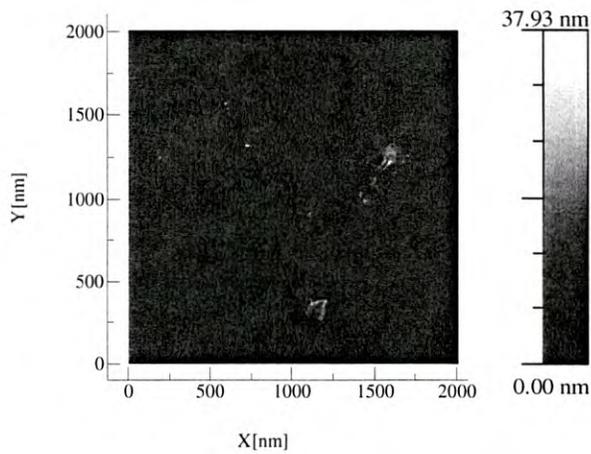


D)

Figura 3.19: Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de $1\mu\text{m}$
A) CdS:Cu sin tratamiento térmico B) CdS:Cu tratada a 300°C C) CdS:Cu
tratada a 350°C D) CdS:Cu tratada a 400°C

En la figura 3.19 se observa las mediciones de AFM hechas a $1\mu\text{m}$. Se observa en las escalas mostradas, un comportamiento creciente en las magnitudes con respecto al aumento de temperatura. Sin embargo al llegar a la máxima temperatura de 400°C , el valor de rugosidad disminuye y no cumple con el comportamiento que se llevaba en las temperaturas pasadas, lo cual indica un comportamiento de difusión del cobre a dicha temperatura.

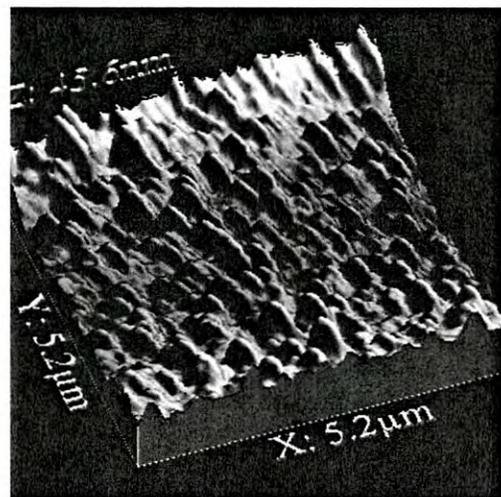
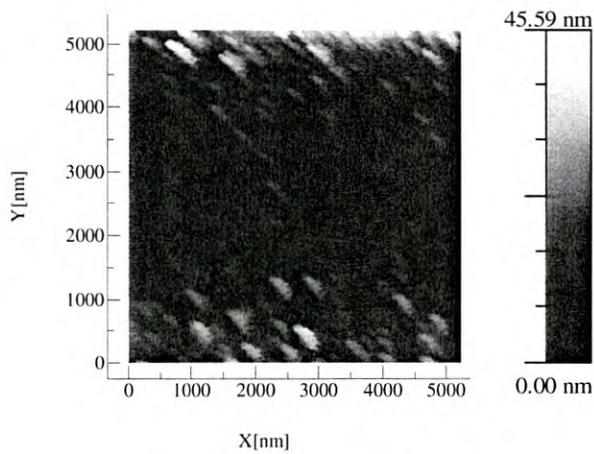




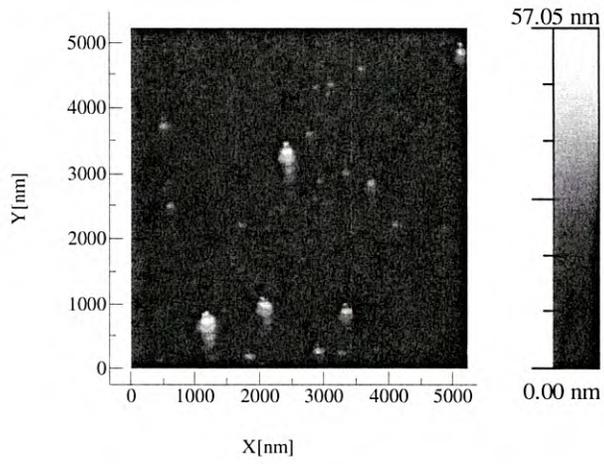
D)

Figura 3.20: Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de 2.5μm A) CdS:Cu sin tratamiento térmico B) CdS:Cu tratada a 300°C C) CdS:Cu tratada a 350°C D) CdS:Cu tratada a 400°C

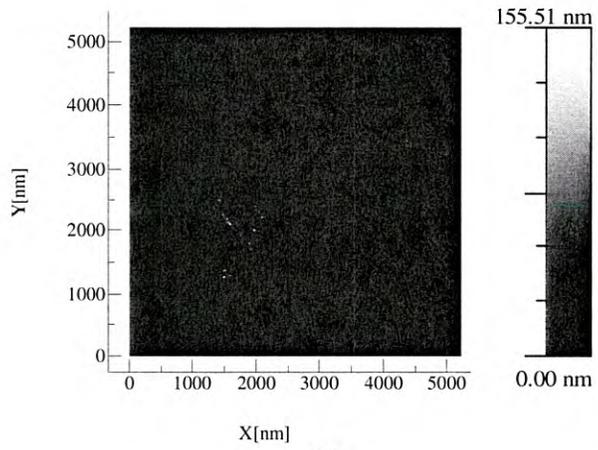
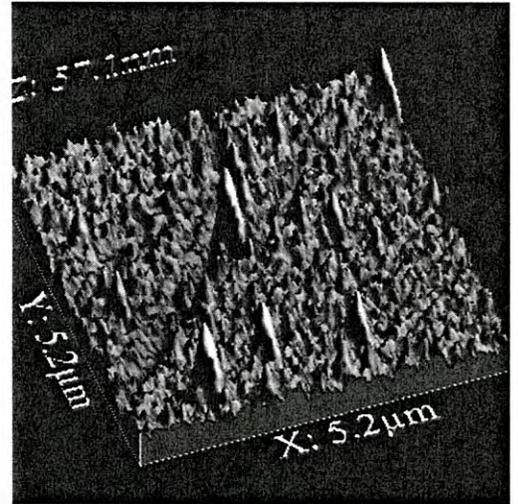
En la figura 3.20 se observan las mediciones realizadas de AFM a 2.5μm. Se observa el comportamiento variante en los valores de rugosidad de las escalas mostradas. Sin embargo la muestra tratada a 400°C, sigue siendo totalmente distinta a las demás, es decir, no cumple con ninguna tendencia.



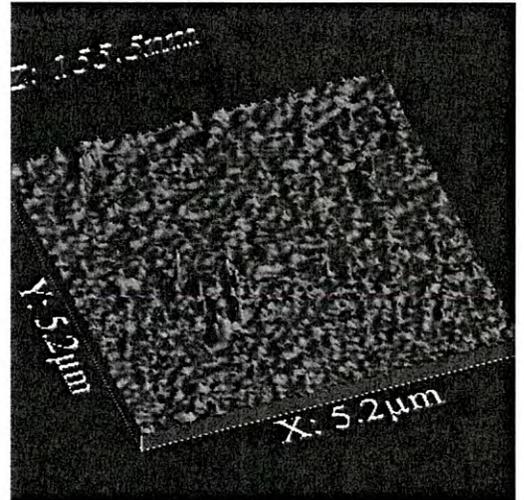
A)

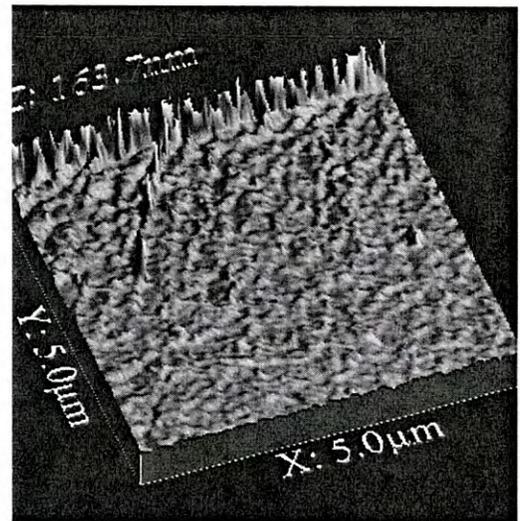
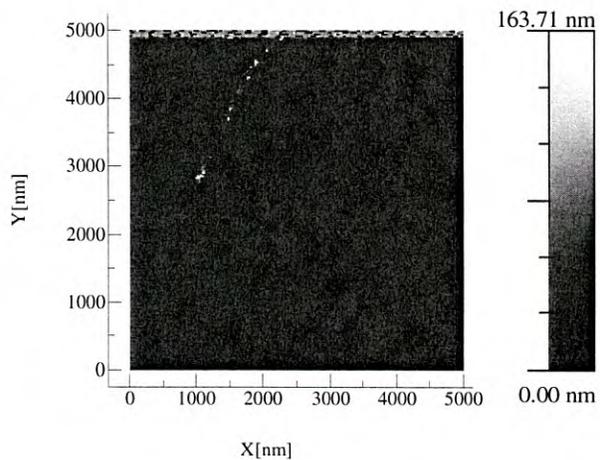


B)



C)





D)

Figura 3.21: Imágenes de AFM en 2D y 3D para las mediciones de 5μm A) CdS:Cu sin tratamiento térmico B) CdS:Cu tratada a 300°C C) CdS:Cu tratada a 350°C D) CdS:Cu tratada a 400°C

En la figura 3.21 se observan las mediciones de AFM hechas a 5μm. De nuevo se observa un cambio en los valores de rugosidad, y un comportamiento distinto en la muestra tratada a 400°C, por lo que en conjunto con la información resumida en la tabla .7 nos damos cuenta del comportamiento de la rugosidad promedio. Se puede observar mejor el comportamiento de las muestras contaminadas con cobre presentadas en las mediciones de las figuras 3.19 y 3.20 y 3.21.

Tabla 3.7: Rugosidad promedio para las mediciones de 1μm, 2.5μm y 5μm de las películas de CdS contaminado con cobre.

Muestra	RMS(nm) 1μm	RMS(nm) 2.5 μm	RMS(nm) 5 μm
CdS:Cu sin tratamiento térmico	3.271	3.395	7.339
CdS:Cu tratado a 300°C	3.611	2.438	5.341
CdS:Cu tratado a 350°C	6.357	5.732	5.755
CdS:Cu tratado a 400°C	2.332	2.371	9.050

Se observa en la tabla 3.7 el comportamiento de rugosidad promedio de las distintas mediciones utilizadas en este experimento. Lo que se aprecia claramente es el comportamiento en la muestra tratada a 400°C, se puede observar que la rugosidad pierde un patrón o seguimiento, en el caso de las muestras trabajadas a 1μm lo que se observa es que conforme el aumento de temperatura, la rugosidad

tenía una tendencia en aumentar su promedio, lo que al llegar a 400°C, disminuyó en varias unidades. Este comportamiento es similar al comportamiento que se observó con el valor del nivel de banda prohibida, específicamente en la temperatura de los 400°C, el nivel de banda prohibida tenía una preferencia en disminuir conforme se aumentó la temperatura en la presencia del cobre en la muestra, pero al llegar a dicha temperatura, este valor de energía aumento.

En las mediciones hechas a 2.5 μ m se observa un comportamiento similar, sin tratamiento térmico la rugosidad tenía un valor de 3.395(nm) en promedio, pero aumento la temperatura, y este valor, disminuyó, sin embargo al seguir aumentando la temperatura, como en las otras mediciones siguió aumentando, pero al llegar a los 400°C, el valor RMS disminuyo de nuevo.

Por último, se observa en las mediciones hechas a 5 μ m que al inicio, en la muestra sin tratamiento térmico, el valor de rugosidad promedio esta en los 7.330(nm), sin embargo lo que sucede al aumentar la temperatura de tratamiento térmico, el valor RMS disminuye, pero al seguir aumentando la temperatura este se mantuvo un poco estable en los valores de entre 5 y 6(nm), pero al llegar a la temperatura de 400°C, aumento casi el doble de su valor a las temperaturas anteriores.

3.5 Difracción de Rayos-X

Seguido a las mediciones de AFM se procedió a hacer estudios de Difracción de Rayos-X a las muestras trabajadas en este experimento, los resultados se analizaron con el Software Jade. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras.

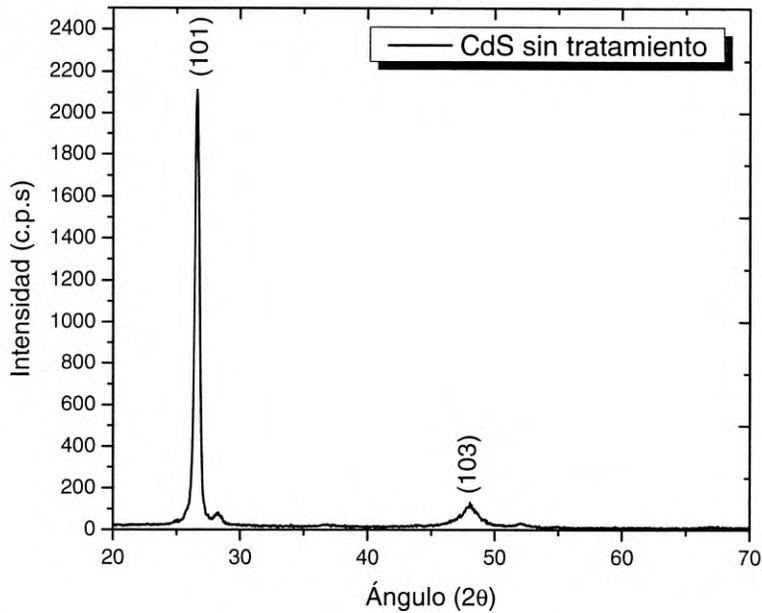


Figura 3.22: Difractograma de CdS sin tratamiento térmico.

En la figura 3.22 se observa el patrón de difracción para la muestra de CdS sin tratamiento térmico, y se observan 3 picos, pertenecientes al material polí cristalino que se obtuvo, las orientaciones son (101) (002) y (103) y se observa un crecimiento preferencial en la orientación (101), la cual pertenece a la fase hexagonal del CdS.

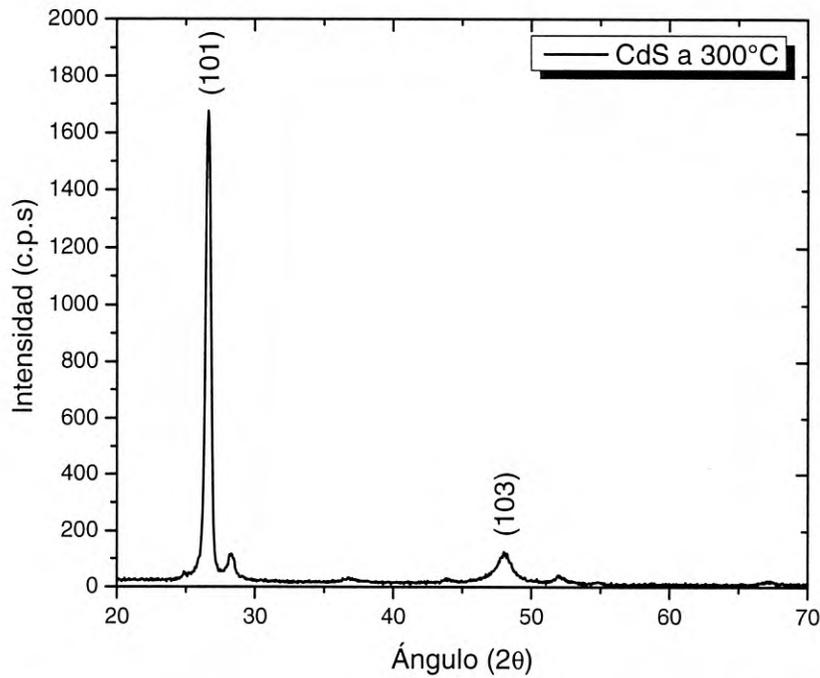


Figura 3.23: Difractograma de CdS tratado a 300°C

En la figura 3.23 se observa el patrón de difracción para la muestra de CdS tratada a 300°C. De nuevo se observan los picos característicos del material que se obtuvo, teniendo el crecimiento preferencial en la orientación hexagonal del CdS (101), la definición es muy precisa, esto se atribuye a que el material que se está obteniendo es muy cristalino y las orientaciones están muy definidas.

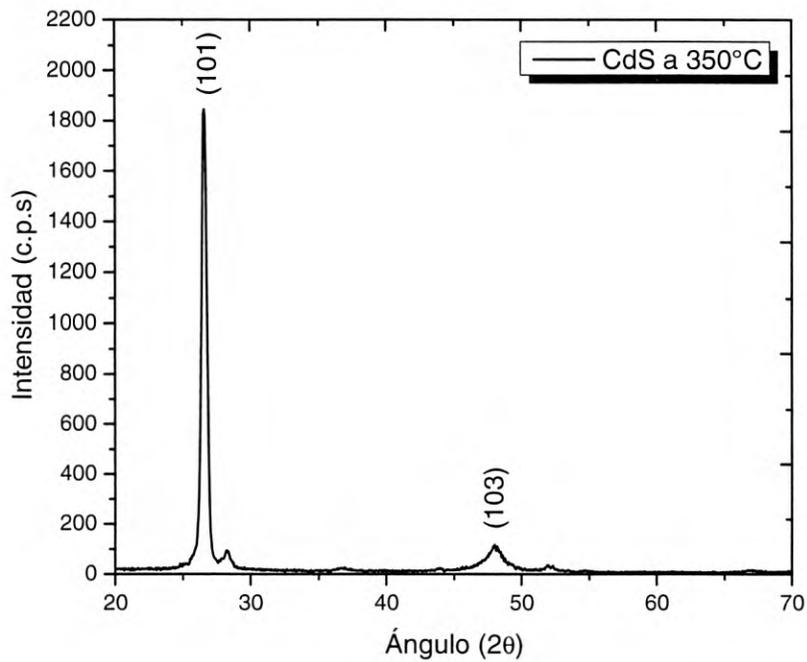


Figura 3.24: Difractograma de CdS tratado a 350°C

En la figura 3.24 se observa el patrón de difracción de la muestra de CdS tratado a 350°C, se observa que la fase hexagonal es la preferente en este y los pasados patrones de las figuras 3.23 y 3.22, se sigue teniendo un material muy definido y poli cristalino con una tendencia preferencial en el plano (101).

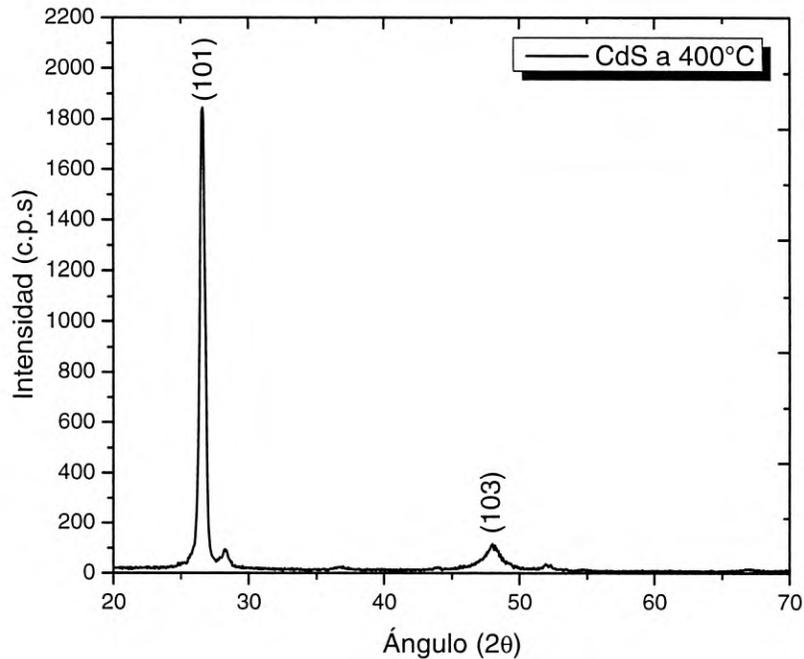


Figura 3.25: Difractograma de CdS tratado a 400°C

En la figura 3.25 se observa el patrón de difracción de la muestra de CdS tratada a 400°C, se observa que el patrón no sufre de algún cambio, insignificante decremento en amplitud en comparación con el de la figura 3.25, la orientación cristalográfica se mantiene, sigue siendo policristalino y la fase hexagonal del CdS permanece como fase preferencial.

Seguido y de igual manera se les realizó un estudio de Difracción de Rayos-X para las muestras de CdS contaminado con cobre, para estudiar el patrón de difracción del CdS sin cobre y el CdS con cobre. El análisis se llevó acabo de la misma manera en el Software Jade.

Los resultados del estudio de Difracción de Rayos-X se muestran en las siguientes figuras.

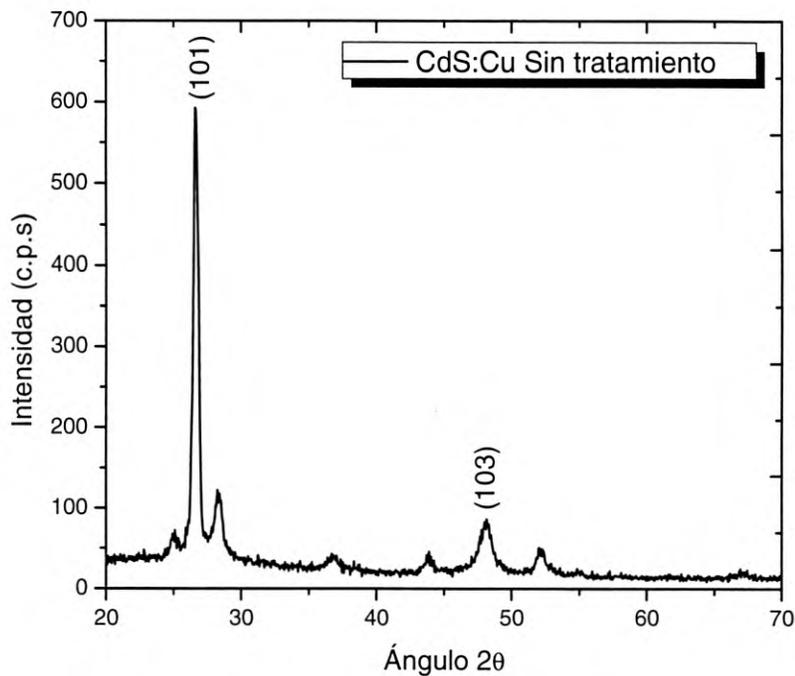


Figura 3.26: Difractograma de CdS:Cu sin tratamiento térmico

En la figura 3.26 se observa el patrón de difracción de la muestra de CdS:Cu sin tratamiento térmico. Se ve un ligero cambio en comparación con las muestras de CdS sin cobre, lo que se observa es que el resto de las orientaciones del CdS sufren un ligero incremento en su amplitud, y de esta manera se alcanzan a apreciar ya, como por ejemplo, los picos señalados con flechas en la figura 3.26, se llegan a observar en los patrones de difracción de las figuras (3.22 a 3.25) pero no llegan a tener una intensidad considerable. Extra a esto, la orientación (002) sufre de igual manera un incremento en su amplitud en comparación con los demás picos ya que la magnitud o intensidad en las muestras contaminadas con cobre es mucho menor en comparación a las muestras de CdS sin cobre. Sin embargo el crecimiento preferencial sigue siendo el mismo, en la orientación (101) que pertenece a la fase hexagonal del CdS y se sigue teniendo un material policristalino.

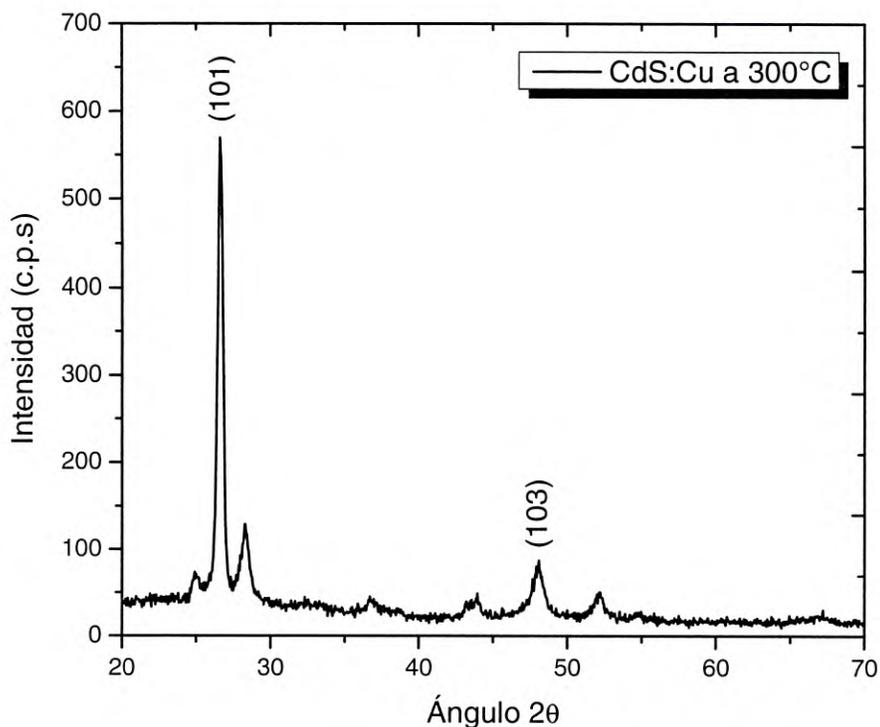


Figura 3.27: Difractograma de CdS:Cu tratado a 300°C

En la figura 3.27 se observa el patrón de difracción para la muestra de CdS:Cu tratada a 300°C. De la misma manera que en la figura 3.26 se observa el cambio en la magnitud de los picos en general, pero se sigue teniendo el crecimiento preferencial en la orientación (101) perteneciente a la fase hexagonal del CdS, las distintas orientaciones que se alcanzan a observar como lo indican las flechas también, pertenecen al patrón de CdS y se han vuelto un poco más intensas, lo que se atribuye a que es el efecto que la contaminación con cobre está provocando, estas orientaciones siguen mostrando que tenemos un material policristalino, orientado en la fase hexagonal. Solo se observa un ligero decremento en el pico de la orientación (101), y se sigue viendo una gran definición en los picos.

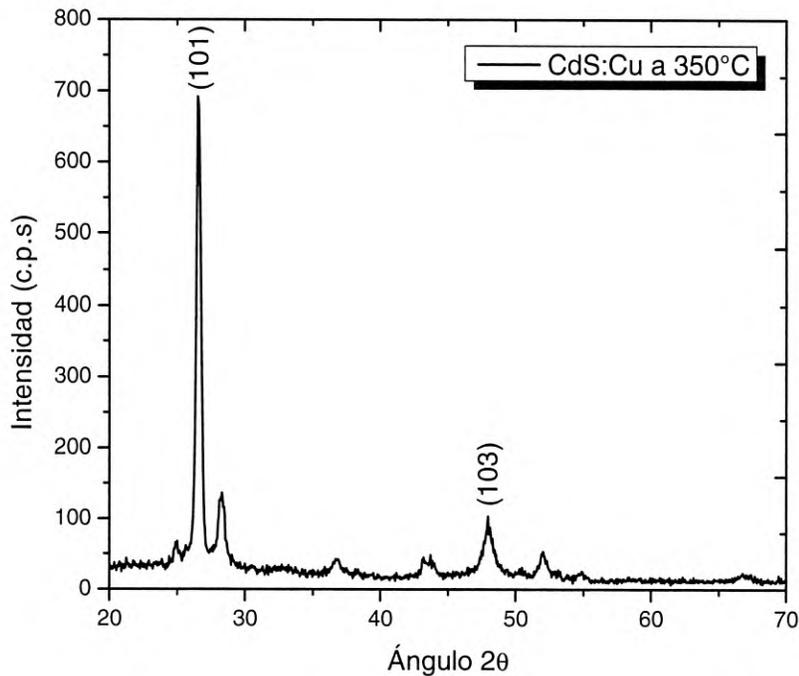


Figura 3.28: Difractograma de CdS:Cu tratado a 350°C

En la figura 3.28 se observa el patrón de difracción de la muestra de CdS:Cu tratada a 350°C. Se observa al igual el crecimiento preferencial en la orientación (101), que pertenece a la fase hexagonal del CdS, debido a las demás orientaciones podemos determinar que se está obteniendo un material policristalino. En comparación con las muestras que no están contaminadas con cobre, algunos picos pertenecientes al patrón del CdS han aumentado en magnitud, son más intensos y por eso se llegan a notar, los cuales han sido marcados con flechas, como ejemplos.

Se observa que las intensidades de los picos disminuyen en gran cantidad en comparación con las muestras que no están contaminadas con cobre, pero las que si lo están, han mostrado esta tendencia, menos intensos pero con las mismas propiedades cristalinas.

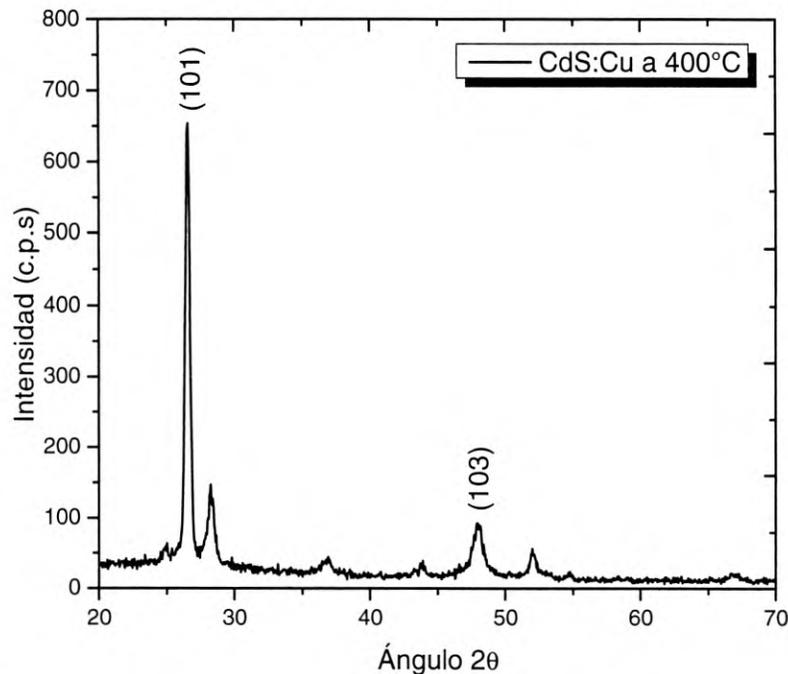


Figura 3.29: Difractograma de CdS:Cu tratado a 400°C

En la figura 3.29 se observa el patrón de difracción de la muestra de CdS:Cu tratada a 400°C. Se observa en la figura, que debido al número de orientaciones se está obteniendo un material policristalino, con crecimiento preferencial en la orientación (101) que pertenece a la fase hexagonal del CdS. A diferencia de los patrones de difracción de las muestras sin contaminación las intensidades son en cantidad más bajas, sin embargo conservan las mismas propiedades cristalinas tal como su orientación preferencial y la presencia de las otras orientaciones. Los picos siguen estando muy definidos lo cual se atribuye a que se tiene un material muy cristalino.

Los patrones de difracción de las muestras contaminadas con cobre han conservado las mismas propiedades, entre si, a los cambios de temperatura, la diferencia en intensidad del pico preferencial que se obtuvo fue mínima, sin embargo, no se presentó algún pico representativo del cobre, lo cual indica que no se está formado otra fase perteneciente al cobre, el material sigue siendo CdS aun así se haya contaminado con cobre. Se buscó alguna coincidencia con cartas cristalográficas pertenecientes al cobre, y enlaces de azufre y cobre, sin embargo no se encontró alguna coincidencia.

3.6 Microscopía Raman

Seguido del análisis de Difracción de Rayos-X se procedió a hacer estudios de microscopía Raman, para analizar composición química del CdS y CdS:Cu, revisar sus propiedades en cuanto a fonones que esta técnica te da acceso y te arroja propiedades que se encuentran definidas únicas en el material.

En las siguientes imágenes se muestran los resultados obtenidos al estudio por espectroscopia Raman para las muestras de CdS

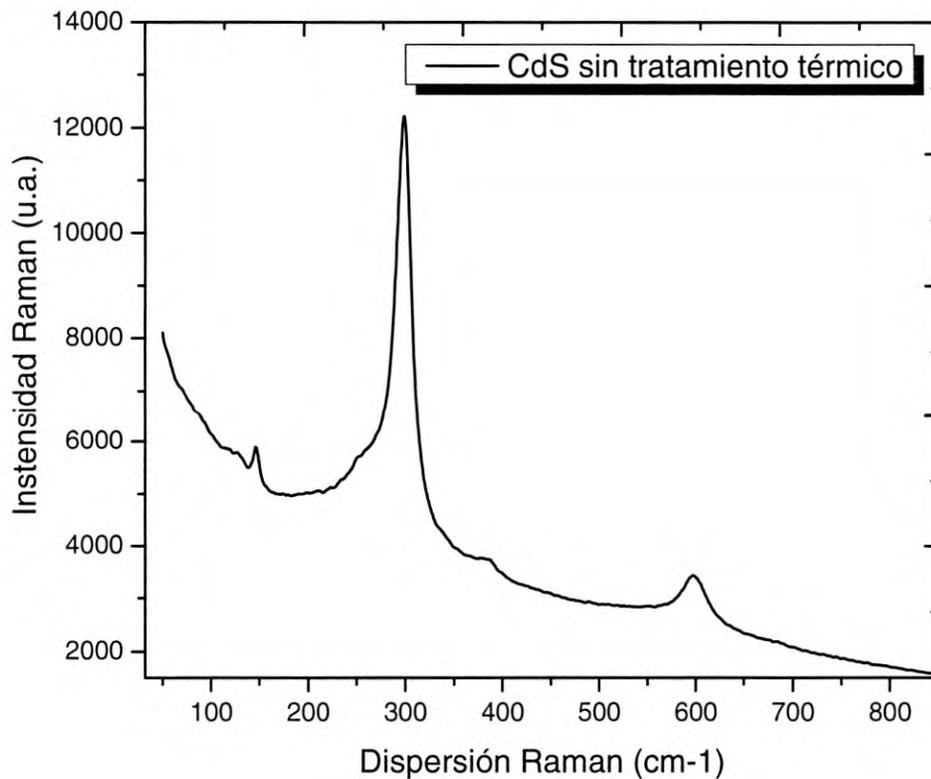


Figura 3.29. Espectro Raman para la muestra de CdS sin tratamiento térmico.

En la figura 3.29 se observa el espectro encontrado en la técnica de espectroscopia Raman para la muestra de CdS sin tratamiento térmico, se observan los picos más intensos en el rango de los 300 a los 600, siendo el pico principal de CdS el pico localizado a los 300.7 cm^{-1} del rango de cambio de frecuencias y un segundo pico principal localizado en el rango de los 598 cm^{-1} , conformando ambos un espectro característico del material compuesto CdS.

El pico característico en la literatura referente a CdS en bulto pertenece al rango de cambio de frecuencias localizado en 305 cm^{-1} , el pequeño desplazamiento que se encuentra en este trabajo se atribuye al tamaño de grano del material, es decir, el efecto del tamaño finito en las propiedades vibracionales en cristales pequeños.

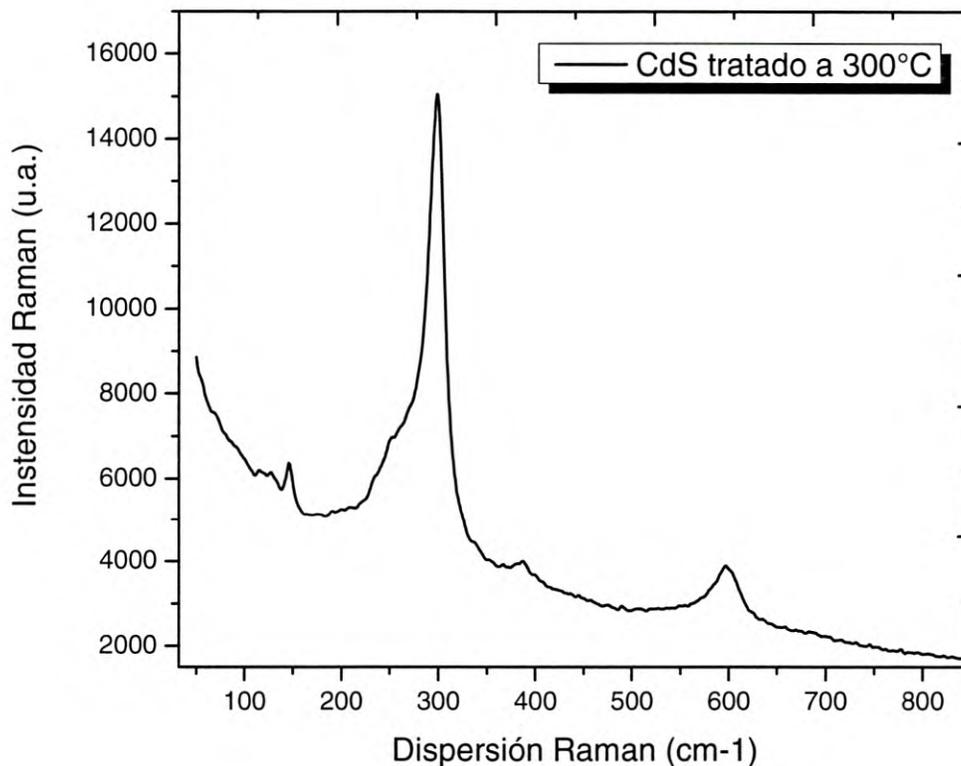


Figura 3.30. Espectro Raman para la muestra de CdS tratada a 300°C

En la figura 3.30 se observa el espectro Raman obtenido para la muestra de CdS tratada a 300°C. En la figura se observa que no hay cambios notables en los picos sigue teniendo la misma estructura o más bien no se encuentra algún otro

material contenido en esta muestra, sigue siendo sulfuro de cadmio y sigue mostrando los mismos picos localizados 300.7 cm^{-1} y en 598 cm^{-1} , los cuales conforman el espectro característico del material compuesto CdS. De la misma manera que en el espectro anterior el pequeño desplazamiento del pico característico de CdS se debe al tamaño de grano del material con el que se trabajó y sus propiedades vibracionales finitas debido a su tamaño.

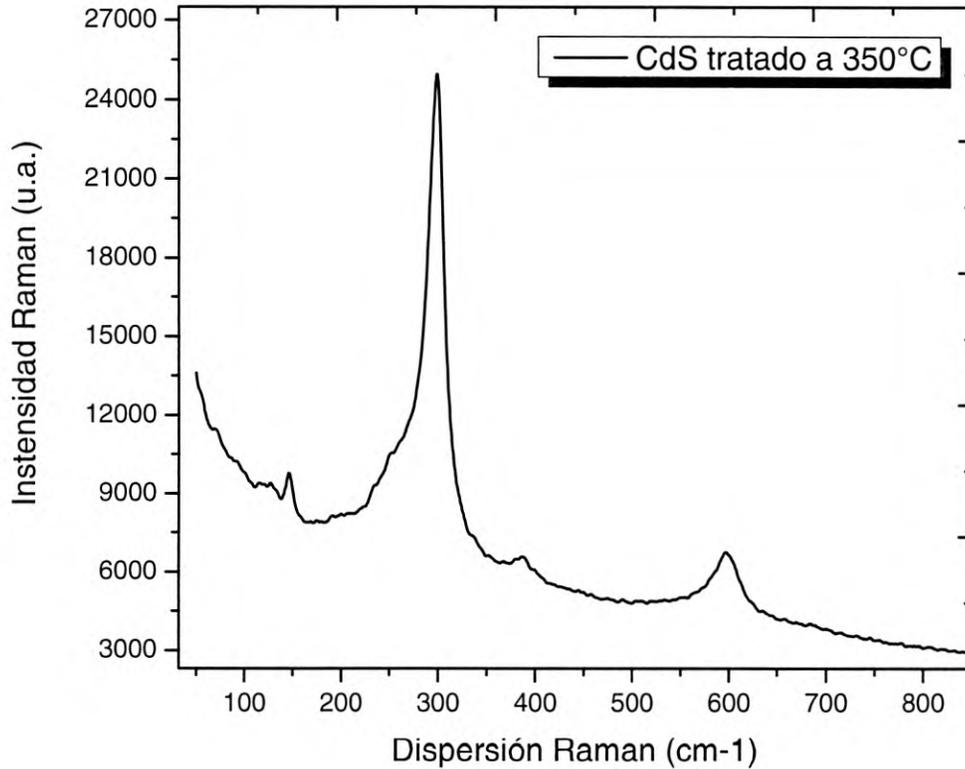


Figura 3.31. Espectro Raman de la muestra de CdS tratada a 350°C

En la figura 3.31 se observa el espectro Raman obtenido para la muestra de CdS tratada a 350°C. De la misma manera que en ambos espectros de las figuras 3.30 y 3.29, se observa un pequeño desplazamiento comparado con el CdS de bulto, el cual se atribuye al tamaño de grano del material que se obtuvo en este trabajo, sin embargo los picos encontrados están localizados en el mismo rango de dispersión Raman el primero en los 300.7 cm^{-1} y el segundo pico localizado a los 598.5 cm^{-1} .

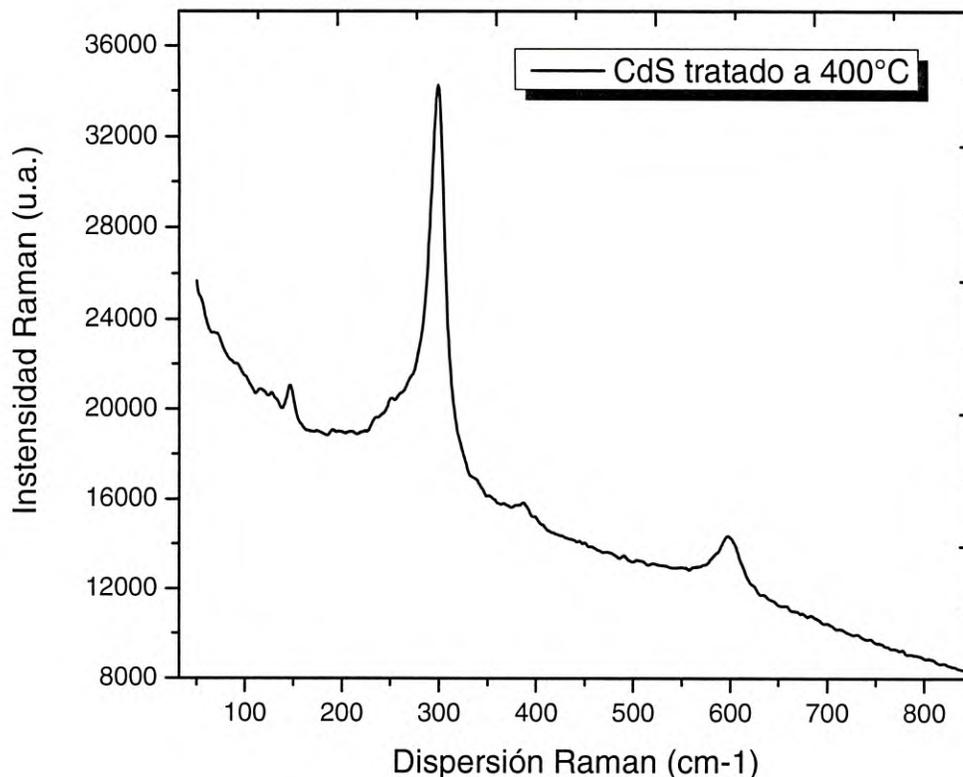


Figura 3.32. Espectro Raman de la muestra de CdS tratada a 400°C

En la figura 3.32 se observa el espectro Raman obtenido en este experimento para la muestra de CdS tratada a 400°C, se observa en la figura que los picos se encuentran en el mismo rango de frecuencias que en los espectros pasados, localizados en el rango de dispersión Raman, el primero en los 300.7 cm^{-1} y el segundo pico localizado a los 598.5 cm^{-1} . Lo que se observa a través de los cambios de temperatura en el tratamiento térmico realizado en este trabajo es solamente cambios en la intensidad Raman de cada muestra, ésta cambio de poco a mucho en su valor de magnitud teniendo en las muestras iniciales sin tratamiento térmico valores máximos de alrededor de 12,500 en unidades arbitrarias y en las muestras finales tratadas a 400 °C valores de alrededor de 34,500 en unidades arbitrarias, lo que en realidad puede variar en el mismo material sin representar algún cambio en sus propiedades debido a que esto depende de los parámetros al momento de la medición, en otras palabras depende del laboratorio y equipo que se esté utilizando.

De la misma manera que se hizo el análisis con la técnica de espectroscopia Raman para las muestras de CdS sin presencia de contaminante, se realizó el mismo estudio para las muestras de CdS que contenían cobre.

A continuación se presentaran en las siguientes figuras los espectros Raman encontrados para las muestras de CdS:Cu.

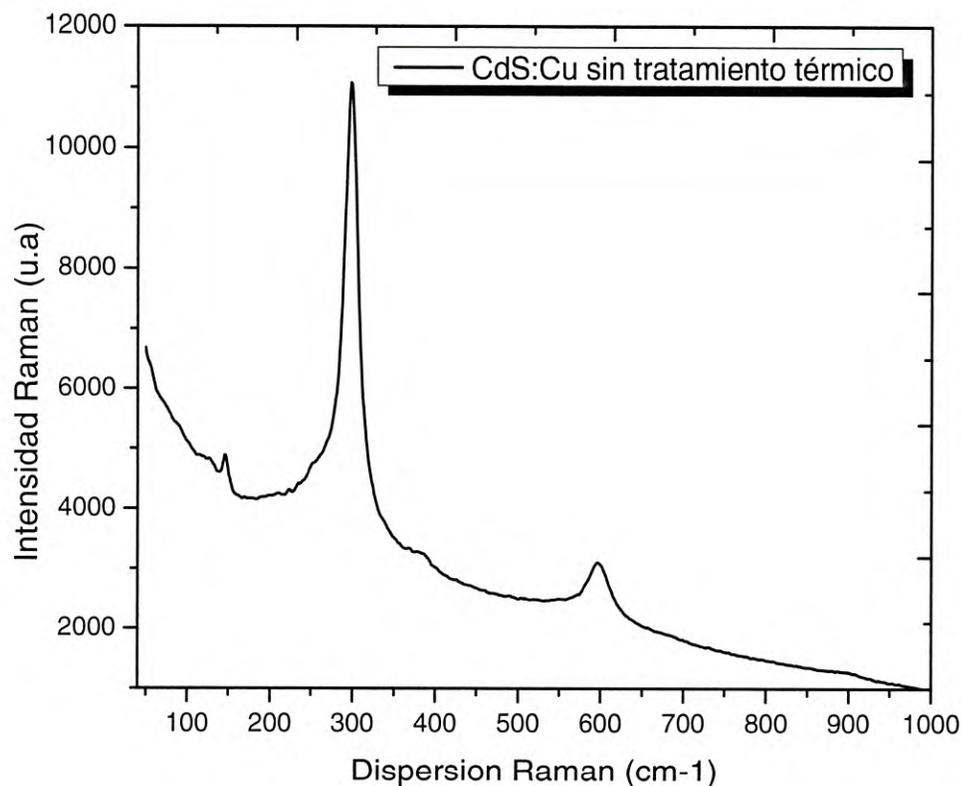


Figura 3.33. Espectro Raman de CdS:Cu sin tratamiento térmico.

En la figura 3.33 se observa el espectro Raman de la muestra de CdS:Cu sin tratamiento térmico aplicado, se observa que los picos característicos del CdS se encuentran en la misma posición que en las muestras de CdS sin contaminante. Estos picos se encuentran en el rango de dispersión Raman de 300.7 cm^{-1} y el segundo pico en 598 cm^{-1} . Los picos Raman al menos en la muestra que no ha sido expuesta a algún tratamiento térmico no ha mostrado un desplazamiento o algún cambio razonable para su comparación, lo cual muestra que su estado cristalino es el mismo y no se ha desarrollado otro material u otra fase que altere este estado.

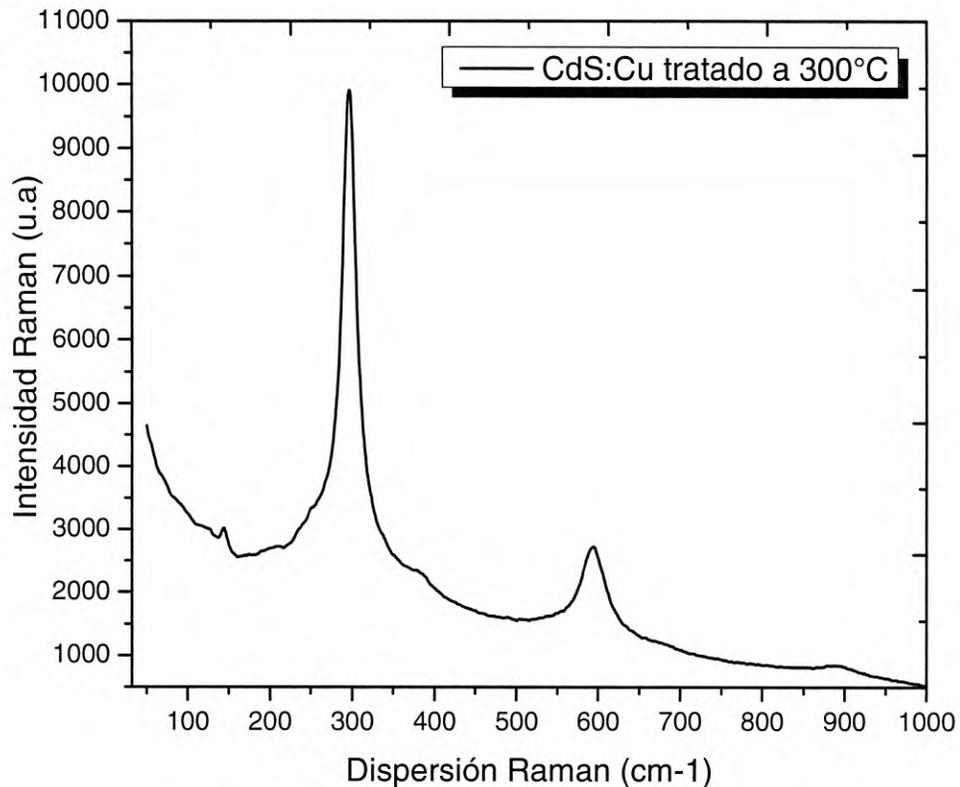


Figura 3.34. Espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratado a 300°C

En la figura 3.34 se observa el espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratado a 300°C, se observa que los picos característicos del CdS se encuentran en la misma posición que en las muestras de CdS sin contaminante y que la muestra de CdS:Cu sin tratamiento térmico mostrada en la figura 3.33. Estos picos se encuentran en el rango de dispersión Raman de 300.7 cm^{-1} y el segundo pico en 598 cm^{-1} . Los picos Raman siguen sin mostrar alguna propiedad diferente o algún desplazamiento, no se ha encontrado algún otro pico extra dentro del rango medido lo que nos indica que no está formando otro material en la superficie.

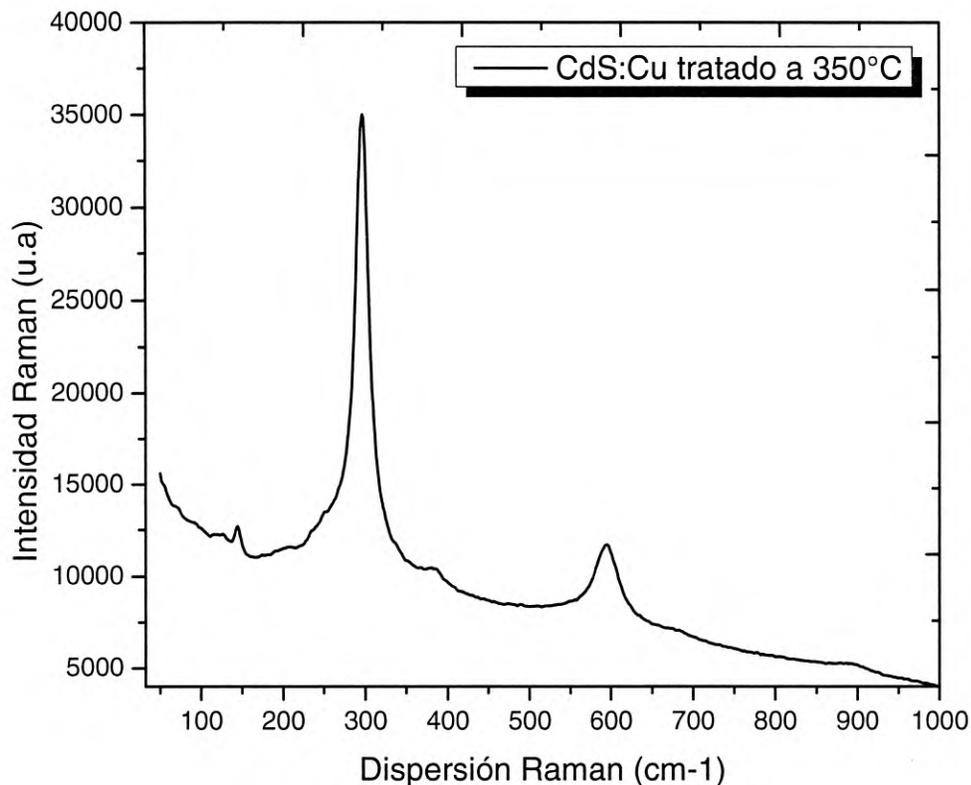


Figura 3.35. Espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratada a 350°C

En la figura 3.35 se observa el espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratado a 350°C, se observa que los picos característicos del CdS se encuentran en la misma posición que en las muestras de CdS sin contaminante y que las muestra de CdS:Cu mostradas en la figura 3.33 y 3.34. Estos picos se encuentran en el rango de dispersión Raman de 300.7 cm^{-1} y el segundo pico en 598 cm^{-1} . Los picos Raman siguen sin mostrar alguna propiedad diferente o algún desplazamiento, no se ha encontrado algún otro pico extra dentro del rango medido lo que nos indica que no está formando otro material en la superficie. Por último se hizo el análisis para la muestra de CdS:Cu tratada a 400°C que su espectro Raman se muestra a continuación.

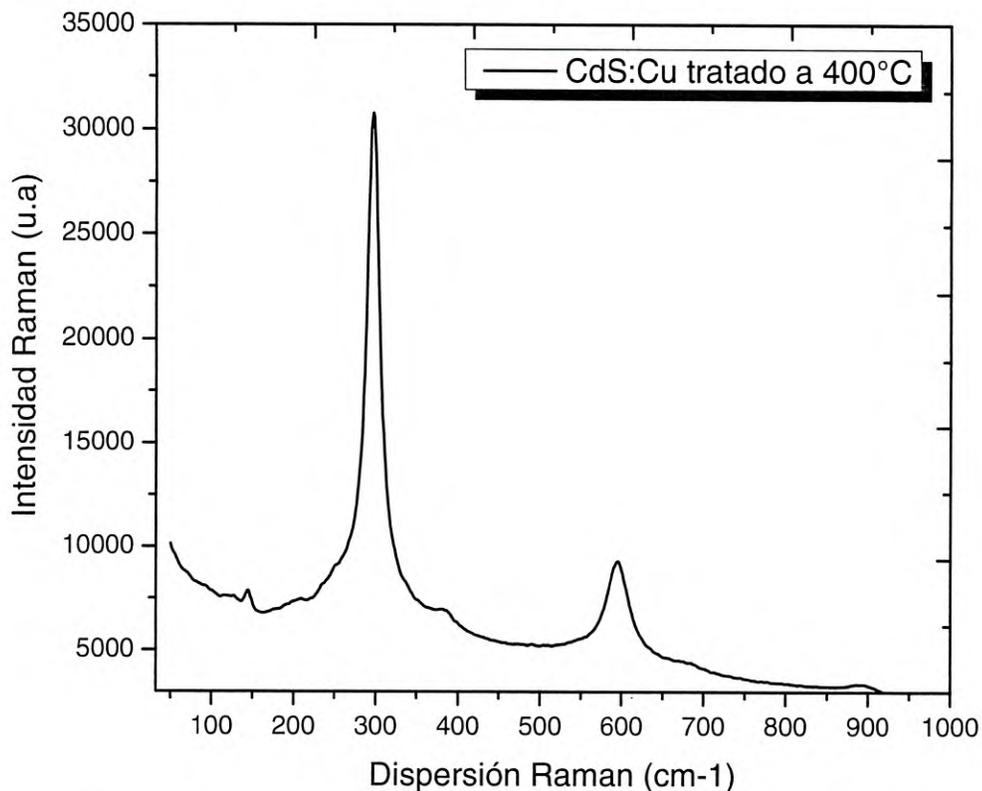


Figura 3.36. Espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratada a 400°C

En la figura 3.36 se observa el espectro Raman de la muestra de CdS:Cu tratada 400°C. Se observa en la figura que el patrón del espectro Raman sigue siendo el mismo, no se encontró alguna otra propiedad o pico añadido al espectro lo cual nos mostró que no se estaba otro material formado, sin embargo en el trabajo se esperaba ver algún pico relacionado con los picos característicos del cobre. En la literatura se encontró que los picos característicos del Cobre en Raman se encuentran entre el rango de dispersión Raman de los 263 cm^{-1} a los 471 cm^{-1} [18], los cuales no fueron formados o encontrados en la parte del experimento en la cual se midieron los espectros de las muestras que contenían cobre, pero como se mencionó, la intensidad de los picos es directamente dependiente del modo de trabajo, laboratorio o equipo que se esté utilizando, lo que hace que, en este experimento debido a la alta intensidad de unidades arbitrarias de los picos de CdS probablemente los picos de cobre no podían ser encontrados. De otra manera, estos picos no se encontraban debido a que el material fue contaminado satisfactoriamente y no se encontraba ni en la superficie presencia del otro material en sí.

Capítulo 4

Conclusiones

El método de PLD es una técnica muy versátil por sus múltiples variantes, muy complicada de explicar su física debido todos los factores que se pueden manipular, sin embargo se logran obtener películas muy uniformes en el área en el que se emplea. Se lograron fabricar películas delgadas de CdS empleando la técnica de deposición por láser pulsado.

El proceso de contaminación por bombardeo de electrones resulta ser una manera sencilla de metalizar los materiales. Se metalizaron muestras de CdS mediante la evaporación del metal por bombardeo de electrones y se logró depositar una delgada capa de cobre. Al momento de contaminación se obtuvo un porcentaje de contaminación inferior al 5% lo cual ayudo a no crear una fase adicional a nuestras muestras sino que logro cambiar algunas de sus propiedades mas no su estructura.

Las películas de CdS y CdS:Cu fueron sometidas a tratamientos térmicos a distintas temperaturas, se logró evitar la oxidación de las películas delgadas al momento de los tratamientos, realizando esta parte del experimento dentro de una atmosfera de nitrógeno.

La estructura de las películas delgadas de CdS obtenidas por la técnica de PLD que se lograron crecer muestran una gran uniformidad, se concluye que esta técnica demuestra ser muy eficaz y sofisticada, tanto así que las películas se depositaron sobre el sustrato de una manera muy uniforme.

Se concluye también que el cobre que se utilizó para contaminar el compuesto CdS no logró hacer un efecto notable en la estructura cristalina del material, la fase del CdS aparece muy bien definida y no aparece ninguna otra fase de otro material, no se detectó presencia alguna de otro compuesto o material en cuanto a las fases del estudio de Difracción de Rayos-X.

En cuanto a las propiedades eléctricas del material, se concluye que el cobre si tuvo un efecto notable en conjunto con el aumento de temperatura de los tratamientos térmicos.

Se concluye que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico en las películas que contienen cobre, el nivel de banda prohibida disminuye, hasta llegar a las temperaturas de los 400°C , el valor tanto de nivel de banda prohibida así como otros valores, como el de rugosidad, muestran valores distintos y no siguen la misma tendencia con la que se iniciaban, sin embargo sigue dando un seguimiento a los cambios eléctricos.

La rugosidad de las películas de CdS y CdS:Cu, siguieron distintos patrones, mas no fue el mismo en las diferentes áreas de medición por AFM. Aun así, se da a notar que en todos los casos de rugosidad, al llegar a los 400°C de temperatura de tratamiento térmico se rompía la tendencia que se seguía en la medición específica.

Para trabajo a futuro se planea realizar un estudio a temperaturas de tratamiento térmico más altas e incluso llevar a cabo un método de contaminación distinto para tratar de cambiar aún más las propiedades eléctricas. También se planea implementar el material utilizado para realizar transistores de película delgada (TFT's) y en su caso buscar alguna ventaja que pueda dar a aplicaciones en celdas fotovoltaicas.

Referencias

- [1] C. Iv, "Técnicas de Caracterización ."
- [2] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna, and K. Muska, "Comparative study of nanostructured CdS thin films prepared by CBD and spray pyrolysis: Annealing effect," *Thin Solid Films*, vol. 511–512, pp. 443–447, 2006.
- [3] L. Ixtlilco, P. J. Sebastian, D. Eapen, and J. Pantoja, "Nanostructured CdS : Cu Formed by Chemical Doping in an Aqueous Bath," vol. 20, pp. 15–20, 2010.
- [4] "K. P. Acharya, J. R. Skuza, R. a Lukaszew, C. Liyanage, and B. Ullrich, "CdS thin films formed on flexible plastic substrates by pulsed-laser deposition," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, p. 196221, 2007" .
- [5] "Ciencia e Ingenieria de los Materiales - Donald Askeland - 3edicion.pdf." .
- [6] S. R. Ferrá-gonzález, D. Berman-mendoza, and R. García-gutiérrez, "Author 's personal copy Optik Optical and structural properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition doped with Ag by ion exchange," *Optik (Stuttg).*, vol. 125, no. 4, pp. 1533–1536, 2014.
- [7] N. R. Pavaskar, "Photoconductive CdS Films by a Chemical Bath Deposition Process," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 5, p. 743, 1977.
- [8] M. a. Islam, M. S. Hossain, M. M. Aliyu, P. Chelvanathan, Q. Huda, M. R. Karim, K. Sopian, and N. Amin, "Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 203–213, 2013.
- [9] X. Croizé, "Pulsed Laser Deposition: General view and off axis deposition technique study," *Electronics*, 1995.
- [10] N. Hernandez-Como, V. Martinez-Landeros, I. Mejia, F. S. Aguirre-Tostado, C. D. Nascimento, G. de M. Azevedo, C. Krug, and M. a. Quevedo-Lopez, "Defect control in room temperature deposited cadmium sulfide thin films by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 665–668, 2014.
- [11] T. D. Dzhaferov, M. Altunbas, a I. Kopya, V. Novruzov, and E. Bacaksiz, "Formation of p-type CdS thin films by laser-stimulated copper diffusion," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 24, pp. L125–L128, 1999.

- [12] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read, "Diffusion in Copper and Copper Alloys," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 2, no. 3. pp. 643–656, 1973.
- [13] "Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid Laboratorio de fabricación de nanopartículas Propiedades de nanopartículas," *Nat. Mater.*, vol. 2, pp. 2003–2003, 2003.
- [14] R. Smart, S. McIntyre, and I. Bello, "X - ray Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Sci.*, vol. 6, no. 3, p. 86, 2011.
- [15] a No, "Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra -," *Measurement*, pp. 2–3, 1800.
- [16] "espectroscopia de absorción molecular : Espectrofotometría UV-visible ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV / VIS."
- [17] M. Leskela, "Stress and morphological development of CdS and ZnS thin films during the SILAR growth on (1 0 0) GaAs," vol. 185, pp. 134–139, 2001.
- [18] a. L. Verma, "Resonance Raman spectra of copper-porphin," *J. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 7, p. 2560, 1974.